



نشریه پژوهش‌های کاربردی پلیمری

(علمی-پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۱

- ۱ **مروری بر کاتالیست‌های فرایند سوپرکلاوس برای بازیابی گوگرد**
صدیقه صادق حسنی، راحله سعیدی راد، الهام یعقوب پور، علی چشمه روشن، سپهر صدیقی و مریم مشایخی
- ۱۸ **تهیه و تشخیص ساختار گرافن اکسید عامل دارشده با ۶-آمینو-۲،۲-بی پیریدین و کاربرد آن برای تعیین مقدار سریع و حساس سرب در آب**
مریم عباسی اشلقی، بهروز اکبری آدرگانی، علی احسانی، الهه کوثری و ملک حکمتی
- ۳۲ **بررسی ویژگی‌های گرمافیزیکی و شارش شناسی نانوذره‌های هیبریدی اکسیدهای فلزی آهن - نقره - مس برپایه ساختار کربنی نقاط کوانتومی برای استفاده در سامانه‌های انتقال گرما در الکوی جریان آشفته**
حمید موسوی، سیدمصطفی طباطبائی قمشه، علیمراد رشیدی و معصومه میرزائی
- ۴۴ **بررسی اثر نانوغرافن و نانوغرافن اکسید بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نانوجندسازه لاستیک طبیعی**
باقر محمدی و فهیمه نوری
- ۵۳ **برهم کنش کمپلکس پادتومور روی حاوی لیگاند شیف باز با آلبومین سرم انسانی و گاوی**
سمیه شهرکی و فاطمه خسروی
- ۶۶ **تهیه نانوذره‌های فریت کبالت و بررسی ویژگی‌های مغناطیسی آن در غلظت‌های متفاوت**
صلاح خان احمدزاده و کامران حیدریان
- ۷۳ **غربالگری عامل‌ها برای بازیافت مولیبدن از کاتالیست مستعمل نانوذره‌های MoS_2 در فرایند ارتقاء نفت سنگین**
مریم صفائی، سیدکمال مسعودیان و زهرا خدادادی
- ۸۳ **بررسی تأثیر پیش ماده‌های مس سولفید و تأثیر نسبت مس سولفید به آهن اکسید در فعالیت فوتوکاتالیستی چندسازه‌های مغناطیسی $\text{CuS/Fe}_3\text{O}_4$ برای حذف آنیلین زیر تابش نور مرئی**
پروانه نخستین پناهی، فائزه پیروی و محمدحسین رسولی فرد
- ۹۸ **ساخت نانوحسگر الکتروشیمیایی بر پایه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با هولیم اکسید و نانولوله‌های کربنی برای اندازه‌گیری افایرنز به عنوان داروی آیدز**
محمد مهدی فروغی
- ۱۰۸ **تأثیر پرکننده کوارتز به همراه باریوم آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید بر ویژگی مکانیکی چندسازه‌های دندان‌نوری نوریخت برپایه Bis-GMA/UDMA/TEGDMA**
بابک اکبری، سحر واحدی، سیده مریم جمشیدی و فرهود نجفی
- ۱۱۷ **تهیه و به کارگیری مشتق کالیکس‌آرن بسترسازی شده بر سیلیکا برای کاهش گرماندوژی آمیزه‌های لاستیکی مورد استفاده در رویه تایر**
سیده نازنین سادات منصور، سعید تقوایی گنجعلی و رضا زامرد
- ۱۲۸ **تهیه ترکیب‌های Cr_2N و CrN در جو نیتروژن با روشی جدید و مطالعه TGA و DSC واکنش‌های مربوط**
سید علی اکبر سجادی



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی - پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۱

صاحب امتیاز:
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

بر اساس نامه‌ی شماره‌ی ۳/۱۹۶۲۱۹ مورخ ۹۱/۱۰/۹ ارسالی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، نشریه‌ی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی" از بهار سال ۹۰، دارای درجه‌ی علمی - پژوهشی است.

مدیر مسؤول: دکتر حمیدرضا آقابزرگ

سرمدبیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابزرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محبوب

مسؤول دبیرخانه:

دکتر معصومه عالم

طراح و صفحه‌آرا: محمد ساکی انتظامی

نشانی:

تهران، بزرگراه شهید بابایی (غرب به شرق)، خروجی

حکیمیه، خیابان شهید صدوقی، بلوار شهید عباسپور،

دانشکده‌ی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال،

دبیرخانه‌ی نشریه‌ی پژوهش‌های کاربردی در شیمی

تلفن - دورنگار: ۰۲۱-۷۷۰۰۹۸۴۸

پست الکترونیک: jacr@iau-tnb.ac.ir

وب‌گاه: www.jacr.ir

JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (علمی - پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۱

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)

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

مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

<p>دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده فنی فومن، پردیس دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران</p> <p>دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران</p> <p>استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان</p> <p>استاد شیمی فیزیک، دانشگاه خوارزمی</p> <p>استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران</p> <p>استاد شیمی آلی، دانشگاه گیسن آلمان</p> <p>استادیار شیمی معدنی، دانشگاه سمنان</p> <p>دانشیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال</p> <p>دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال</p> <p>دانشیار شیمی، دانشگاه صنعتی شریف</p> <p>دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر</p> <p>دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه ارومیه</p> <p>دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یادگار امام (ره) شهری</p> <p>استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران</p> <p>استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال</p> <p>استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران</p> <p>استادیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه صنعت نفت ایران</p> <p>دانشیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران</p> <p>دانشیار شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران</p> <p>استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات</p> <p>استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران</p> <p>استاد شیمی تجزیه، دانشگاه تهران</p> <p>استاد شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران</p> <p>استاد شیمی آلی، دانشگاه امام حسین (ع)</p> <p>استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال</p> <p>دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه قم</p> <p>استادیار شیمی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران</p> <p>استاد شیمی تجزیه، دانشگاه زنجان</p>	<p>دکتر آزاده ابراهیمیان</p> <p>دکتر سیدحمید احمدی</p> <p>دکتر محمدرضا احسانی</p> <p>دکتر غلامرضا اسلامپور</p> <p>دکتر اکبر ایراندوخت</p> <p>دکتر یونس ایپکچی</p> <p>دکتر زهره بهرامی</p> <p>دکتر کامبیز تحویلدار</p> <p>دکتر فریبا تدین</p> <p>دکتر هادی پرستار شهری</p> <p>دکتر سیدمهدی پور مرتضوی</p> <p>دکتر سجاد پیرسا</p> <p>دکتر لیلا حاجی آقابابایی</p> <p>دکتر مرتضی رضاپور</p> <p>دکتر امیرعبدالله شریف</p> <p>دکتر صدیقه صادق حسنی</p> <p>دکتر فتح الله صالحی راد</p> <p>دکتر هانی صیاحی</p> <p>دکتر علی اکبر طرلانی</p> <p>دکتر علی عباسیان</p> <p>دکتر هومن فتوره چی</p> <p>دکتر محمدرضا گنجعلی</p> <p>دکتر محمدمجد مجتهدی</p> <p>دکتر ابوالقاسم مقیمی</p> <p>دکتر مرصده ملک زاده</p> <p>دکتر مجتبی هادی بیداخویدی</p> <p>دکتر هنگامه هنرکار</p> <p>دکتر محمدرضا یافتیان</p>
---	---

- ۱
مروری بر کاتالیست‌های فرایند سوپرکلاوس برای بازیابی گوگرد
صدیقه صادق حسنی، راحله سعیدی‌راد، الهام یعقوب‌پور، علی چشمه‌روشن، سپهر صدیقی و مریم مشایخی
- تهیه و تشخیص ساختار گرافن اکسید عامل‌دارشده با ۶-آمینو-۲،۴-بی‌پیریدین و کاربرد آن برای تعیین مقدار سریع و حساس سرب در آب
۱۸
مریم عباسی اشلقی، بهروز اکبری آدرگانی، علی احسانی، الهه کوثری و ملک حکمتی
- بررسی ویژگی‌های گرمافیزیکی و شارش‌شناسی نانوذره‌های هیبریدی اکسیدهای فلزی آهن - نقره - مس برپایه ساختار کربنی نقاط کوانتومی برای استفاده در سامانه‌های انتقال گرما در الگوی جریان آشفته
۳۲
حمید موسوی، سیدمصطفی طباطبائی‌قمشه، علیمراد رشیدی و معصومه میرزائی
- بررسی اثر نانوگرافن و نانوگرافن اکسید بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نانوجندسازه لاستیک طبیعی
۴۴
باقر محمدی و فهیمه نوری
- برهم‌کنش کمپلکس پادتومور روی حاوی لیگاند شیف باز با آلومین سرم انسانی و گاوی
۵۳
سمیه شهرکی و فاطمه خسروی
- تهیه نانوذره‌های فریت کبالت و بررسی ویژگی گرمافزایی مغناطیسی آن در غلظت‌های متفاوت
۶۶
صلاح خان احمدزاده و کامران حیدریان
- غربالگری عامل‌ها برای بازیافت مولیبدن از کاتالیست مستعمل نانوذره‌های MoS_2 در فرایند ارتقاء نفت سنگین
۷۳
مریم صفائی، سیدکمال مسعودیان و زهرا خدادادی
- بررسی تأثیر پیش‌ماده‌های مس سولفید و تأثیر نسبت مس سولفید به آهن اکسید در فعالیت فوتوکاتالیستی چندسازه‌های مغناطیسی $\text{CuS/Fe}_3\text{O}_4$ برای حذف آنیلین زیر تابش نور مرئی
۸۳
پروانه نخستین پناهی، فاتزه پیروی و محمدحسین رسولی فرد

ساخت نانوحسگر الکتروشیمیایی بر پایه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با هولمیم اکسید و نانولوله‌های کربنی
برای اندازه‌گیری افایرنز به‌عنوان داروی ایدز
محمد مهدی فروغی

۹۸

تأثیر پرکننده کوارتز به همراه باریوم آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید بر ویژگی مکانیکی چندسازه‌های دندانی
نورپخت برپایه Bis-GMA/UDMA/TEGDMA
بابک اکبری، سحر واحدی، سیده مریم جمشیدی و فرهود نجفی

۱۰۸

تهیه و به‌کارگیری مشتق کالیکس‌آرن بسترسازی شده بر سیلیکا برای کاهش گرماندوژی آمیزه‌های لاستیکی
مورد استفاده در رویه تایر
سیده نازنین سادات منصور، سعید تقوایی گنجعلی و رضا زادمرد

۱۱۷

تهیه ترکیب‌های CrN و Cr₂N در جو نیتروژن با روشی جدید و مطالعه TGA و DSC واکنش‌های
مربوط
سید علی اکبر سجادی

۱۲۸

مروری بر کاتالیست‌های فرایند سوپر کلاوس برای بازیابی گوگرد

صدیقه صادق‌حسینی^{۱،۲*}، راحله سعیدی‌راد^۳، الهام یعقوب‌پور^۴، علی چشمه‌روشن^۲، سپهر صدیقی^۲
و مریم مشایخی^۲

۱. استادیار شیمی تجزیه، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۲. انستیتوی فراروش گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۳. پژوهشگر شیمی آلی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۴. پژوهشگر مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۵. استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۰ بازنگری: فروردین ۱۴۰۱ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1947335.2003



20.1001.1.17359937.1401.16.2.1.5

چکیده

هیدروژن سولفید یک فراورده فرعی در فرایندهای مربوط به سوخت‌های فسیلی (مانند گاز طبیعی و نفت‌خام) است. اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید (سوپر کلاوس) در ادامه فرایند کلاوس، برای تبدیل باقی‌مانده هیدروژن سولفید به گوگرد مورد استفاده قرار می‌گیرد و سهم بزرگی در کنترل و کاهش گازهای آلاینده دارد. کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرایند، نقش بسیار مهمی در میزان بازده تولید گوگرد ایفا می‌کنند. مواد گوناگونی به‌عنوان کاتالیست برای حذف هیدروژن سولفید به‌کار گرفته می‌شوند. این کاتالیست‌ها ویژگی‌های خاصی دارند که آن‌ها را برای تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد متمایز می‌کند. در این مطالعه انواع کاتالیست‌های به‌کار گرفته شده در واحد سوپر کلاوس بررسی شده است. کاتالیست‌های مبتنی بر پایه شامل اکسیدهای فلزی، ترکیب‌های کربنی، زئولیتی و خاک‌رس، همچنین، کاتالیست‌های بدون پایه شامل اکسید فلزها، آهن و وانادیم در اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید به گوگرد مورد پژوهش قرار گرفته‌اند.

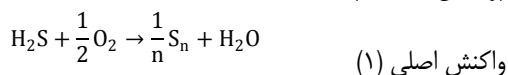
واژه‌های کلیدی: سوپر کلاوس، هیدروژن سولفید، گوگرد، اکسایش انتخابی

مقدمه

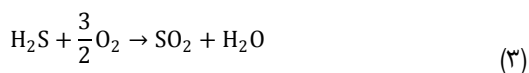
گوگردی باید پیش از انتشار آن در جو تصفیه شود. ترکیب‌های گوگردی یکی از ناخالصی‌های برش‌های گاز هستند که از جمله آن‌ها هیدروژن سولفید، مرکاپتان و کربنیل سولفید هستند [۱ و ۲]. کربنیل سولفید در حضور آب

هیدروژن سولفید (H_2S) یکی از سمی‌ترین و بدبوترین گازهایی است که به‌طور عمده از گاز طبیعی نشر می‌یابد. با توجه به استانداردهای جهانی، گاز حاوی ترکیب‌های

هیدروژن سولفید به گوگرد طی یک واکنش ترمودینامیکی کامل (یک طرفه) است. تبدیل مستقیم هیدروژن سولفید به گوگرد شامل واکنش‌های برگشت ناپذیر متشکل از یک واکنش اصلی (واکنش شماره ۱) و یک واکنش جانبی (واکنش شماره ۲) است.



همچنین، واکنش کلی به شرح زیر است (واکنش شماره ۳):



به دلیل یک‌طرفه بودن واکنش، این فرایند از مزایای ترمودینامیکی مناسبی بهره می‌برد و به کارگیری کاتالیستی که فعالیت و بازده بالایی در تولید گوگرد عنصری داشته باشد (واکنش اول) از اهمیت ویژه‌ای در این فرایند برخوردار است. نسل اول کاتالیست‌های فناوری سوپرکلاوس شامل مخلوطی از اکسیدهای آهن و کروم بر پایه آلومینا بود. بعدها در سال ۱۹۹۱ دومین نسل این کاتالیست توسط، پیترو وندن بریک^۱ بر پایه سیلیکا ارتقا پیدا کرد. در نهایت روبرت ترورد^۲ نسل سوم کاتالیست‌های این فرایند را توسعه داد. در نسل سوم، ارتقاءدهنده Na_2O استفاده شده که موجب کاهش انتشار SO_2 (به‌ویژه در انتهای بستر و به‌دلیل واکنش‌های گرامزا) می‌شود و در کاتالیست‌های نسل چهارم از ارتقاءدهنده روی استفاده شده که موجب کاهش انتشار SO_2 در دماهای بالاتر می‌شود [۱۳].

نخستین کاتالیست تجاری، مخلوطی از آهن اکسید و کروم بر روی پایه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ بود. این کاتالیست سطح ویژه کم و اندازه حفره‌های بزرگ دارند و به‌صورت بسیار گزینشی، از میان ترکیب‌های COS ، CS_2 ، H_2 و CO فقط H_2S را اکسید

تمایل به آبکافت و تولید هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید دارد. بنابراین، برای جلوگیری از خوردگی باید این ماده جدا شود. از طرفی این مواد سمی و دارای بوی بد و فراریت بالا هستند. هیدروژن سولفید و مرکاپتان‌ها موجب خوردگی خط لوله و سامانه ذخیره‌سازی در خلال فرایند تصفیه و انتقال سیال می‌شوند. از آنجا که این مواد در آب محلول هستند، مشکلاتی را هنگام تصفیه آب پس‌ماند تانک‌ها و واحدهای نمک‌زدایی ایجاد می‌کند. با توجه به نوع ناخالصی‌ها و مقدار آن‌ها روش‌های متفاوتی وجود دارند. به‌طور کلی فرایندهای گوگردزدایی از جریان گازی شامل: واکنش‌های اکسایش، استخراج حلال، جذب سطحی [۳ تا ۶]، به‌کارگیری کاتالیست‌های فلزی و گوگردزدایی هیدروژنی [۷ و ۸] هستند. روش بسیار متداول در صنعت برای شیرین‌سازی گازهای ترش روش کلاوس است که شامل حذف هیدروژن سولفید از راه اکسایش آن به گوگرد است. فرایندهای مبتنی بر واکنش‌های کلاوس به‌طور معمول برای عملیات با دبی به‌نسبت زیاد (بیش از ۵ میلیون فوت مکعب گاز اسیدی در روز)، کم‌هزینه هستند. بازده جهانی فرایندهای یادشده بیش از ۹۷ درصد است ولی گاهی به‌علت وجود ناخالصی‌های فراوان در گاز اسیدی و همچنین، استفاده از کاتالیست‌های نامرغوب حتی ممکن است به کمتر از ۸۵ درصد نیز کاهش یابد [۹ تا ۱۲]. متأسفانه واحدهای موجود باز یافت گوگرد پالایشگاه‌های گاز طبیعی کشور مبتنی بر فرایند بسیار قدیمی کلاوس هستند. با توجه به قدیمی بودن فرایند کلاوس، کشورهای پیشرفته جهان فناوری‌های پیشرفته فرایند یادشده مانند فرایند کلاوس اصلاح‌شده یا سوپرکلاوس را برای باز یافت گوگرد از گازهای اسیدی به‌کار گرفته‌اند. در حال حاضر فرایند سوپرکلاوس، فناوری مورد توجه پژوهشگران است که گوگرد عنصری را از گاز حاوی مقدار بسیار جزئی گوگرد بازیابی می‌کند. اکسایش کاتالیستی هیدروژن سولفید در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده است. این اهمیت به‌دلیل تبدیل مستقیم

کلاوس است. دیگری، واکنش کاتالیستی اکسایش فاز گاز بخار گوگرد است.

نکته مهم در واکنش کلاوس این است که آب در حفره‌های میکرو درون پایه نسبت به فاز گازی به علت چگالش موبین، زودتر چگالیده می‌شود. همچنین، آب به-عنوان کاتالیست فرایند کلاوس عمل می‌کند. بنابراین، از چگالش آب درون حفره‌ها باید جلوگیری کرد. از این رو، پایه کاتالیست‌های سوپرکلاوس نباید حفره‌های باریک داشته باشند.

برای جلوگیری از اکسایش کاتالیستی بخارهای گوگرد، حتی در شرایط اکسیژن اضافی باید زمان ماند بخار گوگرد بر ذره‌های کاتالیست کوتاه باشد. بنابراین، پایه نباید حفره‌های باریک و بلند داشته باشد تا از به دام افتادن گوگردها و اکسایش آن‌ها جلوگیری شود. برای کمینه کردن زمان ماند گوگردها، دو نکته مهم هستند: (۱) سطح ویژه کاتالیست به-نسبت کم باشد. (۲) قطر حفره‌های کاتالیست باید زیاد باشد تا بخارهای گوگرد سریع‌تر از سطح کاتالیست بیرون روند. نکته بعدی برای عملکرد بهتر کاتالیست سوپرکلاوس، واپایش دمایی واکنش است تا از چگالش بخارهای گوگرد و واکنش اکسایش فاز گاز جلوگیری شود. همچنین، نوع فلز فعال نیز برای جلوگیری از این واکنش باید در نظر گرفته شود [۱۴ و ۱۷].

کاتالیست‌های اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید
کاتالیست‌هایی که در این فرایند به صورت صنعتی و آزمایشگاهی به کار گرفته شده‌اند، در دو گروه کاتالیست‌های مبتنی بر پایه و بدون پایه بررسی شده‌اند (شکل ۱). در ادامه برخی از این پژوهش‌ها آورده شده است.

می‌کند [۱۴ تا ۱۶]. این کاتالیست تا حضور ۳۰ درصد بخار آب مقاوم است و بنابراین، نیازی به حذف بخار آب در جریان خوراک ورودی نیست. دمای ورودی به بستر کاتالیستی باید در گستره 240°C تا 250°C حفظ شود. کاتالیست‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ به‌عنوان نسل دوم ارائه شدند. این کاتالیست دارای مزایایی از قبیل فعالیت کاتالیستی بالا، سطح ویژه زیاد و فعالیت کم در مسیر برگشت به سمت واکنش کلاوس هستند. دمای ورودی به بستر این کاتالیست‌ها می‌تواند تا 200°C کاهش یابد [۱۷].

در این پژوهش به بررسی کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایند سوپرکلاوس، در صنعت و به صورت آزمایشگاهی، پرداخته و میزان فعالیت و مؤثر بودن آن‌ها بررسی شده است.

انتخاب کاتالیست‌های فرایند سوپرکلاوس

نکته کلیدی در فناوری سوپرکلاوس، انتخاب کاتالیست مناسب است به گونه‌ای که گزینش پذیری بالایی نسبت به واکنش اکسایش H_2S داشته باشد. این کاتالیست‌ها واکنش برگشت کلاوس را ارتقاء نمی‌دهند و حتی در شرایطی که اکسیژن اضافی وجود دارد از اکسایش گوگرد و تولید SO_2 که از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است، جلوگیری می‌کنند (واکنش شماره ۴).



در شرایطی که نسبت اکسیژن به هیدروژن برابر با ۰/۵ است، مقدار تولید گوگرد افزایش می‌یابد. کاتالیست‌های نسل جدیدتر سوپرکلاوس به صورت متفاوت عمل می‌کنند.



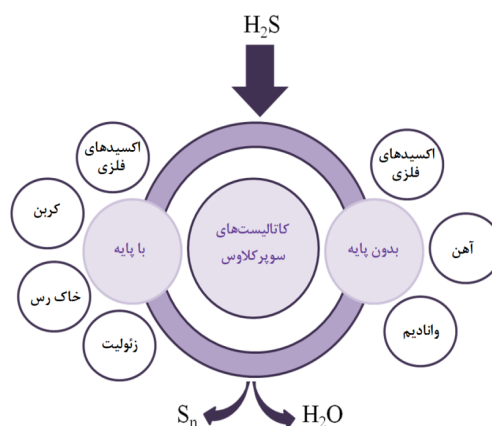
هدف در طراحی کاتالیست، کمینه کردن نسبت ثابت سرعت k_2/k_1 در واکنش شماره ۵ است. به همین منظور باید واکنش‌های متفاوتی که در آن‌ها بخار گوگرد به SO_2 اکسید می‌شود، شناسایی شوند. یکی از آن‌ها، واکنش برگشت

پیوسته و ناپیوسته گروه‌بندی می‌شود. بنابراین، هنگام استفاده از کربن فعال در دمای یادشده، فرایند ناپیوسته برای مقادیر گوگرد حدود ۱۰۰۰ ppm بوده است که در آن نسبت اکسیژن به هیدروژن سولفید بسیار بیشتر از مقادیر مورد نیاز استوکیومتری است. در این واکنش، کربن دو نقش متفاوت دارد، یکی به‌عنوان کاتالیست و دیگری به‌عنوان فضایی برای جذب گوگرد عنصری که هردو برای اکسایش کاتالیستی H_2S لازم است. به بیان دیگر، از یک طرف برای جذب گوگرد عنصری تولیدی، نیاز به اندازه و حجم حفره‌های زیاد و از طرف دیگر برای واکنش گوگردزایی نیاز به حفره‌های کوچک است. افزون‌براین، میکروحفره‌ها باید با مزومتخلخل‌ها و ماکرومخلخل‌ها پیوند درونی داشته باشند تا گوگرد جذب‌شده در میکروحفره‌ها برای اکسایش SO_2 (و به‌دنبال آن تشکیل H_2SO_4) قابل دسترسی باشد.

با افزایش دما، ظرفیت جذب کربن فعال کاهش می‌یابد. زیرا افزایش دما در این کاتالیست‌ها موجب بازدهی و گزینش‌پذیری ضعیف‌تر می‌شود و تولید SO_2 و COS افزایش می‌یابد. بنابراین، برای اصلاح مواد کربنی برای تقویت ظرفیت جذب گوگرد و عملکرد کاتالیستی در دمای به‌نسبت بالاتر، از روش تلقیح اکسید فلز استفاده می‌شود [۱۹].

میکروحفره‌های کربن فعال و اکسیدهای فلزی واقع شده در سطح جاذب کربنی، مراکز فعال برای اکسایش هیدروژن سولفید هستند. غیرفعال شدن کاتالیست به‌طور عمده به‌دلیل بسته‌شدن میکروحفره‌های کربن فعال با گوگرد عنصری است.

لازم به ذکر است این کاتالیست‌ها به علت چگالش بیشتر گوگرد در حفره‌های میکرو به علت اثرات موئین، کمتر در صنعت استفاده شده‌اند. زیرا چگالش گوگرد در این حفره‌ها منجر به گرفتگی کاتالیست با گوگرد مایع حتی در دمایی کمتر از دمای شبنم بخارهای گوگرد می‌شود. مشکل دیگر



شکل ۱ گروه‌بندی کاتالیست‌های فرایند سوپرکلاوس

کاتالیست‌های مبتنی بر پایه

یکی از عامل‌های بسیار تاثیرگذار در عملکرد کاتالیست، پایه کاتالیست است و انتخاب پایه مناسب در کاتالیست‌ها، بسیار مهم است. پیوند قوی بین فاز فعال و پایه می‌تواند موجب جلوگیری از کلوخه‌شدن فاز فعال شود. سطح ویژه و تخلخل پایه، بر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست تاثیرگذار است. با این حال، استفاده از یک پایه می‌تواند همراه با دشواری‌هایی در واکنش باشد، به‌ویژه در مواردی که پایه کاتالیست موجب تقویت واکنش‌های جانبی شود. همچنین، فعل و انفعال بین فاز فعال و پایه می‌تواند منجر به تولید فاز جدیدی، با ویژگی‌های کاتالیستی نامطلوب شود [۱۴]. بنابراین، برای واکنش سوپرکلاوس، نوع پایه و ویژگی‌های آن، در عملکرد مطلوب آن بسیار اثر دارد.

کاتالیست‌های با پایه کربنی

مدتی است که کربن به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۸]. در دهه ۱۹۲۰، استفاده از کربن فعال برای حذف گازهای حاوی گوگرد در دماهای کمتر از $150^\circ C$ پیشنهاد شد. به‌طور کلی اکسایش کاتالیستی انتخابی هیدروژن سولفید در دمای بالاتر و پایین‌تر از نقطه شبنم گوگرد ($180^\circ C$) به دو حالت فرایند

این پایه‌های کربنی، مقاومت مکانیکی کم آن‌ها برای استفاده در صنعت است [۲۰].

کاتالیست‌ها بر پایه اکسیدهای فلزی

این گروه از کاتالیست‌ها، بیشترین مطالعه‌های صورت گرفته را در فرایندهای پیوسته اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید به خود اختصاص داده‌اند. از ویژگی‌های این گروه از کاتالیست‌ها این است که در غلظت‌های بیشتر هیدروژن سولفید و سرعت‌های فضایی بالاتر نسبت به کاتالیست‌های کربنی، فعال هستند.

سیلیکا، آلومینا و تیتانیا به‌عنوان سه پایه پرکاربرد در صنعت کاتالیست هستند. پایه سیلیکا بر خلاف اکسیدهای آلومینیم، منیزیم و آهن، به‌راحتی به سولفات تبدیل نمی‌شود. بنابراین، پژوهش‌های زیادی بر کاتالیست‌هایی با پایه سیلیکا صورت گرفته است.

چان و همکاران^۱ [۲۱] کاتالیست‌های TiO_2/SiO_2 را تهیه کردند که کاتالیستی با ۳۰ درصد وزنی تیتانیا در سیلیکا بهترین فعالیت (۹۴ درصد) و گزینش‌پذیری (۹۸ درصد) را تحت شرایط عملیاتی $H_2S:O_2$ برابر با ۲:۵/۵ در دمای $275\text{ }^\circ\text{C}$ در سرعت فضایی 3000 h^{-1} داشت. با این حال، بازده گوگرد در حضور ۱۰ درصد بخار آب به‌سرعت کاهش یافت (کاهش فعالیت و گزینش‌پذیری به ترتیب به ۸۰ و ۹۰ درصد). این امر نشان می‌دهد که تیتانیم اکسید به راحتی با آب، مسموم می‌شود. افزایش نسبت اکسیژن به هیدروژن سولفید از ۰/۵ به ۴، اثر بسیار کمی بر تبدیل هیدروژن سولفید داشت [۲۱]، ولی گزینش‌پذیری به‌مقدار قابل توجهی کاهش یافت. رفتار مشابهی نیز برای کاتالیست CrO_x/SiO_2 [۲۲] و کاتالیست VO_x/SiO_2 مشاهده شد [۲۳ تا ۲۵].

مطالعه‌ها نشان می‌دهد که با افزودن B_2O_3 و K_2O به کاتالیست TiO_2/SiO_2 ، اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید

بر مکان‌های اسیدی و واکنش معکوس کلاوس بر مکان‌های بازی آن رخ می‌دهد. غیرفعال شدن کاتالیست بیشتر در اثر رسوب گوگرد عنصری بوده است (به‌جای سولفات و سولفید شدن تیتانیم اکسید). با این حال، تحت شرایط یکسان و در دمای $325\text{ }^\circ\text{C}$ ، کاتالیست CrO_x/SiO_2 حاوی ۱۰ wt% CrO_x ، فعالیت و بازده ضعیفی را نشان داده است. همچنین، تبدیل و گزینش‌پذیری آن نسبت به کاتالیست TiO_2/SiO_2 و کاتالیست کروم بدون پایه به مراتب پایین‌تر است. در عوض، کاتالیست CrO_x/SiO_2 با ۱۰ wt% CrO_x ، مقاومت بالایی در برابر حضور آب دارد. فعالیت کاتالیست VO_x/SiO_2 با افزایش مقدار وانادیم افزایش می‌یابد [۲۳ تا ۲۵].

کاتالیست Fe_2O_3/SiO_2 [۱۴] نیز با گزینش‌پذیری ۹۷ درصد و بازده ۸۴ درصد در حضور ۳۰ درصد آب در دمای $240\text{ }^\circ\text{C}$ و نسبت اکسیژن به هیدروژن سولفید برابر با ۵ نشان داده است. این فعالیت بالای کاتالیستی را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که SiO_2 می‌تواند گونه‌های آهن (II) سولفات تشکیل شده را به‌طور قابل توجهی تثبیت کند و از کلوخه شدن گونه‌ها که موجب از بین رفتن سطح فعال و کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود، جلوگیری کند. با این حال، گزینش‌پذیری با افزایش بیشتر دما به شدت کاهش می‌یابد. علت این نتیجه به احتمال واکنش بین اکسیژن و رادیکال‌های گوگرد در سطح SiO_2 است. افزودن برآن، تشکیل گونه‌های FeS_2 نیز می‌تواند موجب کاهش گزینش‌پذیری گوگرد شود. خوشبختانه حضور سدیم می‌تواند گزینش‌پذیری به گوگرد را در کاتالیست Fe_2O_3/SiO_2 به شکل قابل توجهی افزایش دهد [۲۶]. افزودن سدیم بازی بر SiO_2 تاثیر می‌گذارد، به‌گونه‌ای که مکان‌های اسیدی را از بین می‌برد و از تشکیل گوگردهای رادیکالی جلوگیری می‌کند. افزایش دمای کلسینه شدن می‌تواند پایداری کاتالیست Fe_2O_3 را در تبدیل به FeS_2 افزایش دهد [۲۷]، اولی به‌علت کلوخه شدن بیشتر آهن و

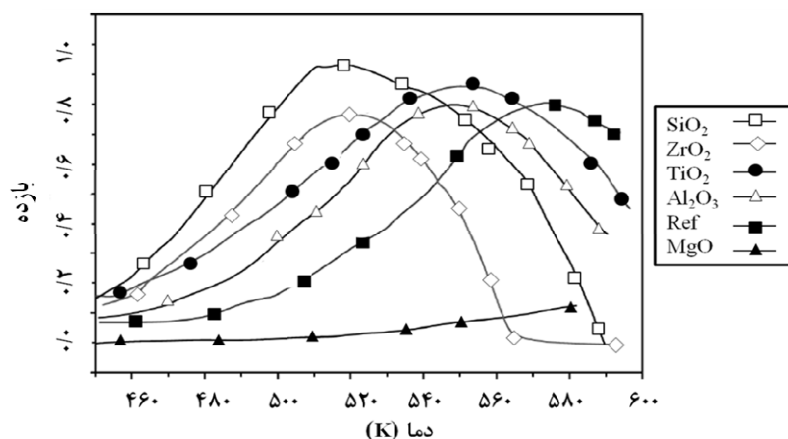
1. Chun

α -Al₂O₃ و $(\gamma+\chi)$ -Al₂O₃ به جای γ -Al₂O₃ استفاده شود، فعالیت کاتالیست به شدت کاهش می‌یابد. بیشترین بازده گوگرد ۸۰ درصد در دمای ۲۵۰ C° برای نسبت V:K برابر با ۱:۵ و H₂S:O₂:He برابر با ۹۸/۳:۰/۸۷:۱ است. افزایش مقدار کمی از پتاسیم، بلورینگی و حالت اکسایش وانادیم را افزایش می‌دهد که برای اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید، فعالیت بالایی دارد.

ترورد و همکارانش [۱۴] چندین کاتالیست با تلفیق آهن بر پایه‌های متفاوت (ZrO₂, TiO₂, MgO, SiO₂) را تهیه و ارزیابی کردند. آن‌ها دریافتند که همه این کاتالیست‌ها (به جز کاتالیست بر پایه منیزیم اکسید)، فعالیت به مراتب بهتری در دماهای پایین‌تر در مقایسه با کاتالیست تجاری Fe₂O₃-Cr₂O₃/Al₂O₃ در شرایط عملیاتی یکسان دارند (H₂S ۱ درصد، O₂ ۵ درصد و H₂O ۳۰ درصد). عملکرد این کاتالیست‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود کاتالیست‌های بر پایه Al₂O₃ و TiO₂ رفتار به نسبت مشابهی دارند. بیشینه بازده در حضور هر دو کاتالیست در دمای ۲۷۷ C° به دست آمده است که به دلیل مساحت سطح بیشتر است. بیشینه بازده در حضور دو کاتالیست بر پایه SiO₂ و ZrO₂ در دمای به مراتب کمتری (۲۴۰ C°) به دست آمده است. با این حال، کاتالیست بر پایه MgO فعالیت بسیار ضعیفی دارد که به دلیل واکنش بین MgO و آهن (II) سولفات است.

کاهش سطح موثر فاز فعال، فعالیت کاتالیستی آن نیز کاهش می‌یابد.

کاتالیست آهن/کروم بر پایه آلفا آلومینا (با سطح کم) پرکاربردترین کاتالیست مورد استفاده برای اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید است که در آن کروم اکسید غیرفعال شدن آن را کاهش می‌دهد [۲۸]. این کاتالیست در مقابل مقدارهای بالایی از آب مقاوم است، ولی آزمایش‌های صورت گرفته نشان می‌دهد در مقیاس بزرگ و عملی، گزینش‌پذیری این کاتالیست به نسبت ضعیف (۸۰ تا ۸۲ درصد) است. افزون‌بر آن، کروم سمی است و تولید در مقیاس بزرگ را با مشکلاتی روبه‌رو می‌کند. بنابراین، اکسیدهای فلزی مانند Fe, Co, Mn و V بر پایه آلومینای کروی (Al₂O₃ در فازهای α , γ و $\gamma+\chi$) مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۹]. مشاهده شده است که گزینش‌پذیری F₂O₃/γ-Al₂O₃ مستقل از مقدار آهن است و به دما و نسبت استوکیومتری H₂S/O₂ بستگی دارد [۲۹]. برعکس، تحت شرایط عملیاتی یکسان با افزایش مقدار آهن و افزایش دما، مقدار تبدیل هیدروژن سولفید افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار تبدیل هیدروژن سولفید برای کاتالیستی با ۱/۳ درصد از آهن، ۹۰ درصد در دمای ۳۰۰ C° است. بهبود گزینش‌پذیری نسبت به گوگرد به دلیل افزایش انرژی پیوند اکسیژن سطحی در سامانه‌های کاتالیستی است که واکنش‌پذیری اکسیژن را کاهش می‌دهد و منجر به ارتقای واکنش اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید می‌شود و در نتیجه بازده SO₂ (به‌عنوان فراورده فرعی نامطلوب) کاهش می‌یابد. با این حال، در کاتالیست‌های حاوی Co، تبدیل هیدروژن سولفید، وابستگی شدیدی به مقدار کبالت در Co-O/γ-Al₂O₃ دارد که علت آن برهم‌کنش‌های بین فلز فعال و پایه است. همچنین، زمانی که از پایه‌های



شکل ۲ عملکرد کاتالیست‌های آهن بر پایه‌های متفاوت (داده‌های نمودارها برگرفته از مرجع ۱۴)

پایه‌های متفاوت بر عملکرد کاتالیستی آهن در واکنش سوپرکلاوس بررسی و ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌های متفاوت در جدول ۱ داده شده است [۱۴].

برای اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید به گوگرد عنصری، کاتالیستی شامل آهن اکسید/ کروم اکسید برپایه آلومینا با یک سطح ویژه کم به کارگرفته شده است. اثر

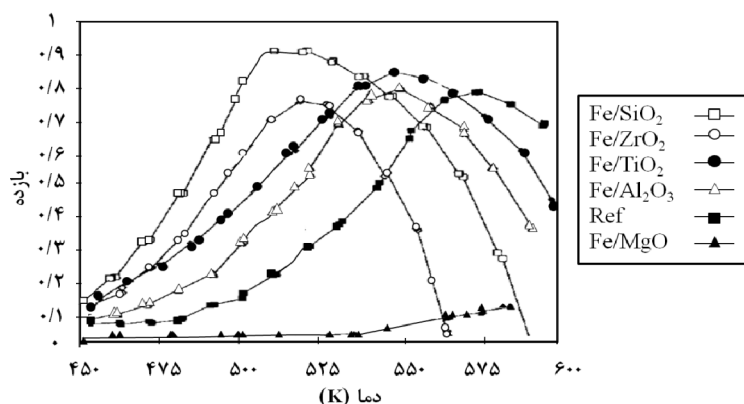
جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌های بررسی شده با پایه‌های متفاوت*

کاتالیست	وزن یک سانتی متر مکعب کاتالیست (g)	میانگین شعاع حفره‌ها (nm)	حجم حفره (cm ³ /g)	مساحت سطح (BET) (m ² /g)
Fe/ α -Al ₂ O ₃	۰٫۷۸	۹۰	۰٫۵۰	۱۱
Fe/Al ₂ O ₃	۰٫۸۸	۱۷	۰٫۳۰	۳۵
Fe/MgO	۰٫۷۷	۲۰	۰٫۲۲	۲۱
Fe/TiO ₂	۰٫۷۲	۱۶	۰٫۳۴	۴۲
Fe/ZrO ₂	۱٫۲۳	۱۱	۰٫۱۹	۳۴
Fe/SiO ₂	۰٫۴۰	۳۵	۰٫۸۰	۴۵

* داده‌ها برگرفته از مرجع ۱۴

سوی دیگر، ارتفاع منحنی بازده به تقریب برای این دو کاتالیست برابر است. این نشان می‌دهد سطح ویژه بالا بر دمای بازده بیشینه اثرگذار است و بر ارتفاع منحنی بازده اثر ندارد [۱۴].

با توجه به بازده کاتالیست‌ها که در شکل ۳ نشان داده شده است، کاتالیست با پایه θ -Al₂O₃ بیشترین بازده را در دمای پایین‌تری در مقایسه با کاتالیست مرجع (کاتالیست با پایه α -Al₂O₃) نشان می‌دهد که به دلیل سطح ویژه بیشتر و در نتیجه فعالیت بیشتر کاتالیست با پایه θ -Al₂O₃ است. از



شکل ۳ بازده کاتالیست‌های متفاوت در دماهای متفاوت (داده‌های نمودارها برگرفته از مرجع ۱۴)

و CrO_x نشانده شده بر SiO_2 برای اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید به گوگرد عنصری فعال هستند. این کاتالیست‌ها در نسبت استوکیومتری اکسیژن به هیدروژن سولفید برابر با ۰/۵ بیشینه بازده گوگرد را نشان می‌دهند. Cr_2O_3 آریخت بازده بیشتری برای تولید گوگرد از خود نشان داده و نسبت به کاتالیست Cr/SiO_2 ، مقاومت بیشتری در برابر آب به ویژه در دماهای پایین دارند. سطح همه کاتالیست‌های آماده شده در جدول ۲ آورده شده است [۲۲].

جدول ۲ سطح BET برای Cr/SiO_2 و کاتالیست‌های CrO_x *

مساحت سطح (m^2/g)	نمونه
۳۰۰	SiO_2
۲۷۸	$Cr(10) / SiO_2$
۲۳۰	$Cr(15) / SiO_2$
۱۶۰	$Cr(30) / SiO_2$
۱۶۷	Cr_2O_3 (آریخت)
۲۲	Cr_2O_3 ($400^\circ C$ و He)
۱۵	Cr_2O_3 ($800^\circ C$ و He)
۷	Cr_2O_3 (تجاری)

* داده‌ها برگرفته از مرجع ۲۲

تبدیل و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های Fe/TiO_2 بسیار مشابه کاتالیست‌های $Fe/\theta-Al_2O_3$ است. سطح ویژه بالای این کاتالیست‌ها نیز منجر به کاهش دمای بیشینه بازده نسبت به کاتالیست مرجع شده است. کاتالیست‌ها با پایه TiO_2 گزینش‌پذیری ذاتی بیشتر و در نتیجه بازده بیشتری در مقایسه با کاتالیست‌های با پایه $\theta-Al_2O_3$ نشان می‌دهند.

علت دمای پایین بیشینه بازده برای کاتالیست‌های با پایه ZrO_2 ، فعالیت بالای این کاتالیست است. کاتالیست‌های با پایه سیلیکا، رفتار متفاوتی را در مقایسه با کاتالیست‌های دیگر نشان می‌دهند. این کاتالیست بر خلاف کاتالیست‌های دیگر پایداری بالاتری در برابر غیرفعال شدن دارد. این ویژگی در کنار گزینش‌پذیری بالای این کاتالیست موجب می‌شود که این کاتالیست بالاترین بازده را در دمای به نسبت پایین داشته باشد. این مشاهده نمی‌تواند به دلیل سطح ویژه بالای SiO_2 باشد زیرا سطح ویژه آن به تقریب مشابه کاتالیست‌های دیگر است. دلیل فعالیت بالای کاتالیست‌ها با پایه SiO_2 به علت گزینش‌پذیری بالای آن است زیرا این کاتالیست در برابر سولفات‌شدن مقاوم است و در نتیجه فعالیت ذاتی آن افت نمی‌کند. اوهم و همکارانش در سال ۱۹۹۹ اکسایش انتخابی H_2S به گوگرد عنصری در حضور کاتالیست کروم اکسید را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها نشان دادند که CrO_x

اثر بارگذاری Cr بر تبدیل و گزینش‌پذیری در دماهای شده‌اند [۲۲].
متفاوت واکنش، اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها در جدول ۳ آورده

جدول ۳ تبدیل H₂S و گزینش‌پذیری به گوگرد برای کاتالیست‌های متفاوت Cr/SiO₂*
(شرایط واکنش: O₂: ۲٫۵ vol.% و H₂S: ۵ vol.%)

گزینش‌پذیری (%)	تبدیل (%)	دما (°C)	GHSV** (h ⁻¹)	گزینش‌پذیری (%)	تبدیل (%)	دما (°C)	GHSV** (h ⁻¹)	Cr (wt.%)
۸۱٫۲	۱۳٫۲	۲۲۵	۱۲۰۰۰	۸۰٫۱	۴۱٫۱	۲۲۵	۳۰۰۰	۲٫۵
۷۲٫۷	۲۶٫۸	۲۵۰		۷۳٫۵	۵۷٫۸	۲۵۰		
۶۰٫۹	۴۲٫۷	۲۷۵		۸۱٫۰	۶۹٫۲	۲۷۵		
۶۹٫۷	۵۶٫۸	۳۰۰		۸۳٫۱	۷۲٫۰	۳۰۰		
۷۸٫۸	۶۶٫۹	۳۲۵		۸۵٫۳	۷۶٫۷	۳۲۵		
۸۴٫۵	۱۸٫۸	۲۲۵		۸۰٫۸	۴۷٫۸	۲۲۵		۵٫۰
۷۷٫۱	۳۲٫۳	۲۵۰		۷۷٫۴	۶۱٫۹	۲۵۰		
۶۴٫۱	۵۰٫۵	۲۷۵		۸۲٫۶	۶۹٫۵	۲۷۵		
۷۳٫۹	۶۲٫۷	۳۰۰		۸۵٫۵	۷۴٫۱	۳۰۰		
۸۲٫۸	۷۰٫۴	۳۲۵		۸۷٫۲	۷۶٫۶	۳۲۵		
۸۳٫۱	۳۵٫۱	۲۲۵		۸۴٫۰	۶۱٫۷	۲۲۵		۱۰٫۰
۷۲٫۳	۵۱٫۹	۲۵۰		۸۰٫۵	۶۹٫۵	۲۵۰		
۷۵٫۶	۶۴٫۱	۲۷۵		۸۱٫۳	۷۷٫۱	۲۷۵		
۸۰٫۴	۶۶٫۶	۳۰۰		۸۳٫۴	۸۰٫۲	۳۰۰		
۸۳٫۵	۷۲٫۴	۳۲۵		۸۶٫۲	۸۴٫۱	۳۲۵		
۸۰٫۷	۲۰٫۷	۲۲۵		۸۱٫۱	۴۲٫۰	۲۲۵		۱۵٫۰
۷۳٫۸	۳۵٫۴	۲۵۰		۷۴٫۴	۷۵٫۵	۲۵۰		
۶۷٫۸	۴۶٫۹	۲۷۵		۸۱٫۵	۶۶٫۹	۲۷۵		
۷۳٫۱	۵۹٫۲	۳۰۰		۸۳٫۲	۷۳٫۵	۳۰۰		
۸۲٫۱	۶۸٫۰	۳۲۵		۸۶٫۸	۷۸٫۸	۳۲۵		
۸۰٫۹	۱۶٫۶	۲۲۵	۸۰٫۲	۲۸٫۰	۲۲۵	۳۰٫۰		
۷۵٫۴	۳۰٫۱	۲۵۰	۷۳٫۸	۵۴٫۲	۲۵۰			
۶۷٫۲	۴۷٫۰	۲۷۵	۸۰٫۶	۶۴٫۹	۲۷۵			
۷۲٫۲	۵۸٫۴	۳۰۰	۸۲٫۲	۷۰٫۱	۳۰۰			
۸۰٫۴	۶۶٫۸	۳۲۵	۸۵٫۰	۷۵٫۹	۳۲۵			

* داده‌ها برگرفته از مرجع ۲۲

** Gas Hourly Space Velocity

از خاک‌رس به‌علت تخلخل کم و پایداری گرمایی پایین با محدودیت‌هایی همراه است. اصلاح ویژگی‌های خاک‌رس با آب‌کافت اکسیدهای فلزی یا نمک‌های فلزی و با مبادله

کاتالیست‌های با پایه خاک‌رس

کاتالیست‌های خاک‌رس دارای ابعاد نانو هستند و به‌تقریب غیرسمی، ارزان قیمت و فراوانی زیادی دارند. استفاده

فعالیت این کاتالیست‌ها در نسبت $H_2S:O_2$ برابر با ۱:۲ به صورت $V_2O_5 > MnO_2 > CoO > TiO_2 > Fe_2O_3 > Bi_2O_3 > Sb_2O_3 > CuO > Al_2O_3 = MgO = Cr_2O_3 >> Mn_2O_3$ و MgO, V_2O_5 است و کاتالیست‌های V_2O_5, Mn_2O_3 و MgO بیشترین گزینش‌پذیری را نسبت به گوگرد دارند. در دهه گذشته، بیشترین پژوهش‌ها به توسعه کاتالیست‌های بر پایه آهن و وانادیم معطوف بوده است.

کاتالیست‌های آهن

آهن اکسید فعالیت به نسبت بالایی در اکسایش هیدروژن سولفید دارد [۳۲ و ۳۳]، اما گزینش‌پذیری آن پایین است و برای بهبود گزینش‌پذیری نیازمند اکسیژن مازاد است. تلاش‌های زیادی برای بهبود گزینش‌پذیری و پایداری این کاتالیست‌ها صورت گرفته است (به‌طور عمده با افزودن فلز دوم به ساختار آهن اکسید) که در ادامه به آن‌ها پرداخته خواهد شد [۳۲ تا ۳۵]. برپایه پژوهش‌های صورت‌گرفته در سال ۲۰۰۹ [۳۳]، کوپونچو^۴ و همکارانش با تلفیق کاتالیست آهن اکسید با سریا، موفق به افزایش گزینش‌پذیری و پایداری آن در اکسایش انتخابی H_2S به گوگرد شدند. گزینش‌پذیری و عملکرد کاتالیست آهن با مشارکت سریم بهبود می‌یابد. کاتالیست‌های تهیه‌شده در یک راکتور جریان بستر ثابت بررسی شد. در حضور کاتالیست اکسید مخلوط Ce-Fe با نسبت ۱:۱، مقدار تبدیل به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت. همچنین، گزینش‌پذیری نسبت به گوگرد کاتالیست آهن اکسید با ترکیب سریم و پایداری آن، بالا بود. ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌های تهیه‌شده در جدول ۴ و تبدیل H_2S در حضور کاتالیست 2Fe-2Ce با غلظت‌های متفاوت اکسیژن در دمای $250^\circ C$ و گزینش‌پذیری نسبت به گوگرد این کاتالیست در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۳].

کاتیون‌های جبران‌کننده بار بین لایه‌های رس و کاتیون‌های غیرآلی بزرگ (کاتیون‌های فلزی بسپارش یا هیدروکسی‌های اولیگومر) انجام می‌شود. این فرایند تخلخل و پایداری مناسب را برای خاک‌رس به ارمغان می‌آورد. با گرم‌شدن، کاتیون‌های هیدروکسی فلزی دچار آب‌زدایی^۱ و هیدروکسیل‌زدایی^۲ می‌شوند و خوشه‌های اکسید فلزی پایداری به‌عنوان ستون یک فضای بی‌لایه‌ای در ابعاد مولکولی ایجاد می‌کنند تا جدایی بین لایه‌های سیلیکات حفظ شود. بسیاری از اکسیدهای فلزی مانند TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3 با این روش اصلاح می‌شوند.

کاتالیست‌های با پایه زئولیت

لی^۳ و همکارانش در سال ۲۰۰۴ اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید در حضور زئولیت NaX و KX را بررسی کردند [۳۰]. بازده عنصر گوگرد در حضور زئولیت-NaX در ۴ ساعت اول و در دمای $225^\circ C$ حدود ۹۰ درصد به‌دست آمد، ولی در ۴۰ ساعت پس از شروع واکنش به تدریج به ۵۵ درصد کاهش یافت. با این حال، بازده گوگرد اولیه بر زئولیت-KX پس از ۴۰ ساعت در $250^\circ C$ برابر با ۸۶ درصد به‌دست آمد. غیرفعال‌شدن کاتالیست‌های زئولیت-NaX و KX به دلیل ایجاد پوشش یک ترکیب گوگردی با اکسایش انتخابی H_2S بر آن‌ها است.

کاتالیست‌های بدون پایه

کاتالیست‌های اکسید فلزها

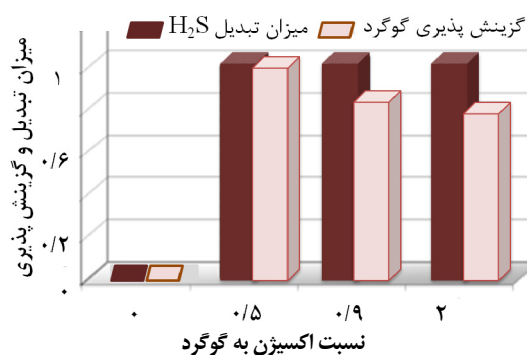
نرخ واکنش اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید و واکنش کلوس، با استفاده از چندین فلز اکسید ($Al_2O_3, V_2O_5, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3, CoO, CuO, MgO, TiO_2, Bi_2O_3, Sb_2O_3$) [۲۹] بررسی شده است. ترتیب

جدول ۴ ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌ها*

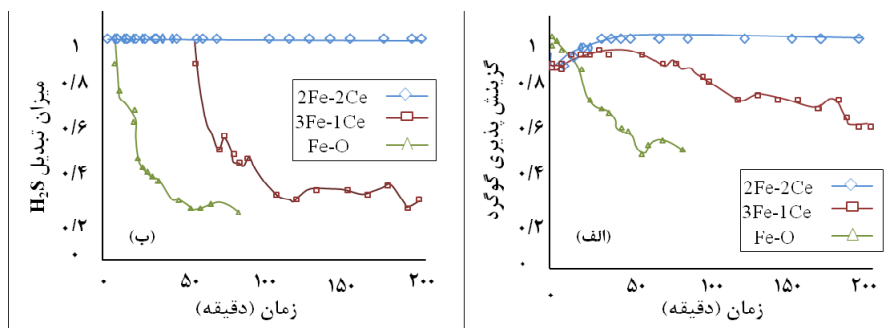
کاتالیست	Fe / Ce نسبت مولی (در محلول)	فاز بلوری	اندازه بلور (nm)	مساحت سطح BET (m ² /g)
Fe-O	۱/۰	α -Fe ₂ O ₃	۳۱/۶۵	۱۲
3Fe-1Ce	۳/۱	Amorphous+CeO ₂	۵۰/۷	۵۲
2Fe-2Ce	۱/۱	CeO ₂ + Amorphous	۵/۶۰	۶۰

* داده‌ها برگرفته از مرجع ۳۳

به‌طور ویژه، کاتالیست 2Fe-2Ce با نسبت مولی برابر از آهن و سریم فعالیت و گزینش‌پذیری بسیار بالایی در دمای ۲۶۰ °C دارد. تبدیل هیدروژن سولفید و گزینش‌پذیری کاتالیست برابر ۹۹ درصد، تحت شرایط عملیاتی با سرعت فضایی 21000 h^{-1} ، غلظت هیدروژن یک درصد و نسبت استوکیومتری اکسیژن به هیدروژن سولفید برابر با ۰.۵ بود (شکل ۵). در ارزیابی این کاتالیست، تولید FeS₂ را از دلایل کاهش فعالیت کاتالیستی دانسته‌اند [۳۳]. همچنین، کاتالیست آهن با ارتقاءدهنده‌های آنتیمونی و قلع فعالیت بالایی در گستره‌ای وسیع از دما دارد [۳۴]. کاتالیستی با نسبت Sb:Fe برابر با ۲:۳ دارای بازده ۱۰۰ درصد در گستره دمایی ۲۱۰ تا ۲۸۰°C است و فعالیت و گزینش‌پذیری بهتری نسبت به سایر نسبت‌های Fe/Sb دارد. عملکرد مناسب این کاتالیست، به برهم‌کنش FeSbO₄ با Fe₂O₃ نسبت داده شده است. در هم‌افزایی اثر آهن و قلع، برای کاتالیستی با نسبت Sn:Fe برابر با ۱ بهترین فعالیت کاتالیستی با بازده تولید گوگرد ۱۰۰ درصد در گستره دمایی ۲۴۰ تا ۳۰۰ °C مشاهده شده است (جدول ۵) [۳۴].



شکل ۴ مقادیر تبدیل H₂S و گزینش‌پذیری به گوگرد برای کاتالیست 2Fe-2Ce (داده‌های نمودار برگرفته از مرجع ۳۳ با اخذ مجوز)



شکل ۵ فعالیت تبدیل هیدروژن سولفید (الف) و گزینش‌پذیری به گوگرد (ب) در دمای ۲۵۰ °C و نسبت استوکیومتری اکسیژن به هیدروژن سولفید برابر با ۰.۵. در حضور کاتالیست‌های آهن-سریم (داده‌های نمودارها برگرفته از مرجع ۳۳ با اخذ مجوز)

جدول ۵ عملکرد کاتالیست‌های آهن- قلع در واکنش اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید

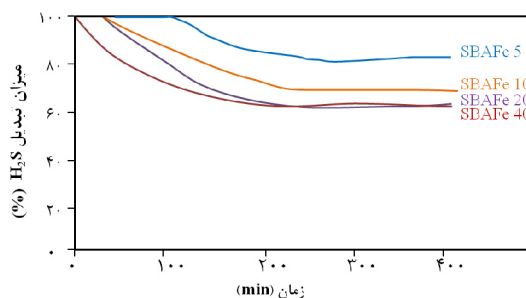
گزیتمس پذیری (%)	تبدیل (%)	دما (°C)	مساحت سطح BET(m ² /g)		Fe:Sb=۰:۱
			کاتالیست مستعمل	کاتالیست تازه	
-	-	۲۰۰			
-	-	۲۱۰			
۱۰۰	۴/۳	۲۲۰	< ۱	< ۱	۰:۱
۱۰۰	۵/۱	۲۴۰			
۱۰۰	۷/۰	۲۶۰			
۱۰۰	۱۶/۷	۲۸۰			
۱۰۰	۲۸/۲	۲۰۰			
۱۰۰	۲۹/۷	۲۱۰	< ۱	< ۱	۱:۳
۱۰۰	۳۰/۱	۲۲۰			
۱۰۰	۴۱/۰	۲۴۰			
۸۴/۱	۶۴/۰	۲۶۰			
۵۸/۷	۱۰۰	۲۸۰			
۱۰۰	۲۵/۶	۲۰۰	< ۱	< ۱	۳:۴
۱۰۰	۲۸/۸	۲۱۰			
۱۰۰	۳۲/۲	۲۲۰			
۹۴/۸	۵۴/۶	۲۴۰			
۸۴/۵	۸۹/۶	۲۶۰			
۳۳/۶	۱۰۰	۲۸۰			
۱۰۰	۹۸/۶	۲۰۰	< ۱	۱۲	۳:۲
۱۰۰	۱۰۰	۲۱۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۲۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۴۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۶۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۸۰			
۱۰۰	۶۷/۰	۲۰۰	< ۱	۱۸	۵:۲
۱۰۰	۸۳/۶	۲۱۰			
۱۰۰	۸۷/۴	۲۲۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۴۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۶۰			
۹۴/۲	۱۰۰	۲۸۰			
۱۰۰	۹۴/۱	۲۰۰	۵	۷۸	۱:۰
۱۰۰	۹۶/۹	۲۱۰			
۱۰۰	۹۷/۰	۲۲۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۴۰			
۹۰/۸	۱۰۰	۲۶۰			
۷۲/۸	۱۰۰	۲۸۰			

فلزهای مولیبدن، منیزیم [۳۷]، آهن، بیسموت، کروم، تیتانیوم، منگنز، زیرکونیم [۳۸] و فلزهای قلیایی [۳۹ و ۴۰] بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند. کاتالیست وانادیم بهبود یافته با آهن، بیسموت، کروم، تیتانیوم، منگنز و زیرکونیم تحت شرایط $H_2S:O_2$ برابر با ۵:۲/۵ در دماهای متفاوت و در حضور ۳۰ درصد آب مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. در این بین، تنها کاتالیست $TiVO_x$ فعالیت پایداری (بدون غیرفعال شدن) در مدت ۵۰ ساعت داشته است به گونه‌ای که بازده فرایند و گزینش‌پذیری کاتالیست نسبت به گوگرد در دمای‌های پایین‌تر ($230\text{ }^\circ\text{C}$) به ترتیب برابر ۸۵ و ۹۰ درصد بوده است. اما کاتالیست‌های $BiVO_x$ و ZrV_2O_7 فعالیت کاتالیستی بالایی در دماهای بالاتر ($250\text{ }^\circ\text{C}$) نشان داده‌اند. لازم به ذکر است که سایر گزینه‌های ذکر شده در طول واکنش غیرفعال شده‌اند که علت غیرفعال شدن آن‌ها را به تبدیل نسبی فازهای $FeVO_x$ ، $MnVO_x$ و $CrVO_x$ به FeS_2 و تولید فاز بی‌ریخت کروم نسبت داده‌اند. برای کاتالیست $BiVO_x$ با نسبت V:Bi برابر با ۱:۲، تبدیل ۹۹ درصد و گزینش‌پذیری ۱۰۰ درصد در دمای $200\text{ }^\circ\text{C}$ (بدون حضور آب) به دست آمده است. این فعالیت بی‌همتا را می‌توان به حضور فازهای Bi_2S_3 ، $Bi_4V_6O_2$ و $BiVO_4$ نسبت داد. در این شرایط، کاتالیست وانادیم مولیبدن با نسبت V:Mo برابر با ۵ بهترین فعالیت را در این گروه داشته است (تبدیل ۸۰ درصد با گزینش‌پذیری ۹۹ درصد) که این عملکرد مناسب را به اثر هم‌افزایی در حالت $Mo_6V_9O_{40}$ نسبت داده‌اند [۳۸].

مزایا و معایب کاتالیست‌های فرایند اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید

جدول ۶ ویژگی‌های تعدادی از کاتالیست‌ها با پایه و فلز فعال متفاوت و عملکرد آن‌ها در واکنش سوپرکلاوس را نشان می‌دهد. برپایه این جدول، گزینش‌پذیری و بازده در این پژوهش‌ها، متفاوت است.

در مطالعه دیگری، اثر هم‌افزایی وانادیم با آهن بررسی شده است که نشان از عملکرد بی‌همتای این کاتالیست با بازده ۹۹ درصد در دمای $220\text{ }^\circ\text{C}$ در سرعت فضایی بالا (3000 h^{-1}) است [۲۳]. عملکرد مناسب این کاتالیست را به مساحت سطح بالای آن نسبت داده‌اند. همچنین، فلزهایی مانند نیکل، کروم [۳۲] و مولیبدن [۳۵] برای بهبود فعالیت آهن به کارگرفته شده‌اند. در مطالعه‌های دیگری اثر هم‌افزایی آهن و SBA^1 در تبدیل هیدروژن سولفید نیز بررسی شده است. فاز آهن شکل گرفته وابستگی زیادی به نسبت Si/Fe دارد. مشاهده شده که با افزایش نسبت آهن، میزان فعالیت کاتالیست در دمای $200\text{ }^\circ\text{C}$ کاهش می‌یابد و برای کاتالیست $SBA-Fe_5$ تبدیل ۹۰ درصد با گزینش‌پذیری ۹۹ درصد در دمای $200\text{ }^\circ\text{C}$ و نسبت $H_2S:Air:He$ برابر با ۹۳/۸:۵:۱/۲ به دست آمده است (شکل ۶). غیرفعال شدن این گروه کاتالیست‌ها را به تشکیل گونه‌های سولفاتی نسبت داده‌اند [۳۶].



شکل ۶ فعالیت گوگردزایی انتخابی در دمای $200\text{ }^\circ\text{C}$ (داده‌های نمودارها برگرفته از مرجع [۳۶])

کاتالیست‌های وانادیم

کاتالیست‌های حاوی وانادیم، هم در حالت استوکیومتری و هم با مقادیر اکسیژن اضافی فعالیت بالایی دارند. افزون‌برآن، از اثر هم‌افزایی با یک و یا دو فلز دیگر، برای بهبود فعالیت وانادیم استفاده می‌شود که در این میان

به‌طور کلی، کاتالیست‌های مورد استفاده برای اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید به گوگرد در جدول ۷ جمع‌آوری و مزایا و معایب هر یک به‌طور جداگانه عنوان شده است [۱۷].

جدول ۶ ویژگی‌های تعدادی از کاتالیست‌های متفاوت و عملکرد آن‌ها در واکنش سوپرکلاوس

مراجع	بازده (%)	گزینش پذیری (%)	حجم حفره (cm ³ /g)	BET (m ² /g)	ترکیب درصد اجزا	کاتالیست
[۱۳]	۹۶-۸۴	۸۸-۹۶	~۰/۰۰۱	-	Si:Al = ۱:۴ و ۱:۲	Fe ₂ O ₃ / SiO ₂ Fe ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ / SiO ₂ -α-Al ₂ O ₃
[۴۱]	~۸۵	-	۱/۱	۴۵	Fe = ۵ و Zn = ۱۰	Fe,Zn/ SiO ₂
[۴۲]	۹۵	۸۴-۹۶	~۱/۱	۵۱	Na:Fe = ۱:۵	Fe,Na/SiO ₂
[۴۳]	۸۴	۸۶	-	۶۹۴	Fe = ۴/۵ wt% Cr = ۰/۵ wt%	Fe,Cr/α-Al ₂ O ₃
[۴۴]	۸۶	۹۳	۰/۷۵	۴۵/۹	Fe = ۴ wt% Cr = ۱ wt%	Fe,Cr/SiO ₂
[۴۵]	۹۰	۷۰	--	۸۷	Fe = ۳ wt% V = ۳/۸ wt%	Fe,V /Al ₂ O ₃
[۴۵]	۹۰	۷۱	--	۹۲	Fe = ۳ wt% V = ۳/۸ wt% Ag = ۰/۴ wt%	Fe,V,Ag/Al ₂ O ₃
[۴۶]	۹۵	۱۰۰	-	-	V:Mg = ۱:۱	V,Mg/SiO ₂
[۴۷]	۹۸	۹۸	-	-	Fe/Ce~۱۰-۱	Fe,Ce/α-Al ₂ O ₃
[۴۸]	~۹۷	~۹۷	--		Fe = ۱۰-۳۴ wt% V = 0, 0.4, 0.8 wt%	Fe,V/TiO ₂ (Anatase)
[۱۴]	۸۱	۹۰	۰/۳	۳۵	Fe = ۵ wt%	Fe/Al ₂ O ₃
[۱۴]	-	۵۰	۰/۲۲	۲۱	Fe = ۵ wt%	Fe/MgO
[۱۴]	۸۷	۹۲	۰/۳۴	۴۲	Fe = ۵ wt%	Fe/ TiO ₂
[۱۴]	۷۸	۸۸	۰/۱۹	۳۴	Fe = ۵ wt%	Fe/ZrO ₂
[۱۴]	۹۴	۹۷	۰/۸	۴۵	Fe = ۵ wt%	Fe/SiO ₂
[۳۳]	۹۹	-	-	۶۰	Fe:Ce:۱:۱	Fe-Ce
[۴۹]	۸۷-۹۵	~۱۰۰	۰/۷۳-۰/۵۱	۴۷۲-۳۵۱	Fe = ۳-۸ wt%	Fe/Al-Laponite
[۵۰]	۸۵-۹۰	~۹۵	۰/۴۴-۰/۴۰	۱۶۱-۱۰۹	V = ۱۶ wt% Si:Zr = ۵ یا Si:Ti = ۵	V ₂ O ₅ /PCH (Pillars Si, Si-Zr or Si-Ti)
[۲۲]	۷۲	۸۶	۱/۱۳	۲۷۸	Cr = ۱۰ wt%	Cr/SiO ₂
[۲۵]	~۸۵	V=۱۶wt% برای ۹۵	۰/۷۳-۰/۵۱	۱۴۲-۲۹۱	V = ۱-۱۰۰ wt%	VO _x /SiO ₂
[۳۰]	~۹۳	۱۰۰	-	-	K or Na = ۵ wt%	Zeolite-NaX & -KX
[۵۱]	~۸۵	~۱۰۰	-	-	Na:V = ۱:۱ K:V = ۱:۱	V ₂ O ₅ /Zeolite-NaX V ₂ O ₅ /Zeolite-KX

جدول ۷ مزایا و معایب انواع کاتالیست‌های به‌کارگرفته‌شده در فرایند سوپرکلاوس

کاتالیست	مزایا	معایب
کربنی	ظرفیت جذب بالا دمای عملیاتی پایین پایداری ترمودینامیکی	فرایند ناپیوسته برای غلظت پایین H_2S تولید فراورده جانبی (CS_2 و COS)
فلزهای اکسیدی و فلزها بر پایه اکسیدها	عملکرد بالای کاتالیستی ساخت آسان کاتالیست برای غلظت به نسبت زیاد H_2S	پایداری عملکرد در نسبت‌های مشخصی از $H_2S/O_2/H_2O$ دمای به نسبت بالای واکنش (بیشتر از $200^\circ C$)
کاتالیست‌های بر پایه خاکرس	دوستدار محیط زیست قابلیت واپایش ویژگی‌ها برای کاربری متفاوت عملکرد کاتالیستی بالا کاهش پذیری بالا	نیازمند پژوهش و توسعه بیشتر

نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعه‌های انجام شده، یکی از عامل‌های تأثیرگذار در عملکرد کاتالیست، پایه آن است. پایه با فراهم آوردن سطح ویژه، بر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست تأثیر گذار است. از سوی دیگر، کاتالیست‌های حاوی حفره‌های میکرو مانند پایه‌های کربنی، به علت چگالش موین گوگرد درون آن‌ها و مقاومت مکانیکی پایین، کمتر در صنعت استفاده می‌شوند. کاتالیست‌ها بر پایه اکسیدهای فلزی، در فرایندهای پیوسته اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. از مزایای آن‌ها به‌کارگیری

غلظت‌های بیشتر هیدروژن سولفید و به‌کارگیری سرعت‌های فضایی به مراتب بالاتر نسبت به کاتالیست‌های کربنی است. اکسیدهای TiO_2 ، Al_2O_3 ، SiO_2 پرکاربردترین پایه‌ها در صنعت کاتالیست هستند. کاتالیست بر پایه تیتانیوم اکسید در حضور بخار آب، به علت تشکیل رسوب گوگرد به جای سولفات و سولفید شدن تیتانیوم اکسید، به‌آسانی سمی می‌شود. بنابراین، شرط استفاده از این فرایند، عدم حضور آب است. در حالی که در فرایند سوپرکلاوس، وجود بخار آب تا ۳۰ درصد مجاز و گاهی لازم است.

مراجع

- [1] Aghabozorg, H.R.; Sadegh Hassani, S.; "Removal of pollutants from environment using sorbents and nanocatalysts" in: "Advanced Environmental Analysis", 74-89, RSC Publisher, U.K., 2016.
- [2] Daraee, M.; Sadegh Hassani, S.; Iranian Chemical Engineering Journal 105, 18-31, 1398.
- [3] Saedirad, R.; Taghvaei Ganjali, S.; Bazmi, M.; Rashidi, A., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 82, 10-22, 2018.
- [4] Daraee, M.; Saedirad, R.; Rashidi, A.; Journal of Solid State Chemistry 278, 120866, 2019.
- [5] Saedirad, R.; Taghvaei Ganjali, S.; Rashidi, A.; Bazmi, M.; ChemistrySelect. 5(1), 231-243, 2020.
- [6] Saedirad, R.; Ghasemy, E.; Rashidi, A.; Journal of Environmental Chemical Engineering 9, 1, 104806, 2021.
- [7] Saedirad, R.; Rashidi, A.; Daraee, M.; Bazmi, M.; Askari, S.; ChemistrySelect. 5(43), 13530-13536, 2020.

- [8] Rashidi, A.; Mohammadzadeh, F.; Sadegh Hassani, S.; "Hydrodesulfurization (HDS) process based on nano-catalysts: The role of supports" in: "Nanotechnology in Oil and Gas Industries", 193-210, Springer Nature, Switzerland, 2018.
- [9] Shahsavand, A.; Enferadi, A.; Iranian Chemical Engineering Journal 8, 39-50, 2009.
- [10] Sadighi, S.; Mohaddesi, S.R.S.; Rashidzadeh, M.; Chem. Rev. 107, 2411-2502, 2007.
- [11] Sadighi, S.; Mohaddecy, S.R.S.; Rashidzadeh, M.; Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis 15, 465-475, 2020.
- [12] Sadighi, S.; Mohaddecy, S.R.S.; Rashidzadeh, M.; Nouriasl, P.; Petroleum Chemistry 60, 321-328, 2020.
- [13] Borsboom, J.; Van Nisselrooij, P.F.M.T., Patent No. EP1295848A1 2004.
- [14] Terörde, R.J.A.M.; Van den Brink, P.J.; Visser, L.M.; Van Dillen, A.J.; Geus, J. W.; Catalysis Today 17, 217-224, 1993.
- [15] Van Nisselrooy, P.F.M.T.; Lagas, J.A.; Catal. Today 16, 263-271, 1993.
- [16] Warners, V.; WO Patent 056828 A1, 2018.
- [17] Zhang, X.; Tang, Y.; Qu, S.; Da, J.; Hao, Z.; ACS Catalysis 5(2), 1053-1067, 2015.
- [18] Steijns, M.; Mars, P.; Journal of Catalysis 35(1), 11-17, 1974.
- [19] Fang, H.B.; Zhao, J.T.; Fang, Y.T.; Huang, J.J.; Wang, Y.; Fuel. 108, 143-148, 2013.
- [20] Shinkarev, V.; Kuvshinov, G.; Zagoruiko, A.; Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 123(2), 625-639, 2018.
- [21] Chun, S.W.; Jang, J.Y.; Park, D.W.; Woo, H.C.; Chung, J.S.; Applied Catalysis B: Environmental 16, 235-243, 1998.
- [22] Uhm, J.H.; Shin, M.Y.; Zhidong, J.; Chung, J.S.; Applied Catalysis B: Environmental 22, 293-303, 1999.
- [23] Park, S.E.; Ryoo, R.; Ahn, W.S.; Lee, C.W.; Chang, J.S.; "Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [24] Shin, M-Young.; Won Park, D.; Shik, C.; Catalysis Today 63(2), 405-411, 2000.
- [25] Shin, M- Young.; Applied Catalysis A: General 211(2), 213-225, 2001.
- [26] Terörde, R.J.A.M.; de Jong, M.C.; Crombag, M.J.D.; van den Brink, P.J.; van Dillen, A.J.; Geus, J.W.; "Selective oxidation of hydrogen sulfide on a sodium promoted dion oxide on silica catalyst" in "New developments in selective oxidation II", Elsevier, U.S., 1993.
- [27] Bukhtiyarova, G.A.; Delii, I.V.; Sakaeva, N.S.; Kaichev, V.V.; Plyasova, L.M.; Bukhtiyarov, V.I.; Reaction Kinetics and Catalysis Letters 92(1), 89-97, 2007.
- [28] Reverberi, A-Pi.; Jaromír Klemeš, J.; Sabev Varbanov, P.; Bruno, F.; Journal of cleaner production 136, 72-80, 2016.
- [29] Batygina, M. V.; Dobrynkin, N. M.; Kirichenko, O. A.; Khairulin, S. R.; Ismagilov, Z. R.; Reaction Kinetics and Catalysis Letters 48(1), 55-63, 1992.
- [30] Lee, J.D.; Jun, J.H.; Park, N.K.; Ryu, S.O.; Lee, T.; Korean Journal of Chemical Engineering 22(1), 36-41, 2005.
- [31] Davydov, A.A.; Marshneva, V.I.; Shepotko, M.L.; Applied Catalysis A: General. 244(1), 93-100, 2003.
- [32] Laperdrix, E.; Costentin, G.; Nguyen, N.; Studer, F.; Lavalley, J.C.; Catalysis Today 61, 149-155, 2000.
- [33] Koyuncu, D.E.; Yasyerli, S.; Industrial & Engineering Chemistry Research 48(11), 5223-5229, 2009.
- [34] Li, K.T.; Yen, C.S.; Shyu, N.S.; Applied Catalysis A: General 156(1), 117-130, 1997.
- [35] Kersen, Ü.; Keiski, R.L.; Catalysis Communications 10(7), 1039-1042, 2009.
- [36] Reyes-Carmona, Á.; Soriano, M.D.; Nieto, J.M.L.; Jones, D.J.; Jiménez-Jiménez, J.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Catalysis Today 210, 117-123, 2013.
- [37] Li, K.T.; Huang, M.Y.; Cheng, W.D.; Industrial & Engineering Chemistry Research 35(2), 621-626, 1996.
- [38] Shin, M.Y.; Park, D.W.; Chung, J.S.; Applied Catalysis B: Environmental 30(3-4), 409-419, 2001.
- [39] Soriano, M.D.; Rodríguez-Castellón, E.; García-González, E.; Nieto, J.L.; Catalysis Today 238, 62-68, 2014.

- [40] Soriano, M.D.; Nieto, J.L.; Ivars, F.; Concepcion, P.; Rodríguez-Castellón, E.; *Catalysis Today* 192(1), 28-35, 2012.
- [41] Geus, J.W.; Terörde, R.J.A.M.; U.S. Patent 6919296, 2005.
- [42] Terorde, R.J.A.M.; Geus, J.W.; U.S. Patent 5814293, 1998.
- [43] Berben, P H.; Geus, J.W.; U.S. Patent 4818740, 1989.
- [44] van den Brink, P. J.; Geus, J.W.; U.S. Patent 5352422, 1994.
- [45] Sugier, A.; Courty, Ph.; Deschamps, A.; Gruhier, H.; U.S. Patent 4277458, 1981.
- [46] Li, K.T.; Huang, M.Y.; Cheng, W.D., U.S. Patent 5653953, 1997.
- [47] Li, K.T.; Ker, Y.C.; U.S. Patent 5700440, 1997.
- [48] Yang, N.; Yang, Y.; Zhang, X.; An, R.; Hao, C.; Zhang, Y.; Zhu, Y., U.S. Patent 10166531, 2019.
- [49] Soriano, M.D.; Rodríguez-Castellón, E.; García-González, E.; Nieto, J.L.; *Catalysis Today*. 238, 62-68, 2014.
- [50] Antonio, C.; Dolores S., M.; Natoli, A.; Castellón, E-R.; López Nieto, J-M. *Materials* 11(9), 1562, 2018.
- [51] Lee, J.D.; Han, G.B.; Park, N.K.; Ryu, S.O.; Lee, T.; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 12(1), 80-85, 2006.

تهیه و تشخیص ساختار گرافن اکسید عامل دار شده با ۶-آمینو-۲،۲'-بی پیریدین و کاربرد آن برای تعیین مقدار سریع و حساس سرب در آب

مریم عباسی اشلقی^۱، بهروز اکبری آدرگانی^{۲*}، علی احسانی^۳، الهه کوثری^{۴*} و ملک حکمتی^۵

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی تهران، ایران.
۲. استاد مرکز تحقیقات آزمایشگاهی غذا و دارو، سازمان غذا و دارو، وزارت بهداشت، درمان و آموزش پزشکی، تهران، ایران.
۳. استاد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه قم، قم، ایران.
۴. استاد دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.
۵. دانشیار گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی تهران، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۰ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۱ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1945657.1990

20.1001.1.17359937.1401.16.2.2.6

چکیده

اصلاح سطح گرافن اکسید با ایجاد یک پیوند کووالانسی می‌تواند ویژگی‌های این ماده را بهبود ببخشد. در پژوهش حاضر، سطح گرافن اکسید تهیه شده با مولکول ۶-آمینو-۲،۲'-بی پیریدین و تشکیل یک پیوند کووالانسی بین گروه‌های آمینی لیگاند و گروه‌های کربوکسیلیک اسید سطح گرافن اکسید، اصلاح و به صورت ABP-GO نام‌گذاری شد. با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فتوالکترون پرتو ایکس (XPS)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) ساختار و ریخت ترکیب اصلاح شده با لیگاندهای پیریدینی، تأیید شدند. ویژگی‌های الکتروشیمیایی الکتروکاتود اصلاح شده با روش‌های طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS)، ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (CV) و ولت‌آمپرسنجی عاری سازی آندی تپی تفاضلی (DPASV) بررسی شد. مساحت سطح زیاد و توانایی جذب سرب با رسانایی مناسب الکتروکاتود اصلاح شده حاکی از عملکرد مناسب حسگر Pb(II)، با حد تشخیص ۳ نانومولار بود. این الکتروکاتود به آسانی پیوند بین گروه NH_2 - و سرب (II) را مهیا می‌سازد و قابلیت به کارگیری دوباره و تکرار پذیری خوب (۵ بار و در حدود ۹۰ درصد) را به ترتیب فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی: گرافن، ولت‌آمپرسنجی، حسگر، پیریدین

مقدمه

گرافن، کربن دو بعدی هیبرید شده با هیبریداسیون sp^2 ، در حال حاضر، بدون هیچ شکلی، گسترده ترین ماده مورد مطالعه است. این ماده با ساختار ورقه‌ای از اتم‌های کربن با ضخامت تک اتم که به شکل لانه زنبوری چیده شده است، نازک‌ترین، قوی‌ترین و محکم‌ترین ماده جهان است و همچنین، دارای رسانایی بالا گرما و الکتریسیته است. جای تعجب نیست که این ماده دو بعدی، از نظر کاربردی، حتی امیدوارتر از سایر آلوتروپ‌های کربن نانوساختار، یعنی نانولوله‌های یک بعدی و فولرن‌های صفر بعدی، در نظر گرفته شود [۱ تا ۳]. از زمان دستیابی نخستین شواهد تجربی مربوط به ویژگی الکترونیکی گرافن در سال ۲۰۰۴، تمرکز عمده پژوهش‌های تجربی بر توسعه مسیرهای مصنوعی جدید متمرکز شده است که امکان تولید موثر ورقه‌های به‌طور کامل مشخص را فراهم می‌کند. روش‌های متداول به‌کارگرفته شده شامل لایه‌برداری میکرومکانیکی یا شیمیایی گرافیت، رشد نهشت بخار شیمیایی (CVD)، کاهش شیمیایی، الکتروشیمیایی، گرمایی یا فوتوکاتالیستی گرافن اکسید است [۳ تا ۵].

روش‌های توسعه یافته برای آماده‌سازی گرافن امکان مشاهده ویژگی‌های بی‌همتا از جمله اثر هال کوانتومی نیم صحیح^۱ را برای الکترون‌ها و حفره‌ها حتی در دمای اتاق، تحرک بسیار بالا و تشخیص تک‌مولکولی^۲ فراهم می‌کند. گرافن همچنین، ویژگی‌های برتر دیگری را از نظر ماهیت الکترونیکی، مکانیکی، نوری و حمل و نقل نشان می‌دهد. با این ویژگی‌های بی‌همتا و برتر، گرافن قابلیت کاربردهای زیادی را در صفحه‌های لمسی، خازن‌ها، سلول‌های سوختی، باتری‌ها، حسگرها، حذف مواد سمی و دستگاه‌های الکترونیکی انعطاف پذیر، نشان داده است [۶ تا ۸]. پژوهش‌های زیادی در باره عامل‌دار کردن گرافن شامل

واکنش گرافن (و مشتق‌های آن) با مولکول‌های آلی و معدنی، اصلاح شیمیایی سطح ویژه بزرگ گرافن و همچنین، ارایه و بررسی برهم‌کنش‌های کووالانسی و غیرکووالانسی با گرافن، گزارش شده است [۹ تا ۱۱]. عامل‌دار کردن ورقه‌های گرافن با گروه‌های عاملی آلی برای چندین هدف توسعه یافته است. هدف اصلی، پراکندگی گرافن در حلال‌های آلی رایج است که به‌طور معمول پس از پیوند گروه‌های آلی ویژه به‌دست می‌آید. در بیشتر موارد، زمانی که مولکول‌های آلی به صورت کووالانسی با سطح گرافن پیوند برقرار می‌کنند، ویژگی آروماتیک گسترده آن مختل می‌شود و امکان واپایش ویژگی الکترونیکی آن را فراهم می‌کند. ایجاد شکاف نواری از راه دوپینگ شیمیایی یک روش قدرتمند برای به‌کارگیری گرافن در دستگاه‌های نانوالکترونیکی است [۱۴ تا ۱۶].

واکنش‌های عامل‌سازی کووالانسی آلی گرافن شامل دو مسیر کلی است: (الف) تشکیل پیوندهای کووالانسی بین رادیکال‌های آزاد یا دی‌انوفیل‌ها و پیوندهای $C=C$ از گرافن و (ب) تشکیل پیوندهای کووالانسی بین گروه‌های عاملی آلی و گروه‌های اکسیژن از GO. برپایه تجربه‌های عملی و نظری قبلی با فولرن و نانولوله‌های کربنی، جذاب‌ترین گونه‌های آلی برای واکنش با کربن‌های sp^2 گرافن، رادیکال‌های آزاد آلی و دی‌انوفیل‌ها هستند. به‌طور معمول هر دو اجزای واکنشی میانی هستند که تحت شرایط ویژه‌ای در حضور گرافن تولید می‌شوند.

در پژوهش حاضر، بر تهیه و فراوری مشتق جدیدی از گرافن اکسید تمرکز شده است. برپایه نتیجه‌های گزارش شده در مورد استفاده از گرافن اکسید عامل‌دار شده و کاربردهای آن، بر تهیه یک گرافن اکسید عامل‌دار شده حاوی نیتروژن با ایجاد پیوندهای کووالانسی آمیدی و اصلاح سطح، کار شد. در اینجا، گرافن اکسید از پیش آماده شده در حضور برمید ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم (مایع یونی)، با ۶-آمینو-۲،۲'-بی‌پیریدین با پیوند کووالانسی عامل‌دار شد (ABP-GO). نمونه‌ها با روش‌های XPS, XRD, FTIR،

1. Half-integer quantum Hall effect

2. Single-molecule detection

تهیه گرافن اکسید با ۶-آمینو-۲،۲'-بی پیریدین^۱ در مرحله بعد، پودر GO تهیه شده (۲ گرم) به مایع یونی برمید ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم (BMI-Br⁺) و تری فنیل فسفیت (TPP⁺) افزوده شد و در دمای C° ۸۰ هم زده شد. TPP به عنوان یک عامل متراکم عمل می کند و مایع یونی BMI-Br هم به عنوان کاتالیست و هم به عنوان حلال برای پلی تراکم مستقیم به سمت فعال کردن سطح گرافن اکسید عمل می کند. سپس، آمینو-۲،۲'-بی پیریدین به محلول به دست آمده افزوده و ۲ ساعت هم زده شد تا گرافن اکسید عامل دار شده با ۶-آمینو-۲،۲'-بی پیریدین (ABP-GO) تولید شود.

مواد و دستگاهها

همه مواد اولیه با درصد خلوص بالا، از شرکت سیگما-آلدیچ خریداری شدند. گرافن اکسید تهیه شده و گرافن اکسید عامل دار شده (۶-آمینو-۲،۲'-بی پیریدین (ABP-GO)) برای تایید ساختار متخلخل مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای این کار روش های طیفسنجی فتوالکترونی پرتو ایکس (XPS) با دستگاه Thermo Scientific Multilab 2000 ساخت امریکا با به کارگیری Al K α X-ray (1486.6 eV) (و در شرایط 15kV، 25 W و 10⁻⁹ Pa)، طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با سامانه JACSO-FTIR-410 ساخت آلمان، تجزیه وزنسنجی گرمایی (TGA) با سامانه TG 209F3 NETZSCH ساخت آلمان و پراش پرتو ایکس (XRD) با به کارگیری دستگاه X'Pert-MPD ساخت هلند، میکروسکوپ الکترونی روبشی (S4160 Hitachi) ساخت ژاپن، میکروسکوپ الکترونی عبوری (Zeiss Leo 912 AB(120KV) ساخت آلمان به کار گرفته شدند. درصد اتمها در گرافن اکسید و ABP با نقشه برداری

EDS، FESEM و TEM شناسایی شدند. ماده تهیه شده در این کار، به دلیل حضور گروه های عاملی جدید، توانایی کاربرد در سامانه های متفاوت، مانند فرایندهای الکتروشیمیایی، جذبها، حسگرها و غیره را دارد.

بخش تجربی

آماده سازی گرافن اکسید

گرافن اکسید شامل ورقه های گرافن است که دارای گروه های هیدروکسیل و اپوکسید است. آماده سازی پودر گرافن اکسید بر پایه روش هامر همان طور که در مقاله های منتشر شده پیشین توضیح داده شده است، انجام شد [۱۷ تا ۲۰]. به طور مرتب، پودرهای NaNO₃ (۲ گرم) و گرافیت (۲ گرم) به تدریج در محلول H₂SO₄ (۵۰ میلی لیتر، ۹۸٪) در یک فلاسک حجمی (۱ لیتر) با هم زدن مداوم در حمام یخ (C° ۵۰) برای ۲ ساعت مخلوط شدند. سپس، KMnO₄ (۶ میلی گرم) به عنوان یک عامل اکسیدکننده قوی، به آرامی به تعلیق افزوده و دما در حدود C° ۱۵ متعادل شد. پس از آن، حمام یخ برداشته شد و تعلیق به طور متوسط در دمای C° ۳۰ هم زده شد تا به لجن خمیری قهوه ای تبدیل شود. هم زدن ۴۸ ساعت ادامه داشت. سپس، مخلوط با ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر رقیق شد (به آهستگی افزوده شد) و تعلیق قهوه ای رنگ همراه با جوشش و افزایش دما تا C° ۹۸ تولید شد. این مخلوط به طور پیوسته هم زده و با افزودن آب اضافی (۲۰۰ میلی لیتر) رقیق شد. واکنش با افزودن آرام ۲۰ میلی لیتر H₂O₂ (۳۰ درصد) پایان یافت. پس از آن، مخلوط به مدت ۲ ساعت دیگر هم زده شد. برای به دست آوردن یک مخلوط خالص، لجن به دست آمده با HCl (۱۰ درصد) و آب یون زدوده (DI) پانزده بار شسته شد و سپس با گریزانه جداسازی انجام شد. در نهایت، پودر قهوه ای گرافن اکسید پس از صاف و خشک شدن در خلأ در دمای اتاق به دست آمد.

1. 6-amino-2,2'-bipyridine

2. 1-butyl-3-methyl-imidazolium

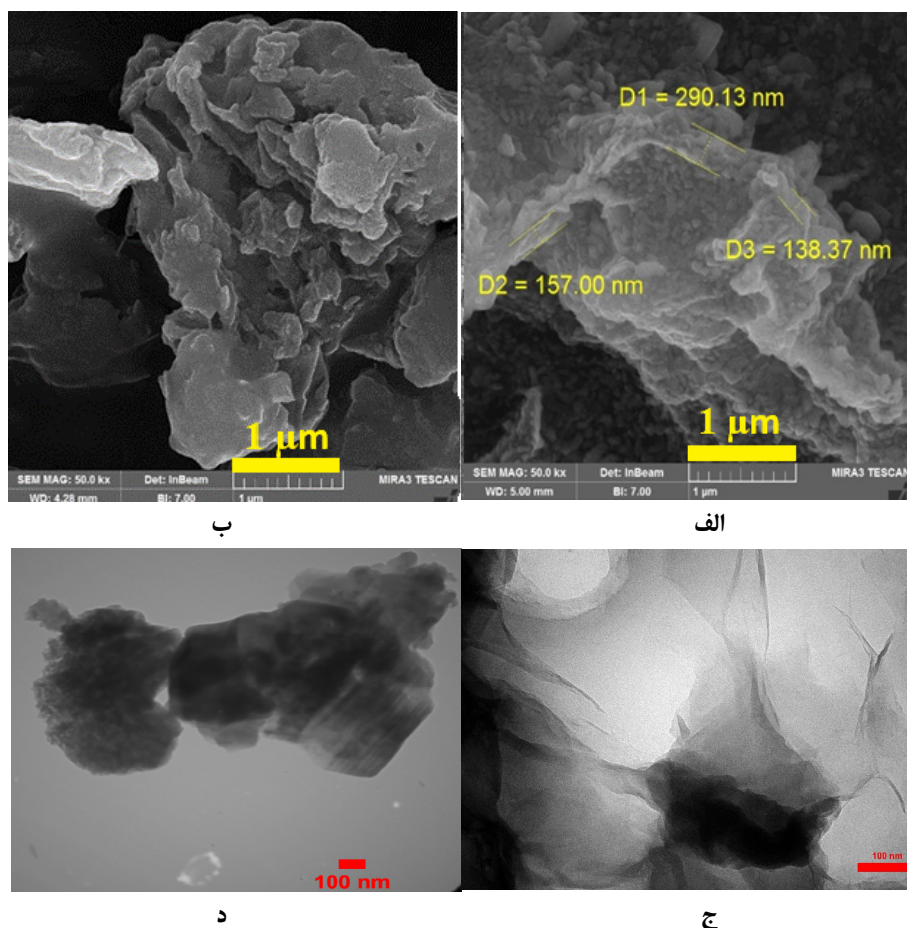
ریخت‌شناسی و تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش‌های SEM، EDS و TEM

با قراردادن ۶-آمینو-۲،۳-بی‌پیریدین به‌عنوان یک پیش‌برنده^۲ عامل‌دار، ریخت تک لایه به طور نسبی متمایز شد، که به روشنی از پیکربندی اولیه، قابل تشخیص است. تصاویر SEM (شکل ۱-الف و ب) و TEM (شکل ۱-ج و د) یک ساختار چند لایه از گرافن اکسید و ABP-GO را با لبه‌های تیز کمی چروک نشان می‌دهد. ساختار کم اصلاح‌شده، ولی لایه‌لایه بیشتر با سطح ناهموار ناشی از پیوند ۶-آمینو-۲،۳-بی‌پیریدین، تجمع کمتری را نشان می‌دهد. این عامل‌دارشدن، روش اصلاح را در جلوگیری از جمع‌شدن دوباره لایه‌های گرافن اکسید نشان می‌دهد. افزون‌براین، تصاویر TEM هم برای گرافن اکسید و هم برای ABP-GO، جهت‌گیری لایه‌ای کم‌رنگ از مولکول‌های مهمان ۶-آمینو-۲،۳-بی‌پیریدین را در ریخت ورقه‌مانند ABP-GO نشان می‌دهند.

نتیجه‌های نقشه‌برداری EDS گرافن اکسید خالص در برابر گرافن اکسید ۶-آمینو-۲،۳-بی‌پیریدین (ABP-GO) نشان داد که نسبت اتم‌های ارایه‌شده در ABP-GO با قرارگرفتن گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن در ساختار GO تغییر کرد. نقشه‌برداری EDS همچنین، حضور اتم‌های N، C و O توزیع شده را نشان داد. مقادیر آن‌ها در ABP-GO نسبت به گرافن اکسید متفاوت بود. ریخت‌شناسی ABP-GO برپایه تصویرهای SEM و TEM و توزیع اتم‌های ارایه‌شده در نقشه‌برداری EDS، پیوند موفقیت‌آمیز ۶-آمینو-۲،۳-بی‌پیریدین در سطح GO را تایید کردند [۲۷ تا ۲۹].

EDS بررسی شد. برای انجام آزمایش‌های ولت‌آمپرسنجی دستگاه ایویوم (IviumSoft) به‌کارگرفته شد. الکتروکدکربن، میله گرافیت و الکتروکد Ag/AgCl، به ترتیب به عنوان الکترودهای کار، مقابل و مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (CV^۱) و طیف‌سنجی رهنیدی الکتروشیمیایی (EIS^۲) با استفاده از پتانسیواستات /گالوانوستات (Vertex Ivium V21508) انجام شد. طیف‌های FTIR

با طیف‌های FTIR پیوندهای هر دو نمونه گرافن اکسید و ABP-GO شناسایی شدند. برای نمونه گرافن اکسید، پیک ناحیه^۱ ۳۴۰۹ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H (-COOH) است. همچنین، پیک‌های ناحیه‌های ۱۰۷۲ cm⁻¹، ۱۶۲۹ cm⁻¹ و ۱۷۲۹ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های پیوندهای C-O، C=C و C=O هستند. برای نمونه ABP-GO پیک‌های ناحیه‌های ۱۱۱۴ cm⁻¹ و ۱۲۸۵ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O و (حلقه پیریدین) C-H هستند. همچنین، پیک ناحیه^۱ ۱۳۸۵ cm⁻¹ مربوط به پیوند C=C و پیک ناحیه^۱ ۱۶۲۹ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=N در حلقه پیریدین است. وجود پیک‌هایی در ناحیه‌های ۱۷۱۷ cm⁻¹، ۲۹۲۸ cm⁻¹ و ۳۴۲۲ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های پیوندهای C=O گروه کربنیل، C-H و -OH هستند. حضور پیوندهای متفاوت و به‌ویژه مشاهده پیک مربوط به گروه کربنیل در ساختار، نشانگر موفقیت‌آمیز بودن تشکیل پیوند کوالانسی با ایجاد یک گروه آمیدی است.



شکل ۱ تصاویر SEM برای نمونه گرافن اکسید خالص (الف) و ABP-GO (ب) و تصاویر TEM برای نمونه گرافن اکسید خالص (ج) و ABP-GO (د)

منجر به افزایش آب‌دوستی گرافن اکسید شده است. در نمودار گرمایی گرافن اکسید خالص، دومین کاهش وزن بین ۱۷۵ تا ۲۵۰ °C (حدود ۱۳ درصد کاهش وزن) ناشی از تجزیه گرمایی گروه‌های عاملی اکسیژن بر نانوذره‌های گرافن اکسید است [۲۹]. پس از عامل‌دار شدن سطح نانوصفحه‌های گرافن اکسید با مولکول‌های ۶-آمینو-۲،۲-بی‌پیریدین، بیشینه نقطه پیک گرمایی به دام‌های پایین‌تر منتقل شد که نشان‌دهنده پایداری گرمایی کمتر نانوصفحه‌ها پس از فرایند عامل‌دار شدن است.

تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA)

نمودارهای TGA و DTG از گرافن اکسید خالص و عامل‌دار، کاهش جرم را در دو منطقه دمایی متفاوت در شکل ۲ نشان می‌دهد. در نمودار DTG گرافن خالص، نخستین پیک گرمایی بین ۲۵ تا ۱۲۰ °C به حذف مولکول‌های آب جذب‌شده نسبت داده می‌شود [۲۸]. در این منطقه، پیک گرمایی تیزتر در نمودار DTG مربوط به گرافن اکسید عامل‌دار شده نشان داد که وجود مولکول‌های ۶-آمینو-۲،۲-بی‌پیریدین روی نانوصفحه‌ها

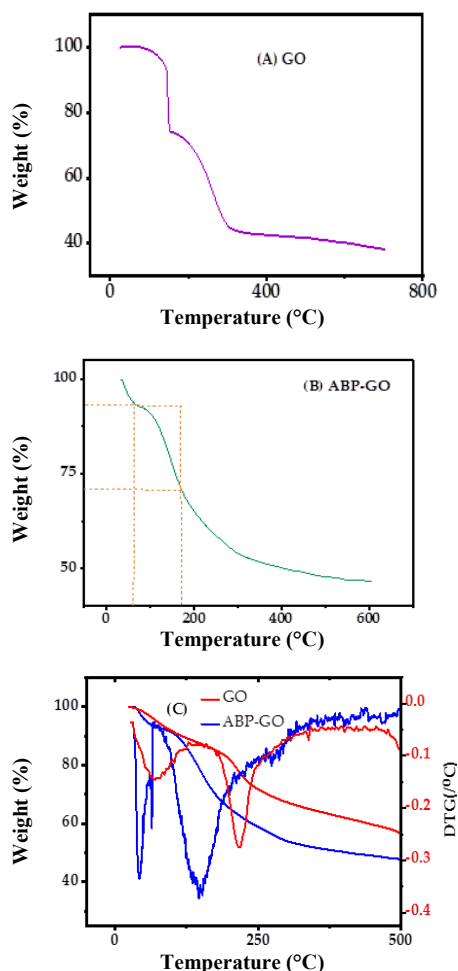
پراش پرتو ایکس (XRD)

لایه‌های خالص گرافن اکسید یک پیک واضح را در 2θ برابر با 11.6° درجه به‌عنوان معیار ساختار نشان می‌دهد. در مقایسه با ساختار گرافن اکسید، ABP-GO یک پیک جابه‌جا شده را در 2θ برابر با 24.6° درجه نشان می‌دهد. پیک جابه‌جاشده نشانه آن است که ABP-GO با ۶-آمینو-۲،۳-بی‌پیریدین به‌عنوان یک مولکول کاربردی اصلاح شده است [۳۰ تا ۳۴].

طیف‌های XPS

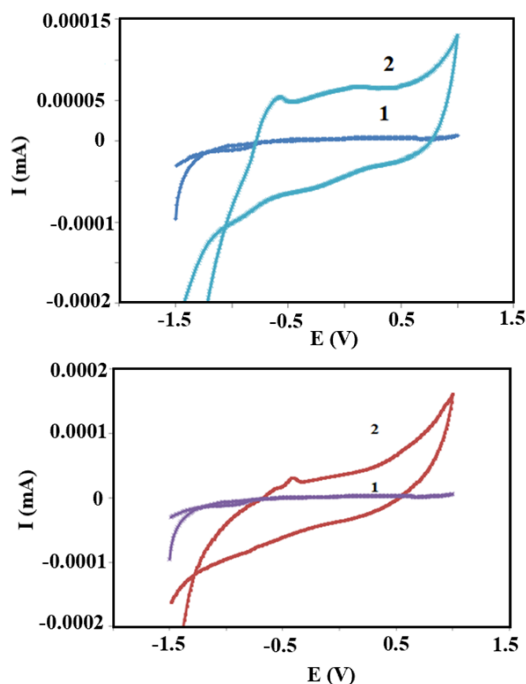
طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)، گسترده‌ترین روش برای زمینه‌های پژوهشی متفاوت است که در آن امکان جمع‌آوری داده‌های دقیق در مورد ساختار پیوند، شیمی سطح، و ترکیب سطوح وجود دارد [۳۵ تا ۳۹]. با توجه به عملکرد سطح گرافن اکسید، انتظار می‌رود که چند پیک در داده‌های XPS پدیدار شود که نشانه‌ای از پیوندها یا مواد جدید است. تجزیه و تحلیل طیف XPS در شکل ۳ نشان داده شده است. برپایه داده‌ها و واهم‌آمیخت^۱ طیف‌های XPS گرافن اکسید و ABP-GO، پیک‌های $C-C/C=C$ (284.7 eV)، $C=O$ (287.6 eV)، $O=C-O$ (288.4 eV) و $C-O-C$ و $C-OH$ (286.1 eV)، برای گرافن اکسید مشخص شد. برای ABP-GO (286.8 eV) پیک‌های $C=C/C-C$ ، $C=N$ (283.6, 38.6%)، $N-C=O$ (284.36, 36.7%)، $C-N$ (285.36, 16.1%)، $C=O$ (287.57, 25%) و (286.42, 6.1%) پدیدار شدند. پیک‌های پدیدار شده جدید، نشانه عامل‌دار کردن موفق گرافن اکسید برای تهیه نمونه ABP-GO است [۴۰ تا ۴۲].

کاهش وزن بیشتر در ناحیه دوم نمودار گرمایی گرافن اکسید عامل‌دار (حدود ۲۸ درصد) در مقایسه با گرافن اکسید خالص، به تجزیه گرمایی مولکول‌های جذب‌شده بر سطح نانوصفحه‌های گرافن اکسید مربوط می‌شود. این نتیجه‌ها بیانگر عامل‌دار کردن موفق نانوصفحه‌های گرافن اکسید با مولکول‌های ۶-آمینو-۲،۳-بی‌پیریدین است.



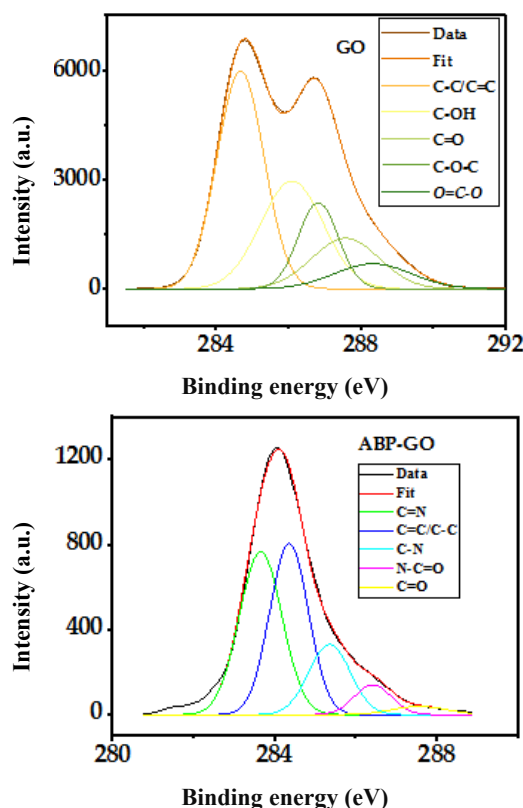
شکل ۲ وزن‌سنجی گرمایی (TGA) برای گرافن اکسید (A) و نمونه ABP-GO (B) و نمودار DTG برای هر دو نمونه در بازه دمایی صفر تا $500^\circ C$ (C)

عملکرد خازنی الکترودهای CPE را بهبود بخشیده‌اند. یکی از مهم‌ترین عامل‌های الکتروود بررسی سستیک انتقال بار در سرعت روبش متفاوت است. منحنی‌های CV از الکترودهای اصلاح شده عملکرد خازنی ایده‌آل را در سرعت روبش بالا نشان داد و شکل مستطیلی آن حفظ شد. با سرعت روبش، مقدار انحراف از مستطیل، به روشنی مشخص شد که می‌توان به مقاومت الکتروود و الکتروولت نسبت داد.



شکل ۴ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای به‌دست‌آمده برای GO-imi-(CH₂)₂NH₂-CPE و ABP-GO-CPE در مقایسه با CPE در سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول بافر

اندازه‌گیری ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (CV) برای در نظر گرفتن رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح‌شده در محیط [5 mM] Fe³⁺/Fe²⁺ در الکتروولت حامل KCl ۰/۱ مولار انجام شد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، یک جفت پیک اکسایش-کاهش برای CPE پدیدار شده است. با اصلاح



شکل ۳ طیف‌های XPS و واهم‌آمیخت آن‌ها برای گرافین اکسید خالص و نمونه ABP-GO

بررسی الکتروشیمیایی

نمودار ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (CV) در یک الکتروولت حامل برای دو الکتروود GO-imi-(CH₂)₂NH₂-CPE و ABP-GO-CPE در مقایسه با CPE^۱ در شکل ۴ نشان داده شده است. هیچ پیک اکسایش-کاهش در طی چرخه‌ها در گستره پتانسیل اعمال‌شده، ثبت نشده است (۱/۵ تا -۱/۵ ولت). نمودار CV الکتروود اولیه و اصلاح‌شده با شکل‌های دگرگون‌شده، نشان‌دهنده توانایی اصلاح سطح خمیر کربن است. افزون‌براین، الکترودهای اصلاح‌شده عملکرد خازنی ایده‌آل را نشان می‌دهند. به بیان دیگر، GO-imi-(CH₂)₂NH₂ و ABP-GO-CPE

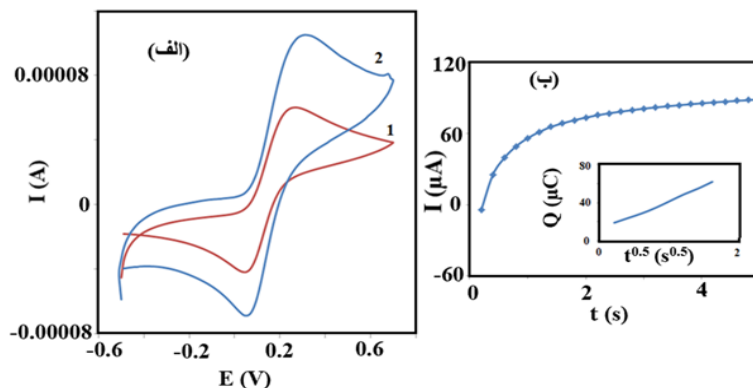
1. Carbon paste electrode (CPE)

تهیه و تشخیص ساختار گرافن اکسید عامل دار شده با ۶-آمینو ...

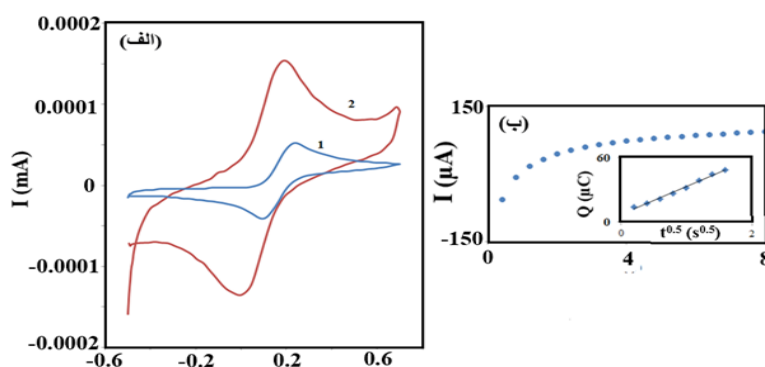
$$Q(t) = \frac{2nFACD^{0.5}t^{0.5}}{\pi^{0.5}} + Q_{dl} + Q_{ads} \quad (1)$$

همان طور که در داخل شکل ۵-ب نشان داده شده است، شیب به دست آمده از نمودار $Q-t^{1/2}$ برای CPE (1) و GO-imi- $(CH_2)_2NH_2$ (2) به ترتیب ۰/۱۲ و ۰/۳۴ به دست آمد. این شیب برای ABP-GO-CPE و CPE به ترتیب ۰/۳۵ و ۰/۱۲ است (شکل ۶). در مقایسه با الکترواد CPE، الکترواد GO-imi- $(CH_2)_2NH_2$ /CPE و نیز ABP-GO-CPE سطح موثر بیشتری را به دلیل داشتن مکان فعال الکتروشیمیایی نشان می دهند.

الکترواد با گرافن عامل دار شده، هر دو جریان پیک کاتدی و آندی به علت رسانایی الکتریکی بسیار GO-imi- $(CH_2)_2NH_2$ و ۶-آمینو-۲،۳-پی پیریدین افزایش یافته اند. این نشان می دهد که ترکیبی از GO-imi- $(CH_2)_2NH_2$ با تسهیل انتقال الکترون، فعالیت زوج اکسایش-کاهش را در سطح الکترواد تقویت می کند. از فن کرو نوکولومتری مبتنی بر Fe^{+3}/Fe^{+2} استفاده شد تا سطح الکتروشیمیایی فعال (A) با توجه به معادله آنسون به دست آید. بار لایه دو گانه الکتریکی و بار فارادیک به ترتیب با Q_{ads} و Q_{dl} نشان داده شده اند و عامل های n ، c ، D و F به ترتیب، به تعداد الکترون رد و بدل شده، غلظت گونه، ضریب انتشار $K_3[Fe(CN)_6]$ در $(7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$ و $[0.1 \text{ M}]$ KCl ثابت فارادی (96485 C mol^{-1}) نسبت داده می شوند.



شکل ۵ نمودارهای ولت آمپرسنجی چرخه ای CPE (1) و GO-imi- $(CH_2)_2-NH_2$ (2) (الف) و نمودار I-t نمونه اصلاح شده GO-imi- $(CH_2)_2-NH_2$ -CPE در $[K_3[Fe(CN)_6] 0.1005 \text{ مولار}]$ (ب) نمودار داخل شکل ب: نمودار $Q-t^{0.5}(s^{0.5})$ نمونه GO-imi $(CH_2)_2-NH_2$ -CPE در $[K_3[Fe(CN)_3] 0.1005 \text{ مولار}]$



شکل ۶ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (1) CPE و (2) ABP-GO-CPE (الف) و نمودار I-t نمونه ABP-GO-CPE اصلاح‌شده در $0.1 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ مولار (ب) (نمودار داخل: نمودار $Q-t^{0.5} (\text{s}^{0.5})$ در $0.1 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ مولار)

انتقال الکترون برای CP- $\text{GO-imi}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ و ABP-GO-CP به $236/21$ و $258/49$ به دست آمد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد فیلم $\text{GO-imi}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ -CPE و ABP-GO-CPE یک بستر مناسب برای انتقال الکترون بین الکترولیت و الکتروده فراهم می‌کند.

در حضور بافر اسات (pH برابر با ۵٫۰)، عملکرد الکتروشیمیایی 0.1 M و 200 نانومولار سرب (II) در CPE، $\text{GO-imi}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ /CPE و ABP-GO-CPE با روش‌های CV و ولت‌آمپرسنجی عاری‌سازی آندی تپی تفاضلی (DPASV^۳) بررسی شد. در نمودار CV (برای 0.1 M مولار) و DPASV (برای 200 نانومولار پس از فرایند رسوب)، پیک نواری به صورت جزئی برای CPE خالص پدیدار شد، در حالی که جریان پیک بالاتر برای $\text{GO-imi}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ و ABP-GO-CPE مشاهده شد. نشانک‌های تقویت‌شده از $\text{GO-imi}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ /CPE و ABP-GO-CPE نه تنها انتقال الکترونی آسان با رسانایی بسیار از مولکول‌های $\text{GO-imi}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ را تایید

سینتیک الکتروده و مقاومت الکترونی چندسازه $\text{GO-imi}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ -CPE و ABP-GO-CPE با روش طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS^۱) بررسی شد. برپایه نمودارهای نایکویست الکترودها در $0.1 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ مولار که قطر نیم دایره نشان‌دهنده مقاومت در برابر انتقال بار (R_{ct}) است، با قراردادن $\text{GO-imi}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ بر ABP-GO-CPE، این قطر به‌طور آشکار کوچک‌تر شد که به معنی کاهش مقاومت انتقال بار است. برپایه اندازه‌گیری EIS، ثابت سرعت انتقال الکترون (k_{ct}) پیش‌بینی شده برای $\text{GO-imi}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ -CPE با معادله ۲ به دست می‌آید. در معادله ذکر شده "CPE" و " R_{ct} " به ترتیب عنصر فاز ثابت^۲ و مقاومت انتقال بار را توصیف می‌کنند.

$$k_{ct} = 1/2(R_{ct})(CPE) \quad (2)$$

با نرم‌افزار Z-View مقدار CPE و R_{ct} برای $\text{GO-imi}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ -CP به ترتیب برابر با $2.16 \mu\text{Fs}^{-1}$ و 98.0Ω و برای ABP-GO-CPE برابر با $2.85 \mu\text{Fs}^{-1}$ و 82.0Ω محاسبه شد. بنابراین، برپایه معادله ۲، مقدار ثابت

1. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

2. Constant phase element

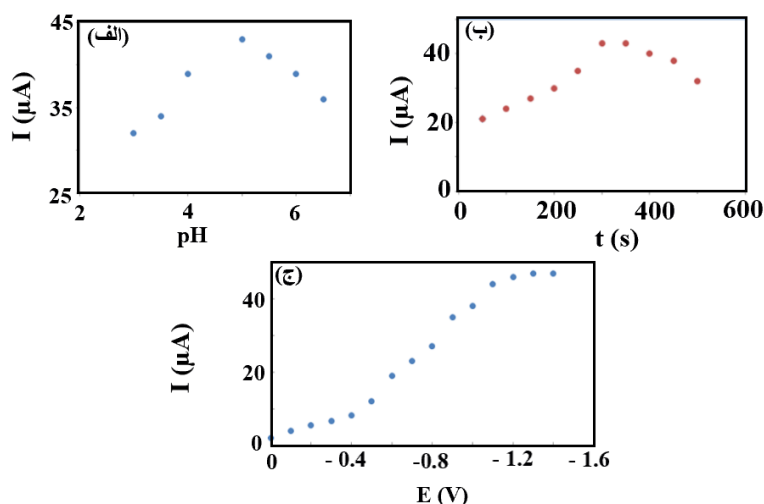
3. Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV)

می‌کنند، بلکه گروه‌های -NH_2 در $\text{GO-imi-(CH}_2\text{)}_2\text{NH}_2$ و نیز مولکول‌های ۶-آمینو-۲،۲'-بی‌پیریدین در ABP-GO-CPE به سادگی می‌تواند با سرب (II) پیوند تشکیل دهد و منجر به افزایش تجمع سرب در سطح الکتروود در طی فرایند رسوب شود.

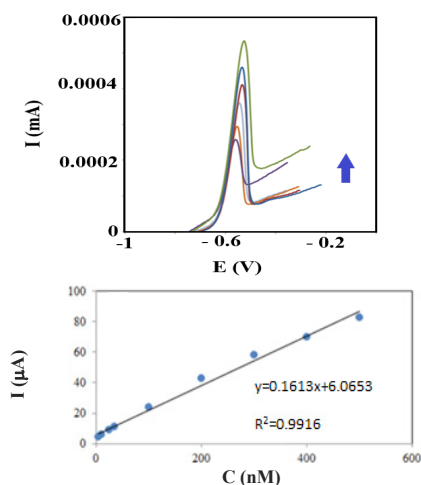
برپایه نمودار ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای یون‌های سرب در محلول بافر استات، جریان پیک اکسایش در سطح الکتروود اصلاح‌شده $\text{GO-imi-(CH}_2\text{)}_2\text{NH}_2 / \text{CPE}$ بیشتر بود که نشان می‌دهد الکتروود سطح فعال بیشتری برای واکنش سرب دارد. برای بررسی رفتار الکتروشیمی غلظت‌های پایین سرب، روش DPASV به‌کاربرده شد.

برای تعیین سرب (II) به کمک حسگر الکتروشیمیایی در محلول $300/0$ نانومولار ابتدا با اعمال پتانسیل $1/1 \text{ V}$ یون‌های سرب در سطح الکتروود رسوب داده شد (300 ثانیه) و سپس با روش پالس ولت‌آمپرسنجی، اکسایش آن‌ها بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود، با افزایش تدریجی pH محلول، جریان افزایش می‌یابد تا زمانی که بیشترین جریان در pH برابر با $5/0$ مشاهده می‌شود. فرض بر این است که در شرایط اسیدی و بازی مزاحمت یون‌های H^+ می‌تواند جریان گونه موردنظر را کاهش دهد [۲۰، ۷۱ و ۷۳].

در حالی که گاهی جریان پیک ممکن است از تشکیل مشتق‌های Pb(OH)_x به‌وجود آید. برپایه مشاهده‌های آزمایشی، pH برابر با ۵ بهینه‌شده برای آزمون‌های الکتروشیمیایی با پتانسیل $1/1$ -ولت مورد استفاده قرار داده شد. با پتانسیل $1/1$ -ولت، روش رسوب‌گذاری در بازه زمانی ۵۰ تا ۵۰۰ ثانیه در بافر استات (pH برابر با ۵) انجام شد. همان‌طور که در شکل ۷-ب مشاهده می‌شود، از آغاز فرایند جریان پیک پیش از رسیدن به 100 ثانیه به‌آرامی بالا می‌رود و سپس به سرعت افزایش می‌یابد تا به بالاترین نقطه در 300 ثانیه برسد. افزون‌براین، به دلیل اهمیت زیاد پتانسیل ترسیب مناسب برای اندازه‌گیری‌ها، جریان پیک در پتانسیل‌های ترسیب متفاوت در شکل ۷-ج در زمان ایده‌آل (300 ثانیه) و پتانسیل ($1/6$ - تا 0) ولت ثبت شد. برپایه نمودار I-V نشان داده شده در شکل ۷-ج جریان در گستره ($1/6$ - تا 0) ولت روند صعودی را طی می‌کند و به سرعت افزایش می‌یابد تا پتانسیل به اندازه $1/1$ -ولت برسد. اگرچه با افزایش پتانسیل جریان پیک در پتانسیل $1/3$ -ولت مشاهده می‌شود به‌منظور محدودکردن تولید H_2 و همچنین، محدودکردن رسوب‌گذاری یون‌های فلزی پتانسیل $1/1$ -ولت بهتر خواهد بود و به‌عنوان پتانسیل کارآمدتر تعیین می‌شود.



شکل ۷ تاثیر pH زمان ترسیب (الف)، پتانسیل ترسیب (ب) و پاسخ DPASV ماده $\text{-NH}_2/\text{CPE GO-imi-(CH}_2)_2$ در بافر استات (pH = ۵) حاوی Pb^{2+} ۳۰۰ نانومولار (ج)

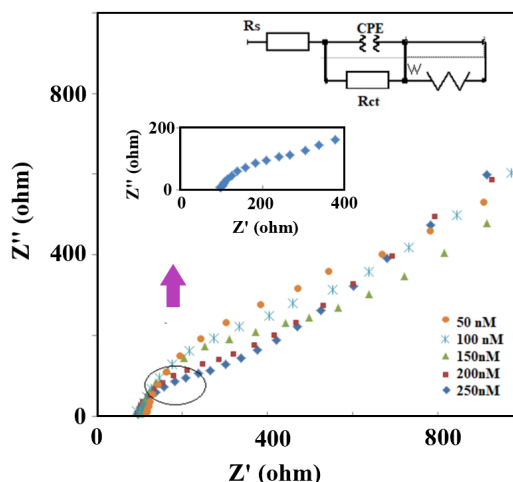


شکل ۸ پاسخ DPASV ماده $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{-NH}_2/\text{CPE}$ با غلظت‌های متفاوت از Pb(II) در بافر استات (pH = ۵) (الف) و نمودار واسنجی خطی مربوط به جریان‌های پیک برای سرب (II) (ب)

روش DPASV ارتباط جریان پیک و غلظت سرب (II) برای نمونه $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$ بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۸-الف نشان داده شده است پیک‌های به‌طور کامل مشخص Pb^{2+} در پتانسیل -0.58V پدیدار می‌شوند. افزون‌براین، در غلظت‌های متفاوت از Pb^{2+} (۵ تا 300 نانومولار) یک رابطه خطی بین غلظت با جریان پیک وجود دارد. در مورد تشخیص Pb^{2+} با نسبت نشانک به نوفه (S/N) برابر با ۳، مقدار LOD برابر با 0.3 میلی‌مولار تخمین زده می‌شود و نمودار واسنجی مربوط، به‌صورت خط مستقیم با ضریب تعیین 0.9916 به‌دست آمد (شکل ۸-ب). با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده، حد تشخیص در حسگر ذکر شده با مواد سنجش‌شده پیشین گزارش شده، قابل مقایسه است.

شکل ۹ نمودارهای نایکویست الکترو- $(\text{CH}_2)_2\text{-GO-imi-NH}_2/\text{CPE}$ را که در پتانسیل پیک ثبت شده است به عنوان دی-سی-افست^۱ مربوط به چندین غلظت از Pb^{2+} نشان داده شده است. مدار معادل متناسب با نمودار نایکویست در حضور Pb(II) در شکل ۹ ارایه شده است. در مدار معادل، خازن (C) برای دستیابی به یک رهنبدی شبیه سازی شده معقول، لازم است که با یک عنصر فاز ثابت (CPE) جایگزین شود. در مدار معادل الکتریکی، مقاومت انتقال بار (R_{ct})، عنصر فاز ثابت (CPE_{dl}) و مقاومت محلول (R_s) برای در نظر گرفتن عامل های مرتبط ارایه شده است. افزون بر این، فرایند انتشار توسط واربراک به عنوان عنصر الکتریکی توصیف شده است. برپایه شکل ۹ افزایش غلظت Pb^{2+} قطر نیم دایره را کاهش می دهد.

شکل ۹ نمودارهای نایکویست الکترو- $(\text{CH}_2)_2\text{-GO-imi-NH}_2/\text{CPE}$ را که در پتانسیل پیک ثبت شده است به عنوان دی-سی-افست^۱ مربوط به چندین غلظت از Pb^{2+} نشان داده شده است. مدار معادل متناسب با نمودار نایکویست در حضور Pb(II) در شکل ۹ ارایه شده است. در مدار معادل، خازن (C) برای دستیابی به یک رهنبدی شبیه سازی شده معقول، لازم است که با یک عنصر فاز ثابت (CPE) جایگزین شود. در مدار معادل الکتریکی، مقاومت انتقال بار (R_{ct})، عنصر فاز ثابت (CPE_{dl}) و مقاومت محلول (R_s) برای در نظر گرفتن عامل های مرتبط ارایه شده است. افزون بر این، فرایند انتشار توسط واربراک به عنوان عنصر الکتریکی توصیف شده است. برپایه شکل ۹ افزایش غلظت Pb^{2+} قطر نیم دایره را کاهش می دهد.



شکل ۹ نمودار نایکویست $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{-NH}_2/\text{CPE}$ با غلظت های متفاوت از Pb(II) در بافر استات ($\text{pH} = 5$)

جدول ۱ نتیجه های تعیین سرب (II) در نمونه های گیاهی برای ۳ اندازه گیری متوالی

نمونه	Pb(II) افزوده شده (نانومولار)	Pb(II) یافت شده (نانومولار)	درصد بازیابی
۱	۱۰۰	۱۰۲	۱۰۲
۲	۱۵۰	۱۴۷	۹۸
۳	۲۰۰	۱۹۱	۹۵

نتیجه گیری

در این کار با توجه به ویژگی های بی همتای گرافن اکسید، سعی در تهیه و معرفی عاملی برای اصلاح سطح گرافن اکسید بود. در این کار، سطح گرافن اکسید با مولکول های ۶-آمینو-۲،۲-بی پیریدین به صورت کوالانسی عامل دار شد. مقایسه تغییر درصد اتمها در ABP-GO نسبت به گرافن اکسید خالص، تصاویر SEM و TEM تغییر شکل ساختار و ریخت را در اثر حضور مولکول های جدید

برپایه آزمون تداخل سنجی، غلظت ۴۰ برابری یون های فلزی به بافر استات با غلظت ۳۰۰ نانومولار از Pb^{2+} برای ارزیابی توانایی ضد تداخل $\text{GO-imi-(CH}_2)_2\text{-NH}_2/\text{CPE}$ وارد شد. نتیجه ها نشان می دهد ارایه تغییرات خطی حدود

پیوند بین گروه NH_2^- و سرب (II) را مهیا ساخت و با قابلیت استفاده دوباره و تکرارپذیری خوب (۵ بار و در حدود ۹۰ درصد) را به ترتیب فراهم کرد. الکترودهای اصلاح شده پس از هر مرتبه اندازه‌گیری به انجام مراحل پاک‌سازی الکتروود مانند پوشش‌های پتانسیلی و یا استفاده از محلول‌های ویژه و به‌طور کلی انجام مراحل وقت‌گیر نیاز ندارد و همین موضوع موجب می‌شود که زمان یک آزمون تا حد زیادی کاهش یابد. این الکتروود نیازی به آماده‌سازی اولیه ندارد و هر بار پس از تهیه می‌تواند به‌طور آنی استفاده شود. از ویژگی‌های این الکتروود می‌توان به سادگی فرایند تهیه آن، هزینه پایین ساخت، سطح قابل تجدید، پایداری زیاد و سمیت کم مواد مورد نیاز در ساخت اشاره کرد. این روش، مسیر خوبی را برای توسعه گرافن‌های عامل‌دار شده در بسیاری از کاربردها هموار خواهد کرد.

نشان دادند. تهیه این ماده جدید به دلیل حضور ناجوراتم‌ها و ساختار اصلاح‌شده، به احتمال زیاد عملکرد خوبی در فرایندهای الکتروشیمیایی و جذب و نیز به‌کارگیری در کاتالیست‌ها، و حسگرها خواهد داشت. الکتروود خمیر کربن اصلاح‌شده با دو ترکیب ABP-GO و GO-imi- برای اندازه‌گیری سرب به‌کار گرفته شد. بررسی الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح‌شده با روش‌های طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS)، ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (CV) و ولت‌آمپرسنجی عاری سازی آندی پالس تفاضلی (DPASV) انجام شد.

مساحت سطحی زیاد و توانایی جذب سرب با رسانایی مناسب الکتروود اصلاح‌شده حاکی از عملکرد مناسب حسگر pb(II) با حد تشخیص ۳ نانومولار بود. این الکتروود به‌آسانی

مراجع

1. Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A.B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K.C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K.S.; Chem. Rev. 112, 6156–6214, 2012.
2. Ahirrao, D.J.; Mohanapriya, K.; Jha, N.; Mater. Res. Bull. 108, 73–82, 2018.
3. Chen, D.; Feng, H.; Li, J.; Chem. Rev. 112, 6027–6053, 2012.
4. Yu, W.; Sisi, L.; Haiyan, Y.; Jie, L.; RSC Adv. 2020, 10, 15328–15345, 2007.
5. Yu, W.; Sisi, L.; Haiyan, Y.; Jie, L.; RSC Adv. 10, 15328–15345, 2020.
6. Rabchinskii, M.K.; Ryzhkov, S.A.; Kirilenko, D.A.; Ulin, N.V.; Baidakova, M. V.; Shnitov, V. V.; Pavlov, S.I.; Chumakov, R.G.; Stolyarova, D.Y.; Besedina, N.A.; Sci. Rep. 10, 1–12, 2020.
7. Huang, X.-M.; Liu, L.-Z.; Zhou, S.; Zhao, J.-J. P.; Front. Phys. 15, 1–70, 2020.
8. Marlinda, A.R.; Yusoff, N.; Sagadevan, S.; Johan, M.R.; Int. Hydrogen Energy. 45, 11976–11994, 2020.
9. Tewatia, K.; Sharma, A.; Sharma, M.; Kumar, A.; Mater. Today Proc. 44, 3933–3938, 2021.
10. Radsar, T.; Khalesi, H.; Ghods, V.; Opt. Quantum Electron. 53, 1–38, 2021.
11. Lingamdinne, L.P.; Lee, S.; Choi, J.-S.; Lebaka, V.R.; Durbaka, V.R.P.; Koduru, J.R.; Hazard. Mater. 402, 123882, 2021.
12. Hamilton, C.E.; Lomeda, J.R.; Sun, Z.; Tour, J.M.; Barron, A.R.; Nano Lett. 9, 3460–3462, 2009.
13. Bourlinos, A.B.; Georgakilas, V.; Zboril, R.; Steriotis, T.A.; Stubos, A.K.; small, 5, 1841–1845, 2009.
14. Lu, B.-Y.; Zhu, G.-Y.; Yu, C.-H.; Chen, G.-Y.; Zhang, C.-L.; Zeng, X.; Chen, Q.-M.; Peng, Q.; Nano Res. 14, 185–190, 2021.
15. Ghouri, Z.K.; Elsaid, K.; Badreldin, A.; Nasef, M.M.; Jusoh, N.W.C.; Abdel-Wahab, A.; Mol. Catal. 516, 111960, 2021.
16. Song, H.; Wang, Z.; Yang, J.; Jia, X.; Zhang, Z.; Chem. Eng. J. 324, 51–62, 2017.
17. Ajdari, F.B.; Kowsari, E.; Ehsani, A.; Schorowski, M.; Ameri, T.; Electrochim. Acta. 292, 789–804, 2018.
18. Boorboor Ajdari, F.; Kowsari, E.; Ehsani, A.; Chepyga, L.; Schirowski, M.; Jäger, S.;

- Kasian, O.; Hauke, F.; Ameri, T.; Appl. Surf. Sci. 459, 874-883, 2018.
19. Ajdari, F.B.; Kowsari, E.; Ehsani, A.; Solid State Chem. 265, 155-166, 2018.
 20. Ehsani, A.; Kowsari, E.; Ajdari, F.B.; Safari, R.; Shiri, H.M.; Colloid Interface Sci. 497, 258-265, 2017.
 21. Azarifar, D.; Khaleghi-Abbasabadi, M.; Res. Chem. Intermed. 45, 199-222, 2019.
 22. Hanoon, H.D.; Kowsari, E.; Abdouss, M.; Ghasemi, M.H.; Zandi, H.; Res. Chem. Intermed. 43, 4023-4041, 2017.
 23. Ehsani, A.; Mohammad Shiri, H.; Kowsari, E.; Safari, R.; Torabian, J.; Kazemi, S.; Colloid Interface Sci. 478, 181-187, 2016.
 24. Beydaghi, H.; Javanbakht, M.; Kowsari, E.; Polymer (Guildf) 87, 26-37, 2016.
 25. Mombeshora, E.T.; Nyamori, V.O.; Mater. Sci. Mater. Electron. 28, 18715-18734, 2017.
 26. Khaleghi Abbasabadi, M.; Khodabakhshi, S.; Esmaili Zand, H.R.; Rashidi, A.; Gholami, P.; Sherafati, Z.; Res. Chem. Intermed. 46 (10), 4447-4463, 2020.
 27. Zeng, X.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Hu, H.; Wu, X.; Long, Z.; Hou, X.; Microchem. J. 134, 140-145, 2017.
 28. Javid Parvar, A.A.; Naderi, R.; Ramezanzadeh, B.; Corr. Sci. 165, 108379, 2020.
 29. Javidparvar, A.A.; Naderi, R.; Ramezanzadeh, B.; Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 602, 125061, 2020.
 30. Imani, R.; Emami, S.H.; Faghihi, S.; Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 6328-6339, 2015.
 31. Boorboor Ajdari, F.; Kowsari, E.; Ehsani, A.; Colloid Interface Sci. 509, 189-194, 2018.
 32. Ehsani, A.; Kowsari, E.; Boorboor Ajdari, F.; Safari, R.; Mohammad Shiri, H.; Colloid Interface Sci. 505, 1158-1164, 2017.
 33. Beryani, A.; Moghaddam, M.R.A.; Tosco, T.; Bianco, C.; Hosseini, S.M.; Kowsari, E.; Sethi, R.; Sci. Total Environ. 698, 134224, 2020.
 34. Zhu, Q.; Bao, X.; Yu, J.; Yang, R.; Dong, L.; Org. Electron. 27, 143-150, 2015.
 35. Torrisi, L.; Silipigni, L.; Cutroneo, M.; Torrisi, A.; Vacuum 173, 109175, 2020.
 36. Azman, N.H.N.; Mamat, M.S.; Lim, H.N.; Sulaiman, Y.; Mater. Sci. Mater. Electron. 29, 6916-6923, 2018.
 37. Yan, J.; Huang, Y.; Zhou, S.; Han, X.; Liu, P.; Mater. Sci. Mater. Electron. 30, 5273-5283, 2019.
 38. Lai, X.; Guo, R.; Lan, J.; Geng, L.; Lin, S.; Jiang, S.; Zhang, Y.; Xiao, H.; Xiang, C.F.; Mater. Sci. Mater. Electron. 30, 1984-1992, 2019.
 39. Chang, Y.; Xia, S.; Han, G.; Zhou, H.; Fu, D.; Song, H.; Xiao, Y.; Zhang, Y. F.; Mater. Sci. Mater. Electron. 30, 7216-7225, 2019.
 40. Pozveh, A.A.; Kowsari, E.; Hashemi, M.M.; Mirjafari, Z.; Res. Chem. Intermed. 46, 1329-1351, 2020.
 41. Mahyari, M.; Nasrollah Gavgani, J.; Res. Chem. Intermed. 44, 3641-3657, 2018.
 42. Hanoon, H.D.; Kowsari, E.; Abdouss, M.; Zandi, H.; Ghasemi, M.H.; Res. Chem. Intermed. 43, 1751-1766, 2017.

بررسی ویژگی‌های گرمافیزیکی و شارش‌شناسی نانوذره‌های هیبریدی اکسیدهای فلزی آهن - نقره- مس بر پایه ساختار کربنی نقاط کوانتومی برای استفاده در سامانه‌های انتقال گرما در الگوی جریان آشفته

حمید موسوی^۱، سیدمصطفی طباطبائی‌قمشه^{۲*}، علیمراد رشیدی^۳ و معصومه میرزائی^۴

۱. دانشجوی دکترا گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.


۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

۳. استاد مهندسی شیمی، پژوهشکده نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۴. دانشیار گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۰ بازنگری: مرداد ۱۴۰۰ پذیرش: شهریور ۱۴۰۰

 10.30495/JACR.2022.694116

 20.1001.1.17359937.1401.16.2.3.7

چکیده

در این پژوهش، نانوهیبریدهای آهن-نقاط کوانتوم کربنی، نقره-نقاط کوانتوم کربنی و مس-نقاط کوانتوم کربنی با روش شیمیایی تر تهیه شدند. نمونه‌های تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) شناسایی شدند. همچنین، آزمون‌های پایداری پراکندگی نور پویا (DLS) و زتا (Zeta) نیز انجام شد. پس از تهیه نقاط کوانتوم کربنی (CQDs)، این مواد با آهن، نقره و مس هیبرید و در سیال پایه (آب) به‌طور یکنواخت با دستگاه فراصوت (کاوندی) پراکنده شدند. همچنین، گران‌روی و چگالی به‌صورت تابعی از غلظت نانوذره‌ها و دما بررسی شدند. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده، تغییرهای چگالی و گران‌روی در غلظت‌های پایین نانوذره‌ها، قابل چشم‌پوشی بود. ضریب رسانندگی گرمایی (k) و ضریب انتقال گرما جابه‌جایی (h) اندازه‌گیری شد تا بهبود انتقال گرما با نانوذره‌های تهیه‌شده ارزیابی شود. غلظت‌های تهی‌شده از این نانوذره‌ها به ترتیب ۰/۵، ۱/۰ و ۰/۵ درصد وزنی بودند. بیشترین بهبود در ضریب رسانندگی گرمایی ۲۵ درصد در غلظت ۰/۵ درصد وزنی در دمای ۴۵ °C برای نانوذره‌های هیبرید شده مس-نقاط کوانتوم کربنی گزارش شد. همچنین، بیشترین بهبود در ضریب انتقال گرما جابه‌جایی در عدد رینولدز ۱۵۵۲۹ برای نانوذره‌های نقره-نقاط کوانتوم کربنی ۲۹ درصد بود.

واژه‌های کلیدی: نانوسیال‌های پایه نقاط کوانتوم کربنی، ضریب رسانندگی گرمایی، ضریب انتقال گرما جابه‌جایی، نانوذره‌های

هیبریدی

مقدمه

نانوذره‌ها در یک مایع برای مدت طولانی نیستند. روش شیمیایی مانند استفاده از ماده سطح‌فعال یا عامل‌دارشدن سطح نانوذره‌ها با واکنش شیمیایی همراه است. مطالعه‌های زیادی برای ارزیابی ویژگی‌های انتقال گرما جابه‌جایی نانوسیال‌ها انجام شده است. در پژوهشی [۱۳، ۱۶ و ۲۱] در مورد انتقال گرما نانوصفحه گرافن اکسید، با افزایش غلظت نانوذره‌ها، رسانندگی گرمایی از ۱۵ درصد به ۲۵ درصد افزایش داشته است. پژوهش‌های زیادی نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی پراکنده موجب افزایش رسانندگی گرمایی آب و مواد نانو بر پایه اتیلن گلیکول می‌شوند [۱۷، ۱۹ و ۲۰]. پاتل و همکاران [۱۴ و ۲۳] برای بهبود خواص انتقال گرما، بر پراکندگی نانوذره‌های فلزی و اکسید فلزی در مایع‌های پایه متمرکز شده‌اند. احسان‌الله و دیگران [۱۵ و ۲۴] ضریب رسانندگی و ضریب انتقال گرما جابه‌جایی را با استفاده از نقاط کوانتوم کربنی بررسی کردند که بهبود ۷/۵ و ۱۶/۲ درصدی به ترتیب برای رسانندگی گرمایی و ضریب انتقال گرما جابه‌جایی در غلظت ۲۰۰ ppm در مقایسه با مایع پایه را گزارش کردند. با توجه به پژوهش‌های به عمل آمده، هیچ گزارش موفقیتی برای حل مشکل اصلی تولید نانوسیال در مقیاس صنعتی یافت نشده است [۲۵ تا ۲۷]. از آنجا که فرایند تولید نانوذره‌ها به‌طور معمول فرایند زمان‌بر و پرهزینه‌ای است، بنابراین، تولید نانوسیال‌ها در مقیاس صنعتی اقتصادی نیستند. با این حال، هیچ‌کس نمی‌تواند منافع بزرگی که نانوسیال‌ها در صنایع به همراه دارد را انکار کند.

در این پژوهش، نانوچندسازه فلزی-نقاط کوانتوم کربنی (CQDs) با یک روش شیمیایی ساده تهیه شدند. یکی از دلایل مهم استفاده از این نانوهیبریدها، ویژگی‌های انتقال گرما هر دو نانوذره فلزی و نقاط کوانتوم کربنی با هم هستند. در این راستا، رسانندگی گرمایی، انتقال گرما

نانوسیال‌ها به‌عنوان نوع جدیدی از سیال‌ها بشمار می‌آیند که متشکل از ذره‌های جامد با اندازه نانو بوده و در یک مایع پایه مانند آب، اتیلن گلیکول و روغن پخش و معلق هستند [۱ و ۲]. نانوسیال‌ها به‌دلیل ویژگی‌های گرمایی برتر نسبت به مایع‌های معمولی برای بسیاری از کاربردهای بالقوه، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۳ تا ۵]. در مقایسه با ذره‌ها با اندازه میلی‌متر یا حتی میکرومتر، نانوذره‌ها دارای چندین مزیت مانند پایداری طولانی مدت، رسانندگی گرمایی بالاتر، افت فشار کمتر و میزان خوردگی کمتر هستند [۶ و ۷]. در این راستا، یک پیشرفت سریع در حوزه نانوسیال‌ها از جنبه‌های متفاوت اتفاق افتاده است. پژوهشگران به‌طور عمده بر ویژگی‌های انتقال گرما این سیال‌ها متمرکز شده‌اند. با این حال، ساخت یک نانوسیال پایدار یکی از مشکل‌های همیشگی بوده که توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۸]. نانوذره‌های فلزی و اکسیدهای آن‌ها از رسانندگی گرمایی بالایی برخوردار هستند، بنابراین، استفاده از نانوسیال‌های مبتنی بر فلز توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است. در میان انواع نانوذره‌های فلزی و اکسیدهای آن‌ها، مس (Cu) و نقره (Ag) از رسانندگی گرمایی بالایی برخوردار هستند. از طرف دیگر، نانوکربن‌هایی مانند گرافن رسانندگی گرمایی بالایی را نشان می‌دهند [۹ و ۱۰]. بنابراین، استفاده از گرافن‌ها به‌عنوان یک نانوساختار دو بعدی برای تولید نانوسیال‌ها بسیار جالب است. با این حال، ساختن یک نانوسیال پایدار با ویژگی‌های برجسته گرمایی-فیزیکی مانعی بزرگ برای به‌کارگیری نانوسیال‌ها در سامانه‌های انتقال گرما معمولی هستند. بنابراین، پژوهشگران از روش‌های مکانیکی و شیمیایی برای ساخت نانوسیال با پایداری مناسب استفاده کرده‌اند [۱۱ و ۱۲]. روش‌های مکانیکی شامل استفاده از مخلوط‌کن مکانیکی یا دستگاه فراصوت است. با این حال، روش‌های مکانیکی به‌تنهایی قادر به پراکنده کردن

نانوذره‌های جامد تهیه‌شده با صافی جدا و شسته شد تا pH محلول زیر صافی خنثی شود. ماده سیاه به‌دست‌آمده در کوره خلأ در مدت ۸ ساعت در دمای 80°C خشک شد.

تهیه نقره-نقاط کوانتوم کربنی

برای تهیه نانوهیبرید نقره-نقاط کوانتوم کربنی، ۱۰ میلی‌لیتر محلول آبی نقره نیترات (0.1001 میلی‌لیتر) به ۱۰۰ میلی‌لیتر CQDs (0.1001 مولار) افزوده شد. سپس، مخلوط به‌دست‌آمده را به دمای جوش رسانده و ۱ میلی‌لیتر محلول KOH به آن افزوده شد. مخلوط به رنگ زرد تغییر رنگ داد که نشان‌دهنده تشکیل نانوذره‌های نقره بود. پس از ۳۰ دقیقه، محلول به‌طور طبیعی در دمای 25°C سرد شد. محلول زرد رنگ سردشده با یک تبخیرکننده چرخان تحت خلأ تبخیر و خشک شد [۳۲].

تهیه مس-نقاط کوانتوم کربنی

برای تهیه نانوجندسازه CuO-CQDs، 0.3 گرم مس سولفات به 30 میلی‌لیتر آب یون‌زدوده افزوده و هم‌زده شد تا یک محلول همگن به‌دست‌آید. سپس، 30 میلی‌لیتر (۲ میلی‌گرم بر لیتر) محلول CQDs به سولفات مس افزوده شد. در ادامه 2 گرم تارتاریک اسید و 2 گرم سدیم هیدروکسید به محلول افزوده و به مدت 30 دقیقه در دستگاه فراصوت گذاشته شد. سپس، 0.5 میلی‌لیتر فرمالدئید به آرامی افزوده و محلول در دمای 60°C به مدت 1.5 ساعت گرمادهی شد. نانوذره‌های تهیه‌شده با آب و اتانول شسته و صاف شدند. نانوجندسازه به‌دست‌آمده در کوره خلأ با دمای 50°C در مدت ۸ ساعت خشک شد.

تهیه نانوسیال از نانوذره‌های تهیه‌شده

برای تهیه نانوسیال‌ها، مقادیر 0.1 ، 0.15 و 0.5 درصد وزنی از نانوذره‌های تهیه‌شده با آب یون‌زدوده مخلوط شد تا محلول همگن به‌دست‌آید. پس از آن، محلول به مدت 10 دقیقه با دستگاه فراصوت (کاوندی) همگن شد.

جابه‌جایی در الگوی جریان آشفته و شارش‌شناسی نانوسیال‌های ساخته‌شده به‌عنوان تابعی از غلظت نانوذره‌ها و دمای سیال بررسی شدند.

بخش تجربی

مواد

سیتریک اسید ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)، اوره ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)، آهن-کلرید دو و سه ظرفیتی ($\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$)، مس نیترات ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)، پتاس (KOH)، محلول آمونیاک (NH_4OH)، فرمالدهید (CH_2O)، نقره نیترات (AgNO_3) و آب یون‌زدوده، که همه مواد تهیه‌شده از شرکت مرک و فاقد ناخالصی بودند.

تهیه نقاط کربن کوانتومی

برای تهیه نانوذره‌های نقطه کوانتومی کربن، 6 گرم سیتریک اسید و 6 گرم اوره به 30 میلی‌لیتر آب یون‌زدوده افزوده و محلول هم‌زده شد تا یک محلول همگن به‌دست‌آید. سپس، محلول به یک دم‌فشار از جنس فولاد ضد زنگ با روکش تفلون منتقل شد. پس‌از آن، به درون کوره منتقل و 6 ساعت در دمای 200°C نگه داشته شد [۲۴].

تهیه آهن-نقاط کوانتوم کربنی

برای تهیه نانوجندسازه Fe_3O_4 -CQDs، در ابتدا 10 گرم $\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$ و 2.7 گرم $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ به 30 میلی‌لیتر آب یون‌زدوده افزوده و مخلوط 10 دقیقه هم‌زده شد. با حل شدن کامل در آب، 30 میلی‌لیتر از مخلوط CQDs (2 میلی‌گرم در میلی‌لیتر) به محلول به‌دست‌آمده افزوده و به مدت 5 دقیقه هم‌زده شد تا مخلوط همگنی به‌دست‌آید. سپس، 2 میلی‌لیتر محلول آمونیاک به آرامی به مخلوط افزوده شد. در این مرحله pH مخلوط در مقدار 9 تنظیم شد. افزودن آمونیاک، رنگ محلول را از قهوه‌ای به سیاه تبدیل کرد. برای حذف آمونیاک باقی‌مانده، محلول به مدت 1 ساعت در دمای 80°C گرم شد. پس از خنک کردن محلول،

آزمون‌های مشخصه‌یابی

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه فیلیپس مدل X'Pert MPD ساخت هلند به دست آمد. طیف‌های فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج Perkin-Elmer ثبت شد. تصاویرهای TEM با میکروسکوپ الکترونی عبوری EOL JEM-2010F و تصاویرهای SEM با میکروسکوپ الکترونی روبشی S-3700N ساخت هیتاچی ژاپن تهیه شدند. برای ارزیابی پایداری نانوسیال‌ها، پتانسیل زتا با دستگاه Malvern Instrument Inc اندازه‌گیری شد. ضریب رسانندگی گرمایی (k) با تجزیه‌گر ویژگی‌های گرمایی KD2 Pro ساخت شرکت Decagon devices آمریکا اندازه‌گیری شد.

سامانه آزمایشگاهی تعیین ضریب انتقال گرما جابه‌جایی (h) برای بررسی ضریب انتقال گرما جابه‌جایی، یک سامانه آزمایشگاهی به کار برده شد. شکل ۱ این سامانه را نشان می‌دهد. سامانه شامل یک بخش گرمایش، یک مبدل گرمایی (پوسته و لوله)، یک پمپ گریزانه (MullerHV-) گرمایی و ضریب انتقال گرما جابه‌جایی هستند.

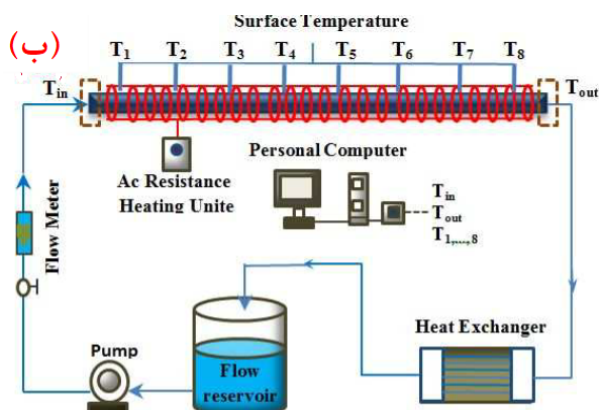
حمام گردشی Poly-Science و شش گرماجفت از نوع K (امگا) است. در بخش گرم سامانه آزمایشگاه‌هایی با فاصله ۱۰۰ میلی‌متر از یکدیگر نصب می‌شوند. بخش گرم آزمایش از یک لوله مسی به طول ۸۵۰ میلی‌متر و قطر داخلی ۷ میلی‌متر ساخته شده است. دبی جرمی با سامانه واپایش جریان می‌تواند در گستره ۱٫۵ تا ۹ لیتر در دقیقه واپایش شود. برای محاسبه ضریب انتقال گرما از معادله ۱، ۲ و ۳ استفاده شد.

$$h(x) = q'' / (T_s(x) - T_m(x)) \quad (1)$$

$$T_m(x) = T_{m,i} + (q'' \pi d l / m C_p) \quad (2)$$

$$q'' = m C_p (T_{in} - T_{out}) \quad (3)$$

که در آن‌ها h ، C_p ، d ، l ، m ، $T_m(x)$ ، $T_s(x)$ و q'' به ترتیب ظرفیت گرمایی، دبی جرمی سیال، قطر لوله، طول لوله، دمای دیواره، دمای میانگین سیال درون لوله، شدت جریان گرمایی و ضریب انتقال گرما جابه‌جایی هستند.



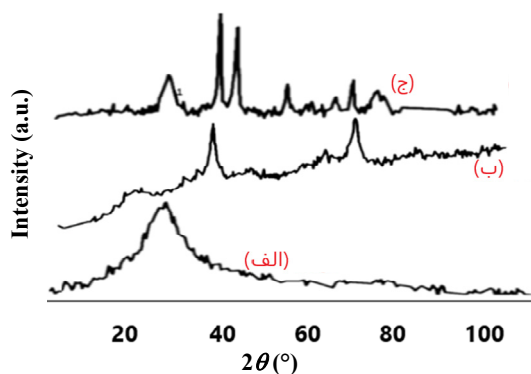
شکل ۱ سامانه آزمایشگاهی تعیین ضریب انتقال گرما جابه‌جایی (الف) و نمودار جریان مربوط (ب)

برای مشخص شدن ترکیب فاز و ساختار بلوری، نوارهای جذب کششی نانوذره‌های تهیه شده با طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه، بررسی شد. همچنین، پراش پرتو

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های ترکیبی نقاط کوانتوم کربنی و گروه‌های عامل

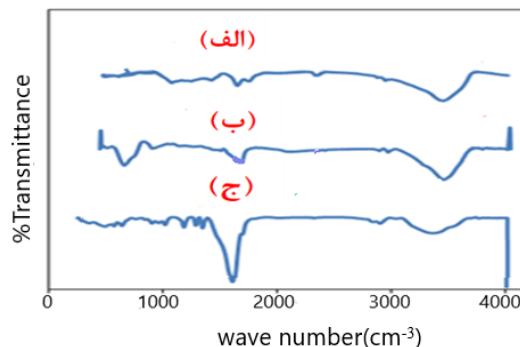
الگوی XRD نانوجندسازه CuO-CQDs است. پیک‌های 2θ ۲۹٫۶، ۳۶٫۵، ۴۲٫۴۴، ۶۱٫۵، ۶۵٫۲ و 68.6° تأییدکننده چندسازه حاوی نانوذره‌های مس اکسید هستند [۵۸]. افزون‌براین، یک پیک ضعیف در 2θ حدود 26° (۰۰۲) مربوط به ساختار کربنی CQD است [۵۶]. لازم به ذکر است که در الگوی XRD هر دو نانوجندسازه Fe₃O₄-CQD و CuO-CQD پیک دیگری وجود ندارد که بتوان نتیجه گرفت که نانوجندسازه دیگری به غیر از نانوذره‌های آهن اکسید و مس اکسید خالص و همچنین، نانوذره‌های CQDs تشکیل شده است.



شکل ۳ الگوهای XRD نانوذره‌های CQDs (الف)، Fe₃O₄-CQDs (ب) و CuO-CQDs (ج)

شکل ۴ تصویرهای SEM نمونه‌های CQDs و AgO-CQDs را نشان می‌دهد. ریخت نانوذره‌های تهیه‌شده در این تصویرها مشاهده می‌شود. این تصویرها به تقریب نیم‌بلوری بودن نانوذرات تهیه‌شده را نشان می‌دهد و اندازه آن‌ها حدود ۵ تا ۱۵ نانومتر برای CQDs و ۵۰ تا ۷۰ نانومتر برای AgO-CQDs است.

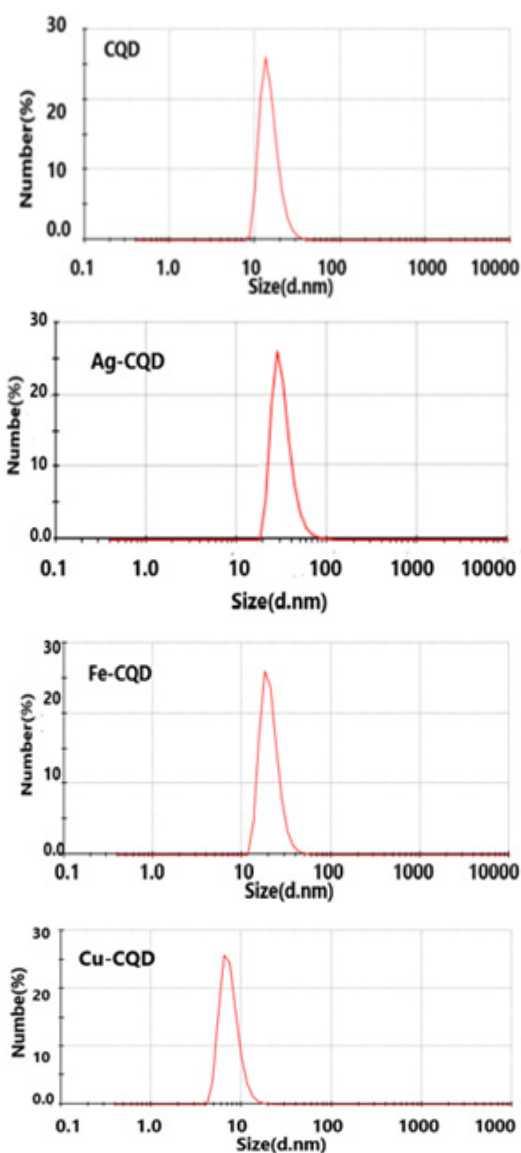
ایکس (XRD) برای بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها به کار گرفته شد. شکل ۲ طیف‌های FTIR این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. در این طیف‌ها پیک 3434 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H، پیک 1732 cm^{-1} مربوط به کشش گروه‌های C=O (کشش O گروه‌های کربنیل و کربوکسیل) و پیک 1656 cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی گروه‌های اپوکسید (C-O) است [۵۵ و ۵۴]. پیک‌های موجود در 1320 cm^{-1} و 3200 cm^{-1} به C-N و NH_2 نسبت داده می‌شوند [۵۶] در شکل ۲-ب پیک 617 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Fe-O است. این پیک ارتباط بین Fe₃O₄ با پیوند -COO- در ساختار CQDs را نشان می‌دهد. در طیف CuO-CQDs (شکل ۲-ج) پیک‌های 608 cm^{-1} و 497 cm^{-1} بیانگر پیوند Cu-O است [۵۷]. پیک‌های موجود اثر متقابل بین CuO و گروه‌های اکسیژن را در ساختار CQDs تأیید می‌کند که حاکی از پیوند Cu-O-C است.



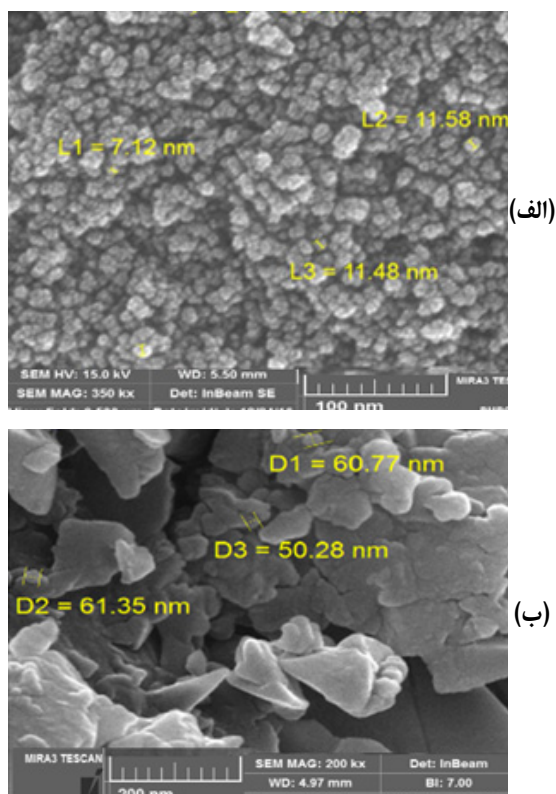
شکل ۲ طیف‌های FTIR نمونه CQDs (الف)، هیبرید-Fe₃O₄ CQD (ب) و هیبرید CuO-CQD (ج) (غلظت ۰٫۵ وزنی)

شکل ۳ الگوهای XRD، نانوذره‌ها را نشان می‌دهد. شکل ۳-ب الگوی XRD مربوط به Fe₃O₄-CQDs با 2θ برابر با 34.6° ، 41.4° ، 50.8° ، 67.6° و 74.7° تأییدکننده ساختار بلوری نانوذره‌های Fe₃O₄ است [۵۶]. همچنین، یک پیک ضعیف در حدود 26° وجود نانوذره‌های CQDs را تأیید می‌کند. شکل ۳-ج نشان‌دهنده

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۵ نمودارهای DLS نانوذره‌های تهیه شده در غلظت ۰/۵ درصد وزنی



شکل ۴ تصویرهای SEM مربوط به نانوذره‌های

CQDs (الف) و AgO-CQDs (ب) (غلظت ۰/۵ درصد وزنی)

از آزمون‌های شناسایی که برای تعیین اندازه ذره‌ها و توزیع آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت آزمایش پراکندگی نور دینامیکی (DLS^۱) بود. شکل ۵ به روشنی نمودارهای توزیع اندازه ذره‌های نانوذره‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود اندازه نانوذره‌های تهیه شده در مقیاس نانو هستند.

ارزیابی پایداری

پایداری یکی از مهم‌ترین عوامل استفاده از نانوسیال‌ها است [۳۵]. با داشتن چشم‌انداز صنعتی، نانوذره‌ها در درون سیال پایه باید برای مدت طولانی پایدار بمانند. در صورتی که

1. Dynamic light scattering (DLS)

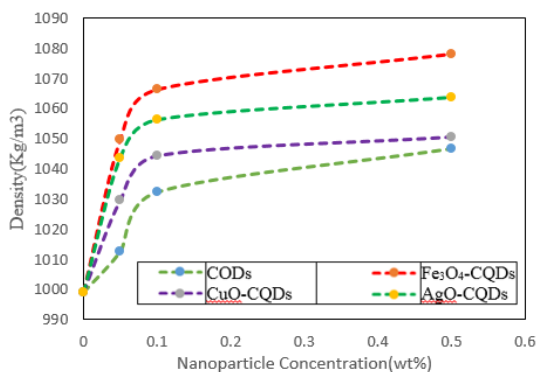
عامل‌ها هستند [۴۳ و ۴۴]. شکل ۶ تغییرهای گران‌روی را به‌صورت تابعی از غلظت نانوذره‌ها با درصد وزنی ۰/۵ تا ۰/۰۵ در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C نشان می‌دهد. همان‌طوری‌که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت نانوذره‌ها موجب افزایش گران‌روی شده است. به‌طور کلی، نانوذره‌ها تمایل زیادی به تجمع و خوشه‌ای شدن دارند که این تمایل به دلیل وجود نیروهای جاذبه و اندروالس است. با این حال، نیروهای تثبیت‌کننده دافعه که با گروه‌های عاملی ایجاد می‌شوند از تجمع ذره‌ها جلوگیری می‌کنند. هنگامی که غلظت نانوذره‌های معلق افزایش می‌یابد، نیروی جاذبه و اندروالس به نیروی تثبیت‌کننده دافعه غلبه می‌کند. بنابراین، نرخ تجمع سرعت می‌گیرد و خوشه‌های بزرگی ایجاد می‌شود. در این شرایط، تنش برشی داخلی و مقاومت سطحی در بین لایه‌های مایع افزایش می‌یابد [۴۵]. کاهش گران‌روی در اثر افزایش دما به دلیل تضعیف نیروهای بین ذره‌ای و چسبندگی بین مولکولی است [۴۶ تا ۴۸]. همان‌طوری‌که در شکل ۶ مشخص است، گران‌روی نانوسیال‌های CQDs و AgO-CQDs در ۰/۱ درصد وزنی و ۲۵ °C به ترتیب ۱/۱۶۹ cP و ۱/۳۰۹ cP بوده است، ولی با افزایش غلظت به ۰/۵ درصد وزنی، مقدار گران‌روی به ترتیب به ۱/۲۱ cP و ۱/۴۵ cP افزایش پیدا کرده است. همچنین، همان‌طوری‌که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، گران‌روی در ۰/۱ درصد وزنی و دمای ۲۵ °C برای نانوسیال‌های Fe₃O₄-CQDs و CuO-CQDs به ترتیب ۱/۳ cP و ۱/۳۹ cP است، ولی با افزایش غلظت به ۰/۵ درصد وزنی این مقادیر به ۱/۳۷ cP و ۱/۵۷ cP تغییر پیدا کرده است. همچنین، افزایش گران‌روی در غلظت‌های پایین به اندازه‌ای کم است که می‌توان از آن صرف نظر کرد، ولی در غلظت‌های بالا ممکن است منجر به افزایش تنش برشی لایه‌ای و مقاومت سطحی شود.

این ذره‌ها ثبات مناسبی نداشته و ته‌نشین شوند عواقب زیان بار و جبران ناپذیری خواهند داشت. در این راستا، سعی شد در این پژوهش با تولید ترکیبی از هیبریدهای فلزی و CQDs یک نانوسیال پایدار ایجاد شود. یکی از بارزترین ویژگی‌های این نانوسیال ثابت‌ماندن بدون استفاده از ماده سطح‌فعال است. برای ارزیابی پایداری نانوسیال‌های تهیه‌شده، دو روش به‌کارگرفته شد: (الف) روش چشمی که در این روش، تصاویری در زمان‌های متفاوت گرفته شد که حکایت از پایداری و عدم ته‌نشینی نانوذره‌ها در سیال پایه داشت و (ب) اندازه‌گیری پتانسیل زتا [۳۵ تا ۳۸] که یکی از مهم‌ترین تحلیل‌هایی است که در اکثر پژوهش‌ها برای تأیید پایداری نانوسیال‌ها به‌کارگرفته شده است [۳۹ و ۴۰]. در بیشتر منابع، یک نانوسیال با پتانسیل زتا بالای ۴۰ (قدر مطلق) به‌طور کامل پایدار تلقی می‌شود [۵ و ۴۱]. با اشاره به این واقعیت، پتانسیل زتا نانوسیال‌های ساخته شده ۴۵/۴، ۴۰/۲ - و ۵۵ - میلی‌ولت گزارش شد که حکایت از پایداری همه نانوذره‌های تهیه‌شده دارد. در واقع، نانوذره‌های CQDs در طی فرایند تهیه به گروه‌های نیتروژن و اکسیژن متصل و موجب ایجاد پیوند در میان آب و سطح ذره‌ها می‌شوند که نتیجه آن جلوگیری از تجمع نانوذره‌ها است [۴۲]. بنابراین، برپایه همه ارزیابی‌ها، نانوسیال‌های ساخته‌شده پایداری قابل‌قبولی دارند که می‌توانند بدون هرگونه نگرانی در کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار گیرند.

اندازه‌گیری گران‌روی و چگالی

نانوسیال‌ها با عملکرد گرمایی بالا در بسیاری از صنایع می‌توانند نقش بسزایی داشته باشند. از طرفی، نانوذره‌های پراکنده در یک سیال پایه می‌توانند ویژگی‌هایی مانند گران‌روی و چگالی را افزایش دهند که این پدیده می‌تواند به‌عنوان نقطه ضعف تلقی شود و مشکلاتی را به‌وجود آورد. عامل‌های متفاوتی تأثیر مستقیمی بر گران‌روی و چگالی نانوسیال‌ها دارند. گران‌روی سیال پایه، شکل و اندازه نانوذره‌ها، غلظت نانوذره‌ها و دما و از این

بیشینه افزایش چگالی نانوسیال‌های تهیه‌شده در بالاترین غلظت (۰٫۵ درصد) ۱۰۴۶، ۱۰۵۰، ۱۰۶۳، و ۱۰۷۸ به ترتیب برای CQDs، CuO-CQDs، AgO-CQDs و Fe₃O₄-CQDs در دمای ۲۵ C° است که به طور مقایسه‌ای و نسبی بسیار کم و قابل چشم‌پوشی است. از طرفی می‌توان گفت، چگالی نانوذره‌های CQDs کمتر از سایر نانوذره‌ها است. از این رو، ترکیبی از نانوذره‌های CQDs با سایر نانوذره‌های فلزی موجب افزایش چگالی نانوسیال‌های هیبریدی فلزی شده است. به طور کلی، نانوذره‌ها در میان لایه‌های سیال پایه قرار می‌گیرند و بدون تغییر حجم واحد، جرم سامانه افزایش می‌یابد که این افزایش، چگالی نانوسیال‌ها را نسبت به مایع پایه افزایش می‌دهد.

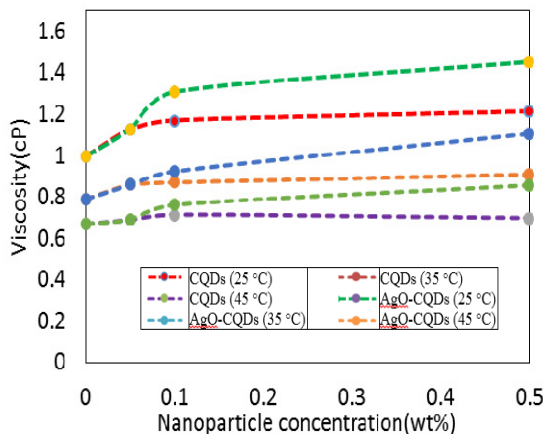


شکل ۸ تغییرهای چگالی نانوذره‌های تهیه‌شده در دمای ۲۵ C°

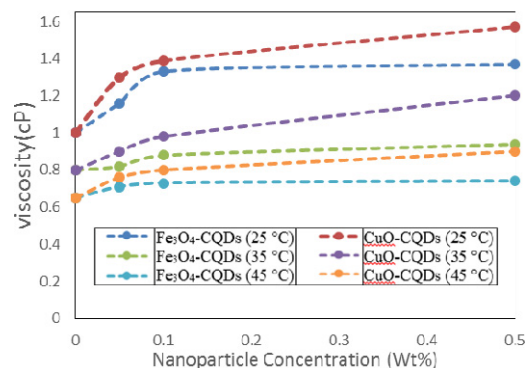
ارزیابی ضریب رسانندگی گرمایی (k)

یکی از مزایای برجسته نانوسیال‌ها، بهبود رسانندگی گرمایی مایعاتی است که به عنوان انتقال‌دهنده گرما مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این راستا، رسانندگی گرمایی نانوسیال‌های تهیه شده به عنوان تابعی از دما در گستره ۲۵ تا ۴۵ C° و در ۳ غلظت ۰٫۰۵، ۰٫۱، و ۰٫۵ درصد وزنی از نانوذره‌ها مورد بررسی قرار گرفت. این مقایسه و بررسی در شکل ۹ نشان داده شده است.

سال شانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۱



۶ تغییرهای گرانروی نسبت به غلظت برای نانوسیال‌های CQDs و AgO-CQDs در دماهای متفاوت

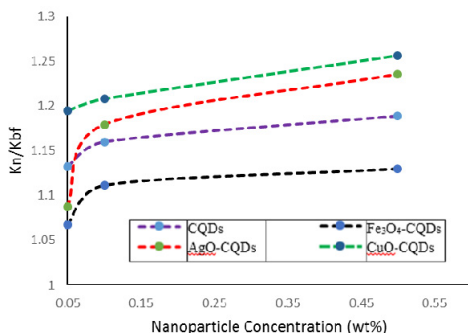


شکل ۷ تغییرهای گرانروی نسبت به غلظت برای نانوسیال‌های CuO-CQDs و Fe₃O₄-CQDs در دماهای متفاوت

شکل ۸ تغییرهای چگالی به عنوان تابعی از غلظت نانوذره‌ها در دمای ۲۵ C° را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود چگالی همه نانوسیال‌ها با افزایش غلظت نانوذره‌ها افزایشی است. با این حال، چگالی نانوسیال‌ها وابستگی بسیار کمی به غلظت نانوذره‌ها دارد زیرا افزایش چگالی حتی در غلظت بالاتر از ۰٫۵ درصد وزنی به طور کامل ناچیز گزارش شده است. به طوری که در شکل نمایان است،

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

این افزایش در دمای 45°C و غلظت 0.5 درصد وزنی نسبت به سیال پایه 25 درصد بوده است.



شکل ۹ تغییرهای نسبت ضریب رسانندگی گرمایی نانوسیال به سیال پایه در غلظت‌های متفاوت در دمای 35°C

ضریب انتقال گرما (h)

ضریب انتقال گرما جابه‌جایی (h) عامل دیگری است که در صورت استفاده از نانوسیال‌ها مقدار آن بهبود پیدا می‌کند و بازده گرمایی و کارایی تجهیزات انتقال گرما مانند مبدل‌های گرمایی، چیلرها، برج‌های خنک‌کننده، رادیاتورها و... را افزایش می‌دهد. در این راستا، تأثیر نانوسیال‌ها بر ضریب انتقال گرما جابه‌جایی به‌طور عمیق در این بخش از مقاله بررسی شده است. پیش از هرگونه اندازه‌گیری، درستی سامانه آزمایشگاهی ساخته شده با مقایسه داده‌های به‌دست آمده با مدل معادله ۴، معادله جنیلینسکی^۱، برای یک الگوی جریان آشفتنه و سیال آب ارزیابی شد [۵۱].

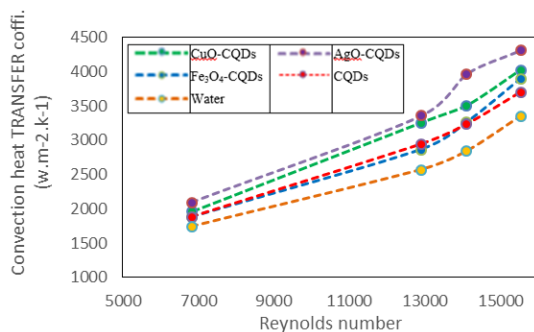
$$\text{Nu} = \frac{\frac{f}{8} (\text{Re} - 1000) \text{Pr}}{1 + 12.7 \left(\frac{f}{8}\right)^{0.5} (\text{Pr}^{2/3} - 1)} \quad (4)$$

$(1.5 < \text{Pr} < 2000 \ \& \ 3000 < \text{Re} < 5 \times 10^6)$

همان‌طوری که در شکل مشخص است دما و غلظت تأثیر مستقیمی بر رسانندگی گرمایی تمام نانوسیال‌های تهیه شده داشته است. ضریب رسانندگی گرمایی آب در دمای 35°C برابر با $0.686 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ است که پس از افزودن نانوذره‌های هیبریدی به سیال پایه در همین دما و غلظت 0.5 درصد وزنی 1.189 ، 1.130 ، 1.235 و $1.256 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ به ترتیب برای نانوسیال‌های CQDs، $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CQDs}$ ، AgO-CQDs و CuO-CQDs گزارش شده است. همچنین، در سایر غلظت‌ها نیز افزایش قابل توجهی مشاهده می‌شود. با توجه به پژوهش‌های انجام شده، افزایش رسانایی گرمایی به‌عنوان تابعی از دما و غلظت نانوذره‌ها به‌طور کامل غیرخطی است. دلیل اصلی این پدیده را می‌توان در ذات مایع‌های پایه و ویژگی‌های نانوذره‌ها جستجو کرد [۴۹].

در تمام گستره‌های دما و غلظت، نانوسیال‌ها رسانندگی گرمایی بالاتری نسبت به مایع‌های پایه دارند. چندین نظریه برای توضیح این پدیده وجود دارد. از آنجا که نانوذره‌های جامد رسانندگی گرمایی بالایی دارند، بدیهی است که افزودن مقدار کمی از آن‌ها در یک مایع می‌تواند ویژگی‌های گرمایی سیال پایه را تغییر دهد. نانوذره‌های معلق به‌طور مداوم حرکت‌های تصادفی دارند که حرکت براونی نامیده می‌شوند. حرکت براونی منجر به افزایش آشفتگی سامانه در سطح مولکولی می‌شود. افزایش غلظت نانوذره‌ها موجب کاهش میانگین مسیر ذره‌ها می‌شود و فرکانس ارتعاش شبکه را افزایش می‌دهد که به‌عنوان تأثیر تراوش در انتقال گرما در نظر گرفته می‌شود [۵۰]. افزون‌براین، افزایش دما موجب ضعیف شدن نیروهای بین مولکولی ذره‌ها می‌شود و حرکت براونی را افزایش می‌دهد که همه این عوامل منجر به افزایش رسانندگی گرمایی می‌شود. شکل ۹ به‌روشنی نشان می‌دهد که نانوذره‌های CuO-CQDs رسانندگی گرمایی بالاتری نسبت به سیال پایه و سایر نانوذره‌های تهیه شده دارد که

پایه و نانوسیال‌های دیگر که در این پژوهش تهیه شده‌اند، بیشترین مقدار را به خود اختصاص داده است. نانوذره‌ها ترکیبی به‌طور معمول در مایع‌ها از خود رفتارهای استثنایی مانند تغییر قابلیت ترشوندگی، حرکت براونی، تغییر در رسانایی گرمایی و غیره نشان می‌دهند.



شکل ۱۰ نمودار ضریب انتقال گرما جابه‌جایی (h) به‌صورت تابعی از عدد رینولدز برای سیال پایه و نانوذره‌های تهیه‌شده در غلظت ۰/۱ (درصدوزنی)

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، در این پژوهش از یک روش ساده برای تهیه نانوذره‌های فلزی آهن-نقره و مس، بر نانوساختار نقاط کوانتوم کربنی استفاده شد. رسانندگی گرمایی سیال پایه و همه نانوسیال‌های تهیه‌شده به‌صورت تابعی از دما در گستره دمایی ۲۵ تا ۴۵ C° و غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۵ درصد وزنی بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که رسانایی گرمایی نانوسیال‌ها با دما و غلظت رابطه مستقیم دارد. از میان نانوسیال‌های تهیه‌شده، نانوسیال CuO-CQDs در ۴۵ C° و غلظت ۰/۵ درصد وزنی دارای بالاترین رسانندگی گرمایی (k) به مقدار ۲۴ درصد بهبود نسبت به سیال پایه گزارش شد که این مقدار برابر با $W.m^{-2}.k^{-1}$ بود. اثر نانوسیال‌ها بر انتقال گرما جابه‌جایی نیز با استفاده از یک سامانه آزمایشگاهی ساخته‌شده به‌عنوان تابعی از عدد رینولدز مورد بررسی قرار گرفت. در عدد رینولدز

قابل ذکر است که ضریب اصطکاک برای جریان آشفته به-طور کامل توسعه یافته از معادله کلبروک^۱ یا معادله ۵ به‌دست می‌آید [۵۲].

$$f = \frac{1}{(1.82 \log_{10} Re - 1.64)^2} \quad (5)$$

مقایسه عدد ناسلت^۲ به‌دست آمده از آزمایش و عدد ناسلت محاسبه‌شده نشان داده است که همخوانی خوبی بین اعداد ناسلت محاسباتی و نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمایش وجود دارد. افزون‌براین، با توجه به پژوهش‌های پیشین [۴ و ۳۹]، سامانه طراحی‌شده دقت مناسبی برای ارزیابی ضریب انتقال گرما جابه‌جایی نانوسیال‌ها دارد. پس از به‌دست‌آوردن داده‌های آزمایشی از سامانه آزمایشگاهی شکل ۱، ضریب انتقال گرما با معادله‌های ۱، ۲ و ۳ محاسبه شد. بنابراین، ضریب انتقال گرما جابه‌جایی در الگوهای آشفته برای آب و همه نانوسیال‌های تهیه‌شده، به‌صورت تابعی از عدد رینولدز بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این آزمایش‌ها در شکل ۱۰ آورده شده است. در این شکل نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانوسیال‌های تهیه‌شده موجب افزایش مقدار انتقال گرما جابه‌جایی نسبت به سیال پایه در همه گستره‌های عدد رینولدز شده‌اند. برای روشن‌شدن موضوع، ضریب انتقال گرما جابه‌جایی آب در عدد رینولدز ۱۵۵۲۹ برابر با $W.m^{-2}.k^{-1}$ ۳۳۴۹/۹۰ گزارش شده است که در زمان استفاده از نانوسیال‌های تهیه‌شده در همین مقدار از عدد رینولدز، ضریب انتقال گرما جابه‌جایی به مقادیر ۳۷۰۵/۱، ۳۸۳۹، ۴۳۱۵۴/۴ و $W.m^{-2}.k^{-1}$ $4027/31$ به‌ترتیب برای نانوسیال‌های AgO-Fe₃O₄-CQDs، CuO-CQDs و CQDs افزایش پیدا کرده است. برای توجیه این افزایش می‌توان گفت، نانوذره‌های معلق موجب افزایش سطح و در نتیجه انتقال گرما می‌شوند. با توجه شکل ۱۰، ضریب انتقال گرما نانوسیال AgO-CQDs نسبت به سیال

1. Colebrook

2. Nusselt number

به‌ویژه ویژگی‌های گرمایی مانند ضریب رسانندگی گرمایی (k) و ضریب انتقال گرما جابه‌جایی (h) می‌توان گفت به‌کارگیری این مواد به‌صورت هیبرید فلزی AgO-CQDs به‌عنوان اولویت اول و CuO-CQDs به‌عنوان اولویت دوم در سامانه‌های انتقال گرما می‌تواند بازده گرمایی و کارایی آن‌ها را افزایش دهد.

۱۵۵۲۹ ضریب انتقال گرما جابه‌جایی آب ۳۳۴۹٫۹۲ است که در غلظت ۰/۱ درصد وزنی به‌ترتیب برای نانوسیال‌های CQDs ، CuO-CQDs و AgO-CQDs ، $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CQDs}$ ، ۳۷۰۵/۱، ۳۸۳۹، ۴۳۱۵۴/۴ و $۴۰۲۷/۳ \text{ W.m}^{-2}.\text{k}^{-1}$ به‌دست آمد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده از ویژگی‌های این نانوذره‌ها

مراجع

- [1] Sidik, N.A.C.; Mohammed, H.A.; Alawi, O.A.; Samion, S.; Inter.Comm. in H&M Transf. 54, 115-25, 2014.
- [2] Haddad, Z.; Abid, C.; Oztog, H.F.; Mataoui, A.; J. Therm. Sci. 76, 168-89, 2014.
- [3] Keblinski, P.; Eastman, J.A.; Cahill, D.G.; Materials Today 8(6), 36-44, 2005.
- [4] Askari, S.; Lotfi, R.; Rashidi, A.; Koolivand, H.; Koolivand-Salooki, M.; Energy convers.& manag 128, 134-44, 2016.
- [5] Cacia, K.; Ordoñez, F.; Zapata, C.; Herrera, B.; Pabón, E.; Buitrago-Sierra, R.; Physicochemical and Eng. Aspects 583, 123960, 2016.
- [6] Xue, L.; Keblinski, P.; Phillpot, S.R.; Choi, S.U.S.; Eastman, J.A.; J. H.&M Transf. 47(19-20), 4277-84, 2004.
- [7] Ilyas, S.U.; Ridha, S.; Kareem, F.A.A.; A Physicochemical and Eng. Aspects 592, 124584, 2005.
- [8] Keblinski, P.; Phillpot, S.R.; Choi, S.U.S.; Eastman, J.A.; J. H & M Trans. 45(4), 855-63, 2002.
- [9] Safaei, A.; Nezhad, A.H.; Rashidi, A.; App. Therm. Eng. 170, 114991, 2020.
- [10] Ahmed, M.S.; Elsaid, A.M.; App. Therm. Eng. 163, 114398, 2019.
- [11] Chakraborty, S.; Panigrahi, P.K.; App. Therm. Eng. 115259, 2020.
- [12] Choi, S.; Zhang, Z.; Yu, W.; Lockwood, F.; Grulke, E.; App. Physics Letters 79(14), 2252-4, 2001.
- [13] Eastman, J.; Choi, S.; Li, S.; Yu, W.; Thompson, L.; App. Physics Letters 78(6), 718-20, 2001.
- [14] Sadeghinezhad, E.; Togun, H.; Mehrali, M.; Sadeghi Nejad, P.; Ahan Latibari, S.; Abdulrazzaq, T.; Inter. J. of H & M Trans. 81, 41-51, 2015.
- [15] Ghozatloo, A.; Rashidi, A.; Shariaty Niassar, M.; Exper. Therm. and Fluid Sci. 53, 136-41, 2014.
- [16] Sudeep, P.M.; Taha Tijerina, J.; Ajayan, P.M.; Narayanan, T.N.; R.S.C Advances 4(47), 24887, 2014.
- [17] Aravind, S.S.J.; Baskar, P.; Baby, T.T.; Sabareesh, R.K.; Das, S.; Ramaprabhu, S.; J. Physical Chemistry 11(34), 16737-44, 2011.
- [18] Meibodi, M.E.; Vafaei Sefti, M.; Rashidi, A.M.; Amrollahi, A.; Tabasi, M.; Kalal, H.S.; Inter. Comm. in H & M Trans. 37(3), 319-23, 2010.
- [19] Talaei, Z.; Mahjoub, A.R.; Rashidi, A.M.; Amrollahi, A.; Emami Meibodi, M.; International Comm. in H & M Trans. 38(4), 513-7, 2011.
- [20] Sawai, O.; Oshima, Y.; J. Supercritical Fluids 47(2), 240-6, 2008.
- [21] Jha, N.; Ramaprabhu, S.; J. Physical Chemistry 112(25), 9315-9, 2008.
- [22] Theres Baby, T.; Sundara, R.; AIP Adv. 3(1), 012111, 2013.
- [23] Patel, H.E.; Das, S.K.; Sundararajan, T.; Nair, A.S.; George, B.; Pradeep, T.; App. Physics Letters 83(14), 2931-3, 2003.
- [24] Etefaghi, E.; Rashidi, A.M.; Gobadian, B.; Najafi, M.H.; Sidik, C.; Yadegari, A.; Wei Xian, H.; Inter. comm. in H & M trans. 90, 85-92, 2018.
- [25] Jha, N.; Ramaprabhu, S.; J. Appl. Physics 106(8), 084317, 2009.
- [26] Ahmadu, T.O.; Dandajeh, H.A.; FUOYE J. of Eng. and Tech. 4(2), 203-225, 2019.
- [27] Chen, X.; Sun, F.; Lyu, D.; App. Therm. Eng. 162, 114252, 2019.
- [28] Amini, M.; Zareh, M.; Maleki, S.; App.

- Therm. Eng. 175, 115268, 2020.
- [29] Askari, S.; Lotfi, R.; Seifkordi, A.; Rashidi, A.M.; Koolivand, H.; Energy Conv. and Manag. 109, 10-8, 20016.
- [30] Imani Mofrad, P.; Saeed, Z.H.; Shanbedi, M.; Energy Conv. and Management. 127, 199-207, 2016.
- [31] Xie, X.; Zhang, Y.; He, C.; Xu, T.; Zhang, B.; Chen, Q.; Indus. & Eng. Chemistry Res. 56(20), 6022-34, 2017.
- [32] Lee, P.; Meisel, D.; J. Phy. Che. 86(17), 3391-5, 1982.
- [33] Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Carbon. 45(7), 158-65, 2007.
- [34] Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.; Chem. Mater. 18(11), 2740-9, 2006.
- [35] Sarsam, W.S.; Amiri, A.; Kazi, S.; Badarudin, A.; Energy Conv. & Manag. 116, 101-11, 2016.
- [36] Li, Y.; Tung, S.; Schneider, E.; Xi, S.; Powder Tec. 196(2), 89-101, 2009.
- [37] Noroozi, M.; Zakaria, A.; Moxsin, M.M.; Wahab, Z.A.; Abedini, A.; Inter. J molecular Sci. 13 (7), 8086-96, 2012.
- [38] Sadeghi, R.; Etemad, S.G.; Keshavarzi, E.; Haghshenasfard, M.; Microfluidics and Nanofluidics 18(5-6), 1023-30, 2014.
- [39] Askari, S.; Koolivand, H.; Pourkhalil, M.; Lotfi, R.; Rashidi, A.; J. Comm. in H & M Trans. 87, 30-9, 2017.
- [40] Huang, J.; Wang, C.; Zhang, X.; Jia, W.; Ma, R.; Yang, Z.; Physicochemical and Eng. Aspects 581, 123805, 2019.
- [41] Bazmi, M.; Askari, S.; Ghasemy, E.; Rashidi, A.; Etefaghi, E.; J. Therm. Analysis & Cal. 138(1), 69-79, 2019.
- [42] Shima, P.D.; Philip, J.; Ind. & Eng. Chemistry Res. 53(2), 980-8, 2014.
- [43] Mahbulul, I.; Saidur, R.; Amalina, M.; J. H & M Transf. 55(4), 874-85, 2012.
- [44] Mishra, P.C.; Mukherjee, S.; Nayak, S.K.; Panda, A.; Inter. Nano Letters 4(4), 109-20, 2014.
- [45] Agarwal, D.K.; Vaidyanathan, A.; Kumar, S.S.; Applied Thermal Engineering, 84, 64-73, 2015.
- [46] Singh, R.; Sanchez, O.; Ghosh, S.; Kadimcherla, N.; Sen, S.; Balasubramanian, G.; Physics Letters 379(40), 2641-4, 2015.
- [47] Estellé, P.; Materials Letters 138, 162-3, 2015.
- [48] Kole, M.; Dey, T.; J. of App. Physics 113(8), 084307, 2013.
- [49] Baby, T.T.; Sundara, R.; J. Phy. Chem. 115(17), 8527-33, 2011.
- [50] Mukesh Kumar, P.; Kumar, J.; Tamilarasan, R.; Sendhilmathan, S.; Suresh, S.; Eng. J. 19(1), 67-83, 2015.
- [51] Gnielinski, V.; Inter. Chemical Eng. 16(2), 359-68, 1976.
- [52] Sadeghinezhad, E.; Mehrali, M.; Tahan Latibari, S.; Mehrali, M.; Kazi, S.; Oon, C.S.; Ind. & Eng. Chemistry Res. 53(31), 12455-65, 2014.
- [53] Moffat, R.; J. Fluids Eng. 104(2), 250-258, 1982.
- [54] Yi, Y.; Jing, C.; Ning, W.; Donghu, M.; Lina, W.; Guohua, R.; Rongxin, Y.; Ning, Z.; Molecules 24(6), 1103, 2019.
- [55] Xu, Y.; Bai, H.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G.; J. American Chem. Society 130, 5856-5857, 2008.
- [56] Pourhashem, S.; Ghasemy, E.; Rashidi, A.M.; Vaezi, M.R.; J. Alloys and Comp. 731, 1112-1118, 2018.
- [57] Ardelean, I.; Cora, S.; J. Materials Sci. 19, 584-588, 2008.
- [58] Reddy, K.; Sin, B.; Yoo, C.H.; Park, W.; Ryu, K.S.; Lee, J.; Sohn, D.; Lee, Y.; Scripta Materialia 58, 1010-1013, 2008.

بررسی اثر نانوگرافن و نانوگرافن اکسید بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نانوچندسازه لاستیک طبیعی


باقر محمدی^{۱*} و فهیمه نوری^۲

۱. استادیار شیمی آلی گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ص.پ. ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، ص.پ. ۱۹۳۹۵-۴۶۹۷، تهران، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۰ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۱ پذیرش: خرداد ۱۴۰۱

 10.30495/JACR.2022.1951246.2016

 20.1001.1.17359937.1401.16.2.4.8

چکیده

در این پژوهش نانوچندسازه‌های لاستیک طبیعی (لاتکس) با افزودن نانوذره‌های گرافن اکسید کاهش یافته و گرافن اکسید به لاتکس، تهیه شدند. سپس برخی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی این نانوچندسازه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. این ویژگی‌ها شامل استحکام کششی در نقطه پیک، استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن، درصد کشش، یکنواختی سطح و شارش‌سنجی پخت هستند. نتیجه‌های آزمایش‌ها برای این نانوچندسازه‌ها با نمونه لاستیک طبیعی مورد مقایسه قرار گرفت. نتیجه بررسی‌ها نشان دادند که نانوچندسازه حاوی گرافن اکسید از نظر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی بسیار مطلوب‌تر از نانوچندسازه حاوی گرافن اکسید کاهش یافته است و هر دوی این نانوچندسازه‌ها از نظر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی نتیجه‌های بهتری نسبت به لاستیک طبیعی دارند. تصویرهای FESEM نشان دادند که در نمونه‌های حاوی نانوگرافن، سطح نانوچندسازه از یکنواختی و پیوستگی بهتری نسبت به لاتکس اولیه برخوردار بودند. این پیوستگی سطح در مورد نانوچندسازه‌های حاوی نانوگرافن اکسید به مراتب بهتر و مطلوب‌تر بود.

واژه‌های کلیدی: لاستیک طبیعی (لاتکس)، نانوذره‌های گرافن اکسید، گرافن اکسید کاهش یافته، نانوچندسازه

مقدمه

بهبود کیفیت لاستیک، پیش از به‌کارگیری آن نیاز به انجام یک سری عملیات آماده‌سازی است. به همین دلیل انواع افزودنی‌های لازم به لاستیک افزوده می‌شود. برخی از این افزودنی‌ها شامل دوده (به‌عنوان پرکن)، گوگرد یا ترکیب‌های گوگردی، تسریع‌کننده‌ها، روغن، پاداکسنده‌ها و محافظ‌ها هستند [۱ و ۲]. لاستیک طبیعی و تهیه‌شده کاربردهای بسیار زیادی در صنایع و زندگی دارد. از مهم‌ترین آن‌ها به‌کارگیری در تهیه دستکش‌های پزشکی و انواع لوله‌ها، تایر اتومبیل،

لاستیک طبیعی یا کائوچو، بسیاری است که از واحدهای تکرارشونده ایزوپرن تشکیل یافته است و مولکول‌های آن بر اثر کشش در یک راستا قرار می‌گیرند و پس از رهاشدن تنش، مثل یک فنر به شکل کلافی خود بر می‌گردند. لاستیک طبیعی دارای ۶ تا ۸ درصد مواد غیر پلاستیکی است و در برابر گرما مقاومت کمتری دارد. برای

کامیون و هواپیما، کفش، تسمه و نوارهای نقاله، روکش کابل‌ها و سیم‌ها و بسیاری از وسایل لاستیکی است. همچنین، از این ماده ارزشمند در صنایع پالایش، شیمیایی، رنگ‌سازی، چرم مصنوعی، پوشش نخ و پارچه، نوارهای لاستیکی، پوشش مخازن و لوله‌ها، لاستیک‌های ضربه‌گیر و صداگیر، ساخت قطعه‌های مکانیکی، واشرها و غیره استفاده می‌شود. لاستیک طبیعی یا تهیه‌شده به‌طور معمول به تنهایی قابل استفاده نیست و باید ویژگی‌های نرمینگی، کشسانی، چقرمگی، سختی یا نرمی، مقاومت سایشی، نفوذ ناپذیری و دیگر ویژگی‌های آن بهینه شوند تا بهتر مورد استفاده قرار بگیرند. با توجه به اینکه لاستیک ماده‌ای بسیار چقرمه است، برای تغییر و بهبود ویژگی آن به ماشین آلات سنگین نیاز است [۳]. برای افزایش سرعت ولکانش لاستیک و کاهش زمان از چند ساعت به چند دقیقه، از مواد تسریع‌کننده دارای نیتروژن و گوگرد استفاده می‌شود. مواد پاداکسنده آمینی یا فنلی از دیگر افزودنی‌هایی هستند که برای محافظت از لاستیک در برابر اکسایش توسط اکسیژن و اوزون به‌کار می‌روند. این ترکیب‌ها می‌توانند از پیشرفت واکنش‌های زنجیری رادیکالی جلوگیری کنند و یا آن‌ها را متوقف سازند [۴ و ۵]. نانوگرافن ماده‌ای بسیار پر کاربرد است و ویژگی‌های بی‌همتایی دارد. این ماده در دهه‌های اخیر شناسایی شده و در صنایع متفاوت کاربرد دارد [۶]. گرافن تک لایه‌ای به‌صورت صفحه‌ای شکل با اتم‌های کربن متصل بهم به‌صورت شش ضلعی با هیبریداسیون sp^2 است. ضخامت صفحه‌های گرافن به‌تقریب ۱ نانومتر است. از ویژگی‌های نانوگرافن می‌توان به بالابودن رسانندگی الکتریکی و گرمایی [۷]، زیاد بودن نسبت سطح به واحد جرم (۲۶۳۰ مترمربع بر گرم) [۸] و ویژگی‌های متفاوتی که در نانوچندسازه‌ها ایجاد می‌کند اشاره کرد. این ماده به‌عنوان یکی از بهترین نانوذره‌های پرکننده بسپارها به حساب می‌آید. گرافن اکسید به‌طورمعمول از گرافیت تهیه می‌شود. گرافیت می‌تواند به

روش گرمایی و یا شیمی تر اکسیدشده و گرافن اکسید را به‌وجود آورد. روش هامرز-آفمن^۱ یکی از روش‌های مرسوم برای تهیه گرافن اکسید است که توسط هامرز^۲ و همکاران ابداع شد [۹]. لایه‌های گرافن اکسید دارای گروه‌های عاملی اپوکسید، هیدروکسیل، کربوکسیل، کتون و همچنین حلقه‌های لاکتونی شش عضوی هستند [۱۰ تا ۱۲]. گرافن اکسید تهیه شده می‌تواند در اثر کاهش، به گرافن اکسید کاهش‌یافته تبدیل شود [۱۳]. ژانگ^۳ و همکارانش از نانوذره‌های گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته توانستند نانوچندسازه‌های گرافن و گرافن اکسیدی لاستیک طبیعی را به‌دست آورند. آن‌ها با امواج فراصوت توانستند نانوذره‌های گرافن یا گرافن اکسید را در آب پخش کنند و با افزودن آن به لاستیک طبیعی موفق به تهیه نانوچندسازه-های گرافن و گرافن اکسیدی لاستیک طبیعی شوند [۱۴].

برای بهبود ویژگی‌های انواع لاستیک در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی انجام شده است. پژوهش‌های هایلان کانگ^۴ و همکارانش در سال ۲۰۱۶ نشان داد که افزایش نانوگرافن به لاستیک طبیعی موجب افزایش استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول در نقطه انقطاع شد [۱۵]. افزایش گرافن اکسید به لاستیک استایرن-بوتادی ان موجب افزایش استحکام کششی و همچنین، موجب افزایش مقاومت در برابر پارگی می‌شود [۱۶]. پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۷ نشان داد که افزایش نانوگرافن اکسید به لاستیک نیتریل-بوتادین موجب بهبود ویژگی مکانیکی آن شد [۱۷].

هدف از این پژوهش، افزایش کارایی و بهبود ویژگی لاستیک طبیعی است. با افزودن نانوذره‌های گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش‌یافته به ترکیب لاستیک طبیعی (لاتکس) برخی از مهم‌ترین ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی این گروه از نانوچند سازه‌ها از قبیل استحکام کششی در

1. Hummers-Offemann

2. Humers

3. Zhang

4. Hailan Kang

قالب‌های نمونه‌ها آماده‌شده و به مدت ۲۰ ثانیه به‌طور ثابت نگه داشته شدند. سپس قالب‌ها در داخل آون با دمای 100°C به مدت ۵ دقیقه قرارداده شدند تا لایه لاتکس به حالت ژله‌ای در آید (شکل ۱). برای بار دوم قالب‌ها در داخل مخلوط‌های ساخته‌شده به مدت ۲۰ ثانیه غوطه‌ور شدند. قالب‌ها پس از تکمیل مراحل در داخل آون با دمای 100°C به مدت ۴۵ دقیقه قرارداده شدند. سپس این نمونه‌ها در داخل دستگاه خشک‌کن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 60°C قرار گرفتند تا خشک شوند.

جدول ۱ ویژگی‌های نمونه‌های متفاوت آماده‌شده از لاستیک طبیعی (لاتکس)

نمونه	مواد پرکننده و افزودنی (گرم)	گرافن (%)	اکسید (%)	گرافن (%)	PVP (%)
۱	۱۶۷	-	-	-	-
۲	۱۶۷	۰٫۱	-	-	-
۳	۱۶۷	۰٫۲	-	-	-
۴	۱۶۷	۰٫۳	-	-	-
۵	۱۶۷	۰٫۴	-	-	-
۶	۱۶۷	۰٫۵	-	-	-
۷	۱۶۷	-	-	۰٫۱	-
۸	۱۶۷	-	-	۰٫۱	۰٫۱
۹	۱۶۷	-	-	۰٫۲	۰٫۱
۱۰	۱۶۷	-	-	۰٫۳	۰٫۱
۱۱	۱۶۷	-	-	۰٫۴	۰٫۱
۱۲	۱۶۷	-	-	۰٫۵	۰٫۱

نقطه پیک، استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن، درصد کشش، یکنواختی سطح و رئومتر پخت مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده از این پژوهش می‌تواند تاثیر قابل‌توجهی در صنایع متفاوت مرتبط با لاستیک از جمله صنایع تولید انواع دستکش، وسایل ورزشی، تایر اتومبیل، تسمه و نوارهای نقاله ایجاد کند.

بخش تجربی

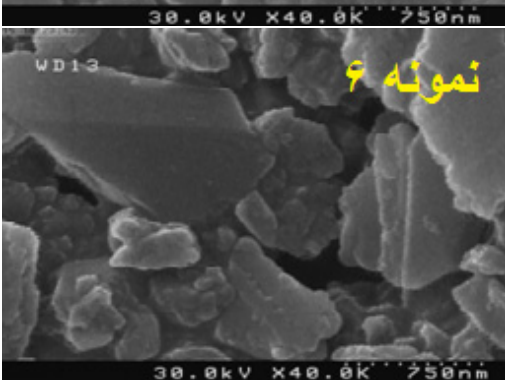
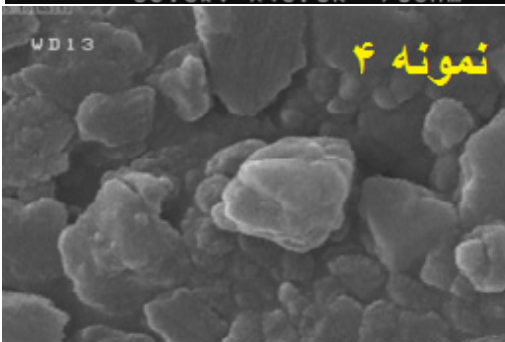
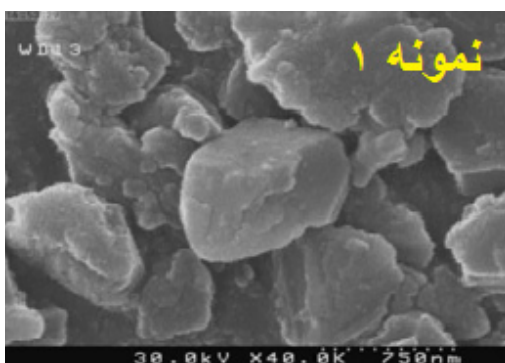
مواد و دستگاه‌ها

لاستیک طبیعی (لاتکس) استفاده‌شده در این پژوهش از شرکت تایلندی Thai Rubber Latex Co خریداری شد و درصد مواد جامد آن ۶۱٫۶۸ است. مواد شیمیایی دیگر مانند گوگرد، پتاسیم هیدروکسید، پتاسیم لائورات، روی اکسید، دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP^۱) با درصد خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. دستگاه‌های به‌کاررفته در این پژوهش شامل دستگاه شارش‌سنج کامپیوتری MDR ساخت کمپانی Gotech تایوان مدل GT-M3000، دستگاه یونیورسال STM-50 و دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM با مدل MIRA3TESCAN-XMU بودند.

روش تهیه نمونه

در ابتدا مخلوط مناسبی از مواد لازم حاوی لاستیک طبیعی (لاتکس)، پتاسیم هیدروکسید، پتاسیم لائورات، روی اکسید، دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات، گوگرد و آب مقطر آماده شد. و سپس نانوغرافن و نانوغرافن اکسید به‌طور جداگانه در ۱۰ نمونه با درصدهای ۰٫۱، ۰٫۲، ۰٫۳، ۰٫۴، ۰٫۵ تا ۱ درصد با لاتکس اولیه تهیه شدند. برای توزیع بهتر نانوغرافن اکسید به نمونه‌های ۷ تا ۱۲ مقدار ۰٫۱ درصد ماده پلی‌وینیل-پیرولیدون (PVP) افزوده شد. نمونه‌های شماره ۱ و ۷ به‌عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شدند (جدول ۱).

1. Polyvinylpyrrolidone (PVP)



شکل ۲ تصویرهای FESEM نمونه‌های نانوگرافن ۱، ۴ و ۶



شکل ۱ قالب‌های حاوی نمونه‌های آماده‌شده در داخل آون

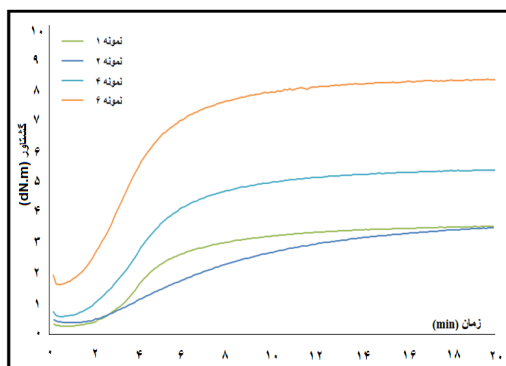
نتیجه‌ها و بحث

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی FESEM

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه‌های مورد مطالعه تهیه شدند. همان‌طور در شکل ۲ مشاهده می‌شود، سطح نمونه‌های حاوی نانوگرافن در مقایسه با نمونه شاهد ۱، پیوستگی بیشتری دارد و نانوگرافن تا حدودی توانسته منافذ سطوح بین ذره‌ها را پر کند ولی همچنان منافذ وجود دارند. در نمونه شماره ۶ که محتوی ۰/۵ درصد نانوگرافن است، سطح مربوط وضعیت پیوستگی بهتری دارد. در شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های حاوی نانوگرافن اکسید و شاهد ۷ آورده شده است. مشاهده‌ها و بررسی‌ها نشان می‌دهند که سطح این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های حاوی نانوگرافن، سطحی به‌طور کامل یکنواخت و پیوسته دارند.

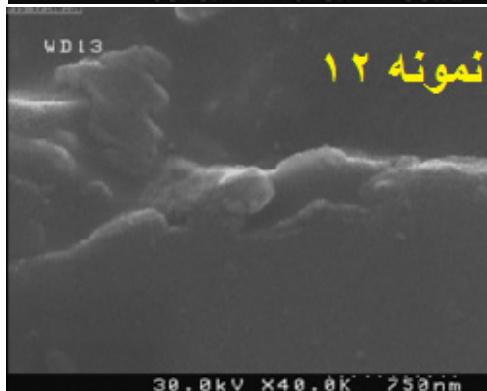
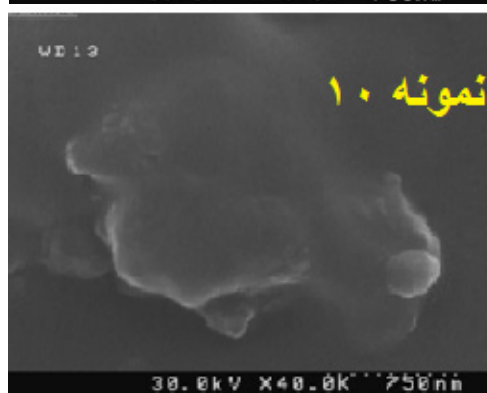
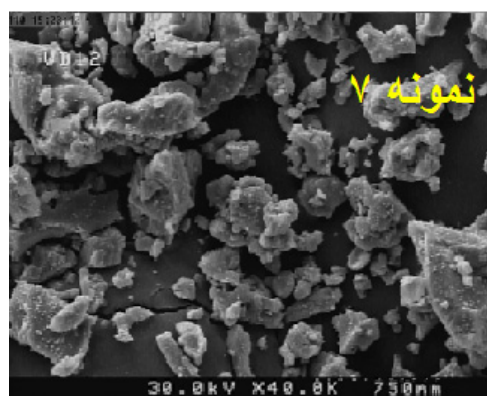
به دست آمده از این آزمون در نمودارهای شکل های ۴ و ۵ آورده شده اند. این نتیجه ها مربوط به نمونه هایی شامل نانوپخت سازه های حاوی نانوگرافن، نانوگرافن اکسید و لاستیک طبیعی هستند.

شکل ۴ نشان می دهد که با افزایش درصد نانوگرافن در نانوپخت سازه ها، سرعت پخت افزایش می یابد و نمونه ها سریعتر به گشتاور مناسب می رسند. نمونه ۶ با ۰/۵ درصد نانوگرافن بهترین نتیجه را به دست داد. نانوگرافن موجود در اجزاء این نانوپخت سازه موجب افزایش رسانندگی گرمایی آن می شود. این افزایش موجب تسریع ذوب و فعال شدن سامانه گوگردی می شود، که در نهایت منجر به افزایش سرعت پخت و افزایش چگالی پیوندهای عرضی می شود [۱۸]. این دلیل در مورد نانوگرافن اکسید درست نیست زیرا این ترکیبها با داشتن گروه های عاملی اکسیژن دار از رسانندگی گرمایی خوبی برخوردار نیستند [۱۹].



شکل ۴ نمودارهای گشتاور بر حسب زمان پخت نانوپخت سازه های حاوی نانوگرافن و لاستیک طبیعی

نمودارهای شکل ۵ نشان می دهد که با افزایش درصد نانوگرافن اکسید در نانوپخت سازه ها سرعت پخت افزایش می یابد و نمونه ها سریعتر گشتاور مطلوب را به دست می آورند. در این بررسی نمونه ۱۲ نتیجه مطلوب تری را نشان داد. این نتیجه می تواند به دلیل وجود گروه های اکسیژنی موجود در روی سطح گرافن اکسید باشد. این گروه های عاملی می توانند

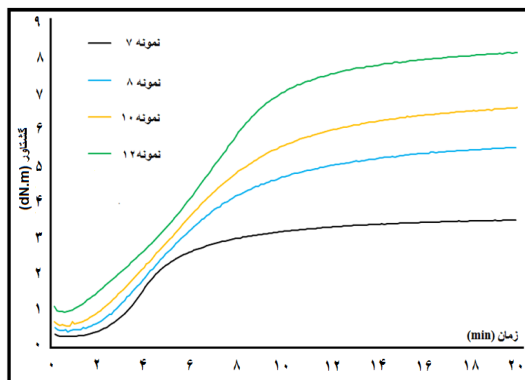


شکل ۳ تصویرهای FESEM نمونه های نانوگرافن اکسید ۷، ۱۰ و ۱۲

شارش سنجی پخت نانوپخت سازه ها

هدف از این آزمون به دست آوردن اطلاعات مربوط به پخت و بررسی سازوکار پخت لاستیک طبیعی و نانوپخت سازه ها است. در این آزمون اطلاعات مفیدی مانند زمان پخت، دمای پخت و چگونگی پخت می توان به دست آورد. نتیجه های

در واکنش‌های پخت شرکت کنند و موجب ایجاد پیوندهای عرضی بین نانوصفحه‌های گرافنی شوند [۲۰ و ۲۱].

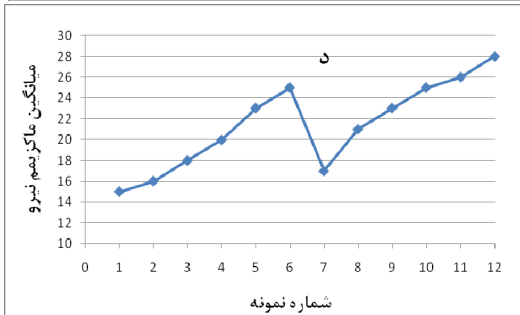
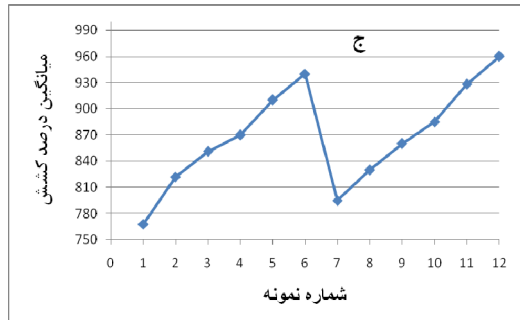
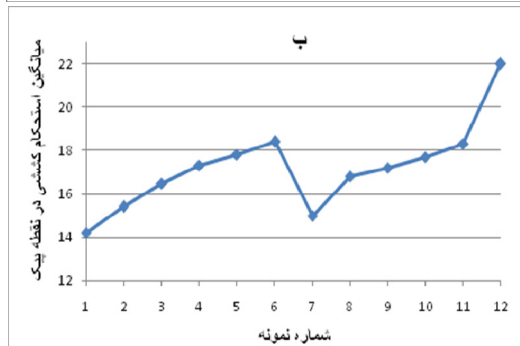


شکل ۵ نمودارهای گشتاور بر حسب زمان پخت نانوجندسازهای حاوی نانوگرافن اکسید و لاستیک طبیعی

بررسی ویژگی‌های مکانیکی

ویژگی‌های مکانیکی مورد بررسی شامل استحکام کششی در نقطه پاره شدن، استحکام کششی در نقطه پیک، درصد کشش و بیشینه نیرو هستند. این آزمون‌ها با نمونه‌های دمبلی شکل انجام گرفت. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی مورد نظر و به دست آوردن نتیجه‌های مطلوب‌تر، از هر نمونه ۱۰ عدد مشابه تهیه شدند. به بیان دیگر، نتیجه‌های به دست آمده میانگین ۱۰ اندازه‌گیری هستند.

شکل ۶ به روشنی نشان می‌دهد که ویژگی‌های مکانیکی نانوجندسازها رابطه مستقیم با مقدار نانوذره‌های به کار رفته دارند. هر چه مقدار نانوذره‌های به کار رفته افزایش یابد، ویژگی‌های مکانیکی ذکر شده بهبود می‌یابند. در یک نگاه کلی، تاثیر نانوذره‌های گرافن اکسید در بهبود ویژگی‌های مکانیکی این چندسازها از تاثیر نانوذره‌های گرافن بیشتر است.



شکل ۶ نمودار اثر نانوگرافن و نانوگرافن اکسید بر استحکام کششی در نقطه پاره شدن (الف)، استحکام کششی در نقطه پیک (ب)، درصد کشش (ج) و بیشینه نیرو، در نانوجندسازهای لاستیک طبیعی (د)

شماره ۷ تا ۱۲ مربوط به تاثیر مقدار نانوگرافن اکسید در میانگین استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن است و نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نانوگرافن اکسید در نانوچندسازه‌ها، میانگین استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن نیز افزایش می‌یابد. همان‌طور که دیده می‌شود تاثیر نانوگرافن اکسید در افزایش میانگین استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن، بیشتر از تاثیر نانوگرافن است. نمودار ب در شکل ۶ مربوط به اندازه‌گیری میانگین استحکام کششی در نقطه پیک برای نمونه‌های شماره ۱ تا ۱۲ است. با افزایش مقدار نانوگرافن در نانوچندسازه‌ها یعنی در نمونه‌های ۱ تا ۶ میانگین استحکام کششی در نقطه پیک افزایش می‌یابد. قسمت دوم نمودار ب در شکل ۶ یعنی از شماره ۷ تا ۱۲ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار نانوگرافن اکسید در نانوچندسازه‌ها، میانگین استحکام کششی در نقطه پیک افزایش می‌یابد. در این نمودار مقادیر به‌دست‌آمده برای نانوگرافن اکسید کمی بیشتر از مقادیر مربوط به نانوگرافن است، به‌جز نمونه ۱۲ که استحکام کششی در نقطه پیک در آن خیلی بیشتر از نمونه متناظرش (نمونه ۶) است. نمودار ج و نمودار د در شکل ۶ به ترتیب مربوط به اندازه‌گیری میانگین درصد کشش و میانگین بیشینه نیرو برای نمونه‌های شماره ۱ تا ۱۲ هستند. در هر دو نمودار با افزایش مقدار نانوگرافن و نانوگرافن اکسید در نانوچندسازه‌ها، کمیت مورد اندازه‌گیری نیز افزایش می‌یابد. همان‌طور که در نمودارها دیده می‌شود این افزایش در مورد تاثیر نانوگرافن اکسید (نمونه‌های ۷ تا ۱۲) کمی بیشتر از تاثیر نانوگرافن است (نمونه‌های ۱ تا ۶). برپایه این نمودارها، افزودن ۰/۵ درصد وزنی نانوذره‌های گرافن به نانوچندسازه لاستیک طبیعی منجر به افزایش ۷۰ درصدی در استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن، ۲۹ درصدی در استحکام کششی در نقطه پیک، افزایش ۲۳ درصدی در درصد کشش و افزایش ۶۷ درصدی در بیشینه نیرو می‌شود. در مورد افزودن نانوگرافن اکسید، افزودن ۰/۵ درصد وزنی نانوذره‌های گرافن

فاکتورهای متعددی در تقویت ویژگی‌های مکانیکی نانوچندسازه‌های بسپارش موثر هستند. علاوه بر تاثیر هیدرودینامیک ناشی از حضور ذره‌های جامد، تشکیل سطح تماس مشترک مناسب بین فاز بسپاری و تقویت‌کننده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در نتیجه، بهبود ویژگی‌های مکانیکی به‌صورت مستقیم وابسته به استحکام سطح تماس مشترک است، که خود در ارتباط مستقیم با بازده فرایند پراکندگی است. پراکندگی یکنواخت تک لایه‌های گرافنی تامین‌کننده سطح تماس مشترک وسیع است که می‌تواند به‌عنوان حدواسط برای انتقال تنش اعمالی بر ذره‌های تقویت‌کننده عمل کند.

حفظ ساختار نانوذره‌ها و جلوگیری از تخریب و شکست صفحه‌ها نیز می‌بایست در حین توزیع نانوذره‌ها مدنظر قرار گیرد. عامل‌هایی مانند اکسایش، عامل‌داری‌سازی تحت شرایط مخرب و فراصوت شدید و طولانی ممکن است منجر به تخریب ساختار نانوذره‌ها شوند. در این پژوهش، در تهیه نانوچندسازه الاستومری به‌منظور حفظ ساختار نانوذره‌های افزوده‌شده برپایه روش غوطه‌وری نامیزه، مرحله فراصوت حذف شد و مدت زمان اختلاط مکانیکی به کمینه ممکن تقلیل یافت.

نمودارهای به‌دست‌آمده از آزمون‌های ویژگی‌های مکانیکی در شکل ۶ نشان می‌دهند که افزودن نانوذره‌ها منجر به بهبود ویژگی‌های مکانیکی مانند استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن، استحکام کششی در نقطه پیک، درصد کشش و بیشینه نیرو می‌شوند. نمودار الف در شکل ۶ مربوط به اندازه‌گیری میانگین استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن برای نمونه‌های شماره ۱ تا ۱۲ است. در نمونه‌های ۱ تا ۶ (قسمت اول نمودار که صعودی است) با افزایش مقدار نانوگرافن در نانوچندسازه‌ها، میانگین استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن نیز افزایش می‌یابد. قسمت دوم نمودار از

درصد (نمونه ۱۲) مشاهده می‌شود که افزون بر کاهش در زمان پخت نانوچندسازه، مقادیر گشتاور به‌دست‌آمده افزایش چشمگیری دارد (۸/۲ dN.m). بیشینه گشتاوری که برای نمونه‌های ۷، ۸، ۱۰ و ۱۲ مشاهده می‌شود به ترتیب برابر ۳/۴، ۵/۶، ۶/۸ و ۸/۲ dN.m است. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش با نتیجه‌های گزارش شده مشابه در نشریه‌ها، همخوانی دارد [۱۵ تا ۱۷].

نتیجه‌گیری

بررسی نتیجه‌های آزمون‌های ویژگی‌های مکانیکی انجام‌شده نشان دادند که افزودن ذره‌های نانوگرافن و نانوگرافن اکسید به لاستیک طبیعی (لاتکس) موجب بهبود ویژگی‌های مکانیکی چندسازه لاستیک طبیعی می‌شود. ویژگی‌های بررسی‌شده در این پژوهش شامل استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن، استحکام کششی در نقطه پیک، درصد کشش و مقدار نیروی قابل تحمل و رئومتری پخت است. نتیجه‌های آزمون‌ها نشان دادند که نانوچندسازه‌های حاوی نانوگرافن اکسید عملکرد مطلوب‌تری نسبت به نانوچندسازه‌های نانوگرافنی داشتند. تصاویر SEM نشان دادند که نمونه‌های نانوچندسازه دارای ذره‌های نانوگرافن نسبت به لاتکس اولیه از سطحی یکنواخت و پیوستگی بهتری برخوردار بودند. این پیوستگی سطح در مورد نانوچندسازه‌های حاوی نانوگرافن اکسید به مراتب بهتر و مطلوب‌تر بود. آزمون رئومتری نشان داد که با افزایش نانوگرافن و نانوگرافن اکسید به لاستیک طبیعی (لاتکس)، سرعت پخت افزایش می‌یابد و نمونه‌ها سریع‌تر گشتاور مطلوب را به‌دست می‌آورند.

اکسید به نانوچندسازه لاستیک طبیعی منجر به افزایش ۷۳ درصدی در درصد استحکام کششی در نقطه پاره‌شدن، ۴۷ درصدی در استحکام کششی در نقطه پیک، افزایش ۲۲ درصدی در درصد کشش و افزایش ۶۵ درصدی در بیشینه نیرو می‌شود.

در مورد آزمون رئومتری پخت برپایه نمودارهای شکل ۴، با افزودن ۰/۱ درصد نانوگرافن به نانوچندسازه لاستیک طبیعی، مدت لازم برای رسیدن به گشتاور لازم برابر یک سوم مدت لازم برای نمونه شاهد است. با افزودن مقادیر بیشتر نانوگرافن تا ۰/۵ درصد مشاهده می‌شود که افزون بر کاهش در زمان پخت نانوچندسازه، مقادیر گشتاور به‌دست‌آمده افزایش چشمگیری دارد. بیشینه گشتاوری که برای نمونه‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود به‌تقریب برابر هستند (۳/۳ dN.m) ولی تغییرهای منحنی و شیب مشاهده‌شده برای نمونه ۲ بیشتر از نمونه ۱ است. نمونه ۱ حدود ۹۰ درصد بیشینه گشتاور را در یک سوم زمان لازم (۶ دقیقه) کسب کرده است. ولی نمونه شاهد (نمونه ۱) با شیب کمتری این افزایش را طی می‌کند یعنی ۹۰ درصد گشتاور ممکن را در حدود ۱۰ دقیقه به‌دست می‌آورد و ۱۰ درصد باقی‌مانده نیز حدود ۱۰ دقیقه طول می‌کشد. بیشینه گشتاور مشاهده‌شده برای نمونه ۴، برابر ۵/۲ dN.m و برای نمونه ۶ برابر ۸/۲ dN.m است و شیب منحنی تغییرهای هر دو نسبت به زمان به‌تقریب مشابه منحنی نمونه ۲ است.

نتیجه‌های آزمون شارش‌سنجی پخت مربوط به افزودن نانوگرافن اکسید به نانوچندسازه لاستیک طبیعی در نمودارهای شکل ۵ مشاهده می‌شود. با توجه به این نمودارها با افزودن ۰/۱ درصد نانوگرافن اکسید به نانوچندسازه لاستیک طبیعی (نمونه ۸)، مدت لازم برای رسیدن به گشتاور مطلوب، یک سوم مدت لازم برای نمونه شاهد است (مقدار گشتاور در نمونه ۷ پس از ۱۸ دقیقه برابر مقدار گشتاور در نمونه ۸ پس از ۶ دقیقه است). با افزودن مقادیر بیشتر نانوگرافن اکسید تا ۰/۵

- [1] Turjanmaa, K.; Alenius, H.; Mäkinen-Kiljunen, S.; Reunala, T.; Palosuo, T.; "Natural-rubber-latex allergy Chap." in: "Handbook of Occupational Dermatology", Edited by Kanerva, L.; Wahlberg, J.E.; Maibach, H.I.; Springer, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [2] Tanaka, Y.; Rubber Chem. Technol. 74, 355-375, 2001.
- [3] Rose, K.; Tenberge, K.B.; Steinbüchel, A.; Biomacromolecules 6, 180-188, 2005.
- [4] Zhang, L.; Li, H.; Lai, X.; Liao, X.; Wang, J.; Su, X.; Liu, H.; Wu, W.; Zeng, X.; Composites, Part A 107, 47-54, 2018.
- [5] Hosseinmardi, A.; Amiralian, N.; Hayati, A.N.; Martin, D.J.; Annamalai, P.K.; Ind. Crops Prod. 159, 113063, 2021.
- [6] Shahidi, S.; Mohammadi, B.; Mohammadi, S.; Vessally, E.; Plast., Rubber Compos. 51, 13-34, 2022.
- [7] Phiri, J.; Gane, P.; Maloney, T.C.; Mater. Sci. Eng. B 215, 9-28, 2017.
- [8] Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S.I.; Seal, S.; Prog. Mater. Sci. 56, 1178-1271, 2011.
- [9] William, S.; Hummers, J.; Offeman, R.E.; J. Am. Chem. Soc. 80, 1339-1339, 1958.
- [10] Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E.Y.; Nat. Nanotechnol. 3, 491-495, 2008.
- [11] Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J.; J. Phys. Chem. B 102, 4477-4482, 1998.
- [12] Berki, P.; László, K.; Tung, N.T.; Karger-Kocsis, J.; J. Reinf. Plast. Compos. 36, 808-817, 2017.
- [13] Potts, J. R.; Shankar, O.; Du, L.; Ruoff, R.S.; Macromolecules 45, 6045-6055, 2012.
- [14] Zhang, C.; Zhai, T.; Dan, Y.; Turng, L.S.; Polym. Compos. 38, E199-E207, 2017.
- [15] Kang, H.; Tang, Y.; Yao, L.; Yang, F.; Fang, Q.; Hui, D.; Composites Part B 112, 1-7, 2017.
- [16] Zhang, X.; Xue, X.; Yin, Q.; Jia, H.; Wang, J.; Ji, Q.; Xu, Z.; Composites Part B 111, 243-250, 2017.
- [17] Zhang, Y.; Cho, U.R.; Polym. Compos. 39, 3227-3235, 2018.
- [18] Kim, J.S.; Yun, J.H.; Kim, I.; Shim, S.E.; J. Ind. Eng. Chem. 17, 325-330, 2011.
- [19] Mao, Y.; Wen, S.; Chen, Y.; Zhang, F.; Panine, P.; Chan, T.W.; Zhang, L.; Liang, Y.; Liu, L.; Sci. Rep. 3, 1-7, 2013.
- [20] Kim, J.S.; Hong, S.; Park, D.W.; Shim, S. E.; Macromol. Res. 18, 558-565, 2010.
- [21] Wu, J.; Huang, G.; Li, H.; Wu, S.; Liu, Y.; Zheng, J.; Polymer 54, 1930-1937, 2013.
- [22] Aswathy, T.; Dash, B.; Dey, P.; Nair, S.; Naskar, K.; J. Appl. Polym. Sci. 138, e50746, 2021.
- [23] Srivastava, S.K.; Mishra, Y.K.; Nanomaterials 8, 945, 2018.

برهم کنش کمپلکس پادتومور روی حاوی لیگاند شیف باز با آلبومین سرم انسانی و گاوی

سمیه شهرکی^{۱*} و فاطمه خسروی^۲

۱. دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشگاه زابل، زابل، ایران.

۲. دکتری شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشگاه زابل، زابل، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۰ بازنگری: فروردین ۱۴۰۱ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1946470.1997

20.1001.1.17359937.1401.16.2.5.9

چکیده

در این پژوهش برهم کنش کمپلکس روی $[Zn(SBL)_2]Cl_2$ = SBL = لیگاند شیف باز ۲- (ایمینواتیل)پیرازین دی استیل مونواکسیم) با پروتئین آلبومین سرم انسانی (HSA) و گاوی (BSA) در محیط تریس بافر حاوی ۰/۱ میلی مولار سدیم کلرید در سه دمای ۳۰۳، ۳۱۰ و ۳۱۷ کلوین با روش های طیف سنجی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه های به دست آمده برای هر دو کمپلکس به تقریب مشابه بودند، به طوری که طیف سنجی فلورسانس نشان داد که خاموش سازی فلورسانس ذاتی هر دو پروتئین به دلیل برهم کنش کمپلکس روی از راه سازوکار خاموش سازی ایستا است. کمپلکس روی با تمایلی به تقریب مشابه، $K_b \sim 10^4 M^{-1}$ ، با هر دو پروتئین برهم کنش کرد. عامل های ترمودینامیکی مشارکت پیوند هیدروژن و برهم کنش های واندروالس را نشان داد، ولی نقش برهم کنش های آب گریزی به دلیل حضور گروه ایمین در ساختار کمپلکس و مقدار کوچک ΔS بی اهمیت نیست. تغییرهای ساختاری طی برهم کنش کمپلکس روی با دو پروتئین مورد مطالعه با روش های فلورسانس هم زمان و سه بعدی و همچنین، دورنگ نمایی حلقوی مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه های فلورسانس هم زمان نشان داد که در حین برهم کنش کمپلکس با HSA و BSA تغییر قطبیت محسوس در اطراف باقی مانده تریتوفان رخ نمی دهد در حالی که در اطراف باقی مانده تیروزین قطبیت تغییر می کند. بررسی طیف سنجی دورنگ نمایی دورانی نیز کاهش محتوای ماریچ آلفا در ساختار هر دو پروتئین را نشان می دهد. نتیجه های این پژوهش تایید می کند که برهم کنش کمپلکس روی در هر دو پروتئین به تقریب مشابه است. بنابراین، گاهی می توان در مطالعه های دارویی به جای پروتئین انسانی از هم خانواده حیوانی آن استفاده کرد.

واژه های کلیدی: برهم کنش های پروتئین، عام های پیوندی / ترمودینامیکی، تغییرهای ساختاری، سرم آلبومین انسانی / گاوی، کمپلکس های شیف باز

مقدمه

لیگاندهای شیف باز یک گروه عمده از ترکیب های آلی هستند که دارای ویژگی های زیستی بسیاری مانند فعالیت های پادباکتری، پادقارچ، پادمالاریا، پادالتهابی،

تهیه کمپلکس های فلزی با لیگاندهای متفاوتی که ویژگی های زیستی دارند بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

آلبومین سرم انسانی (HSA¹) پروتئینی کروی با ۵۸۵ اسیدآمینه، جزء اصلی‌ترین و درعین حال فراوانترین پروتئین‌های موجود در پلاسما خون است. این پروتئین مسئول حدود ۸۰ درصد از فشار اسمزی خون است [۱۲] و [۱۳]. این پروتئین با داشتن سه جایگاه پیوند اختصاصی (I، II، III) که هر کدام از آن‌ها دو زیر ناحیه A و B دارند، نقش مهمی در انتقال و پخش داروها در خون دارد [۱۴ و ۱۵]. پیوند دارو با آلبومین خون و تغییر ساختار پروتئین، یکی از عامل‌های بروز عوارض جانبی دارو هستند. از این‌رو، بر هم‌کنش تعداد زیادی از داروها با این پروتئین مطالعه شده است [۱۶ و ۱۷]. به طور معمول منابع آلبومین مورد استفاده شامل سرم آلبومین انسانی، اولبومین^۲ تخم مرغ و آلبومین سرم شیر گاو است. آلبومین سرم گاو دارای وزن مولکولی ۶۶ کیلودالتون و نقطه ایزوالکتریک ۴/۷ در آب °C ۲۵، فراوان و در دسترس است، خالص‌سازی این ترکیب ساده و دارای ویژگی پیوندی مشابه هم‌خانواده انسانی خود (یعنی HSA) با لیگاندهاست. آلبومین نقش‌های زیستی مهمی در بدن دارد و یک پروتئین چند عملکردی است. از نظر ساختاری بسیار انعطاف‌پذیر است ولی به سادگی دچار اختلال ساختاری شدید نمی‌شود. این پروتئین، حامل بسیاری از ترکیب‌های گوناگون مانند بیلی‌روبین، اسیدهای چرب، آمینواسیدها، هورمون‌ها، داروها، پادزیست‌ها، ترکیب‌های حلقوی باردار و کوچک و بسیاری از کاتیون‌های فلزی است [۱۸]. مطالعه‌ها رابطه بین میزان فعالیت و تغییرهای ساختاری پروتئین‌ها را به اثبات رسانده است. مطالعه تغییرهای ساختار (ساختار ثانویه) پروتئین‌ها با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، فلورسانس و دورنگ‌نمایی دورانی^۳ صورت می‌پذیرد [۱۹].

در این پژوهش، یک کمپلکس روی (II) با لیگاند شیف باز ۲-ایمینواتیل)پیرازین دی‌استیل مونواکسیم (شکل ۱) که

پادپروسی و تببر هستند [۱ تا ۴]. شیف بازها ترکیب‌های حاوی گروه ایمینی (-R = CN-) هستند که از تراکم آمین نوع اول با کربنیل فعال (RCOR') تهیه می‌شوند [۵]. در بیشتر شیف بازها اتم‌های دهنده بیشتر گروه‌های NO یا N₂O₂ هستند و در برخی نیز O می‌تواند با N و S یا Se جایگزین شود [۶]. به نظر می‌رسد که در این ترکیب‌ها، گروه عاملی -C = N- نقش پایه‌ای در توسعه ویژگی‌های زیستی، مانند فعالیت پاداکسیدانی دارد. در سال‌های اخیر، بسیاری از کمپلکس‌های فلزی شیف باز به‌عنوان جاذب برای گونه‌های حاوی اکسیژن فعال استفاده شده‌اند و ویژگی پاداکسیدانی قابل‌توجهی دارند [۷ و ۸]. برای مثال، لیگاند متقارن ۲،۶-دی(فنازونیل-۴-ایمینو)متیل-۴-متیل فنل و کمپلکس‌های تک هسته‌ای روی و دو هسته‌ای کبالت آن، فعالیت پاداکسیدانی قابل‌توجهی در برابر رادیکال‌های سوپراکسید و هیدروکسیل دارند [۹]. لی و همکارانش تهیه لیگاند شیف باز نارینجین-۲-هیدروکسی‌بنزوئیل‌هیدرازون و کمپلکس‌های آن را گزارش کردند. آن‌ها قدرت پاداکسیدانی این ترکیب‌ها در برابر رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید را در شرایط آزمایشگاهی ارزیابی کردند. لیگاند تهیه‌شده و کمپلکس‌های آن قدرت پاداکسیدانی قابل‌توجهی نشان دادند و از پاداکسیدان‌های استاندارد مانند ویتامین C و مانیتول نیز عملکرد بهتری داشت [۱۰]. تهیه لیگاند شیف باز، هسپرتین-۲-هیدروکسی‌بنزوئیل‌هیدرازون و برخی از کمپلکس‌های فلزی آن توسط لی و همکارانش گزارش شد. آن‌ها از روش‌های مهار رادیکال‌های (O₂^{-•}) و (HO[•]) برای ارزیابی قدرت پاداکسیدانی در ترکیب‌های تهیه‌شده استفاده کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که کمپلکس‌های تهیه‌شده در مقایسه با لیگاند آزاد و حتی برخی از پاداکسیدان‌های استاندارد، ظرفیت پاداکسیدانی بالاتری دارند [۱۱].

1. Human serum albumin (HAS)

2. Ovalbumin

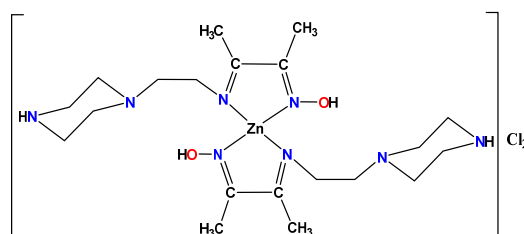
3. Circular dichroism (CD)

کمپلکس شیف باز با روش گزارش شده تهیه شد [۱]. نتیجه‌های تجزیه عنصری محاسبه‌شده برای $C_{20}H_{40}N_8O_2Cl_2Zn$ (M.W: 596.6) کربن، ۴۰/۲۳؛ هیدروژن، ۶/۷۰؛ نیتروژن، ۱۸/۷۷ درصد و نتیجه‌های به‌دست‌آمده برای این ترکیب؛ کربن، ۴۰/۱۰؛ هیدروژن، ۶/۴۹؛ نیتروژن، ۱۸/۶۳ درصد بودند. در طیف FTIR (قرص KBr) نوارهای 3319 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه OH اکسیمی، 1483 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=N اکسیم، 1636 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه ایمینی شیف باز و 457 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های پیوند فلزی Zn-N هستند. طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس در میدان 250°C مگاهرتز و حلال DMSO-d6 ثبت شد. نوار پهن یکتایی در $11/45\text{ ppm}$ (به هیدروژن گروه اکسیم -C=N-OH) نسبت داده می‌شود. سایر نشانک‌ها که در گستره $1/78$ الی $4/21\text{ ppm}$ پدیدار شده‌اند مربوط به دو گروه متیل بخش اکسیمی (1.78-2.46 ppm, 6H) و پروتون‌های پیپیرازین (2.88-4.21 ppm, 12H) هستند. در مقایسه با لیگاند آزاد همه پروتون‌های کمپلکس جابه‌جایی شیمیایی قابل توجهی نشان می‌دهند که تاییدکننده کنوردیناسیون لیگاند شیف باز به مرکز فلزی است. در طیف الکترونی کمپلکس، سه نوار در 228 ، 283 و 319 نانومتر پدیدار شدند. دو نوار اول به انتقال‌های الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ گروه C=N آرومتین و نوار سوم به انتقال‌های بار فلز به لیگاند نسبت داده می‌شود [۱].

مطالعه برهم‌کنش کمپلکس روی با HSA و BSA

برهم‌کنش کمپلکس روی و دو پروتئین حامل HSA و BSA در محیط تریس بافر حاوی 10 میلی‌مولار سدیم کلرید با pH برابر با $7/4$ بررسی شد. محلول مادر کمپلکس روی با غلظت 3×10^{-3} مولار با حل کردن در آب دوبار تقطیرشده، تهیه شد. محلول مناسب هریک از دو پروتئین نیز با حل کردن آن در بافر تریس کار تهیه شد.

ویژگی‌های پادتوموری آن علیه رده‌های سلولی HT-116 گزارش شده است [۱]، انتخاب و برهم‌کنش آن با پروتئین آلبومین سرم انسانی و گاوی، HSA و BSA، با استفاده از روش‌های اسپکتروسکوپی مورد مطالعه قرار گرفت. شیوه‌های پیوندی این کمپلکس با این دو پروتئین و همچنین، عامل‌های پیوندی و ترمودینامیکی و همچنین، تغییرهای ساختاری این پروتئین به کمک طیف‌سنجی مرئی فرابنفش، فلورسانس و دورنگ نمایی دورانی بررسی شدند.



شکل ۱ ساختار مولکولی کمپلکس شیف باز تهیه‌شده

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

حلال‌های مورد استفاده پیش از مصرف، با روش‌های استاندارد تقطیر شدند. واکنشگرهای استیل‌مونواکسیم، ۲-آمینواتیل‌پیپیرازین، روی (II) کلرید، سدیم کلرید و آلبومین سرم انسانی و گاوی و تریس (هیدروکسی‌متیل)آمینومتان از شرکت آلد ریچ خریداری شدند. طیف‌های الکترونی در ناحیه مرئی و فرابنفش، با استفاده از طیف‌سنج JASCO UV/Vis-7850 ثبت شد. برای بررسی نشر فلورسانس، طیف‌نورسنج فلورسانس Agilent Cary Eclipse به کار گرفته شد. طیف‌های CD با طیف‌قطبش‌سنج دورنگ‌نمایی دورانی^۲ Jasco J-810 ثبت شد.

1. Bovine serum albumin (BSA)

2. Circular dichroism spectropolarimeter

خاموش کننده و $[Q]$ غلظت خاموش کننده است که میزان در دسترس قرار گرفتن فلوروفورها در برابر خاموش کننده وابسته به اندازه و بار آن است. در فرایند خاموش سازی تنها بخشی از برخوردها با خاموش کننده موثر هستند، پس ثابت سرعت خاموشی باید به صورت تجربی تعیین شود. با توجه به معادله $K_{SV} = k_q \tau_0$ زمان عمر فلورسانس تریپتوفان در هر دو پروتئین حدود 10^{-8} ثانیه است. ثابت سرعت خاموش سازی کمپلکس-پروتئین را می توان بر پایه معادله بالا برآورد کرد. با استفاده از خاموش سازی فلورسانس می توان عامل های دیگر مانند مقادیر ثابت پیوند (K) و تعداد محل های پیوند لیگاند به درشت مولکول (n) را به دست آورد (معادله ۲).

$$\log \frac{(F_0 - F)}{F} = \log K + n \log [Q] \quad (2)$$

از آن جایی که در برهم کنش لیگاند (پروتئین، دارو، فلزات و غیره) با پروتئین نیروهای متفاوتی مانند نیروهای واندروالس، برهم کنش آبگریز، برهم کنش الکتروستاتیک و پیوندهای هیدروژنی شرکت دارند؛ بنابراین، در پیوند لیگاند به پروتئین یک انتقال انرژی روی می دهد که خاموشی فلورسانس نیز نتیجه این انتقال انرژی است. این نوع خاموشی که در اثر انتقال انرژی یک مولکول به مولکول دیگر ایجاد می شود به انتقال انرژی رزونانس فلورسانس^۲ معروف است [۲۳]. برپایه نظریه انتقال انرژی غیر تشعشعی سرعت این انتقال انرژی به عامل های زیر وابسته است:

۱. نسبت جهت یابی دو قطبی های دهنده (پروتئین) و گیرنده (کمپلکس روی)

۲. اندازه هم پوشانی طیف نشری فلورسانس دهنده (پروتئین) با طیف جذبی گیرنده (کمپلکس روی)

۳. فاصله بین دهنده و گیرنده

انتقال انرژی فقط به فاصله بین پروتئین و لیگاند محدود نمی شود بلکه فاصله انتقال انرژی بحرانی (R_0) نیز در این

طیف سنجی UV-Vis

طیف های جذبی محلول پروتئین-کمپلکس با طیف سنج مرئی-فرابنفش در گستره طول موج ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر ثبت شدند. در این بررسی غلظت هر پروتئین ۵ میکرومولار و غلظت کمپلکس در گستره ۲/۷ تا ۵۴/۳ میکرومولار بود.

طیف سنجی فلورسانس

طیف سنجی فلورسانس یکی از روش های مؤثر در تشخیص سازوکار خاموش سازی، روش و قدرت برهم کنش بین پروتئین و کمپلکس تهیه شده است [۲۰]. بنابراین، اندازه گیری نشر فلورسانس در گستره طول موج ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر انجام شد. طیف های فلورسانس در سه دمای متفاوت ۳۰۳، ۳۱۰ و ۳۱۷ کلونین ثبت شدند. طیف های فلورسانس پروتئین تنها با غلظت ثابت (۳/۲ میکرومولار برای HSA و ۳/۰ میکرومولار برای BSA) و در غلظت های متفاوتی از کمپلکس روی (۰ تا ۶۰ میکرومولار) در طول موج تهییجی ۲۸۰ نانومتر و بیشینه طول موج نشر ۳۳۷ نانومتر ثبت شدند.

خاموش سازی فلورسانس می تواند با دو سازوکار متفاوت ایستا^۱ و پویا روی دهد. خاموش سازی ایستا به دلیل تشکیل کمپلکس حالت پایه بین فلوروفور و خاموش کننده است و خاموش سازی پویا نتیجه برخورد بین فلوروفور و خاموش کننده است [۲۱]. برای بررسی خاموش سازی ایجاد شده با کمپلکس، معادله استرن-ولمر ۱ به کار گرفته شد [۲۲].

$$\frac{F}{F_0} = 1 + K_{SV} [Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (1)$$

در این معادله، F_0 و F به ترتیب شدت های فلورسانس در غیاب و حضور خاموش کننده و k_q ثابت سرعت خاموش سازی فلوروفور-پروتئین، K_{SV} ثابت سرعت خاموش سازی استرن-ولمر، τ_0 مدت زمان عمر پروتئین بدون

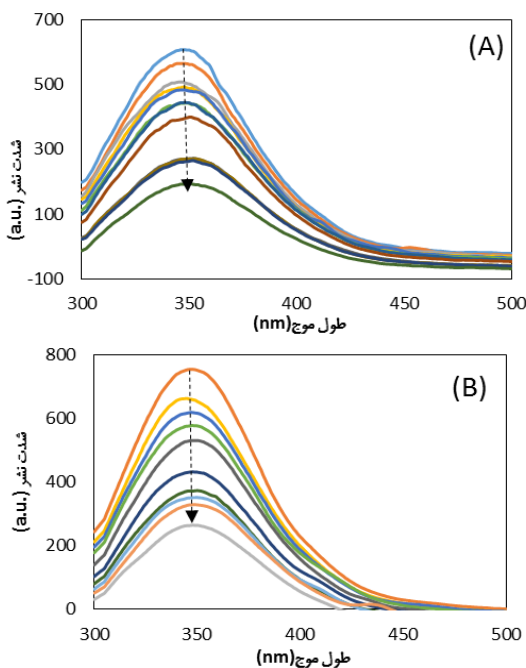
1. Static

2. Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET)

کمپلکس (۳ میکرومولار) پس از سه دقیقه قرارگفتن در گرم‌خانه، بررسی شد. همچنین طیف‌های بافر تنها و کمپلکس بدون پروتئین نیز به‌عنوان نمونه‌های شاهد ثبت شدند.

نتیجه‌ها و بحث

شکل ۲ طیف‌های فلورسانس دو پروتئین HSA و BSA را با افزودن غلظت‌های متفاوت کمپلکس روی در دمای ۳۰۳ کلوین در طول موج برانگیختگی ۲۸۰ نانومتر نشان می‌دهد (طیف‌های مربوط به دو دمای دیگر نمایش داده نشده است).



شکل ۲ طیف‌های نشر فلورسانس پروتئین HSA (۳۲ میکرومولار) (A) و پروتئین BSA (۳۱۰ میکرومولار) (B) در حضور غلظت‌های متفاوتی از کمپلکس روی (۰ تا ۶۰ میکرومولار) برای HSA و (۰ تا ۶۴ میکرومولار) برای BSA در ۳۰۳ کلوین

انتقال موثر است. عامل‌های مربوط به این انتقال انرژی با معادله‌های ۳ تا ۶ زیر به‌دست می‌آیند.

$$E = 1 - \frac{F}{F_0} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (۳)$$

$$R_0^6 = 8.79 \times 10^{-25} K^2 n^{-4} \Phi J \quad (۴)$$

$$J = \frac{\int F(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 \Delta\lambda}{\int F(\lambda) \Delta\lambda} \quad (۵)$$

$$E = 1 - \frac{F}{F_0} \quad (۶)$$

در این معادله‌ها F_0 و F به ترتیب شدت‌های فلورسانس پروتئین در غیاب و حضور خاموش‌کننده، r فاصله بین پروتئین و لیگاند، R_0 فاصله بحرانی (فاصله فورستر)، K^2 عامل جهت‌یابی فضایی دو قطبی پروتئین و لیگاند، n متوسط توان انکساری محیط در ناحیه موجی که طیف‌ها همپوشانی دارند و برابر ۱٫۳۳ است، Φ بهره کوانتومی پروتئین و J اثر همپوشانی طیفی بین طیف نشری پروتئین و طیف جذب لیگاند است [۲۴].

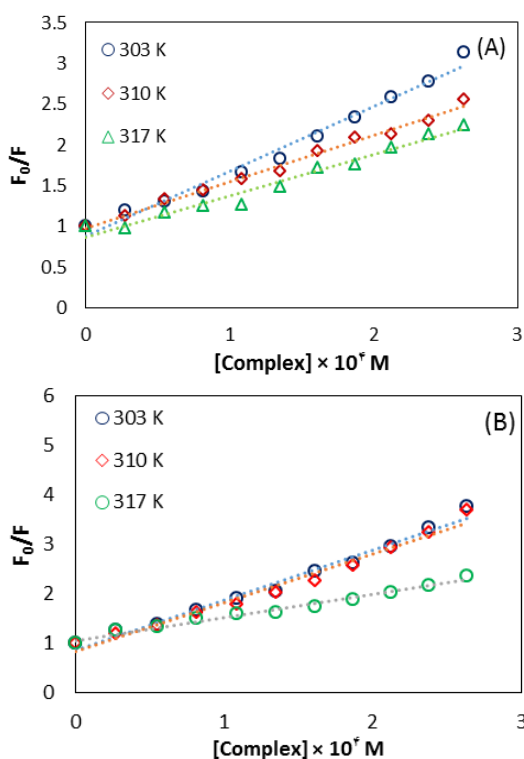
طیف‌سنجی فلورسانس هم‌زمان

برهم‌کنش پروتئین با مولکول‌های موجود در محیط اطراف آن، برای مثال کمپلکس‌ها، موجب ایجاد تغییر جزئی صورت‌بندی و تغییر قطبیت می‌شود که برای بررسی نوع برهم‌کنش اهمیت دارد. برای این اندازه‌گیری تفاوت بین طول موج تحریک و نشر ($\Delta\lambda$) بر روی ۱۵ نانومتر (برای تیروزین) و ۶۰ نانومتر (برای تربیتوفان) تنظیم شد. هر دو شکاف نوار تحریک و نشر نیز در ۵ نانومتر ثابت شدند.

دورنگ‌نمایی درونی (CD)

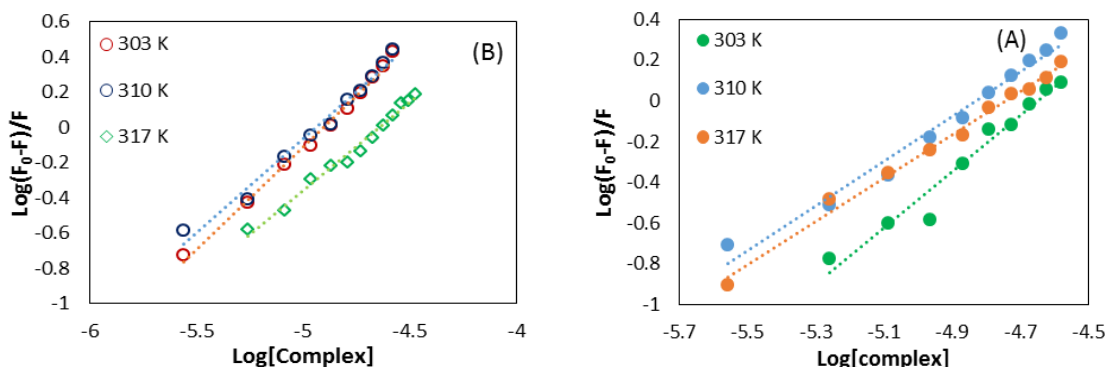
با این آزمایش تغییرساختارهای دوم پروتئین در غیاب و در حضور کمپلکس روی در دمای محیط بررسی شد. غلظت پروتئین موردنیاز برای این مطالعه ۳ میکرومولار بود و تغییر در ساختار پروتئین در اثر برهم‌کنش غلظت مشابهی از

خاموش‌سازی نشر فلورسانس پروتئین با سازوکار ایستا پیش رفته است [۸، ۲۶ تا ۳۱]. نیروهای ایجادشده بین مولکول‌های کوچکی مانند داروها و درشت‌مولکول‌ها مانند پروتئین‌ها به‌طور عمده شامل پیوندهای هیدروژنی، واندرالس، برهم‌کنش‌های الکترواستاتی و آب‌گریز است [۳۲ و ۳۳]. با محاسبه عامل‌های ترمودینامیکی برهم‌کنش دارو با پروتئین می‌توان نوع این برهم‌کنش‌ها را پیش‌بینی کرد. محاسبه این عامل‌ها (ΔH ، ΔS و ΔG) با کمک معادله وانت‌هوف و رسم‌نومدار $\ln K$ نسبت به $1/T$ امکان‌پذیر است. شکل ۵ نمودار وانت‌هوف برای دو سامانه مورد مطالعه و جدول ۱ مقادیر ΔH ، ΔS و ΔG محاسبه‌شده را نشان می‌دهند.



شکل ۳ نمودارهای استرن-ولمر برای برهم‌کنش HSA (A) و BSA (B) با کمپلکس روی (II) در سه دمای ۳۰۳، ۳۱۰ و ۳۱۷ کلوین

با توجه به این شکل، با افزایش غلظت کمپلکس روی شدت نشر برای هر دو پروتئین کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده برهم‌کنش این ترکیب با این دو پروتئین است. شکل ۳ نمودارهای F_0/F بر حسب غلظت کمپلکس روی را در دماهای متفاوت نشان می‌دهد. مقادیر K_{SV} (ثابت خاموش‌سازی استرن-ولمر) و k_q (ثابت سرعت خاموش‌سازی) در دماهای متفاوت برای دو سامانه کمپلکس روی-پروتئین محاسبه شد که در جدول ۱ نمایش داده شده است. با توجه به مقادیر K_{SV} در جدول ۱ سازوکار خاموش‌سازی HSA و BSA با کمپلکس روی از نوع ایستا است، زیرا مقادیر K_{SV} با افزایش دما کاهش می‌یابند. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود مقادیر $(K_{SV} = k_q \tau_0)$ برای این ترکیب از عدد S^- $10^1 \times 2$ (این عدد بیشینه ثابت سرعت خاموش‌سازی به طریق برخورد نفوذی یعنی تشکیل حالت گذار فلوروفور-خاموش‌سازی با درشت‌مولکول‌های زیستی است) بزرگ‌تر است که ایستا بودن سازوکار خاموش‌سازی با کمپلکس تهیه‌شده را نشان می‌دهد. نتیجه‌های مشابهی توسط هو و همکارانش برای کمپلکس $[Cu(L_1)(NO_3)_2]$ گزارش شده است که L_1 شیف باز مشتق‌شده از کینولین ((E)-متیل-۴-((کینولین-۸-یل-متیلین) آمینو) بنزوات)) است [۲۵]. شکل ۴ نمودارهای $\log (F_0 - F)/F$ بر حسب $\log [Complex]$ را در دماهای متفاوت برای سامانه کمپلکس روی-HSA و کمپلکس روی-BSA و جدول ۱ مقادیر n و K_b محاسبه‌شده در دماهای متفاوت را برای این سامانه‌ها نشان می‌دهند. مقدار n برای این دو سامانه به‌طور تقریبی نزدیک به یک است. با افزایش دما، مقادیر K_b کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده خاموش‌سازی ایستا است. این نتیجه‌ها مشابه نتیجه‌های K_{SV} است. این نتیجه‌ها با گزارش‌های سونگ و همکارانش همخوانی دارد [۲۶]. چنین روندی در بسیاری از کمپلکس‌های شیف باز مشاهده شده است که در آن‌ها



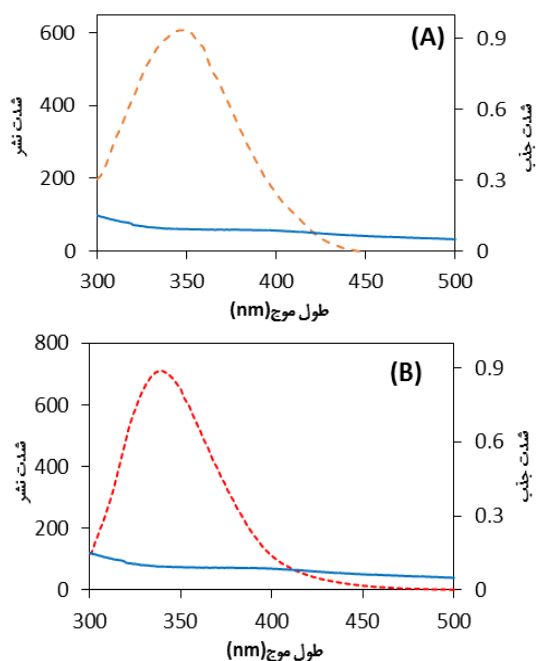
شکل ۴ نمودارهای $\log(F_0-F)/F$ برحسب $\log[\text{Complex}]$ در دماهای متفاوت برای کمپلکس روی- HSA (A) و کمپلکس روی- BSA (B)

جدول ۱ ثابت‌های پیوندی و ترمودینامیکی در برهم‌کنش کمپلکس روی با HSA و BSA در دماهای متفاوت

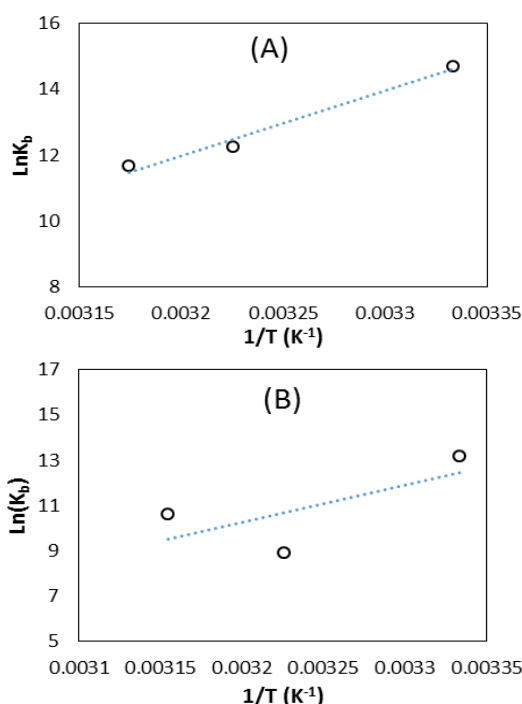
ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	K_{sv} ($\times 10^4 \text{ M}^{-1}$)	k_q ($\times 10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$)	K_b ($\times 10^5 \text{ M}^{-1}$)	n	T (K)	پروتئین
-۴۰٫۵۳	-۲۴٫۷۳	-۰٫۶۶	۱٫۱۰	۱٫۱۰	۷٫۵۸	۱٫۱۲	۳۰۳	HSA
-۳۵٫۸۵			۰٫۸۴	۰٫۸۴	۲٫۵۱	۱٫۱۰	۳۱۰	
-۳۱٫۱۸			۰٫۷۱	۰٫۷۱	۰٫۷۹	۱٫۰۳	۳۱۷	
-۳۶٫۰	-۱۶۵٫۰۰	-۰٫۴۲	۰٫۸۰	۰٫۸۰	۲٫۳۹	۱٫۳۷	۳۰۳	BSA
-۳۳٫۳			۰٫۵۷	۰٫۵۷	۲٫۰۴	۱٫۱۰	۳۱۰	
-۳۰٫۲			۰٫۵۱	۰٫۵۱	۱٫۱۴	۱٫۰۶	۳۱۷	

نظریه FRET اشاره به انتقال انرژی غیرتابشی از یک مولکول دهنده (پروتئین) به مولکول گیرنده (کمپلکس روی) دارد. با توجه به این نظریه فاصله بین دهنده و پذیرنده قابل محاسبه است. هم‌پوشانی طیف نشری پروتئین با طیف جذبی کمپلکس برای محاسبه فاصله بین پروتئین حامل و کمپلکس روی به کار می‌رود. شکل ۶ هم‌پوشانی طیف‌های فلورسانس این دو پروتئین با طیف الکترونی کمپلکس روی و جدول ۲ مقادیر r و E محاسبه شده برای این ترکیب را نشان می‌دهد.

بر پایه انرژی آزاد گیبس، مقادیر منفی انرژی آزاد نشان‌دهنده این است که پیوند میان کمپلکس روی با هر دو پروتئین فرایندی خودبه‌خودی است. مقادیر منفی آنتالپی و آنتروپی، وجود پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های واندروالسی در برهم‌کنش کمپلکس روی با این دو پروتئین حامل را تأیید می‌کند [۳۴]. البته با توجه به مقدار کوچک آنتروپی و همچنین، وجود گروه ایمین در ساختار کمپلکس، وجود برهم‌کنش‌های آب‌گریز نیز دور از انتظار نیست. مشابه این برهم‌کنش‌ها در پیوند بسیاری از داروها و همچنین، کمپلکس‌های فلزی با پروتئین‌های HSA و BSA گزارش شده است [۲۷ و ۲۸].



شکل ۶ هم‌پوشانی طیف‌های فلورسانس پروتئین (نقطه چین) و کمپلکس روی (خط ممتد) در دمای ۳۰۳ کلوین و با نسبت کمپلکس به پروتئین ۱:۱ و غلظتی برابر ۳ میکرومولار برای HSA (A) و BSA (B)



شکل ۵ نمودارهای وانت هوف در دماهای متفاوت برای برهم‌کنش HSA (A) و BSA (B) با کمپلکس روی

جدول ۲ مقدارهای E و r محاسبه شده برای برهم‌کنش کمپلکس روی و دو پروتئین HSA و BSA

$0.5R_0 < r < 1.5R_0$	r (nm)	R_0 (nm)	E	J ($\text{cm}^3 \text{L mol}^{-1}$)	سامانه
$۲,۴۹ < ۵,۸۲ < ۷,۴۶$	۵,۸۲	۴,۹۰	۰,۲۸۰	$۵,۸۸ \times ۱۰^{-۱۳}$	HSA-Zn Complex
$۲,۲۶ < ۵,۳۹ < ۶,۷۹$	۵,۳۹	۴,۵۲	۰,۳۲۰	$۳,۳۴ \times ۱۰^{-۱۳}$	BSA-Zn Comple

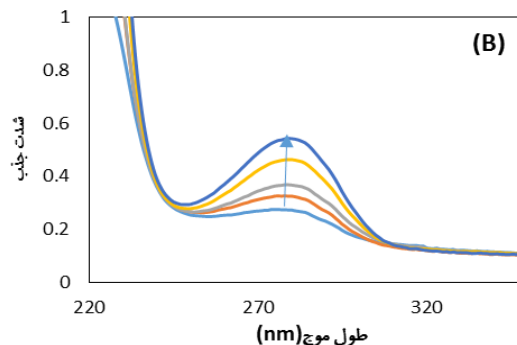
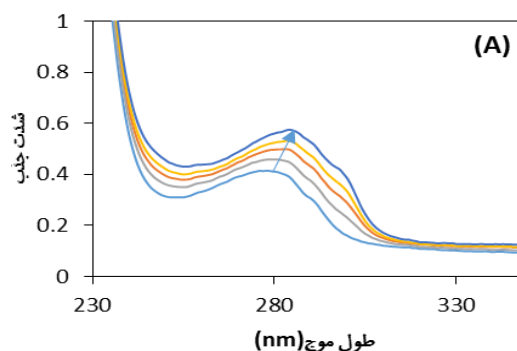
جذب پروتئین در طول موج بیشینه ۲۸۰ nm مبنای بررسی و تفسیر برهم‌کنش‌ها در نظر گرفته شد. شکل ۷ طیف جذبی UV-Vis مربوط به دو پروتئین HSA و BSA در حضور و غیاب کمپلکس روی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت کمپلکس شدت طیف جذبی افزایش می‌یابد که این پدیده بیانگر برهم‌کنش کمپلکس با HSA و BSA است (شکل ۷). همان‌طور که مشاهده می‌شود طول موج بیشینه با افزایش غلظت

مطالعه‌ها نشان می‌دهند اگر فاصله بین یک دارو و پروتئین کمتر از ۸ nm باشد ($r < ۸ \text{ nm}$)، انتقال انرژی بین دارو و پروتئین با احتمال بالایی انجام می‌شود [۳۵ و ۳۶]. با توجه به مقادیر r در جدول ۲ انتقال انرژی بین کمپلکس روی و هر دو پروتئین با احتمال بسیار بالایی انجام می‌شود. نتیجه‌های مشابهی در گزارش‌های دهخدایی و همکارانش مشاهده می‌شود [۳۷].

خاموش کند. اگر مولکول برهم‌کنش‌کننده موجب خاموشی فلورسانس پروتئین بدون هیچ‌گونه جابه‌جایی در بیشینه طیف نشی شود، آب‌گریزی و قطبیت در محیط اطراف مولکول فلوروفور (تریپتوفان یا تیروزین) تغییر نمی‌کند. جابه‌جایی آبی در بیشینه طیف نشی نشان‌دهنده این است که کاهش قطبیت یا افزایش آب‌گریزی در اطراف مولکول فلوروفور اتفاق افتاده است و از سوی دیگر جابه‌جایی قرمز نشان می‌دهد که افزایش قطبیت یا کاهش آب‌گریزی در محیط اطراف مولکول فلوروفور رخ داده است.

طیف‌های فلورسانس هم‌زمان در غلظت‌های متفاوت کمپلکس در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش غلظت کمپلکس کاهش شدت نشر فلورسانس در همه نمودارها قابل مشاهده است. همان‌طور که دیده می‌شود برای هر دو پروتئین در مورد $\Delta\lambda$ برابر با ۶۰، جابه‌جایی قرمز یا آبی در بیشینه طیف مشاهده نمی‌شود در حالی که برای $\Delta\lambda$ برابر با ۱۵، جابه‌جایی به سمت طول موج‌های بلندتر (از ۲۸۹ نانومتر به ۲۹۴ نانومتر برای HSA و از ۲۹۰ نانومتر به ۲۹۵ نانومتر برای BSA) یا جابه‌جایی قرمز در بیشینه طیف مشاهده می‌شود. برپایه مطالب ذکرشده در بالا نبود جابه‌جایی در بیشینه طیف نشی (λ_{max}) بیانگر این است که پس از برهم‌کنش کمپلکس با این دو پروتئین هیچ‌گونه تغییری در قطبیت اطراف باقی‌مانده تریپتوفان رخ نداده است و یا این تغییر به قدری کوچک بوده است که به صورت جابه‌جایی در طیف‌ها قابل‌مشاهده نیست، در حالی که جابه‌جایی قرمز در $\Delta\lambda$ برابر با ۱۵ نشانگر افزایش قطبیت در اطراف باقی‌مانده تیروزین پروتئین است. این مشاهده تایید می‌کند که انتخاب طول موج برانگیختگی در آزمایش‌های نشر فلورسانس در ۲۸۰ نانومتر (برانگیخته‌شدن تیروزین و تریپتوفان) درست بوده است.

کمپلکس روی به طرف طول موج‌های بلندتر جابه‌جا شده است. این جابه‌جایی می‌تواند دلیلی بر تغییر قطبیت در اطراف آمینواسیدهایی باشد که قادر به جذب نور مرئی هستند.

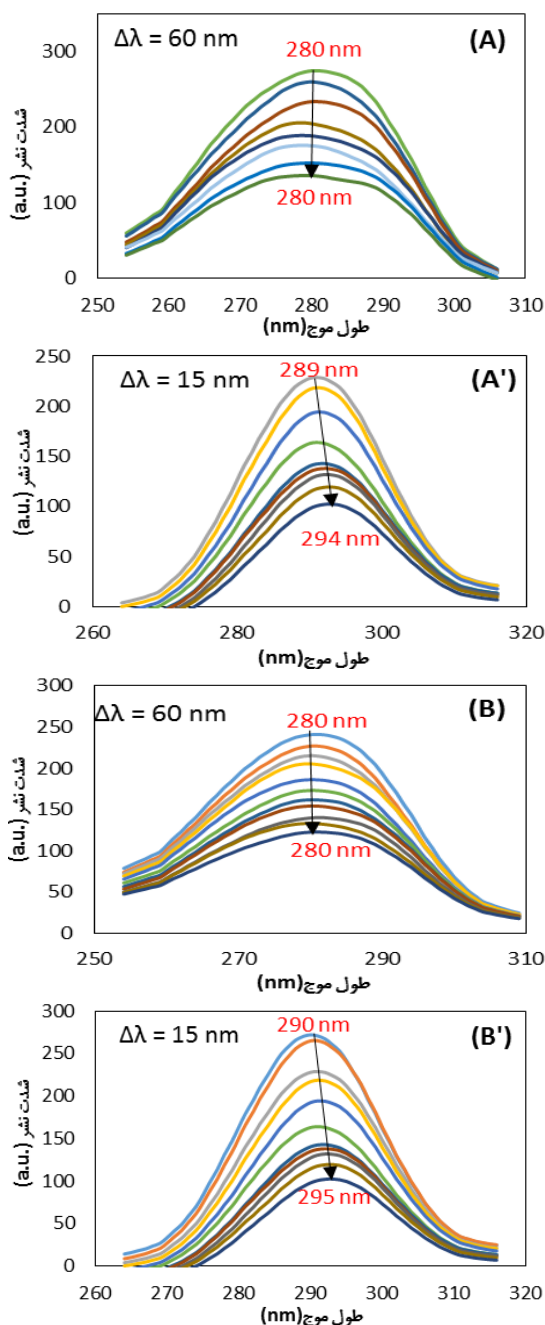


شکل ۷ طیف‌های الکترونی مربوط به پروتئین HSA (A) و پروتئین BSA (B) (۵ میکرومولار) در حضور غلظت‌های متفاوت از کمپلکس روی (۲٫۷ تا ۵۴٫۳ میکرومولار)

طیف‌سنجی فلورسانس هم‌زمان که یک روش ساده و مفید است به‌طور گسترده‌ای برای مطالعه محیط مولکولی مجاور مولکول فلوروفور و ارزیابی تغییرهای صورت‌بندی پروتئین استفاده می‌شود. تفاوت بین طول موج تحریک و طول موج نشر ($\Delta\lambda$) یک عامل مفید برای بررسی مشخصات فلورسانس هم‌زمان HSA است. مقدارهای $\Delta\lambda$ برابر با ۱۵ و ۶۰ به‌ترتیب برای توصیف باقی‌مانده‌های تیروزین و تریپتوفان مناسب است [۳۸]. مولکول برهم‌کنش‌دهنده می‌تواند فلورسانس ذاتی پروتئین را با انتقال و یا بدون هیچ‌گونه انتقال در بیشینه طیف نشی (λ_{max})

تقارن ساختاری موجود در یک درشت‌مولکول زیستی ویژه مانند پروتئین منجر به ایجاد تفاوت در جذب نور قطبیده چپ‌گردان در مقابل راست‌گردان می‌شود که اندازه‌گیری این تفاوت با طیف‌سنجی دورنگ نمایی دورانی انجام می‌گیرد. طیف دو رنگ نمایی دورانی HSA و BSA با حضور یک نوار در ۲۰۸ و یک نوار در ۲۲۲ نانومتر مشخص می‌شود که نشان‌دهنده پیچ خوردگی پروتئین است (شکل ۹) [۳۹].

طیف‌های CD مربوط به پروتئین تنها و در حضور کمپلکس روی در شکل ۹ نشان داده شده‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که درصد ماریپچ آلفا پروتئین در نبود کمپلکس روی ۴۷/۴٪ برای HSA و ۵۱/۴۴٪ برای BSA است که این مقادیر در حضور کمپلکس به ۴۴/۳٪ برای HSA و ۴۵/۹۳٪ برای BSA کاهش یافته است. کاهش محتوای ماریپچ آلفا نشان‌دهنده این است که کمپلکس با اسیدآمینه‌های زنجیره پلی‌پپتیدی HSA پیوند برقرار کرده و موجب تخریب ساختار پیوند هیدروژنی آن شده است. همچنین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کمپلکس با ایجاد تغییر ساختاری محدود در پروتئین می‌تواند موجب کاهش پایداری پروتئین شود. با مقایسه عددهای به‌دست‌آمده می‌توان گفت که تغییرهای ساختاری پروتئین BSA نسبت به HSA در حضور کمپلکس روی کمی بیشتر است و این تفاوت محدود با تفاوت اندکی که در قدرت برهم‌کنش این دو پروتئین نیز مشاهده شد، به‌طور کامل همخوانی دارد. این نتیجه‌ها با گزارش‌های ارایه شده توسط جینگ و همکارانش همخوانی دارد [۴۰].

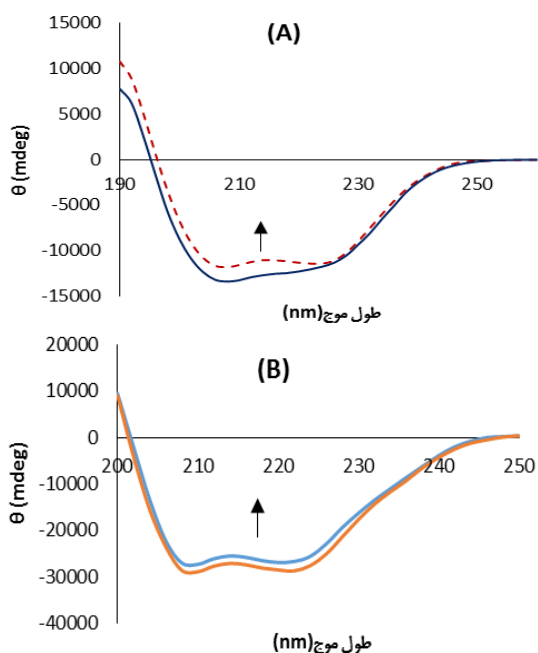


شکل ۸ طیف‌های فلورسانس هم‌زمان برای پروتئین HSA (A) و پروتئین BSA (B و B') در حضور غلظت‌های متفاوتی از کمپلکس روی وقتی $\Delta\lambda$ برابر با ۱۵ و ۶۰ نانومتر است.

۷/۴ در سه دمای ۳۰۳، ۳۱۰ و ۳۱۷ کلونین مطالعه شد. طیف‌سنجی فلورسانس وجود برهم‌کنش‌های واندروالس و هیدروژنی بین پروتئین‌ها و کمپلکس را تایید کرد و نشان داد که این کمپلکس می‌تواند نشر فلورسانس آن‌ها را به کمک سازوکار ایستا خاموش کند. با مقایسه نتیجه‌ها می‌توان گفت که قدرت این کمپلکس در گستره قدرت ترکیب‌های دارویی که به مرحله بالینی رسیده اند قرار دارد (10^{-6} – 10^{-4} M⁻¹); این موضوع بسیار مهم در طراحی داروهای نو ترکیب است، زیرا قدرت پیوند باید آنقدر قوی باشد که پیوند دارو با پروتئین حامل تا زمان رسیدن به اندام هدف حفظ شود و از طرفی نباید خیلی قوی باشد که منجر به تغییر ساختار و عملکرد پروتئین حامل شده و نتواند از آن به راحتی جدا شود. مطالعه تغییرهای ساختاری در پروتئین، کاهش مقدار ماریچ آلفا را نشان داد، اگرچه تغییرها خیلی زیاد نبود، ولی تغییرهای ساختاری پروتئین BSA نسبت به HSA در حضور کمپلکس روی کمی بیشتر بود و این نتیجه با تمایل به نسبت بیشتر BSA به کمپلکس روی در مقایسه با HSA همخوانی نشان داد.

سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه زابل برای حمایت‌های مالی در مسیر انجام پژوهش سپاسگزارند.



شکل ۹ طیف‌های CD مربوط به پروتئین‌های HSA (A) و BSA (B) (۳ میکرومولار) در نبود و در حضور کمپلکس روی (۳ میکرومولار)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کمپلکس محلول در آب روی به فرمول کلی $[Zn(SBL)_2]Cl_2$ = SBL = لیگاند شیف باز ۲ (–ایمینواتیل)پیرازین‌دی‌استیل مونواکسیم) انتخاب و برهم‌کنش آن با دو پروتئین حامل HSA و BSA در تریس بافر حاوی سدیم کلرید (۱۰ میلی‌مولار) و pH برابر با

مراجع

- [1] Shahraki, S.; Saeidifar, M.; Delarami, H. S. and Kazemzadeh, H. J. Mol. Struct. 1205, 127590, 2020.
- [2] Mermer, A.; Demirbas, N.; Uslu, H.; Demirbas, A.; Ceylan, S.; Sirin, Y.; J. Mol. Struct. 1181, 412-422, 2019.
- [3] Rahim, F.; Ullah, H.; Taha, M.; Wadood, A.; Javed, M.T.; Rehman, W., Nawaz, M.; Ashraf, M.; Ali, M.; Sajid, M.; Ali, F.; Naseem Khan, M. and Mohammed Khan, K. Bioorg. Chem. 68, 30-40, 2016.
- [4] Mesbah, M.; Douadi, T.; Sahli, F.; Issaadi, S.; Boukazoula, S.; Chafaa, S.; J. Mol. Struct. 1151, 41-48, 2018.

- [5] Al Zoubi, W.; Al-Hamdani, A A.S.; Kaseem, M.; *Appl. Organomet. Chem.* 30, 810-817, 2016.
- [6] Garnovskii, A.D.; Nivorozhkin, A.L.; Minkin, V.I.: *Coord. Chem. Rev.* 126, 1-69, 1993.
- [7] Kostova, I.; Saso, L.; *Curr. Med. Chem.* 20, 4609-4632, 2013.
- [8] Shahraki, S.; Majd, M.H.; Heydari, A.; *J. Mol. Struct.* 1177, 536-544, 2019.
- [9] Liu, H.; Shi, X.; Xu, M.; Li, Z.; Huang, L.; Bai, D.; Zeng, Z.; *Eur. J. Med. Chem.* 46, 1638-1647, 2011.
- [10] Li, T.-R.; Yang, Z.-Y.; Wang, B.-D. *Chem. Pharm. Bull.* 55, 26-28, 2007.
- [11] Li, Y.; Yang, Z.-Y.; Wang, M.-F.; *J. Fluoresc.* 20, 891-905, 2010.
- [12] Ascenzi, P.; Fasano, M.; *Biophys. Chem.* 148, 16-22, 2010.
- [13] Li, Y.; He, W.; Liu, H.; Yao, X.; Hu, Z.; *J. Mol. Struct.* 831, 144-150, 2007.
- [14] Carter, D.C.; Ho, J.X.; *Adv. Protein Chem.* 45, 153-203, 1994.
- [15] Curry, S.; Brick, P.; Franks, N.P.; *BBA Molecular and Cell Biology of Lipids.* 1441, 131-140, 1999.
- [16] Shiri, F.; Shahraki, S.; Bazzi-Alahri, M.; *J. Mol. Struct.* 1221, 128809, 2020.
- [17] Shahraki, S.; Saeidifar, M.; Shiri, F.; Heidari, A.; *Polycyclic Aromat. Compd.* 39, 220-237, 2019.
- [18] Holford, J.; Beale, P.; Boxall, F.; Sharp, S.; Kelland, L.; *Eur. J. Cancer* 36, 1984-1990, 2000.
- [19] Kantoury, M.; Eslami Moghadam, M.; Tarlani, A.A.; Divsalar, A.; *Chem. Biol. Drug Des.* 88, 76-87, 2016.
- [20] Mansouri-Torshizi, H.; Khosravi, F.; Ghahghaei, A.; Shahraki, S.; Zareian-Jahromi, S.; *J. Biomol. Struct. Dyn.* 36, 2713-2737, 2018.
- [21] Wu, D.; Wang, J.; Liu, D.; Zhang, Y.; Hu, X.; *Scientific Reports* 9, 1-8, 2019.
- [22] Eftink, M.R.; Ghiron, C.A.; *Anal. Biochem.* 114, 199-227, 1981.
- [23] Shen, X.; Yang, X.; Zhang, X.; Jie Cui, Z.; Kricka, L.J.; Stanley, P.E.; "Bioluminescence and Chemiluminescence: Light Emission: Biology and Scientific Applications", World Scientific, China, 2009.
- [24] Kazemi, Z.; Rudbari, H.A.; Sahihi, M.; Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Azimi, G.; Gharaghani, S.; Abbasi Kajani, A.; *J. Photochem. Photobiol., B.* 162, 448-462, 2016.
- [25] Hu, K.; Liu, C.; Li, J. and Liang, F. *MedChemComm.* 9, 1663-1672, 2018.
- [26] Song, X.-Q.; Wang, Z.-G.; Wang, Y.; Huang, Y.-Y.; Sun, Y.-X.; Ouyang, Y., Xie, C.-Z.; Xu, J.-Y.; *J. Biomol. Struct. Dyn.* 38, 733-743, 2020.
- [27] He, C.; Majd, M.H.; Shiri, F.; Shahraki, S.; *J. Mol. Struct.* 1229, 129806, 2021.
- [28] Gurusamy, S.; Krishnaveni, K.; Sankarganesh, M.; Nandini Asha, R.; Mathavan, A.; *J. Mol. Liq.* 345, 117045, 2022.
- [29] Hashemnia, S.; Fard, F.K.; Mokhtari, Z.J.; *Mol. Liq.* 348, 118058, 2022.
- [30] Shi, J.-H.; Pan, D.-Q.; Jiang, M.; Liu, T.-T., Wang, Q.; *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 164, 103-111, 2016.
- [31] Asadizadeh, S., Amirnasr, M.; Tirani, F.F.; Mansouri, A.; Schenk, K.; *Inorg. Chim. Acta.* 483, 310-320, 2018.
- [32] Ross, P.D.; Subramanian, S.; *Biochemistry* 20, 3096-3102, 1981.
- [33] Yang, Y.; Liu, Y.; Zhang, J.; Yang, H.; *International Conference on Medicine Sciences and Bioengineering (ICMSB2016, BIO Web of Conferences* 8, 01021, 2017), Guangdong, China, October 15-16, 2016.
- [34] Naik, P.N.; Nandibewoor, S.T.; Chimatadar, S.A.; *J. Pharm. Anal.* 5, 143-152, 2015.
- [35] Khan, S.N.; Islam, B.; Rajeswari, M.; Usmani, H.; Khan, A.U.; *Acta Biochim. Pol.* 55, 399-409, 2008.
- [36] Shiri, F.; Shahraki, S.; Baneshi, S.; Nejati-Yazdinejad, M.; Majd, M.H.; *RSC Adv.* 6, 106516-106526, 2016.

- [37] Dekhodaie, M.; Sahihi, M.; Rudbari, H.A.; Momenbeik, F.; J. Biol. Inorg. Chem. 23, 181-192, 2018.
- [38] Zhang, J.; Gao, X.; Huang, J.; Wang, H.; ACS Omega. 5, 16833-16840, 2020.
- [39] Wang, K.; Lu, J.; Li, R.; Coord. Chem. Rev. 151, 53-88, 1996.
- [40] Jing, J.; Qu, X.; Tu, Z.; Zheng, C.; Zheng, Z.; Mol. Med. Rep. 9, 2191-2196, 2014.

تهیه نانوذره‌های فریت کبالت و بررسی ویژگی گرماافزایی مغناطیسی آن در غلظت‌های متفاوت

صلاح خان احمدزاده^{۱*} و کامران حیدریان^۲

۱. دانشیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد مهاباد، مهاباد، ایران.

۲. دانشجوی دکتری نانوفیزیک، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

دریافت: خرداد ۱۴۰۰ بازنگری: مرداد ۱۴۰۰ پذیرش: شهریور ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.694461



20.1001.1.17359937.1401.16.2.6.0

چکیده

در این پژوهش ابتدا نانوذره‌های فریت کبالت با روش هم‌رسوبی تهیه شد. با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ویژگی‌های نانوذره‌های فریت کبالت مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر FESEM نشان داد که نانوذره‌های فریت کبالت به تقریب کرومی شکل هستند. با این تصویرها و به کمک نرم‌افزار Digimizer توزیع اندازه ذره‌ها به دست آمد که در گستره ۲۵ تا ۶۰ نانومتر قرار داشتند. با استفاده از تصویرهای FESEM میانگین اندازه نانوذره‌های فریت کبالت در گستره ۳۷ تا ۴۷ نانومتر محاسبه شد. نتیجه‌های VSM نشان داد که نانوذره‌های فریت کبالت ویژگی‌های ابرپارامغناطیس دارند. مقدار مغناطش این نانوذره‌ها ۳۰ emu/g و مقدار وادارندگی ۳۹ Oe به دست آمد. این نانوذره‌ها با غلظت‌های ۰٫۳، ۵ و ۸ mg/ml در میدان ۴۰۰ Oe و فرکانس ۴۰۰ kHz، مورد بررسی گرماافزایی قرار گرفتند. مقدار افزایش دمای نانوذره‌های فریت کبالت در بازه زمانی مشخصی اندازه‌گیری و توان اتلاف ویژه آن (SLP) نیز محاسبه شد. نتیجه‌های اندازه‌گیری‌ها نشان داد که در غلظت ۸ mg/ml بیشترین مقدار گرماافزایی رخ می‌دهد و مقدار SLP برابر با W/g ۱۶۲ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌ها، فریت کبالت، روش هم‌رسوبی، ابرپارامغناطیس، توان اتلاف ویژه گرمایی.

مقدمه

نانوذره‌های مغناطیسی به دلیل جداسازی آسان با یک میدان مغناطیسی خارجی و ظرفیت بالای آن‌ها برای استفاده در زمینه‌های متفاوت مانند تولید مواد پیشرفته، تصویربرداری تشدید مغناطیسی، گرما درمانی سلول‌های سرطانی، دارورسانی، شیوه‌های تشخیص، انرژی و مواد غذایی، بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند [۴ تا ۷].

امروزه فناوری نانو به یکی از گرایش‌های مهم پژوهشی در دانش مواد تبدیل شده است. نانومواد به دلیل اندازه کوچکشان ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی، نوری، الکتریکی، کاتالیستی، گرمایی و مغناطیسی بی‌همتایی از خود نشان می‌دهند [۱ تا ۳]. در بین انواع نانوذره‌ها،

با کاهش اندازه ذره و رسیدن به گستره اندازه بحرانی DC^2 ، سد انرژی برای بازگشت‌پذیری مغناطش کاهش می‌یابد. از این‌رو، افت و خیزهای گرمایی منجر به پدیده‌های واهلش می‌شود. در این جا اتلاف پسماند قابل چشم‌پوشی می‌شود. گرمایش نانوذره‌های ابرپارامغناطیس در یک میدان مغناطیسی متناوب برای هر دو سازوکار واهلش نیل و براونی، به علت تاخیر در واهلش گشتاور مغناطیسی است. هر یک از این فرایندها با یک زمان واهلش مشخص می‌شوند. اگر چرخش گشتاورهای مغناطیسی اتمی درون هر ذره اتفاق بیفتد در حالی که جهت ذره ثابت بماند، آنگاه زمان واهلش گشتاور یک ذره زمان واهلش نیل، τ_N ، نامیده می‌شود (شکل ۱). در این مورد، زمان واهلش مشخصه یک سامانه از نانوذره‌ها، با نسبت انرژی ناهمسانگردی K^3 به انرژی گرمایی $k_B T^4$ مشخص می‌شود (معادله ۱).

$$\tau_N = \tau_0 e^{K/k_B T}, (\tau_0 = 10^{-9} s) \quad (1)$$

سازوکارهای آسایش نیل و براونی مربوط به ذره‌های ابرپارامغناطیسی هستند. در سازوکار آسایش نیل، تبدیل انرژی الکترومغناطیسی جذب‌شده از میدان مغناطیسی متناوب اعمال شده به گرما، به دلیل چرخش ممان‌های مغناطیسی داخل نانوذره‌ها است، در حالی که در آسایش براونی تولید گرما به دلیل چرخش فیزیکی خود ذره‌ها در سیال است که در این حالت، انرژی جنبشی ذره‌ها در اثر اصطکاک با سیال اطراف خود، به گرما تبدیل می‌شود [۱۲، ۱۸ و ۱۹].

به‌طور معمول، نانوذره‌های مغناطیسی حاوی عناصر مغناطیسی مانند آهن، کبالت، نیکل و ترکیب‌های شیمیایی آن‌ها هستند. در بین انواع نانوذره‌های مغناطیسی، نانوذره‌های فریت به‌ویژه نانوذره‌های ابرپارامغناطیسی بیشترین کاربرد را در زمینه‌های متفاوت داشته‌اند که به دلیل همخوانی زیستی خوب و عدم حفظ مغناطیس باقی‌مانده پس از حذف میدان مغناطیسی خارجی، آن‌ها بوده است [۸ تا ۱۰]. فریت کبالت به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی، ویژگی‌های مغناطیسی و قیمت پایین مورد توجه قرار دارند [۱۱]. در این بین، مگنتیت به دلیل داشتن ویژگی فری مغناطیسی از موادی است که حجم زیادی از مطالعه‌ها و بررسی‌ها بر آن‌ها معطوف شده است. نانوساختارهای مغناطیسی و به‌طور ویژه نانوذره‌های مغناطیسی هنگامی که در معرض میدان مغناطیسی متناوب قرار می‌گیرند، در فرایندی چندمرحله‌ای شامل مغناطش، وامغناطش و مغناطش معکوس می‌توانند انرژی الکترومغناطیسی جذب‌شده را به گرما تبدیل کنند. در واقع نانوذره‌های مغناطیسی می‌توانند شبیه یک گرمکن نانویی عمل کنند [۱۲ تا ۱۴].

فریت کبالت در ابعاد نانو در دمای اتاق، دارای ویژگی ابرپارامغناطیس (میدان وادارندگی بسیار کم)، عدم سمیت و زیست سازگار است. برای تخمین بهره گرمایی نانوذره‌های مغناطیسی تهیه‌شده، از آزمایش‌های مبتنی بر گرماسنجی، استفاده می‌شود. در حضور یک میدان با دامنه و بسامد ویژه، یک اندازه بهینه برای نانوذره‌ها گزارش شده است که در آن، مجموع گرمای به‌دست‌آمده از واهلش^۱ نیل و براون بیشینه مقدار خود را خواهد داشت. از این‌رو، یافتن اندازه بهینه نانوذره‌های مغناطیسی برای تولید گرما، یکی از زمینه‌های جذاب برای پژوهشگران است [۱۵ تا ۱۷].

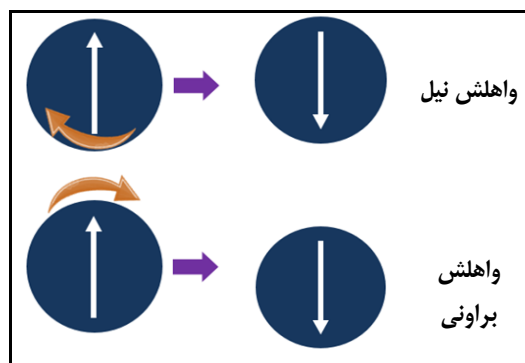
بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این کار از مواد آزمایشگاهی شرکت مرک شامل نمک‌های $(\text{FeCl}_3(6\text{H}_2\text{O}))$ و $(\text{CoCl}_2(6\text{H}_2\text{O}))$ و از NaOH به‌عنوان رسوب دهنده استفاده شد. برای محلول سازی مواد از آب دوبار یون‌زدوده استفاده شد. برای تهیه الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها دستگاه ZEISS SUPRA 40VP ساخت آلمان به‌کارگرفته شد. همچنین، ریخت‌شناسی و میانگین اندازه نانوذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Tescan ساخت کشور چک تعیین شد. برای بررسی ویژگی مغناطیسی از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) شرکت مغناطیس دقیق کویر ساخت کاشان ایران، استفاده شد.

تهیه نانوذره‌های فریت کبالت

برای تهیه نانوذره‌های فریت کبالت، 0.026 مول از کلرید آهن و 0.013 مول از کلرید کبالت در 70 میلی‌لیتر آب دوبار یون‌زدوده، ریخته شد و سپس به این مخلوط، تحت هم‌زدن یکنواخت با همزن مغناطیسی به مدت 30 دقیقه در دمای 90°C ، 0.056 مول NaOH افزوده شد که موجب ایجاد رسوب مشکی رنگ شد. پس از سرد شدن، مخلوط دوبار با اتانول و هر بار به مدت 10 دقیقه و در 7000 دور در دقیقه و پنج بار با آب دوبار یون‌زدوده و هر بار به مدت 5 دقیقه و در 7000 دور دقیقه با گریزانه شسته شد تا محلول روی رسوب به pH خنثی برسد. رسوب به‌دست‌آمده به مدت 12 ساعت در دمای 70°C در آن خشک شد. در شکل ۲ طرح‌واره‌ای از تهیه نانوذره‌های فریت کبالت نشان داده شده است.

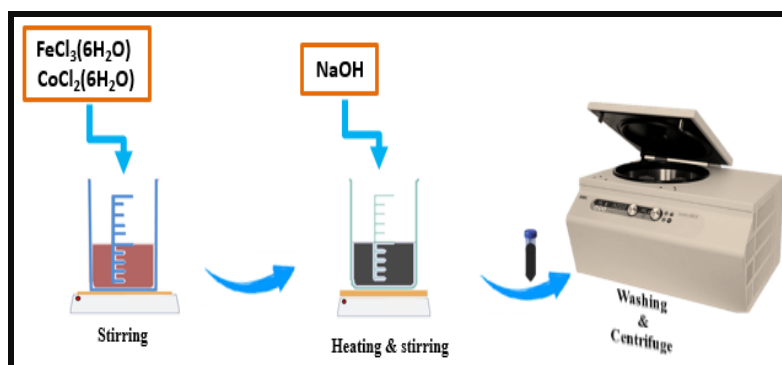


شکل ۱ سازوکار واهلش نیل و براونی یک نانوذره در یک میدان مغناطیسی متناوب

در پژوهش حاضر، ابتدا نمونه پس از آماده سازی به‌صورت فروفلوئید با غلظت معین، در دستگاه اندازه‌گیری گرمافزایی مغناطیسی قرار گرفت و با اعمال یک میدان مغناطیسی متناوب با شدت و فرکانس معین، افزایش دمای فروفلوئید در بازه زمانی مشخصی اندازه‌گیری و ثبت شد. مقادیر توان اتلاف ویژه که با SLP بیان می‌شود و نشان‌دهنده مقدار گرمافزایی مغناطیسی نانوذره‌ها در حضور میدان مغناطیسی است، با معادله ۲ محاسبه می‌شود.

$$SLP = c (m_f/m_{\text{MNPs}}) (\Delta T/\Delta t) \quad (2)$$

که در آن، c ظرفیت گرمایی ویژه حلال، m_{MNPs} جرم نانوذره‌ها، m_f جرم فروفلوئید و $\Delta T/\Delta t$ شیب اولیه منحنی افزایش دما-زمان است [۲۱].



شکل ۲ طرحواره‌ای از تهیه نانوذره‌های فریت کبالت

(۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) هستند. میانگین اندازه بلورها با معادله شرر محاسبه شد. با توجه به داده‌های XRD و معادله شرر، میانگین اندازه بلورهای فریت کبالت ۲۱٫۶ نانومتر به‌دست آمد.

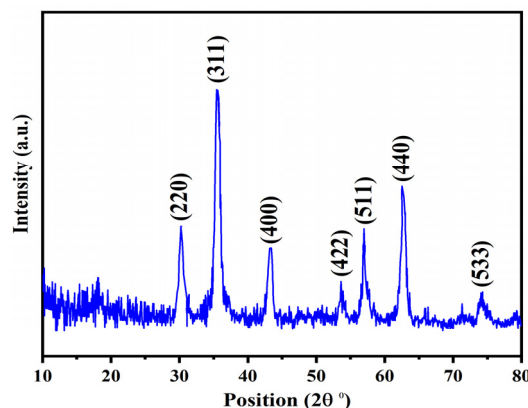
تجزیه و تحلیل تصویر FESEM

تصویر FESEM نانوذره‌های فریت کبالت در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود. نانوذره‌های فریت کبالت تهیه‌شده یکنواختی شبه کروی و مناسبی دارند که همین ویژگی، یکی از عوامل موثر بر گرماافزایی مغناطیسی نانوذره‌های مغناطیسی است. توزیع اندازه نانوذره‌های فریت کبالت (شکل ۴-ب) با استفاده از تصاویر FESEM و نرم‌افزار Digimizer به‌دست آمده است. اندازه نانوذره‌های فریت کبالت در بازه ۲۵ تا ۶۰ نانومتر توزیع شده است و میانگین اندازه آن‌ها در گستره ۳۷ تا ۴۷ به‌دست آمده است که این نانوذره‌ها را در گروه نانوذره‌های ابرپارامغناطیس قرار می‌دهد.

نتیجه‌ها و بحث

الگوی XRD

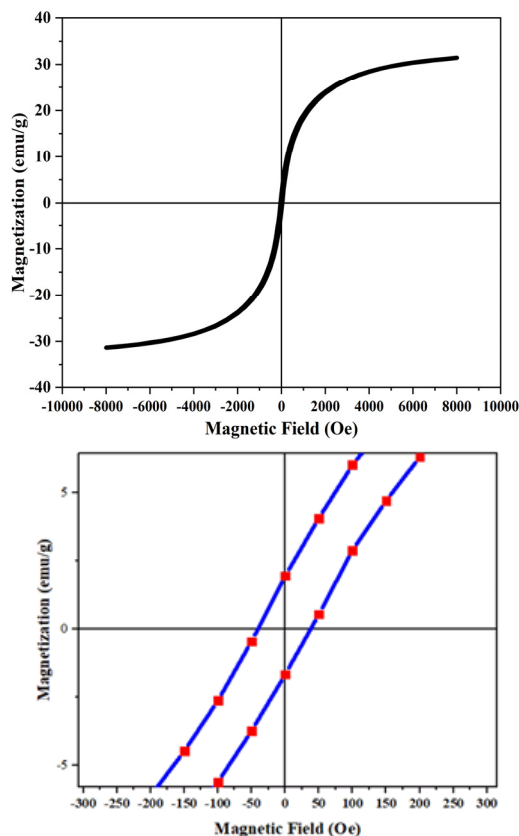
در شکل ۳ الگوی XRD مربوط به نانوذره‌های فریت کبالت مشاهده می‌شود.



شکل ۳ الگوی XRD نانوذره‌های فریت کبالت

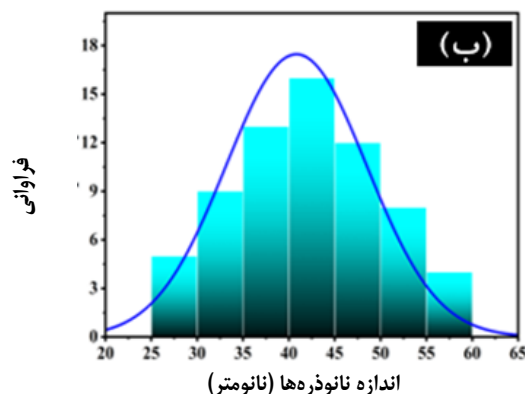
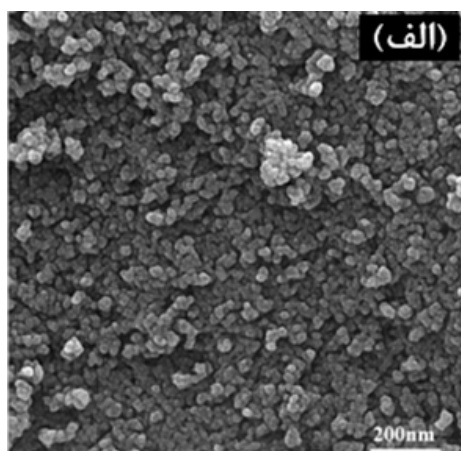
داده‌های این الگو با داده‌های کارت JCPDS (به شماره 00-002-1045) همخوانی دارند. در این الگو وجود قله‌های نانوذره‌های فریت کبالت، تشکیل این ماده را تأیید می‌کند. هرکدام از قله‌های موجود در طیف XRD نانوذره‌های فریت کبالت به ترتیب مربوط به صفحه‌های (۲۰۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)،

هیچ گونه اثر سوء بر بدن انسان ندارند. در شکل ۵ نمودار پسماند نانوذره‌های فریت کبالت نشان داده شده است که با توجه به پهنای بسیار کم آن (تزدیک به صفر)، نشان‌دهنده ابرپارامغناطیس بودن نانوذره‌های فریت کبالت است.



شکل ۵ نمودار پسماند نانوذره‌های فریت کبالت در حضور میدان مغناطیسی -10 Oe تا $+10$ Oe (برای مشخص شدن حلقه پسماند بخشی از نمودار با مقیاس بزرگتر نشان داده شده است).

در اندازه‌گیری‌های گرمافزایی مغناطیسی که در نهایت به محاسبه SLP می‌انجامد، ابتدا فروفلوئید شامل نانوذره‌های فریت کبالت با غلظت‌های ۳، ۵ و 8 mg/ml در محیط آبی آماده شدند. سپس برای پخش شدن نانوذره‌ها در آب از حمام فراصوت استفاده شد و محلول‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در حمام

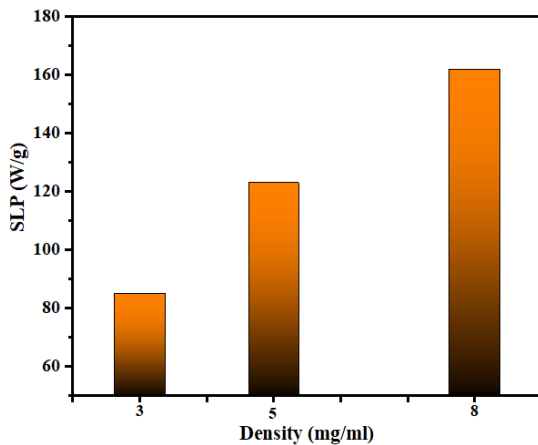


شکل ۴ تصویر FESEM (الف) و توزیع اندازه (ب) نانوذره‌های فریت کبالت

نمودار VSM و بررسی مقدار گرمافزایی

برای بررسی ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های فریت کبالت، میدان مغناطیسی در بازه -10 kOe تا $+10 \text{ kOe}$ به نمونه اعمال شد و عامل‌های مغناطیسی به دست آمد. مقدار M_s و H_c به ترتیب 33 emu/g و 40 Oe به دست آمد. به دلیل وادارندگی^۱ پایین، این نانوذره‌ها جزء گروه مواد ابرپارامغناطیس به حساب می‌آیند. افزون بر ایجاد گرمافزایی مغناطیسی، از این ویژگی نانوذره‌ها نیز می‌توان در افزایش کنتراست تصویر در MRI بهره گرفت، زیرا این نانوذره‌ها

دستگاه، این دو کمیت ثابت بوده‌اند.



شکل ۶ مقادیرهای SLP نانوذره‌های فریت کبالت در غلظت‌های ۸ mg/ml و ۵، ۳

نتیجه‌گیری

در این کار نانوذره‌های فریت کبالت با روش هم‌رسوبی تهیه شد. با توجه به نتیجه‌های XRD تشکیل نانوذره‌های کبالت تایید شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی‌های FESEM نشان داد که ریخت سطح نانوذره‌های فریت کبالت از یکنواختی برخوردار است و این نانوذره‌ها شبه کروی هستند. نتیجه‌های به‌دست آمده از حلقه پسماند نشان داد که نانوذره‌های فریت کبالت جزء مواد ابرپارامغناطیس است. بررسی‌های گرماافزایی مغناطیسی در غلظت‌های ۳، ۵ و ۸ mg/ml در محیط آبی نشان می‌دهد که غلظت مناسب برای بیشترین مقدار SLP غلظت ۸ mg/ml برای نانوذره‌های فریت کبالت تهیه‌شده در این پژوهش است. سازوکار اثرگذار بر گرماافزایی نانوذره‌ها، سازوکار نیل بود زیرا با افزایش غلظت، مقدار گرماافزایی بیشتری ایجاد شد.

قرار گرفتند. نانوذره‌ها با یک سامانه گرماافزایی مغناطیسی ساخت شرکت مغناطیس دانش پژوه کاشان اندازه‌گیری شد. فرولوئید نمونه‌ها در دستگاه گرماافزایی تحت اعمال میدان مغناطیسی متناوب با فرکانس ۴۰۰ kHz و شدت میدان Oe ۴۰۰ قرار گرفتند. مقادیرهای SLP با استفاده از معادله ۱ و با قراردادن مقدار افزایش دمای اندازه‌گیری‌شده در بازه زمانی یک دقیقه محاسبه شدند. در شکل ۶ مقدار SLP نانوذره‌های فریت کبالت در غلظت‌های ۳، ۵ و ۸ mg/ml نشان داده شده است که در غلظت ۸ mg/ml بیشترین مقدار SLP برابر با مقدار ۱۶۲ W/g به‌دست آمده است. از سوی دیگر، مقایسه توان گرمایی اتلافی نمونه‌ها با غلظت‌های متفاوت نشان می‌دهد کاهش غلظت، موجب افزایش گرمای تولیدشده با فرولوئید می‌شود. با کاهش غلظت، مقدار نانوذره‌های حل‌شده موجود در محلول کاهش و با رقیق‌تر شدن محلول، فاصله بین نانوذره‌ها از یکدیگر افزایش می‌یابد و در نتیجه موجب کاهش برهم‌کنش بین نانوذره‌ها می‌شود. این کاهش برهم‌کنش موجب می‌شود که ذره‌ها در مقابل چرخش فیزیکی خود در سیال با ممانعت کمتری روبه‌رو شوند و با حرکت‌های چرخشی بیشتر و سریع‌تر بتوانند مقدار انرژی الکترومغناطیسی جذب‌شده بیشتری را به گرما تبدیل کنند و موجب افزایش SLP شوند؛ ولی چون با کاهش غلظت در این نانوذره‌ها مقدار SLP کاهش یافته است، می‌توان بیان داشت که سازوکار غالب بر گرماافزایی نانوذره‌ها سازوکار نیل بوده است. نکته قابل توجه اینکه تغییر غلظت می‌تواند سازوکار آسایش براونی را تحت تأثیر قرار دهد که به چرخش خود نانوذره‌ها مربوط می‌شود. درحالی‌که سازوکار نیل که مربوط به چرخش گشتاورهای داخل نانوذره‌ها است، مستقل از محیط اطراف آن‌ها است. از دیگر عوامل مؤثر در مقدار SLP مشخصات دستگاه اندازه‌گیری مانند بسامد و شدت میدان است که در مطالعه حاضر با توجه به مشخصات

مراجع

- [1] Zu, S.-Z.; Han, B.-H.; *The Journal of Physical Chemistry C* 113, 13651-13657, 2009.
- [2] Heydaryan, K.; Kashi, M.A.; Sharifi, N.; Ranjbar-Azad, M.; *New Journal of Chemistry* 44, 9037-9045, 2020.
- [3] Xu, W.; He, W.; Du, Z.; Zhu, L.; Huang, K.; Lu, Y.; Luo, Y.; *Angewandte Chemie International Edition* 60, 6890-6918, 2021.
- [4] Cui, Z.-M.; Jiang, L.-Y.; Song, W.-G.; Guo, Y.-G.; *Chemistry of Materials* 21, 1162-1166, 2009.
- [5] Hirt, A.M.; Sotiriou, G.A.; Kidambi, P.R.; Teleki, A.; *Journal of Applied Physics* 115, 044314, 2014.
- [6] Geraldes, C.F.; Laurent, S.; *Contrast Media & Molecular Imaging* 4, 1-23, 2009.
- [7] Pilati, V.; Cabreira Gomes, R.; Gomide, G.; Coppola, P.; Silva, F.G.; Paula, F.B.L.; Perzynski, R.; Goya, G.F.; Aquino, R.; Depeyrot, J.R.M.; *The Journal of Physical Chemistry C* 122, 3028-3038, 2018.
- [8] Cao, M.; Li, Z.; Wang, J.; Ge, W.; Yue, T.; Li, R.; Colvin, V.L.; William, W.Y.; *Trends in Food Science & Technology* 27, 47-56, 2012.
- [9] Faraji, M.; Fadavi, G.; *Iranian Journal of Nutrition Sciences & Food Technology* 8, 239-252, 2013.
- [10] Robles, J.; Das, R.; Glassell, M.; Phan, M.-H.; Srikanth, H.; *AIP Advances* 8, 056719, 2018.
- [11] Sun, C.; Lee, J.S.; Zhang, M.; *Advanced drug delivery reviews* 60, 1252-1265, 2008.
- [12] Ji, R.; Cao, C.; Chen, Z.; Zhai, H.; Bai, J.; *Journal of Materials Chemistry C* 2, 5944-5953, 2014.
- [13] Baldi, G.; Bonacchi, D.; Franchini, M.C.; Gentili, D.; Lorenzi, G.; Ricci, A.; Ravagli, C.; *Langmuir* 23, 4026-4028, 2007.
- [14] Salokhe, A.; Koli, A.; Jadhav, V.; Mane-Gavade, S.; Supale, A.; Dhabbe, R.; Yu, X.-Y.; Sabale, S.; *SN Applied Sciences* 2, 1-11, 2020.
- [15] Hu, L.; de Montferand, C.; Lalatonne, Y.; Motte, L.; Brioude, A.; *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 4349-4355, 2012.
- [16] Khizar, S.; Ahmad, N.M.; Ahmed, N.; Manzoor, S.; Hamayun, M.A.; Naseer, N.; Tenório, M.K.; Lebaz, N.; Elaissari, A.; *Nanomaterials* 10, 2182, 2020.
- [17] Jalalian, M.; Mirkazemi, S.; Alamolhoda, S.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 419, 363-367, 2016.
- [18] Tomitaka, A.; Takemura, Y.; *J Pers Nanomedicine* 1, 33-37, 2015.
- [19] Ortega, D.; Pankhurst, Q.A.; *Nanoscience* 1, 60-88, 2013.
- [20] Abenojar, E.C.; Wickramasinghe, S.; Bas-Concepcion, J.; Samia, A.C.S.; *Progress in Natural Science: Materials International* 26, 440-448, 2016.
- [21] Myrovali, E.; Maniotis, N.; Makridis, A.; Terzopoulou, A.; Ntomprougkidis, V.; Simeonidis, K.; Sakellari, D.; Kalogirou, O.; Samaras, T.; Salikhov, R.; *Scientific reports* 6, 1-11, 2016.

غربالگری عامل‌ها برای بازیافت مولیبدن از کاتالیست مستعمل نانوذره‌های MoS_2 در فرایند ارتقاء نفت سنگین

مریم صفائی^{۱*}، سیدکمال مسعودیان^۲ و زهرا خدادادی^۳

۱. استادیار مهندسی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۲. پژوهشگر مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۳. استادیار شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۰ بازنگری: فروردین ۱۴۰۱ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1944961.1995

20.1001.1.17359937.1401.16.2.7.1

چکیده

ضرورت مستمر در بهره‌وری پالایش نفت به دلیل محدودیت‌های زیست‌محیطی افزایش یافته است. مولیبدن سولفید به‌عنوان کاتالیست اصلی در فرایند ارتقاء نفت سنگین، نقش کلیدی را ایفا می‌کند. بنابراین، بازیافت این فلز به دلیل کاهش منابع سنگ معدن مولیبدن و نیز مصرف بالای این نوع کاتالیست‌ها اهمیت بسزایی دارد. در این پژوهش، بازیافت مولیبدن از نانوکاتالیست همگن مستعمل در فرایند هیدروکاتورژن از خوراک سنگین هیدروکربنی است. برای تعیین عامل‌های موثر در بازیابی مولیبدن از روش طراحی آزمایش پلاکت-برمن استفاده شد. هفت عامل کمی و کیفی شامل دماهای اسیدشویی و اکسایش، زمان‌های اسیدشویی و اکسایش، نوع ماده اسیدشویی، غلظت‌های سدیم کربنات و آمونیم کربنات انتخاب شدند. برای تخمین درصد اهمیت نسبی هر عامل از دو روش نمودار پاراتو و نیم‌بهنجار استفاده شد. نمودار پاراتو نشان داد به‌ترتیب عامل‌های نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات و دمای اکسایش بر بازده اثر می‌گذارند. انحراف‌های مشاهده‌شده در نمودار نیم‌بهنجار نیز تاییدکننده نتیجه‌ها در نمودار پاراتوست. براین‌پایه، در مرحله اکسایش با هیدروژن پراکسید، دمای 25°C و مدت ۶۰ دقیقه و در مرحله اسیدشویی، سدیم کربنات به‌عنوان ماده اسیدشویی با غلظت ۹۰ wt.%، دمای 25°C و مدت ۶۰ دقیقه، می‌توانند برای شرایط بهینه انتخاب شوند.

واژه‌های کلیدی: نانومولیبدن سولفید، بازیابی، کاتالیست همگن، طراحی آزمایش، نیم‌بهنجار

مقدمه

هیدروژن [۲]، باتری‌های لیتیم یونی [۳]، میکروالکترونیک [۴] و فرایندهای کاتالیستی است [۵ تا ۹]. نفت سنگین حاوی مقدارهای بالای گوگرد، ناخالصی‌ها و مولکول‌های

MoS_2 ماده‌ای با خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه و کاربردهای متنوع در روانکاری [۱]، واکنش الکتروشیمیایی

بیشرفت می‌کند، بیشتر مولیبدن در محلول جامد تغلیظ می‌شود. بنابراین، بازیابی مولیبدن برای هیدروکاتورژن کاتالیستی از خوراک سنگین هیدروکربنی باید از این بقایای جامد انجام شود. به‌طور معمول، مولیبدن از سنگ معدن مولیبدنیت یا کنسانتره با پیرومتالورژی یا هیدرومتالورژی استخراج می‌شود. این منابع سنگ معدن مولیبدن به‌دلیل بهره‌برداری بی‌رویه به‌شدت کاهش یافته است. همچنین، به علت قیمت بالای فلزهای واسطه، به‌ویژه مولیبدن، در صورت امکان بازیابی مقادیر زیادی از ترکیب‌های مولیبدن موردتوجه است [۱۷ و ۱۸]. از آنجا که بازیافت مولیبدن از کاتالیست‌های مستعمل با توجه به مصرف بالای آن، یک عامل مهم اقتصادی در چنین فرایندهای است، روش‌های بازیافت بسیاری گسترش یافته‌اند. عامل‌های متفاوتی برای بیشینه‌بازده مولیبدن در روش کلاسیک ارزیابی شده است. یکی از مراحل مهم فرایند بازیابی کاتالیست، مرحله اسیدشویی است [۱۹ تا ۲۳]. مسائل زیست‌محیطی نقش تعیین‌کننده‌ای در ارزیابی یا مقایسه فرایندهای بازیابی دارند. جنبه‌های زیست‌محیطی را می‌توان با دستیابی به عامل یا عامل‌های کلیدی فرایند بازیابی با طراحی آزمایش مدیریت کرد [۲۴ و ۲۵]. با طراحی آزمایش می‌توان شرایط بهینه برای تولید فرآورده‌های مورد نظر را ساده‌تر، با اطمینان بیشتر، هزینه پایین‌تر و در زمان کوتاه‌تری به‌دست آورد. طرح پلاکت بورمن در زیرمجموعه روش کسری از عاملی^۲ کامل قرار می‌گیرد. از آنجا که بررسی تاثیر همه عامل‌ها بر پاسخ فرایند پرهزینه و زمان‌بر است، باید به دنبال یک روش مناسب برای غربال کردن عامل‌ها باشیم. یکی از این روش‌های غربال کردن، طرح پلاکت-برمن است [۲۶ و ۲۷]. تاکنون اثر عامل‌های بازیابی مولیبدن برای این نوع کاتالیست مستعمل همگن مورد بررسی قرار نگرفته است. در این پژوهش، برای نخستین بار متغیرهای کلیدی بازیابی مولیبدن از یک بخش

سنگین تحت شرایط واکنشی فشار و دمای بالا است. بنابراین، هدف نهایی از تبدیل هیدروژنی نفت خام سنگین، کاهش دادن گرانروی، نقاط جوش، غلظت ناخالصی‌ها و تشکیل کک و افزایش نسبت H/C مورد نیاز برای فرآورده تجاری است. مولیبدن به‌صورت MoS_2 به‌عنوان یک ترکیب مطلوب برای فرایند ارتقاء نفت سنگین شناخته می‌شود که به‌دلیل فعالیت هیدروژن‌دار کردن عالی آن در مقایسه با دیگر سولفیدهای فلزهای واسطه است [۱۰ و ۱۱]. فناوری‌های اخیر شامل UOP's Uniflex MC, Eni's EST, HTI's HCAT, Chevron's LC-slurry, RIPI's HRH, PVDSA-Intevep's HDH Plus BP/KBR VCC, برای تبدیل هیدروکاتورژن فاز دوغابی نفت سنگین است. بیشتر فرایندها به جز BP/KBR VCC از پیش‌ماده‌های مبتنی بر Mo به‌دلیل تشکیل کک کم و تبدیل بالای نفت سنگین استفاده می‌کنند. عملکرد این فرایندها در مقیاس آزمایشگاهی صنعتی^۱ از ۰/۱۵-۲۰۰ بشکه در روز با درصد تبدیل ۸۵ تا ۹۷ است. مقادیر کاتالیست مصرفی مولیبدن در این فناوری‌ها از ۵۰ تا چند هزار ppm گزارش شده است که در ایران مقدار مولیبدن مصرفی ۵۰ تا ۵۰۰ ppm در یک واکنشگاه است. [۱۲ تا ۱۴]. پیش‌ماده مولیبدنی به‌عنوان یک ماده آغازین در طول واکنش به MoS_2 تبدیل می‌شود بدین صورت که ابتدا انحلال پیش‌ماده (محلول در نفت) یا تزریق قطره‌های آب حاوی پیش‌ماده (محلول در آب) در خوراک نفت سنگین صورت می‌گیرد. سپس، با افزایش دما، پیش‌ماده تجزیه می‌شود و در پایان، فرایند سولفیددار کردن روی می‌دهد. در طول فراوری این خوراک‌ها، مولیبدن به صورت نانوذره‌های مولیبدن سولفید پراکنده می‌شود. در این روند، اندازه قطره‌های آب حاوی پیش‌ماده مولیبدن ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر در خوراک تنظیم می‌شود و تزریق داخل واکنشگاه در دمای بالا، منجر به ریزش MoS_2 در اندازه ۳ تا ۵ نانومتر بر سطح مولکول‌های سنگین مانند آسفالتین می‌شود [۱۵ و ۱۶]. همان‌طور که فرایند

سنگین فرآورده هیدروکانورژن با طرح پلاکت-برمن با هدف افزایش بهره‌وری و دوستدار محیط‌زیست غربال می‌شود.

روش‌های تجربی

مواد و دستگاه

بازیافت مولیبدن از فرآورده ته‌مانده سنگین به‌دست‌آمده از فرایند هیدروکانورژن که ترکیب کاتالیستی آن حاوی آمونیم پارامولیدات محلول در آب بود، صورت گرفت. هیدروژن پراکسید (۳۰٪)، آمونیم کربنات (۹۹٪)، سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید با درجه خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. از طیف‌سنج پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-AES) ساخت شرکت Perkin Elmer Inc آمریکا برای تعیین غلظت مولیبدن استفاده شد.

روش

بازیافت مولیبدن را می‌توان به پنج مرحله آسیاب، کلسینه‌شدن، اکسایش، حلال‌شویی و صافش تقسیم‌بندی کرد. در مرحله آسیاب، میانگین اندازه ذره‌ها به ۳/۵۴ میکرون کاهش پیدا می‌کند. این کاهش ابعاد ذره‌ها منجر به افزایش سرعت واکنش می‌شود، زیرا سطح ویژه ذره‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه سطح تماس زیاد می‌شود. سپس در مرحله کلسینه‌شدن مقدار ۱۰۰ گرم فرآورده ته‌مانده سنگین با میانگین اندازه ذره‌های ۳/۵۴ میکرون در ظرف سرمایی قرار داده و در کوره با جریان هوا تا 600°C به مدت ۳ ساعت کلسینه می‌شود. در این مرحله هیدروکربن‌ها، کربن و گوگرد حذف می‌شوند. اجزای تشکیل‌دهنده ته‌مانده سنگین کلسینه‌شده حاوی کاتالیست مستعمل در جدول ۱ آورده شده‌اند. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مولیبدن عنصر با ارزش در کاتالیست مستعمل کلسینه‌شده است.

جدول ۱ درصد وزنی اجزای تشکیل‌دهنده ته‌مانده سنگین کلسینه‌شده

اکسیدهای دیگر	NiO	V ₂ O ₅	MoO ₃	NO	SO ₂	H ₂ O	O ₂	CO ₂	N ₂
۰/۰۰۲	۰/۰۰۱	۰/۰۱۱	۰/۰۲۸	۰/۰۴۳	۰/۰۸۹	۲/۸۲۹	۷/۸۳۱	۱۸/۸۳	۷۲/۳۳

اکسیدشده مرحله قبل افزوده و با توجه به مدت و دمای موردنظر عملیات اسیدشویی در یک فلاسک تفلنی برای جلوگیری از تبخیر انجام گرفت. پس از پایان واکنش در مرحله اسیدشویی، مخلوط به‌دست‌آمده به مرحله صافش برای حذف ناخالصی‌ها منتقل شد. مخلوط با صافی غشایی با اندازه ۰/۲ میکرومتر صاف شد و محلول به‌نسبت زرد رنگی به‌دست آمد. محلول زرد رنگ در واقع نمک مولیبدن بود و برای اندازه‌گیری مقدار مولیبدن، داخل بالن ژوژه ریخته و به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس غلظت مولیبدن در این محلول (C_{Mo}) با روش ICP-AES تعیین شد. این یک محلول تجاری است که با روش گرمایی قابل تجزیه به اکسید

مرحله سوم بازیافت مربوط به اکسایش نمونه کلسینه‌شده با محلول هیدروژن پراکسید با غلظت موردنظر است. با توجه به مدت زمان و دمای مرحله اکسایش نمونه با یک همزن مکانیکی در ۳۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. افزایش سرعت هم‌زدن به‌طور معمول سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. برای حذف تشکیل گرداب، پره‌هایی در دیواره قرار داده شد که موجب حرکت قائم سیال شود و از ته‌نشین شدن مواد جلوگیری کند. با افزودن پراکسید به فرایند بازیافت، می‌توان به‌طور قابل‌توجهی افزایش استخراج مولیبدن را افزایش داد. پس از پایان مدت مرحله اکسایش، محلول به‌دست‌آمده به مرحله اسیدشویی انتقال داده شد. در مرحله چهارم از محلول اسیدشویی با ترکیب و غلظت موردنظر به داخل محلول

جدول ۲ گستره عامل‌های تعیین‌شده

شماره	عامل	کد	واحد	سطح پائین	سطح بالا
۱	دمای اسیدشویی	A	°C	۲۵	۸۰
۲	دمای اکسایش	B	°C	۲۵	۸۰
۳	زمان اسیدشویی	C	دقیقه	۶۰	۱۸۰
۴	زمان اکسایش	D	دقیقه	۶۰	۱۸۰
۵	نوع ماده اسیدشویی	E	-	آمونیم کربنات	سدیم کربنات
۶	غلظت سدیم کربنات	F	wt.%	۲۰	۹۰
۷	غلظت آمونیم کربنات	G	wt.%	۴	۲۰

نتیجه‌ها و بحث

برپایه طراحی پلاکت-برمن، دوازده آزمایش بازیابی مولیبدن در شرایط طراحی‌شده اجرا شد که شرایط و نتیجه‌های آن در جدول ۳ آمده است. معادله اساسی طرح پلاکت-برمن که ضریب اهمیت نسبی هر عامل را معین می‌کند با معادله ۱ بیان می‌شود:

$$E_{xi} = (\bar{Y}_+) - (\bar{Y}_-) = \frac{\sum Y_+}{N/2} - \frac{\sum Y_-}{N/2} \quad (1)$$

که در آن، E_{xi} ضریب اهمیت نسبی عامل X_i ، N تعداد آزمایش‌ها و Y پاسخ فرایندی (Y_+ : پاسخ فرایندی در سطح بالای عامل و Y_- : پاسخ فرایندی در سطح پایین عامل) است.

خالص است که پس از کاهش یافتن به فلز خالص تبدیل می‌شود.

انتخاب متغیرهای آزمایشی و سطوح آن‌ها

هدف از مرحله غربالگری شناسایی عامل‌های موثر بر آزمایش‌ها با تعداد کم سطوح است. معیارهای قطعی برای انتخاب سطوح کم و زیاد وجود ندارد. عواملی در آزمایش انتخاب می‌شوند که احتمال اثرگذاری آن‌ها بر نتیجه نهایی وجود دارد. سطوح عوامل موردبررسی و همچنین، گستره این سطوح نیز بسیار مهم است. این سطوح برپایه تجارب مطالعه‌های اولیه تعیین می‌شود. در این پژوهش از روش پلاکت-برمن برای غربال کردن متغیرها و تعیین متغیرهای اثرگذار بر بازده بازیافت Mo استفاده شد. عامل‌ها و گستره تغییرهای آن‌ها بر مقدار Mo بازیافتی همانند جدول ۲ در نظر گرفته شدند. این جدول برپایه بررسی‌های انجام‌گرفته از منابع متفاوت که در زمینه کاتالیست‌های ناهمگن انجام شده، مشخص شد [۲۸ تا ۳۰]. جدول ۲ متغیرهای تجربی و سطوح آن‌ها را نشان می‌دهد. هفت متغیر شامل دمای اسیدشویی، دمای اکسایش، زمان اسیدشویی، زمان اکسایش، نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات و غلظت آمونیم کربنات متغیرهای منتخب برای بازیابی‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزون بر متغیرهای کمی، یک متغیر کیفی نیز در این طراحی آزمایش وجود دارد. در این جدول، ستون پنجم و ششم، سطوح متغیری برای بازیابی Mo را در یک مقیاس واقعی نشان می‌دهد و مقادیر سطح صفر (+) و (-) در مقیاس بدون بعد است. برای تعیین اهمیت نسبی عامل‌ها (A, B, ... G) و تاثیر آن‌ها بر بازیافت Mo از طرح پلاکت-برمن با ۱۲ آزمایش استفاده شد. ماتریس روش پلاکت-برمن با هفت متغیر واقعی A-G و چهار متغیر مجازی H-J اعمال شد.

جدول ۳ شرایط و نتیجه‌های آزمایش‌های طراحی شده در طراحی پلاکت- برمن

آزمایش	A	B	C	D	E	F	G	Mo (g/l)
۱	۸۰	۲۵	۱۸۰	۶۰	آمونیم کربنات	-	۲۰	۰/۱۰۰
۲	۸۰	۸۰	۶۰	۱۸۰	آمونیم کربنات	-	۴	۰/۰۵۹
۳	۲۵	۸۰	۱۸۰	۶۰	سدیم کربنات	۲۰	-	۰/۱۲۰
۴	۸۰	۲۵	۱۸۰	۱۸۰	آمونیم کربنات	-	۴	۰/۱۸۰
۵	۸۰	۸۰	۶۰	۱۸۰	سدیم کربنات	۲۰	-	۰/۲۰۰
۶	۸۰	۸۰	۱۸۰	۶۰	سدیم کربنات	۹۰	-	۰/۲۲۰
۷	۲۵	۸۰	۱۸۰	۱۸۰	آمونیم کربنات	-	۲۰	۰/۱۷۰
۸	۲۵	۲۵	۱۸۰	۱۸۰	سدیم کربنات	۲۰	-	۰/۱۸۰
۹	۲۵	۲۵	۶۰	۱۸۰	سدیم کربنات	۹۰	-	۰/۲۱۰
۱۰	۸۰	۲۵	۶۰	۶۰	سدیم کربنات	۹۰	-	۰/۲۵۰
۱۱	۲۵	۸۰	۶۰	۶۰	آمونیم کربنات	-	۲۰	۰/۰۵۰
۱۲	۲۵	۲۵	۶۰	۶۰	آمونیم کربنات	-	۴	۰/۱۳۰

که در آن E_D ضریب اهمیت نسبی عامل بی‌اثر و n تعداد عامل‌های بی‌اثر است.

برای تعیین این که در بین عامل‌ها، کدام یک اثر نسبی بیشتری بر پاسخ دارد و کدام یک معنی‌دار است از معادله ۳ استفاده می‌شود.

$$t = (E_{xi}/SE_{eff}) \quad (3)$$

به‌طور معمول درصد سطح اطمینانی لازم است تا بتوان اثرات را معنی‌دار اعلام کرد. برای استفاده از جدول نقاط درصد توزیع t باید ابتدا درجه‌آزادی به‌دست آمده آزمایش را تعیین کرد که مقدار اطلاعات موجود برای برآورد خطای استاندارد را اندازه‌گیری می‌کند [۲۶ و ۲۷]. با معادله ۱ ضریب اهمیت نسبی هر عامل (A, B, \dots, K) محاسبه می‌شود که مقدار آن‌ها در جدول ۴ بیان شده است. یک نمونه از محاسبه‌ها برای عامل A به‌صورت زیر است:

$$\Sigma Y_+ = (0.10 + 0.059 + 0.12 + 0.17 + 0.22 + 0.27 + 0.18) = 1.009$$

$$\Sigma Y_- = (0.10 + 0.12 + 0.13 + 0.05 + 0.21 + 0.18 + 0.17) = 0.86$$

$$\Sigma Y = \Sigma Y_+ - \Sigma Y_- = 1.009 - 0.86 = 0.149$$

$$E_A = (\Sigma Y) / (N/2) = 0.239$$

لازم به ذکر است که عامل‌های $H-K$ جزء عامل‌های مجازی هستند که برای محاسبه خطای اندازه‌گیری در ۱۲ آزمایش اجرا شده در نظر گرفته می‌شود.

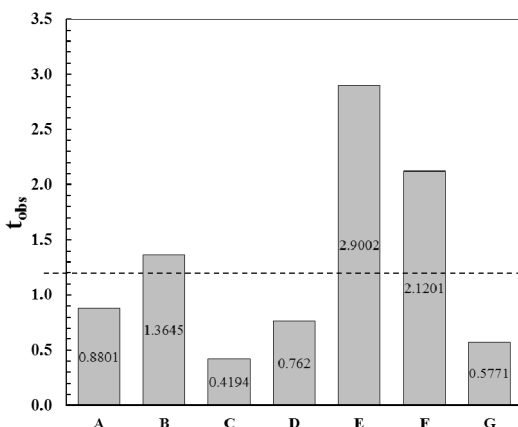
جدول ۴ اثرها و ضریب اهمیت نسبی هر عامل در فرایند تخمین بازده مقدار Mo بازیافتی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، علامت منفی اثر یک عامل، بیانگر این است که افزایش در مقدار آن عامل سبب کاهش بازده (پاسخ) می‌شود ولی مثبت‌بودن اثر یک عامل نشان می‌دهد که تغییر در مقدار آن عامل با پاسخ فرایند همسو عمل می‌کنند. از بین عامل‌ها، عامل‌های B و G اثر (E_{Xi}) منفی دارند. با افزایش دمای اکسایش (B) یا غلظت آمونیم کربنات (G),

در طرح پلاکت- برمن $N-1=K$ و N مضرری از ۴ است. اگر $K < (N-1)$ باشد، به تعداد $(N-1)-K$ عامل بی‌اثر انتخاب می‌شود. بنابراین، هر عامل ناگزیر نشان‌دهنده یک متغیر نیست، بلکه می‌تواند نشان‌دهنده متغیری مجازی باشد. همچنین، عامل‌هایی را که هیچ اثری بر فرایند ندارند، به‌عنوان متغیر مجازی می‌توان در نظر گرفت. ورود متغیرهای مجازی در آزمایش، تخمین واریانس اثر (خطای آزمایشی) را امکان‌پذیر می‌سازد. آثار متغیرهای مجازی را مانند آثار متغیرهای آزمایشی می‌توان محاسبه کرد. اگر هیچ اثر متقابل و هیچ خطایی در اندازه‌گیری پاسخ وجود نداشته باشد، در این صورت اثر متغیرهای مجازی باید صفر باشد. اگر این اثر برابر صفر نباشد، نشان‌دهنده خطای آزمایشگاهی و هر خطای دیگر در اندازه‌گیری پاسخ است. خطای استاندارد هر آزمایش از معادله ۲ قابل محاسبه است.

$$SE_{eff} = \sqrt{\frac{\Sigma(E_D)^2}{n}} \quad (2)$$

جدول ۴ ضریب اهمیت نسبی هر عامل در فرایند تخمین بازده مقدار Mo بازیافتی

مقدار t	E_{Xi}	ΣY	آزمایش
۰,۸۸۰۱	۰,۰۲۴۹	۰,۱۴۹	A
-۱,۳۶۴۵	-۰,۰۳۸۶	۰,۲۳۱	B
۰,۴۱۹۴	۰,۰۱۱۹	۰,۰۷۱	C
۰,۷۶۲۰	۰,۰۲۱۵	۰,۱۲۹	D
۲,۹۰۰۲	۰,۰۸۲۰	۰,۴۹۱	E
۲,۱۲۰۱	۰,۰۵۹۹	۰,۱۸۰	F
-۰,۵۷۷۱	-۰,۰۱۶۳	۰,۰۴۹	G
-۱,۳۶۴۵	-۰,۰۳۸۶	۰,۲۳۱	H
-۰,۳۰۱۲	-۰,۰۰۸۵	-۰,۰۵۱	I
-۱,۱۲۸۲	-۰,۰۳۱۹	-۰,۱۹۱	J
-۰,۸۸۰۱	-۰,۰۲۴۹	-۰,۱۴۹	K



شکل ۱ نمودار پاراتو اثر هر عامل بر بازده بازیافت Mo

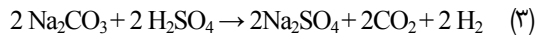
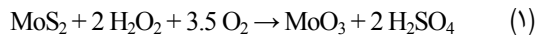
شکل ۲ نمودار نیم‌بهنجار^۳ برای اثر عامل‌ها بر بازده بازیافت Mo را نشان می‌دهد. مقیاس احتمال به‌کاربرده‌شده برای محور عمودی توسط دانیل برپایه معادله ۴ توصیف شده است. همان‌طور که شکل ۲ نشان می‌دهد متغیرها بر حسب اندازه اثرشان رسم شده‌اند. از دید نظری، اگر اثرهای عامل‌ها به‌دلیل توزیع بهنجار ناشی از خطای تصادفی باشند، در هنگام

بازده Mo کاهش پیدا می‌کند و بقیه عامل‌ها (A, C, D و F) اثر مثبت دارند و با افزایش مقدار عامل، افزایش بازده Mo به دست آمده است. نمودار پاراتو در شکل ۱ اهمیت اثرهای عامل‌های E (نوع ماده اسیدشویی)، F (غلظت سدیم کربنات)، B (دمای اکسایش)، A (دمای اسیدشویی)، D (زمان اکسایش)، G (غلظت آمونیم کربنات) و C (زمان اسیدشویی) را به‌ترتیب بر بازده بازیافت Mo نشان می‌دهد. با توجه به معادله ۲، SE_{eff} برابر با ۰,۰۲۸۳ است. بنابراین، مقدار t برای هر یک از اثرها محاسبه شد (جدول ۴). عامل‌هایی که مقدار t آن‌ها خارج از گستره -۱,۱۹۰ تا +۱,۱۹۰ قرار گیرد با احتمال بالای ۸۵٪ تاثیر قابل‌توجهی بر پاسخ دارند. بنابراین، از میان آن‌ها، عامل‌های E, F و B یعنی به‌ترتیب نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات و دمای اکسایش با احتمال بالای ۸۵٪ بر پاسخ اثر می‌گذارد و احتمال تاثیرگذاری عامل‌های دیگر کمتر از ۸۵٪ است.

روش دانیل^۱ پیشنهاد می‌کند که برآورد اثرها روی نمودار احتمال بهنجار^۲ رسم شود. اثرهایی که ناچیزند توزیع بهنجار با میانگین صفر دارند و در این نمودار تمایل دارند که در امتداد خط مستقیم قرار بگیرند. در صورتی که اثرهای معنی‌دار، میانگین غیرصفر خواهند داشت و در طول خط مستقیم قرار نمی‌گیرند [۳۱ و ۳۲]. برای رسم نمودار، اثرها را به‌ترتیب صعودی مرتب و K امین اثر مرتب‌شده را در مقابل نقطه احتمال تجمعی برپایه معادله ۴ می‌آوریم.

$$P_K = (K-0.5)/N \quad (4)$$

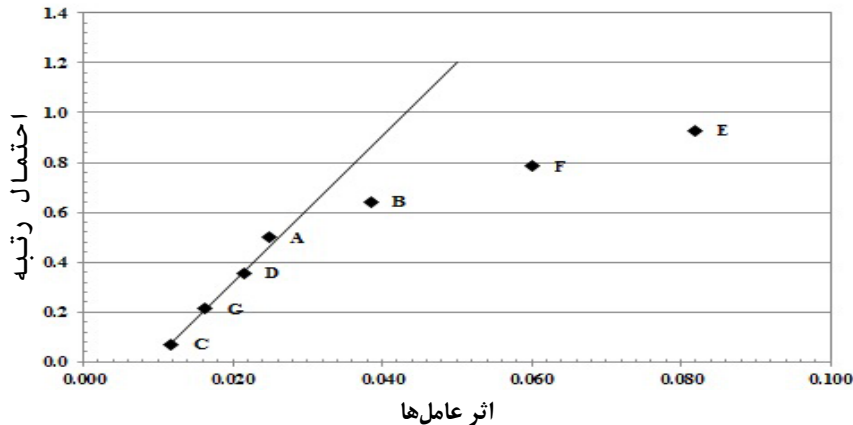
که در آن، N تعداد عامل‌ها، K رتبه اثر و P_K احتمال رتبه است.



در واقع برپایه واکنش‌ها، ابتدا در واکنش ۱ کاتالیست مستعمل اکسید می‌شود تا مولیبدن سولفید را به MoO_3 تبدیل کند. نقش اکسیدکننده H_2O_2 شکست کمپلکس MoS_2 و تبدیل به فلز و گوگرد برای بالاترین حالت اکسایش و اکسایش نفت و کربن آزاد به CO_2 و H_2O است. برپایه واکنش ۲ نقش Na_2CO_3 تشکیل محلول سدیم مولیبدات، خنثی‌سازی SO_3 تولیدشده در طول اسیدشویی و نیز تولید فراورده‌های جانبی Na_2SO_4 و CO_2 (واکنش ۳) است که از نظر زیست‌محیطی قابل قبول هستند.

ترسیم با این روش، باید در امتداد یک خط راست قرار گیرند. اثر چهار عامل C (زمان اسیدشویی)، G (غلظت آمونیم کربنات)، D (زمان اکسایش) و A (دمای اسیدشویی) بر یک خط راست قرار می‌گیرند که کوچک‌ترین تاثیر را روی بازیابی مولیبدن دارند. انحراف مقادیر بزرگ‌تر از این خط راست، نشان‌دهنده اهمیت عامل و اثر معنی‌دار آن است. برپایه شکل ۲، اثر عامل‌های E (نوع ماده اسیدشویی)، F (غلظت سدیم کربنات) و B (دمای اکسایش) خارج و دور از این خط راست قرار دارند. بنابراین، متغیرهای مهمی در فرایند بازیابی‌اند. انحراف‌های مشاهده‌شده در شکل ۲ تاییدکننده نتیجه‌های به‌دست آمده از مقدارهای t است.

واکنش‌های ۱ تا ۳ در روند بازیابی با محلول اسیدشویی سدیم کربنات اتفاق می‌افتد.



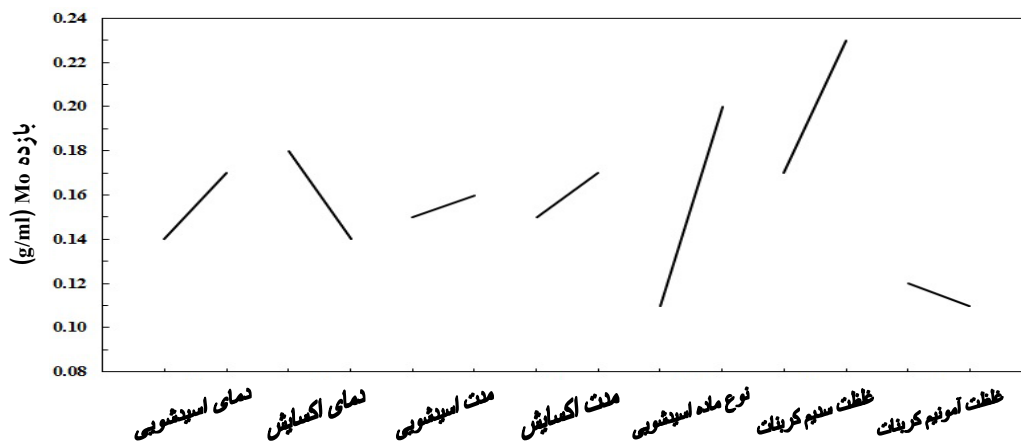
شکل ۲ نمودار نیم‌پهن‌جاری برای اثرهای عامل‌ها بر بازده بازیافت Mo

عامل‌های دیگر در بازیابی تاثیر چندانی ندارند. بر این پایه، ماده اسیدشویی آمونیم کربنات از فرایند حذف و عامل‌های زمانی به‌دلیل اثر ناچیز در کمینه مقدارشان، برای کاهش زمان فرایند بازیابی، در نظر گرفته شدند. به‌طور کلی، سرعت واکنش با افزایش غلظت عامل اسیدشویی یا دما افزایش

شکل ۳ اثر تغییرهای عامل‌ها بر مقدار بازیافت مولیبدن را نشان می‌دهد. بنابراین، برای افزایش بازده بازیافت Mo باید از سطح بالای (+) عامل‌های نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات، دمای اسیدشویی و نیز از سطح پایین (-) عامل دمای اکسایش در آزمایش استفاده کرد. تغییرهای

اسیدشویی یا دمای اسیدشویی مثبت است و سرعت واکنش و در نتیجه بازده بازیابی افزایش پیدا می‌کند. اما به دلیل اینکه عامل دمای اسیدشویی، عامل موثری در فرایند نیست، می‌توان دمای پایین 25°C را در نظر گرفت که از نظر انرژی و ناخالصی، فرایند ارزان‌تر شود.

می‌یابد، ولی این روند ممکن است موجب افزایش انحلال کانی‌های همراه و در نتیجه افزایش مصرف عامل اسیدشویی، انرژی و ناخالصی فرآورده شود. بنابراین، عملیات باید در یک حالت بهینه انجام شود تا تاثیرهای منفی هر یک از عواملها بر افزایش سرعت اسیدشویی تحت کنترل قرار گیرد. در این طراحی مشخص شد که اثر افزایش غلظت عامل



شکل ۳ اثر تغییرهای عامل‌ها بر مقدار بازیافت مولیبدن

کاتالیست‌های همگن مرحله مهمی است. این مرحله موجب می‌شود که اکسایش مولیبدن به بالاترین حالت کامل شود. در این واکنش آب اکسیژنه به آب و اکسیژن تفکیک و اکسیژن نقش اکسایشی خود را ایفاء می‌کند. به‌طور کلی نقش اکسیدان (اکسیژن و آب اکسیژنه) شکست کمپلکس MoS_2 و تبدیل فلز و گوگرد به بالاترین حالت اکسایش و نیز اکسایش نفت و کربن آزاد به آب و کربن دی‌اکسید است. بنابراین، عامل B سطح پایین یا دمای پایین آن انتخاب می‌شود تا از احتمال ورود ناخالصی‌ها با افزایش دما، باوجود خالص‌سازی پیش از مرحله اکسایش، جلوگیری شود.

پارک و همکارانش نیز برای استخراج انتخابی MoO_3 با خلوص بالا از کاتالیست ناهمگن مستعمل HDS به مخلوط Na_2CO_3 و H_2O_2 استفاده کردند و نشان دادند که

سومین عامل مهم، دما در مرحله اکسایش با هیدروژن پراکسید (B) است. بازیابی کاتالیست‌های همگن از باقی‌مانده نفتی به مراتب دشوارتر از کاتالیست‌های ناهمگن است. در کاتالیست‌های ناهمگن کلسیه‌شدن در دمای 500°C و به‌مدت ۱ تا ۲ ساعت، برای کک‌زدایی کافی است. اما در آزمایش‌هایی که انجام شد مشخص شد برای کاتالیست‌های همگن، دمای بالاتر از 500°C (حدود 700°C) و مدت بیش از ۲ ساعت برای کک‌زدایی لازم است. از طرف دیگر احتمال دارد دمای بالا موجب خارج‌شدن (تصعید) مولیبدن از کاتالیست یا واکنش مولیبدن با سایر آلاینده‌ها و تولید ترکیب‌های پایدار مولیبدن شود. بنابراین، برای جلوگیری از این پدیده، مرحله افزودن آب اکسیژنه به‌عنوان اکساینده نیز به مراحل بازیافت افزوده شد. مرحله اکسایش، در

مرحله انجام گرفت. عامل‌های موثر از بین هفت عامل کمی و کیفی شامل دمای اسیدشویی، دمای اکسایش، زمان اسیدشویی، زمان اکسایش، نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات و غلظت آمونیم کربنات به روش طراحی آزمایش پلاکت- بورمن و تحلیل پاراتو و نیم‌بهنجار مشخص شد. به ترتیب اهمیت برپایه مقدار t شامل نوع ماده اسیدشویی، $۲/۹۰$ ، غلظت سدیم کربنات $۲/۱۲$ ، دمای اکسایش $۱/۳۶$ ، زمان اکسایش $۰/۷۶$ ، دمای اسیدشویی $۰/۸۸$ ، زمان اسیدشویی $۰/۴۱$ ، غلظت آمونیم کربنات $۰/۵۷$ بر بازده بازیافت Mo تاثیر دارند. نتیجه‌ها نشان داد عامل‌های نوع ماده اسیدشویی، غلظت سدیم کربنات و دمای اکسایش به ترتیب با احتمال بالای ۸۵% بر بازیابی اثر می‌گذارند و احتمال تاثیرگذاری عامل‌های دیگر ناچیز است. انحراف‌های مشاهده شده در نمودار نیم‌بهنجار نیز تاییدکننده نتیجه‌های به‌دست‌آمده از مقدارهای t در نمودار پاراتوست و تمام اثرهایی که در امتداد خط قرار دارند، ناچیزند. در مرحله اکسایش با هیدروژن پر اکسید، دما $۲۵\text{ }^{\circ}\text{C}$ و زمان ۶۰ دقیقه و در مرحله اسیدشویی، سدیم کربنات با غلظت $۹۰\text{ wt.}\%$ و دما $۲۵\text{ }^{\circ}\text{C}$ و زمان ۶۰ دقیقه، می‌توان شرایط بهینه را فراهم کرد.

سپاسگزاری

پشتیبانی مالی این پژوهش توسط مدیریت پژوهش و توسعه شرکت ملی نفت ایران انجام شد. از همکاری کلیه عزیزان، صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

بازیابی مولیبدن تا حد زیادی به غلظت Na_2CO_3 و H_2O_2 در محیط واکنش بستگی دارد که اسیدینگی (pH) مایع شستشو و انتقال ناخالصی‌هایی مانند Al، Ni، P/Si و V را واپایش می‌کند. تحت شرایط بهینه ۸۵ گرم در لیتر Na_2CO_3 و ۱۰ درصد حجمی H_2O_2 ، واکنش در ۱ ساعت انجام شد [۳۳ و ۳۴].

براین‌پایه، شرایط مینا برای بهینه‌سازی با توجه به طراحی انجام‌شده در جدول ۵ بیان شده است. داده‌های جدول ۵ نشان می‌دهد با انتخاب سدیم کربنات با غلظت ۹۰ g/l به‌عنوان ماده اسیدشویی در دمای $۲۵\text{ }^{\circ}\text{C}$ و مدت اسیدشویی ۶۰ دقیقه و نیز مرحله اکسایش با دمای $۲۵\text{ }^{\circ}\text{C}$ و مدت ۶۰ دقیقه، بهترین شرایط فرایند بازیابی مولیبدن به‌دست می‌آید.

جدول ۵ شرایط مینا برای بهینه‌سازی عامل‌ها

شماره	عامل	واحد	سطح
۱	دمای اسیدشویی	$^{\circ}\text{C}$	۲۵
۲	دمای اکسایش	$^{\circ}\text{C}$	۲۵
۳	زمان اسیدشویی	min	۶۰
۴	زمان اکسایش	min	۶۰
۵	نوع ماده اسیدشویی	-	سدیم کربنات
۶	غلظت سدیم کربنات	wt. %	۹۰

نتیجه‌گیری

بازیابی مولیبدن از نانوکاتالیست همگن مستعمل در فرایند هیدروکانورژن از خوراک سنگین هیدروکربنی در پنج

مراجع

- [1] Yi, M.; Zhang C.; RSC Adv. 8, 9564-9573, 2018.
 [2] Jin, H.; Guo, C.; Liu, X.; Liu, J.; Vasileff, A.; Jiao, Y.; Zheng, Y.; Qiao, S.-Z.; Chem. Rev. 118, 6337-6408, 2018.
 [3] Paoletta, A.; Laul, D.; Timoshevskii, V.; Zen, W.; Marras, S.; Bertoni, G.; Wahba, A.S.; Girard, G.; Gagnon, C.; Rodrigue, L.; Commarieu, B.; Guerfi, A.; Gauvin, R.; Trudeau, M.L.; Vijh, A.; Armand, M.;

- Zaghib, K.; J. Phys. Chem. C. 122, 1014-1023, 2018.
- [4] Ganatra, R.; Zhang, Q.; ACS Nano 8, 4961-4967, 2014.
- [5] Afanasiev, P.; C.R. Chimie 11, 159-182, 2008.
- [6] Dubois, M.R.; Chem. Rev. 89, 1-9, 1989.
- [7] Zhou, W.; Zhou, X.; Najmaei, S.; Liu, Z.; Shi, Y.; Kong, J.; Lou, J.; Ajayan, P.M.; Yakobson, B.I.; Idrobo, J.-C.; Nano Lett. 13, 2615-2622, 2013.
- [8] Chianelli, R.R.; Berhault, G.; Torres, B.; Catal. Today 147, 275-286, 2009.
- [9] Angeles, M.J.; Leyva, C.; Ancheyta, J.; Ramirez, S.; Catal. Today 220-222, 274-294, 2014.
- [10] Sahu, R.; Song, B.J.; Im, J.S.; Jeon, Y.P.; Lee, C.W.; J. Ind. Eng. Chem. 27, 12-24, 2015.
- [11] Stormont, D.H.; Oil Gas J. 66, 104-109, 1968.
- [12] Bellussi, G.; Rispoli, G.; Landoni, A.; Millini, R.; Molinari, D.; Montanari, E.; Moscotti, D.; Pollesel, P.; Catal. J. 308, 189-200, 2013.
- [13] Liu, Y.; Gao, L.; Wen, L.; Zong, B.; Recent Patents Chem. Eng. 2, 22-36, 2009.
- [14] Ramirez-Corredores, M.M.; "The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities", 1st Edition, Academic Press, Massachusetts, 2017.
- [15] Prajapati, R.; Kohli, K.; Maity, S.K.; Energy Fuels 31, 3905-3912, 2017.
- [16] Khadzhiev, S.N.; Kadiev, K.M.; Mezhdiov, V.K.; Zarkesh, J.; Hashemi, R.; Masoudian Targhi, S.K.; US Patent 7585406 B2, 2009.
- [17] Kim, B.S.; Jha, M.K.; Jeong, J.; Lee, J.C.; Int. J. Miner. Process 88, 7-12, 2008.
- [18] Aydin, I.; Aydin, F.; Hamamci, C.; Fuel 95, 481-485, 2012.
- [19] Rezkil, A.S., Sumardi, S., Astuti, W.; Bendiyasa, I.M.; Petrus, H.T.B.M.; International Conference on Science, Infrastructure Technology and Regional Development 23-25 October, South Lampung, Indonesia, 2020 in: IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci. 830, 1-10, 2021.
- [20] Asghari, I.; Mousavi, S.M.; Amiri, F.; Tavassoli, S.; J. Ind. Eng. Chem. 19, 1069-1081, 2013.
- [21] Sosnin, G.A.; Yazykov, N.A.; Yeletsky, P.M.; Zaikina, O.O.; Yakovlev, V.A.; Fuel Process. Technol. 208, 106520-9, 2020.
- [22] Utama, D.K.; Prasetya, A.; Petrus, H.T.B.M.; International Conference on Science, Infrastructure Technology and Regional Development 23-25 October, South Lampung, Indonesia, 2020 in: IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci. 882, 1-6, 2021.
- [23] Barik, S.P.; Park, K.H.; Parhi, P.K.; Kim, D.J.; Nam, C.W.; Separ. Sci. Technol. 49, 647-655, 2014.
- [24] Bharadwaj, A.; Ting, Y.P.; Bioresour. Technol. 130, 673-680, 2013.
- [25] Habashi, F.; "Handbook of extractive metallurgy", Wiley VCH Company, USA, 1997.
- [26] Montgomery, D.C.; "Design and Analysis of Experiments", John Wiley and Sons, New York, 1991.
- [27] Barrentine, L.B.; "An Introduction to Design of Experiments: A Simplified Approach", ASQ Quality Press, USA, 367-376, 1999.
- [28] Marafi, M.; Stanislaus A., Resour. Conserv. Recy. 53, 1-26, 2008.
- [29] Akcil, A.; Veglio, F.; Ferella, F.; Okudan, M.D.; Tuncuk, A.; Waste Mmanage. 45, 420-433, 2015.
- [30] Rene, E.R.; Sahinkaya, E.; Lewis A.; Lens, P.N.L.; "Sustainable Heavy Metal Remediation", 1st Edition, Springer, Switzerland, 2017.
- [31] Daniel, C.; Technometrics 1, 311-341, 1959.
- [32] Mee, R.J.; Quat. Technol., 47, 107-109, 2015.
- [33] Park, K.H. Mohapatra, D.; Reddy, B.R.; Nam, C.W.; Int. J. Miner. Process 80, 261-5, 2006.
- [34] Park, K.H.; Mohapatra, D.; Reddy, B.R.; J. Hazard. Mater. B 138, 311-6, 2006.

بررسی تأثیر پیش‌ماده‌های مس سولفید و تأثیر نسبت مس سولفید به آهن اکسید در فعالیت فوتوکاتالیستی چندسازه‌های مغناطیسی $\text{CuS}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ برای حذف آنیلین زیر تابش نور مرئی

پروانه نخستین پناهی^{۱*}، فائزه پیروی^۲ و محمدحسین رسولی فرد^۳

۱. دانشیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۲. دانشجوی کارشناس ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۳. استاد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۱ بازنگری: تیر ۱۴۰۱ پذیرش: مرداد ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1955251.2026

20.1001.1.17359937.1401.16.2.8.2

چکیده

آنیلین یکی از ساده‌ترین ترکیب‌های آروماتیکی آمینی است که به‌شدت سمی و استنشاق این ماده موجب التهاب ریه‌ها می‌شود و در غلظت‌های بالا خوردن یا استنشاق بخار آن کشنده است. هدف از پژوهش حاضر، حذف آنیلین با فرایند فوتوکاتالیستی با مس سولفید زیر تابش نور مرئی است. در ابتدا تأثیر نوع پیش‌ماده‌های مس و گوگرد در تهیه مس سولفید بررسی شد، سپس، برای ایجاد ویژگی مغناطیسی در فوتوکاتالیست و جداسازی آسان آن از تعلیق با آهنربا، چندسازه‌هایی با نسبت‌های متفاوت از مس سولفید و Fe_3O_4 مغناطیسی تهیه شد. برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های تهیه‌شده از پراش پرتو ایکس، میکروسکوب الکترونی روبشی و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری فرابنفش-مرئی استفاده شد. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی نشان داد که مس سولفید تهیه‌شده با مس استات و تیواستامید، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را نسبت به مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های دیگر از خود نشان می‌دهد. همچنین، با افزودن Fe_3O_4 به مس سولفید افزون‌بر ایجاد ویژگی مغناطیسی، عملکرد فوتوکاتالیستی و در نتیجه درصد حذف آنیلین نیز افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیست، آنیلین، مس سولفید، Fe_3O_4

مقدمه

دارویی و پادتب‌ها (صنعت داروسازی)، رنگ (صنعت نساجی)، مواد شیمیایی مورد استفاده در عکاسی، به‌عنوان حلال برای بسیاری از واکنش‌های شیمیایی و به‌عنوان واسطه در بسیاری از سنتزهای ترکیب‌های شیمیایی استفاده می‌شود [۱].

آمین‌های آروماتیک به‌طور گسترده‌ای در ساخت سم‌های دفع آفات (صنعت کشاورزی)، ساخت مواد پاداکسیدان (صنعت لاستیک)، شیرین‌کننده‌های مصنوعی

تخریب آن‌ها می‌شوند. در نهایت طی فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی، مواد آلاینده در اثر تابش نور از یک منبع نور و در حضور فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا به CO_2 و H_2O و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند [۶]. فوتوکاتالیست‌های تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید به دلیل داشتن کاف انرژی زیاد فقط در ناحیه فرابنفش که تنها ۴٪ از نور خورشید را تشکیل می‌دهد، فعال هستند. بنابراین، لازم است از فوتوکاتالیست‌هایی که در گستره نور مرئی فعال هستند، استفاده کرد. سولفیدهای فلزی از مهم‌ترین نیم‌رساناها هستند که به دلیل کاف انرژی کوچک و رسانایی بالا، فعالیت فوتوکاتالیستی بالایی را در طیف نور مرئی و نور خورشید از خود نشان می‌دهند. آیودها و همکارانش نانوذره-های مس سولفید را با روش حلال گرمایی تهیه و فعالیت فوتوکاتالیستی آن را برای حذف رودامین B، متیلن آبی و کنگورد زیر تابش نور خورشید، نور مرئی و نور فرابنفش بررسی کردند. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، نانوذره‌های مس سولفید توانست رودامین B، متیلن آبی و کنگورد را به ترتیب تا ۶۹/۲۳ و ۹۰/۲۹ و ۶۰/۳۵٪ زیر تابش نور مرئی حذف کند [۷]. نزار و همکارانش در سال ۲۰۱۹ به بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی ذره‌های مس سولفید، برای کاهش Cr(VI) زیر تابش نور مرئی پرداختند. نتیجه‌ها نشان داد که مس سولفید قادر به کاهش Cr(VI) در مدت ۶۰ دقیقه است. همچنین، عملکرد فوتوکاتالیستی مس سولفید طی چهار چرخه استفاده متوالی، به‌طور محسوسی کاهش پیدا نمی‌کند [۸]. بوراخ و همکارانش در سال ۲۰۲۲ نانوذره‌های مس سولفید را با یک روش آسان و سبز (استخراج آبی جلبک سبز) تهیه کردند. نانوذره‌های تهیه‌شده فعالیت فوتوکاتالیستی عالی را برای تخریب متیلن بلو تحت نور خورشید از خود نشان دادند. فوتوکاتالیست به‌آسانی قابل بازیافت بود و پایداری خیلی خوبی پس از ۴ چرخه از خود نشان داد [۹]. فوتوکاتالیست $\text{CuS/S-C}_3\text{N}_4$ با روش آب‌گرمایی تک مرحله‌ای توسط وانگ و همکارانش در سال ۲۰۲۲ تهیه شد. برپایه نتیجه آزمون‌های فوتوکاتالیستی، $2 \text{ wt\% CuS/S-C}_3\text{N}_4$ بیشترین

آمین‌های آروماتیک به دلیل حلالیت به نسبت زیاد در آب، می‌توانند به راحتی در خاک نفوذ کرده و آب‌های زیرزمینی را آلوده سازند. این مواد توسط سازمان حفاظت محیط‌زیست ایالت متحده در لیست آلاینده‌هایی که باید به شدت کنترل شوند، قرار داده شده است [۲]. آنیلین یکی از ساده‌ترین ترکیب‌های آروماتیکی آمینی است که مانند سایر آمین‌های نوع اول به شدت سمی است و در مقادیر غلظت بالا می‌تواند به سرعت جذب پوست‌شده و تاثیرهای منفی بر سلامتی بر جای گذارد. این ماده به شدت برای غشاهای مخاطی تحریک‌کننده است و چشم‌ها و دستگاه تنفسی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. استنشاق این ماده موجب التهاب ریه‌ها شده و در غلظت‌های بالا، خوردن یا استنشاق بخار آن کشنده است [۳ و ۴]. به علت سمی بودن، پایداری و تجمع آن در محیط‌زیست و کاربرد وسیع مواد شیمیایی حاوی آنیلین، این ماده یک تهدید جدی برای محیط‌زیست و سلامت انسان بشمار می‌رود و در نتیجه فاضلاب حاوی آنیلین به دلیل پتانسیل بالای سمیت آن، نیاز است تا پیش از تخلیه به محیط‌زیست تصفیه شود [۵].

فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی در سال‌های اخیر به‌منظور حذف انواع آلاینده‌ها بیشتر مطالعه و پیشنهاد شده است. در این فرایند از یک منبع نوری مناسب و یک نیم‌رسانا به‌عنوان فوتوکاتالیست برای تخریب آلاینده‌ها استفاده می‌شود. به این‌صورت که در اثر انرژی به‌دست‌آمده از منبع نور، الکترون موجود در نوار ظرفیت فوتوکاتالیست برانگیخته و به نوار رسانایی منتقل و موجب ایجاد یک حفره در نوار ظرفیت و یک الکترون در نوار رسانایی می‌شود که در نتیجه یک جفت الکترون-حفره تولید می‌شود. تعدادی از این جفت الکترون-حفره‌ها در عرض چند ثانیه با هم ترکیب و انرژی به‌دست‌آمده از این ترکیب به‌صورت گرما آزاد می‌شود و تعدادی از این جفت الکترون-حفره‌ها نیز در حضور آب و اکسیژن تشکیل رادیکال هیدروکسیل و ابراکسید را می‌دهند. این رادیکال‌ها با توجه به داشتن قدرت اکسیدکنندگی بالا، با حمله به آلاینده‌ها موجب

سولفید، تیواوره و آنیلین استفاده شد که همه آن‌ها ساخت شرکت مرک بودند. برای بررسی ساختار، ریخت‌شناسی و اندازه ذره‌ها نمونه‌های تهیه شده از پراش پرتو ایکس (D500 Ziemence/USA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (VEGA\TESCAN-XMU) استفاده شد. ویژگی نوری و کاف انرژی نمونه‌ها نیز با طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری فرابنفش-مرئی (Scinco, S4100-00-) (0701001U, Korea) تعیین شدند.

تهیه مس سولفید

برای تهیه مس سولفید، مقدار معینی از پیش‌ماده فلز مس (مس کلرید، مس نیترات یا مس استات) در آب مقطر حل و سپس مقدار استوکیومتری از پیش‌ماده گوگرد (سدیم سولفید، تیواوره یا تیواستامید) به آن افزوده شد. مخلوط به‌دست آمده پس از یک ساعت هم‌زدن در دمای محیط، به اتوکلاو منتقل و دم-فشار در دمای 140°C به مدت ۱۲ ساعت در آن قرار داده شد. بعد از سرد شدن دم‌فشار، رسوب به‌دست‌آمده با گریزانه جدا و پس از شستشو با آب مقطر، مس سولفید تهیه‌شده در آن در دمای 80°C خشک شد [۱۳].

تهیه Fe_3O_4 مغناطیسی

Fe_3O_4 مغناطیسی با روش هم‌رسوبی تهیه شد. در این روش ابتدا مقدار مورد نیاز از آهن (II) کلرید و آهن (III) کلرید در آب مقطر حل و چند دقیقه در دمای محیط هم‌زده شدند. سپس در حین هم‌زدن شدید، محلول سدیم هیدروکسید به‌صورت قطره قطره در جو نیتروژن به محلول به‌دست‌آمده، افزوده شد تا pH آن به ۱۲ برسد. در مرحله پایانی، رسوب‌های به‌دست‌آمده با آهن‌با جدا و چندین بار با آب مقطر شسته شدند تا pH زیر قیف صافی به ۷ برسد. در پایان، Fe_3O_4 به‌دست‌آمده در آن در دمای 80°C خشک شد [۱۴].

سرعت فوتوتخریب تتراسیکلین را از خود نشان داد و توانست ۹۵٪ از تتراسیکلین را تحت نور Vis + NIR حذف کند [۱۰]. زیانیک و همکارانش در سال ۲۰۱۶ تخریب فوتوکاتالیستی آنیلین را با نانولوله هالوسیت^۱ زیر تابش نور فرابنفش بررسی کردند [۱۱]. در سال ۲۰۲۱ نانوفوتوکاتالیست ZnO/CuO/GO توسط عاشوری و همکارانش تهیه شد و برای فوتوتخریب آنیلین زیر تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. در این کار پژوهشی با بهینه‌کردن شرایط عملیاتی، ۹۷٪ از آنیلین در نور فرابنفش حذف شد [۱۲].

در مطالعه‌های انجام گرفته، استفاده از مس سولفید برای حذف فوتوکاتالیستی آنیلین از آب‌های آلوده تاکنون گزارش نشده است و همچنین، در بیشتر کارهای پژوهشی برای تخریب آنیلین به‌دلیل ساختار پایدارش از نور فرابنفش استفاده شده است. بنابراین، در پژوهش حاضر ابتدا مس سولفید با پیش‌ماده‌های متفاوت مس و گوگرد تهیه و سپس برای تهیه فوتوکاتالیست با خاصیت مغناطیسی، چندسازه-هایی با نسبت‌های متفاوت از مس سولفید و Fe_3O_4 مغناطیسی تهیه شدند. فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه‌های تهیه‌شده برای حذف آنیلین زیر تابش نور مرئی بررسی شد و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها نیز با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری فرابنفش-مرئی (UV-Vis DRS^۲) تعیین شدند.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش از آهن (II) کلرید، آهن (III) کلرید، مس استات، مس کلرید، مس نیترات، تیواستامید، سدیم

1. Holloysisite

2. Ultraviolet-Visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS)

جذب اندازه‌گیری شده و معادله ۱، درصد حذف آلاینده آنیلین محاسبه شد.

$$(1) \quad \text{درصد حذف} = ((A_0 - A_t) / A_0) \times 100$$

که در آن، A_0 جذب محلول آنیلین در لحظه $t = 0$ و A_t جذب محلول آنیلین در لحظه نمونه‌برداری است.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت مس (مس نیترات، مس کلرید و مس استات) و پیش‌ماده‌های متفاوت گوگرد (تیواوره، سدیم سولفید و تیواستامید)، از پراش پرتو ایکس، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری استفاده شد.

پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت مس (مس کلرید، مس نیترات و مس استات) و تیواستامید به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد، در شکل ۱ نشان داده می‌شود.

الگوهای پراش همه مس سولفیدهای تهیه‌شده، به‌طورکامل با الگوی پراش مس سولفید (CuS) استاندارد (JCPDS) با شماره ۰۶-۰۴۶۴ (شکل ۱) همخوانی دارد و این نشان‌دهنده موفقیت‌آمیز بودن تهیه مس سولفید با پیش‌ماده‌های متفاوت مس است. بنابراین، نتیجه گرفته می‌شود که نوع پیش‌ماده فلز مس، تأثیری بر ساختار بلورین مس سولفید به‌دست آمده، ندارد.

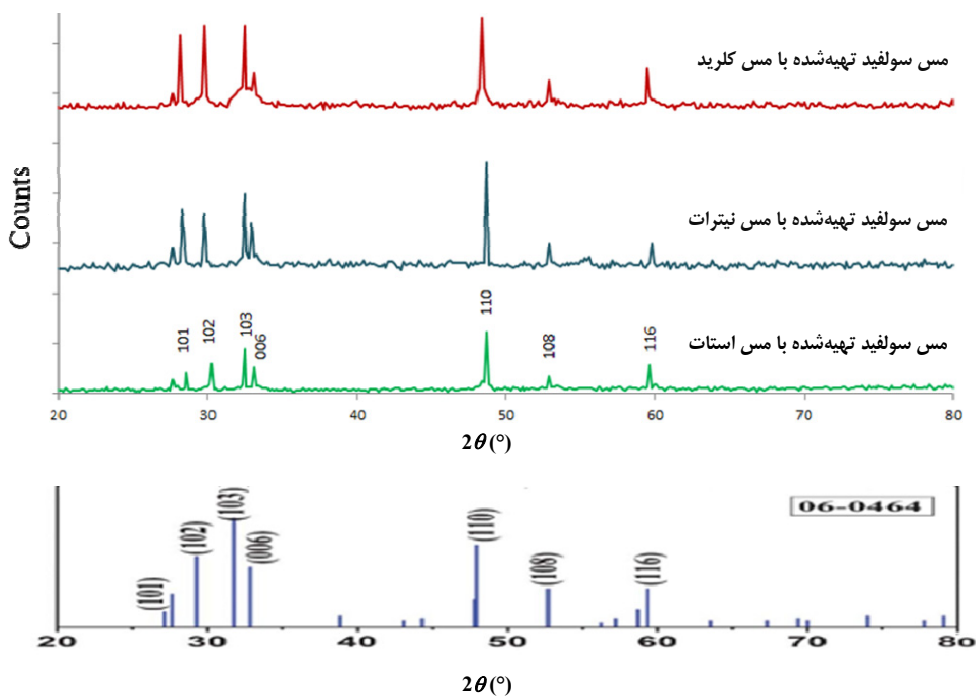
الگوهای پراش پرتو ایکس مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت گوگرد (تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید) و مس استات به‌عنوان پیش‌ماده مس، در شکل ۲ نشان داده شده است.

تهیه چندسازه Fe_3O_4/CuS مغناطیسی

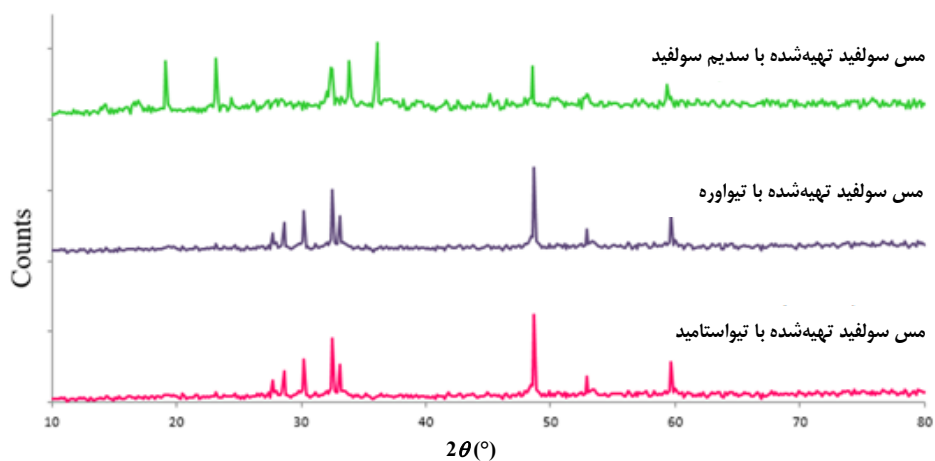
برای تهیه فوتوکاتالیست با ویژگی مغناطیسی (برای جداسازی راحت فوتوکاتالیست از تعلیق با آهنربا)، چندسازه‌هایی با نسبت‌های متفاوت از مس سولفید (تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های مس استات و تیواستامید) و Fe_3O_4 مغناطیسی تهیه شد. برای تهیه چندسازه، مقدار معینی از Fe_3O_4 به آب مقطر افزوده شد و تعلیق به‌دست‌آمده برای پخش یکنواخت به مدت ۱ ساعت در دستگاه فراصوت قرار گرفت. سپس، مقدار معینی از مس سولفید به تعلیق افزوده شد و دوباره تعلیق به مدت ۱ ساعت دیگر در دستگاه فراصوت قرار گرفت. در پایان، رسوب به‌دست‌آمده با گریزان جدا و در آن در دمای $80^\circ C$ خشک شد. در چندسازه به‌دست‌آمده نسبت CuS به Fe_3O_4 با اعداد داخل پرانتز مشخص شد. برای مثال، چندسازه $Fe_3O_4(1)/CuS(4)$ نشان‌دهنده نسبت CuS به Fe_3O_4 برابر با ۴ به ۱ است [۱۵].

آزمون فعالیت فوتوکاتالیستی

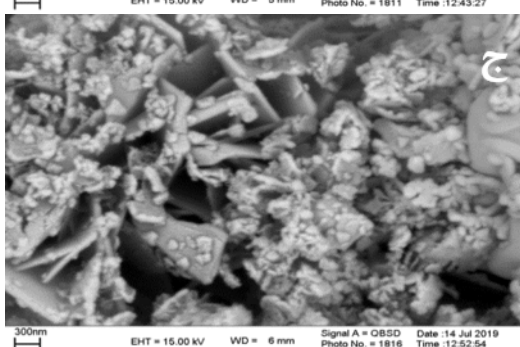
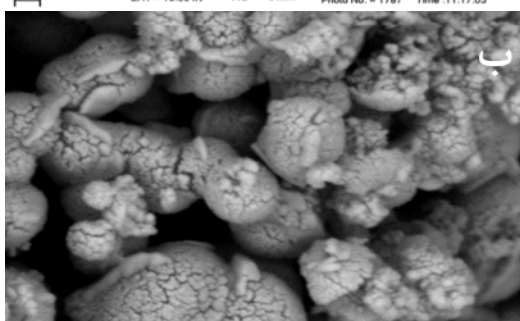
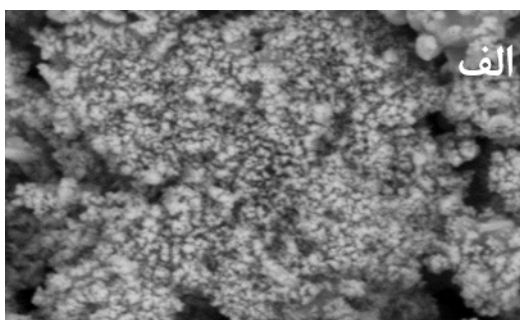
فعالیت فوتوکاتالیستی مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت و همچنین، چندسازه‌های Fe_3O_4/CuS ، در فرایند حذف آلاینده آنیلین از محلول آبی زیر تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. برای آزمون‌های فوتوکاتالیستی، ابتدا مقدار مورد نیاز از فوتوکاتالیست (۵۰۰ ppm) به ظرف واکنش حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آنیلین (۳۰ ppm) منتقل شد و در حالی که لامپ خاموش بود به مدت ۰/۵ ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا تعادل جذب- و جذب بین فوتوکاتالیست و آلاینده به‌دست آمد. سپس، لامپ نور مرئی روشن شد تا تعلیق تحت تابش نور مرئی قرار گیرد و فرایند فوتوکاتالیستی شروع شود. در ادامه در زمان‌های متفاوت از ظرف واکنش نمونه برداری شد و پس از جداکردن ذره‌های جامد با گریزان، مقدار جذب محلول با دستگاه طیف‌نورسنج در طول موج مشخص اندازه‌گیری شد. در نهایت با استفاده از مقدار



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس مس سولفیدهای تهیه شده با مس کلرید، مس نیترات و مس استات به عنوان پیش ماده مس و تیواستامید به عنوان پیش ماده گوگرد



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس مس سولفیدهای تهیه شده با سدیم سولفید، تیواوره و تیواستامید به عنوان پیش ماده گوگرد و مس استات به عنوان پیش ماده مس



شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مس سولفیدهای تهیه شده با مس استات (الف)، مس نیترات (ب) و مس کلرید (ج) به عنوان پیش ماده مس و تیواستامید به عنوان پیش ماده گوگرد

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، الگوی های پراش مس سولفید تهیه شده با تیواوره و تیواستامید با الگوی پراش مس سولفید استاندارد همخوانی دارد، ولی الگوی پراش مس سولفید تهیه شده با سدیم سولفید با الگوی پراش مس سولفید استاندارد همخوانی ندارد و این نشان می دهد که استفاده از سدیم سولفید به عنوان پیش ماده گوگرد، منجر به تهیه مس سولفید بلوری با فرمول CuS نمی شود.

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به مس سولفیدهای تهیه شده با پیش ماده های متفاوت مس (مس کلرید، مس نیترات و مس استات) و تیواستامید به عنوان پیش ماده گوگرد را نشان می دهد.

با توجه به تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، ذره های مس سولفید تهیه شده با مس نیترات، به هم دیگر چسبیده و خیلی متراکم هستند. در مس سولفید تهیه شده با مس کلرید نیز تراکم ذره ها زیاد است. همچنین، ذره ها یکنواخت نیستند. اما در مس سولفید تهیه شده با مس استات، ذره ها ریزتر، یکنواخت و همچنین تراکم نیز خیلی کمتر است. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مس سولفیدهای

تهیه شده با پیش ماده های متفاوت گوگرد (تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید) و مس استات به عنوان پیش ماده مس، در شکل ۴ مشاهده می شود.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می دهند که در مس سولفید تهیه شده با تیواوره ذره ها به هم دیگر چسبیده اند و در مس سولفید تهیه شده با سدیم سولفید نیز ریخت یکسان و توزیع یکنواختی از ذره ها وجود ندارد.

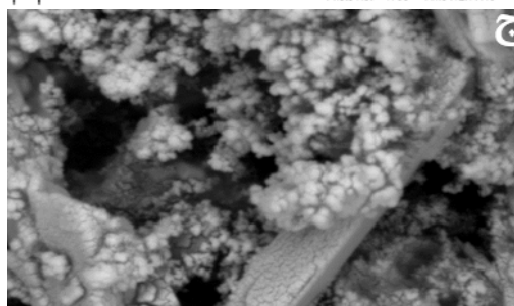
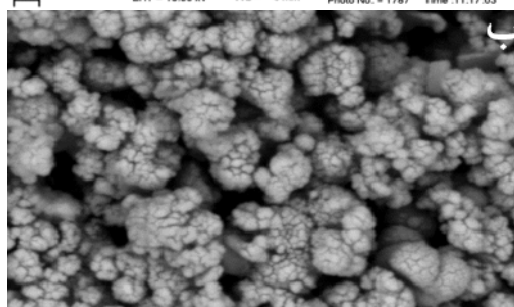
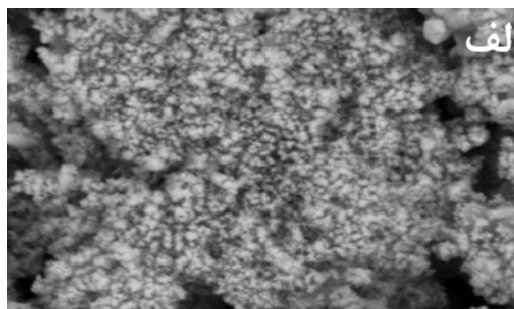
طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری فرابنفش- مرئی

شکل ۵ طیف‌های بازتابشی انتشاری مربوط به مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت مس (مس کلرید، مس نیترات و مس استات) و تیواستامید به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد را نشان می‌دهد.

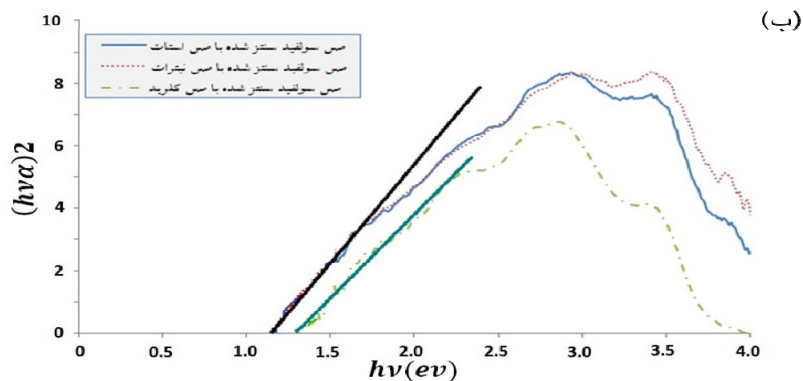
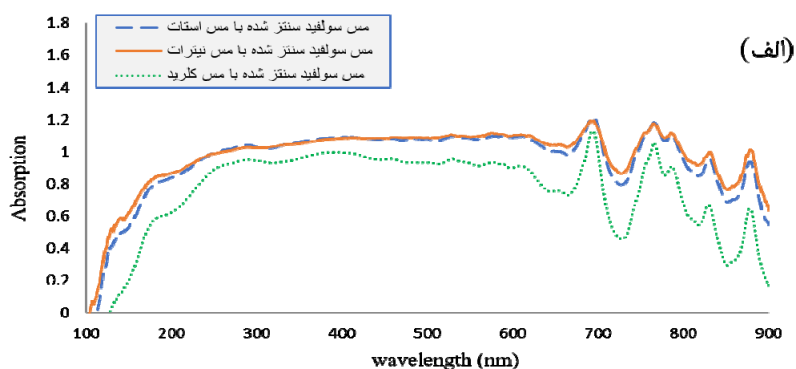
برپایه شکل ۵، مس سولفید تهیه‌شده با مس کلرید نسبت به مس سولفیدهای تهیه‌شده با مس استات و مس نیترات، جذب کمتری در ناحیه مرئی دارد. بنابراین، انتظار می‌رود که مس سولفید تهیه‌شده با مس کلرید، فعالیت فوتوکاتالیستی کمتری در نور مرئی از خود نشان دهد. کاف انرژی مس سولفیدها برپایه شکل ۵-ب و معادله ۲ تعیین شد.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{bg})^2 \quad (2)$$

در معادله ۲، α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν بسامد نور و E_{bg} کاف انرژی است. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ در برابر $h\nu$ و برون‌یابی بخش خطی $(\alpha h\nu)^2$ تا صفر، کاف انرژی به‌دست می‌آید [۱۶]. برپایه شکل ۵-ب، کاف انرژی مس سولفیدهای تهیه‌شده با مس استات و مس نیترات 1.35 eV و مس سولفید تهیه‌شده با مس کلرید 1.35 eV به‌دست آمد.



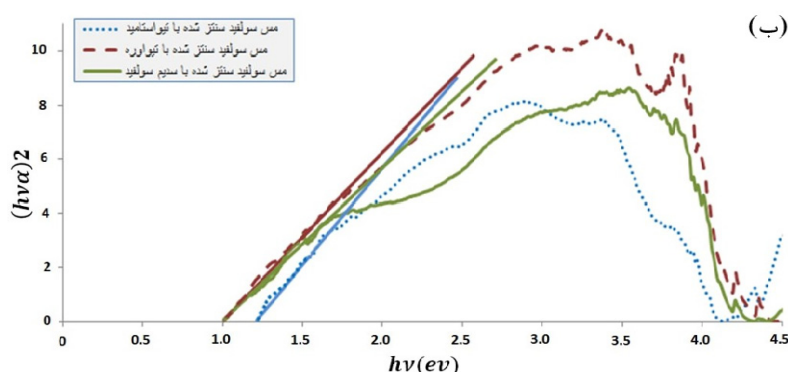
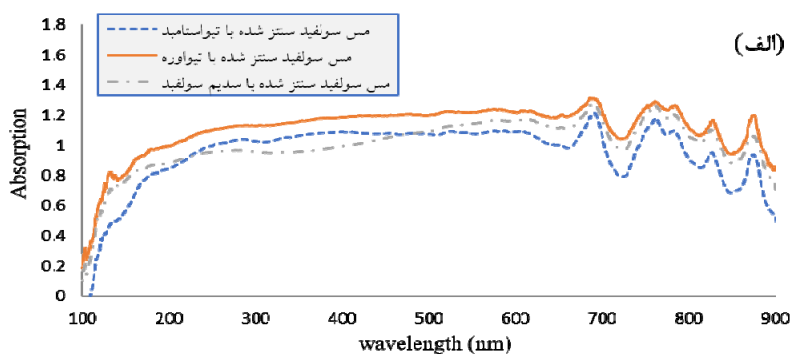
شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی مس سولفیدهای تهیه‌شده با تیواستامید (الف)، تیواوره (ب) و سدیم سولفید (ج) به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد و مس استات به‌عنوان پیش‌ماده مس



شکل ۵ طیف‌های بازتابشی انتشاری مس سولفیدهای تهیه‌شده با مس استات، مس نیترات و مس کلرید (الف) به‌عنوان پیش‌ماده مس و تیواستامید به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد و تعیین کاف انرژی (ب)

مس سولفید تهیه‌شده با تیواستامید ۱٫۲ eV و مس سولفیدهای تهیه‌شده با تیواوره و سدیم سولفید ۱ eV به‌دست آمد.

شکل ۶ طیف‌های بازتابشی انتشاری مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش‌ماده‌های متفاوت گوگرد (تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید) و مس استات به‌عنوان پیش‌ماده مس را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۶-ب، کاف انرژی

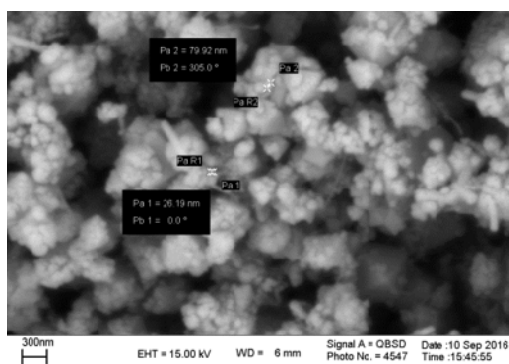


شکل ۶ طیف‌های بازتابشی انتشاری مس سولفیدهای تهیه‌شده با تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد و مس استات به‌عنوان پیش‌ماده مس (الف) و تعیین کاف انرژی (ب)

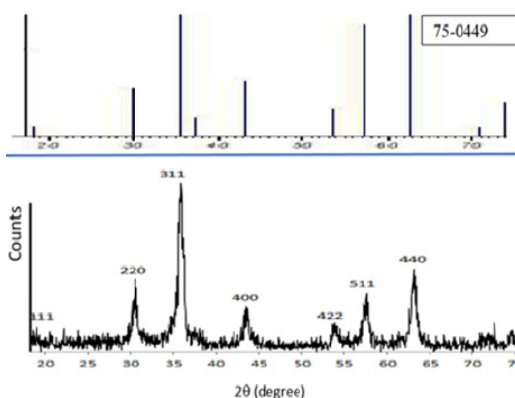
به‌طور کامل با الگوی پراش استاندارد Fe_3O_4 (JCPDS) به شماره ۷۵-۰۴۴۹ همخوانی دارد و این نشان‌دهنده تهیه موفقیت‌آمیز Fe_3O_4 بلوری است. تصویر میکروسکوپ الکترونی Fe_3O_4 مغناطیسی (شکل ۷-ب) نشان می‌دهد که در Fe_3O_4 تهیه‌شده، ذره‌ها کروی شکل هستند و اندازه آن‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. توزیع ذره‌ها نیز یکنواخت است.

شناسایی Fe_3O_4

برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی Fe_3O_4 مغناطیسی از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس Fe_3O_4 در شکل ۷-الف نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس Fe_3O_4 تهیه‌شده،



(ب)



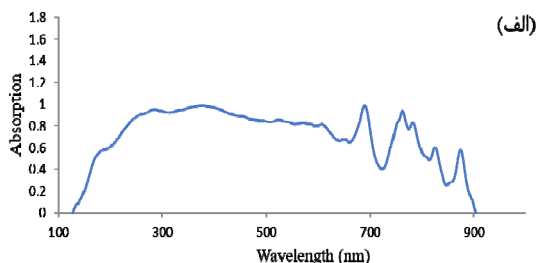
(الف)

شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس (الف) و تصویر میکروسکوپ الکترونی Fe_3O_4 مغناطیسی (ب)

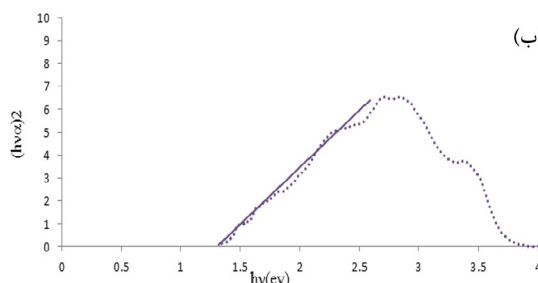
میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی بازتابشی انتشاری بررسی شد. شکل ۹-الف الگوی پراش پرتو ایکس چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ ، هم پیک‌های مربوط به مس سولفید و هم پیک‌های مربوط به Fe_3O_4 به‌طور روشن دیده می‌شود. از این رو، نتیجه گرفته می‌شود که با بارگذاری مس سولفید بر Fe_3O_4 ، تغییری در ساختار بلوری هیچ کدام ایجاد نشده است. برپایه، تصویر میکروسکوپ الکترونی چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ (شکل ۹-ب) ذره-های مس سولفید و Fe_3O_4 به‌طور کامل در یکدیگر توزیع شده و اثری از کلوخه یا متراکم شدن ذره‌ها در تصویر دیده نمی‌شود.

طیف بازتابشی انتشاری چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ همراه با طیف‌های بازتابشی انتشاری مس سولفید و Fe_3O_4 در شکل ۱۰ نشان داده شده است. کاف انرژی چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ برپایه شکل ۱۰-ب، 1.2 eV به دست آمد. بنابراین، نتیجه گرفته می‌شود که با افزودن Fe_3O_4 ، کاف انرژی مس سولفید تغییر نمی‌کند.

شکل ۸ طیف بازتابشی انتشاری و کاف انرژی Fe_3O_4 مغناطیسی را نشان می‌دهند. برپایه شکل ۸-ب، کاف انرژی Fe_3O_4 مغناطیسی 1.3 eV به دست آمد.



(الف)



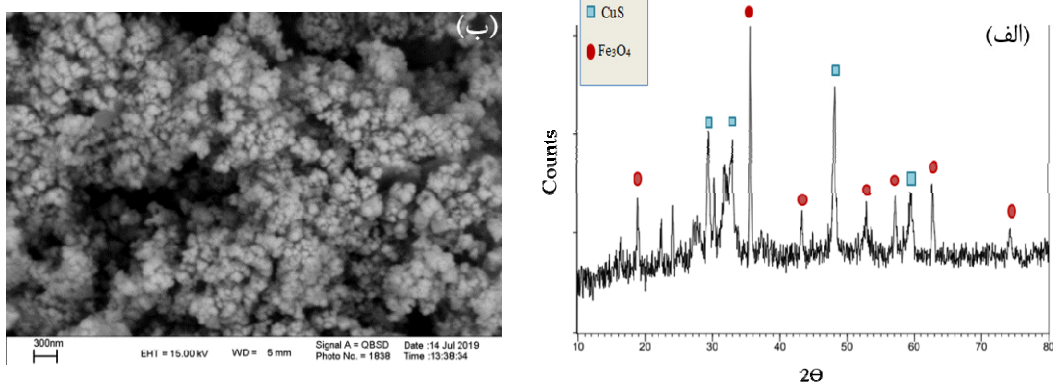
(ب)

شکل ۸ طیف بازتابشی انتشاری Fe_3O_4 مغناطیسی (الف) و تعیین کاف انرژی (ب)

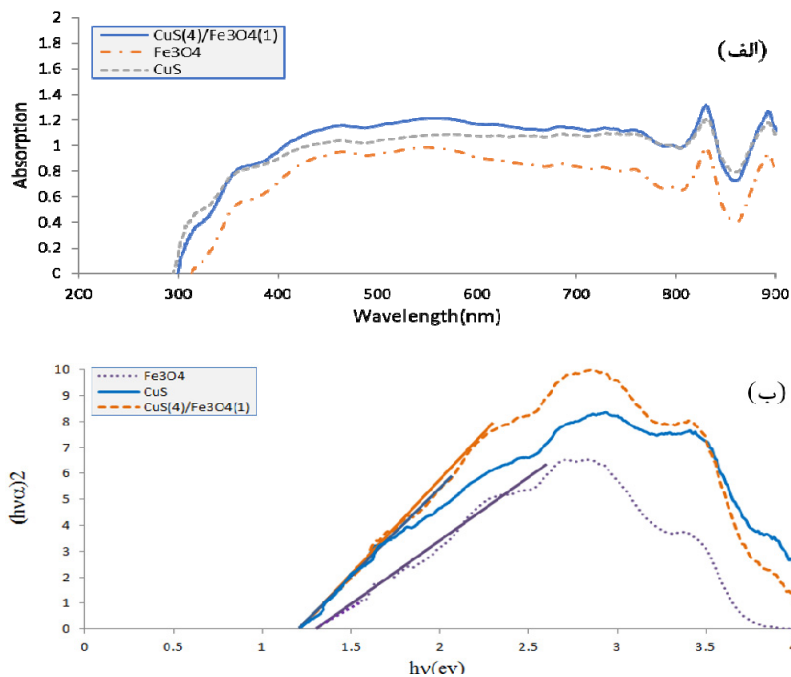
شناسایی چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$

ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ مغناطیسی با پراش پرتو ایکس،

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۹ الگوی پراش پرتو ایکس (الف) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی $\text{CuS}(4)/\text{Fe}_3\text{O}_4(1)$ (ب)



شکل ۱۰ طیف‌های بازتابشی چندسازه CuS ، $\text{CuS}(4)/\text{Fe}_3\text{O}_4(1)$ و Fe_3O_4 مغناطیسی (الف) و تعیین کاف انرژی (ب)

نشان داده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۱-الف مشاهده می‌شود مس سولفید تهیه‌شده با مس استات، نسبت به مس سولفیدهای تهیه‌شده با مس کلرید و مس نیترات، فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری را در حذف آنبیلین از خود نشان داده

آزمون‌های فعالیت فوتوکاتالیستی

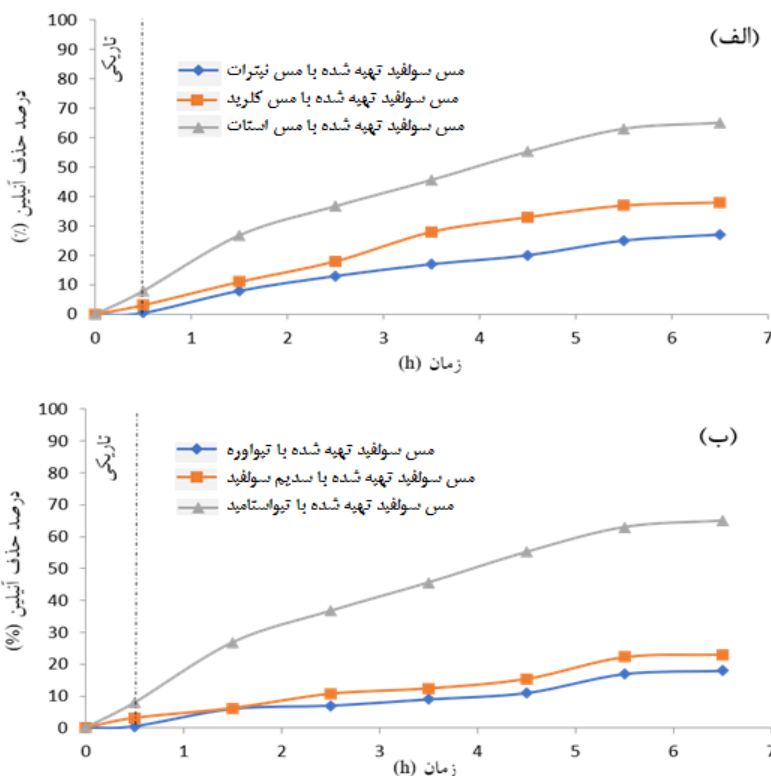
مس سولفیدهای تهیه‌شده با پیش ماده‌های متفاوت

تأثیر پیش ماده‌های مورد استفاده در تهیه مس سولفید بر

فعالیت فوتوکاتالیستی آن برای حذف آنبیلین در شکل ۱۱

پراش پرتو ایکس (شکل ۲) نشان دادند که مس سولفید تهیه‌شده با تیواستامید، منجر به تشکیل مس سولفید (CuS) بلوری می‌شود. بنابراین، برپایه نتیجه‌های آزمون فوتوکاتالیستی می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل مس سولفید بلوری، نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی در نور مرئی است. همچنین، برپایه شکل ۶، کاف انرژی خیلی باریک مس سولفیدهای تهیه‌شده با تیواوره و سدیم سولفید (۱ eV) ممکن است موجب ترکیب دوباره جفت‌های الکترون-حفره شود و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی کاهش یابد [۱۸].

است. برپایه تصویرهای میکروسکوپ الکترونی (شکل ۳) در مس سولفید تهیه‌شده با مس استات، اندازه ذره‌ها کوچکتر، تراکم ذره‌ها کمتر و همچنین، توزیع ذره‌ها نیز یکنواخت است. ریزبودن و تراکم کمتر ذره‌ها، موجب تماس بیشتر کاتالیست با آلاینده شده و در نتیجه عملکرد کاتالیست افزایش یافته است [۱۷]. برپایه شکل ۱۱-ب نیز مس سولفید تهیه‌شده با تیواستامید، نسبت به مس سولفیدهای تهیه‌شده با سدیم سولفید و تیواوره، فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری را در حذف آنیلین از خود نشان داده است. الگوهای



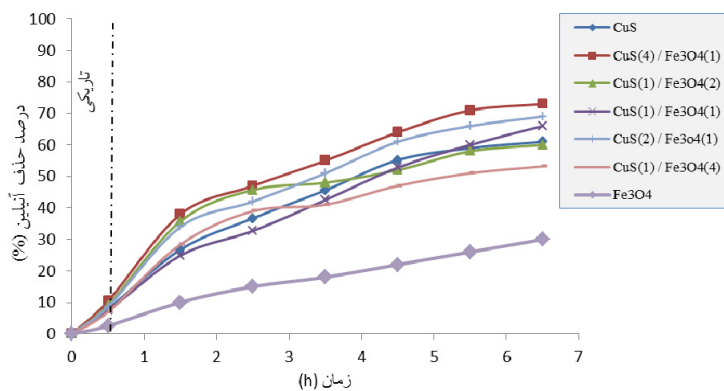
شکل ۱۱ حذف فوتوکاتالیستی آنیلین با مس سولفیدهای تهیه‌شده با مس استات، مس نیترات و مس کلرید به‌عنوان پیش‌ماده مس و تیواستامید به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد (الف) و تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید به‌عنوان پیش‌ماده گوگرد و مس استات به‌عنوان پیش‌ماده مس (ب) زیر تابش نور مرئی (غلظت آنیلین: ۳۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ ppm)

مغناطیسی توانست ۳۰ درصد از آلاینده آنیلین را زیر تابش نور مرئی حذف کند. با افزودن Fe_3O_4 به مس سولفید، فوتوکاتالیست ویژگی مغناطیسی پیدا کرد و در نتیجه به راحتی با آهنربا از تعلیقه جدا می‌شد. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ (نسبت ۴ به ۱ از مس سولفید به Fe_3O_4) فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری را نسبت به سایر چندسازه‌ها و همچنین، مس سولفید از خود نشان داد (۷۳٪ حذف آنیلین). برپایه طیف‌های بازتابشی انتشاری (شکل ۱۰) چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ نسبت به مس سولفید، جذب بیشتری در ناحیه مرئی دارد و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ در نور مرئی، بیشتر از مس سولفید است.

برپایه نتیجه‌های آزمون تاریکی، مس سولفید تهیه شده با پیش ماده‌های مس استات و تیواستامید مقدار خیلی کمی از آنیلین (۱۲٪) را در مدت زمان ۶/۵ ساعت در تاریکی حذف کرد که نشان می‌دهد مس سولفید تهیه شده، ویژگی جذب سطحی پایینی دارد و در نتیجه حذف آنیلین در اثر ویژگی فوتوکاتالیستی است. در نهایت مس سولفید تهیه شده با پیش ماده‌های مس استات و تیواستامید، به عنوان مس سولفید بهینه انتخاب شد.

Fe_3O_4 و چندسازه‌های CuS/Fe_3O_4 مغناطیسی

فعالیت فوتوکاتالیستی مس سولفید و Fe_3O_4 همراه با چندسازه‌ها با نسبت‌های متفاوت از مس سولفید (مس سولفید تهیه شده با مس استات و تیواستامید) و Fe_3O_4 برای حذف آنیلین زیر تابش نور مرئی در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، Fe_3O_4



شکل ۱۲ حذف فوتوکاتالیستی آنیلین با مس سولفید و Fe_3O_4 و چندسازه‌ها با نسبت‌های متفاوت از مس سولفید و Fe_3O_4 زیر تابش نور مرئی (غلظت آنیلین: ۳۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ ppm)

فوتوکاتالیست پلاسمونیک $Ag/AgBr/Bi_4O_5Br_2$ را تهیه و عملکرد فوتوکاتالیستی آن را برای تخریب آنیلین بررسی کردند. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، فوتوکاتالیست $Ag/AgBr/Bi_4O_5Br_2$ توانست ۶۵٪ از آنیلین با غلظت

برپایه نتیجه‌های آزمون تاریکی، چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ ، ۱۵٪ از آنیلین را در مدت زمان ۶/۵ ساعت در تاریکی حذف کرد و این نشان دهنده پایین بودن ویژگی جذب چندسازه است. دینگ و همکارانش

فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری (۶۰٪ حذف آنیلین) را نسبت به مس سولفیدهای تهیه شده با پیش ماده های دیگر از خود نشان داد. الگوهای پراش پرتو ایکس نشان دادند که استفاده از مس استات و تیواستامید به عنوان پیش ماده، منجر به تهیه مس سولفید (CuS) بلوری می شود. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نیز نشان دادند که در مس سولفید تهیه شده با مس استات و تیواستامید، اندازه ذره ها کوچکتر و تراکم ذره ها نیز کمتر است. برپایه آزمون های فوتوکاتالیستی انجام شده در حضور چندسازه های مغناطیسی تهیه شده با نسبت های متفاوت از مس سولفید و Fe_3O_4 ، چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی و درصد حذف آنیلین (۷۳٪) را نسبت به سایر چندسازه ها و همچنین، مس سولفید از خود نشان داد.

۱۶ mg/l را در نور مرئی حذف کند [۱۹]. مقایسه بین عملکرد فوتوکاتالیستی چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ و فوتوکاتالیست هایی که در منابع برای حذف آنیلین در نور مرئی استفاده شده اند، نشان می دهد که چندسازه $CuS(4)/Fe_3O_4(1)$ برای تخریب آنیلین در نور مرئی موثرتر عمل می کند.

نتیجه گیری

به طور خلاصه در این مقاله مس سولفید با پیش ماده های متفاوت مس (مس کلرید، مس نیترات و مس استات) و پیش ماده های متفاوت گوگرد (تیواستامید، تیواوره و سدیم سولفید) تهیه شده و فعالیت فوتوکاتالیستی آن ها برای حذف آنیلین از محلول آبی زیر تابش نور مرئی بررسی شد. مطابق با نتیجه ها، مس سولفید تهیه شده با مس استات و تیواستامید

مراجع

- [1] Downing, R.S.; Kunkeler, P.J.; Van Bekkum, H.; Catalysis Today 37, 121-36, 1997.
- [2] Delnavaz, M.; Ayati, B.; Ganjidoust, H.; Iranian Journal of Health and Environment 2, 76-87, 2009.
- [3] Wang, G.C.; Wang, P.C.; Sci. Technol. Rev. 32, 72-8, 2014.
- [4] Urata, M; Uchida, E; Nojiri, H; Omori, T; Obo, R; Miyaura, N; Ouchiyama, N.; Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry 68, 2457-65, 2004.
- [5] Firoze, M.K.; Kaphalia, B.S.; Boor, P.J.; Ansari, G.A.; Archives of Environmental Contamination and Toxicology 24, 368-74, 1993.
- [6] Tang, W.Z.; An, H.; Chemosphere 31, 4157-70, 1995.
- [7] Ayodhya, D.; Veerabhadram, G.; Materials Today Energy 9, 83-113, 2018.
- [8] Nezar, S.; Cherifi, Y.; Barras, A.; Addad, A.; Dogheche, E.; Saoula, N.; Laoufi, N.A.; Roussel, P.; Szunerits, S.; Boukherroub, R.; Arabian Journal of Chemistry 12, 215-224, 2019.
- [9] Borah, D.; Saikia, P.; Sarmah, P.; Gogoi, D.; Rout, J.; Nath Ghosh, N.; Bhattacharjee, C.R.; Inorganic Chemistry Communications 142, 109608, 2022.
- [10] Wang, Y; Liu, Q.; Wong, N.H; Sunarso, J.; Huang, J.; Dai, G.; Hou, X.; Li, X.; Ceramics International 48(2), 2459-2469, 2022.
- [11] Szczepanik, B.; Słomkiewicz, P.; Applied Clay Science 124, 31-38, 2016.
- [12] Ashouri, R.; Rasekh, B.; Kasaeian, A.; Sheikhpour, M.; Yazdian, F.; Dehghani Mobarakeh, M.; Journal of Molecular Modeling 27(3), 1-14, 2021.
- [13] Gao, L.; Wang, E.; Lian, S.; Kang, Z.; Lan, Y.; Wu, D.; Solid State Communications 130, 309-12, 2004.
- [14] Loekitowati Hariani, P.; Faizal, M.; Ridwan, R.; Marsi, M.; Setiabudidaya, D.; International Journal of Environmental Science and Development 4, 336-40, 2013.

- [15] Wu, Z.C.; Li, W.P.; Luo, C.H.; Su, C.H.; Yeh, C.S.; *Advanced Functional Materials* 25, 6527-37, 2015.
- [16] Mihaylov, B.V.; Hendrix, J.L.; Nelson, J.H.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 72, 173-7, 1993.
- [17] Cheng, H.; Huang, B.; Lu, J.; Wang, Z.; Xu, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y.; *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, 15468-75, 2010.
- [18] Zhang, Y.; Tang, Z.R.; Fu, X.; Xu, Y.J.; *Applied Catalysis B: Environmental* 106, 445-52, 2011.
- [19] Ding, S.; Han, M.; Dai, Y.; Yang, S.; Mao, D.; He, H.; Sun, C.; *ChemCatChem* 11(15), 3490-3504, 2019.

ساخت نانوحسگر الکتروشیمیایی بر پایه الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با هولیمیم اکسید و نانولوله‌های کربنی برای اندازه‌گیری افویرنز به‌عنوان داروی ایدز

محمد مهدی فروغی*

دانشیار شیمی تجزیه گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان، کرمان، ایران.

دریافت: خرداد ۱۴۰۰ بازنگری: خرداد ۱۴۰۰ پذیرش: شهریور ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.695112

20.1001.1.17359937.1401.16.2.9.3

چکیده

از آنجایی که پایش سوخت‌وساز دارو و واپایش کیفیت دارو نقش مهمی در سلامت انسان ایفا می‌کند، توسعه روش‌های آسان، صحیح و حساس برای آشکارسازی اجزای الکتروفعال داروها با اهمیت است. در پژوهش حاضر، نانوذره‌های Ho_2O_3 به روش تخریب گرمایی تهیه شد. نانوذره‌های Ho_2O_3 تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX) شناسایی شدند. سپس، نانوذره‌های هولیمیم اکسید و نانولوله‌های کربنی به‌عنوان اصلاح‌کننده در تهیه الکتروکود اصلاح‌شده استفاده شدند. نخست الکتروکود اصلاح‌شده با ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای، زمان‌آمپرسنجی، ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی و طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی مطالعه شد. تحت شرایط بهینه‌سازی شده، جریان پیک ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی با افزایش غلظت افویرنز در گستره ۰/۰۱ تا ۵۰۰/۰ میکرومولار افزایش یافت. حد تشخیص افویرنز در این روش ۴/۷ نانومولار به‌دست آمد. افزون‌بر آن، از الکتروکود اصلاح‌شده برای اندازه‌گیری افویرنز در نمونه‌های واقعی مناسب استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: افویرنز، نانوذره‌های Ho_2O_3 ، نانولوله‌های کربنی، ولت‌آمپرسنجی

مقدمه

اهمیت بالایی برخوردار است [۱ تا ۳]. در سال‌های اخیر، روش‌های متعددی برای اندازه‌گیری افویرنز به‌کارگرفته شده است که می‌توان به انواع سوانگاری و طیف‌نورسنجی اشاره کرد [۴ تا ۸]. روش‌های الکتروشیمیایی و به‌ویژه روش‌های تجزیه‌ای برپایه ولت‌آمپرسنجی و آمپرسنجی به‌علت عدم استفاده از حلال‌های سمی و همچنین، سرعت تجزیه بالا به‌عنوان یک گزینه مناسب به جای روش‌های پیشین

افویرنز با فرمول مولکولی $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{NO}_2$ از داروهای پادویروسی است که برای درمان عفونت HIV-1 استفاده می‌شود. اختلالات خواب، آریتاسیون، گیجی، افسردگی، سرگیجه، خستگی، سر درد، عصبی شدن، بی‌اشتهایی، تهوع، استفراغ و سنگ‌های کلیوی از عوارض جانبی این دارو هستند. بنابراین، اندازه‌گیری مقدار افویرنز از

الکتروکاتالیستی برجسته‌ای نسبت به الکترواکسایش افلوپرنز نشان می‌دهد که منجر به بهبود قابل توجه جریان پیک اکسایشی می‌شود. افزون بر پایداری، طول عمر و ویژگی شیمیایی الکتروکاتالیست اصلاح شده جدید بررسی شدند و برپایه نتیجه‌های به دست آمده، روش الکتروشیمیایی جدیدی برای اندازه‌گیری تکرارپذیر و حساس افلوپرنز در نمونه‌های دارویی و کلینیکی توسعه داده شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

افلوپرنز، ۲ و ۳-بی‌پیریدین و هولیمیم کلرید با خلوص ۹۹/۹۹٪، از شرکت سیگماآلدریج خریداری شدند. نانولوله‌های کربنی چنددیواره با خلوص ۹۵٪، ضخامت ۱ تا ۲ نانومتر و طول ۰/۵ تا ۲/۰ میکرومتر از شرکت سیگماآلدریج خریداری شد. فسفریک اسید، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات و پتاسیم هیدروکسید استفاده شده در تهیه بافرها، با خلوص ۹۹٪ همه از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی استفاده شدند. بافر فسفات با افزودن محلول‌های رقیق H_3PO_4 یا KOH به محلول ۰/۱ مولار نمک KH_2PO_4 (بافر فسفاتی) و تنظیم pH محلول به دست آمده با دستگاه pH متر تهیه شدند.

تهیه نمونه‌های حقیقی

برای بررسی توانایی حسگر پیشنهادی در تجزیه نمونه‌های حقیقی از نمونه‌های سرم خون و ادرار استفاده شد. مقدار دارو موجود در این نمونه‌ها با افزایش استاندارد تعیین شد. برای تهیه نمونه حقیقی سرم خون یا ادرار، نمونه‌ها جمع‌آوری شد. سپس، ۱۰/۰ میلی‌لیتر از آن به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه در دستگاه گریزان قرار گرفت. محلول رویی از کاغذ صافی به قطر ۰/۴۵ میکرومتر عبور داده شد. پس از آن، حجم‌های متفاوتی از این محلول رقیق شده به

سوانگاری پیشنهاد شده‌اند. در سال‌های اخیر و با توجه به تمرکز دانشمندان در این حوزه و از طرفی ورود نانوفناوری به دنیای حسگرهای الکتروشیمیایی تا حد بسیار زیادی این نوع روش افزایش یافته است. بهبود گزینش‌پذیری و افزایش حساسیت حسگرهای الکتروشیمیایی موجب شده است که کیت‌های قابل حملی از آن مانند کیت قند خون در مقیاس‌های کاربردی به صورت فراوانی به کار گرفته شود [۹ و ۱۰]. در روش‌های الکتروشیمیایی تجزیه‌ای، الکتروکاتالیست بزرگی دارد. الکتروکربن شیشه‌ای به دلیل داشتن ویژگی مکانیکی و الکتریکی خوب، گستره پتانسیل وسیع و بی‌اثری شیمیایی (مقاومت در برابر حلال)، کارایی بسیار بالایی دارد و می‌توان آن با انواع متفاوت اصلاح‌گرهای آلی یا معدنی، اصلاح کرد و برای اندازه‌گیری و تشخیص مواد الکتروفعال به کار برد [۱۱ تا ۱۴]. نانولوله‌های کربنی به دو گروه تک دیواره و چنددیواره تقسیم می‌شود. نانولوله‌های کربنی با توجه به چگونگی پیچیده شدن صفحه‌های گرافن شکل گرفته و به صورت دستوار و نادرستوار گروه‌بندی می‌شوند. ویژگی الکتریکی نانولوله‌ها به شدت تحت تأثیر ساختار آن‌هاست. نانولوله‌های کربنی با یک قطر کم می‌توانند نیم‌رسانا و یا فلزی باشند. تفاوت در هدایت الکتریکی به دلیل ساختمان مولکولی آن‌هاست که ساختار نوار انرژی متفاوت و در نتیجه کاف نوار متفاوتی را موجب می‌شود. انتظار می‌رود چگالی جریان نانولوله‌های فلزی هزاران برابر بیشتر از فلزاتی مانند نقره و مس باشد. از طرفی با افزایش نانوذره‌ها به نانولوله‌های کربنی می‌توان ویژگی الکتریکی و کاتالیستی آن‌ها را بهبود بخشید. یکی از بهترین این نانوذره‌ها اکسیدهای فلزی هستند [۱۵ و ۱۶]. در همین راستا، در این کار پژوهشی از نانولوله‌های کربنی و هولیمیم اکسید برای اصلاح سطح الکتروکاتالیست استفاده شده است. از الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده برای اندازه‌گیری افلوپرنز استفاده شده است. نتیجه‌ها نشان دادند که الکتروکاتالیست اصلاح شده اثر

برای تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده، ابتدا ۱/۰ میلی‌گرم از نانولوله‌های کربنی در میکرولوله ریخته شد و به آن ۱/۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد. سپس، میکرولوله را به مدت ۳۰ دقیقه داخل حمام فراصوت گذاشته تا نانولوله‌های کربنی به صورت یکنواخت پخش شوند. و ۵ میکرولیتر از محلول داخل میکرولوله با نمونه‌بردار روی قسمت الکتروود کار الکتروود کربن شیشه‌ای چکانده و به مدت ۲۰ دقیقه به آن زمان داده شد تا الکتروود اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی خشک شود. برای تهیه الکتروود اصلاح‌شده با نانوجندسازه $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ ، ۱/۰ میلی‌گرم از نانوذره‌های هولیمیم اکسید (Ho_2O_3) و ۱/۰ میلی‌گرم از نانولوله‌های کربنی (CNT) در میکرولوله ریخته شد و به آن ۱/۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد. پس از آن، میکرولوله به مدت ۳۰ دقیقه داخل حمام فراصوت گذاشته شد تا نانوذره‌ها به صورت یکنواخت پخش شوند. ۵/۰ میکرولیتر از محلول داخل میکرولوله با نمونه‌بردار روی قسمت الکتروود کار الکتروود کربن شیشه‌ای چکانده شد. پس از ۲۰ دقیقه الکتروود اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی و هولیمیم اکسید خشک شد. برای دستیابی به نسبت مطلوب نانولوله‌های کربنی و هولیمیم اکسید، نسبت‌های متفاوت از نانولوله‌های کربنی (۰، ۰/۲، ۰/۶، ۱/۰، ۱/۴، ۱/۶ و ۲/۰ میلی‌گرم) و هولیمیم اکسید (۰، ۰/۲، ۰/۶، ۱/۰، ۱/۴، ۱/۶ و ۲/۰ میلی‌گرم) بررسی شدند. با توجه به پاسخ‌های DPV کمترین پتانسیل و بالاترین جریان برای افایرنز با نسبت ۱:۱ و ۱/۰ میلی‌گرم بود.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوذره‌های Ho_2O_3

الگوی XRD، نانوذره‌های هولیمیم اکسید در شکل ۱ نشان داده شده است که با نمونه استاندارد هولیمیم اکسید (JSPDS NO.: 88-2163) به‌طور کامل همخوانی دارد

بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری منتقل شد و با بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH برابر با ۷/۰ به حجم رسید.

دستگاه‌های مورد استفاده

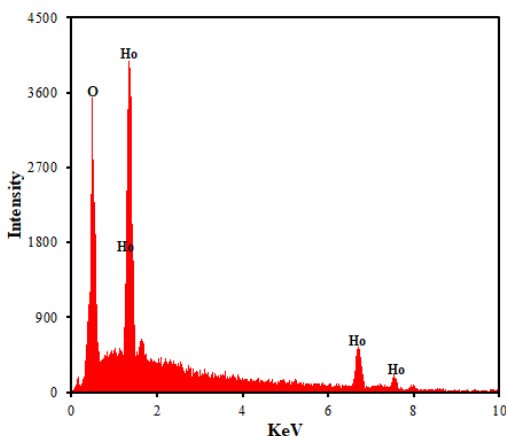
همه مطالعه‌های ولت‌آمپرسنجی با دستگاه پتانسیواستات/گالوانو استات (سما ۵۰۰، ساخت ایران) انجام شد. اندازه‌گیری‌های ولت‌آمپرسنجی در یک سل سه الکتروودی متشکل از الکتروود مرجع Ag/AgCl حاوی محلول اشباع پتاسیم کلرید، الکتروود کمکی سیم پلاتین و الکتروود کار کربن شیشه‌ای (اصلاح‌شده و یا اصلاح‌نشده) صورت گرفتند. برای تهیه محلول‌های بافر به‌عنوان الکتروولیت حامل در آزمایش‌های ولت‌آمپرسنجی، از دستگاه pH متر رقمی، مدل ۶۹۱ ساخت شرکت متروم سوئیس، مجهز به الکتروود ترکیب کالومل شیشه‌ای برای تنظیم‌های pH، استفاده شد. از دستگاه فراصوت مدل TOPSONIC ساخت شرکت توسعه مافوق صوت برای تمیزکردن سطح الکتروودها، پخش بهتر نانولوله‌های قاصدکی و تهیه محلول‌های همگنی از نمونه‌های مورد آزمایش استفاده شد. تصویرهای مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با دستگاه SEM ساخت شرکت VEGA2 TESCAN از جمهوری چک متعلق به مرکز متالوژی رازی تهیه شدند.

ساخت نانوذره‌های Ho_2O_3

برای ساخت نانوذره‌های هولیمیم اکسید، بلورهای کمپلکس $[\text{Ho}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ تهیه‌شده با روش مرجع [۱۷] به مدت ۵ ساعت در دمای 90°C کلسینه شد. سپس با آب و اتانول شسته شد و به مدت ۸ ساعت در دمای 60°C خشک شد.

ساخت الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوذره‌های Ho_2O_3 و نانولوله‌های کربنی برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

شکل ۳ طیف EDX نانوذرات هولمیم اکسید را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نانوذره‌های هولمیم اکسید از عناصر هولمیم و اکسیژن تشکیل شده است.

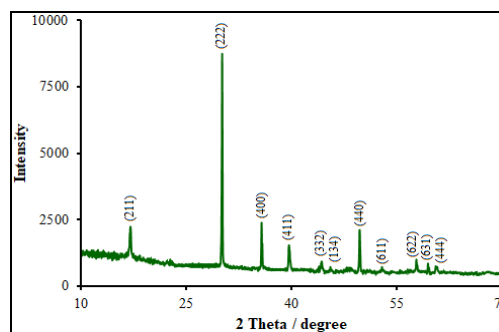


شکل ۳ طیف EDX نانوذره‌های هولمیم اکسید

بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی سطح الکتروکود اصلاح‌شده برای درک بهتر ویژگی الکتروشیمیایی GCE، CNT/GCE و $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{GCE}$ سطح مقطع الکتروشیمیایی مؤثر الکترودهای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با روش ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای و در پروب برگشت‌پذیر $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ بررسی شد. به این منظور، الکترودهای موردنظر در محلول ۰/۵ میلی‌مولار $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ حاوی KCl، ۰/۱ مولار قرار گرفت و روبش پتانسیل در سرعت‌های متفاوت در گستره ۱۰ تا ۸۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه انجام شد (شکل ۴). بر پایه معادله راندلس-سویک برای یک سامانه برگشت‌پذیر (معادله ۱)، شدت جریان دماغه با جذر سرعت روبش ارتباط خطی دارد [۱۹]. خطی بودن این نمودار تأییدکننده نفوذی بودن فرایند انتقال الکترون در سطح الکتروکود اصلاح‌شده و الکتروکود اصلاح‌نشده است.

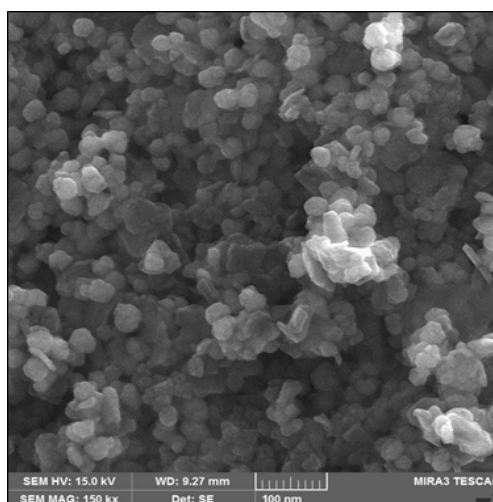
$$I_p = \pm (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

[۱۸]. به بیان دیگر، نانوذره‌های تهیه‌شده فقط از یک فاز تشکیل شده‌اند و پراش‌ها فقط مربوط به هولمیم اکسید هستند که نشان می‌دهد فاز بلوری به دست آمده بسیار خالص است.



شکل ۱ الگوی XRD نانوذره‌های هولمیم اکسید

شکل ۲ نشان‌دهنده تصویر SEM هولمیم اکسید است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذره‌ها به‌طور تقریبی کروی هستند. با توجه به شکل ۲ به خوبی مشخص می‌شود که این نانوذره دارای حفره‌ها و منافذ زیادی است که این نانوساختار را برای فعالیت کاتالیستی بسیار مناسب می‌کند.



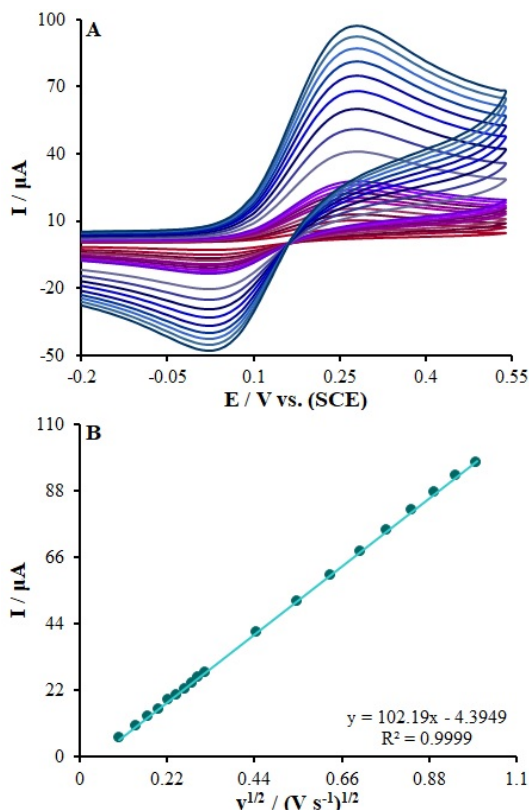
شکل ۲ تصویر SEM نانوذره‌های هولمیم اکسید

الکتروفعال الکترودهای GCE، CNT/GCE و Ho₂O₃/CNT/GCE به ترتیب برابر با ۰/۹۸، ۰/۱۶ و ۰/۲۸ cm² محاسبه شد که نشانگر افزایش چشمگیر سطح الکتروود اصلاح شده با استفاده از نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های هولمیم اکسید است. با روش یادشده، سطح الکتروفعال الکترودهای اصلاح شده که قیاسی از همان مساحت میکروسکوپی سطح در دسترس الکتروود است، محاسبه شد و از تقسیم مساحت الکتروفعال GCE و Ho₂O₃/CNT/GCE عامل زبری سطح ۳/۴۱ محاسبه شد که این نسبت با نسبت جریان دماغه‌ها به تقریب برابر است.

بررسی و مقایسه امپدانس^۱ طیف‌سنجی با الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده

نمودارهای نایکوئیست در طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی ابزاری برای اندازه‌گیری مقاومت انتقال بار بین واکنشگر و سطح الکتروود هستند. در این بخش از مطالعه با بررسی نمودارهای نایکوئیست الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده، اطلاعات مفیدی در زمینه مقاومت در برابر انتقال بار هر یک از این الکترودها به دست آمد. برای انجام این مطالعه‌ها الکترودها در محلول ۰/۱ میلی‌مولار از Fe(CN)₆^{4-/3-} حاوی KCl، ۰/۱ مولار قرار گرفتند. پس از پردازش داده‌ها، مقدار مقاومت انتقال بار برای الکترودهای GCE، CNT/GCE و Ho₂O₃/CNT/GCE به ترتیب برابر با ۱۴۵۰ Ω، ۸۶۰ Ω و ۳۷۰ Ω محاسبه شد (شکل ۵). همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار مقاومت انتقال بار در حضور نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های هولمیم اکسید کاهش می‌یابد که نشانگر اصلاح موفق سطح الکتروود با نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های هولمیم اکسید است. با استفاده از مقاومت انتقال بار به دست آمده برای الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده، می‌توان با جایگزینی عامل‌های

که در آن n تعداد الکترون‌های مشارکت‌کننده در فرایند کاهش، A مساحت الکتروود (cm²)، D ضریب نفوذ مولکول (cm²s⁻¹) برابر با ۷/۶ × ۱۰^{-۶} cm²s⁻¹، C غلظت گونه الکتروفعال موجود در محلول (mol.cm⁻³) و v سرعت روبش پتانسیل (V.s⁻¹) است.



شکل ۴ بررسی تغییرهای رفتار الکتروود اصلاح شده در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با pH = ۷/۰ شامل ۰/۱ مولار پتاسیم کلرید و ۰/۱ میلی‌مولار فری سیانید Fe(CN)₆³⁻، نمودارها به ترتیب رفتار الکتروود را در سرعت روبش‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه نشان می‌دهند.

با شیب نمودار شکل ۴-b یعنی نمودار خطی I بر حسب جذر سرعت روبش، مقدار سطح الکتروودها به دست می‌آید. سطوح

به‌دست‌آمده برای الکتروکود در معادله (۲) [۱۹]، ثابت سرعت استاندارد را به‌دست آورد.

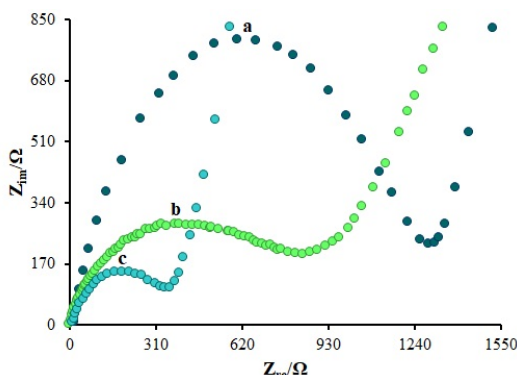
$$k^0 = RT/F^2 R_{ct} AC \quad (2)$$

که در آن F عدد فارادی (96485 C/mol)، T دمای ترمودینامیکی (298 K)، A سطح الکتروکود بر حسب cm^2 ، R ثابت گازها ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)، R_{ct} مقاومت انتقال بار بر حسب اهم و k^0 ثابت سرعت استاندارد بر حسب cm/s است. مقدار k^0 الکتروکدهای GCE ، CNT/GCE و $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT/}$ به ترتیب برابر است با 1.87×10^{-2} ، 1.93×10^{-3} و $2.57 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ که نشان می‌دهد k^0 برای سطح الکتروکدهای اصلاح‌شده بیشتر از الکتروکود اصلاح‌نشده است.

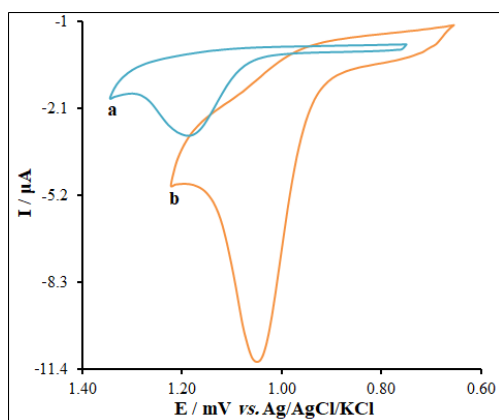
اکسایش الکتروشیمیایی افایرنز در سطح الکتروکدهای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده

شکل ۶ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده (GCE) (a) و الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های هولمید اکسید ($\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT/}$ GCE) (b) در حضور $250 \mu\text{M}$ افایرنز با pH برابر با 7.0 در سرعت روبش 50 میلی‌ولت/ثانیه را نشان می‌دهد. با افزایش نانولوله‌های کربنی و هولمید اکسید به الکتروکود کربن شیشه‌ای پتانسیل اکسایش افایرنز در 140 میلی‌ولت کمتر از الکتروکود اصلاح‌نشده و در 1060 میلی‌ولت اتفاق می‌افتد. همان‌طور که دیده می‌شود پیک اکسایش افایرنز بر الکتروکود اصلاح‌شده در پتانسیل‌های کم مثبت و از شدت جریان آندی بیشتری برخوردار است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند اکسایش افایرنز بر $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT/}$ GCE نسبت به GCE راحت‌تر و با سرعت بالایی صورت می‌گیرد که این کارایی مناسب و مؤثر اصلاحگر چندسازه‌ای $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT/}$ را برای اکسایش افایرنز به اثبات می‌رساند. به عبارت دیگر ویژگی‌های الکتروکاتالیستی، رسانندگی و مکانیکی مخلوط

نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های هولمید اکسید موجب بهبود اکسایش الکتروشیمیایی افایرنز می‌شود.



شکل ۵ طیف رهنندی الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده (GCE) (a)، الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی (CNT/GCE) (b) و الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های هولمید اکسید ($\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT/}$ GCE) (c) در محلول بافر فسفات 0.1 مولار با $\text{pH} = 7.0$ شامل 0.1 مولار پتاسیم کلرید و 0.1 میلی‌مولار فری سیانید $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ در گستره بسامد 0.1 تا 100000 هرتز



شکل ۶ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده (GCE) (a) و الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT/}$ GCE (b) در حضور $250 \mu\text{M}$ افایرنز و در $\text{pH} = 7.0$ در سرعت روبش 50 میلی‌ولت/ثانیه

تجزیه داده‌های به‌دست آمده از نمودارهای ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی در شکل ۸ آورده شده است. نمودار تغییرهای جریان نمودارهای ولت‌آمپرسنجی رسم‌شده بر حسب افاویرنز دارای گستره خطی در غلظت‌های ۰/۱ تا ۹۰۰/۰ میکرومولار است. حد تشخیص افاویرنز در این روش به ترتیب ۴/۷ نانومولار به‌دست آمد. جدول ۱ مقایسه‌ای از عملکرد حسگر $Ho_2O_3/CNT/ GCE$ ساخته‌شده در این پژوهش با دیگر حسگرهای به‌کارگرفته‌شده برای اندازه‌گیری افاویرنز را نشان می‌دهد [۲۰ تا ۲۴]. روش پیشنهادی از نظر حد تشخیص نسبت به روش‌های گزارش‌شده در پژوهش‌های گذشته به استثنای یک مورد ارائه شده در مرجع [۲۴] پایین‌تر بود. برتری کار انجام‌شده نسبت به کار انجام‌گرفته در مرجع [۲۴] این است که برای اصلاح سطح الکتروود از اصلاح‌کننده‌های غیرمخرب و غیرسمی در مقابل مواد سمی مانند جیوه برای اندازه‌گیری استفاده شده است. این ثابت می‌کند که حسگر پیشنهادی دارای رفتار تحلیلی مطلوبی برای تعیین افاویرنز از نظر حد تشخیص بسیار کم، گستره خطی گسترده، تکرارپذیری عالی و تکرارپذیری و حساسیت بالا نسبت به روش‌های ذکر شده در دیگر کارهای پژوهشی است.

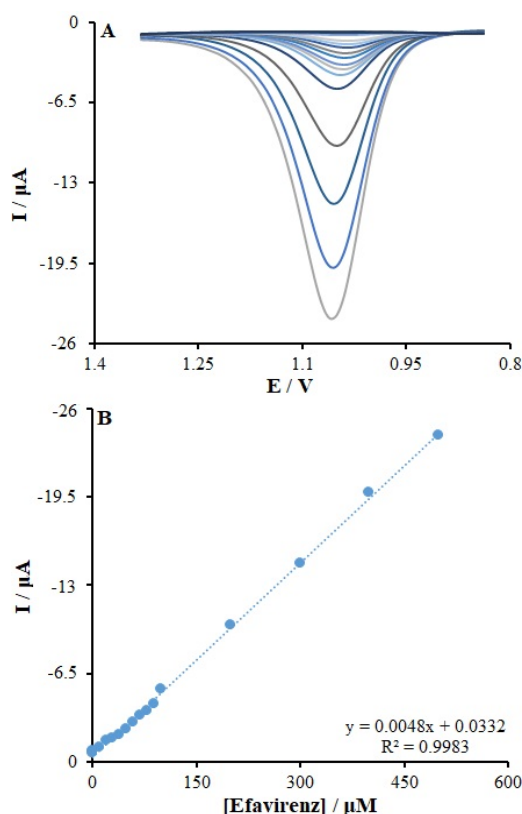
اثر سرعت روبش پتانسیل در رفتار الکتروشیمیایی افاویرنز در سطح $Ho_2O_3/CNT/GCE$

شکل ۷ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی روبش خطی $(Ho_2O_3/CNT/GCE)$ را در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH برابر با ۷/۰ که نسبت به افاویرنز ۱۵۰/۰ میکرومولار است، در سرعت‌های روبش متفاوت نشان می‌دهد. برپایه معادله راندلس-سویک برای یک سامانه برگشت‌پذیر (معادله ۱)، شدت جریان دماغه با جذر سرعت روبش ارتباط خطی دارد [۱۹]. خطی بودن این نمودار تأییدکننده نفوذی بودن فرایند انتقال الکترون در سطح الکتروود اصلاح‌شده و الکتروود اصلاح‌نشده است. شکل ۷-b نشان می‌دهد که نمودار تغییرهای جریان دماغه آندی مربوط به اکسایش افاویرنز به‌طور خطی متناسب با ریشه‌ی دوم سرعت روبش پتانسیل $(v^{1/2})$ در گستره ۱۰ تا 900 mV s^{-1} افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان برپایه معادله ۱ نتیجه گرفت که فرایند اکسایش الکتروشیمیایی افاویرنز در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده موردنظر، تحت واپایش انتقال جرم است و گونه الکتروفعال برای اکسایش به سمت الکتروود نفوذ می‌کند [۱۹].

بررسی اکسایش الکتروشیمیایی افاویرنز به روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی

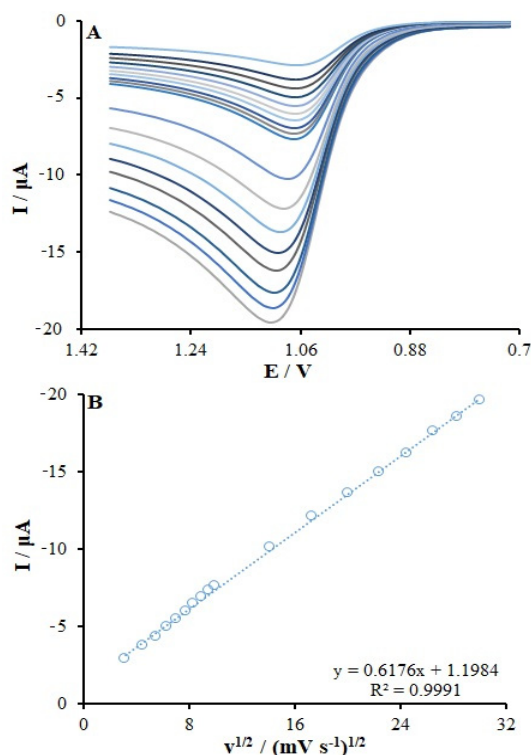
جدول ۱ مقایسه عملکرد حسگر پیشنهادی در این کار پژوهشی برای اندازه‌گیری افاویرنز با حسگرهای به‌کارگرفته‌شده در کارهای پژوهشی دیگر

روش	الکتروود	حد تشخیص	رنج خطی	مرجع
طیف‌سنجی	-	-	۴۰-۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر	[۲۰]
سوانگاری مایع با کارایی بالا	-	۰/۰۲۷ میکروگرم بر میلی‌لیتر	۱۶۰-۰/۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر	[۲۱]
سوانگاری مایع با کارایی بالا	-	۰/۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر	۲۰۰-۰/۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر	[۲۲]
ولت‌آمپرسنجی	الکتروود مغز مداد	۱۳/۳ نانومولار	۸/۱۱-۰/۰۵۷ میکرومولار	[۲۳]
ولت‌آمپرسنجی	الکتروود مغز مداد اصلاح‌شده با dsDNA	۱/۹۰ میکرومولار	۷۶۰-۶/۳۳ میکرومولار	[۲۳]
ولت‌آمپرسنجی	الکتروود اصلاح‌شده با فیلمی از جیوه	۳/۰ نانومولار	۰/۰۳۱۷-۰/۰۷۹۲ میکرومولار	[۲۴]
ولت‌آمپرسنجی	الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های هولمید اکسید	۴/۷ نانومولار	۵۰۰/۰-۰/۰۱ میکرومولار	کار حاضر



شکل ۸ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی در سطح الکتروکدکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده ($\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{GCE}$) در غلظت‌های متفاوت افاویرنز، به ترتیب از پایین به بالا غلظت‌های ۰٫۰۱، ۰٫۱، ۱٫۰، ۱۰٫۰، ۳۰٫۰، ۴۰٫۰، ۵۰٫۰، ۶۰٫۰، ۷۰٫۰، ۸۰٫۰، ۹۰٫۰، ۱۰۰٫۰، ۲۰۰٫۰، ۳۰۰٫۰، ۴۰۰٫۰ و ۵۰۰٫۰ میکرومولار در محلول بافر فسفات ۰٫۱ مولار با $\text{pH} = 7.0$ (A) و نمودار تغییرهای جریان بر حسب غلظت افاویرنز در گستره غلظتی ۰٫۰۱-۵۰۰ میکرومولار (B)

انجام شد. نتیجه‌های به‌دست آمده بسیار نزدیک به غلظت‌های تزریق‌شده هستند و بیانگر کارایی بالای الکتروکدکربن ساخته‌شده در اندازه‌گیری افاویرنز در نمونه‌های حقیقی است (جدول ۲).



شکل ۷ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی روبش خطی الکتروکدکربن اصلاح‌شده ($\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{GCE}$) در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با $\text{pH} = 7.0$ حاوی ۱۵۰ میکرومولار افاویرنز در سرعت روبش‌های متفاوت (به‌ترتیب از پایین به بالا)، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و 900 mV s^{-1} (A) و نمودار تغییرهای جریان آندی و کاتدی بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل برای افاویرنز (B)

تجزیه نمونه‌های حقیقی

برای ارزیابی الکتروکدکربن ساخته‌شده برای سنجش افاویرنز در نمونه‌های حقیقی از الکتروکدکربن موردنظر برای اندازه‌گیری افاویرنز در نمونه‌های سرم خون و ادرار استفاده شد. بدین‌منظور غلظت‌های مشخصی از نمونه‌های حقیقی (برای هر غلظت ۵ مرتبه تکرار انجام گرفت) به داخل سل الکتروشیمیایی منتقل و با الکتروکدکربن ساخته‌شده اندازه‌گیری‌ها

ولت آمپرسنجی چرخه‌ای بررسی شد که سطح الکتروود اصلاح شده 0.28 cm^2 به دست آمد. رفتار اکسایش الکتروشیمیایی افویرنز در بافر فسفات 0.1 مولار با pH برابر با 7.0 بررسی و پتانسیل‌های اکسایش مواد در سطح این الکتروود در 920 میلی‌ولت مشاهده شد. منحنی واسنجی برای افویرنز در گستره خطی غلظت‌های 0.1 تا 500.0 میکرومولار بود. حد تشخیص افویرنز در این روش $4/7$ نانومولار به دست آمد. همچنین، از الکتروود اصلاح شده برای تشخیص افویرنز در نمونه‌های واقعی استفاده شد.

جدول ۲ استفاده از $\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{GCE}$ برای اندازه‌گیری

افویرنز در نمونه‌های حقیقی

نمونه	غلظت دارو (μM)	
	یافت شده	افزوده شده
سرم خون	-	-
	15.1 ± 2.3	$15/0$
	25.5 ± 1.8	$25/0$
ادرار	-	-
	34.7 ± 3.1	$35/0$
	45.1 ± 2.7	$45/0$

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان به دلیل تصویب طرح پژوهشی با عنوان ساخت نانوحسگر الکتروشیمیایی برپایه الکترودهای اصلاح شده با نانوذره‌های اکسید فلزی برای اندازه‌گیری داروهای ایدز، بی‌هوش کننده و پادسرطان و در اختیار قراردادن امکانات آزمایشگاهی کمال امتنان و تشکر را دارند.

نتیجه‌گیری

یک الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی و نانوذره‌های هولمید اکسید ($\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{CNT}/\text{GCE}$) در شرایط بهینه تهیه شد. رفتار الکتروشیمیایی این الکتروود در بافر فسفات با روش ولت آمپرسنجی چرخه‌ای بررسی شد. با استفاده از رفتار الکتروشیمیایی برگشت پذیر یک گونه الکتروفعال شناخته شده مانند $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ سطح الکتروفعال الکتروود با روش‌هایی مانند رهنبدی الکتروشیمیایی و

مراجع

- [1] Kumar, Y.A.; Rao, N.R.; J. Chem. 7, 856-860, 2010.
- [2] Gurav, B.; Prakash, D.; Deshpande, A.N.; Walsangikar, S.D.; Asian J. Res. Chem. 4, 754-756, 2011.
- [3] Smith, A.; Maruthi, G.; Velmurugan, A.; Parimalakrishnan, S.; Chem. Sin. 4, 144-149, 2013.
- [4] Theron, A.; Cromarty, D.; Rheeders, M.; Viljoen, M.; J. Chromatogr. B 878, 2886-2890, 2010.
- [5] Srivastava, P.; Moorthy, G.S.; Gross, R.; Barrett, J.S.; PLoS One 8(6), e63305, 2013.
- [6] Ramesh, S.; Alexandar, S.; Muniyappan, S.; World J. Pharm. Pharmaceut. Sc. 2, 2003-2010, 2013.
- [7] Prathap, B.; Dey, A.; Rao, G.H.S.; J. Global Trends Pharmacol. Sc. 5, 1634-1640, 2014.
- [8] Heydari, R.; Rashidipour, M.; Naleini, N.; Curr. Anal. Chem. 10, 280-287, 2014.
- [9] Hajjar, Z.; Soltanali, S.; Tayyebi, Sh.; Masoumi, M.; Journal of Applied Research in Chemistry 12(3), 71-78, 2018. (In Persian)
- [10] Motaharian, A.; Naseri, K.; Mehrpour, O.; Journal of Applied Research in Chemistry 13(3), 65-76, 2019. (In Persian)
- [11] Safaei, M.; Foroughi, M.M.; Ebrahimipour, N.; Jahani, Sh.; Omidi, A.; Khatami, M.; Trends Anal. Chem. 118, 401-450, 2019.
- [12] Ahmadi, H.; Kargosha, K.; Hemmatkhan, P.; Journal of Applied Research in Chemistry 11(3), 43-49, 2017. (In Persian)

- [13] Arefi Nia, N.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Shahidi Zandi, M.; Rastakhiz, N.; J. Electrochem. Soc. 166, B489-B500, 2019.
- [14] Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Rajaei, M.; J. Electrochem. Soc. 166, B1300-B1311, 2019.
- [15] Iranmanesh, T.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Shahidi Zandi, M.; Hassani Nadiki, M.; Talanta 207, 120318, 2020.
- [16] Rajaei, M.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Shahidi Zandi, M.; Hassani Nadiki, H.; J. Mol. Liq. 284, 462-480, 2019.
- [17] Yinhu, D.; Foroughi, M.M.; Aramesh-Boroujeni, Z.; Jahani, Sh.; Peydayesh, M.; Borhani, F.; Khatami, M.; Rohani, M.; Dusek, M.; Eigner, V.; RSC Adv. 10, 22891-22908, 2020.
- [18] Lee, H.I.; Lee, S.W.; Rhee, C.K.; Sohn, Y.; Ceram. Int. 44, 17919, 2018.
- [19] Bard, A.; Faulkner, L.; "Electrochemical methods fundamentals and applications", Second ed., Wiley, New York, 2001.
- [20] Chagam Reddy, M.B.R.; Gillella, G.V.S.; Int. J. Pharm. Sci. Res. 67, 5033, 2012.
- [21] Yin, K.; Meng, X.; Dong, P.; Ding, T.; Shen, L.; Zhang, L.; Zhang, R.; Cai, W.; Lu, H.; BioScience Trends. 8, 227, 2014.
- [22] Fox, D.; OConnor, R.; Mallon, P.; Mc Mahon, G.; J. Pharm. Biomed. Anal. 54, 785, 2011.
- [23] Dogan-Topal, B.; Uslu, B.; Ozkan, S.A.; Biosens. Bioelectron. 24, 2358, 2009.
- [24] Castro, A.; de Souza, M.V.N.; Rey, N.A.; Farias, P.A.M.; J. Braz. Chem. Soc. 22, 1662, 2011.

تأثیر پرکننده کوارتز به همراه باریم آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید بر ویژگی مکانیکی چندسازه‌های دندانی نورپخت بر پایه Bis-GMA/UDMA/TEGDMA

بابک اکبری^{۱*}، سحر واحدی^۲، سیده مریم جمشیدی^۲ و فرهود نجفی^۳

۱. استادیار گروه مهندسی علوم زیستی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی علوم زیستی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
۳. دانشیار گروه رزین و افزودنی‌ها، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۰ بازنگری: تیر ۱۴۰۱ پذیرش: مرداد ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1946038.1992



20.1001.1.17359937.1401.16.2.10.4

چکیده

در این پژوهش، چندسازه دندانی با استفاده از رزین‌های بیس-جی‌ام‌آ، یودی‌ام‌آ و تی‌ای‌جی‌دی‌ام‌آ و پرکننده‌های کوارتز و باریم آلومینوسیلیکاتی حاوی فلوراید، تهیه شد. پس از مرحله ساخت، نمونه‌ها با طیف‌سنجی FTIR برای مطالعه اصلاح سطح پرکننده‌ها، آزمون UTM برای تعیین استحکام خمشی و آزمون میکروسختی بررسی شدند. سپس، از سطوح شکست نمونه‌های به‌دست‌آمده از آزمون خمش، تصویرهای SEM تهیه شد. نتیجه‌های آزمون UTM به‌دست آمده حدود ۲۳٪ بالاتر از سطح استاندارد ISO4049 (93MPa) بود و نتیجه‌های سختی‌سنجی نیز مقدار ۸۴/۴ ویکرز را نشان داد که در گستره قابل‌قبول برای چندسازه‌های دندانی قرار دارد. پیک‌های FTIR مربوط به دو سامانه کوارتز و شیشه باریم سیلیکات موفقیت‌آمیز بودن فرایند سیلان‌دارشدن را در این دو سامانه نشان دادند. در مجموع به‌نظر می‌رسد که ترکیب تهیه‌شده در این پژوهش، شرایط موردنیاز برای یک چندسازه دندانی را دارد و مطالعه‌های بیشتری را می‌توان بر آن انجام داد.

واژه‌های کلیدی: چندسازه دندانی، کوارتز، باریم آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید، نورپخت

مقدمه

آمالگام دارند که از میان آن‌ها می‌توان به عدم حضور جیوه که در برخی افراد حساسیت ایجاد می‌کند، زیبایی و قابلیت پیوند مطلوب این مواد به بافت دندان اشاره کرد. در عین حال، چالش‌های زیادی برای بهبود ساختار و ویژگی مواد ترمیمی وجود دارد. یک ماده ترمیمی آرمانی باید از نظر

دندانپزشکی ترمیمی و زیبایی یکی از شاخه‌های دندانپزشکی است که توجه ویژه‌ای به اقدام‌های درمانی مانند ترمیم‌های زیبایی، اصلاح بدشکلی دندان‌ها و سفید کردن دندان‌ها دارد. ترمیم‌های چندسازه‌ای مزایایی چند نسبت به

پرکننده شیشه‌ای با واپایش بیشتر و مطلوب‌تر انجام می‌شود. بنابراین، موجب افت ویژگی مکانیکی و فیزیکی چندسازه نخواهد شد. افزون بر آن، پرکننده شیشه‌ای حاوی فلوراید، سیلان‌دار شده و با بستر رزینی پیوند برقرار می‌کند. در این حالت شبکه مستحکم شده‌ای ایجاد می‌شود که فلوراید از آن اسیدشویی می‌شود. این روند در صورت استفاده از منابع دیگر فلوراید مانند سدیم فلوراید و استرانسیم فلوراید امکان‌پذیر نیست. پرکننده شیشه‌ای موردنظر بدون اکسیدهای فلزهای قلیایی و فلزهای سمی سنگین است و حالت نیم‌شفاف مطلوب‌تری به چندسازه می‌بخشد. فلوراید به‌طورمتداول به شکل باریم فلوراید و یا آلومینیم فلوراید در ترکیب شیشه به‌کار می‌رود [۳ و ۴].

از ترکیب‌های متاکریلاتی به‌عنوان رزین‌های آلی در چندسازه‌های دندانی استفاده می‌شود. متداول‌ترین متاکریلات تشکیل‌دهنده شبکه بسپارش، Bis-GMA است. این تکپار واکنش‌پذیری و وزن مولکولی بالا، انقباض بسپارش پایین و قابلیت ایجاد شبکه سه بعدی با پیوندهای عرضی دارد [۵]. در کنار این تکپار، از تکپارهای دیگر خانواده متاکریلات‌ها مانند Bis-EMA، UDMA، TEGDMA^۳ و EGDMA^۴ نیز به‌صورت متداول در چندسازه‌های دندانی استفاده می‌شود [۶]. از مزایای UDMA گران‌روی پایین و انعطاف‌پذیری عالی پیوند یورتان است که چقرمگی رزین چندسازه بر پایه این تکپار را بهبود می‌بخشد [۷].

در این پژوهش، چندسازه هیبریدی از نظر اندازه ذره‌های پرکننده بر پایه تکپارهای UDMA، Bis-GMA و TEGDMA ساخته شدند. این چندسازه هیبریدی شامل ذره‌های با اندازه ۰/۴ تا ۵ میکرون به همراه ذره‌های نانومتری بود. پرکننده‌های مورد استفاده کوارتز به همراه ترکیب‌های آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید انتخاب شدند. در کار پیشین که در این زمینه انجام شد، پرکننده‌های کوارتز به‌صورت تلفیقی

استحکام و ظاهر با ساختار دندان طبیعی یکسان باشد [۱]. امروزه بسیاری از چندسازه‌های دندانی تجاری از Bis-GMA^۱ و UDMA^۲ به‌عنوان تکپار اصلی استفاده می‌کنند. پرکننده‌های متداول در این چندسازه‌ها کوارتز، باریم آلومینوسیلیکات، لیتیم آلومینوسیلیکات و زیرکونیا هستند. ویژگی چندسازه و کارایی آن به‌میزان و ویژگی این اجزا وابسته است.

شکل‌گیری پوسیدگی‌های ثانویه در لبه‌ها و کناره‌های پرکننده‌های دائمی قرار گرفته در دندان، مشکلی دیرینه در علم دندانپزشکی است. نشان داده شده است که تمایل به ایجاد پوسیدگی دوباره در محل ماده پرکننده دندانی در صورتی که این مواد قابلیت آزادسازی فلوراید به بافت دندان‌های مجاور را داشته باشند، تا حد بالایی کاهش می‌یابد. دلیل این نظر تشکیل فلوروآپاتیت مقاوم به پوسیدگی است که به‌دست‌آمده از واکنش هیدروکسی آپاتیت موجود در دندان با فلوراید آزاد شده از ماده ترمیمی است [۲]. ترمیم‌کننده‌های چندسازه‌ای حاوی فلوراید به‌عنوان منبع فلوراید عمل می‌کنند و قادر هستند مقدار فلوراید را در بزاق، پلاک و بافت سخت دندان افزایش دهند. فلوراید می‌تواند به دو شکل به پرکننده افزوده شود. در روش اول به‌طورساده فلوراید به‌صورت فلوراید‌های غیرآلی مانند سدیم فلوراید و استرانسیم فلوراید به پرکننده شیشه‌ای مورد نظر افزوده می‌شود. این روش افزودن فلوراید درمان موردنظر فلورایدی را فراهم می‌کند، ولی آزاد شدن فلوراید از چنین ترمیم‌کننده‌ای موجب ایجاد تخلخل می‌شود و ویژگی مکانیکی ماده ترمیمی را تضعیف می‌کند. روش دوم ساخت چندسازه با یک پرکننده شیشه‌ای است که با وجود اسیدشویی فلوراید از آن، چندسازه ترمیمی یکپارچگی فیزیکی خود را حفظ می‌کند. آزادسازی فلوراید از داخل

1. Bisphenol A-glycidyl methacrylate

2. Urethane dimethacrylate

3. Triethylene glycol dimethacrylate

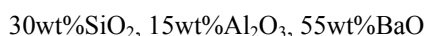
4. Ethylene glycol dimethacrylate

شد. برای به دست آوردن میانگین استحکام خمشی نمونه‌ها، دستگاه آزمون استحکام خمشی ساخت شرکت Santam به کار گرفته شد. دستگاه میکروسختی‌سنج Bareiss برای انجام آزمون سختی نمونه‌ها و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 1455VP برای بررسی سطوح شکست نمونه‌ها، به کار گرفته شد.

فرایند ساخت چندسازه

تهیه پرکننده

در این پژوهش از پرکننده‌های کوارتز و شیشه باریم آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید استفاده شده است. اندازه اولیه ذره‌های سیلیکا ۰.۲ تا ۰.۸ میلی‌متر بود که نیاز به خردایش داشت. پرکننده شیشه‌ای باریم آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید با گرمادهی ساخته شد. در ساخت این پرکننده از آلومینیم فلوراید به عنوان منبع فلوراید استفاده شد. در تهیه پرکننده شیشه‌ای باریم آلومینوسیلیکات، ۵۵ گرم سیلیکا، ۲۲۶/۳ گرم باریم هیدروکسید (۸ آب) و ۴۵/۹ گرم آلومینیم هیدروکسید در محیط آب و الکل قرار گرفت. سپس، خشک و آسیاب شدند. ترکیب شیشه باریم آلومینوسیلیکات مورد استفاده به صورت زیر است:



ترکیب این شیشه با ۸ درصد فلوراید به عنوان پرکننده چندسازه تهیه شد. به این ترتیب که مخلوط شیشه و فلوراید پس از آماده شدن با هاون دستی، در بوتله زیرکونیا قرار گرفت و در کوره با دمای 1350°C برای مدت ۲ ساعت گرمادهی شد. پس از همگن شدن ترکیب‌های ذوب شده، بوتله از کوره خارج و محتوای آن در آب سرد ریخته شد. سپس این شیشه به مدت ۲ ساعت تحت آسیاب اسپکس قرار گرفت. پرکننده کوارتز نیز به مدت ۲ ساعت آسیاب شد.

در مرحله بعدی فرایند اصلاح سطحی انجام شد. فرایند اصلاح سطح برای هر دو پرکننده به این صورت انجام شد

از اندازه‌های میکرو و نانو در ترکیب چندسازه‌های دندانی استفاده شدند و نتیجه‌های خوبی از نظر ویژگی مکانیکی و درجه تبدیل بسپارش به دست آمد [۸]. همچنین، در پژوهش دیگری درصد انقباض ترکیب پایانی مورد استفاده برای چندسازه‌های دندانی با استفاده از تکپارهای متفاوت کاهش پیدا کرد که دستاورد مهمی در تهیه چندسازه‌های دندانی به حساب می‌آید [۹].

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

کوارتز و باریم هیدروکسید (۸ آب) و عامل جفت‌کننده MPTS^۱ از شرکت مرک و تکپارهای Bis-GMA، UDMA و TEGDMA از شرکت آلدریج خریداری شدند. آلومینیم هیدروکسید، آلومینیم فلوراید، استیک اسید، آغازگر نوری TPO^۱ و آمین Et-PABA^۲ مورد استفاده، همه ساخت مرک بودند. مواد یادشده با خلوص آزمایشگاهی بودند و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی استفاده شدند. پرکننده چندسازه نانو هیبرید بر پایه تکپارهای Bis-GMA، UDMA و TEGDMA ترکیبی از کوارتز و پرکننده شیشه‌ای باریم آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید است که با گرمادهی ویژه تهیه شده است. پرکننده‌ها با عمل خردایش با آسیاب ماهواره‌ای SPEX samplePrep 8000D به اندازه مطلوب رسیدند و سطح‌های آن‌ها اصلاح شدند. ترکیب‌های موجود در پرکننده شیشه‌ای ساخته شده با دستگاه پراش پرتو ایکس BrukerD8 ADVANCE X-Ray diffractometer بررسی شدند. برای به دست آوردن توزیع اندازه ذره‌ها، پرکننده‌ها از دستگاه پراکندگی نور دینامیکی Master sizer 2000 ساخت شرکت Malven استفاده شد. برای بررسی سیلان دارشدن پرکننده‌ها، طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه Spectrum one ساخت شرکت Perkin Elmer به کار برده

1. Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide

2. Ethyl-4-dimethylaminobenzoate

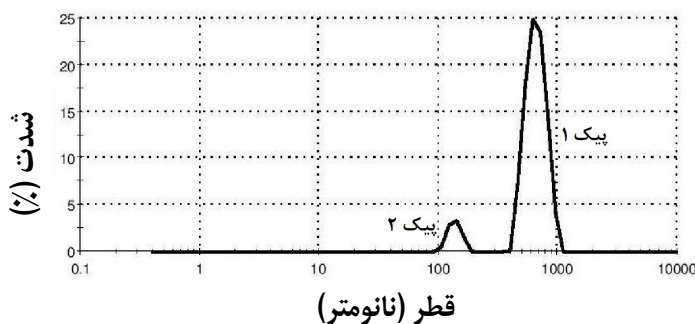
۵۰ قرار گرفت [۱۱]. پس از این مدت، گرانروی مخلوط به تقریب کاهش یافت. از این رو، برای قوام گرفتن ترکیب، ۰/۴ گرم نانوسیلیکا طی ۴ مرحله به آن افزوده و همزده شد. به این ترتیب تغییر کوچکی در نسبت پرکننده و رزین ایجاد شد و درصد پرکننده کلی ۷۶/۸۵٪ محاسبه شد. چندسازه پایانی قالب‌گیری شد و به مدت ۶۲ ثانیه با نور LED با شدت تابش 350 mW/cm^2 پخت شد. برای افزایش عمق پخت، آغازگر نوری همراه با آمین Et-PABA به‌عنوان تسریع‌کننده واکنش بسپارش با نسب ۲ به ۱ به کار برده شد [۱۲]. افزودن آمین به چندسازه در مراحل پایانی ساخت و همراه با افزودن پرکننده صورت می‌گیرد. در انتها نیز مقدار ۰/۴ گرم نانوسیلیکا برای قوام گرفتن خمیر به ترکیب افزوده شد.

نتیجه‌ها و بحث

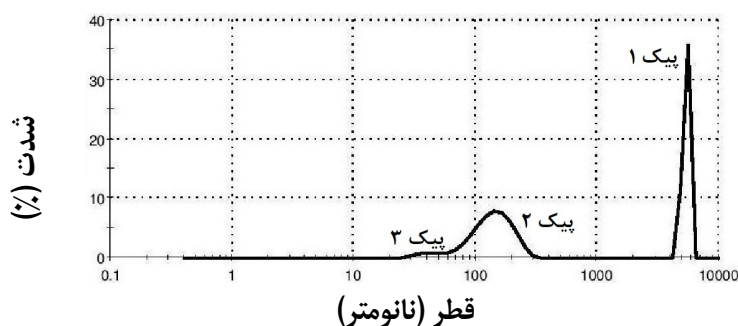
اندازه ذره‌ها

نتیجه‌های به‌دست آمده از پراکندگی نور دینامیکی پرکننده‌های کوارتز و شیشه باریم آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید بر حسب شدت نور بازتاب‌شده با ذره‌ها در شکل‌های ۱ و ۲ آورده شده است.

که ۱۰۰ گرم محلول آب و الکل (۵٪ آب و ۹۵٪ ایزوپروپیل الکل) با استیک اسید به گستره PH ۴/۵ تا ۵/۵ رسانده شد. سپس، ۶ گرم عامل جفت‌کننده MPTS به محلول افزوده شد. محلول به‌دست‌آمده به مدت ۱۰ دقیقه برای آب‌کافت و تشکیل سیلانول همزده شد. در این حالت ۶ گرم پرکننده کوارتز افزوده شد و سل تشکیل شده به مدت ۲۰ دقیقه با دستگاه همزن مکانیکی همزده شد. مرحله پخت برای خمیری‌شدن ماده در دمای ۷۰ تا ۷۵ °C (دمای جوش الکل) انجام گرفت. ماده خمیری شکل به‌دست‌آمده، ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ °C برای تشکیل پیوند کووالانسی در آون قرار گرفت. پرکننده مورد نظر پیش از افزوده‌شدن به رزین، در هاون کوبیده شد تا حالت پودری به خود بگیرد [۱۰]. پرکننده شیشه ای باریم سیلیکات حاوی فلوراید نیز با استفاده از این روش اصلاح سطحی شد. برای تهیه بستر ابتدا سه تکپار در نسبت‌های مشخص (40% Bis-GMA, 40% UDMA, 20% TEGDMA) با هم مخلوط و سپس آغازگر نوری TPO افزوده شد. مخلوط همزده شد تا همگن شود [۷]. پرکننده‌ها در نسبت مشخص (۷۵٪ پرکننده در ۲۵٪ بستر) در هاون ریخته و مخلوط شدند. سپس، آرام آرام به مخلوط رزین افزوده شدند. مخلوط به‌دست‌آمده برای همگن شدن بیشتر به مدت ۱۵ دقیقه در آون در دمای ۰°C



شکل ۱ نتیجه‌های پراکندگی نور دینامیکی برای کوارتز بر حسب شدت نور بازتابی بیگ ۱ (میانگین قطر: ۶۵۹ نانومتر، شدت: ۹۱/۸٪ و ضخامت: ۱۲۶ نانومتر) و بیگ ۲ (میانگین قطر: ۱۳۷ نانومتر، شدت: ۸/۲٪ و ضخامت: ۱۶/۸ نانومتر)



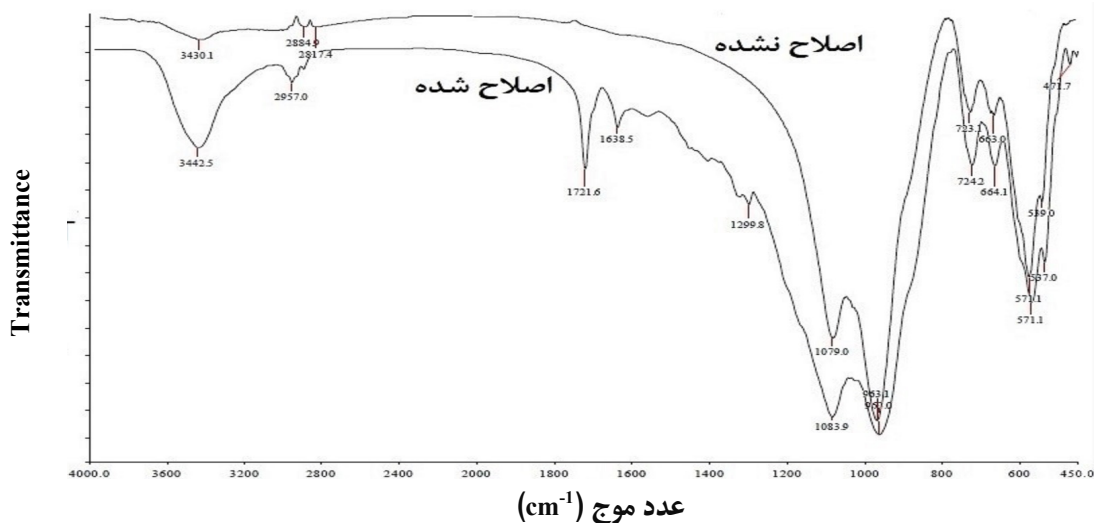
شکل ۲ نتیجه‌های پراکندگی نور دینامیکی برای شیشه باریم آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید بر حسب شدت نور بازتابی
 پیک ۱ (قطر: ۵۳۷۰ نانومتر، شدت: ۴۷٫۲٪ و ضخامت: ۳۲۶ نانومتر)،
 پیک ۲ (قطر: ۱۴۴ نانومتر، شدت: ۴۹٫۵٪ و ضخامت: ۴۹٫۸ نانومتر) و
 پیک ۳ (قطر: ۴۰٫۶ نانومتر، شدت: ۳٫۳٪ و ضخامت: ۷٫۲ نانومتر)

می‌تواند نقش تعیین‌کننده‌ای در بالابردن مقدار پرکننده مورد استفاده در ترکیب چندسازه داشته باشد.

طیف FTIR

طیف فروسرخ برای بررسی مقدار اصلاح سطح پرکننده‌ها و به پیروی از آن چسبندگی و پیوند میان پرکننده و بستر، به کار گرفته شد. شکل ۳ طیف‌های فروسرخ کوارتز اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پیک 1721 cm^{-1} مربوط به پیوند C=O و همچنین، پیک‌های 2927 cm^{-1} و 2957 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن گروه‌های CH_3 و CH_2 در طیف مربوط به کوارتز اصلاح‌شده وجود دارد که در طیف کوارتز اصلاح‌نشده دیده نمی‌شوند. این پیک‌ها مربوط به ترکیب اصلاح‌کننده سیلانی MPTS است و بیانگر موفقیت آمیز بودن فرایند سیلان‌دار کردن بر کوارتز هستند [۱۳ و ۱۴].

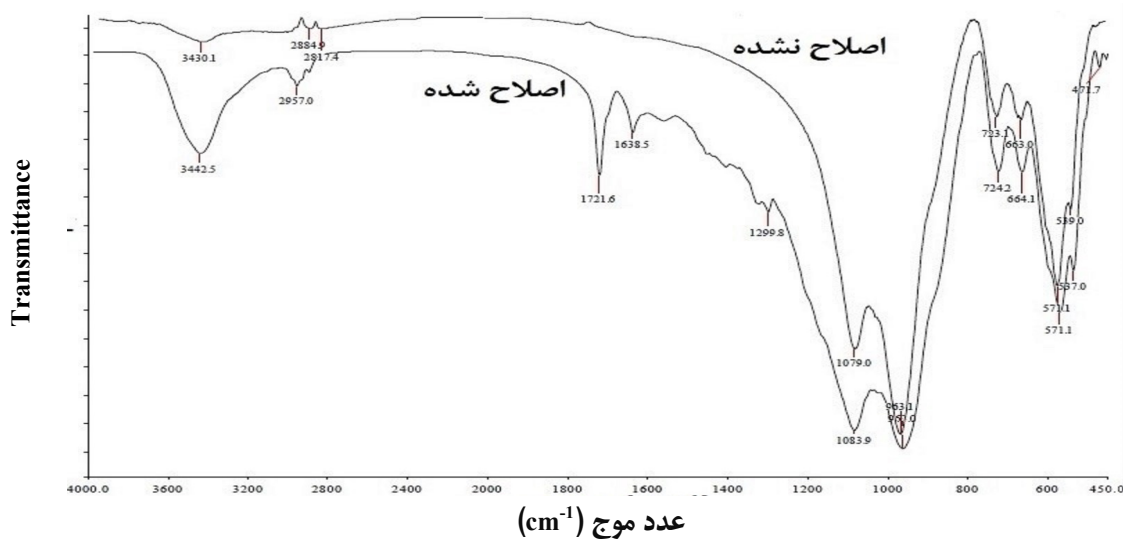
همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، کوارتز مورد استفاده در این پژوهش دو گستره متفاوت ابعادی دارد. یک پیک با شدت ۹۱٫۸٪ در ۶۹۵ نانومتر و دیگری با شدت ۸٫۲٪ در ۱۳۷ نانومتر مشاهده می‌شود. این نشان می‌دهد که کوارتز مورد استفاده دو گستره ابعادی بین ۶۰۰ الی ۱۰۰۰ نانومتر (حدود ۹۰٪) و بین ۱۰۰ الی ۲۰۰ نانومتر (حدود ۱۰٪) دارد. شکل ۲ نیز گستره ابعادی شیشه مورد استفاده را نشان می‌دهد. شیشه باریم آلومینوسیلیکات حاوی فلوراید استفاده‌شده، سه گستره ابعادی دارد (پیک در ۴۰٫۶ نانومتر با شدت ۳٫۳٪، پیک در ۱۴۴ نانومتر با شدت ۴۹٫۸٪ و پیک در ۵۳۷۰ نانومتر با شدت ۴۷٫۲٪). همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌شود، پرکننده‌های مورد استفاده در این پژوهش از نوع هیبریدی (میکرو و نانومتری) هستند و این ویژگی



شکل ۳ طیف‌های فروسرخ کوارتز اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده

پیک‌های 2957 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی آلیفاتیک C-H و 1638 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=C نشان-دهنده موفقیت آمیز بودن فرایند سیلان‌دار کردن بر شیشه باریم آلومینوسیلیکات است [۱۳ و ۱۴].

شکل ۴ طیف‌های فروسرخ شیشه باریم سیلیکات اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. وجود پیک با عدد موج 1721 cm^{-1} در طیف اصلاح‌شده حاکی از ایجاد پیوندهای C=O و سیلان‌دار شدن است. همچنین، وجود



شکل ۴ طیف‌های فروسرخ شیشه باریم سیلیکات اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده

چندسازه‌های دندانی در گستره ۴۶ تا ۱۰۵ HV است. نزدیک‌بودن مقادیر میکروسختی در سه نمونه مورد آزمایش بیانگر همگن‌بودن نسبی ساختار چندسازه ساخته‌شده است.

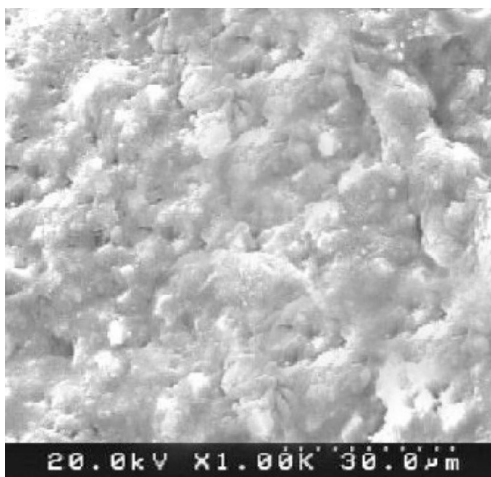
جدول ۲ نتیجه‌های آزمون* میکروسختی (HV) برای چندسازه ساخته‌شده

میانگین	نمونه ۳		نمونه ۲		نمونه ۱	
۸۴٫۴ ± ۵٫۸	۹۰٫۹	۸۹٫۸	۸۶٫۹	۸۵٫۷	۷۶٫۸	۷۶٫۳

* برای هر سه نمونه دیسکی ساخت‌شده از چندسازه، دو بار آزمون انجام شده است.

تصویرهای SEM از سطح شکست نمونه

شکل ۵ سطح شکست نمونه چندسازه را در آزمون استحکام خمشی نشان می‌دهد.



شکل ۵ تصویر SEM از سطح شکست نمونه چندسازه

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، تصویر سطح شکست نمونه صاف و شکست چندسازه ترد است. لازم به توضیح است که در بسیاری از سازوکار تغییر شکل پلاستیک وجود دارد. سیلان برشی و کریزینگ. سیلان برشی به‌طور معمول به‌عنوان یک رفتار نرم و کریزینگ به‌عنوان یک رفتار ترد

آزمون‌های مکانیکی

آزمون استحکام خمشی

در جدول ۱ نتیجه‌های آزمون استحکام خمشی برای ۵ نمونه از ترکیب ساخته‌شده ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میانگین استحکام خمشی چندسازه برابر با ۹۸٫۴ MPa با انحراف معیار ۷٫۷ به‌دست آمد. شایان ذکر است که نمونه ۱ به‌دلیل تفاوت زیاد داده، خارج از گستره در نظر گرفته و حذف شد.

جدول ۱ نتیجه‌های آزمون استحکام خمشی (MPa)

میانگین	نمونه ۵	نمونه ۴	نمونه ۳	نمونه ۲	نمونه ۱
۹۸٫۴ ± ۷٫۷	۹۷٫۵	۱۰۱٫۲۵	۹۰	۱۰۵	۷۱٫۲۵

مقدار استاندارد و قابل قبول استحکام خمشی برای چندسازه‌های دندانی، ۸۰ MPa است [۱۵]. با توجه به بالاتر بودن مقدار میانگین استحکام خمشی نمونه‌های مورد آزمایش از مقدار استاندارد، چندسازه ساخته‌شده می‌تواند برای کاربرد تجاری مناسب باشد.

آزمون میکروسختی^۱

آزمون میکروسختی ویکرز آزمون استاندارد برای چندسازه‌های دندانی است. استانداردهای ISO 6507-1 و ASTM E384 تعیین‌کننده مقدار میکروسختی قابل قبول هستند. در این آزمون تعداد سه نمونه دیسکی شکل تحت آزمون قرار گرفت که بر هر کدام دو بار تورفتگی^۲ انجام شد. نتیجه به‌دست آمده به‌صورت میانگین ۶ بار ایجاد تورفتگی در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، میانگین مقدار میکروسختی چندسازه ۸۴٫۴ HV به‌دست آمد. با توجه به استانداردهای یادشده و نیز کارهای مشابه پیشین [۱۴] مقدار میکروسختی قابل قبول برای

1. Microhardness

2. Indent

جدول ۳ مقایسه نتیجه‌های این پژوهش با نمونه‌های تجاری و کار مشابه پیشین

نمونه‌ها	سازنده-کشور/مراجع	استحکام خمشی (MPa)	سختی (HV)
Ceram X Mono	Dentsply-آمریکا	۱۱۵	۹۵
Estelite Quick	Tokuyama-ژاپن	۹۰	۹۲
Herculite Ultra VCX	Kerr-آمریکا	-	۹۷
BAPO 70%	[۸]	۱۰۱	۷۸
BAPO 75%	[۸]	۹۰	۸۲
BAPO 80%	[۸]	۹۵	۹۸
نمونه	پژوهش حاضر	۹۸	۸۴

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، چندسازه دندانی نورپخت بر پایه سه تکپار Bis-GMA، UDMA و TEGDMA حاوی پرکننده هیبریدی میکرو و نانومتری متشکل از کوارتز و باریوم آلومینوسیلیکاتی به همراه فلوراید تهیه شد. نتیجه‌های اندازه-گیری ابعادی وجود دو اندازه متفاوت را در گستره میکرومتری و نانومتری برای پرکننده‌های مورد استفاده نشان داد. نتیجه-های آزمون UTM به دست آمده مقدار 98.4 MPa را برای چندسازه نشان داد که این مقدار بالاتر از سطح استاندارد ISO4049 برای استحکام خمشی چندسازه‌های دندانی است. نتیجه‌های سختی سنجی نیز در حد مطلوبی به دست آمد. در مجموع چندسازه ساخته شده از لحاظ مکانیکی استانداردهای لازم را دارد. این ویژگی به دلیل استفاده مناسب از عامل پیونددهنده بین فاز بستر و پرکننده (فرایند سیلان دارشدن با ترکیب MPTS) ایجاد شده است. عامل پیونددهنده افزون بر بهبود چسبندگی بین پرکننده و زمینه، موجب پراکندگی مناسب پرکننده (بادرصدهای خیلی بالا) در زمینه نیز خواهد شد که این امر نیز به بهبود استحکام مکانیکی چندسازه منجر خواهد شد.

شناخته می‌شود. بسپارهایی که با سازوکار سیلان برشی تغییر شکل پلاستیک می‌دهند، به‌طور معمول رفتار نرم دارند و بسپارهایی که با سازوکار کریزینگ تغییر شکل می‌دهند رفتار ترد دارند. با توجه به اینکه در فرایند تهیه چندسازه از حلال استون و لامپ هالوژن استفاده نشده است، در تصویرها، حباب دیده نمی‌شود. این نکته بسیار با اهمیت است چرا که حباب‌ها به‌عنوان مراکز تمرکز تنش عمل می‌کنند و در صورت زیادبودن می‌توانند استحکام مکانیکی قطعه را کاهش دهند. وجود حلال استون در هر دو حالت استفاده از لامپ‌های هالوژن و LED می‌تواند مشکلاتی را ایجاد کند. در صورت پخت نمونه با دستگاه هالوژن در اثر به‌دست آمده از لامپ هالوژن، مقداری از استون موجود در ترکیب تبخیر می‌شود. در صورت استفاده از دستگاه LED به دلیل عدم وجود گرما تبخیر استون انجام نمی‌شود و بنابراین، نمونه پخت کامل نخواهد شد.

در نمونه، برهم‌کنش به‌نسبت خوبی میان رزین و پرکننده مشاهده می‌شود. ذره‌های پرکننده به‌طور کامل به رزین چسبیده‌اند و پرکننده جدا از رزین مشاهده نمی‌شوند. این موضوع گواهی بر انجام فرایند سیلان دارشدن است. نکته‌ای که در طیف‌سنجی FTIR هم به آن اشاره شد. پیوند میان رزین و پرکننده موجب افزایش استحکام مکانیکی و کاهش نقاط تمرکز تنش می‌شود. از آنجایی که شکل پرکننده‌ها به‌طور عمده کروی است و پیوند مناسبی هم بین آن‌ها و زمینه وجود دارد، از اشاعه ترک جلوگیری می‌شود چرا که موانع موجود بر سر راه ترک افزایش می‌یابد و در نتیجه استحکام مکانیکی بالاتر می‌رود.

مراجع

- [1] Sakaguchi, R.L.; Ferracane, J.; Powers, J.M.; "Craig's Restorative Dental materials", 14th Ed., Elsevier, Amsterdam, 2019.
- [2] Nowak, R., Wanek, E.; Gangnus, B.; U.S. Patent 5824720 A, 1998.
- [3] Hammesfahr, P.D.; Danielson, P.S.; Campbell, R.C.; U.S. Patent 5304586 A, 1994.
- [4] Barszczewska-Rybarek, I.M.; Chrószcz, M.W.; Chladek, G.; Materials 14(8), 2037-2045, 2021.
- [5] Zhang, S.; Liao, M.; Liu, F.; Huang, X.; Mai, S.; He, J.; J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 131, 105263, 2022.
- [6] Tarle, Z.; Meniga, A.; Ristic, M.; Sutalo, J; Pichler, G.; Croat. Chem. Acta. 71(3), 777-787, 1998.
- [7] Glenn, J.F.; "Composites and properties of unfilled and composite resin restorative materials", Edited by Smith, D.C. ; Williams, D.F.; CRS Press Inc, Boca Raton, 3, 98-130, 1982.
- [8] Najafi, H.; Akbari, B.; Najafi, F.; Abrishamkar, A.; Ramedani, A.; Yazdanpanah, A.; Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 66(16), 844-851, 2017.
- [9] Sarhaadei, E.; Najafi, F.; Akbari, B.; Polym. Bull, 79, 8193-8215, 2022.
- [9] Kolodziejczak-Radzmiska, A.; Jesionowski, T.; Materials 7, 2833 – 2881, 2014.
- [10] Karabela, M.M.; Sideridou, I.D.; Dent. Mater. 27, 825-835, 2011.
- [11] Schneider, L.F.; Cavalcante, L.M.; Prahl, S.A.; Pfeifer, C.S; Ferracane, Dent. Mater. 28(4), 392-397, 2012.
- [12] Saikia, B.J.; Parthasarathy, G.; J. Mod. Phys. 1, 206-210, 2010.
- [13] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R.; "Introduction to spectroscopy", 5th Ed., CENGAGE Learning, Australia, 2009.
- [14] International Standard, ISO 4049, Dentistry – Polymer – based restorative materials.
- [15] Poggio, C.; Lombarlini, M.; Gaviati, S.; Chiesa, M.; J. Conserv. Dent. 15(3), 237-241, 2012.

تهیه و به کارگیری مشتق کالیکس آرن بسترسازی شده بر سیلیکا برای کاهش گرماندوزی آمیزه‌های لاستیکی مورد استفاده در رویه تایر

سیده نازنین سادات منصوری^۱، سعید تقوایی گنجعلی^{۲*} و رضا زادمرد^۳

۱. دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۲. استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۳. استاد شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۰ بازنگری: دی ۱۴۰۰ پذیرش: دی ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.1945168.1987

20.1001.1.17359937.1401.16.2.11.5

چکیده

در این پژوهش، ابتدا کلروسولفونیل کالیکس[۴]آرن بسترسازی شده بر سیلیکا (SS-CSC[4]A) تهیه شد و سپس اثر آن به عنوان عامل کمک فرایند بر کاهش گرماندوزی در آمیزه رویه تایر خودرو سواری بررسی شد. بدین منظور، آمیزه شاهد بر پایه دو کائوچوی SBR و PBR به همراه سایر اجزای آمیزه کاری در نظر گرفته شد. سپس پنج آمیزه دیگر تهیه شدند که در آن‌ها از رزین‌های C5، G90، SP1068، پاراترشیوبوتیل فنل و SS-CSC[4]A به عنوان عامل‌های کمک فرایند استفاده شد. ساختار SS-CSC[4]A با روش‌های تجزیه عنصری، طیف‌سنجی ATR-FTIR، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و طیف‌سنجی ²⁹Si-NMR بررسی و شناسایی شد. آزمون‌های کلاسیک فناوری لاستیک شامل آزمون شارش‌سنجی، آزمون کشش و آنالیز گرمایی مکانیکی و دینامیکی (DMTA) انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون DMTA حاکی از کاهش مقدار ضریب اتلاف آمیزه حاوی SS-CSC[4]A در دمای ۹۰ C° در مقایسه با سایر آمیزه‌ها است، که نشانگر کاهش گرماندوزی در این آمیزه است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که تایرهای حاوی SS-CSC[4]A به دلیل دارا بودن گرماندوزی پایین‌تر، مصرف سوخت کمتری را نیز خواهند داشت.

واژه‌های کلیدی: کالیکس آرن، گرماندوزی، آنالیز گرمایی مکانیکی و دینامیکی، آمیزه رویه تایر، لاستیک

مقدمه

مواد مصرفی، تأثیر تایر بر مصرف سوخت و مقدار آلاینده‌های تولیدشده به وسیله خودرو است، کنترل هر یک از این عامل‌ها می‌تواند شاخص تأثیرگذاری در کاهش آلودگی محیط‌زیست به حساب آید [۱]. تایر سبز با استفاده از مواد

امروزه بهبود مستمر در صنعت تولید تایر با آمیزه‌های جدید و طراحی آن برپایه روش‌های نوین موجب تولید تایرهایی با عملکرد بهتر شده است. با توجه به گستردگی این صنعت و آثار زیست‌محیطی به دست آمده از آن که ناشی از

G90 از گروه رزین‌های کومارون ایندن است که به‌عنوان چسبناک‌کننده و کمک فرایند عمل می‌کند و متعلق به گروه کمک فرایندهای با قطبیت بالا است [۹].

کالیکس‌آرن‌ها نام گروهی از درشت‌حلقه‌ها هستند که از واحدهای فنلی تشکیل شده‌اند و از واکنش هیدروکسی آلکیل‌دارشدن فنل با مشتق‌های آلدهیدی به‌دست می‌آیند [۱۰ و ۱۱]. این واحدهای فنلی با پل‌های متیلنی با یکدیگر پیوند دارند. کالیکس‌آرن‌ها ساختار گلدانی شکل دارند و از سه بخش بالای حلقه، پایین حلقه و حلقه‌های میانی تشکیل شده‌اند که ساختاری سخت و سه بعدی واحد دارند [۱۲] و [۱۳]. شکل ساختاری این ترکیب‌ها به‌دلیل حفره گلدان ماندشان، آن‌ها را جزء طبقه شناخته شده‌ای از مولکول‌های گیرنده مصنوعی قرار داده است که قادر به پذیرایی مولکول‌ها و یون‌های مهمان و در نتیجه تشکیل‌دهنده کمپلکس‌های میزبان-مهمان هستند [۱۴ و ۱۵]. کالیکس‌آرن‌ها از دو بخش بالا و پایین حلقه به‌راحتی با گروه‌های متفاوتی می‌توانند عامل‌دار شده و مشتق‌های گوناگونی از کالیکس‌آرن‌ها را ایجاد کنند. گروه پژوهشی تقوایی استفاده از مشتق‌های کالیکس [۴] آرن را به‌عنوان جاذب انتخابی شتاب‌دهنده‌ها [۱۶]، پرکننده‌های تقویتی [۱۷] و رزین چسبناک‌کننده [۱۸] در صنعت لاستیک مورد مطالعه قرار داده است. لی و همکارانش [۱۹] اثر پاداکسنده‌های فنلی بر پایه کالیکس‌آرن را بر ویژگی‌های پاداکسندگی لاستیک طبیعی بررسی کرده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تأثیر احتمالی کالیکس‌آرن‌ها به‌عنوان عامل کمک‌فرایند در بهبود عملکرد تایر در مقاله‌های حاضر بررسی نشده است.

در این پژوهش، ابتدا کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن بسترسازی‌شده بر سیلیکا (SS-CSC[4]A) تهیه شد و سپس به‌عنوان عامل کمک فرایند در آمیزه لاستیکی بر پایه SBR/BR برای کاهش پدیده گرماندوزی استفاده شد.

طراحی جدید تهیه می‌شود که موجب مقاومت غلثشی^۱ کم، مصرف سوخت کم و انتشار آلاینده‌های کمتر می‌شود [۲]. با اجرایی شدن مقررات برچسب‌گذاری تایر در اتحادیه اروپا [۳]، تقاضا برای تایر با عملکرد بالا افزایش یافت [۴]. برای مثال، دو دوعامل مقاومت غلثشی و چنگ‌زنی^۲ به سطح جاده خیس با مفهوم تایر سبز به خوبی همخوانی دارند. از آنجایی که رویه تایر^۳ به‌طور مستقیم با سطح جاده در تماس است می‌تواند با مقاومت در برابر سایش بالا، استحکام کششی و قابلیت چنگ‌زنی به سطح جاده و همچنین، بیشترین کارایی را در پیش‌بردن خودرو با کمترین انرژی داشته باشد [۵ و ۶]. بنابراین، یافتن عوامل کمک فرایند برای استفاده در ترکیب‌های لاستیکی برای کاهش گرماندوزی^۴، پسماند و مقاومت غلثشی لازم است.

کمک فرایندها، افزودنی‌هایی هستند که با هدف برطرف‌ساختن مشکلات فرایندی به آمیزه افزوده می‌شوند. طیف عملکرد کمک فرایندها بسیار وسیع است و تمام سطوح فرایند لاستیک را پوشش می‌دهد. اثرهای مثبت استفاده از کمک فرایندها شامل اختلاط سریع پرکننده‌ها، پراکنش بهتر، اتلاف دمایی کمتر و بهبود چسندگی است [۷ و ۸]. به‌طور کلی، عامل‌های کمک فرایند مورد استفاده در صنعت لاستیک، بسپارهای با وزن مولکولی کم، رزین‌ها، اسیدهای چرب و سایر ترکیب‌های هیدروکربنی هستند. در این پژوهش، از رزین‌های متفاوت به‌عنوان عامل‌های کمک فرایند استفاده شده است. C5 که از گروه رزین‌های هیدروکربنی آلیفاتیک است، می‌تواند به‌عنوان کمک فرایند و تقویت‌کننده عمل کند. SP-1068 (اکتیل‌فنیل‌فرمالدهید رزین) به‌عنوان یک رزین چسبناک‌کننده عمل می‌کند که پیوندهای هیدروکربنی قوی با ترکیب لاستیک ایجاد می‌کند.

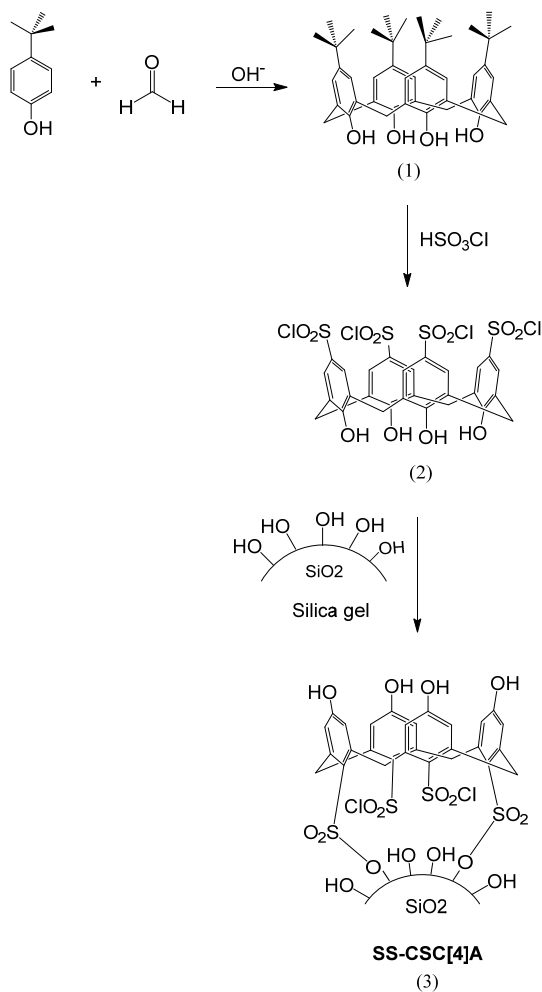
بخش تجربی

مواد مصرفی

در این پژوهش، از کائوچوی استایرن بوتادی ان SBR 1502 ساخت پتروشیمی تخت جمشید و کائوچوی بوتادی ان با هم پار سیس بالا (۹۶٪) ساخت پتروشیمی اراک استفاده شد. پرکننده موردنظر، دوده گرید N-330 ساخت شرکت دوده پارس و روغن آروماتیک به عنوان نرم کننده از شرکت ایرانول خریداری شدند. رزین هیدروکربنی C5 ساخت شرکت Lesco Chemical چین، رزین های G90 و SP1068، همچنین، TMQ به عنوان پاداکسنده، CBS و DPG به- عنوان شتاب دهنده، و گوگرد معمولی به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی از شرکت Taizhou Huangyan Donghai Chemical چین بودند. روی اکسید از شرکت شکوهیه ایران و استتاریک اسید از شرکت Acidchem مالزی به عنوان فعال کننده، خریداری شدند. سیلیکای مصرفی به عنوان پرکننده تقویت کننده، ساخت شرکت Evonic آلمان، TESPT ساخت شرکت Shin-Etsu ژاپن و پارافین وکس به عنوان پاداوزون ساخت شرکت Acidchem مالزی بودند. پاراترشیوبوتیل فنل از شرکت مرک در این و تاخیرانداز PVI نیز از شرکت Changde Dingyuan چین خریداری شد. مشتق کالیکس [۴]آرن بسترسازی شده بر سیلیکا توسط تقوایی و همکارانش تهیه شده بود [۲۰]. مواد و حلال های مورد استفاده برای تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

تهیه مواد

تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن بسترسازی شده بر سیلیکا از پاراترشیوبوتیل فنل با استفاده از روش های شناخته- شده [۲۰]، در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱ مراحل تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن بسترسازی شده بر سیلیکا

تهیه پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴]آرن (۱)

این ترکیب بر پایه روش گوتچه که پیش از این گزارش شده است، تهیه شد [۲۱]. در پایان بلورهای سفید و درخشان کالیکس [۴]آرن با بازده ۶۲٪ و نقطه ذوب $342-344^{\circ}\text{C}$ به دست آمد.

ATR-FTIR: ν_{max} (cm^{-1}): 3169, 2955, 1200, 1401;
 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.21 (s, 36H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$), 3.51 (d, 4H, ArCH_2Ar , J 12.8 Hz), 4.26

دی کلرومتان شسته و در آن در دمای 300°C به مدت ۲ ساعت خشک شد.

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری که مجهز به سامانه بازروانی و یک لوله برای هدایت گاز HCl آزاد شده در حین واکنش به داخل محلول نیترات نقره است، ۱/۴۵ گرم سیلیکاژل فعال شده، ۱ گرم کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن تهیه شده از مرحله پیش و ۵۰ میلی لیتر زایلن خشک ریخته شد. این مخلوط درحالی که پیوسته هم زده می شد، تحت گاز نیتروژن در دمای 140°C به مدت ۷۲ ساعت بازروانی شد. به منظور جلوگیری از خرد شدن ذره های سیلیکاژل و در نتیجه تغییر مساحت سطح ویژه ذره های سیلیکاژل در طول واکنش، برای هم زدن از همزن مغناطیسی استفاده نشد، بلکه هم زدن با ایجاد حباب های گاز نیتروژن در سطح مخلوط انجام شد. پس از پایان بازروانی، مخلوط واکنش با قیف جداکننده (با تخلخل ۳) صاف شد و ماده جامد به دست آمده به ترتیب با ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان، ۱۰ میلی لیتر دی اتیل اتر، ۱۰ میلی لیتر متانول و ۱۰ میلی لیتر استون شسته شد. کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن واکنش نداده و حبس شده در داخل حفره های سیلیکاژل با سامانه سوکسله به مدت ۱۲ ساعت با استون استخراج شدند. برای انجام محاسبه اولیه برای تعیین مقدار بارگیری $\text{CSC}[4]\text{A}$ بر سیلیکاژل، عملیات زیر انجام شد.

تمام حلال های شستشو جمع آوری و تبخیرکن چرخان پرانده شد. وزن $\text{CSC}[4]\text{A}$ تثبیت نشده بر سیلیکاژل حدود ۰/۷۵ گرم بود. با توجه به مقدار اولیه $\text{CSC}[4]\text{A}$ (۱ گرم)، انتظار می رفت که حدود ۰/۲۵ گرم از آن با سیلیکاژل پیوند شیمیایی برقرار کرده باشد. پس از خشک شدن SS- $\text{CSC}[4]\text{A}$ وزن آن به ۱/۵۷ گرم رسید که نسبت به مقدار اولیه سیلیکاژل (۱/۴۵ گرم)، ۰/۱۲ گرم افزایش یافته بود که می توان آن را به مقدار تثبیت شده از $\text{CSC}[4]\text{A}$ بر سطح

(d, 4H, ArCH₂Ar, J 12.8 Hz), 7.06 (s, 8H, Ar-H), 10.34 (s, 4H, OH); ¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃), $\delta(\text{ppm})$: 31.3, 32.4, 34.0, 126.2, 128.4, 144.5, 146.6.

تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن (۲)

کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن با روش کوکیر و همکارانش با اعمال تغییراتی تهیه شد [۲۲]. در یک بالن ته گرد سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مبرد بازروانی و دهانه بسته شده با درپوش غشایی، مخلوطی از ۲ میلی مول پاراتریشوبوتیل کالیکس [۴]آرن و ۲۵ میلی لیتر دی کلرومتان بدون آب ریخته شد. این مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق در جو نیتروژن هم زده شد. مقدار ۵ میلی لیتر کلروسولفونیک اسید به آهستگی به مخلوط افزوده شد. سرعت افزایش کلروسولفونیک اسید در حدی بود که دمای مخلوط از 0°C تجاوز نکند. زمانی که افزایش کلروسولفونیک اسید پایان یافت، این مخلوط در حالی که به شدت هم می خورد، به مدت ۳۰ دقیقه بازروانی شد. پس از خنک شدن مخلوط واکنش تا دمای محیط، ۳۰ میلی لیتر اتر خشک، به مخلوط افزوده شد. لایه روغنی به دست آمده پس از جداسازی چندین بار با متانول شسته شد. کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن به صورت پودر سفید رنگ بسیار ریز با بازده ۵۰٪ و نقطه ذوب 230°C به دست آمد.

تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن بستر سازی شده بر سیلیکا (SS-CSC[4]A) (۳)

۴۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۹۸٪ به همراه ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ را در یک بالن مجهز به مبرد بازروانی ریخته و مقدار ۱/۵ گرم سیلیکاژل به آن افزوده شد. پس از ۲۴ ساعت، این مخلوط به مدت ۸ ساعت بازروانی شد. سپس، مخلوط با قیف جداکننده صاف و پودر بسیار ریز و سفید رنگ سیلیکاژل با آب یون زدوده تا خنثی شدن کامل شستشو داده شد. سپس سیلیکاژل چند بار با استون، متانول و

تهیه و به کارگیری مشتق کالیس آرن بستر سازی شده بر سیلیکا ...

همه آمیزه‌های لاستیکی با میل دوغلتکی و برپایه استاندارد ASTM D3182 هستند.

جدول ۱ فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی
A, B, C, D, E و F

اجزای آمیزه کاری (phr*)	
۳۰	پلی بوتادی ان BR
۷۰	استایرن بوتادی ان SBR
۴۵	دوده N330
۲۰	سیلیکا
۱	سیلان (TESPT)
۳	روی اکسید
۲	استتاریک اسید
۱٫۶	گوگرد
۲	P-Wax
۱٫۵	IPPD
۱	TMQ
۳۷	روغن آروماتیک
۱٫۴	CBS
۲	DPG
۰٫۳	PVI
۲	عامل کمک فرایند مربوط

* قسمت به ازای صد قسمت کاتوچو SBR/BR

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی SS-CSC[4]A

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود با توجه به درصد کربن به دست آمده از تجزیه عنصری، مقدار $\mu\text{mol/g}$ $۹۲/۸۲$ ($۰/۲۱۹ \mu\text{mol/m}^2$) از CSC[4]A بر سطح سیلیکاژل پوشش داده شده است. درصد گوگرد محاسبه شده با تجزیه عنصری نشان دهنده این است که هر مول کالیکس [۴] آرن دارای $۰/۳۶$ مول گوگرد است که این موضوع جایگزین شدن چهار گروه ترشیوبوتیل با گروه‌های SO_2Cl را تایید می‌کند.

سیلیکاژل نسبت داد که نشان دهنده تثبیت حدود ۸٪ از CSC[4]A بر سطح سیلیکاژل است.

ساختار SS-CSC[4]A با روش‌های تجزیه عنصری، طیف‌سنجی ATR-FTIR، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، طیف‌سنجی $^{29}\text{Si-NMR}$ بررسی و با اطلاعات در دسترس مقایسه شد و ترکیب تهیه شده مورد تایید قرار گرفت.

با توجه به درصد کربن، برای محاسبه پوشش سطح و یا مقدار بارگیری از معادله ۱ استفاده شد

$$(1) \quad (\mu\text{mol/m}^2) = (C\% \times 106) / 1200nA$$

که در آن، C% درصد وزنی کربن به دست آمده از تجزیه عنصری، n تعداد اتم‌های کربن در مولکول، A مساحت سطح سیلیکاژل بر حسب m^2g^{-1} است.

دستگاه‌ها و آزمون‌ها

برای افزودن مواد پخت از میل دوغلتکی آزمایشگاهی مدل SYM-8 ساخت چین برپایه استاندارد ASTM D3182 استفاده شد. ویژگی شارش‌سنجی با دستگاه شارش‌سنج MDR 2000 ساخت شرکت HIWA برپایه استاندارد ASTM D5289 بررسی شد. آزمون کشش با دستگاه Testing Machine Universal ساخت شرکت Testometric برپایه استاندارد ASTM D412 C انجام گرفت. رفتار گرمایی مکانیکی و دینامیکی نمونه‌ها با آزمون DMTA^۱ و به کارگیری دستگاه Tritec-2000 ساخت انگلستان در دمای 90°C تحت تنش کششی و بسامد ۱ هرتز، برپایه استاندارد ASTM E1640 بررسی شد.

تهیه آمیزه‌های لاستیکی

در این پژوهش، شش آمیزه لاستیکی تهیه شد که فرمولاسیون آن‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. اختلاط

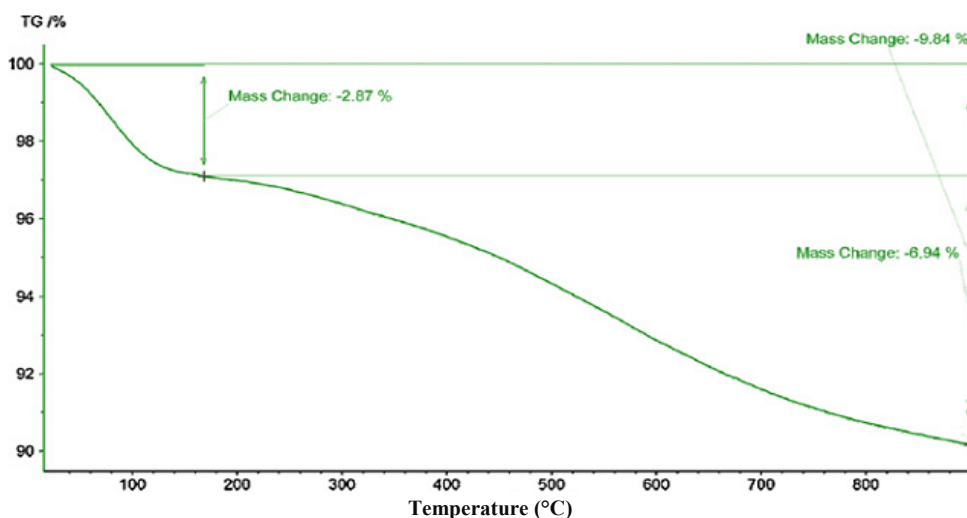
1. Dynamic mechanical thermal analysis

تا 110°C است که می‌تواند مربوط به حلال‌های باقیمانده و مولکول‌های آب حبس‌شده در شبکه سیلیکاژل باشد [۲۳]. مرحله دوم شامل کاهش وزن حدود ۷٪ است که بین دمای 200°C تا 900°C دیده می‌شود که می‌توان آن را به تجزیه گروه‌های آلی تثبیت‌شده از راه شیمیایی بر سطح سیلیکای فعال‌شده، نسبت داد. ۷٪ کاهش وزن با $92/82$ میکرومول CSC[4]A به ازای هر گرم سیلیکاژل همخوانی دارد.

جدول ۲ تجزیه عنصری SS-CSC[4]A

C%	H%	S%	مقدار CSC[4]A بارگیری‌شده ($\mu\text{mol/g}$)
۳/۱۱	۰/۴۵	۱/۱۵	۹۲/۸۲

نمودار TGA مربوط به ترکیب SS-CSC[4]A دارای دو مرحله مشخص است که در شکل ۲ نشان داده شده است. مرحله‌ی اول شامل کاهش وزن $2/8$ ٪ بین دمای 30



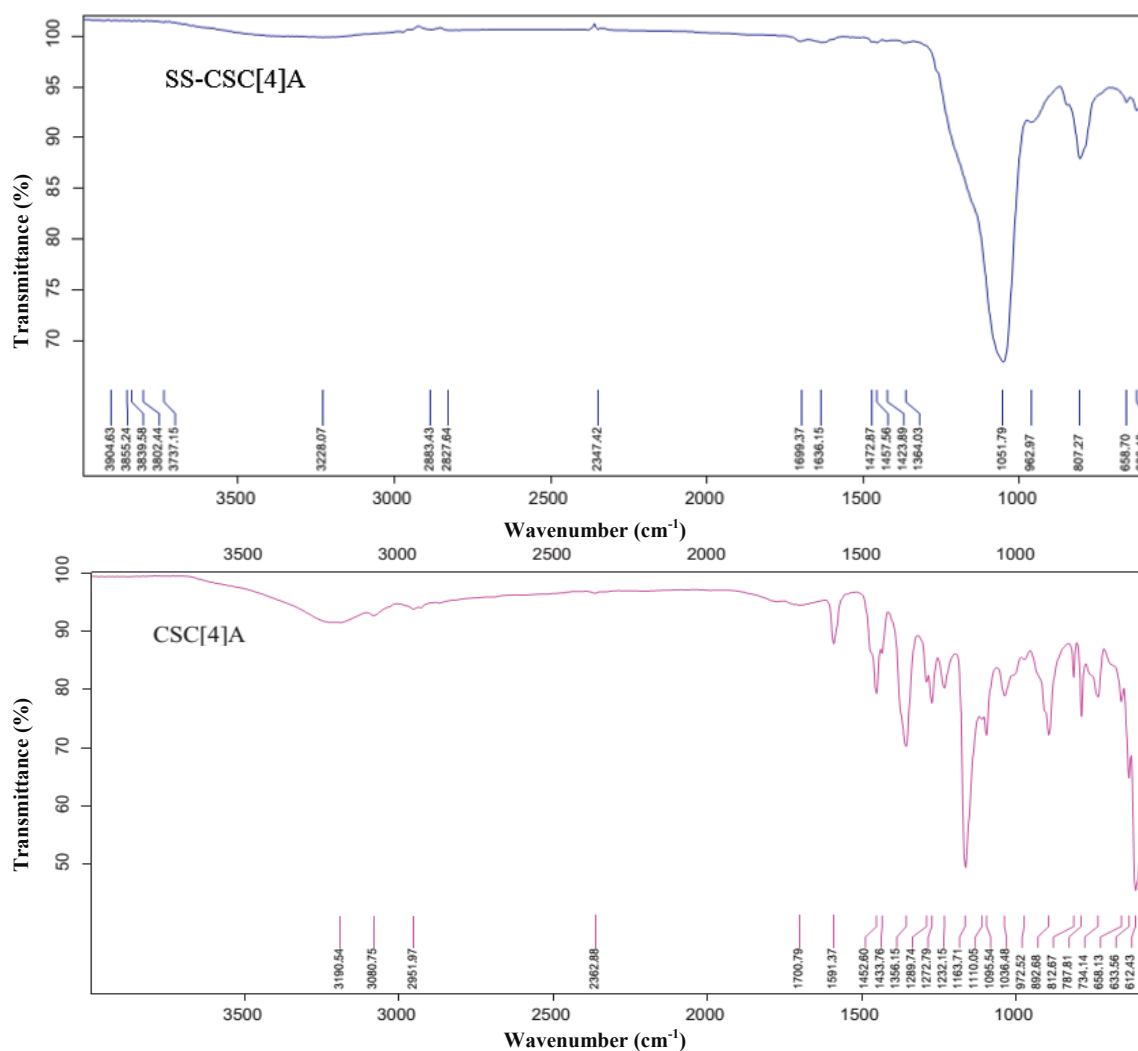
شکل ۲ نمودار TGA برای SS-CSC[4]A

پیک‌های بیشتری در 2883 ، 2827 ، 1457 ، 1936 و 650 cm^{-1} است که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن متیلن، ارتعاش کششی متقارن متیلن، ارتعاش خمشی C-H و ارتعاش کششی حلقه‌های بنزن و پیوند C-S است. همچنین، پیدایش پیک‌های متعدد در گستره 1000 تا 1500 cm^{-1} مربوط به جذب‌های مشخصه کالیکس‌آرن‌ها است. به نظر می‌رسد که پیک گروه S=O در این ترکیب که باید در 950 cm^{-1} تا 1040 دیده شود با پیک پهن سیکلوکسان در همین ناحیه، همپوشانی کرده است. از طرف دیگر، به نظر می‌رسد که به‌علت پیدایش پیک بسیار پهن و قوی سیکلوکسان در ناحیه 1100 cm^{-1} شدت سایر پیک‌ها در طیف به‌نسبت کم است.

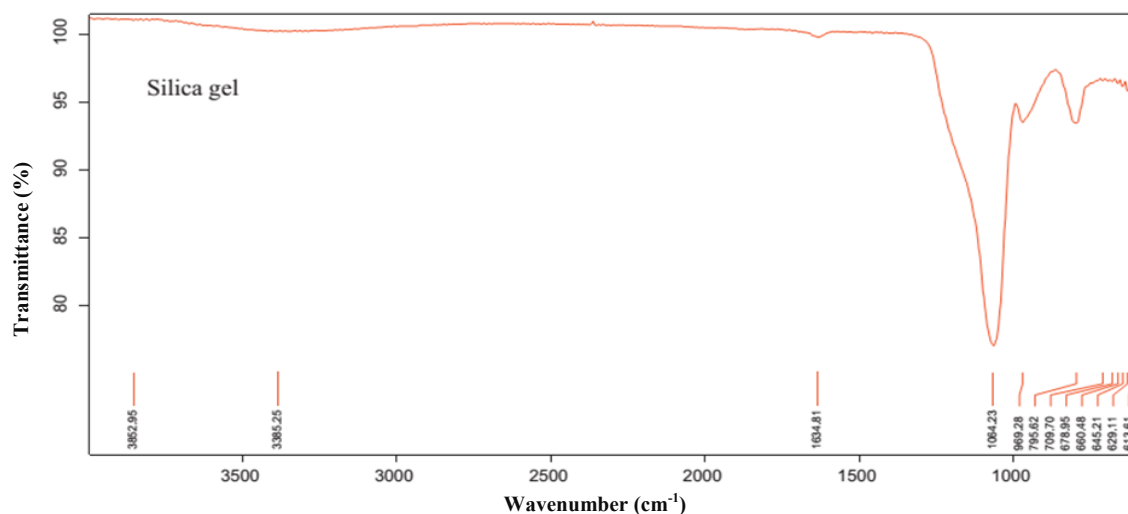
طیف‌های ATR-FTIR برای سیلیکاژل، CSC[4]A و SS-CSC[4]A در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های اصلی در طیف فروسرخ سیلیکاژل شامل پیکی پهن در گستره 3200 تا 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH گروه‌های سیلانول و آب‌های جذب شده، یک پیک قوی در 1000 تا 1250 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si (سیکلوکسان)، پیکی در حدود 800 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si. پیک در 1600 تا 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب هستند. مهم‌ترین پیک در ناحیه 900 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی Si-OH است. طیف فروسرخ SS-CSC[4]A افزون بر پیک‌های سیلیکاژل، دارای

CSC[4]A در مقایسه با مقدار جذب همین پیک در طیف سیلیکاژل نشان می‌دهد که فرکانس ارتعاشی Si-OH در اثر تثبیت، تحت تاثیر قرار گرفته است. تشابه این نتیجه‌ها با نتیجه‌های به‌دست آمده از طیف‌های IR مقاله‌های مشابه منتشرشده [۲۴ تا ۲۶]، تثبیت شیمیایی ترکیب را تایید می‌کند.

با در نظر گرفتن احتمال وجود غیریکنواختی در ضخامت نمونه‌ها و همچنین، احتمال و تغییر در موقعیت پرتو فروسرخ، مساحت پیک مربوط به ارتعاش خمشی Si-OH در ناحیه 900 cm^{-1} پیش و پس از تثبیت CSC[4]A نسبت به پیک موجود در ناحیه 1100 cm^{-1} به‌عنوان پیک مرجع محاسبه شد. کاهش جذب در ناحیه 900 cm^{-1} طیف فروسرخ SS-



شکل ۳ طیف‌های ATR-FTIR سیلیکاژل، CSC[4]A و SS-CSC[4]A



ادامه شکل ۳ طیف‌های ATR-FTIR سیلیکاژل، CSC[4]A و SS-CSC[4]A

آزمون شارش‌سنجی

از شارش‌سنجی برای تعیین حالت پخت استفاده می‌شود. ویژگی شارش‌سنجی آمیزه لاستیکی شامل گشتاور کمینه (ML)، گشتاور بیشینه (MH)، زمان برستگی (ts_2)، زمان پخت (tc_{90}) و شاخص سرعت پخت (CRI) است که از زمان شروع پخت تا پخت نهایی، با دستگاه شارش‌سنجی بررسی شد. ویژگی شارش‌سنجی شش آمیزه لاستیکی در جدول ۳ نشان داده شده است. برپایه جدول ۳ دلتای گشتاور (MH-ML) که نشان‌دهنده تغییرهای گشتاور آمیزه در حین پخت، تعداد پیوندهای عرضی ایجادشده و چگونگی برهم‌کنش اجزای آمیزه هستند، برای آمیزه F نسبت به آمیزه شاهد افزایش داشته است که به دلیل پراکندگی بهتر در حضور SS-CSC[4]A به‌عنوان عامل کمک‌فرایند است. شاخص سرعت پخت (CRI) برای آمیزه F در مقایسه با سایر آمیزه‌ها کاهش یافته است که به دلیل قرارگرفتن SS-CSC[4]A در زنجیره بسیار و کاهش انعطاف‌پذیری آن است. زمان برستگی (ts_2) و زمان پخت (tc_{90}) که به ترتیب نشان‌دهنده زمان آغاز واکنش‌های منجر به ایجاد پیوندهای عرضی و رسیدن به مراحل تکمیل واکنش پیوندهای عرضی است، برای آمیزه F در مقایسه

طیف‌سنجی $^{29}\text{Si-NMR}$ روشی بسیار مهم در تایید پیوند شیمیایی مشتق‌های کالیکس‌آرن‌ها بر روی سیلیکا است. به‌طور معمول در طیف سیلیکاژل، سه پیک رزونانسی در نواحی -90 ، -100 و -110 مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به سیلانول‌های مجاور ($\text{Si}(\text{OH})_2, \text{Q}^2$)، سیلانول‌های آزاد (SiOH, Q^3) و گروه‌های سیلوکسان (SiOSi, Q^4) هستند [۲۷ و ۲۸].

در طیف $^{29}\text{Si-NMR}$ ترکیب SS-CSC[4]A، یک پیک پهن در ناحیه 108 ppm پدیدار شده است که مربوط به قدرت جداسازی پایین دستگاه بوده است. طیف SS-CSC[4]A نسبت به سیلیکاژل از یک الگوی نامتقارن پیروی کرده است [۲۹ و ۳۰] و نشان‌دهنده این است که در اثر پیوند گروه‌های شیمیایی SO_2Cl ترکیب CSC[4]A با گروه‌های سیلانول روی سطح، نه تنها پیک تقارن خود را به‌علت تغییر در محیط شیمیایی Si از دست داده، بلکه به سمت میدان‌های پایین‌تر انتقال یافته است، که دلیل قاطعی برای پیوند شیمیایی ترکیب‌های آلی بر سطح سیلیکا هستند.

تهیه و به کارگیری مشتق کالیس آرن بسترسازی شده بر سلیکا ...

با آمیزه شاهد افزایش یافته است و در گستره قابل قبول در مقایسه با سایر آمیزه‌ها قرار دارد.

جدول ۳ داده‌های آزمون شارش سنجی آمیزه‌های لاستیکی

آمیزه	عامل کمک‌فرایند	گشتاور کمینه (dN.m)	گشتاور بیشینه (dN.m)	دلتای گشتاور (dN.m)	زمان پخت (Min)	زمان برشتگی (Min)	سرعت پخت (Min ⁻¹)
A	آمیزه شاهد	۱,۳۴۳ ± ۰,۲۱۳	۷,۵۷۰ ± ۰,۱۲۱	۶,۲۲۷ ± ۰,۲۲۴	۱۳,۶۷۲ ± ۰,۲۲۳	۷,۰۶ ± ۰,۲۱۱	۱۵,۱۲۵ ± ۰,۴۴۴
B	رزین C5	۱,۶۵۵ ± ۰,۱۱۱	۸,۲۷۷ ± ۰,۱۵۴	۶,۶۲۱ ± ۰,۰۵۴	۱۴,۷۲۱ ± ۰,۳۵۸	۷,۷۲۹ ± ۰,۲۷۶	۱۴,۳۰۱ ± ۰,۵۹۱
C	رزین G90	۱,۶۵۵ ± ۰,۱۱۲	۸,۶۹۱ ± ۰,۰۷۶	۷,۰۳۵ ± ۰,۲۱۱	۱۴,۱۲۵ ± ۰,۲۹۸	۶,۹۶۷ ± ۰,۱۲۲	۱۳,۹۷۲ ± ۰,۲۷۴
D	رزین SP-1068	۱,۷۹۳ ± ۰,۱۶۳	۸,۴۱۵ ± ۰,۱۸۱	۶,۶۲۱ ± ۰,۰۱۷	۱۳,۸۳۲ ± ۰,۳۰۱	۶,۷۶۷ ± ۰,۱۳۰	۱۴,۱۵۶ ± ۰,۴۷۹
E	پاراترشیوبوتیل فنل	۱,۷۹۳ ± ۰,۲۲۴	۸,۶۹۱ ± ۰,۱۵۹	۶,۸۹۷ ± ۰,۲۳۶	۱۵,۴۶ ± ۰,۳۸۸	۷,۶۶۷ ± ۰,۱۹۹	۱۲,۸۲۲ ± ۰,۳۹۵
F	SS-CSC[4]A	۱,۷۹۳ ± ۰,۱۹۴	۸,۶۹۱ ± ۰,۲۷۱	۶,۸۹۷ ± ۰,۰۷۷	۱۴,۶۸۲ ± ۰,۳۹۰	۷,۴۲۸ ± ۰,۲۹۵	۱۳,۷۸۴ ± ۰,۵۶۵

آزمون کششی

ضخامت ۲ میلی‌متر، عرض ۲۵ میلی‌متر و طول ۱۰۰ میلی‌متر است. نتیجه‌های آزمون کشش در جدول ۴ نشان داده شده است. برپایه جدول ۴، SS-CSC[4]A به‌عنوان رزین آروماتیک عملکرد قابل قبولی داشته است. کاهش ازدیاد طول در نقطه پارگی در کنار افزایش مدول و افزایش استحکام کششی آمیزه F در مقایسه با سایر آمیزه‌ها بیانگر عملکرد تقویت‌کنندگی خوب SS-CSC[4]A است.

ویژگی کششی آمیزه‌های لاستیکی شامل استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه پارگی، مدول در ازدیاد طول ۱۰۰٪ و مدول در ازدیاد طول ۳۰۰٪ هستند که با جداسازی نمونه‌های دمبلی شکل از ورقه‌های آمیزه‌های پخت‌شده و سپس کشیدن آن‌ها از دو انتهای هر دمبل با دستگاه کشش انجام گرفت. نمونه دمبلی شکل دارای

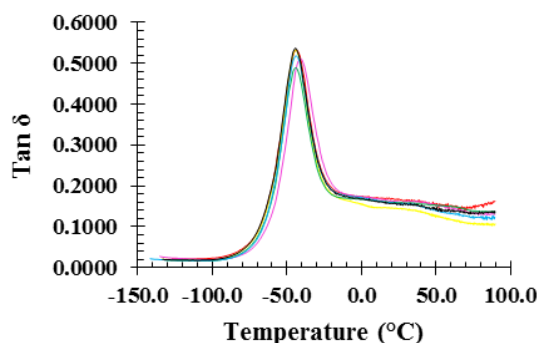
جدول ۴ داده‌های آزمون کشش آمیزه‌های لاستیکی

آمیزه	عامل کمک‌فرایند	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	مدول ۱۰۰٪ (MPa)	مدول ۳۰۰٪ (MPa)
A	آمیزه شاهد	۱۳,۱۷۹ ± ۰,۸۷۶	۶۴۷,۶۹۳ ± ۲۸,۲۵۱	۱,۷۴۲ ± ۰,۰۲۷	۵,۰۴۲ ± ۰,۰۳۸
B	رزین C5	۱۳,۲۲۷ ± ۰,۷۲۶	۷۲۵,۷۵ ± ۲۴,۲۴۴	۱,۴۹۳ ± ۰,۰۵۶	۴,۲۷۳ ± ۰,۰۹۶
C	رزین G90	۱۴,۹۵۸ ± ۰,۲۵۲	۷۳۶,۴۵۲ ± ۴۵,۸۳	۱,۷۲۹ ± ۰,۰۴۵	۴,۸۹۷ ± ۰,۱۰۵
D	رزین SP-1068	۱۴,۵۴۹ ± ۰,۱۱۳	۷۵۴,۲۳۷ ± ۶,۷۹۷	۱,۸۲۰ ± ۰,۰۵۳	۴,۸۲۴ ± ۰,۰۸۶
E	پاراترشیوبوتیل فنل	۱۳,۸۹۷ ± ۰,۳۱۹	۷۴۵,۱۶۳ ± ۳۸,۷۲۸	۱,۵۶۴ ± ۰,۱۳۱	۴,۴۴۳ ± ۰,۳۰۰
F	SS-CSC[4]A	۱۴,۱۷۵ ± ۰,۲۰۶	۷۱۲,۷۱ ± ۲۳,۴۵	۱,۷۶۲ ± ۰,۱۰۹	۴,۹۲۷ ± ۰,۲۳۰

آزمون گرمایی مکانیکی و دینامیکی (DMTA)

نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون DMTA در جدول ۵ نشان داده شده است. در این نمودارها تغییرهای ضریب اتلاف یا $\tan \delta$ در دمای ۹۰°C و بسامد ۱ هرتز آورده شده است که معیاری از مقدار گرماندوژی است [۳۱ تا ۳۳]. ضریب اتلاف که نسبت بین مدول اتلاف به مدول ذخیره است ($\tan \delta = E''/E'$)، به حرکات درشت‌مولکول و انتقال فاز در بسپارها مربوط می‌شود [۳۴ و ۳۵]. برپایه جدول ۵ و شکل ۴ مقدار $\tan \delta$ در دمای ۹۰°C برای آمیزه F در مقایسه با سایر آمیزه‌ها کاهش قابل توجهی داشته و نسبت به

نشان داده شده است. در این نمودارها تغییرهای ضریب اتلاف یا $\tan \delta$ در دمای ۹۰°C و بسامد ۱ هرتز آورده شده است که معیاری از مقدار گرماندوژی است [۳۱ تا ۳۳].



شکل ۴ نمودار $\tan \delta$ در مقابل دما برای آمیزه‌های لاستیکی A-F

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور کاهش پدیده گرماندوزی در آمیزه رویه تاپر، درشت‌مولکول SS-CSC[4]A به عنوان عامل کمک‌فرایند تهیه شد. شناسایی ساختاری SS-CSC[4]A با تجزیه عنصری، طیف‌سنجی ATR-FTIR، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و طیف‌سنجی $^{29}\text{Si-NMR}$ انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون شارش‌سنجی به دلیل افزایش برهم‌کنش بین زنجیره بسیار پخت‌نشده، پرکننده و درشت‌مولکول SS-CSC[4]A بهبود یافته است. از سوی دیگر آزمون کشش بیانگر این است که آمیزه F در گستره قابل قبول قرار گرفته است. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون DMTA کاهش پدیده گرماندوزی به مقدار ۳۴/۴٪ در آمیزه F به دلیل تاثیر SS-CSC[4]A بر پراکنش سیلیکا و برهم‌کنش بین ماتریس رابری و پرکننده را نشان داد.

آمیزه A، ۳۴/۴٪ کاهش یافته است. کاهش مقدار $\tan \delta$ در آمیزه F نشان‌دهنده کاهش گرماندوزی و کاهش اتلاف انرژی است و بیانگر آن است که عملکرد گرماندوزی در آمیزه F بهبود یافته است. در دمای بالا، حرکات زنجیره بسیار بسیار سریع است، حضور SS-CSC[4]A به عنوان عامل کمک‌فرایند موجب دشوار شدن حرکت زنجیره بسیار و در نتیجه کاهش مقدار $\tan \delta$ در آمیزه رویه تاپر می‌شود. از دلایل کاهش گرماندوزی در آمیزه F می‌توان به پراکنش بهتر پرکننده، برهم‌کنش بهتر رابری و پرکننده، افزایش چگالی پیوندهای عرضی و کاهش برهم‌کنش پرکننده - پرکننده اشاره کرد.

جدول ۵ نتیجه‌های $\tan \delta$ در دمای ۹۰ C° برای آمیزه‌های لاستیکی

آمیزه	عامل کمک‌فرایند	$\tan \delta$
A	آمیزه شاهد	۰/۱۶۲۷
B	رزین C5	۰/۱۳۷۸
C	رزین G90	۰/۱۳۲۱
D	رزین SP-1068	۰/۱۳۵۷
E	پاراترشیوبوتیل فنل	۰/۱۲۴۳
F	SS-CSC[4]A	۰/۱۰۶۸

مراجع

- [1] Liu, L.; Ramakrishna, S.; "An Introduction to Circular Economy", Springer Nature, Berlin, 2021.
- [2] Huang, R.; Pan, Q.; Chen, Z.; Feng, K.; Applied Sciences 10(13), 4478, 2020.
- [3] Jeon, K.; Yoo, Y.; Lee, J.; Jung, D.; Lim, S.; Park, S.; World Electric Vehicle Journal 7, 414-419, 2015.
- [4] Hirata, Y.; Kondo, H.; Ozawa, Y., "Natural rubber (NR) for the tyre industry", Elsevier, Woodhead Publishing, 325-352, 2014.

- [5] Muraki, T.; Ishikawa, Y.; U.S. Patent 5,500,482, 1996.
- [6] Rao, G. V.; Mouli, S.C.; Boddeti, N.K.; Int. J. Eng. Technol. 2, 87-92, 2010.
- [7] Masand N.B.; India Rub Tech Expo, Mysore, India 90, 2004.
- [8] Kim, K.J.; VanderKooi, J.; ACS, Rubber Division, 2001.
- [9] Rodgers, B.; Waddell, W.; "The science of rubber compounding" in: "Science and Technology of Rubber (Third Edition)", 401-454, Academic Press, U.S., 2005.
- [10] Gutsche, C.D.; Accounts of Chemical Research 16, 161-170, 1983.
- [11] Shinkai, S.; Pure and Applied Chemistry 59, 425-430, 1987.
- [12] Peczu, M.W.; Hamilton, A.D.; Chemical Reviews 100, 2479-2494, 2000.
- [13] Yin, H.; Hamilton, A.D.; Angewandte Chemie International Edition 44, 4130-4163, 2005.
- [14] Taghvaei-Ganjali, S.; Zadmard, R.; Supramolecular Chemistry 20, 527-530, 2008.
- [15] Shinkai, S.; Tetrahedron 49, 8933-8968, 1993.
- [16] Servati, Z.; Saber-Tehrani, M.; Taghvaei-Ganjali, S.; Zadmard, R.; Journal of Porous Materials 25, 1463-1474, 2018.
- [17] Mohamadi, H.; Motiee, F.; Taghvaei-Ganjali, S.; Saber-Tehrani, M.; Acta Chimica Slovenica 68, 128-136, 2021.
- [18] Pekachaki, H.M.; Taghvaei-Ganjali, S.; Motiee, F.; Saber-Tehrani, M.; Rubber Chemistry and Technology 92, 467-480, 2019.
- [19] Li, H.; Zhong, Y.; Wu, W.; Zhang, L.; Lai, X.; Zeng, X.; Journal of Applied Polymer Science 134, 45144, 2017.
- [20] Taghvaei-Ganjali, S.; Zadmard, R.; Saber-Tehrani, M.; Applied surface science 258, 5925-5932, 2012.
- [21] Gutsche, C.D.; Iqbal, M.; Organic Syntheses 68, 234-234, 2003.
- [22] Coquière, D.; Cadeau, H.; Rondelez, Y.; Giorgi, M.; Reinaud, O.; The Journal of Organic Chemistry 71, 4059-4065, 2006.
- [23] Radi, S.; Attayibat, A.; Ramdani, A.; Bacquet, M.; European Polymer Journal 44, 3163-3168, 2008.
- [24] Tabakci, M.; Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 61, 53-60, 2008.
- [25] Huang, H.; Zhao, C.; Ji, Y.; Nie, R.; Zhou, P.; Zhang, H.; Journal of Hazardous Materials 178, 680-685, 2010.
- [26] Tian, R.; Sun, J.; Zhang, H.; Ye, M.; Xie, C.; Dong, J.; Hu, J.; Ma, D.; Bao, X.; Zou, H.; Electrophoresis 27, 742-748, 2006.
- [27] Suzuki, T.M.; Nakamura, T.; Sudo, E.; Akimoto, Y.; Yano, K.; Microporous and Mesoporous Materials 111, 350-358, 2008.
- [28] Healy, L.O.; Owens, V.P.; O'Mahony, T.; Srijaranai, S.; Holmes, J.D.; Glennon, J.D.; Fischer, G.; Albert, K.; Analytical Chemistry 75, 5860-5869, 2003.
- [29] Sindorf, D.W.; Maciel, G.E.; Journal of the American Chemical Society 105, 3767-3776, 1983.
- [30] Vansant, E.F.; Van Der Voort, P.; Vrancken, K.C.; "Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface", Elsevier, 1995.
- [31] Hua, J.; Liu, K.; Wang, Z.; Geng, J.; Wang, X.; Journal of Applied Polymer Science 135, 45975, 2018.
- [32] Sirisinha, C.; Sae-oui, P.; Suchiva, K.; Thaptong, P.; Journal of Applied Polymer Science 137, 48696, 2020.
- [33] Liu, X.; Zhao, S.; Zhang, X.; Li, X.; Bai, Y.; Polymer 55, 1964-1976, 2014.
- [34] Roshanaei, H.; Khodkar, F.; Alimardani, M.; Iranian Polymer Journal 29, 901-909, 2020.
- [35] Ahmadi-Shooli, S.; Tavakoli, M.; Journal of Macromolecular Science, Part B 58, 619-633, 2019.

تهیه ترکیب‌های CrN و Cr₂N در جو نیتروژن با روشی جدید و مطالعه TGA و DSC واکنش‌های مربوط

سید علی اکبر سجادی*

دانشیار شیمی معدنی، پژوهشکده علوم و فناوری‌های انرژی، آب و محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۰ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۱ پذیرش: خرداد ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1946628.1999

20.1001.1.17359937.1401.16.2.12.6

چکیده

در دهه گذشته، پوشش‌های نیتريد فلزهای واسطه، به‌طور عمده بر پایه کروم، به‌دلیل کاربردهای بالقوه در بسیاری از زمینه‌ها مانند پوشش‌های مغناطیسی، الکترونیک و تجهیزات نوری و تزئینی توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده‌اند. ترکیب‌های کروم نیتريد (CrN) به‌دلیل ویژگی‌های مکانیکی مطلوب (مقاومت در برابر سایش، ضربه اصطکاک کم و سختی بالا) و ویژگی شیمیایی (مقاومت در برابر اکسایش و خوردگی) برای محافظت در برابر سایش و خوردگی کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند. در این پژوهش تهیه ترکیب‌های CrN و Cr₂N در جو نیتروژن انجام شده است. بدین منظور در حین تهیه رفتار گرمایی مواد موجود در محیط واکنش با دو روش تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) تحت جو گاز نیتروژن از ۲۵ تا ۱۶۰۰ °C بررسی شد. در فواصل دمایی مشخص انتالپی واکنش محاسبه شد. نتیجه‌ها تأیید کردند که در جو نیتروژن واکنش کروم بین ۱۰۰ تا ۱۶۰۰ °C در دو مرحله جداگانه (هر دو گرماگیر) رخ می‌دهد. شناسایی فرآورده به‌دست‌آمده با پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از هر دو روش (DSC و TGA)، پدید آمدن ترکیب‌های متفاوت نیتريد کروم را تأیید می‌کردند. ریخت‌شناسی فرآورده به‌دست‌آمده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

واژه‌های کلیدی: کروم، تجزیه گرمایی، کروم نیتريد، DSC و TGA.

مقدمه

شود. خوردگی فولاد یک فرایند الکتروشیمیایی است و هنگامی که دو یا چند نقطه از سطح فولاد اختلاف پتانسیل داشته باشند، اتفاق می‌افتد [۱]. در این شرایط واکنش اکسایش بر سطح فولاد رخ می‌دهد و نتیجه آن حل شدن و از بین رفتن بخشی از فولاد است [۲]. در نتیجه پوشش فولاد با لایه‌های مقاوم برای جلوگیری و یا به‌کمینه رساندن خوردگی

امروزه فولاد به‌دلیل استحکام، دوام و قابلیت انعطاف‌پذیری، یکی از پرکاربردترین فلزها در صنایع متفاوت است. از آنجایی که این ماده آلیاژی از آهن، کربن و سایر عناصر مانند منگنز، سیلیکون، فسفر و گوگرد تشکیل شده است، می‌تواند در محیط‌های شیمیایی خشن دچار خوردگی

دارند [۱۱]. نانوذره‌های CrN و Cr₂N با اندازه‌ها و شکل‌های متفاوت با روش تخلیه قوس در گاز نیتروژن نیز تهیه شدند. در این حالت نیتريدارشدن کروم با افزایش فشار نیتروژن ضعیف می‌شود. بنابراین، مقدار CrN کاهش می‌یابد حال آنکه Cr₂N با افزایش فشار نیتروژن افزایش می‌یابد [۱۲]. با توجه به اینکه در بیشتر روش‌های موجود، برای تهیه نانوذره‌ها از قوس الکتریکی استفاده شده است. ایجاد قوس الکتریکی در بیشتر موارد بر پیچیدگی‌های روش تهیه می‌افزاید، لذا نظر به کاربردهای مهم این ترکیب‌ها، یافتن روشی ساده برای تهیه نانوذره‌های CrN و Cr₂N ارزشمند است. همچنین، با توجه به اینکه این ترکیب‌ها در معرض عملیات گرمایی و مکانیکی بالا قرار می‌گیرند بنابراین، نیاز است رفتار گرمایی این مواد بررسی شود. از آنجایی که این ترکیب‌ها به‌طور معمول به‌صورت لایه نازک و به‌عنوان پوشش استفاده می‌شوند، در این حالت به‌دلیل مقدار کم این مواد نمی‌توان رفتار آن‌ها را در عملیات گرمایی مطالعه کرد. از این‌رو، این مواد پودری تهیه شدند و رفتار گرمایی آن‌ها بررسی شد.

بخش تجربی

تهیه نانوذره‌های CrN و Cr₂N

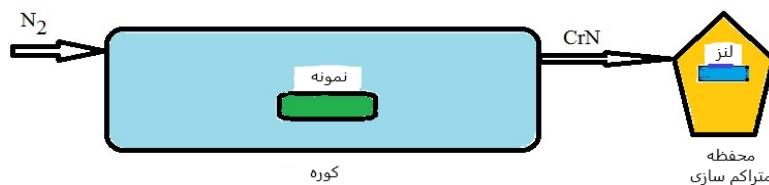
روش تهیه ترکیب‌های CrN و Cr₂N در شکل ۱ نشان داده شده است. ۵۰/۴۸۷۹ میلی‌گرم از پودر کروم (مرک، ۹۹/۹۹٪) به‌عنوان پیش‌ماده در یک بوتله آلومینیمی استاندارد قرار داده شد. بوتله پرس شده در دستگاه گرماوزن - سنجی Mettler-Switzerland مدل 1 TGA/DSC، همراه با یک پردازنده TA، قرار داده شد و دمای آن از ۲۵ به ۱۶۰۰ C° با سرعت گرمادهی ۱۰ C° بر دقیقه، رسانده شد. دمای کوره ۴ ساعت در ۱۶۰۰ C° نگه‌داشته شد. در طول آزمایش، جریان گاز ضعیفی از نیتروژن خالص (۹۹/۹۹٪) به‌عنوان یک گاز واکنش‌دهنده با سرعت ۴۰ تا ۵۰ میلی‌لیتر در

امروزه توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳]. امروزه استفاده از ترکیب‌های نیتروژن در سطح فلزها و انواع فولاد برای به‌دست آوردن لایه‌های پوششی با مساحت سطح بالا یا بهبود مقاومت در برابر خوردگی و سایش گسترش یافته است. در میان ترکیب‌های متفاوت نیتروژن، لایه‌های کروم نیتريد به‌دلیل مقاومت شیمیایی به‌نسبت بالا، جالب توجه است. پوشش‌های Cr₂N و CrN، ویژگی پادخوردگی بهتر و موثرتر و مقاومت در برابر سایش را نشان می‌دهند. ترکیب CrN به‌دلیل ایجاد پوشش مقاوم در برابر خوردگی در قالب‌گیری فلزها و انواع پلاستیک‌ها در ایمپلنت‌ها و تجهیزات پزشکی استفاده می‌شود [۴]. CrN یک بخش ارزشمند در سامانه‌های پوشش چندجزئی پیشرفته، مانند CrAIN، برای کاربردهای سخت و مقاوم در برابر سایش در ابزارهای برش است [۵ و ۶]. براین پایه، این ترکیب، یک ترکیب کروم (III) نیست بلکه یک ترکیبی بینابینی از CrN و Cr₂N است. نتیجه‌های پژوهش‌ها نشان می‌دهد که پوشش Cr₂N سخت‌تر بوده و ویژگی پادخوردگی بهتری در مقایسه با پوشش‌های CrN ارائه می‌دهد [۷]. نتیجه‌های پژوهش‌های بیشتر نشان داد که Cr₂N در مقایسه با پوشش‌های Cr و CrN پوشش مقاوم‌تری را در برابر سایش ایجاد می‌کند [۸]. همچنین، حضور فاز Cr₂N چسبندگی خوب بین لایه‌های ویژه را تضمین می‌کند [۹].

روش‌های متفاوتی برای تهیه ترکیب‌های CrN و Cr₂N وجود دارد. در پژوهشی، نانوذره‌های CrN با نیتريدارشدن Cr₂O₃ در دمای پایین در حضور N₂ + NH₃ تهیه شدند. این مواد به‌عنوان الکترود در ابرخازن‌های الکتروشیمیایی آبی به‌کارگرفته شدند [۱۰]. در پژوهشی دیگر، تشکیل نانوذره‌های CrN و Cr₂N با فرایند تخلیه قوس الکتریکی در مخلوطی از گازهای آرگون، هیدروژن و نیتروژن انجام شد. در این حالت نانوذره‌های Cr₂N با نقص‌های نیتروژن، ساختاری هسته-پوسته‌ای مشابه با CrN

فرآورده گازی از راه لوله به داخل محفظه تراکم وارد و روی لنز رسوب کرد. بنابراین، سطح فلز با کروم نیتريد پوشانده شد. شکل ۱ طرحواره تهیه Cr_2N و CrN در جو نیتروژن را نشان می‌دهد.

دقیقه از کوره عبور داده شد. در این مرحله، واکنش کروم با نیتروژن منجر به تولید Cr_2N و CrN در قالب واکنش ۱ شد.



شکل ۱ طرحواره تهیه Cr_2N و CrN در جو نیتروژن

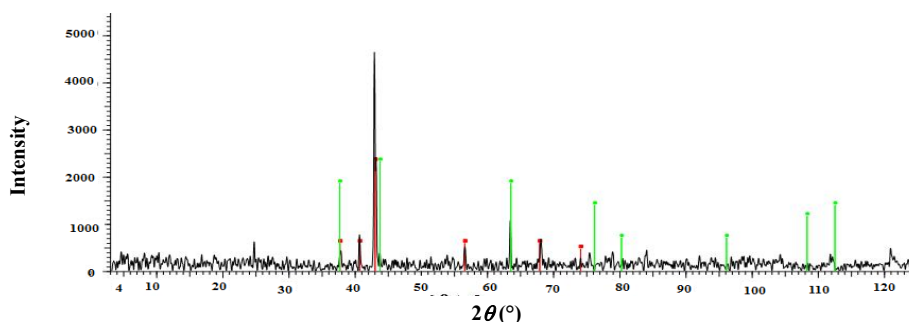
نتیجه‌ها و بحث

بررسی الگوی پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس ترکیب‌های Cr_2N و CrN در شکل ۲ نشان داده شده است. برپایه الگوهای استاندارد این ترکیب‌ها (شماره‌های JCPDS برابر با ۳۵-۰۸۰۳ و ۱۱-۰۰۶۵ به ترتیب برای Cr_2N و CrN)، الگوهای نشان‌داده‌شده در شکل ۲، سنتز ترکیب‌های یادشده تأیید شد [۱۳].

شناسایی نانوذره‌های Cr_2N و CrN

بررسی گرماوزن‌سنجی با روبش دما از ۲۵ تا دمای $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ با نرخ گرمایش 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و تحت جو گاز نیتروژن انجام شد. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از تابش $Cu\ K\alpha$ با طول موج 0.15406 نانومتر (STOE آلمان، مدل D-64295) تهیه شد. تصویرهای SEM نمونه‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل REM-JEOL-JSM-840 به‌دست آمدند.



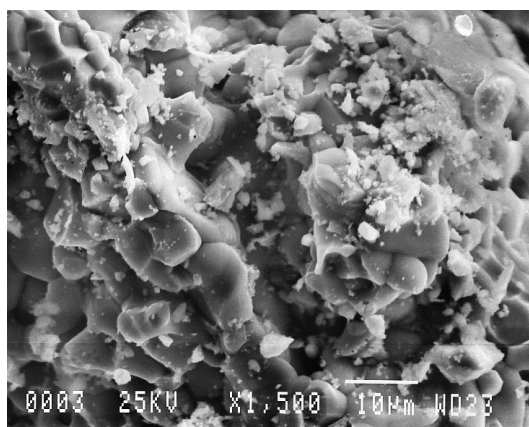
شکل ۲ الگوهای پرتو ایکس نانوذره‌های Cr_2N و CrN

تولیدشده به‌صورت مخلوطی از ذره‌های میکرومتری همراه با ذره‌های کوچکتر هستند. پیوستگی ذره‌ها بالا است و منجر به تشکیل ذره‌های با ابعاد بالا شده است. همچنین، بیشتر

بررسی تصویر SEM

تصویر SEM از نمونه‌های تهیه‌شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ترکیب‌های

ذره‌ها به صورت کروی هستند و گستره اندازه ذره‌ها بسیار وسیع است، یعنی ذره‌ها با اندازه‌های متفاوتی مشاهده می‌شوند. با توجه به این که پیوند میان اتم‌ها قوی است، این ترکیب می‌تواند توده‌های بزرگ و مستحکمی را ایجاد کند. همچنین، ذره‌هایی در مقیاس نانو هم مشاهده می‌شود که امکان تهیه و انتقال این ذره‌ها را ممکن می‌سازد.



شکل ۳ تصویر SEM از CrN و Cr₂N، تولید شده در جو نیتروژن

بررسی نتیجه‌های تجزیه گرمایی TG/DSC

نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه TG/DSC در شکل ۴ نشان داده شده است. این بررسی نشان داد که واکنش کروم در گستره ۲۵ تا ۱۶۰۰ C° در جو نیتروژن منجر به تولید CrN و Cr₂N شد. به بیان دیگر، واکنش ۱ به طور کامل در شرایط یادشده انجام شد. در نمودار TG (شکل ۴-الف) مشاهده می‌شود که این واکنش در جو نیتروژن بین ۷۰۰ تا ۱۶۰۰ C° انجام می‌شود. محاسبه‌های افزایش جرم ۲۰/۴۳ میلی‌گرم (۴۰/۷۵٪) فرمول شیمیایی CrN و Cr₂N را تأیید می‌کند (جدول ۱). محاسبه استوکیومتری برای فراورده‌ها نیز همخوانی خوبی با نتیجه‌های تجربی دارد (افزایش کمی و درصدی در جرم). شکل ۴-ج یعنی نمودار DSC نشان می‌دهد که واکنش بین کروم و نیتروژن از دمای ۴۹۲ C° شروع می‌شود و تا ۱۳۱۶ C° با رسیدن به پیک بیشینه در

۱۰۳۴ C° ادامه می‌یابد. این واکنش گرماگیر بوده و آنتالپی واکنش را می‌توان از مساحت زیر منحنی محاسبه کرد. برپایه شکل ۴-ج مقدار انرژی مورد نیاز در این مرحله برابر با 8492.23 Jg^{-1} یا 18.56 kJmol^{-1} است. همان‌طور که در نمودار شکل ۴-ج نشان داده شده است واکنش دوم بین ۱۴۱۶ و ۱۶۰۰ C° رخ می‌دهد. این واکنش نیز گرماگیر بوده و مقدار آنتالپی در دمای بیشینه ۱۵۰۹ C° برابر با 370.24 Jg^{-1} یا $797.94 \text{ kJmol}^{-1}$ است. این نتیجه‌ها تأیید می‌کند که در جو نیتروژن واکنش کروم بین ۱۰۰ تا ۱۶۰۰ C° در دو مرحله جداگانه (هر دو گرماگیر) رخ می‌دهد. نتیجه‌های به دست آمده در مورد رفتار گرمایی کروم و واکنش آن با نیتروژن در تشکیل ترکیب‌های نیتریدی با سایر پژوهش‌های انجام شده به طور کامل همخوانی دارد [۱۴ تا ۱۷]. نکته‌ای که این پژوهش را از دیگر کارهای پژوهشی جدا می‌کند این است که برخلاف پژوهش‌های پیشین که فقط به تهیه و تولید ترکیب‌های کروم نیتريد به صورت توده بزرگ بسنده کرده است، در این پژوهش برای نخستین بار روشی جدید برای تهیه بخار فراورده و سپس، تبدیل آن به شکل نانوذره‌های متراکم‌سازی شده به کمک دستگاه چگالنده، معرفی شد.

جدول ۱ رفتار گرمایی کروم در گستره دمایی ۲۵ تا ۱۶۰۰ C° در جو نیتروژن

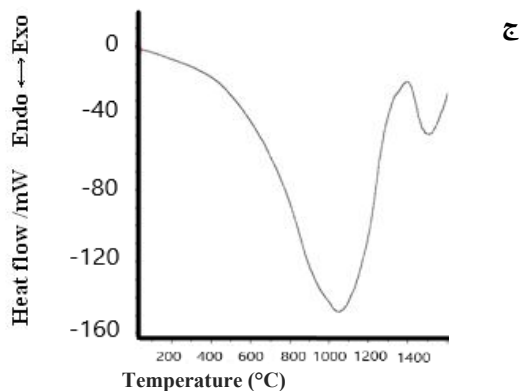
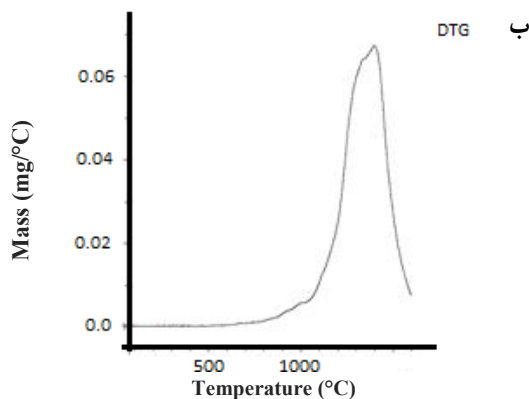
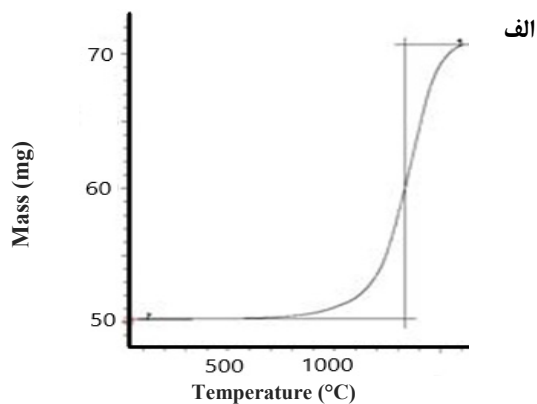
تغییر وزن		دما (C°)		
(%)	(mg)	پایانی	نقطه عطف	شروع
+ ۴۰/۷۴۶	+ ۲۰/۴۳۱	۱۶۰۰	۱۴۰۰	۷۰۰

نتیجه‌گیری

با توجه به کاربرد وسیع ترکیب‌های Cr_2N و CrN به‌عنوان پوشش در صنایع متفاوت برای ایجاد پوشش‌های مقاوم در مقابل خوردگی یا سایش، نیاز است رفتار گرمایی این مواد بررسی شود. چون این ترکیب‌ها به‌صورت لایه نازک و به‌عنوان پوشش استفاده می‌شوند، به دلیل مقدار کم این مواد در حالت پوشش، نمی‌توان چگونگی رفتار آن‌ها را در عملیات گرمایی مطالعه کرد. بنابراین، نیاز است این مواد در مقدار بالا تهیه شوند و رفتار گرمایی آن‌ها بررسی شود. در این پژوهش، تهیه ترکیب‌های Cr_2N و CrN در محیط نیتروژن انجام شد و به‌طور همزمان رفتار گرمایی کروم در واکنش با نیتروژن و تولید فرآورده‌های Cr_2N و CrN با روش‌های TGA و DSC بررسی شد. بررسی الگوی XRD، فرایند تشکیل $\text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ در دمای 1600°C در جو نیتروژن را تأیید کرد. یکی از مهم‌ترین اهداف تهیه و تولید این گونه نانوذره‌ها ابداع روشی جدید برای نشان دادن مراکز فعال بر بستر کاتالیست‌ها است. در این پژوهش، برای نخستین بار روشی جدید برای تهیه بخار فرآورده و تبدیل آن به شکل نانوذره‌های متراکم‌سازی‌شده به‌کمک دستگاه چگالنده، معرفی شد.

سپاسگزاری

از صندوق حمایت از پژوهشگران کشور برای حمایت از این پژوهش صمیمانه تقدیر و تشکر می‌شود.



شکل ۴ نمودارهای TG (الف)، DTG (ب) و نمودار DSC (ج) کروم در جو نیتروژن

مراجع

- [1] Shan, C.; Hou, X.; Choy, K.; Choquet, P.; Surface and coatings thechnology 202(10), 2147-2151, 2008.
- [2] Lee, S.; Kakati, N.; Maiti, J.; Jee, S.; Thin Solid Films 529, 374-379, 2013.
- [3] Al Zoubi, W.; Yoon, D.K.; Ko, M.L.; Journal of Molecular Liquids 308, 113160, 2020.
- [4] Vetter, J.; Surface and Coatings Technology 76-77, 719-724, 1995.
- [5] Huang, M.; Mishra, S.B.; Liu, S.; ACS Sustainable Chemistry & Engineering 5(9), 8127-8136, 2017.
- [6] Zhang, H.; Ping Li, P.; Wang, Z.; Cui, W.W.; Zhang, Y.; Zheng, S.; ACS Sustainable Chemistry & Engineering 6(5), 6811-6819, 2018.
- [7] Zhao, Z.B.; Reck, Z.U.; Yalisove, S.M.; Billelo, J.C.; Surface and Coatings Technology 185(2), 329-339, 2004.
- [8] Wiecinski, P.; Smolik, J.; Garbacz, H.; Kurzydowski, K.J.; Thin Solid Films 519(12), 4069-4073, 2011.
- [9] Fenker, M.; M. Balzer.; H. Kappl.; Thin Solid Films 515(1), 27-32, 2006.
- [10] Das, B.; Behm, M.; Lindbergh, G.; Reddy, M.V.; Advanced Powder Technology 26(3), 783-788, 2015
- [11] Feng, W.; Li, D.; Li, W.F.; Ma, S.; Li, Y.B.; Xiong, D.K.; Zhang, W.S.; Zhang, Z.D.I.; Journal of Alloys and Compounds 425(1-2), 4-9, 2006.
- [12] Shen, L.; Sun, N.; Cheng, T.; Cui, Q.; Materials Letters 62(10-11), 1469-1471, 2008.
- [13] Conde, A.; Cristóbal, A.B.; Fuentes, G.; Tate, T.; de Damborenea, J.; Surface and Coatings Technology 201(6), 3588-3595, 2006.
- [14] Lin, J.; Mishra, B.; Moore, J.J.; Sproul, W.D.; Surface and Coatings Technology 202(14), 3272-3283, 2008.
- [15] Hu, X.; Qiu, L.; Pan, X.; Zhang, J.; Li, X.; Zhang, S.; Dong, C.; Vacuum 199, 110902, 2022.
- [16] Mayrhofer, P.; Willmann, H.; Mitterer, C.; Surface and Coatings Technology 146, 222-228, 2001.
- [17] Meng, C.; Yang, L.; Wu, Y.; Tan, J.; Dang, W.; He, X.; Ma, X.; Journal of Nuclear Materials 515, 354-369, 2019.

A review of superclaus process catalysts for sulfur recovery

S. Sadegh Hassani^{1,2,*}, **R. Saeedirad**³, **E. Yaghoobpour**⁴, **A. Cheshmeh Roshan**^{2,4}, **S. Sadighi**^{2,5}, **M. Mashayekhi**^{2,4}

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
2. Gas Processing Institute (GPI), Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
3. Researcher of Organic Chemistry, Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
4. Researcher of Chemical Engineering, Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
5. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.

Abstract: Hydrogen sulfide is a by-product of processes related to fossil fuels (such as natural gas and crude oil). Selective oxidation of hydrogen sulfide process (superclaus) following the claus process used to convert residual hydrogen sulfide to sulfur and plays a major role in controlling and reducing pollutant gases. The catalysts used in this process play a very important role in the production efficiency of elemental sulfur and various materials can be used as catalysts to decrease hydrogen sulfide. These catalysts have specific surface area, porosity, mechanical resistance, particle size distribution, acidity, and other special properties that distinguish them for converting hydrogen sulfide to sulfur. In this study, different types of catalysts that used in the superclaus process are investigated. In this regard, support based catalysts including metal oxides, carbon compounds, zeolites and clays supports as well as supportless catalysts including metal oxides, iron, and vanadium in the selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur are investigated.

Keywords: Superclaus, Hydrogen sulfide, Sulfur, Selective oxidation

Synthesis of graphene oxide with 6-amino-2,2'-bipyridine for designing a nanosensor to determine the heavy metal ions

M. Abassi Ashlari¹, B. Akbari Adergani^{2,*}, A. Ehsani³, E. Kowsari^{4,*}, M. Hekmati⁵

1. Ph.D student of Department of Organic Chemistry, Faculty of Medical Science, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Professor of Food and Drug Laboratory Research Center, Food and Drug Administration, Ministry of Health and Medical Education, Tehran, Iran.
3. Professor of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran.
4. Professor of Faculty of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.
5. Associate Prof. of Department of Organic Chemistry, Faculty of Medical Science, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: Modification of the graphene oxide surface by improving a covalent bond can improve the properties of this material. In the present study, the surface of the prepared graphene oxide was functionalized with 6-amino-2,2'-bipyridine molecules to form a covalent bond between amino groups of the ligand and carboxylic acid groups on the surface. The modified material was termed ABP-GO. The new structure and morphology of the modified compound by pyridine ligands were confirmed with X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), Energy-dispersive spectroscopy (EDS), and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical properties of the modified electrode were investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), and differential pulse anodic discharge voltammetry (DPASV) methods. The large surface area and the ability to absorb lead with proper guidance of the modified electrode indicate the proper performance of the Pb (II) sensor, with a detection limit of 3 nM. This electrode quickly provides the bond between the -NH₂ group and lead (II) and provides good reusability and reproducibility 5 times and about 90%, respectively.

Keywords: Graphene, Voltammetry, Sensor, Pyridine

Investigation of thermophysical properties and rheology of iron-silver-copper metal oxide hybrid nanoparticles based on carbon structure of quantum dots

H. Mousavi¹, S.M. Tabatabaee Ghomsheh^{2,*}, A. Rashidi³, M. Mirzaei⁴

1. Ph.D Student of Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.
3. Professor of Chemical Engineering, Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
4. Associate Prof. of Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

Abstract: In this work, nano-hybrids of iron-carbon quantum dots, silver-carbon quantum dots, and copper-carbon quantum dots were synthesized and prepared by a wet chemical method. After examining their thermal and thermophysical properties, the thermal conductivity (k) was measured and the heat transfer coefficient (h) for turbulent flow was compared. The synthesized samples were characterized with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), tunneling electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM). Zeta, and dynamic light scattering (DLS) stability tests were also performed for the synthesized samples. The prepared carbon quantum dots and hybridized-iron, silver, and copper samples were distributed in the base fluid (water) by ultrasonic probe device. Viscosity and density were examined as a measure of nanoparticle concentration and temperature. Also, the heat capacity of synthesized nanoparticles was measured at different temperatures, but the changes in density and heat capacity at low concentrations of nanoparticles were not significant. Then the thermal conductivity (k) and the heat transfer coefficient (h) were measured to improve the heat transfer by the synthesized nanoparticles. The synthesized nanoparticles were prepared and analyzed for three different concentrations of 0.05, 0.1, and 0.5 wt. %. The greatest improvement in thermal conductivity 25 % at a concentration 0.5 wt. % and 45 °C was for hybridized copper nanoparticles-carbon quantum dots. Also, the highest improvement in heat transfer coefficient (h) was reported in Reynolds number 15529 for silver nanoparticles-carbon quantum dots improvement was about 29 %. In addition, copper nanoparticles-carbon quantum dots with a 20 % improvement in transfer heat transfer coefficient reported.

Keywords: Carbon quantum dots base fluids, thermal conductivity, heat transfer coefficient, hybrid nanoparticles

Investigation of the effect of nanographene and nanographene oxide on physical and mechanical properties of natural rubber nanocomposites

B. Mohammadi^{1,*}, F. Nori²

1. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), P.O.Box 19395-4697, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student of Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), P.O.Box 19395-4697, Tehran, Iran.

Abstract: In this work, natural rubber (latex) nanocomposites were prepared by adding reduced graphene oxide and graphene oxide nanoparticles to the pristine latex. Then some physical and mechanical properties of these nanocomposites were investigated. These properties included tensile strength at peak point, tensile strength at breaking point, tensile percentage, surface cohesion, and rheometry. The experimental results of these nanocomposites were compared with those of natural rubber. The results showed that nanocomposites containing graphene oxide were much more desirable in terms of physical and mechanical properties than nanocomposites containing reduced graphene oxide. Both of these nanocomposites had better results in terms of physical and mechanical properties than pristine natural rubber. The FESEM images showed that the surface of samples which containing nanographene, had better uniformity and adhesion than those of the original latex. The surface adhesion of nanocomposites, containing nanographene oxide was much better and more desirable comparing to the others.

Keywords: Natural rubber (latex), Graphene oxide nanoparticles, Reduced graphene oxide, Nanocomposite

Study of interaction between the anti-tumor complex of zinc(II) containing Schiff base ligand with human and bovine serum albumin

Somaye Shahraki ^{1,*}, Fatemeh Khosravi²

1. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Zabol, Zabol, Iran.

2. Ph.D of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Zabol, Zabol, Iran.

Abstract: Due to the growing interest of researchers in the synthesis of new chemical compounds that have diverse medicinal properties, in this study, the interaction of the complex of $[Zn(SBL)_2]Cl_2$ (SBL = Schiff base ligand 2(-iminoethyl)piperazine diacetyl monoxime) with human and bovine serum albumin proteins (HSA and BSA) in tris-buffer medium was investigated by spectroscopic methods. The results for both complexes were almost identical, as fluorescence spectroscopy showed that the inherent fluorescence quenching of both proteins is due to the interaction of the zinc complex through a static quenching mechanism. The zinc complex interacted with both proteins with almost the same affinity. Thermodynamic parameters showed the contribution of hydrogen bonding and van der Waals interactions, but the role of hydrophobic interactions is not insignificant due to the presence of the imine group in the complex structure and the small amount of ΔS . Structural changes during the interaction of zinc complex with two proteins were investigated by synchronous fluorescence methods as well as circular dichroism. The results of synchronous fluorescence showed that during the interaction of the complex with proteins no noticeable polarity change occurred around the tryptophan residue while around the tyrosine residue the polarity changed. The study of circular dichroism spectroscopy also shows a decrease in the content of the alpha helix in both complexes. The results of this study confirm that the interaction of the zinc complex in both proteins is almost similar, so sometimes in pharmacological studies it can be used instead of human protein from its animal family.

Keywords: Binding/thermodynamic parameters; Human/Bovine serum albumin; Protein interactions; Schiff base complexes; Structural changes

Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and investigation of their magnetic hyperthermia properties at different concentrations

Salah Khanahmadzadeh^{1,*}, Kamran Heydaryan²

1. Associate Prof. of Department of Chemistry, Mahabad Branch, Islamic Azad University, Mahabad, Iran.
2. Ph.D Student of Nanophysics, Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran.

Abstract: In this paper, cobalt ferrite nanoparticles were synthesized using a co-precipitation method. The properties and characteristics of the cobalt ferrite nanoparticles were studied using XRD, VSM, and FESEM analyses. The FESEM images showed that the cobalt ferrite nanoparticles had almost spherical morphology, and that the particle size distribution (determined with the help of Digimizer software) was in the range of 25–60 nm. Moreover, the average size of the nanoparticles was calculated to be in the range of 37–47 nm. The VSM results indicated superparamagnetic properties of the cobalt ferrite nanoparticles at room temperature. Besides, the saturation magnetization and coercivity were found to be 30 emu/g and 39 Oe, respectively. The specific loss power (SLP) was investigated by preparing ferrofluid concentrations of 3, 5, and 8 mg/ml under a magnetic field of 400 Oe and at a frequency of 400 kHz. In this case, the rate of the increase in temperature of the cobalt ferrite nanoparticles was measured in a certain period of time, and the related SLP was calculated. The results of the measurements showed that the highest rate of the heat generation occurred at the concentration of 8 mg/ml, leading to an SLP value of 162 W/g.

Keywords: Nanoparticles, Cobalt ferrite, Co-precipitation method, Superparamagnet, Specific loss power.

Parameters screening for molybdenum recovery from spent catalyst of MoS₂ nanoparticles in the heavy oil upgrading process

M. Safaei¹, S. K. Masoudian Targhi², Z. Khodadadi³

1. Assistant Prof. of Material Engineering, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
2. Reseacher of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Chemistry, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran, Iran.

Abstract: The necessiting for oil refining productivity has increased due to environmental constraints. Molybdenum sulfide as main catalyst plays a key role in the process of upgrading heavy oil. Therefore, recovery of this metal is very important due to the reduction of molybdenum ore resources and also the high consumption of these types of catalysts. In this study, molybdenum is recovered from a spent homogeneous nanocatalyst in the hydrocarbon process from heavy hydrocarbon feed. Platelet-Borman design method was used to determine the effective parameters in molybdenum recovery. Seven quantitative and qualitative parameters including leaching and oxidation temperatures, leaching and oxidation times, type of leaching material, sodium carbonate, and ammonium carbonate concentrations were selected. To estimate the relative importance of each parameter, two methods of Pareto charts and half-normal plots were used. Pareto charts showed that the type of leaching material, sodium carbonate concentration, and oxidation temperature affect the efficiency. The deviations in the half-normal chart also confirm the results in the Pareto chart. Accordingly, in the oxidation step with hydrogen peroxide, 25 °C and time of 60 min and in the leaching step, sodium carbonate as a leaching material with a concentration of 90 wt.%, 25 °C, and time of 60 min can be selected for optimal conditions.

Keywords: Nano-molybdenum sulfide, Recovery, Homogeneous catalyst, Experimental design, Half-normal

Investigating the effect of copper sulfide precursors and the effect of the ratio of copper sulfide to iron oxide on the photocatalytic activity of CuS/Fe₃O₄ magnetic composites for the removal of aniline under visible light irradiation

P. Nakhostin Ppanahi^{1,*}, F. Peyrovi², M.H. Rasuli Fard³

1. Associate Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

2. M.Sc. Student of Applied Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

3. Professor of Applied Chemistry, Department of Chemistry, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract: Aniline is one of the simplest aromatic amine compounds, which is highly toxic. The aniline inhalation causes inflammation of the lungs and in high concentrations, eating or inhaling its vapor is fatal. The aim of the present study is to remove aniline by photocatalytic process with copper sulfide under visible light radiation. First, the effect of the type of copper and sulfur precursors in the synthesis of copper sulfide was investigated. Next, in order to create magnetic property in the photocatalyst and to easily separate it from the suspension by magnet, composites with different ratios of copper sulfide and magnetic Fe₃O₄ were prepared. The X-ray diffraction, scanning electron microscope and ultraviolet-visible emission reflection spectroscopy were used to survey the physical and chemical properties of the synthesized samples. The results revealed that copper sulfide synthesized with copper acetate and thioacetamide shows the highest photocatalytic activity compared to copper sulfides synthesized with other precursors. Also, by adding Fe₃O₄ to copper sulfide, in addition to creating magnetic property, the performance of photocatalysis and the percentage of aniline removal also increases.

Keywords: Photocatalyst, aniline, CuS, Fe₃O₄

Construction of electrochemical nanosensor based on modified glassy carbon electrode with holmium oxide and carbon nanotubes for determination of efavirenz as a HIV drug

M. M. Foroughi*

Associate Prof. of Analytical Chemistry, Islamic Azad University, Kerman Branch, Kerman, Iran.

Abstract: Since monitoring of drug metabolism and drug quality control plays an important role in human health, development of easy, correct, and sensitive methods for the detection of active ingredients is important. In the present study, Ho_2O_3 nanoparticles were synthesized by thermal decomposition method. The morphology and purity of synthesized nanoflowers are characterized through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectrometer (EDX). Then, holmium oxide nanoparticles and carbon nanotubes nanocomposite used as a modifier for preparation of modified electrode. Electro-oxidation of efavirenz at the modified electrode was studied using cyclic voltammetry, chronoamperometry, differential pulse voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. Under optimized conditions, the peak current of differential pulse voltammetry was increased with increasing concentration of efavirenz in the range 0.01 to 500.0 μM . The detection limit of efavirenz was obtained 4.7 nM. In addition, a modified electrode was used to determination of efavirenz in real samples.

Keywords: Efavirenz, Ho_2O_3 nanoparticles, Carbon nanotubes, Voltammetry.

Effect of quartz filler with fluoride-containing barium aluminosilicate on the mechanical properties of light-cured dental composites based on Bis-GMA/UDMA/TEGDMA

B. Akbari^{1,*}, S. Vahedi², M. Jamshidi², F. Najafi³

1. Assistance Prof. of Department of Life Science Engineering, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student of Department of Life Science Engineering, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Department of Resin and Additives, Surface Coating and Novel Technologies Faculty, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In this project, a dental composite has been prepared using Bis-GMA, UDMA, and TEGDMA resins along with quartz and barium aluminosilicate fillers containing fluoride. After the fabrication stage, FTIR tests were performed to study the surface modification of fillers, UTM to determine the flexural strength and stiffness test. Then, SEM images were obtained from the fracture surfaces of the bending test. The results of the UTM test were about 23% higher than the standard level of ISO4049 (93MPa) and the hardness test result was 84.4 HV, which is in the acceptable range for dental composites. FTIR peaks related to quartz and barium silicate glass systems showed the success of the silanization process in these two systems. In general, it seems that the composition prepared in this study can meet the requirements of a dental composite. However, further studies need to be carried out.

Keywords: Dental composite, Quartz, Fluoride-containing barium aluminosilicate, Light-cure

Synthesis of silica-supported calix[4]arene derivative and its application to reduce heat buildup in tire tread compounds

S.N. Sadat Mansouri¹, S. Taghvaei Ganjali^{2,*}, R. Zadmand³

1. Ph.D. Student of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University Tehran North Branch, Tehran, Iran.
2. Professor of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University Tehran North Branch, Tehran, Iran.
3. Professor of Organic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, a unique structure of silica-supported chlorosulfonyl calix[4]arene (SS-CSC[4]A) was synthesized and applied as a processing aid agent in tire tread formulation. A reference compound based on SBR/BR and other ingredients were considered. Then five other compounds were prepared in which resins C5, G90, SP1068, *para*-tert-Butylphenol, and the synthesized derivative of calix[4]arene were used as processing aid agents. Multiple characterization techniques such as elemental analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), and ²⁹Si CP/MAS spectroscopy were used to characterize SS-CSC[4]A structure. The classical rubber technology tests including rheological test, tensile test, and dynamic-mechanical-thermal analysis (DMTA) were done. DMTA results showed a great decrease in tan δ values of the compound containing SS-CSC[4]A at 90 °C compared to other compounds, which means that constructed tires with this unique structure of SS-CSC[4]A as processing aid agents will consume less fuel for lower heat build-up.

Keywords: Calixarene, Heat build-up, Dynamic mechanical thermal analysis, Tire tread compound, Rubber.

Synthesis of CrN and Cr₂N compounds in nitrogen atmosphere using a new method and thermal investigation of the related reactions (TGA and DSC)

S. A. A. Sajadi*

Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Sharif Energy, Water and Environment Institute (SEWEI),
Tehran, Iran

Abstract: Over the past decade, intermediate metal nitride coatings, mainly chromium-based, have attracted considerable attention due to their potential applications in many fields such as magnetic, electronic, optical and / or decorative coatings. Chromium nitride (CrN) compounds have many applications for protection against wear and corrosion due to their good mechanical properties (wear resistance, low friction coefficient, and high hardness) and chemical properties (oxidation and corrosion resistance). In this research, the synthesis of CrN and Cr₂N compounds in nitrogen atmosphere has been carried out. For this purpose, during the synthesis, the thermal behavior of the materials in the reaction medium was investigated using thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) under nitrogen gas atmosphere from 25 to 1600 °C. The reaction enthalpy was calculated at specific temperature intervals. The results confirmed that in the nitrogen atmosphere the chromium reaction occurs between 100-1600 °C in two separate phases (both endothermic). The resulting products were identified using the XRD technique. Both techniques produced results that confirmed the different combinations in the production process. The morphology of the obtained products was examined by SEM electron microscopy.

Keywords: Chromium, Thermal analysis, Chromium nitride, DSC, TGA.

Editorial Board

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

Advisory Board

M.S. Abaei	Assistant Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Abbasian	Assistant Prof., Department of Chemistry, Islamic Azad University, Science and Research Branch
A. Abri	Associate Prof., Chemistry Department, Azarbaijan Shahid Madani University
B. Aghel	Assistant Prof., Department of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology
S.H. Ahmadi	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Ebrahimiyan	Associate Prof., Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran
N. Fallah	Assistant Prof., Amirkabir University of Technology
H. Fatoorechi	Assistant Prof., University of Tehran
M.R. Ganjali	Prof., University of Tehran
M.H.R. Ghoraishi	Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
M. Hadi Bidakhavidi	Associate Prof., Qom University
H. Honarkar	Assistant Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
Y. Ipaktschi	Prof., Giessen University, Germany
A. Irandokht	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
G. R. Islampour	Prof., Kharazmi University
K. Kakaei	Prof., University of Maragheh
M. Karabi	Associate Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
M. Malekzadeh	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
M. Mirza Aghayan	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Moghaddasi	Associate Prof., Arak University
A. Moghimi	Prof., Imam Hossein University
H. Parastar Shahri	Associate Prof., Sharif University of Technology
S. Pirsā	Associate Prof., Urmia University
F. Rahmani	Assistant prof., University of Kordestan
M. Rezapour	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
M. Saber Tehrani	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
S. Sadeghassani	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
F. Salehirad	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
M. R. Sazegar	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
S. Sedaghat	Prof., Islamic Azad University, Shahr-e-Qods Branch
A.A. Tarlani	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran

Contents

- A review of superclaus process catalysts for sulfur recovery** 134
S. Sadegh Hassani, R. Saeedirad, E. Yaghoobpour, A. Cheshmeh Roshan, S. Sadighi, M. Mashayekhi
- Synthesis of graphene oxide with 6-amino-2,2'-bipyridine for designing a nanosensor to determine the heavy metal ions** 135
M. Abassi Ashlai, B. Akbari Adergani, A. Ehsani, E. Kowsari, M. Hekmati
- Investigation of thermophysical properties and rheology of iron-silver-copper metal oxide hybrid nanoparticles based on carbon structure of quantum dots** 136
H. Mousavi, S.M. Tabatabaee Ghomsheh, A. Rashidi, M. Mirzaei
- Investigation of the effect of nanographene and nanographene oxide on physical and mechanical properties of natural rubber nanocomposites** 137
B. Mohammadi, F. Nori
- Study of interaction between the anti-tumor complex of zinc(II) containing Schiff base ligand with human and bovine serum albumin** 138
S. Shahraki, F. Khosravi
- Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and investigation of their magnetic hyperthermia properties at different concentrations** 139
S. Khanahmadzadeh, K. Heydaryan
- Parameters screening for molybdenum recovery from spent catalyst of MoS₂ nanoparticles in the heavy oil upgrading process** 140
M. Safaei, S. K. Masoudian Targhi, Z. Khodadadi
- Investigating the effect of copper sulfide precursors and the effect of the ratio of copper sulfide to iron oxide on the photocatalytic activity of CuS/Fe₃O₄ magnetic composites for the removal of aniline under visible light irradiation** 141
P. Nakhostin Ppanahi, F. Peyrovi, M. H. Rasuli Fard
- Construction of electrochemical nanosensor based on modified glassy carbon electrode with holmium oxide and carbon nanotubes for determination of efavirenz as a HIV drug** 142
M. M. Foroughi

Effect of quartz filler with fluoride-containing barium aluminosilicate on the mechanical properties of light-cured dental composites based on Bis-GMA/UDMA/TEGDMA 143

B. Akbari, S. Vahedi, M. Jamshidi, F. Najafi

Synthesis of silica-supported calix[4]arene derivative and its application to reduce heat buildup in tire tread compounds 144

S. N. Sadat Mansouri, S. Taghvaei Ganjali, R. Zadmard

Synthesis of CrN and Cr₂N compounds in nitrogen atmosphere using a new method and thermal investigation of the related reactions (TGA and DSC) 145

S. A. A. Sajadi

JARC

Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 16, No. 2, Summer 2022

Copyright and Publisher:
Islamic Azad University, North Tehran Branch

Scientific Rank Certificate

The Ministry of Science, Research and Technology Commission of Assessment and Certification of publications at its session dated 22/9/1391 has assigned the rank of "*Scientific-Research Journal*" to the
JOURNAL of APPLIED RESEARCH IN CHEMISTRY
Ref. No.: 3/196219; Dated: 29 December 2012

Manager-in-Chief: Prof. H.R. Aghabozorg
Editor-in-Chief: Prof. S. Taghvaei
Executive Manager: Assistant Prof. F. Motiee

Editors:

Prof. R. Islampour
Prof. H.R. Aghabozorg
Prof. S. Taghvaei
Prof. A.R. Mahjoub

Head of Secretariat:

M. Alem (Ph. D)

Designer:

M. Saki Entezami

Address:

**Shahid Babae Highway (West to East), Tehran, Shahid
Abbaspour Blvd., Haghhighieh Haghmiyeh, Tehran, Iran.**

Tel-Fax: 021-77009848

Email: jacr@iau-tnb.ac.ir

www.jacr.ir

JARC

Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 16, No. 2, Summer 2022

ISSN: 1735-9937



Islamic Azad University

- **A review of superclaus process catalysts for sulfur recovery** 134
S. Sadegh Hassani, R. Saeedirad, E. Yaghoobpour, A. Cheshmeh Roshan, S. Sadighi, M. Mashayekhi
- **Synthesis of graphene oxide with 6-amino-2,2'-bipyridine for designing a nanosensor to determine the heavy metal ions** 135
M. Abassi Ashlai, B. Akbari Adergani, A. Ehsani, E. Kowsari, M. Hekmati
- **Investigation of thermophysical properties and rheology of iron-silver-copper metal oxide hybrid nanoparticles based on carbon structure of quantum dots** 136
H. Mousavi, S.M. Tabatabaee Ghomsheh, A. Rashidi, M. Mirzaei
- **Investigation of the effect of nanographene and nanographene oxide on physical and mechanical properties of natural rubber nanocomposites** 137
B. Mohammadi, F. Nori
- **Study of interaction between the anti-tumor complex of zinc(II) containing Schiff base ligand with human and bovine serum albumin** 138
S. Shahraki, F. Khosravi
- **Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and investigation of their magnetic hyperthermia properties at different concentrations** 139
S. Khanahmadzadeh, K. Heydaryan
- **Parameters screening for molybdenum recovery from spent catalyst of MoS₂ nanoparticles in the heavy oil upgrading process** 140
M. Safaei, S. K. Masoudian Targhi, Z. Khodadadi
- **Investigating the effect of copper sulfide precursors and the effect of the ratio of copper sulfide to iron oxide on the photocatalytic activity of CuS/Fe₃O₄ magnetic composites for the removal of aniline under visible light irradiation** 141
P. Nakhostin Ppanahi, F. Peyrovi, M. H. Rasuli Fard
- **Construction of electrochemical nanosensor based on modified glassy carbon electrode with holmium oxide and carbon nanotubes for determination of efavirenz as a HIV drug** 142
M. M. Foroughi
- **Effect of quartz filler with fluoride-containing barium aluminosilicate on the mechanical properties of light-cured dental composites based on Bis-GMA/UDMA/TEGDMA** 143
B. Akbari, S. Vahedi, M. Jamshidi, F. Najafi
- **Synthesis of silica-supported calix[4]arene derivative and its application to reduce heat buildup in tire tread compounds** 144
S. N. Sadat Mansouri, S. Taghvaei Ganjali, R. Zadmard
- **Synthesis of CrN and Cr₂N compounds in nitrogen atmosphere using a new method and thermal investigation of the related reactions (TGA and DSC)** 145
S. A. A. Sajadi