



نشریه پژوهش‌های کاربردی پلیمری

(علمی-پژوهشی)

سال هجدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۳

● مطالعه تأثیر گرافن بر ویژگی‌های ولکانش، ریخت، شارشی و مکانیکی لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک کلروپوتیل (CIIR) و مخلوط NR/CIIR

مرضیه شریفی تشیزی، اعظم جلالی آرانی، ماریانا هرناندز سانتانا

● بهینه‌سازی شرایط عملیاتی کدورت‌زدایی از شیر انگور رقیق‌شده با جاذب طبیعی پوست لیمو

امید احمدی

● میکرواستخراج و اندازه‌گیری کوله کالسیفرول (ویتامین D₃) در سیال‌های زیستی با یک روش سه‌فازی و به‌کارگیری فیبر توخالی و دو حلال آلی امتزاج‌ناپذیر

مریم رضیعی

● بهینه‌سازی فرایند استخراج با حلال فلزهای روی، مس و نیکل از محلول حلال‌شویی اسیدی به همراه بررسی ترمودینامیکی و مرحله‌های فرایند

سمیه کلبادی‌نژاد و احد قائمی

● بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانوجندسازهای برپایه اپوکسی حاوی نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده با گروه‌های پرشاخه آمین

زهرا حاتمی‌رامشه، خدیجه دیده‌بان و محمدرضا صائب

● بررسی تأثیر استفاده از نانوترکیب‌های بسپاری تیتانیم دی‌اکسید بر ویژگی‌های بسته‌بندی ظروف نوشیدنی پلی‌اتیلن ترفتالات

مجید خانی، مهدی پردل، ابوالقاسم داوودنیا و افشین توسلی فرشه



نشریه پژوهش‌های کاربردی شیمی

(علمی - پژوهشی)

سال هجدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۳

صاحب امتیاز:
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

براساس 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

سردبیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابزرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محجوب

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 هجدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۳

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)

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

مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

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

مطالعه تأثیر گرافن بر ویژگی‌های ولکانش، ریخت، شارشی و مکانیکی لاستیک طبیعی (NR)،
لاستیک کلروپوتیل (CIIR) و مخلوط NR/CIIR

۱

مرضیه شریفی تشنیزی، اعظم جلالی آرانی، ماریانلا هراندز سانتانا

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی کدورت‌زدایی از شیر انگور رقیق‌شده با جاذب طبیعی پوست لیمو ۱۴
امید احمدی

میکرواستخراج و اندازه‌گیری کوله کالسیفرول (ویتامین D₃) در سیال‌های زیستی با یک روش سه
فازی و به‌کارگیری فیبر توخالی و دو حلال آلی امتزاج‌ناپذیر

۲۶

مریم رضیئی

بهینه‌سازی فرایند استخراج با حلال فلزهای روی، مس و نیکل از محلول حلال‌شویی اسیدی به
همراه بررسی ترمودینامیکی و مرحله‌های فرایند

۳۸

سمیه کلبادی‌نژاد و احد قائمی

بررسی رفتار شبکه‌ای‌شدن نانوچندسازه‌های برپایه اپوکسی حاوی نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده
با گروه‌های پرشاخه آمین

۴۷

زهرا حاتمی‌رامشه، خدیجه دیده‌بان و محمدرضا صائب

بررسی تأثیر استفاده از نانوترکیب‌های بسپاری تیتانیم دی‌اکسید بر ویژگی‌های بسته‌بندی ظروف
نوشیدنی پلی‌اتیلن ترفتالات

۵۷

مجید خانی، مهدی پردل، ابوالقاسم داوودنیا و افشین توسلی فرشه

مطالعه تأثیر گرافن بر ویژگی‌های ولکانش، ریخت، شارشی و مکانیکی لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک کلروبیوتیل (CIIR) و مخلوط NR/CIIR

مرضیه شریفی تشنیزی^۱، اعظم جلالی آرانی^{۲*}، ماریانلا هرناندز سانتانا^۳

۱. دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

۲. دانشیار دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

۳. پژوهشگر موسسه علوم و تکنولوژی پلیمر (ICTP-CSIC)، مادرید، اسپانیا.

دریافت: آبان ۱۴۰۳ بازنگری: آذر ۱۴۰۳ پذیرش: آذر ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1188342>

چکیده

نانوچندسازه‌های لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک کلروبیوتیل (CIIR) و مخلوط لاستیک طبیعی / لاستیک کلروبیوتیل (NR/CIIR) با ترکیب درصد ۵۰/۵۰، بدون گرافن و با ۰/۷ phr گرافن به‌روش اختلاط مذاب تهیه شدند. حضور گرافن در آمیزه‌ها، به‌دلیل افزایش چگالی پیوندهای عرضی، موجب افزایش مقدار تفاوت بیشینه و کمینه گشتاور در آزمون شارش‌سنجی پخت شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون تورم این نتیجه را تایید کرد. ساختار نانوچندسازه و مقدار پراکنش گرافن با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) بررسی شد. تصویرها توزیع یکنواخت و پراکندگی مناسب نانولایه‌های گرافن در بستر آمیزه‌های لاستیکی را نشان داد. در ارزیابی رفتار شارشی مذاب نشان داده شد که افزودن گرافن به هر سه آمیزه موجب افزایش مدول ذخیره و گرانروی مختلط در بسامدهای کم می‌شود که بیانگر توزیع یکنواخت نانولایه‌های گرافن در بستر آمیزه و برهم‌کنش‌های مناسب گرافن و زنجیر بسپار است. مطالعه ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌ها با آزمون کششی نشان‌دهنده تأثیر تقویت‌کنندگی گرافن بر ویژگی‌های مکانیکی نانوچندسازه‌ها بود به‌گونه‌ای که افزودن ۰/۷ phr گرافن به آمیزه‌های NR، CIIR و مخلوط NR/CIIR موجب افزایش مدول یانگ به‌ترتیب به مقدار ۴۲، ۴۰ و ۱۶ درصد شد.

واژه‌های کلیدی: لاستیک، نانوچندسازه، گرافن، ویژگی‌های شارشی، ویژگی‌های مکانیکی

مقدمه

در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذره‌ها به عنوان عامل تقویت کننده در بستر بسیار به منظور بهبود ویژگی چندسازه‌های بسیار موجب توسعه چشمگیر کاربرد نانوفناوری در حوزه بسیار شده است. نانوذره‌ها با داشتن دست کم یک بعد با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر و نسبت منظر بسیار بالا می‌توانند جایگزین مناسبی برای پرکننده‌های متداول که در مقدارهای زیاد استفاده می‌شوند، باشند. از گرافن و مشتقاتش به منظور بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی چندسازه‌های بسیار، استفاده می‌شود. این مواد زمانی که پراکندگی مناسبی در بستر بسیار داشته باشند، افزون بر بهبود دادن ویژگی‌های مکانیکی، رسانندگی گرمایی و الکتریکی، سرعت عبور گازها را نیز کند می‌کنند. به دلیل نسبت منظر بالا و چگالی الکترونی زیاد حلقه‌های کربنی، گرافن می‌تواند اتم‌ها و مولکول‌های گازی را دفع کند و در نتیجه حلالیت بسیار کم برای مولکول‌های گازی ایجاد کند. در ضمن، گرافن از نفوذ سلول‌های زیستی، آب و پروتون نیز جلوگیری می‌کند [۱ و ۲]. ساختار ورقه‌ورقه گرافن و پراکندگی مناسب آن‌ها در بستر بسیار، بیشترین ویژگی سدگری را در نانوپندسازه‌های آن به وجود می‌آورد. گرافیت اکسید و گرافن اکسید نیز مشتق‌های گرافنی هستند که در کاربردهای عبورناپذیری گاز، در بستر بسیار استفاده می‌شوند [۳ و ۴]. به طور کلی، نانوپندسازه‌های لاستیک/گرافن با روش‌های اختلاط مذاب، محلولی (لاتکس) و اسپارش درجا تهیه می‌شوند. در میان این روش‌ها، اختلاط مذاب از اقتصادی‌ترین روش‌های تهیه نانوپندسازه‌های لاستیک/گرافن در صنعت هستند [۵ و ۶]. کومار و همکارانش نانوپندسازه لاستیک برموبوتیل/گرافن را به روش اختلاط مذاب تهیه کردند. پژوهش آن‌ها بهبود ویژگی مکانیکی و سدگری این بسیار را نشان داد [۷]. ژانگ و همکارانش گرافن اکسید و لاستیک سیلیکون را به روش اختلاط مذاب ترکیب کردند و پراکنش مناسب گرافن اکسید و ویژگی‌های مکانیکی تقویت‌شده در نانوپندسازه را گزارش

کردند [۸]. تاثیر افزودن گرافن به مخلوط لاستیک برموبوتیل/لاستیک طبیعی اپوکسیدشده با روش اختلاط مذاب توسط راجو و همکارانش بررسی شد. نتیجه مطالعه آن‌ها بیان‌کننده پراکنش مناسب گرافن در بستر لاستیکی و همچنین، تقویت ویژگی‌های مکانیکی و گرمایی این مخلوط بود. لاستیک طبیعی (NR) به دلیل فراوانی، طبیعی بودن منبع تولید همچنین، برخورداری از ویژگی شیمیایی و مکانیکی عالی کاربردهای وسیعی در صنعت، به ویژه تایرسازی دارد [۹]. لاستیک کلروبیوتیل (CIIR) به عنوان یک الاستومر ویژه در صنایع لاستیک استفاده می‌شود. این لاستیک از ویژگی مطلوب عبورناپذیری برخوردار است، ضمن آنکه قابلیت ولکانش آن نسبت به لاستیک بیوتیل (IIR) بیشتر است. از این رو، می‌تواند به صورت مخلوط با سایر الاستومرها استفاده شود [۱۰]. مخلوط NR/CIIR در تهیه لایه داخلی تایر در تایرهای بدون تویی بسیار اهمیت دارد و با کاهش دادن هزینه در صنعت تایرسازی، از نظر اقتصادی نیز قابل توجه است. در صنایع بسیار، دستیابی به ویژگی‌های مهندسی مطلوب و طراحی‌شده، مستلزم استفاده از مواد تقویت‌کننده با به کارگیری روش مناسب آمیخته‌سازی است. در این راستا، نانوپندسازه‌های بسیار با بسترهای لاستیکی که گرافن در آن‌ها نقش تقویت‌کنندگی دارد، بسیار قابل توجه هستند. در پژوهش حاضر، تاثیر گرافن بر رفتار پخت، چگالی پیوندهای عرضی، ریخت، ویژگی‌های شارشی و مکانیکی نانوپندسازه‌ها بر پایه NR، CIIR و مخلوط NR/CIIR بررسی شد.

بخش تجربی

مواد مصرفی

NR از نوع SMR-CV60 با گرانروی ۶۰ ML (دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، پیش گرمایش ۱ دقیقه و چرخش چرخانه ۴ دقیقه) از شرکت Malaysian Rubber، CIIR با نام تجاری X-butyle CB 1240 و با گرانروی ۳۸ ML

¹. Rotor

مطالعه تأثیر گرافن بر ویژگی‌های ولکانش، ریخت، شارشی ...

آسیای دو غلتکی آزمایشگاهی در دمای محیط انجام گرفت. سپس اجزای افزودنی شامل فعال‌کننده (روی اکسید، استتاریک اسید) و پایدارکننده (IPPD)، عامل پخت (گوگرد) و شتاب‌دهنده (N-سیکلوهگزیل-۲-بنزوتیازول سولفنامید و ۲،۲-دی‌بنزوتیازول دی‌سولفید) به مخلوط‌ها افزوده شد. مقدار مواد افزودنی برای همه آمیزه‌ها یکسان در نظر گرفته شد. اجزای نمونه‌های تهیه‌شده در جدول ۱ آورده شده است. فرایند پخت نمونه‌های تهیه‌شده، با دستگاه پرس در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس برپایه زمان بهینه پخت (t_{90}) انجام شد.

(دمای ۱۲۵ درجه سلسیوس، پیش گرمایش ۱ دقیقه و چرخش چرخانه ۸ دقیقه) از شرکت Arlanxeo سوییس و گرافن با نام تجاری AV-Plat_7 از کمپانی Avanzare اسپانیا، استفاده شدند. مواد افزودنی دیگر شامل روی اکسید، استتاریک اسید، گوگرد، N-سیکلوهگزیل-۲-بنزوتیازول سولفنامید، ۲،۲-دی‌بنزوتیازول دی‌سولفید و N-ایزوپروپیل-N'-فنیل-p-فنیلین دی‌آمین ($IPPD^1$) از شرکت سیگما آلدریج تهیه شدند.

تهیه نمونه‌ها

آمیزه‌های مبتنی بر NR، CIIR و مخلوط آن‌ها، بدون گرافن و با مقدار 0.7phr^2 گرافن تهیه شدند. اختلاط بر روی

جدول ۱ اجزای تشکیل‌دهنده نمونه‌های تهیه‌شده

اجزای تشکیل‌دهنده (phr)								نمونه
IPPD	شتاب‌دهنده‌ها	گوگرد	استتاریک اسید	روی اکسید	GNP	CIIR	NR	
۰.۵	۱.۶	۱	۱	۳	۰	۰	۱۰۰	NR/0G
۰.۵	۱.۶	۱	۱	۳	۰.۷	۰	۱۰۰	NR/0.7G
۰.۵	۱.۶	۱	۱	۳	۰	۱۰۰	۰	CIIR/0G
۰.۵	۱.۶	۱	۱	۳	۰.۷	۱۰۰	۰	CIIR/0.7G
۰.۵	۱.۶	۱	۱	۳	۰	۰	۱۰۰	50NR/0G
۰.۵	۱.۶	۱	۱	۳	۰.۷	۵۰	۵۰	50NR/0.7G

آزمون‌ها و دستگاه‌ها

شارش‌سنجی پخت

آزمون شارش‌سنجی پخت برای تعیین زمان بهینه پخت با دستگاه شارش‌سنج مدل (Monsanto MDR 2000) ساخت شرکت Alpha technology انجام شد. زمان برشتگی (ts_2)، زمان بهینه پخت (t_{90})، تفاوت بیشینه و کمینه گشتاور شارش‌سنجی تعیین شد. شاخص سرعت پخت (CIR^3) نیز با معادله ۱ محاسبه شد.

$$CIR = 100 / (t_{90} - ts_2) \quad (1)$$

اندازه‌گیری نسبت تورم، چگالی پیوندهای عرضی و عامل‌های ترمودینامیکی

برای اندازه‌گیری نسبت تورم و چگالی پیوندهای عرضی با به‌کارگیری آزمون تورم، از هر یک از نمونه‌های پخت‌شده مربعی به ابعاد 10×10 میلی‌متر با ضخامت ۱ میلی‌متر تهیه و وزن شد. سپس، نمونه‌ها به مدت ۷۲ ساعت در تولوئن قرار گرفتند. پس از آن، نمونه‌ها از حلال خارج و به مدت ۲۴ ساعت در

¹. N-Isopropyl-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine (IPPD)

². Parts per hundred rubber (phr)

³. Cure rate index (CRI)

آنکه سطح شکست نمونه‌ها پیش از بررسی با FESEM با طلا روکش‌دهی شد.

آزمون شارش‌سنجی

رفتار رئولوژیکی مذاب نمونه‌های پخت‌نشده به کمک دستگاه شارش‌سنج مدل MDR3000 PROF ساخت شرکت MonTech امریکا مطالعه شد. با انجام آزمون پویش بسامد در گستره ۰/۰۱ تا ۳۵ Hz و کرنش ۱٪ درصد در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، گرانروی مختلط (η^*)، مدول ذخیره مذاب (G') و مدول اتلاف (G'') اندازه‌گیری شدند.

ویژگی‌های مکانیکی

آزمون کشش برپایه استاندارد UNE-ISO 37:2013 با دستگاه استحکام‌سنج مدل Instron-3366 در دمای محیط و با سرعت کشش ۵۰۰ mm/min انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

شارش‌سنجی پخت

رفتار و نتیجه‌های به‌دست‌آمده از پخت نمونه‌های تهیه‌شده بدون گرافن و با گرافن با دستگاه شارش‌سنج پخت در جدول ۲ و شکل ۱ مشاهده می‌شود. حضور گرافن در بستر هر دو لاستیک NR و CIIR و مخلوط آن‌ها زمان برشتگی (t_{s2}) و زمان بهینه پخت (t_{90}) را کاهش و شاخص سرعت پخت (CRI) را افزایش داده است. رفتار مشابهی برای لاستیک برموبیوتیل گزارش شده است [۱۲]. تاثیر شتاب‌دهندگی گرافن، به واکنش میان فعال‌کننده و شتاب‌دهنده و بازکردن حلقه گوگرد برای پیوندهای گوگردی [۱۲ و ۱۳] و همچنین، تاثیر آن بر انتقال گرما در بستر لاستیکی در هنگام فرایند پخت [۱۴]، نسبت داده می‌شود. لازم به ذکر است که شاخص سرعت پخت لاستیک طبیعی نسبت به لاستیک کلروبیوتیل، بیشتر است که به دلیل بیشتر بودن تعداد پیوندهای دوگانه در لاستیک طبیعی

آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. با داشتن وزن نمونه‌ها پیش و پس از تورم در حلال، نسبت تورم محاسبه شد (معادله ۲). چگالی پیوندهای عرضی (v) نیز با معادله فلوری-رینر^۱ (معادله ۳)، محاسبه شد.

$$(2) \quad \text{نسبت تورم} = (M_2 - M_1)/M_1$$

در معادله ۲، M_1 وزن نمونه پیش از تورم در حلال و M_2 وزن نمونه پس از تورم در حلال است.

$$(3) \quad v = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{2V_s \times (0.5V_r - V_r^{1/3})}$$

در معادله ۳، V_r کسر حجمی لاستیک در نمونه متورم‌شده، V_s حجم مولی تولوئن (۱۰۶/۳ ml/mol)، χ عامل برهم‌کنش بسیار-حلال (۰/۵۶۸).

عامل‌های ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG) و تغییرهای آنتروپی (ΔS) با اطلاعات به‌دست‌آمده و نظریه کشسانی لاستیک برپایه معادله‌های ۴ و ۵ محاسبه شدند [۱۱].

$$(4) \quad \Delta G = RT[\ln(1-v) + v + v^2\chi]$$

$$(5) \quad \Delta G = -T\Delta S$$

که در آن‌ها، R و T به ترتیب ثابت جهانی گاز و دمای مطلق هستند.

میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی

برای بررسی سطح شکست نمونه‌ها، ریخت‌شناسی و میزان پراکنش گرافن در بستر لاستیکی NR، CIIR و مخلوط NR/CIIR، میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی مدل SU8000 ساخت شرکت Hitachi ژاپن به کارگرفته شد. هر نمونه در نیتروژن مایع قرار گرفت و سپس شکسته شد، ضمن

¹. Flory-Rehner

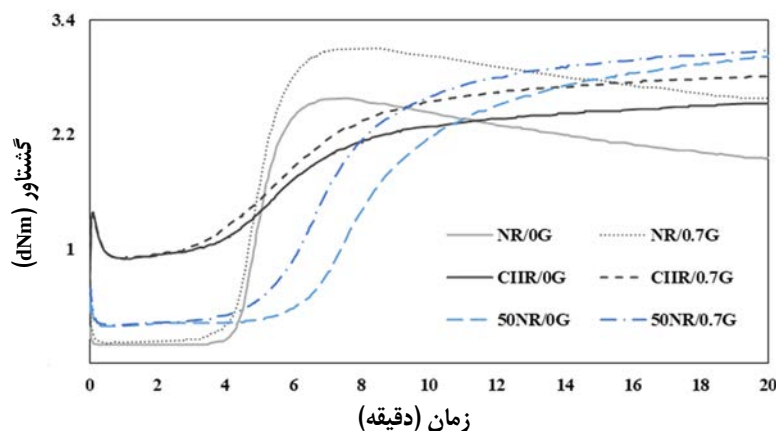
². Strain

مطالعه تأثیر گرافن بر ویژگی‌های ولکانش، ریخت، شارشی ...

جدول ۲ ویژگی‌های پخت نمونه‌های تهیه‌شده

نمونه	M_H (dNm)	$M_H - M_L$ (dNm)	ts_2 (min)	t_{90} (min)	CRI (min ⁻¹)
NR/0G	۲,۶۸	۲,۵۸	۴,۰۲	۶,۰۱	۴۳,۹۰
NR/0.7G	۳,۰۲	۲,۹۳	۳,۶۵	۵,۹۰	۴۴,۴۰
CIIR/0G	۲,۵۳	۱,۶۳	۲,۲۸	۱۱,۹۰	۱۰,۴۰
CIIR/0.7G	۲,۸۱	۱,۹۱	۱,۹۰	۱۱,۲۵	۱۰,۷۰
50NR/0G	۳,۰۱	۲,۸۲	۶,۳۳	۱۴,۷۰	۱۱,۹۷
50NR/0.7G	۳,۰۸	۲,۸۸	۴,۵۵	۱۲,۲۵	۱۲,۹۹

است [۱۵]. همچنین، حضور گرافن موجب افزایش مقدار بیشینه گشتاور (M_H) و تفاوت مقدار بیشینه و کمینه گشتاور ($M_H - M_L$) در هر سه آمیزه می‌شود که هر کدام به ترتیب مربوط به مدول نمونه پخت شده و درجه پیوندهای عرضی هستند [۱۶] و [۱۷]. در واقع، برهم‌کنش‌های سطحی گرافن با زنجیرهای بسیار موجب کاهش تحرک و آزادی زنجیرها و به دنبال آن افزایش مدول می‌شود. از سوی دیگر، تأثیر گرافن بر سرعت پخت، موجب افزایش مقدار پیوندهای عرضی و در نتیجه افزایش ($M_H - M_L$) می‌شود.



شکل ۱ نمودار تغییرهای گشتاور بر حسب زمان آمیزه‌های مبتنی بر NR، CIIR و مخلوط آن‌ها، بدون گرافن و با گرافن

در مقایسه با NR بسیار کم است. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از شارش‌سنجی پخت، پیوندهای عرضی نانوچندسازه در حضور گرافن در بستر هر دو لاستیک و مخلوط آن‌ها افزایش می‌یابد [۹]. مقدار بیشتر چگالی پیوندهای عرضی آمیزه‌های حاوی NR بدون گرافن و همراه با گرافن نسبت به آمیزه‌های مشابه از CIIR به دلیل تعداد بیشتر پیوندهای دوگانه در ساختار NR است.

دو عامل ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG) و آنتروپی (ΔS) در ارتباط با رفتار کشسانی نمونه‌ها هستند و بیان‌کننده مقدار تقویت‌شدگی بستر نانوچندسازه در حضور گرافن‌ها هستند.

نسبت تورم، چگالی پیوندهای عرضی و عامل‌های ترمودینامیکی

نتیجه‌های به‌دست آمده از اندازه‌گیری نسبت تورم و چگالی پیوندهای عرضی آمیزه‌های تهیه‌شده بدون گرافن و با گرافن در جدول ۳ آورده شده است. حضور گرافن در آمیزه‌های لاستیکی به دلیل ساختار نفوذناپذیر گرافن و ایجاد مسیر طولانی و پریپچ‌وخم برای ملکول‌های حلال برای عبور از فیلم نانوچندسازه، نسبت تورم را کاهش می‌دهد. جلوگیری فضایی گروه‌های متیل بر ساختار CIIR مانع از نفوذ مولکول‌های حلال می‌شود [۱۸] و به همین علت نسبت تورم این لاستیک

کشنانی نانوجندسازه‌ها می‌شود. ضمن آنکه برهم‌کنش میان زنجیره‌های بسیار و صفحه‌های گرافن آنتروپی آن‌ها را کاهش می‌دهد [۱۹ و ۲۰].

به این گونه که انرژی آزاد گیبس منفی نشان‌دهنده سازگاری میان گرافن و بستر آمیزه است. حضور گرافن، به‌دلیل برهم‌کنش زنجیر بسیار-گرافن و همچنین، افزایش پیوندهای عرضی موجب کاهش حرکت زنجیره‌های بسیار و در نتیجه افزایش رفتار

جدول ۳ نسبت تورم، چگالی پیوندهای عرضی و عامل‌های ترمودینامیکی محاسبه‌شده

برای نمونه‌های تهیه‌شده

نمونه	نسبت تورم	$v \times 10^5$ (mol cm ⁻³)	ΔG (J.mol ⁻¹)	ΔS (J. (mol. K) ⁻¹)
NR/0G	6.16 ± 0.07	3.08 ± 0.04	-7.24 ± 0.10	0.242
NR/0.7G	5.54 ± 0.07	3.69 ± 0.09	-8.67 ± 0.06	0.291
CIIR/0G	4.31 ± 0.04	0.18 ± 0.03	-0.45 ± 0.07	0.015
CIIR/0.7G	3.71 ± 0.07	0.71 ± 0.07	-1.84 ± 0.19	0.062
50NR/0G	6.22 ± 0.04	1.07 ± 0.02	-2.46 ± 0.07	0.082
50NR/0.7G	5.78 ± 0.03	1.43 ± 0.10	-3.37 ± 0.03	0.113

ترمودینامیکی گرافن به NR، تعداد نانولایه‌های پراکنده‌شده گرافن در این فاز، نسبت به CIIR بیشتر است [۴].

ویژگی‌های شارشی

شکل‌های ۳-الف و ب منحنی تغییرهای مدول ذخیره و گران‌روی مختلط بر حسب بسامد برای نمونه‌های NR، CIIR و مخلوط NR/CIIR، بدون گرافن و با گرافن را نشان می‌دهند. با توجه به شکل، حضور ۰/۷ phr از گرافن در بستر هر کدام از دو لاستیک و مخلوط آن‌ها، مدول ذخیره و گران‌روی مختلط را افزایش می‌دهد که به‌دلیل پراکنش مناسب نانولایه‌های گرافن و سطح بسیار زیاد نانولایه‌ها در بستر آمیزه و همچنین، برهم‌کنش میان زنجیر بسیار-گرافن است [۲۱]. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود مدول کشسانی و گران‌روی CIIR به طور چشمگیری بیش از مقدار آن‌ها در لاستیک NR است.

افزایش مدول ذخیره و گران‌روی مختلط CIIR در حضور ۰/۷ phr از گرافن (نمونه CIIR/0.7G)، نسبت به نمونه CIIR/0G در مقایسه با تغییرهای مشابه در نمونه‌های مبتنی بر NR کمتر است و مدول ذخیره و گران‌روی مختلط نمونه

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

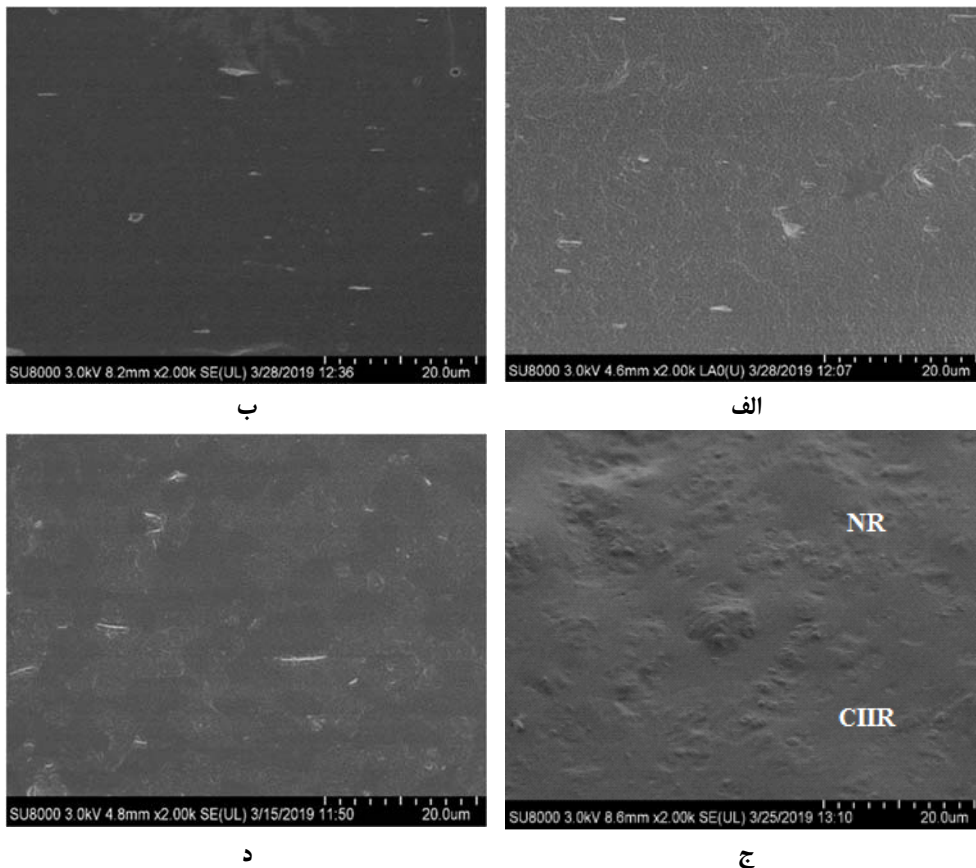
تصویرهای FESEM از سطح شکست نمونه‌های تهیه‌شده از NR و CIIR با گرافن و مخلوط آن‌ها بدون گرافن و با گرافن در شکل ۲ نشان‌داده شده است. این تصویرها توزیع و پراکنش بسیار خوب و بدون کلوخه گرافن در هر سه نمونه را نشان می‌دهند.

مقایسه شکل ۲-الف با شکل ۲-ب بیانگر ناصافی سطح شکست نمونه مبتنی بر NR است که می‌توان آن را به برهم‌کنش ترمودینامیکی بهتر بین گرافن و NR در مقایسه با برهم‌کنش آن با CIIR نسبت داد [۴]. اگرچه گران‌روی بالاتر CIIR نسبت به NR بر پراکنش گرافن تاثیر گذارده و پراکنش مناسبی را در CIIR موجب می‌شود. شکل‌های ۲-ج و د نشان می‌دهد که ریخت مخلوط NR/CIIR و نانوجندسازه آن هر دو به‌صورت دو فاز در هم پیوسته است و نانولایه‌های گرافن در هر دو فاز و ناحیه بین دو فاز قرار گرفته‌اند که با توجه به تمایل

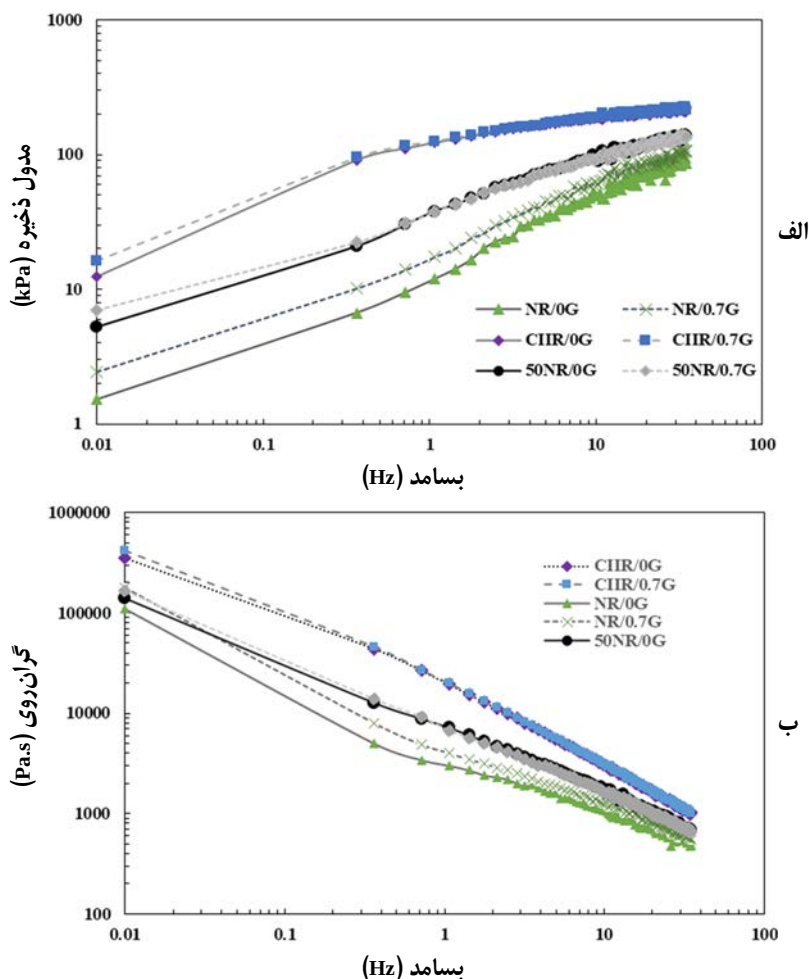
مطالعه تأثیر گرافن بر ویژگی‌های ولکانش، ریخت، شارشی ...

نانولایه‌ها در بستر لاستیک می‌شود [۴ و ۲۲]. ضمن آنکه گرانروی کمتر NR در مقایسه با CIIR ورود بهتر آن را در بین لایه‌های گرافن تسهیل می‌کند.

NR/0.7G نسبت به نمونه بدون گرافن (NR/0G) در بسامد کم، افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد. همخوانی قطبیت و تمایل ترمودینامیکی گرافن و NR موجب برقراری برهم‌کنش‌های $\pi - \pi$ میان زنجیر بسپار-گرافن و پراکنش



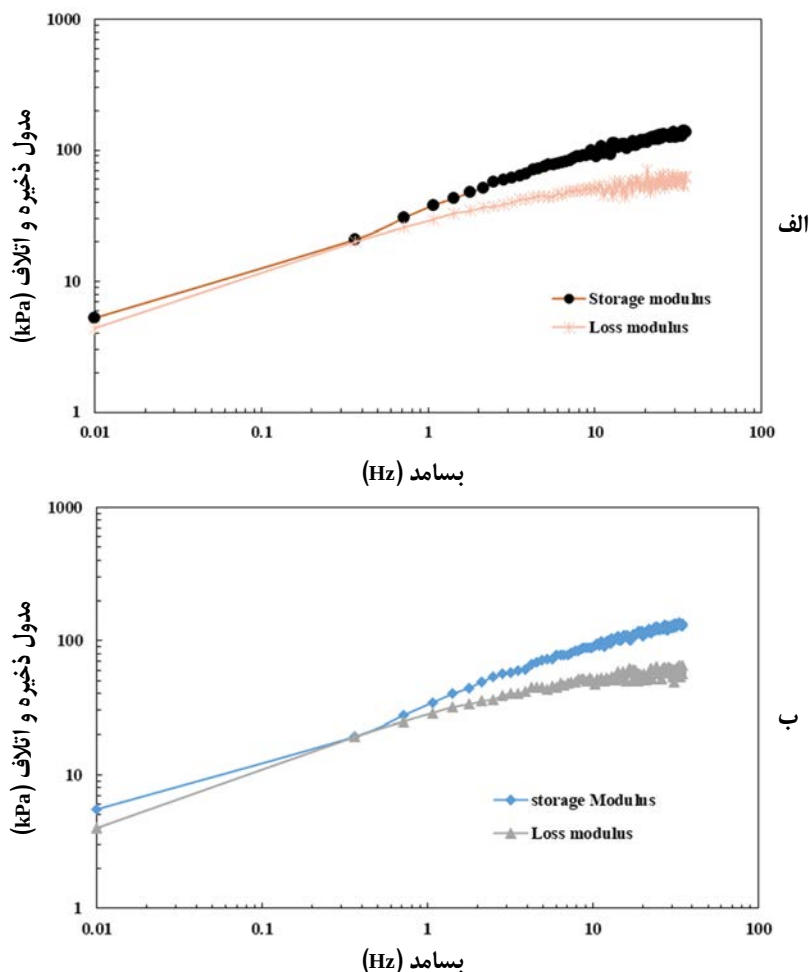
شکل ۲ تصویرهای FESEM نمونه‌های NR/0.7G (الف)، CIIR/0.7G (ب)، 50NR/0G (ج) و 50NR/0.7G (د)



شکل ۳ منحنی تغییرهای مدول ذخیره (الف) و گرانروی مختلط (ب) بر حسب بسامد آمیزه‌های حاوی NR، CIIR، و مخلوط آن‌ها، بدون گرافن و با گرافن

گرافن اندکی به بسامد کمتر انتقال می‌یابد که بیانگر افزایش کشسانی نانوچندسازه بوده و می‌تواند به تاثیر گرافن بر سازگاری بین دو فاز نیز نسبت داده شود.

شکل‌های ۴-الف و ب تغییرهای مدول ذخیره و مدول اتلاف مخلوط NR/CIIR بدون گرافن و با گرافن را نشان می‌دهد. نقطه تلاقی دو منحنی مدول ذخیره و مدول اتلاف برای مخلوط NR/CIIR حاوی گرافن نسبت به مخلوط بدون



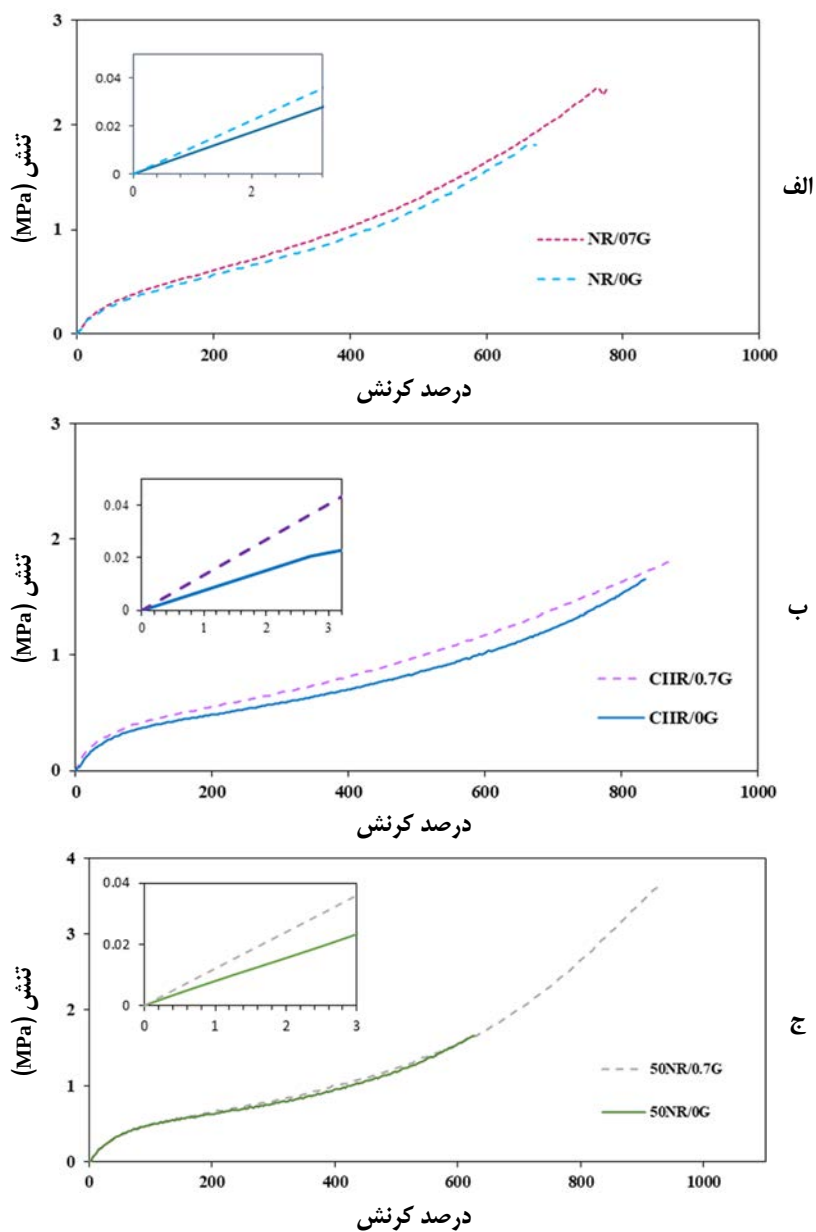
شکل ۴ نمودار تغییرهای مدول‌های ذخیره و اتلاف نمونه‌های مخلوط NR/CIIR بدون گرافن (الف) و با گرافن (ب)

ویژگی‌های مکانیکی

برهم‌کنش میان زنجیرهای بسپار و سطح گرافن‌ها است. تنش بیشتر برای نمونه‌های تهیه‌شده حاوی ۰٫۷ phr گرافن نسبت به نمونه‌های خالص در این ناحیه، به کاهش حرکت زنجیرها در اثر برهم‌کنش با صفحه‌های گرافن و نیز افزایش چگالی پیوندهای عرضی نسبت داده می‌شود [۷ و ۲۳]. همچنین، درصد ازدیاد طول نانوجنسازهای تهیه‌شده از هر یک از دو لاستیک و مخلوط آن‌ها نسبت به نمونه‌های مشابه بدون گرافن، بیشتر است.

در شکل ۵-الف و ج نمودارهای تنش^۱- کرنش و رفتار تنش-کرنش در ناحیه خطی برای نمونه‌های تهیه‌شده بدون گرافن و با گرافن مقایسه شده‌اند. شیب نمودار در ناحیه خطی نشان‌دهنده مدول کشسانی نمونه‌های مورد آزمایش است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با حضور گرافن در هر دو لاستیک و مخلوط آن‌ها، مدول نانوجنسازها افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده پراکنش مناسب گرافن‌ها در بستر بسپار و ایجاد

¹. Stress



شکل ۵ نمودار تنش-کرنش نانوپندسازه‌های لاستیک طبیعی (الف)، لاستیک کلروپوتیل (ب) و مخلوط لاستیک طبیعی/لاستیک کلروپوتیل (ج)

تفاوت بیشینه و کمینه گشتاور می‌شود. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون تورم و آزمون شارش‌سنجی پخت، افزایش چگالی پیوندهای عرضی به‌دلیل حضور گرافن را تایید کرد. ریخت-شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نشان‌دهنده پراکنش مناسب نانولایه‌های گرافن در بستر هر یک از دو لاستیک و مخلوط آن‌ها بود. همچنین، برهم‌کنش بیشتر گرافن با NR نسبت به CIIR تایید شد. افزایش مدول ذخیره و گرانروی مختلط بر حسب بسامد، در ناحیه بسامد کم، بیانگر توزیع یکنواخت نانولایه‌های گرافن در بستر لاستیکی و همچنین، برهم‌کنش‌های مناسب نانولایه‌های گرافن و زنجیر بسپار بود. نتیجه‌های آزمون کششی، بهبود ویژگی‌های مکانیکی هر یک از دو لاستیک و مخلوط آن‌ها را در حضور گرافن نشان داد. به‌طوری‌که مدول یانگ با افزودن ۰/۷ phr گرافن به آمیزه‌های NR، CIIR و مخلوط آن‌ها به-ترتیب ۴۲، ۴۰ و ۱۶ درصد افزایش یافت. می‌توان بیان کرد که گرافن با پراکنش و برهم‌کنش مناسب در بستر هر دو لاستیک NR و CIIR و در مخلوط آن‌ها، موجب بهبود ویژگی‌های ولکانشی و مکانیکی آن‌ها شد که به‌کارگیری آن‌ها را برای استفاده در کاربردهای صنعتی مانند لایه داخلی تایر ارتقا می‌دهد.

سپاسگزاری

از همکاری و مساعدت مسئولین محترم شرکت ایران یاسا و نیز مساعدت آقای مهندس مجتبی خوش منظر و آقای مهندس حسین روشنایی برای انجام آزمون‌های شارش‌سنجی، تشکر و قدردانی می‌شود.

نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون ویژگی‌های مکانیکی در جدول ۴ ارایه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود حضور گرافن در هر دو لاستیک و مخلوط آن‌ها موجب افزایش مقدار تنش در کرنش‌های یکسان (۱۰۰ و ۳۰۰ درصد) و استحکام کششی^۱ می‌شود. مقدار افزایش در نمونه مبتنی بر NR بیشتر از نمونه حاوی CIIR است و در مخلوط دو بسپار، بین دو نمونه خالص است.

جدول ۴ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون ویژگی‌های مکانیکی نمونه‌های تهیه‌شده

نمونه	تنش (MPa)		استحکام کششی (MPa)
	۱۰۰ درصد	۳۰۰ درصد	
NR/0G	۰/۳۶ ± ۰/۰۱	۰/۷۴ ± ۰/۰۲	۱/۸۰ ± ۰/۱۶
NR/0.7G	۰/۴۲ ± ۰/۰۱	۰/۷۸ ± ۰/۰۲	۳/۱۹ ± ۰/۱۰
CIIR/0G	۰/۴۰ ± ۰/۰۲	۰/۶۳ ± ۰/۰۳	۱/۷۰ ± ۰/۱۰
CIIR/0.7G	۰/۴۲ ± ۰/۰۱	۰/۶۷ ± ۰/۰۱	۱/۸۱ ± ۰/۱۵
50NR/0G	۰/۴۸ ± ۰/۰۰	۰/۸۰ ± ۰/۰۱	۵/۲۱ ± ۰/۵۰
50NR/0.7G	۰/۴۹ ± ۰/۰۲	۰/۸۴ ± ۰/۰۴	۵/۲۶ ± ۰/۲۰

نتیجه‌گیری

آمیزه‌های لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک کلروبیوتیل (CIIR) و مخلوط آن‌ها (NR/CIIR) با ترکیب درصد ۵۰/۵۰، حاوی ۰/۷ phr گرافن به‌روش اختلاط مذاب تهیه شدند. آزمون شارش‌سنجی پخت نشان داد که حضور گرافن در آمیزه‌ها موجب کاهش زمان برستگی و زمان بهینه پخت و افزایش

مراجع

- [1] Gu W, Zhang W, Li X, Zhu H, Wei J, Li Z, et al. Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. J Mater Chem. 2009;19(21):3367–9. doi:10.1039/b904093p
- [2] Sun PZ, Yang Q, Kuang WJ, Stebunov Y V., Xiong WQ, Yu J, et al. Limits on gas impermeability of graphene. Nature. 2020;579(7798):229–32. doi:10.1038/s41586-020-2070-x
- [3] Wolf C, Angellier-Coussy H, Gontard N, Doghieri F, Guillard V. How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-

- porous particles nanocomposites: A review. *J Memb Sci*. 2018;556:393–418. doi:10.1016/j.memsci.2018.03.085
- [4] Frasca D, Schulze D, Wachtendorf V, Huth C, Schartel B. Multifunctional multilayer graphene/elastomer nanocomposites. *Eur Polym J*. 2015;71:99–113. doi: org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.050
- [5] Kim H, Abdala AA, MacOsco CW. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*. 2010;43(16):6515–30. doi:10.1021/ma100572e
- [6] Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *J Compos Mater*. 2006;40(17):1511–75. doi:10.1177/0021998306067321
- [7] Kumar S, Chattopadhyay S, Padmanabhan R, Sreejesh A, Nair S, Unnikrishnan G, et al. Tailoring permeation characteristics of bromobutyl rubber with polyepichlorohydrin and graphene nanoplatelets. *Mater Res Express*. 2015;2(10):105007. doi: org/10.1088/2053-1591/2/10/105007
- [8] Zhang Z, Chen P, Nie W, Xu Y, Zhou Y. Enhanced mechanical, thermal and solvent resistance of silicone rubber reinforced by organosilica nanoparticles modified graphene oxide. *Polymer (Guildf)*. 2020;203:122772. doi: org/10.1016/j.polymer.2020.122772
- [9] Wang J, Zhang K, Bu Q, Lavorgna M, Xia H. Graphene-rubber nanocomposites: Preparation, Structure, and Properties. In: Kaneko S, Mele P, Endo T, Tsuchia T, Tanaka K, Yoshimura M, Hul D, editors. Carbon-related materials in recognition of nobel lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE. Cham: Springer International Publishing; 2017. p. 175–209. doi: 10.1007/978-3-319-61651-3_9
- [10] Frasca D, Schulze D, Böhning M, Krafft B, Schartel B. Multilayer graphene chlorine isobutyl isoprene rubber nanocomposites: Influence of the multilayer graphene concentration on physical and flame-retardant properties. *Rubber Chem Technol*. 2016;89(2):316–34. doi:10.5254/rct.15.84838
- [11] Sperling LH. Introduction to Physical Polymer Science. US: Wiley-Interscience; 2005. doi:10.1002/0471757128
- [12] Malas A, Das CK. Influence of modified graphite flakes on the physical, thermo-mechanical and barrier properties of butyl rubber. *J Alloys Compd*. 2017;699:38–46. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.232
- [13] Wu J, Xing W, Huang G, Li H, Tang M, Wu S, et al. Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. 2013;54(13):3314–23. doi:10.1016/j.polymer.2013.04.044
- [14] Malas A, Das CK, Das A, Heinrich G. Development of expanded graphite filled natural rubber vulcanizates in presence and absence of carbon black: Mechanical, thermal and morphological properties. *Mater Des*. 2012;39:410–7. doi:10.1016/j.matdes.2012.03.007
- [15] Yang Z, Peng H, Wang W, Liu T. Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. 2010;116(5):2658–67. doi:10.1002/app.30451
- [16] Ismail H, Chia HH. The effects of multifunctional additive and vulcanization systems on silica filled epoxidized natural rubber compounds. *Eur Polym J*. 1998;34(12):1857–63. doi:10.1016/S0014-3057(98)00029-9
- [17] Teh PL, Ishak ZAM, Hashim AS, Karger-Kocsis J, Ishiaku US. Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites. *Eur Polym J*. 2004;40(11):2513–21. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.06.025
- [18] Zachariah AK, Chandra AK, Mohammed PK, Parameswaranpillai J, Thomas S. Experiments and modeling of non-linear viscoelastic responses in natural rubber and chlorobutyl rubber nanocomposites. *Appl Clay Sci*. 2016;123:1–10. doi: org/10.1016/j.clay.2016.01.004
- [19] Pojanavaraphan T, Schiraldi DA, Magaraphan R. Mechanical, rheological, and swelling

- behavior of natural rubber/montmorillonite aerogels prepared by freeze-drying. Appl Clay Sci. 2010;50(2):271–9. doi: [org/10.1016/j.clay.2010.08.020](https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.08.020)
- [20] Sadeghi Ghari H, Jalali-Arani A. Nanocomposites based on natural rubber, organoclay and nano-calcium carbonate: Study on the structure, cure behavior, static and dynamic-mechanical properties. Appl Clay Sci. 2016;119:348–57. doi: [org/10.1016/j.clay.2015.11.001](https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.11.001)
- [21] Böhning M, Frasca D, Schulze D, Schartel B. Multilayer graphene/elastomer nanocomposites. In: Yaragalla S, Kumar MR, Thomas S, Kalarikkal N, Hanna J, editors. MariaCarbon-based nanofiller and their rubber nanocomposites. Elsevier Inc.; 2019. p. 139–200. doi: [org/10.1016/B978-0-12-817342-8.00006-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817342-8.00006-8)
- [22] Hernández M, Mar Bernal M, Grande AM, Zhong N, Van Der Zwaag S, García SJ. Effect of graphene content on the restoration of mechanical, electrical and thermal functionalities of a self-healing natural rubber. Smart Mater Struct. 2017;26(2). doi: [10.1088/1361-665X/aa71f5](https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa71f5)
- [23] Thuruthil Raju A, Dash B, Dey P, Nair S, Naskar K. Evaluation of air permeability characteristics on the hybridization of carbon black with graphene nanoplatelets in bromobutyl rubber/epoxidized natural rubber composites for inner-liner applications. Polym Adv Technol. 2020;31(10):2390–402. doi: [10.1088/1361-665X/aa71f5](https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa71f5)

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی کدورت‌زدایی از شیر انگور رقیق شده با جاذب طبیعی پوست لیمو

امید احمدی

استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران.

دریافت: شهریور ۱۴۰۳ بازنگری: آبان ۱۴۰۳ پذیرش: آذر ۱۴۰۳

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1129899>

چکیده

شیره انگور یکی از فراورده‌های غذایی و دارویی ارزشمند است که از عصاره طبیعی انگور به‌دست می‌آید. این ماده سرشار از مواد مغذی و منبع انرژی طبیعی است و ویژگی دارویی متفاوتی دارد. کدورت شیر انگور به وجود ذره‌های معلق، پلی‌ساکاریدها و مواد معلق در آن بستگی دارد. برای بهبود کیفیت شیره و کاهش کدورت آن، جاذب‌های طبیعی به‌کار می‌روند. در پژوهش حاضر، جاذب طبیعی پوست لیمو برای کاهش کدورت آن به‌کار گرفته شد. پس از پیش‌آزمایش‌های متفاوت، ۴۰ میلی‌لیتر از شیر انگور با ۱۰ °Bx با مقدار جذب اولیه ۲/۸۷۴ a.u. با ۲ گرم از جاذب طبیعی پوست لیمو و با روش سطح پاسخ در بازه دمای گرمادهی ۲۰ تا ۶۰ درجه سلسیوس و سرعت هم‌زدن ۲۰۰ تا ۶۰۰ rpm فرایند برجذب به‌مدت ۴ ساعت انجام شد. پس از بهینه‌سازی، نتیجه‌ها نشان داد دمای ۳۵ درجه سلسیوس و دور همزن ۳۸۰ rpm مناسب‌ترین حالت در فرایند کدورت‌زدایی بود. در این حالت بیشترین درصد حذف با مقدار تقریبی ۵۸ درصد به‌دست آمد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بریکس سنج، تفاوت نامحسوسی از بریکس نهایی با اولیه را نشان داد (۹ درصد کاهش). با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده از تجزیه DLS، میانگین اندازه ذره‌ها پیش و پس از فرایند برجذب به‌ترتیب ۵۰۰ و ۳۰۰۰ نانومتر و شاخص پراکندگی ۱ و ۰/۸۴۶ به‌دست آمد. همچنین، اثر جرم جاذب و زمان فرایند کدورت‌زدایی نیز بررسی شد که نسبت به‌حالت بهینه تفاوت چندانی نداشت.

واژه‌های کلیدی: جاذب طبیعی، پوست لیمو، شیر انگور، کدورت‌زدایی، بهینه‌سازی، طراحی آزمایش

مقدمه

آرامی برای مصرف انسانی تبدیل کرده است. با این حال، چالش‌های جدی در زمینه کیفیت و پایداری شیر انگور وجود دارد که یکی از مهم‌ترین آن‌ها کدورت است [۱]. کدورت شیر انگور به‌طور معمول ناشی از ذره‌های معلق، پروتئین‌ها و ترکیب‌های غیرمحلول در این فراورده است که تأثیرهای منفی بر

شیره انگور به‌عنوان یکی از مهم‌ترین و محبوب‌ترین فراورده‌های غذایی در بسیاری از فرهنگ‌ها شناخته می‌شود. غنای بالای این فراورده از نظر مواد مغذی، طعم خوشمزه و کاربرد گسترده آن در تهیه انواع خوراکی‌ها، آن را به یک گزینه

خوش طعمی و کیفیت ظاهری آن دارند [۲]. رنگ و کدورت به موازات طعم و مزه و شکل و اندازه یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های حسی مواد غذایی را تشکیل می‌دهد و مصرف‌کننده ابتدا کیفیت را با رنگ ارزیابی می‌کند. تجربه به انسان القا کرده است که رنگ، با کیفیت و ویژگی‌های حسی رابطه مستقیم دارد [۳].

به‌طور معمول کدورت شیر انگور با روش‌های فیزیکی و شیمیایی حذف می‌شود [۴]. این روش‌ها می‌توانند هزینه‌های بالایی داشته باشند و به برخی از مواد شیمیایی مضر متکی باشند [۵]. به کارگیری جاذب‌های طبیعی به‌عنوان یک راهکار پایدار و مؤثر در این زمینه معرفی شده‌اند، به‌ویژه جاذب‌هایی که می‌توانند به خوبی با ذره‌های کدورت در شیر انگور واکنش نشان دهند [۶]. جاذب‌های طبیعی به‌دلیل زیست‌تخریب‌پذیری، تجدیدپذیری و هزینه پایین، گزینه مناسب‌تری نسبت به سایر جاذب‌ها هستند و تمایل بیشتری برای استفاده از آن‌ها وجود دارد [۷]. از جاذب‌های طبیعی می‌توان به پوست موز، پرتقال و لیمو اشاره کرد [۸]. ماده سفیدی که در بخش زیرین پوست پرتقال و لیمو وجود دارد پادسرطان است و می‌تواند برای جذب رنگ، کدورت و پکتین نیز استفاده شود [۹]. یکی از جاذب‌های طبیعی موردتوجه در سال‌های اخیر، پوست لیمو است که به‌دلیل ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خود می‌تواند عملکرد خوبی در جذب ذره‌های معلق و کدورت شیر انگور داشته باشد [۱۰]. بررسی‌ها نشان داده است که فرایند جذب با پوست لیمو می‌تواند نتیجه‌های اثر بخشی را در حذف کدورت از نوشیدنی‌ها نشان دهد [۱۱]. پوست لیمو حاوی ترکیب‌هایی چون سیترون و فلاونوئیدها است که می‌تواند به کاهش کدورت شیر کمک کند. افزون‌براین، استفاده از پوست لیمو به‌عنوان یک جاذب طبیعی به لحاظ اقتصادی و زیست‌محیطی بسیار مناسب است و به کاهش ضایعات کشاورزی کمک می‌کند [۱۲].

کاهش کدورت با جاذب‌های طبیعی به‌وسیله فرایند بر جذب^۱ انجام می‌گیرد که فرایند جداسازی مناسبی در صنعت

است و در آن برخی از اجزاء از سیال به سطح یک جاذب جامد منتقل می‌شود. به‌طور معمول ذره‌های ریز جاذب در بستر ثابتی نگه‌داشته شده و سیال به‌صورت پیوسته از میان بستر عبور داده می‌شود. با سیر شدن این بستر حاوی جاذب، توانایی جداسازی آن کاهش می‌یابد [۱۳]. بهینه‌سازی شرایط زدودن کدورت و به‌کارگیری روش‌های طبیعی و اقتصادی یکی از نیازهای پایه در صنعت فراوری شیر انگور بشمار می‌آید [۱۰]. دما، زمان، جرم جاذب، pH، غلظت و عامل‌های دیگر هر کدام اثرگذاری ویژه‌ای بر فرایند نهایی کدورت‌زدایی دارند [۱۴ و ۱۵].

پژوهش‌های بسیاری در زمینه استفاده از جاذب‌های طبیعی برای تصفیه، رنگ‌زدایی و کدورت‌زدایی مواد غذایی انجام شده است، ولی تمرکز ویژه بر استفاده از پوست لیمو برای کدورت‌زدایی شیر انگور تاکنون بررسی نشده است. در پژوهش حاضر، با به‌کارگیری پوست لیمو برای کدورت‌زدایی شیر انگور، سعی شد، کیفیت شیر انگور بهبود یابد. از این‌رو، پس از مطالعه منابع مشابه و پیشینه و بهره‌گیری از روش طراحی آزمایش، پژوهش در سه بخش اصلی انجام شد که شامل بهینه‌سازی دمای گرمکن و دور همزن برای حذف کدورت از شیر انگور با جاذب طبیعی پوست لیمو، بررسی اثر مقدار جاذب بر کدورت‌زدایی و بررسی اثر زمان فرایند بر جذب بر کاهش کدورت شیر انگور بود.

بخش تجربی

مواد

شیر انگور و میوه لیمو به‌عنوان ماده اولیه در پژوهش حاضر از بازارهای محلی شهرستان سمنان تهیه شد. آب دوبار تقطیر و یون‌زدوده خریداری شده از شرکت زلال طب شیمی، به‌عنوان ماده پایه برای رقیق‌سازی شیر انگور استفاده شد. کاغذ صافی واتمن شماره ۴۰ برای جداسازی جاذب طبیعی و نمونه کدورت‌زدایی‌شده، به‌کاربرده شد.

^۱. Adsorption

روش‌ها

آماده‌سازی شربت شیر/انگور

شیره انگور تهیه‌شده دارای غلظت و بریکس بالایی (تقریباً 75°Bx) بود. استفاده و ارزیابی ماده با بریکس بالا امکان‌ناپذیر است، به همین علت غلظت شیره انگور با آب مقطر کاهش داده شد و رقیق‌سازی انجام گرفت. با توجه به پژوهش‌های پیشین [۱۶]، غلظت در فرایند کدورت‌زدایی مقدار 10°Bx انتخاب شد و شیره انگور تا این مقدار رقیق شد.

جاذب طبیعی پوست لیمو

پوست میوه لیمو پس از جداسازی از آن گوشته آن به‌عنوان ماده اولیه برای ساخت جاذب طبیعی استفاده شد، به‌طوری که پس از خشک کردن آن در دمای 55°C به سلسیوس در آن آزمایشگاهی، با توجه به اینکه جاذب‌های مورد استفاده به‌طور معمول اندازه‌هایی بین 55 میکرومتر تا 10 میلی‌متر دارند، در پژوهش حاضر پوست لیمو خشک‌شده با الک‌های صنعتی به اندازه‌های یکسان $1/5\text{ میلی‌متر}$ تبدیل شد.

طراحی آزمایش و تجزیه و تحلیل آماری

مهم‌ترین بخش پژوهش حاضر، بررسی آثار اصلی و اثر متقابل متغیرهای انتخاب‌شده برای بهینه‌سازی شرایط حذف رنگ و کدورت از شیره شربت انگور بود. از این رو، طرح آماری سطح‌پاسخ انتخاب شد. پژوهشگران متفاوتی نیز از این روش برای بهینه‌سازی مقادیر و کاهش تعداد آزمایش‌ها استفاده کرده‌اند [۱۷ تا ۱۹]. در این پژوهش، برای حذف رنگ و کدورت از شربت شیر/انگور، متغیرهای عملیاتی متفاوتی شامل دمای گرمادهی گرمکن و دور همزن آن، زمان فرایند برجذب، جرم جاذب و pH به‌طور کامل بر نتیجه نهایی اثرگذار بودند. از این رو، دو عامل دمای گرمادهی گرمکن و دور همزن برای بهینه‌سازی و طراحی آزمایش انتخاب شدند تا پایین‌ترین کدورت شیر/انگور به‌دست آید.

مقدارهای ثابت مورد استفاده در طراحی آزمایش، حجم شربت شیر/انگور (40 میلی‌لیتر)، جرم جاذب (1 گرم)، زمان فرایند برجذب (4 ساعت) بودند که برای همه نمونه‌های طراحی آزمایش اعمال شدند. با توجه به در نظر گرفتن دو متغیر عملیاتی دمای گرمادهی با گرمکن همزن‌دار (گستره 20 الی 60°C درجه سلسیوس) و دور همزن (گستره 200 الی 600 دور در دقیقه)، 13 آزمایش انجام شد که در هر ظرف به مقدار یکسانی شیر/انگور و جاذب در مدت زمان ثابتی در تبادیل با یکدیگر بودند.

برای تعیین ویژگی‌های نهایی شیر/انگور کدورت-زدایی‌شده، اثر دما و دور همزن بر مقدار حذف کدورت بررسی شد. برای این دو متغیر (دما و دور همزن)، تعداد آزمایش‌ها برای بهینه‌سازی با این روش و به‌کارگیری سامانه غیرکد، 13 بود که نقطه مرکزی برای تخمین خطای آزمایش، 5 بار تکرار شد. مزیت 5 بار تکرار آزمایش نقطه مرکزی، برای تکرارپذیر بودن و دستیافتن به نتیجه قطعی در آزمایش بود. برای طراحی آزمایش به روش سطح‌پاسخ، روش طرح مرکب مرکزی (CCD^1) به‌کارگرفته شد. برپایه این روش ضرایب به‌صورت یک معادله ریاضی نوشته و پاسخ پیش‌بینی شد (معادله ۱).

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad (1)$$

که در آن Y متغیر وابسته (درصد حذف کدورت)، X_1 دما و X_2 دور همزن است. β_0 ضریب ثابت، ضرایب β_1 و β_2 اثرهای خطی (درجه اول)، β_{11} و β_{22} اثرهای مربعی (درجه دوم) و β_{12} اثرهای متقابل یا برهم‌کنش دما و دور همزن است. برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، تحلیل وردایی (ANOVA^2) و روش آماری آزمون t برای مقایسه داده‌ها به‌کارگرفته شد. در این مدل $P < 0.05$ به‌عنوان مقدارهای آماری معنی‌دار در نظر گرفته می‌شود و جملاتی که دارای $P > 0.05$ باشند، به‌عنوان نتیجه‌های بی‌معنی و غیراثرگذار تلقی می‌شوند. مقدار $P < 0.05$ بدین

¹. Central Composite Design

². Analysis of Variance

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی کدورت-زدایی از شیر انگور رقیق شده ...

پیش از فرایند بر جذب با شکست‌سنج^۲ مدل Agato ساخت ژاپن ارزیابی شد. برای بررسی برگشت‌پذیر بودن اثر جاذب، پوست لیمو طبیعی انتخاب‌شده، در شرایط دمایی ۵۵ درجه سلسیوس در آن خشک و با هاون چینی پودر شد. سطح ویژه آن به روش BET با دستگاه JW-BK132F ارزیابی و با سطح ویژه نمونه اولیه مقایسه شد.

$$(2) \quad \text{درصد حذف کدورت} = ((Y_1 - Y_2) / Y_1) \times 100$$

نتیجه‌ها و بحث

مدل سطح‌پاسخ

طراحی آزمایش انجام گرفته بر پایه طرح مرکب مرکزی و سطح‌پاسخ بود. دو متغیر مستقل در نظر گرفته‌شده شامل دمای گرمادهی با گرمکن و دور همزن بود. ۱۳ آزمایش انجام گرفته به همراه نتیجه‌های مربوط عملی و پیش‌بینی‌شده با مدل به‌دست‌آمده در جدول ۱ گزارش شده است. مقدار کدورت شیر انگور در طول موج ۶۲۵ نانومتر بررسی شد و مقدار ۲/۸۷۴ واحد جذب به‌دست آمد. درصد حذف کدورت با معادله ۲ محاسبه شد.

اعتبارسنجی متغیرهای مستقل در نظر گرفته‌شده در طراحی آزمایش نشان داد که برای اثر دما در حالت درجه اول درصد حذف کدورت شیر انگور معنی‌دار و مقدار p برابر با ۰/۰۰۱ بود، ولی دور همزن با مقدار p بالاتر از ۰/۱۳۷ اثرگذاری مستقیمی بر شیر انگور نداشت (جدول ۲). اثرهای درجه دوم برای درصد حذف معنی‌دار بود و مقدار p برای متغیر دما ۰/۰۰۰ و متغیر سرعت هم‌زدن ۰/۰۰۵ به‌دست آمد. اثرهای متقابل دو متغیر بر درصد حذف کدورت معنی‌دار نبود و مقدار p برابر با ۰/۷۰۲ بود. این نتیجه‌ها نشان داد متغیرهای در نظر گرفته‌شده به‌درستی انتخاب شده بودند.

معناست که مدل ارائه و استخراج شده با احتمال ۹۵ درصد پذیرفته می‌شود. مقدار R^2 نیز معیار خوبی برای ارزیابی مناسب بودن یک مدل است. هرچه مقدار این عدد به یک نزدیک‌تر باشد، دلالت بر دقت بودن مدل در پیش‌بینی رفتار متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته دارد.

غریبالگری جرم جاذب مورد استفاده و زمان فرایند کدورت‌زدایی

پس از بهینه‌سازی شرایط عملیاتی شامل دمای گرمکن و دور همزن برای فرایند کدورت‌زدایی، برای بررسی اثر جرم جاذب، مقادیر وزنی متفاوتی از جاذب طبیعی پوست لیمو به مقدار ۰/۱، ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲، ۵ و ۱۰ گرم به ۴۰ میلی‌لیتر شیر انگور رقیق‌شده افزوده شد و نمونه‌ها به‌صورت جداگانه بر گرمکن همزن‌دار با دور، دما و زمان بهینه به‌دست‌آمده از طراحی آزمایش قرار داده شد و مقدار کدورت با توجه به روش بیان‌شده اندازه‌گیری شد. پس از به‌دست آوردن بهترین جرم جاذب طبیعی مورد استفاده با بالاترین مقدار کدورت‌زدایی، زمان فرایند حذف کدورت و بر جذب در ۷ سطح متفاوت ۱، ۲، ۳، ۴، ۶ و ۸ ساعت ارزیابی شد. نمونه‌ها در دور و دمای بهینه به‌دست‌آمده از بخش بهینه‌سازی با طراحی آزمایش، بر روی گرمکن همزن‌دار قرار داده شدند و در نهایت زمان مناسب فرایند کدورت‌زدایی به‌دست‌آمد.

روش‌های تعیین مقدار کدورت و ویژگی‌های فیزیکی

مقدار جذب اولیه شیر انگور و همچنین، نمونه‌های به‌دست‌آمده بر پایه طراحی آزمایش، با روش جذب UV-Vis با دستگاه Jenway مدل ۶۷۰۵ در طول موج ۶۲۵ نانومتر برای بررسی مقدار کدورت، ارزیابی و با معادله ۲، درصد حذف آن گزارش شد. برای تعیین میانگین اندازه ذره‌ها از تجزیه پراکندگی نور دینامیکی^۱ (DLS) که روشی غیرمخرب و فیزیکی است، دستگاه Malvern ساخت انگلستان به‌کار گرفته شد. بریکس نمونه بهینه نهایی و مقایسه آن با نمونه اولیه،

¹. Dynamic Light Scattering

². Refractometer

جدول ۳ ضریب‌های چندجمله‌ای درجه دوم همراه با ضریب‌های برازشی برای هر متغیر وابسته در حذف کدورت از شربت شیره انگور

ضریب‌ها	غلظت (Y) (گرم بر میلی لیتر)
ثابت (b_0)	-۳۷,۵۰۰
اثرهای درجه اول خطی (b_1 و b_2)	۳,۱۶۵
	۰,۲۱۷
درجه دوم (b_{11} و b_{22})	-۸,۵۶۷
	-۲,۰۴۰
اثرهای متقابل (برهم‌کنش) (b_{12})	-۰,۰۴۳
R^2	۰,۹۴

پس از به‌دست‌آوردن ضریب‌های β (ضریب‌های ثابت، درجه اول، دوم و اثرهای متقابل) و قراردادن آن‌ها در معادله ۱، به‌راحتی می‌توان ارتباط بین متغیرهای مستقل (دما و سرعت هم‌زدن) و وابسته (درصد حذف کدورت) را ایجاد کرد و با معادله‌های به‌دست‌آمده به پیش‌بینی خروجی و عددی‌های مربوط به متغیر وابسته دست یافت. اطمینان از نتیجه‌های به‌دست‌آمده وابسته به مقدار R^2 است که هرچقدر این عبارت نزدیک به ۱ باشد، نتیجه به‌دست‌آمده اطمینان بیشتری دارد. مقدار R^2 برای مدل به‌دست‌آمده برابر با ۰,۹۴ بود (جدول ۳) که نشان می‌دهد مدل‌های به‌دست‌آمده پیش‌بینی به‌نسبت دقیقی از خروجی داشته‌اند.

تأثیر عامل‌های مؤثر

پس از به‌دست‌آوردن نقاط و بازه‌های تأثیرگذار و یافتن ضریب تأثیر آن‌ها، نمودارهای خروجی متفاوت شامل متغیرهای تعیین‌شده در طراحی آزمایش، به‌صورت جداگانه رسم شد.

اثرهای دما و سرعت هم‌زدن بر درصد حذف شیره انگور متغیرهای مستقل در نظر گرفته‌شده که شامل سرعت هم‌زدن و دمای گرمکن هستند، اثرگذاری‌های متفاوتی بر

جدول ۱ طراحی آزمایش انجام‌گرفته و نتیجه‌های مربوط به هر کدام از متغیرهای مستقل به همراه نتیجه‌های پیش‌بینی‌شده با مدل

شماره آزمایش	متغیرهای مستقل		متغیرهای وابسته	
	دما (درجه سلسیوس)	سرعت هم‌زدن (دور در دقیقه)	درصد حذف کدورت	مدل
۱	۲۵	۵۴۰	۵۲,۷۶	۵۱,۵۴
۲	۵۵	۲۶۰	۳۴,۷۲	۳۶,۲۲
۳	۴۰	۴۰۰	۵۶,۳۱	۵۶,۴۵
۴	۴۰	۴۰۰	۵۶,۷۴	۵۶,۴۵
۵	۴۰	۴۰۰	۵۶,۴۹	۵۶,۴۵
۶	۵۵	۵۴۰	۳۱,۵۹	۳۲,۵۱
۷	۶۰	۴۰۰	۳۲,۶۷	۳۰,۳۰
۸	۲۵	۲۶۰	۵۳,۰۲	۵۱,۵۲
۹	۴۰	۴۰۰	۵۶,۰۷	۵۶,۴۵
۱۰	۴۰	۴۰۰	۵۶,۶۴	۵۶,۴۵
۱۱	۴۰	۲۰۰	۴۹,۶۲	۴۸,۵۷
۱۲	۲۰	۴۰۰	۴۳,۵۹	۴۴,۶۲
۱۳	۴۰	۶۰۰	۳۹,۹۱	۴۰,۵۲

جدول ۲ مقادیر p مربوط به رنگ‌زدایی از شیر انگور

(اثرهای خطی، درجه دوم و برهم‌کنش)

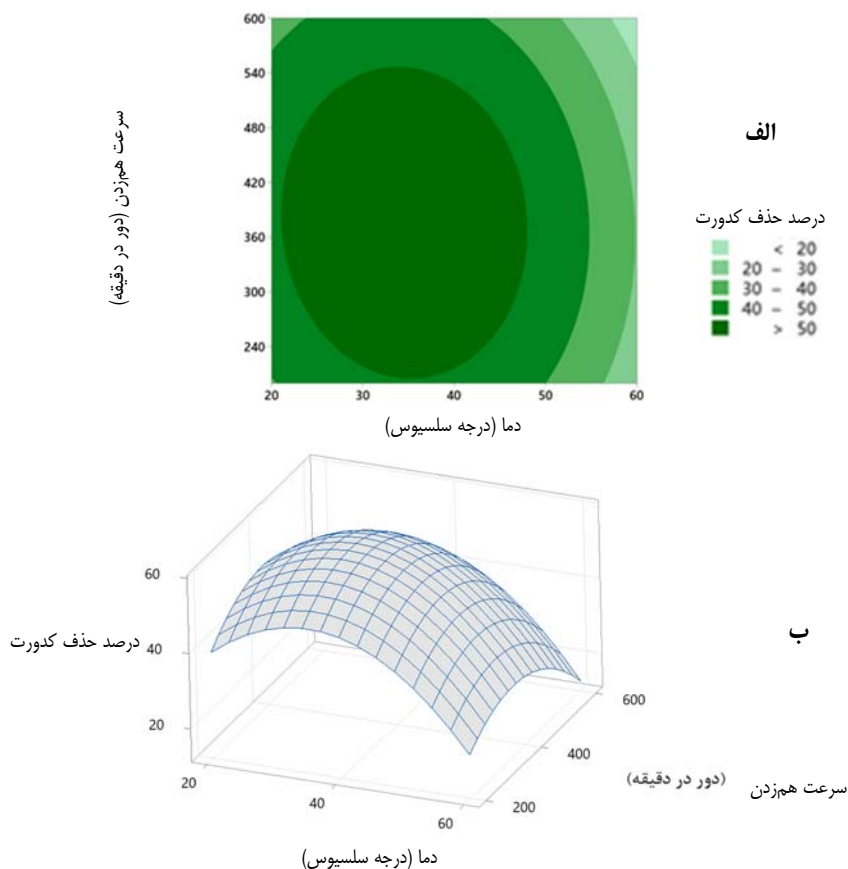
اثرها	متغیرهای مستقل	مقدار p
اثرهای درجه اول (خطی)	دما (X_1)	۰,۰۰۱
	سرعت هم‌زدن (X_2)	۰,۱۳۷
اثرهای درجه دوم	X_1^2	۰,۰۰۰
	X_2^2	۰,۰۰۵
اثرهای متقابل (برهم‌کنش)	$X_1 X_2$	۰,۷۰۲

یکی از اهداف کلی در بهینه‌سازی انجام گرفته، به‌دست‌آوردن رابطه کلی برای ارتباط پاسخ‌های در نظر گرفته‌شده (متغیرهای وابسته) با متغیر مستقل در نظر گرفته‌شده بود که تحت ضریب‌های معادله کلی درجه دوم به‌دست می‌آید. نتیجه‌های مربوط در جدول ۳ گزارش شده است.

درصد حذف کدورت شیر انگور با جاذب طبیعی پوست لیمو داشتند. این اثرها بر درصد حذف کدورت شیر انگور در نمودارهای متفاوت دو و سه بعدی سطح پاسخ در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱، در مقادیر ثابت و بالای سرعت هم‌زدن با افزایش دمای فرایند، درصد کدورت‌زدایی ابتدا افزایش و سپس کاهش محسوسی داشت. همچنین، در مقادیر پایین و ثابت هم‌زدن نیز روندی به‌تقریب مشابه قابل رویت است، به‌عبارتی هر چقدر دما افزایش پیدا کند، درصد حذف کدورت کاهش پیدا کرده است. در فرایند بر جذب، دما می‌تواند تأثیری بر ظرفیت جذب و کارایی جاذب داشته باشد. به‌طور کلی، در دماهای پایین، حرکت‌های مولکولی کاهش می‌یابد و این می‌تواند منجر به افزایش زمان تماس و بهبودی در جذب شود. به‌طور معمول دماهای پایین‌تر موجب حفظ ویژگی جاذب و بهبود جذب می‌شوند. بنابراین، برای بهینه‌سازی فرایند بر جذب، دماهای پایین‌تر به‌طور معمول نتیجه بهتری خواهند داد. به‌همین خاطر به‌نظر می‌رسد افزایش دمای فرایند تا حدی برای کدورت‌زدایی مطلوب و مناسب بود، ولی از بازه‌ای به بعد نتیجه عکس داشت. در مقادیر ثابت و پایین دما، افزایش سرعت هم‌زدن تأثیر آنچنانی در درصد حذف کدورت از خود نشان نداد و با درصد حذف کدورت به‌تقریب ثابت بود. به‌نظر می‌رسد در دماهای پایین مولکول‌های عامل کدورت موجود در شیر انگور از توان کافی برای حرکت و جذب بر سطح جاذب طبیعی پوست لیمو نداشته و به‌همین علت افزایش سرعت هم‌زدن، تأثیرگذار نبود، ولی در مقادیر ثابت و بالای دمای فرایند، افزایش دور هم‌زدن در بازه‌ای موجب افزایش و ادامه موجب کاهش درصد حذف کدورت شده بود. در فرایند بر جذب، هم‌زدن می‌تواند تأثیر زیادی بر سرعت و کارایی جذب داشته باشد. اگر دور هم‌زدن بالا باشد، این عامل می‌تواند منجر به افزایش تماس بین جاذب (پوست لیمو) و شیر انگور شود و به این ترتیب زمان جذب کوتاه‌تر می‌شود. با این حال، هم‌زدن بسیار زیاد هم می‌تواند به آسیب رساندن به ساختار جاذب و

تغییر در ویژگی آن منجر شود. به همین دلیل، انتخاب دور هم‌زدن باید به‌گونه‌ای باشد که هم‌زمان با افزایش تماس، از آسیب به جاذب جلوگیری شود. به‌نظر می‌رسد با افزایش سرعت هم‌زدن سطح جاذب آسیب‌پذیرتر بوده و تحت تنش‌های فیزیکی قرار گرفته و در نهایت منجر به کاهش توانایی آن در کاهش کدورت شیر انگور می‌شود. در فرایند بر جذب پژوهش حاضر، شیر انگور به‌سطح جاذب (پوست لیمو) چسبیده و این چسبندگی به‌طور معمول به‌خاطر نیروهای واندروالس و نیروهای پیوندی بین مواد متفاوت است. بر جذب می‌تواند به دو شکل فیزیکی و شیمیایی باشد. در حالت فیزیکی، ذره‌های معلق از طریق نیروهای الکتروستاتیکی یا نیروهای واندروالس به سطح جاذب چسبیده و در نتیجه کدورت کاهش می‌یابد که افزایش تنش‌های به‌دست‌آمده از سرعت هم‌زدن بیشتر، پیوندهای ایجادشده را تحت الشعاع قرار داده که در نهایت منجر به کاهش درصد حذف کدورت می‌شود. با مقایسه اثر دو متغیر دما و سرعت هم‌زدن بر درصد حذف کدورت شیر انگور، دما عامل اثرگذاری بوده که با توجه به مقدار D (جدول ۲)، این مقدار هم در اثرهای خطی و هم درجه دوم معنی‌دار بود، در حالی که سرعت هم‌زدن فقط در اثرهای درجه دوم معنی‌دار و اثرگذار بود. در شکل ۱-الف که نمودار دو بعدی اثرهای متغیرهای مستقل بر درصد حذف کدورت شیر انگور را نشان می‌دهد، بیشینه و کمینه درصد حذف کدورت شیر انگور قابل مشاهده است. این شکل نقاط بیشینه درصد حذف کدورت (کمترین کدورت فراورده نهایی) را با مقدار بیشتر از ۵۰ درصد با رنگ سبز پررنگ در گستره تقریبی دمایی بیشتر از ۲۰ و کمتر از ۵۰ درجه سلسیوس و گستره تقریبی سرعت هم‌زدن را بیشتر از ۲۰۰ و کمتر از ۵۴۰ دور در دقیقه، نشان می‌دهد. به‌نظر می‌رسد هر دو عامل انتخاب‌شده بر حذف کدورت اثرگذار و کاهش و افزایش آن‌ها ارتباط مستقیمی بر کدورت نهایی فراورده داشته است. همچنین، بیشترین کدورت شیر انگور (کمترین درصد حذف کدورت) با مقدارهای کمتر از ۲۰ درصد حذف، در رئوس حدی

و یا به عبارتی در بیشترین دما (۶۰ درجه سلسیوس) و کمترین سرعت هم‌زدن (۲۴۰ و ۶۰۰ دور بر دقیقه) است.



شکل ۱ نمودارهای دو (الف) و سه‌بعدی (ب) سطح پاسخ برای درصد حذف کدورت شیر انگور برپایه متغیرهای دما و دور همزن

به حذف تقریبی ۵۸ درصد از کدورت شیر انگور می‌شد. این نتیجه‌ها بایستی راستی‌آزمایی و صحت‌سنجی می‌شد. در بخش بعد این موارد گزارش شده است.

بررسی ویژگی شیر انگور کدورت‌زدایی‌شده در شرایط بهینه پس از انجام آزمایش‌های مربوط به صحت‌سنجی طراحی آزمایش، نتیجه‌های حاکی از آن بود که با مقایسه نتیجه‌های پیش‌بینی‌شده و نتیجه‌های به‌دست‌آمده از انجام آزمایش‌ها، تفاوت معناداری بین داده‌های پیش‌بینی‌شده با نتیجه‌های آزمایشگاهی

بهینه‌سازی عامل‌های انتخاب‌شده برای حذف کدورت شیر انگور

پس از تحلیل نتیجه‌های به‌دست‌آمده از طراحی آزمایش، بررسی آماری و تحلیل‌های انجام‌گرفته از اثرهای دما و سرعت هم‌زدن بر درصد حذف کدورت، بهینه‌سازی عددی انجام گرفت. نقطه بهینه به‌دست‌آمده از طراحی آزمایش، مربوط به دمای گرمادهی تقریبی ۳۵ درجه سلسیوس و سرعت هم‌زدن تقریبی ۳۷۸ دور در دقیقه بود. به بیان دیگر، انجام فرایند برجذب با جاذب طبیعی پوست لیمو در این حالت، بایستی منجر

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی کدورت-زدایی از شیر انگور رقیق شده ...

است. همان‌طور که در شکل‌های ۳-الف و ب مشاهده می‌شود، میانگین اندازه ذره‌های شیر انگور پیش از فرایند کاهش کدورت به‌طور تقریبی ۵۰۰۰ نانومتر بوده که پس از عملیات کدورت‌زدایی آن با جاذب طبیعی پوست لیمو مورد استفاده، میانگین اندازه ذره‌ها به‌طور تقریبی با کاهش ۱۰۰۰ نانومتر به مقدار میانگین ۴۰۰۰ نانومتر (۲۰ درصد کاهش) رسیده است. با کاهش کدورت، شیر انگور کاربردهای مناسب‌تر و بهتری خواهد داشت. همچنین، هم‌زمان با انجام تجزیه پراکندگی نور دینامیکی عامل مهم شاخص پراکندگی (PDI) نیز ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان داد که شیر انگور رقیق شده پیش از فرایند حذف کدورت دارای شاخص پراکندگی ۱ و پس از فرایند این شاخص ۰/۸۴۶ به‌دست آمد. شاخص پراکندگی عددی بدون بعد است که در بازه ۰ الی ۱ تعبیر می‌کند و این متغیر هرچه قدر به ۰ نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده توزیع مناسب ذره‌ها و یکنواختی آن‌ها است و برعکس هرچه قدر به ۱ نزدیک باشد، نشان‌دهنده غیریکنواختی و غیریکسان بودن ذره‌ها است. نتیجه‌ها نشان داد که پیش از فرایند برجذب، به‌طور کامل ذره‌های معلق در محلول غیریکسان و غیریکنواخت بودند، در حالی که پس از فرایند برجذب، ذره‌ها نسبت به حالت اولیه به‌تقریب یکنواخت بودند.

سطح ویژه جاذب پیش و پس از فرایند کدورت‌زدایی برای بررسی قابلیت استفاده دوباره

پیش از انجام فرایند برجذب و کدورت‌زدایی از شیر انگور، سطح ویژه جاذب پوست لیمو ۴۸/۶۷ مترمربع بر گرم بود و پس از انجام فرایند کدورت‌زدایی در نقطه بهینه و خشک کردن جاذب برپایه شرایط بیان شده در بخش پیشین، سطح ویژه جاذب با کاهش ۶۱/۴۳ درصد به مقدار ۱۸/۷۷ مترمربع بر گرم رسید. از این رو، قابلیت به‌کارگیری دوباره برای انجام فرایند کدورت‌زدایی را نداشت. دلایل بسیاری را می‌توان برای این پدیده در نظر گرفت که می‌توان به آلودگی و تجزیه، کاهش کارایی و نقص فیزیکی و تغییرهای شیمیایی آن اشاره کرد. افزون بر آن، فرایند تمیز کردن و احیای جاذب پوست لیمو به‌طور معمول هزینه‌بر و زمان‌بر است و مقرون به صرفه نیست.

وجود نداشت، به‌طوری که درصد حذف کدورت شیر انگور ۵۷/۳۱ به‌دست آمد که نسبت به نتیجه‌های پیش‌بینی شده به‌وسیله بهینه‌سازی با نرم‌افزار، خطای ۱ درصد مشاهده شد. بنابراین، مدل‌های به‌دست‌آمده تأیید شد و به‌درستی توانستند اثرهای متغیرهای مستقل را بر متغیر وابسته در گستره موردنظر مشخص کنند. حالت ظاهری اشیره انگور رقیق شده پیش (الف) و پس (ب) از فرایند کدورت‌زدایی با جاذب طبیعی پوست لیمو در شکل ۲ نشان داده شده است.

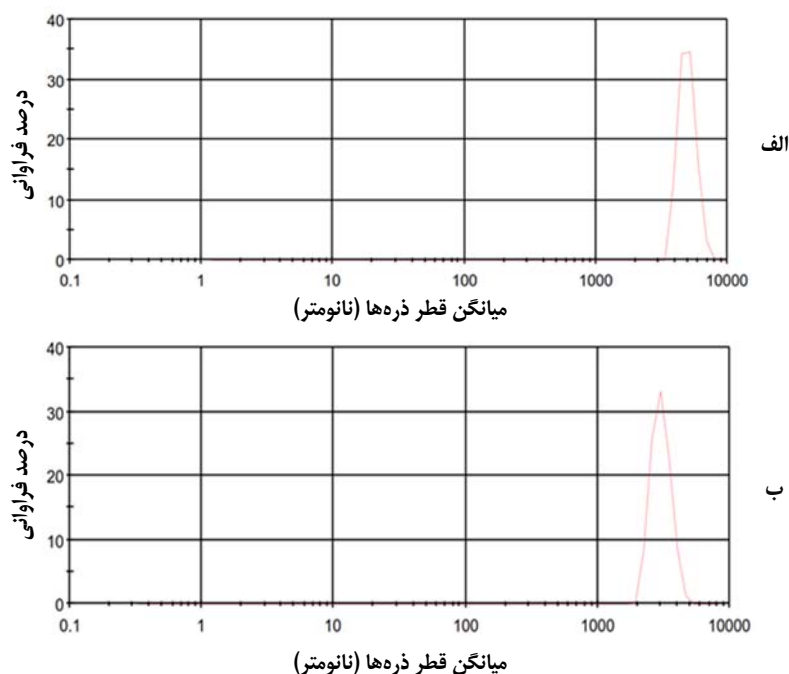


شکل ۲ شکل ظاهری اشیره انگور رقیق شده پیش (الف) و پس (ب) از فرایند کدورت‌زدایی با جاذب طبیعی پوست لیمو

بریکس نمونه کدورت‌زدایی شده و مقایسه آن با نمونه اولیه بریکس نمونه بهینه به‌دست‌آمده از طراحی آزمایش و تجزیه و تحلیل آماری، اندازه‌گیری شد و مقدار ۹/۱°Bx به‌دست آمد، به‌نظر می‌رسد حذف به‌تقریب ۵۸ درصد کدورت از شیر انگور با جاذب طبیعی پوست لیمو، اثر معناداری بر بریکس نگذاشته و کاهش بسیار کمی در بریکس نمونه نهایی (۹ درصد) رخ داده است.

روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) برای بررسی میانگین اندازه ذره و شاخص پراکندگی

مقدار جذب نور عبوری در دو حالت نمونه شیر انگور پیش و پس از عملیات کدورت‌زدایی با فرایند برجذب، ارزیابی شد که نتیجه‌های آن در شکل‌های ۳-الف و ب گزارش شده



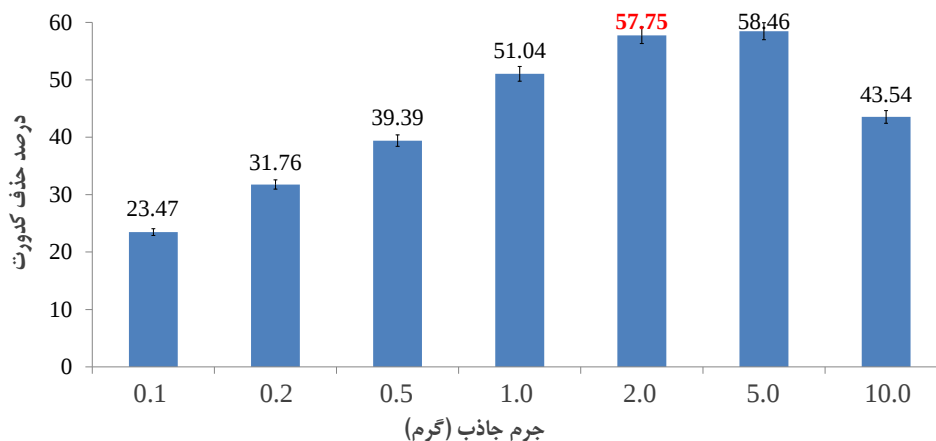
شکل ۳ پراکندگی نور دینامیکی (DLS) شیره انگور پیش (الف) و پس (ب) از فرایند کدورت‌زدایی

انتخاب مقدار جرم مناسب

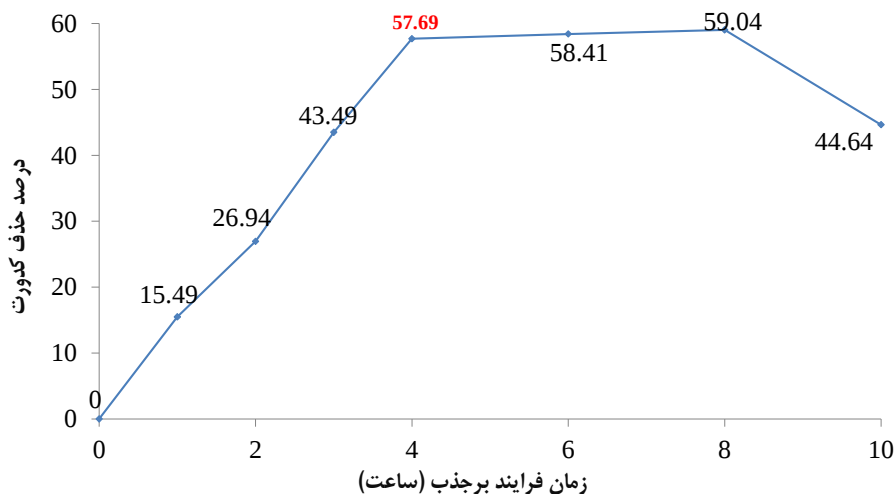
پس از فرایند بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و به‌دست‌آوردن دمای گرمکن و سرعت هم‌زدن مناسب، با انتخاب مقادیر متفاوت وزنی از جاذب طبیعی پوست لیمو، مقدار حذف کدورت از شیره انگور در مدت ثابت ۴ ساعت، سرعت هم‌زدن ثابت ۳۸۰ دور در دقیقه، دمای فرایند ۳۵ درجه سلسیوس و مقدار حجمی ثابت ۴۰ میلی‌لیتر از شیره انگور، ارزیابی شد که نتیجه‌های آن در شکل ۴ قابل مشاهده است. حذف کدورت در مقادیر پایین وزنی جاذب (۰/۱ گرم) بسیار کمتر از حالت بهینه و برابر با ۳۳/۴۷ درصد بود و در مقادیر وزنی بالای جاذب نیز (۱۰ گرم) فرایند کدورت‌زدایی تفاوت معناداری با بخش بهینه‌سازی داشت و برابر با ۴۳/۵۴ درصد بود. در مقادیر پایین وزنی جاذب به دلیل سپردن جاذب طبیعی، جاذب ظرفیت جذب کافی برای ذره‌های

کدورت موجود در شیره را نداشت و در نتیجه نمی‌توانست به‌طور مؤثر کدورت را کاهش دهد. در مقدارهای وزنی بالای جاذب نیز به دلیل پراکندگی نامناسب بین جاذب، ممکن است جاذب‌ها به‌طور یکنواخت پخش نشوند و برخی مناطق شیره بدون جاذب باقی بمانند. این عدم توزیع مناسب می‌تواند منجر به کاهش کارایی فرایند کدورت‌زدایی شود. به‌علت محدودیت انتقال جرم نیز ممکن است انتقال جرم بین ذره‌های کدورت و جاذب، کاهش یابد. در این حالت، ذره‌های عامل ایجاد کدورت در شیره انگور نمی‌توانند به جاذب نزدیک شوند و در نتیجه جذب انجام نمی‌شود. در مقدار وزنی ۵ گرم نسبت به ۲ گرم، افزایش جزئی در حذف کدورت مشاهده شد (۱/۲۱ درصد) که به‌نظر می‌رسد با ۲/۵ برابر کردن جرم جاذب، افزایش ۱/۲۱ درصد حذف کدورت مقرون به‌صرفه نباشد.

بهینه‌سازی شرایط عملیاتی کدورت-زدایی از شیر انگور رقیق شده ...



شکل ۴ اثر جرم جاذب طبیعی پوست لیمو بر فرایند کدورت‌زدایی از شیر انگور



شکل ۵ اثر زمان فرایند کدورت‌زدایی از شیر انگور با جاذب طبیعی پوست لیمو

انگور با جاذب طبیعی پوست لیمو از ابتدای فرایند کدورت‌زدایی و به ازای هر ساعت (در بازه ۰ الی ۴ ساعت)، به‌طور خطی توانایی حذف کدورت را از شیر انگور داشت و از مقدار ۱۵/۴۹ درصد پس از ۱ ساعت به ۵۷/۶۹ درصد پس از ۴ ساعت رسید. با مقایسه مقدار درصد حذف کدورت در ۴ و ۶ و ۸ ساعت این روند بسیار کند و در ۱۰ ساعت به‌طور کامل کاهشی شد. در ابتدای فرایند کدورت‌زدایی، پوست لیمو توانایی بیشتری برای جذب ذره‌های کدورت‌زای شیر انگور داشت، ولی در زمان فرایند بیش از حد طولانی پوست

زمان بهینه فرایند بر جذب

در ادامه با انتخاب ۲ گرم از جاذب طبیعی پوست لیمو از نتیجه‌های به‌دست‌آمده در بخش پیشین، به‌بررسی اثر زمان عملیات کدورت‌زدایی پرداخته شد و از زمان اولیه ۰ دقیقه با سطح‌های متفاوت در نظر گرفته‌شده در بخش مواد و روش‌ها و شرایط ثابت بیان شده در بخش پیشین، ارزیابی حذف انجام گرفت که نتیجه‌های آن در شکل ۷ گزارش شده است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۵، مقدار حذف کدورت از شیر

بیشتر از ۸ ساعت حذف کدورت کمتری رخ داد. افزایش جرم جاذب نیز تا ۲ گرم منجر به افزایش حذف کدورت و جرم‌های بیشتر منجر به کاهش حذف کدورت شد. طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ نشان داد که نقاط پیشینه درصد حذف کدورت در گستره تقریبی دمایی بیشتر از ۲۰ و کمتر از ۵۰ درجه سلسیوس و گستره تقریبی سرعت هم‌زدن بیشتر از ۲۰۰ و کمتر از ۵۴۰ دور در دقیقه، بود. همچنین، دمای ۳۵ درجه سلسیوس و دور هم‌زن ۳۸۰ rpm مناسب‌ترین حالت در فرایند کدورت‌زدایی بود. در این حالت بیشترین درصد حذف با مقدار تقریبی ۵۸ درصد به‌دست آمد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بریکس‌سنج، تفاوت نامحسوسی از بریکس نهایی با اولیه را نشان داد (۹ درصد کاهش). با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده از تجزیه DLS، میانگین اندازه ذره‌ها پیش و پس از فرایند برجذب به‌ترتیب ۵۰۰۰ و ۳۰۰۰ نانومتر و شاخص پراکندگی ۱ و ۰/۸۴۶ به‌دست آمد.

به‌حالت اشباع رسید و دیگر نتوانست ذره‌های جدید را جذب کند. همچنین، زمان‌های طولانی ممکن است موجب تغییرهای شیمیایی یا فیزیکی در ساختار پوست لیمو شود. این تغییرها می‌توانند موجب کاهش کارایی جذب شده و ساختار جاذب را تجزیه و تغییر کنند. یا اینکه در طول زمان، ممکن است ذره‌های عامل کدورت به هم چسبیده شوند و توده‌های بزرگ‌تری را تشکیل دهند که با پوست لیمو به‌راحتی جذب نشوند و در نتیجه مقدار حذف کدورت کاهش یابد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، جاذب طبیعی پوست لیمو برای کدورت‌زدایی از شیر به‌کارگرفته شد. جرم جاذب، زمان فرایند کدورت‌زدایی، دمای گرمادهی، و دور هم‌زن بر حذف کدورت اثرگذاری متنوعی داشتند. با افزایش زمان فرایند برجذب تا ۴ ساعت، حذف کدورت افزایش و در بازه ۴ الی ۶ ساعت به تقریب حالت ثابتی ایجاد شد. همچنین، در زمان‌های

مراجع

- [1] Cosme F, Pinto T, Vilela A. Phenolic compounds and antioxidant activity in grape juices: A chemical and sensory view. *Beverages*. 2018;4(1):22. doi: 10.3390/beverages4010022
- [2] Mazrou S, Messaoudi M, Begaa S, Innocent C, Akretche D. Clarification of the Algerian grape juice and their effects on the juice quality. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 2020;34(1):1-11. doi: 10.4314/bcse.v34i1.1
- [3] Igual M, Contreras C, Camacho M, Martínez-Navarrete N. Effect of thermal treatment and storage conditions on the physical and sensory properties of grapefruit juice. *Food Bioprocess Technology*. 2014;7:191-203. doi: 10.1007/s11947-013-1088-6
- [4] Li N, Wei Y, Li X, Wang J, Zhou J, Wang J. Optimization of deacidification for concentrated grape juice. *Food Science* Nutrition. 2019;7(6):2050-8. doi: 10.1002/fsn.3.1037
- [5] Kara IT, Yücel S, Arici M. Clarification of red grape juice by amine-functionalized magnesium silica aerogel. *Food Chemistry*. 2024;140132. doi: 10.1016/j.foodchem.2024.140132
- [6] Prommajak T, Leksawasdi N, Rattanapanone N. Tannins in fruit juices and their removal. *Chiang Mai University Journal of Natural Sciences*. 2020;19(1):76-90. doi: 10.12982/CMUJNS.2020.0006
- [7] Nyika J, Dinka MO. The potential of reusing fruit bio-adsorbents for water purification: a minireview. *Materials Today: Proceedings*. 2023. doi: 10.1016/j.matpr.2023.07.285
- [8] El Bouaidi W, Libralato G, Douma M, Ounas A, Yaacoubi A, Lofrano G, et al. A review of plant-based coagulants for turbidity and cyanobacteria blooms removal. *Environmental*

- Science Pollution Research. 2022;29(28):42601-15. doi: **10.1007/s11356-022-20036-0**
- [9] Haritha M, Raju G, Jacob AM, Thampi G. Remediation of waste water through natural coagulants such as lemon and banana peel. EDP Sciences, E3S Web of Conferences; 2024;529(03004):1-8. doi: **10.1051/e3sconf/202452903004**
- [10] Shirvani A, Mirzaaghaei M, Goli SAH. Application of natural fining agents to clarify fruit juices. Comprehensive Reviews in Food Science Food Safety. 2023;22(6):4190-216. doi: **h10.1111/1541-4337.13207**
- [11] Zaidi NS. Potential of fruit peels in becoming natural coagulant for water treatment. International Journal of Integrated Engineering. 2019;11(1). doi: **10.30880/ijie.2019.11.01.017**
- [12] Nasser SA. The Addition of lemon peel powder affects the properties of yogurt. Journal of Food Dairy Sciences. 2022;13(4):65-70. doi: **10.21608/jfds.2022.136776.1055**
- [13] Aljohani H, Ahmed Y, Elshafey O, El-Shafey S, Fouad R, Shoueir K, et al. Decolorization of turbid sugar juice from sugar factory using waste powdered carbon. Applied Water Science. 2018;8:1-10. doi: **10.1007/s13201-018-0681-2**
- [14] Leite IR, Barbosa RD. Tannin extract for sugarcane juice clarification. Sugar Tech. 2021;23(3):682-91. doi: **10.1007/s12355-020-00923-x**
- [15] Ozyilmaz G, Gunay E. Clarification of apple, grape and pear juices by co-immobilized amylase, pectinase and cellulase. Food Chemistry. 2023;398:133900. doi: **10.1016/j.foodchem.2022.133900**
- [16] Ahdno H, Jafarizadeh-Malmiri H. Clarification of date syrup by activated carbon: investigation on kinetics, equilibrium isotherm, and thermodynamics of interactions. International Journal of Food Engineering. 2015;11(5):651-8. doi: **10.1515/ijfe-2015-0093**
- [17] Ahmadi O, Sayyar Z, Jafarizadeh Malmiri H. Optimization of Processing Time, Temperature, and Stirring Rate to Synthesize the Ag Nanoparticles Using Oregano Extract. Iran J Chem Chem Eng. 2023;42(10). doi: **10.30492/ijcce.2023.1971456.5676**
- [18] Mohammadi-Aghdam S, Ahmadi O. Optimization of operating conditions and the role of ultrasound waves in the green synthesis of silver nanoparticles using apple tree leaf extract. Journal of applied research in chemisry. 2023;17(1). doi: **10.30495/jacr.2023.1979194.2096**
- [19] Eshghi M, Kamali-Shojaei A, Vaghari H, Najian Y, Mohebian Z, Ahmadi O, et al. Corylus avellana leaf extract-mediated green synthesis of antifungal silver nanoparticles using microwave irradiation and assessment of their properties. 2021;10(1):606-13. doi: **10.1515/gps-2021-0062**

میکرواستخراج و اندازه‌گیری کوله کالسیفرول (ویتامین D₃) در سیال‌های زیستی با یک روش سه فازی و به‌کارگیری فیبر توخالی و دو حلال آلی امتزاج‌ناپذیر

مریم رضیئی

استادیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: تیر ۱۴۰۲ بازنگری: آبان ۱۴۰۳ پذیرش: آبان ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044857>

چکیده

در این مطالعه، استخراج و اندازه‌گیری ویتامین D₃ در سیال‌های زیستی با روش میکرواستخراج مایع-مایع با فیبر توخالی انجام شد. بدین‌منظور از روش سه فازی و به‌کارگیری دو حلال آلی امتزاج‌ناپذیر در دیواره و درون فیبر استفاده شد. ویتامین از ۸ میلی‌لیتر محلول نمونه با لایه نازکی از یک حلال آلی (نرمال دودکان) که در منافذ فیبر قرار دارد، استخراج شد. سپس، در داخل فیبر که حاوی استونیتریل درمقیاس میکرولیتر بود، استخراج برگشتی انجام شد. عوامل موثر بر این روش بررسی و شرایط بهینه به‌دست آمد. در این شرایط عامل غنی‌سازی ۱۳۰، حدتشخیص ۰/۹ ng ml⁻¹ و نمودار واسنجی در گستره ۳ تا ۱۰۰۰ ng ml⁻¹ با R² برابر با ۰/۹۹۹ به‌دست آمد. برای بررسی دقت روش پیشنهادشده، تکرارپذیری در یک روز و تکثیرپذیری در چند روز انجام شد و انحراف معیار نسبی به ترتیب ۵/۴ و ۶/۱ به‌دست آمد. در ادامه برای اثبات توانمندی روش پیشنهادی، استخراج این ویتامین از سیال‌های زیستی انجام شد و با پژوهش‌های انجام‌شده مقایسه شد و نتیجه‌های قابل‌قبولی به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: ویتامین D₃، سوانگاری مایع با کارایی بالا، فیبر توخالی، سیال‌های زیستی، پیش‌تغلیظ.

مقدمه

نارسایی کلیه است [۲]. بنابراین، واپایش مقدار آن در سیال‌های زیستی مهم است. آماده‌سازی این سیال‌ها، برای حذف عامل‌های تداخل‌کننده برای اندازه‌گیری این ویتامین، پیش از سنجش بسیار مهم است [۳]. در سال‌های اخیر، روش‌های متفاوتی برای استخراج و اندازه‌گیری این ویتامین از سیال‌های زیستی گزارش شده است [۴ تا ۷]. یکی از این روش‌ها، استفاده

ویتامین D₃، ویتامین محلول در چربی است. استفاده از آن همراه با کلسیم برای حفظ توده استخوانی بدن است [۱]. کمبود آن موجب کاهش تراکم استخوانی و شکستگی می‌شود. افزایش آن در خون سبب افزایش کلسیم و رسوب آن در بافت‌های کلیه و شریان‌های خونی می‌شود که نتیجه آن افزایش فشار خون و

باشد. بنابراین، روش ارائه‌شده، مکمل مناسبی برای روش سه فازی است. چون ضخامت لایه انتشار بین دو حلال آلی بسیار کمتر از حلال آبی-آلی است، سرعت نفوذ و بازدهی استخراج با به‌کارگیری دو حلال آلی، در فیبر بیشتر است [۱۶ تا ۱۸]. در این پژوهش، برای استخراج و پیش‌تغلیظ ویتامین، فیبر توخالی به‌کاربرده شد. روش دو فاز و سه فاز با حلال‌های گوناگون آلی که شرایط این استخراج را دارند، به‌کاربرده شد. روش سه فاز و عامل غنی‌سازی بالاتری را نتیجه داد. شرایط بهینه در روش سه فاز بررسی شد و در شرایط بهینه به‌دست‌آمده استخراج و پیش‌تغلیظ این ویتامین از سیال‌های زیستی انجام و با روش‌های انجام‌شده مقایسه شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و استانداردها

برای تهیه محلول استاندارد، پودر خالص ویتامین D₃ با خلوص بیشتر از ۹۷ درصد از شرکت مرک آلمان تهیه شد. محلول مادر به غلظت ۵۰۰ µg/ml و حجم ۵۰ میلی‌لیتر، با حل کردن مقدار مناسب پودر ویتامین D₃ در اتانول، تهیه و در یخچال نگهداری و روزانه محلول‌های استاندارد از آن تهیه شد. استونیتریل و متانول با درجه خلوص دستگاه سوانگاری مایع با عملکرد بالا، ۱- دودکانول، ۱-آندکانول، ۱-اکتانول، آندکان، نرمال دودکان، نرمال پنتادکان، نرمال هگزادکان، نرمال هگزان، اتیل استات و تولوئن از شرکت مرک خریداری شد. فیبرهای پلی‌پروپیلن با قطر داخلی ۶۰۰ میکرومتر و قطر منافذ ۰/۲ میکرومتر ساخت آلمان به‌کارگرفته شد.

دستگاه‌ها و تجهیزات

برای بهینه‌سازی شرایط استخراج و تعیین عامل‌های تجزیه‌ای و اندازه‌گیری ویتامین، دستگاه سوانگاری مایع با عملکرد بالا استفاده شد. این دستگاه مجهز به شیر محل تزریق خودکار و لوله حلقه‌ای ۲۰ میکرولیتری و آشکارساز فرابنفش

از فاز جامد جاذب است که زمان‌بر بوده و برای دستیابی به پیش‌تغلیظ بالا، حلال شوینده باید تبخیر شود [۸ تا ۱۰]. کاربرد استخراج مایع-مایع و استفاده از حجم بالای حلال‌های آلی گران و آلاینده محیط‌زیست است [۱۱]. در سال ۱۹۹۹، روش میکرواستخراج با فیبرهای متخلخل توخالی (LPME^۱) ارائه شد [۱۲ و ۱۳]. این روش، به دوگروه دو فاز و سه فاز تقسیم می‌شود. در روش دو فاز حلال آلی به‌کاربرده‌شده در داخل فیبر و منافذ دیواره فیبر یکسان است. در روش سه فاز، حلال آلی با نیروهای موئینگی درون منافذ فیبر قرار می‌گیرد و لایه نازکی را درون دیواره فیبر تشکیل می‌دهد [۱۴]. فاز استخراجی آبی (در حد چند میکرولیتر) درون فیبر وارد می‌شود. وجود غشای آلی بین فازهای دهنده و گیرنده از مخلوط شدن فازها جلوگیری می‌کند، از طرفی فاز استخراجی به‌طورمستقیم در تماس با نمونه نیست. بنابراین، محلول نمونه می‌تواند در اثر هم‌زدن، همگن شود. در روش مذکور آنالیت از محلول آبی به داخل حلال آلی در دیواره فیبر استخراج و سپس، به محلول آبی داخل فیبر، استخراج برگشتی انجام می‌شود. آبی‌بودن فاز گیرنده موجب محدودیت در به‌کارگیری دستگاه برای اندازه‌گیری آنالیت می‌شود. برای رفع این محدودیت از نظر سازگاری با دستگاه‌های تجزیه‌ای و از طرف دیگر دستیابی به حد تشخیص‌های بهتر، روشی معرفی شده است که در آن می‌توان از دو حلال آلی امتزاج‌ناپذیر در روش سه فاز استفاده کرد [۱۵]. در این روش، یک حلال آلی (مانند نرمال دودکان) در منافذ دیواره فیبر قرار می‌گیرد و حلال آلی دیگر (مانند متانول یا استونیتریل) به‌عنوان فاز پذیرنده عمل و درون فیبر را پر می‌کند. حلال پرکننده غشاء، باید به گونه‌ای انتخاب شود که بتواند در منافذ فیبر باقی مانده و آنالیت به آن منتقل شود. از طرفی دو حلال به‌کار برده‌شده امتزاج‌ناپذیر و پایدار باشند و در زمان آزمایش تبخیر نشوند، افزون‌بران، سازگار با دستگاه تجزیه‌ای

¹. Hollow fiber liquid phase microextraction (LPME)

گرفت و میکروسرنگ به گیره بسته شد. سپس، همزن مغناطیسی روشن شد. پس از گذشت زمان استخراج، فاز گیرنده با میکروسرنگ به دستگاه سوانگاری با عملکرد بالا تزریق شد.

نتیجه‌ها و بحث

انتخاب حلال آلی برای غشاء و درون فیبر

حلال‌های آلی به‌کاربرده‌شده در غشاء و درون فیبر برای دستیابی به استخراج و پیش‌تغلیظ مناسب، بسیار مهم است. حلال آلی غشاء باید با آب امتزاج‌ناپذیر، دارای فراریت پایین و از نظر قطبیت، سازگار با فیبر باشد تا به‌آسانی در منافذ دیوار فیبر قرار گیرد. از طرفی گران‌روی بالایی نداشته باشد تا انتقال جرم از فاز آبی به آن صورت گیرد. حلال آلی درون فیبر نیز، باید مناسب برای سوانگاری مایع با عملکرد بالا و با فاز آلی داخل غشاء امتزاج‌ناپذیر باشد (روش سه‌فازی). برپایه این مطالب، انتخاب حلال آلی با دو روش دوفازی و سه‌فازی به صورت یک حلال آلی در غشاء و درون فیبر (روش دو فازی) و دو حلال آلی در غشاء و درون فیبر (روش سه‌فازی)، انجام شد. با به‌کارگیری حلال‌های آلی، استخراج انجام و عامل غنی‌سازی در هر آزمایش محاسبه شد (جدول ۱). عددهای به‌دست‌آمده نشان داد که روش سه‌فازی عامل غنی‌سازی ۱ بالاتری را نتیجه می‌دهد. حلال‌های آلی به‌کاربرده‌شده در روش دو فازی، عامل غنی‌سازی پایین‌تری را نتیجه داد و برای دستگاه سوانگاری نیز مناسب نبود و مشکلاتی را برای ستون دستگاه پیش آورد. بنابراین، روش سه‌فازی برای استخراج و پیش‌تغلیظ در نظر گرفته شد.

مرئی (تنظیم‌شده در طول موج ۲۶۴ نانومتر) و یک پمپ رفت‌وبرگشتی به همراه ستون C₁₈ به طول ۱۵ سانتی‌متر و قطر ۴/۶ میلی‌متر با اندازه ذره‌های ۵ میکرومتر بود. پیش‌ستون C₁₈ نیز برای محافظت از ستون به‌کارگرفته شد. برای معلق نگه‌داشتن فیبر داخل محلول و تزریق محلول داخل فیبر، سرنگ هامیلتون ۲۵ میکرولیتری با سوزن سر تخت به قطر ۸۰۰ میکرومتر ساخت کمپانی هامیلتون آمریکا (مدل NR ۷۰۲) و سرنگ پزشکی به‌کارگرفته شد. برای برداشتن محلول‌ها، پیپت‌های ۲، ۵ و ۱۰ میلی‌لیتری و نمونه‌بردارهایی با حجم متغیر ۱۰ تا ۱۰۰ و ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرولیتری با سر پلاستیکی قابل تعویض یک‌بار مصرف به‌کاربرده شد. از متانول با سرعت شویش ۱ میلی‌لیتر در دقیقه به‌عنوان فاز متحرک استفاده شد. برای هم‌زدن محلول نمونه طی استخراج، دستگاه همزن مغناطیسی به‌کاربرده شد.

مراحل روش میکرواستخراج

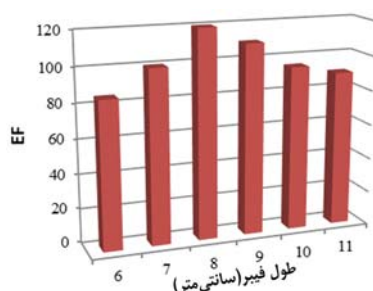
برای انجام استخراج، ظروفی با حجم ۱۵ میلی‌لیتر به‌کاربرده شد. همچنین، سرنگ سرتخت با حجم ۲۵ میکرولیتر، یک سوزن سرنگ پزشکی معمولی برای نگهداری فیبر طی استخراج به‌کار برده شد [۱۵]. ابتدا فیبر پلی‌پروپیلن به ابعاد ۸ سانتی‌متر بریده شد. آلودگی‌های احتمالی فیبر با قراردادن درون استون و انجام فراصوت به مدت ۲ دقیقه برطرف شد. سپس زمان داده شد، تا استون از سطح فیبر تبخیر شود. آهن‌ربای پوشش‌داده‌شده با ابعاد ۱۰ × ۲ درون ظرف استخراج با حجم ۱۵ میلی‌لیتر قرار داده شد و حجم لازم از محلول نمونه به ظرف استخراج منتقل و ظرف نمونه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. ۲۵ میکرولیتر از فاز گیرنده، درون سرنگ هامیلتون کشیده شد. سر سرنگ هامیلتون و سوزن یک سرنگ پزشکی از داخل دیواره سیلیکونی رد و فیبر به سوزن میکروسرنگ متصل و انتهای دیگر فیبر نیز به سوزن پزشکی متصل شد. فیبر به مدت چند ثانیه در محلول نرمال دودکان قرار داده شد تا منافذش با حلال آلی پر شود. پس‌از آن، فاز گیرنده به درون فیبر تزریق شد. این فیبر به شکل نیم‌دایره داخل محلول نمونه قرار

¹. Enrichment factor (EF)

جدول ۱ حلال های آلی به کار برده شده در فیبر و تاثیر آن بر عامل غنی سازی

روش سه فاز		روش دو فاز	
EF	حلال آلی در درون فیبر	حلال آلی در غشاء و درون فیبر	EF
۸۸	استونیتریل	آندکان	۱۵
۷۵	متانول	آندکان	۳۸
۱۰۵	استونیتریل	دودکان	۶۲
۹۸	متانول	دودکان	۹
۴۸	استونیتریل	پنتادکان	۲
۴۰	متانول	پنتادکان	
۳۱	استونیتریل	هگزادکان	
۲۸	متانول	هگزادکان	

طرف دیگر، مقدار جرم انتقال یافته به فاز گیرنده، مهم تر از غلظت آنالیت در فاز گیرنده است. افزون بر آن، تبخیر فاز گیرنده و انحلال آن هم باید در نظر گرفته شود. بنابراین، باید فاز گیرنده به اندازه ای بزرگ باشد که انتقال جرم را ممکن و اثر تبخیر و انحلال را پوشش دهد. در این پژوهش، اثر طول فیبر در گستره ۶ تا ۱۱ سانتی متر بر عامل غنی سازی، بررسی شد. نتیجه های آزمایش در شکل ۱ ترسیم شده است.



شکل ۱ اثر طول فیبر بر عامل غنی سازی محلول ویتامین

بر پایه این شکل، برای عامل غنی سازی در گستره طول فیبر آزمایش شده، طول فیبر ۸ سانتی متر بالاترین عدد عامل غنی سازی را نتیجه داد.

بررسی اثر سرعت هم زدن محلول نمونه

در روش های استخراجی با فیبر، هم زدن محلول نمونه منجر به کاهش در ضخامت لایه نرست [۱۹] و تماس پیوسته محلول تازه نمونه با سطح استخراجی، موجب انتقال سریع تر آنالیت از فاز آبی به فاز آلی می شود. از طرف دیگر، افزایش سرعت هم زدن، موجب تشکیل حباب در سطح فیبر می شود که تکرار پذیری را کاهش می دهد [۲۰]. در این پژوهش، برای به دست آوردن سرعت بهینه، آزمایش هایی در گستره ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. با توجه به زمان طولانی استخراج، ۳ استخراج با شرایط یکسان، هم زمان انجام شد.

حلال های آلی که در روش سه فاز بررسی شدند، نتیجه های زیر را دادند:

آندکان، پنتادکان و هگزادکان به خوبی در دیواره فیبر قرار گرفتند و با متانول و استونیتریل امتزاج ناپذیر بودند و در طول زمان استخراج از دیواره فیبر نشت نکردند، ولی به علت گرانروی بالا، انتقال آنالیت از فاز آبی به خوبی انجام نشد. بنابراین، عامل غنی سازی بالایی از آن ها به دست نیامد. با توجه به نتیجه ها، نرمال دودکان به عنوان حلال آلی برای غشای فیبر انتخاب شد. در ادامه دو حلال استونیتریل و متانول به عنوان فاز گیرنده بررسی شدند. هردو حلال، حلالیت بسیار کمی در دودکان داشتند و در طول مدت زمان استخراج به خوبی درون فیبر باقی ماندند. استونیتریل عامل غنی سازی بالاتری را نتیجه داد، پس از استونیتریل به عنوان فاز گیرنده استفاده شد.

بررسی اثر طول فیبر

طول در نظر گرفته شده فیبر، با مقدار حجم فاز گیرنده متناسب بود. در روش میکرواستخراجی، حجم فاز گیرنده کمتر موجب افزایش غلظت مقدار آنالیت جمع آوری شده در فاز گیرنده می شود و عامل غنی سازی بالاتری به دست می آید [۱۸]. از

^۱. Revolutions per minute (rpm)



شکل ۳ اثر زمان استخراج بر عامل غنی‌سازی محلول ویتامین

بررسی اثر افزایش نمک

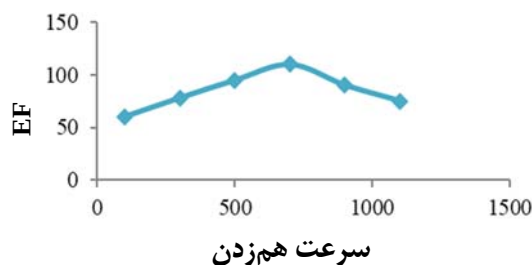
در روش‌های میکرواستخراج با فیبر، بسته به طبیعت آنالیت، با افزایش نمک، عامل غنی‌سازی افزایش یا کاهش می‌یابد [۲۲]. در پاره‌ای از گزارش‌ها افزایش نمک، نتیجه مثبت [۲۳ تا ۲۵] و در پاره‌ای گزارش‌ها افزایش نمک نتیجه منفی داشته است [۲۶ و ۲۷]. افزایش نمک موجب افزایش ضخامت لایه انتشار بین محلول نمونه و لایه آلی جداره فیبر می‌شود و بدین ترتیب سرعت انتقال جرم پایین می‌آید. از طرف دیگر، با افزایش نمک، حل شدن آنالیت در فاز آبی کاهش، و حل شدن آنالیت در فاز آلی افزایش می‌یابد. در این پژوهش، محلول نمونه بدون نمک و افزایش نمک تا غلظت ۲/۵ مولار بررسی شد، نتیجه‌ها در شکل ۴ آمده است.



شکل ۴ اثر غلظت سدیم کلرید بر عامل غنی‌سازی محلول ویتامین

برپایه شکل ۴، افزایش نمک تا غلظت ۱/۵ مولار، به دلیل کاهش حلالیت آنالیت در فاز آبی، موجب افزایش عامل غنی‌سازی شد. با افزایش بیشتر غلظت نمک، گرانروی محلول افزایش و انتقال آنالیت کاهش یافت که موجب کاهش عامل

تغییرهای سرعت هم‌زدن بر عامل غنی‌سازی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ اثر سرعت هم‌زدن محلول بر عامل غنی‌سازی محلول ویتامین

با توجه به نتیجه‌ها، سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه عامل غنی‌سازی بالاتری را نتیجه داد.

بررسی اثر زمان استخراج

روش‌های میکرواستخراج، زمانی را برای رسیدن به تعادل نیاز دارد. در روش سه فاز دوسری تعادل وجود دارد. تعادل اول، زمان لازم برای استخراج بین محلول آبی و غشاء آلی و تعادل دوم، زمان لازم برای استخراج برگشتی است. به علت ازدست‌رفتن حلال آلی داخل فیبر بر اثر تبخیر و حل شدن در محلول آبی در زمان‌های طولانی، بازدهی استخراج کاهش می‌یابد [۲۱]. بنابراین، در این پژوهش، زمان مناسب برای رسیدن به تعادل و از طرف دیگر ازدست‌دادن حلال آلی بررسی شد. زمان استخراج در گستره ۱۰ تا ۴۰ دقیقه با سرعت چرخش ۷۰۰ دور بر دقیقه و طول فیبر ۸ سانتی‌متر آزمایش شد. نتیجه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. مطابق شکل، با افزایش زمان تا ۳۵ دقیقه، عامل غنی‌سازی افزایش یافت. پس از ۳۵ دقیقه، کاهش در آن مشاهده شد. با توجه به نتیجه‌ها، زمان ۳۵ دقیقه، برای آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.

غنی‌سازی شد. در آزمایش‌های بعدی، محلول نمک با غلظت ۱/۵ مولار به کار برده شد.

بررسی اثر حجم محلول نمونه

بررسی اثر حجم محلول نمونه در گستره ۷ تا ۱۱ میلی‌لیتر با سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه، ۳۵ دقیقه زمان استخراج و محلول ۱/۵ مولار سدیم کلرید انجام شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۵ نشان داده شده است. برپایه این شکل، عامل غنی‌سازی با افزایش حجم، تا ۸ میلی‌لیتر افزایش داشت، ولی پس از آن، افزایش چندانی مشاهده نشد. زیرا با افزایش حجم محلول نمونه و سرعت هم‌زدن ثابت، همرفت نمی‌تواند موجب انتقال بیشتر آنالیت شود. از طرف دیگر، برپایه قوانین میکرواستخراج مایع، با افزایش حجم نمونه، بازدهی استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین، در آزمایش‌های بعدی، حجم محلول نمونه، ۸ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد.

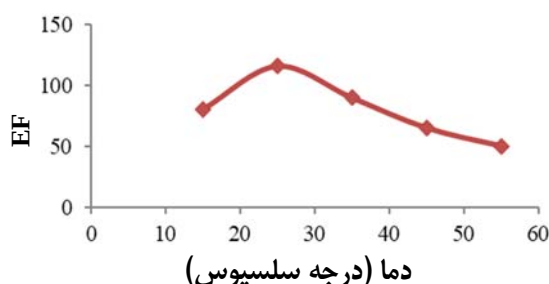


شکل ۵ اثر حجم نمونه بر عامل غنی‌سازی محلول ویتامین

بررسی اثر دما

دما، عامل موثری بر سینتیک و ترمودینامیک استخراج است. دمای بالا، زمان لازم برای رسیدن به تعادل را با افزایش نفوذ آنالیت به فاز پذیرنده افزایش می‌دهد. از طرف دیگر، دما می‌تواند موجب تغییر ضریب توزیع آنالیت بین فاز دهنده و فاز گیرنده آلی باشد. پس بر روی بازدهی استخراج، تاثیر خواهد

گذاشت [۲۸]. از طرف دیگر، با افزایش دمای محلول نمونه، به‌علت افزایش حلالیت حلال آلی در فاز آبی، حجم حلال آلی در طول زمان استخراج، کاهش یافته و یا در اثر گرم‌شدن، تبخیر حلال آلی صورت می‌گیرد که نتیجه آن، کاهش بازدهی استخراج است [۲۹]. در این پژوهش، دمای محلول نمونه در گستره ۱۵ تا ۵۵ درجه سلسیوس بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۶ نشان داده شده است. برپایه نتیجه‌های نشان‌داده‌شده در شکل ۶، دمای اتاق، مناسب‌ترین دما برای آزمایش است.



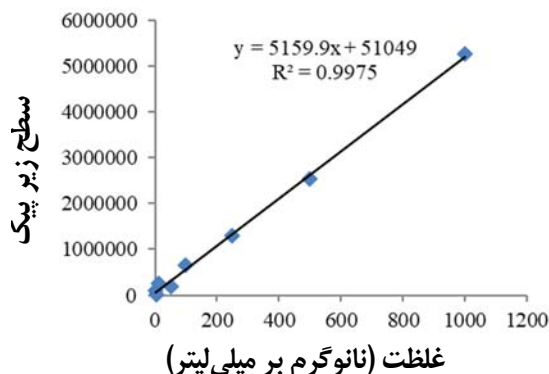
شکل ۶ اثر دمای آزمایش بر عامل غنی‌سازی محلول ویتامین

جدول ۲، شرایط بهینه به‌دست‌آمده برای استخراج ویتامین را نشان می‌دهد.

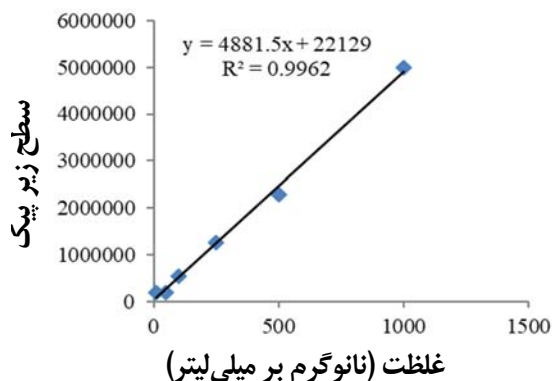
جدول ۲ شرایط بهینه به‌دست‌آمده در دمای اتاق برای استخراج ویتامین

دودکان	حلال آلی غشاء فیبر
استونیتریل	حلال آلی درون فیبر
۸ میلی لیتر	حجم محلول نمونه
۱/۵ مولار	غلظت محلول کلرید سدیم
۳۵ دقیقه	زمان استخراج
۷۰۰ دور بر دقیقه	سرعت هم زدن محلول
۸ سانتی متر	طول فیبر

در این معادله‌ها، C_i و C_a ، به ترتیب غلظت گونه در فاز استخراج شده و غلظت گونه در فاز آبی است. همچنین، V_i و V_a به ترتیب حجم فاز استخراجی و حجم فاز آبی و ER ، درصد بازده استخراج است. در این مطالعه، افزون بر منحنی واسنجی در آب خالص، برای بررسی اثر زمینه، اندازه گیری‌ها در ادرار و پلاسما نیز انجام شد. ده محلول استاندارد در گستره غلظتی ۳ تا ۱۰۰۰ نانو گرم بر میلی لیتر تهیه شد. سپس، استخراج تحت شرایط بهینه از محلول‌های استاندارد تهیه شده، سه مرتبه انجام و سطح زیر پیک به دست آمده بر حسب غلظت اولیه گونه در فاز دهنده، رسم شد (شکل‌های ۸ تا ۱۰).



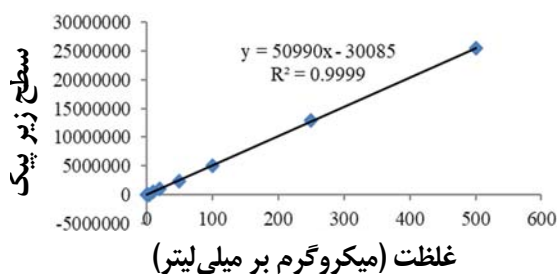
شکل ۸ منحنی واسنجی در پلاسما برای محلول ویتامین



شکل ۹ منحنی واسنجی در ادرار برای محلول ویتامین

منحنی واسنجی

برای ارزیابی روش پیشنهادی و اندازه‌گیری عامل غنی‌سازی، نیاز به منحنی واسنجی بود. بدین منظور محلول‌های استاندارد ویتامین با غلظت‌های ۰/۵ تا ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر تهیه شد. سپس، مقدار ۲۰ میکرولیتر از استانداردهای ساخته شده به دستگاه سوانگاری تزریق و سطح زیر پیک بر حسب غلظت رسم شد. نمودار به دست آمده در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷ منحنی واسنجی تزریق مستقیم ویتامین

استخراج و پیش تغلیظ تحت شرایط بهینه به دست آمده از محلول ۱۰۰ ng/ml از ویتامین انجام شد و سطح زیر پیک به دست آمده، در منحنی واسنجی قرار داده شد و عامل غنی‌سازی از نسبت غلظت آنالیت در فاز پذیرنده به غلظت اولیه به دست آمد (معادله ۱).

$$EF = C_a/C_i \quad (1)$$

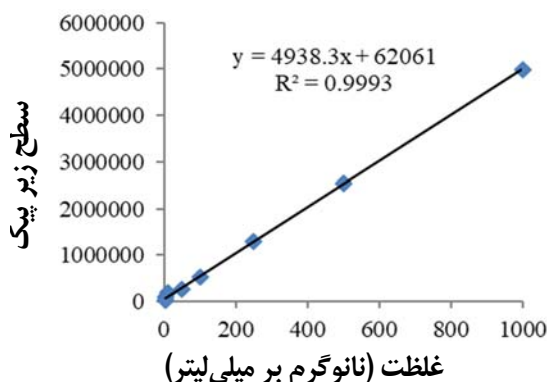
درصد بازیابی استخراج ۱، از معادله ۲ به دست آمد.

$$ER \% = ((C_a \times V_a)/(C_i \times V_i)) \times 100 \quad (2)$$

جدول ۳ آورده شده‌اند. حد تشخیص برپایه نشانک به نوفه برابر ۳، به‌دست آمده است.

تکرارپذیری و تکثیرپذیری

مقدار تکرارپذیری و تکثیرپذیری سامانه، با اندازه‌گیری انحراف معیار نسبی به‌دست آمد. مقدارهای به‌دست آمده از مقدار انحراف استاندارد نسبی در یک روز کاری (با ۶ اندازه‌گیری پی‌درپی در شرایط بهینه با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر) و انحراف استاندارد نسبی در چند روز کاری پی‌درپی، با ۶ اندازه‌گیری در ۶ روز پی‌درپی در شرایط بهینه با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، در جدول ۳ ارائه شده است.



شکل ۱۰ منحنی واسنجی در آب برای محلول ویتامین

با محاسبه‌های انجام‌شده، گستره خطی منحنی واسنجی، حد تشخیص، ضریب تعیین (R^2)، عامل غنی‌سازی و بازدهی استخراج برای هر یک از محیط‌های موردآزمایش به‌دست آمد. ارقام شایستگی برای روش پیشنهادشده در

جدول ۳ ارقام شایستگی روش پیشنهادشده در آب، پلاسما و ادرار

ER %	EF	RSD***		LOD**	DLR*	R^2	معادله	نمونه
		بین چند روز	در یک روز					
۴۱	۱۳۰	۶٫۱	۵٫۶	۰٫۹	۳-۱۰۰۰	۰٫۹۹۹	$Y = 4938.3 X + 62061$	آب
۳۹	۱۲۴	۶٫۲	۵٫۸	۱٫۰	۱۰-۱۰۰۰	۰٫۹۹۷	$Y = 5159 X + 51049$	پلاسما
۳۸	۱۲۱	۶٫۵	۶٫۱	۱٫۱	۱۰-۱۰۰۰	۰٫۹۹۲	$Y = 4580 X + 11650$	ادرار

* Dynamic linear range (DLR)

** Limit of detection (LOD)

*** Releative standard deviation (RSD)

میلی‌لیتر از نمونه پلاسما در یک ظرف ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و ۴ میلی‌لیتر استونیتریل به آن افزوده شد. سپس، به‌مدت ۸ دقیقه با دستگاه مخلوط‌کن گردابی تکان داده شد. مخلوط به‌دست‌آمده به‌مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه گریزان با سرعت ۳۵۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. پس‌از آن، پروتئین در ظرف دستگاه ته‌نشین و محلول روی آن، جمع‌آوری و به ظرف دیگری منتقل و با آب به نسبت ۱:۳ رقیق شد. نمونه ادرار هم به نسبت ۱:۱ با آب رقیق شد. غشاء فیبر در یک مخلوط پیچیده مانند صافی عمل

تجزیه نمونه‌های واقعی

برای راستی آزمایی روش پیشنهادشده، استخراج ویتامین از سیال‌های زیستی مانند پلاسما و ادرار انجام شد. نمونه ادرار از فرد سالم جمع‌آوری و نمونه پلاسما از بیمارستان طالقانی تهران از فرد سالم و بزرگسال تهیه و در دمای ۲۰- درجه سلسیوس نگه‌داری شد. برای بررسی اثر زمینه بر استخراج ویتامین، به روش میکرواستخراج مایع-مایع با فیبر توخالی، باید ابتدا نمونه پلاسما پروتئین زدایی می‌شد [۳۰]. برای این کار، ۱۰

قطره آلی منجمد شناور و استخراج با فاز جامد را نشان می‌دهد. در همه روش‌های یادشده، دستگاه سوانگاری مایع با عملکرد بالا به کارگرفته شد. روش ارائه‌شده در مقایسه با روش‌های گزارش‌شده، گستره خطی گسترده‌تر، حد تشخیص مطلوب و عامل غنی‌سازی بالاتری دارد. افزون‌برآن، در مقایسه با روش‌های استخراج مایع-مایع و استخراج فاز جامد، حلال آلی کمتری استفاده شده است.

جدول ۴ اندازه‌گیری ویتامین در سیال‌های زیستی

نمونه	C _{added} (µg/l)	C _{found} (µg/l)	RSD%		RR* (%)
			در یک روز	بین چند روز	
ادرار	---	---	---	---	---
	۲۰	۱۸٫۷ ± ۰٫۶	۵٫۳	۶٫۲	۹۳٫۵
	۵۰	۴۸٫۲ ± ۰٫۸	۵٫۸	۷٫۱	۹۶٫۲
پلاسما	---	---	---	---	---
	۲۰	۱۸٫۷ ± ۰٫۵	۷٫۸	۸٫۳	۹۳٫۵
	۵۰	۴۷٫۸ ± ۰٫۴	۷٫۵	۸٫۴	۹۷٫۶

* Relative recovery (RR)

می‌کند و ملکول‌های بزرگ نمی‌توانند از آن عبور کنند. سیال‌های زیستی مانند پلاسما و ادرار شامل اسیدها، بازها و ترکیب‌های دیگر آلی هستند [۳۱]. در ابتدا بدون افزودن ویتامین، استخراج از نمونه‌ها در شرایط بهینه انجام شد. هیچ‌کدام از نمونه‌ها، علامت چشمگیری نشان ندادند. در مرحله بعد، دو غلظت متفاوت از ویتامین (۲۰ و ۵۰ میکروگرم برلیتر) به نمونه‌های پلاسما و ادرار افزوده شد و استخراج در شرایط بهینه انجام گرفت. این آزمایش‌ها شش مرتبه تکرار و نتیجه‌ها با حدود ۹۵ درصد اطمینان گزارش و بازده نسبی محاسبه شد. نتیجه‌ها در جدول ۴ ارائه شده‌اند.

برای بررسی دقت روش پیشنهادشده، تکرارپذیری (در یک روز کاری) و تکثیرپذیری (در چند روز کاری) در غلظت‌های متفاوت افزوده‌شده از آنالیت، بررسی شدند. آزمایش‌ها شش مرتبه تکرار و انحراف معیار نسبی تعیین شد (جدول ۴).

مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های گزارش‌شده

جدول ۵، مقایسه‌ای را بین ارقام شایستگی روش پیشنهادی با روش‌های استخراج مایع-مایع، میکرواستخراج

جدول ۵ مقایسه روش‌های انجام‌شده با روش پیشنهادشده

روش تجزیه‌ای	LOD	DLR	RSD%	EF	R ²	مرجع
استخراج مایع-مایع	۱٫۰	۱٫۰-۱۰۰	۹٫۲	---	۰٫۹۹۸۰	۳۲
میکرواستخراج قطره آلی منجمد شناور	۱٫۰	۵-۴۰۰	۱۰٫۷	۳۳	۰٫۹۹۸۴	۳۳
استخراج با فاز جامد	۰٫۰۵	۰٫۱۶-۱٫۳۰	۲٫۳	---	۰٫۹۹۹۸	۳۴
استخراج با فیبر توخالی	۰٫۹	۳-۱۰۰۰	۸٫۰	۱۳۰	۰٫۹۹۹۰	پژوهش حاضر

روش نسبت به روش‌های دیگر، دارای مزیت‌های زیر است.

- به‌دلیل استفاده از فاز گیرنده آلی استونیتریل، این روش سازگار با دستگاه سوانگاری مایع با عملکرد بالا است.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، برای نخستین بار مفهوم جدیدی از روش سه فاز فیبر توخالی و استفاده از دو حلال آلی امتزاج‌ناپذیر برای اندازه‌گیری ویتامین D₃ ارائه شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش، نشان داد که این

- روش ارائه‌شده روشی حساس، دقیق، ساده، ارزان و با مصرف کم حلال آلی است و کاربرد آن برای استخراج از نمونه‌های پیچیده زیستی بسیار مناسب است.
- شرایط سوانگاری به‌گونه‌ای است که هیچ‌گونه تداخلی با پیک آنالیت ایجاد نمی‌شود.
- به خاطر سادگی و قیمت ارزان این روش، فیبر توخالی پس از هر استخراج دور انداخته می‌شود که این کار موجب اجتناب از اثر حافظه می‌شود.

مراجع

- [1] Song Y, Slominski R, Qayyum S, Kang K, Janjetovic Z, Raman C. Improvement of copper FAAS determination conditions via preconcentration procedure with the use of salicylaldehyde complex trapped in polymer matrix. *Talanta*. 2012;96:82-88. doi: **10.1016/j.talanta.2012.02.005**
- [2] Campos Gomes F, Faria Santos I, Makino Stephani C, Ramires M. Vitamin D₃ supplementation may attenuate morphological and molecular abnormalities of the olfactory bulb in a mouse model of Down syndrome. *Tissue and Cell*. 2022;78;101898. doi: **org/10.1016/j.tice.2022.101898**
- [3] Xu H, Liao Y, Yao J. Development of a novel ultrasound-assisted headspace liquid-phase microextraction and its application to the analysis of chlorophenols in real aqueous samples. *Journal of Chromatography A*. 2007;1167(1):1-8. doi: **org/10.1016/j.chroma.2007.08.022**
- [4] Bilodeau L, Dufresne G, Deeks J, Clément G, Bertrand J, Turcotte S. Determination of vitamin D₃ and 25-hydroxyvitamin D₃ in foodstuffs by HPLC UV-DAD and LC-MS/MS. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2011;24(3):441-448. doi: **org/10.1016/j.jfca.2010.08.002**
- [5] Hymøller L, Krogh Jensen S. Vitamin D analysis in plasma by high performance liquid chromatography (HPLC) with C₃₀ reversed phase column and UV detection – Easy and acetonitrile-free. *Journal of Chromatography A*. 2011;1218(14):1835-1841. doi: **org/10.1016/j.chroma.2011.02.004**
- [6] Iwase H. Determination of vitamin D₂ in emulsified nutritional supplements by solid-phase extraction and column-switching high-performance liquid chromatography with UV detection. *Journal of Chromatography A*. 2000;881(1-2):189-196. doi: **org/10.1016/S0021-9673(00)00198-9**
- [7] Qian H, Sheng M. Simultaneous determination of fat-soluble vitamins A, D and E and pro-vitamin D₂ in animal feeds by one-step extraction and high-performance liquid chromatography analysis. *Journal of Chromatography A*. 1988;526(6):127-133. doi: **10.1016/s0021-9673(98)00733-x**
- [8] Luque-García JL, Luque de Castro MD. Extraction of fat-soluble vitamins. *Journal of Chromatography A*. 2001;935(1-2):3-11. doi: **org/10.1016/S0021-9673(01)01118-9**
- [9] Tapadia K, Shrivastava K, Bachan Upadhyay L. GC-MS Coupled with hollow-fiber drop-to-drop solvent microextraction for determination of antidepressants drugs in human blood sample. *Chromatographia*. 2011;74:437-442. doi: **org/10.1007/s10337-011-2096-1**
- [10] van Hoof HJC, Swinkels LMJW, van Stevenhagen JJ. Advantages of paper chromatography as a preparative step in the assay of 1,25-dihydroxyvitamin D. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 1993; 621(1):33-39. doi: **org/10.1016/0378-4347(93)80073-D**
- [11] V. Justová, Z. Wildtová, V. Pacovský. Determination of 1,25-dihydroxyvitamin D₃ in plasma using thin-layer chromatography and modified competitive protein binding assay. *Journal of*

- Chromatography A. 1984;290:107-112. doi: **org/10.1016/S0021-9673(01)93565-4**
- [12] Si Ho T, Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen K. Recovery, enrichment and selectivity in liquid-phase microextraction: Comparison with conventional liquid-liquid extraction. *Journal of Chromatography A*. 2002;963(1-2):3-17. doi: **org/10.1016/S0021-9673(02)00215-7**
- [13] Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen K. Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. *Analytical Chemistry*. 1999;71(14):2650-2656. doi: **org/10.1021/ac990055n**
- [14] Pedersen-Bjergaard S, Rasmussen K. Bioanalysis of drugs by liquid-phase microextraction coupled to separation techniques. *Journal of Chromatography B*. 2005;817(1):3-12. doi: **org/10.1016/j.jchromb.2004.08.034**
- [15] Ghambarian M, Yamini Y, Esrafil A, Yazdanfar N. A new concept of hollow fiber liquid-liquid-liquid microextraction compatible with gas chromatography based on two immiscible organic solvents. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217(36):5652-5658. doi: **org/10.1016/j.chroma.2010.07.013**
- [16] Ali Khan W, Arain M, Yamini Y, Shah N. hollow fiber-based liquid phase microextraction followed by analytical instrumental techniques for quantitative analysis of heavy metal ions and pharmaceuticals. *Journal of Pharmaceutical Analysis*. 2020;10:109-122. doi: **org/10.1016/j.jpha.2019.12.003**
- [17] Khafi M, Javadi A, Afshar Mogaddam M. Combination of three-phase extraction with deep eutectic solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for the extraction of some antibiotics from egg samples prior to HPLC-DAD. *Microchemical Journal*. 2023; 190: 108652. doi: **org/10.1016/j.microc.2023.108652**
- [18] Darvishnejad F, Raoof J, Ghani M, Ojani R. Keggin type phosphotungstic acid intercalated copper-chromium-layered double hydroxide reinforced porous hollow fiber as a sorbent for hollow fiber solid phase microextraction of selected chlorophenols besides their quantification via high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2023;1697:463993. doi: **org/10.1016/j.chroma.2023.463993**
- [19] Yang S, Wu C, Ji D, Xi Z, Chen K. Preparation and characterization of fiber braided tube reinforced polyethylene hollow fiber membranes via thermally induced phase separation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023;11(9):109375. doi: **org/10.1016/j.jece.2023.109375**
- [20] Tahmasebi E, Yamini Y, Saleh A. Extraction of trace amounts of pioglitazone as an anti-diabetic drug with hollow fiber liquid phase microextraction and determination by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection in biological fluids. *Journal of Chromatography B*. 2009;877(20-21):1923-1929. doi: **org/10.1016/j.jchromb.2009.05.033**
- [21] Esrafil A, Baharfar M, Tajik M, Yamini Y. Two-phase hollow fiber liquid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018;108:314-322. doi: **org/10.1016/j.trac.2018.09.015**
- [22] Jeannot M, Cantwell F. Mass Transfer Characteristics of Solvent Extraction into a Single Drop at the Tip of a Syringe Needle. *Analytical Chemistry*. 1997;69(2):235-239. doi: **org/10.1021/ac960814r**
- [23] Tao Y, Liu J, Hu X, Li H, Wang Th. Hollow fiber supported ionic liquid membrane microextraction for determination of sulfonamides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2009;1216(35):6259-6266. doi: **org/10.1016/j.chroma.2009.06.025**
- [24] Es'haghi Z, Kalateh Khooni M, Heidari T. Determination of brilliant green from fish

- pond water using carbon nanotube assisted pseudo-stir bar solid/liquid microextraction combined with UV-vis spectroscopy-diode array detection. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011;79(3):603-607. doi: [org/10.1016/j.saa.2011.03.042](https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.042)
- [25] Esrafil A, Yamini Y, Ghambarian M, Shariati SH, Moradi M. Measurement of fluoroquinolone antibiotics from human plasma using hollow fiber liquid phase microextraction based on carrier mediated transport. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2012;35(3):343-354. doi: [org/10.1080/10826076.2011.601488](https://doi.org/10.1080/10826076.2011.601488)
- [26] Esrafil A, Yamini Y, Shariati SH. Hollow fiber-based liquid phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for extraction and determination of some antidepressant drugs in biological fluids. *Analytica Chimica Acta*. 2007;604(2):127-133. doi: [org/10.1016/j.aca.2007.10.012](https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.10.012)
- [27] Sarafray-Yazdi A, Amiri A.H, Es'haghi Z. BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography-flame ionization detector. *Chemosphere*. 2008;71(4):671-676. doi: [org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.073](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.073)
- [28] Es'haghi Z, Azmoodeh R. Hollow fiber supported liquid membrane microextraction of Cu^{2+} followed by flame atomic absorption spectroscopy determination. *Arabian Journal of Chemistry*. 2010;3(1):21-26. doi: [org/10.1016/j.arabjc.2009.12.004](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2009.12.004)
- [29] Siang G.H, Makahleh A, Saad B. Hollow fiber liquid-phase microextraction coupled with gas chromatography-flame ionization detection for the profiling of fatty acids in vegetable oils. *Journal of Chromatography A*. 2010;12174(52):8073-8078. doi: [org/10.1016/j.chroma.2010.10.052](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.052)
- [30] Perez-Serradilla JA, Priego-Capote F. Simultaneous ultrasound-assisted emulsification-extraction of polar and nonpolar compounds from solid plant samples. *Analytical Chemistry*. 2007; 79(17):6767-6774. doi: [org/10.1021/ac0708801](https://doi.org/10.1021/ac0708801)
- [31] Luque de Castro MD, Priego-Capote F. Ultrasound-assisted preparation of liquid samples. *Talanta*. 2007;72(2): 321-334. doi: [org/10.1016/j.talanta.2006.11.013](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.11.013)
- [32] Quesada JM, Mata-Granados JM, Luque de Castro MD. Automated method for the determination of fat-soluble vitamins in serum. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*. 2004;89-90:473-477. doi: [org/10.1016/j.jsbmb.2004.03.056](https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2004.03.056)
- [33] Sobhi HR, Yamini Y, Esrafil A, Baghdad Abadi R. Suitable conditions for liquid-phase microextraction using solidification of a floating drop for extraction of fat-soluble vitamins established using an orthogonal array experimental design. *Journal of Chromatography A*. 2008;1196-1197:28-32. doi: [org/10.1016/j.chroma.2008.05.005](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.005)
- [34] Moreno P, Salvadó V. Determination of eight water- and fat-soluble vitamins in multi-vitamin pharmaceutical formulations by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2000;870(1-2):207-215. doi: [org/10.1016/S0021-9673\(99\)01021-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01021-3)

بهینه‌سازی فرایند استخراج با حلال فلزهای روی، مس و نیکل از محلول حلال‌شویی اسیدی به‌همراه بررسی ترمودینامیکی و مرحله‌های فرایند

سمیه کلبادی‌نژاد^۱ و احد قائمی^{۲*}

۱. پسا دکترا دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۲. استاد تمام دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۳ بازنگری: آذر ۱۴۰۳ پذیرش: آذر ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1191845>

چکیده

در این پژوهش، بهینه‌سازی فرایند استخراج با حلال برای استخراج فلزهای روی، مس و نیکل از محلول حلال‌شویی اسیدی کیک صافی سرد، انجام شد. سه مرحله برای استخراج انتخابی فلزها از محلول حلال‌شویی اسیدی در نظر گرفته شد. در مرحله اول فرایند استخراج با حلال، ۹۳/۶۷ درصد روی از محلول حلال‌شویی با pH برابر با ۴ به کمک حلال دپا ۲۰ درصد در نفت سفید، استخراج شد. در مرحله دوم فرایند استخراج، ۱۰۰ درصد مس از محلول رافینیت مرحله اول با pH برابر با ۲/۳ و با حلال ۱۰ درصد مکسترال ۵۶۴۰ چ در نفت سفید، استخراج شد. در مرحله سوم فرایند استخراج، ۸۸/۶۱ درصد نیکل از محلول رافینیت مرحله دوم با pH برابر با ۷ با حلال ۲۰ درصد دپا در نفت سفید، استخراج شد. دور همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای محیط برای همه آزمایش‌های فرایند استخراج با حلال، ثابت در نظر گرفته شد. مقدار فلزها در دو محلول رافینیت و استخراج به کمک جذب اتمی تعیین شد. هر سه مرحله فرایند استخراج به صورت گرماگیر و خودبه‌خودی انجام شد.

واژه‌های کلیدی: استخراج با حلال، فلزهای سنگین، دپا، مکسترال ۵۶۴۰، مدلسازی ترمودینامیکی، تعیین مرحله‌های فرایند.

مقدمه

نیکل، مس و روی از عنصرهای راهبردی برای صنایع هستند [۱]. دستیابی به روشی ارزان و ساده برای استخراج فلزها بسیار با اهمیت است [۲]. ابتدا فلز/ فلزهای منتخب با حلال شویی^۱ جدا [۳] و سپس با استخراج انتخابی، خالص‌سازی فلزها انجام می‌شود [۴]. ته‌نشینی و برجذب نیز برای خالص‌سازی به کار گرفته می‌شوند [۵]. برخلاف روش استخراج، در جداسازی شیمیایی امکان ایجاد فراورده‌های جانبی نامناسب وجود دارد [۶]. انتخاب حلال در استخراج، بایستی از دید فنی و اقتصادی مورد توجه قرار گیرد [۷]. برای مثال، در صورت استفاده از سیال آبربحرانی، میکرواستخراج فاز جامد/ مایع، فرایندی هزینه‌بر است [۸].

استخراج شامل توزیع نمک‌ها بین دو فاز مایع غیرقابل اختلاط و در تماس با یکدیگر می‌شود [۹]. مهم‌ترین ویژگی‌های حلال انتخاب‌پذیری و ظرفیت بالای حلال، ضریب توزیع، ضریب غلظت یک جزء در هر دو فاز مایع، گران‌روی کم و حلالیت کم فازها [۱۰] است. تفاوت زیاد چگالی و فشار بخار بین جزء هدف و رافینیت نیز باید در نظر گرفته شود [۱۱ و ۱۲]. همچنین، حلال باید غیرسمی، غیرخورنده و غیرقابل اشتعال باشد [۱۳]. برای مطالعه اثر عامل‌ها و هم‌افزایی آن‌ها بر استخراج یون‌های فلزی، روش سطح پاسخ به کار گرفته شده است [۱۴ و ۱۵]. اثر هم‌افزایی حلال‌های آلی تری‌بوتیل فسفات و دپا [۱۶]، حلال لیکس ۹۸۴ ان [۱۷]، لیگندهای فنوکسی آمینو برای استخراج مس بررسی شده‌اند [۱۸]. در برخی موارد، استخراج از رسوب فلز در محلول جلوگیری می‌کند [۱۹].

با وجود استخراج روی با دپا [۲۰]، صابونی‌شدن حلال دپا با سدیم هیدروکسید به استخراج کمک می‌کند [۲۱]. همچنین، تعداد مراحل استخراج در حالت صابونی، کمتر است [۲۲]. ۹۷ درصد روی طی دو مرحله با دپا استخراج شد [۲۳]. مخلوط دپا

و سیانکس ۲۷۲ اثر هم‌افزایی برای استخراج روی دارد [۲۴]. عملکرد حلال چمپرکس سی‌پی ۱۵۰ با حلال‌های دپا و سیانکس ۲۷۲ برای جداسازی مس مقایسه شد [۲۵]. استخراج مس از محلول سولفات با حلال‌های لیکس ۹۸۴ ان و آکورگا ام ۵۹۱۰ [۲۶] و حلال مکسترال ۵۶۴۰ [۲۷]، در شرایط متفاوت مطالعه شد. اثر عامل‌های زمان، غلظت حلال، نسبت فازهای آلی به آبی و pH تعادل بر بازده بررسی شد [۲۸]. استخراج کادمیم با عامل سنتزی $C_{11}H_{18}N_2O$ [۲۹]، حلال سیانکس ۳۰۱ [۳۰] بررسی شد. استخراج نیکل با ورساتیک ۱۰ [۳۱]، حلال دپا [۳۲]، حلال لیکس ۸۴۱ [۳۳]، حلال پی‌۵۰۷ [۳۴] و حلال سیانکس ۲۷۲ [۳۵] بررسی شد.

استخراج انتخابی فلزهای روی، مس و نیکل از محلول واقعی (با حضور یون‌های مزاحم) حلال‌شویی اسیدی کیک صافی سرد کارخانه مهسان روی دلیجان به کمک حلال‌هایی با صرفه اقتصادی و در دسترس، نوآوری و هدف اصلی این پژوهش است. تاثیر چهار عامل زمان، نسبت فاز آلی به آبی، نوع و غلظت حلال و pH در هر مرحله استخراج بررسی شد. اما سرعت همزن و دمای محیط ثابت در نظر گرفته شد. عدم تغییر pH، به دلیل کاهش مصرف واکنشگرها و کاهش آلودگی مراحل بعدی، یکی از مزایای استخراج است که در دو مرحله اول و دوم، pH محلول تغییری نداشت. استخراج ۱۰۰ درصدی مس در مرحله دوم نیز از سایر نوآوری‌های این پژوهش است.

بخش تجربی

برای بازیابی فلزهای روی، مس و نیکل از محلول حلال‌شویی، فرایند استخراج با حلال به کار گرفته شد. محلول مورد نیاز در این مرحله، با حلال‌شویی ۱۳/۵ گرم کیک صافی به ابعاد ۱۷۷ میکرون در ۱۵۰ میلی‌لیتر آب و محلول سولفوریک اسید با pH برابر با ۲/۵ در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۱/۵ ساعت تهیه شد. غلظت اولیه یون‌فلزهای مورد نظر در محلول قابل تغییر نبود.

¹. Leaching

حلال دپا یک ترکیب ارگانوفسفره با فرمول شیمیایی $(C_8H_{17}O)_2PO_2H$ و یک مایع بی‌رنگ از ترکیب فسفریک اسید و ۲-اتیل هگزانول است. بیشتر استفاده دپا برای استخراج فلزهای روی، کبالت و نیکل است. مکسترال ۵۶۴۰ اچپرکاربردترین حلال و جداکننده مس در واحدهای تولیدی بزرگ کاتد مس به‌روش حلال‌شویی است. سیانکس ۲۷۲ حلال جداکننده کبالت از نیکل است. اثر pH تعادل بر مقدار استخراج فلزهای متفاوت با حلال دپا، مکسترال ۵۶۴۰ اچ و سیانکس ۲۷۲ در شکل ۱ نشان داده شده است.

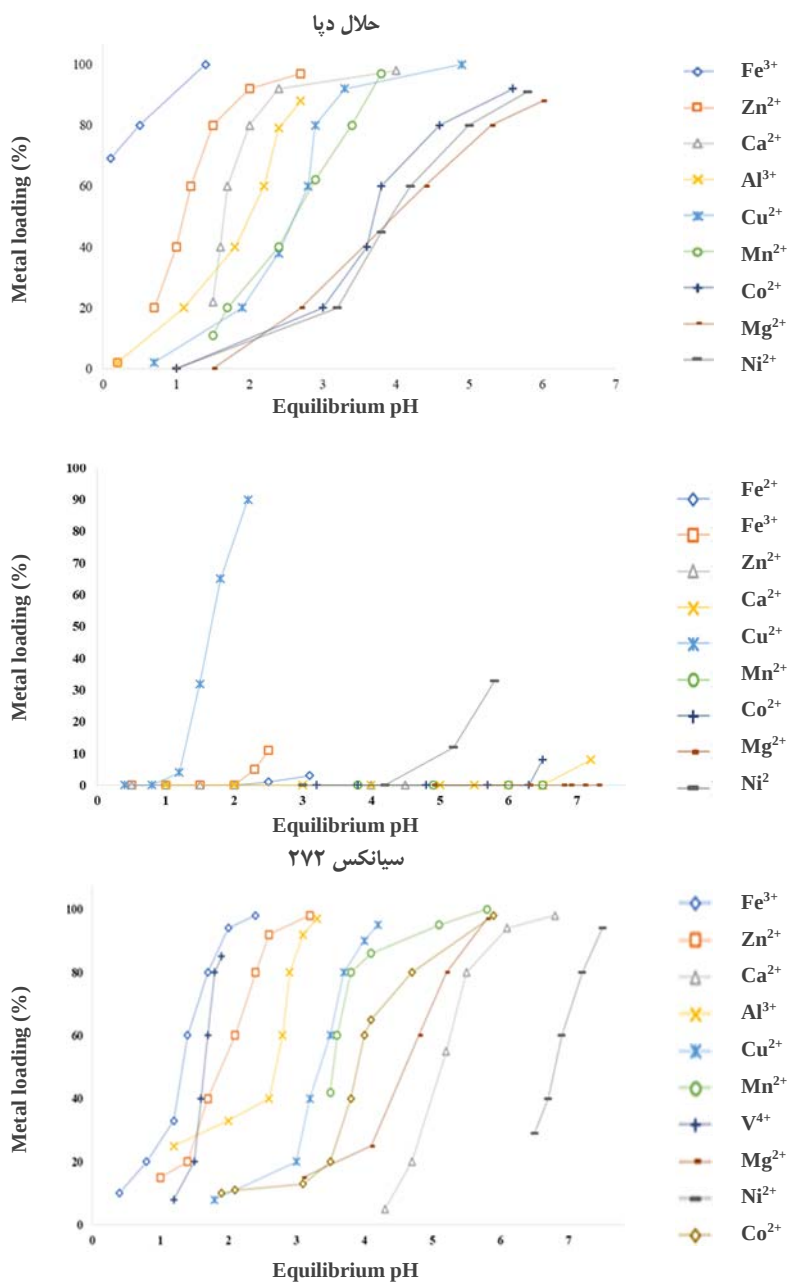
در فرایند استخراج با حلال، انتخاب حلال بخش مرکزی برنامه‌ریزی فرایند است. انتخاب حلال برپایه کشش سطحی و گران‌روی کم، ظرفیت بازیابی، گرمای نهان تبخیر کم، قیمت مناسب و در دسترس بودن انجام شد. بنابراین، از سه حلال دپا، مکسترال ۵۶۴۰ اچ و سیانکس ۲۷۲ از شرکت مکفاشیمی استفاده شد. ویژگی‌های حلال‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

اثر pH step تعادل بر مقدار استخراج فلزهای متفاوت با حلال‌ها

جدول ۱ ویژگی‌های حلال‌های دپا، مکسترال ۵۶۴۰ و سیانکس ۲۷۲

ویژگی‌ها	دپا	مکسترال ۵۶۴۰ اچ	سیانکس ۲۷۲
ظاهر حلال	مایع زرد کم رنگ- بی‌رنگ	مایع کهربایی شفاف	مایع زرد کم رنگ- بی‌رنگ
وزن مخصوص (گرم بر میلی‌لیتر)	۰.۹۷۵۶	۰.۹۶۰۰	۰.۹۲۰۰
گران‌روی (سانتی‌پواز، ۲۵ درجه سلسیوس)	۳۹-۴۵	≤ 200	۱۴۲
نقطه اشتعال (درجه سلسیوس)	>160	≥ 90	>108
نقطه جوش (۱۰ میلی‌متر جیوه، درجه سلسیوس)	۲۰۹	≥ 250	≥ 300
حلالیت در آب (گرم بر لیتر)	< 0.1	$< 5 \times 10^{-5}$	$< 16 \times 10^{-3}$
خلوص (درصد وزنی)	۹۸	۹۹	۹۷

بهینه‌سازی فرایند استخراج با حلال فلزهای روی، مس و نیکل ...



شکل ۱ اثر pH تعادل بر مقدار استخراج فلزهای متفاوت با حلال‌های دپا،

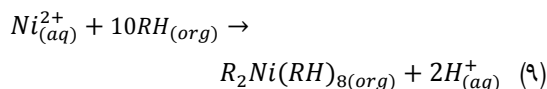
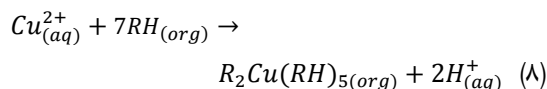
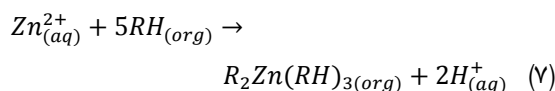
مکسترال ۴۰۵۶۴۰ و سیانکس ۲۷۲

سولفات با حلال را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

بررسی سینتیکی مراحل استخراج

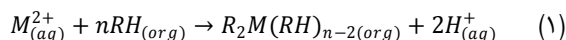
واکنش استخراج یون فلزی دو ظرفیتی، از محلول‌های

در مقابل pH برای مقادیر متفاوت n در هر مرحله استخراج، تجزیه و تحلیل می‌شود. برپایه این معادله، شیب خط باید برابر ۲ باشد. یعنی هر کاتیون فلز کمپلکس شده با n تعداد RH جدا شده با (n-2) مولکول دیگر RH در فاز آلی احاطه و تثبیت می‌شود. بنابراین، برای سه مرحله استخراج، می‌توان نوشت:



بررسی ترمودینامیکی مراحل استخراج

با به کارگیری روابط وانت هوف، وایازش خطی $\log D_M$ در مقابل $\frac{1}{1000T}$ رسم و از شیب این نمودار مقدار آنتالپی محاسبه شد. همچنین، انرژی آزاد گیبس و آنتروپی در دمای ۲۵ درجه سلسیوس محاسبه شدند که در جدول ۲ آورده شده‌اند. اگر علامت انرژی آزاد گیبس منفی باشد، واکنش خودبه‌خودی است. استخراج هر سه مرحله، واکنشی خودبه‌خودی بود. برخی واکنش‌ها با وجود تغییرهای آنتالپی مثبت، خودبه‌خودی انجام می‌شوند. در این نوع واکنش‌ها، آنتروپی نقش مهمی دارد. مقدار آنتروپی مثبت نشان‌دهنده میل انحلال یون فلزها و افزایش حرکت تصادفی یون‌های فلزی در سطح مشترک فاز آلی و آبی است.



که در آن $M_{(aq)}^{2+}$ یون فلز در محلول به‌دست‌آمده از حلال‌شویی، $RH_{(org)}$ حلال آلی، $R_2M(RH)_{n-2(org)}$ کمپلکس فلز/حلال و $H_{(aq)}^+$ اسید در فاز رافینیت است. ثابت تعادل در واکنش بالا به صورت زیر است:

$$K = \frac{[R_2M(RH)_{n-2}]_{org}[H^+]_{org}^2}{[M^{2+}]_{aq}[RH]_{org}^n} \quad (۲)$$

از طرفی ضریب توزیع یون فلزی M، یعنی D_M برابر است با:

$$D_M = [C_o]/[C_a] \quad (۳)$$

که در آن $[C_o]$ و $[C_a]$ به ترتیب غلظت مولی M در فاز آلی و آبی هستند.

برپایه واکنش استخراج یادشده و معادله ۳ می‌توان نوشت (معادله ۴):

$$D_M = \frac{[R_2M(RH)_{n-2}]_{org}}{[M^{2+}]_{aq}} \quad (۴)$$

و معادله ۲ به صورت زیر بازنویسی می‌شود:

$$K = D_M \frac{[H^+]_{org}^2}{[RH]_{org}^n} \quad (۵)$$

با گرفتن لگاریتم از طرفین معادله ۵، معادله ۶ به‌دست می‌آید:

$$\log D_M - n \log [RH]_{org} = \log K + 2pH \quad (۶)$$

معادله ۶ با رسم وایازش^۱ خطی $\log D_M - n \log [RH]_{org}$

^۱. Regression

جدول ۲ مقادیر عامل‌های ترمودینامیکی استخراج روی با حلال دپا

مرحله استخراج	عامل ترمودینامیکی	مقدار
مرحله اول (استخراج روی)	انرژی آزاد گیبس (کیلوژول بر مول)	-۴۰/۲۷
	انتالپی (کیلوژول بر مول)	۱۱/۶۷
	آنتروپی (کیلوژول بر مول. کلون)	۰/۱۸
مرحله دوم (استخراج مس)	انرژی آزاد گیبس (کیلوژول بر مول)	-۱۰/۸۳
	انتالپی (کیلوژول بر مول)	۴/۳۱
	آنتروپی (کیلوژول بر مول. کلون)	۰/۰۵
مرحله سوم (استخراج نیکل)	انرژی آزاد گیبس (کیلوژول بر مول)	-۸۹/۲۰
	انتالپی (کیلوژول بر مول)	۱۴/۴۱
	آنتروپی (کیلوژول بر مول. کلون)	۰/۳۵

فرایند/استریپ

برای بررسی شرایط استریپ حلال در مرحله اول سولفوریک اسید ۱ مولار، در مرحله دوم سولفوریک اسید ۲ مولار و در مرحله سوم سولفوریک اسید ۱ مولار استفاده شد. غلظت یون فلز در فاز آبی با طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری شد. حلال به‌دست‌آمده از مرحله استریپ به‌عنوان حلال تازه در جداسازی فلز از رافینیت استفاده شد.

نتیجه‌گیری

مراجع

- [1] Nusen S, Yottawee N, Cheng CY, Chairuangri T. Characterisation of zinc plant, cold-purification filter cake and leaching of indium by aqueous sulphuric acid solution. Chiang Mai Journal of Science. 2015;42(3):718-729.
- [2] Mbaya RKK, Ramakokovhu MM, Thubakgale CK. Atmospheric pressure leaching application for the recovery of copper and nickel from low-grade sources. South African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference. 2013. p. 255-68.
- [3] Mahmoud MHH. Leaching platinum-group metals in a sulfuric acid / chloride solution. Journal of the Minerals, Metals & Materials Society. 2003;55(4)37-40. doi: 10.1007/s11837-003-0086-y
- [4] Gislev M, Grohol M. European Commission, Report on Critical Raw Materials and the

در این پژوهش، فرایند استخراج با حلال برای خالص‌سازی و جداسازی فلزهای نیکل، مس، روی و کادمیم از محلول حلال‌شویی اسیدی با حضور یون‌های مزاحم با حلال‌های در دسترس و با صرفه اقتصادی، بررسی شد. سه مرحله فرایند استخراج با حلال با هدف بازیابی انتخابی فلزهای روی از محلول حلال‌شویی، مس از محلول رافینیت مرحله اول و نیکل از محلول رافینیت مرحله دوم انجام شد. عدم تغییر pH و استخراج ۱۰۰ درصدی مس در مرحله دوم، بسیار قابل‌توجه بود. با نتیجه‌های تجربی به‌دست‌آمده و مدل‌سازی صورت پذیرفته، تعداد مرحله‌های مورد نیاز به همراه چگونگی استخراج در هر مرحله، تعیین شد. هر سه مرحله فرایند استخراج، گرماگیر و خودبه‌خودی بودند. برای ادامه این کار پژوهشی و تکمیل داده‌های جمع‌آوری‌شده در فرایندهای ناپیوسته، مطالعه و بررسی اقتصادی فرایند پیوسته استخراج با حلال، مطالعه و طراحی مقیاس نیمه‌صنعتی این فرایند، بررسی استفاده از مایع‌های یونی و ترکیب آن‌ها با حلال‌های موجود، پیشنهاد می‌شود.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از جناب آقای دکتر تقی‌زاده و همکاران محترم شرکت مهسان روی دلیجان که ما را در انجام این پژوهش یاری کردند، کمال تشکر و قدردانی را داریم.

- Circular Economy. Milan: European Union; 2018.
- [5] Xing WD, Lee MS. A process for the separation of noble metals from HCL liquor containing gold(III), palladium(II), platinum(IV), rhodium(III), and iridium(IV) by solvent extraction. *Processes*. 2019;7(5):243 **doi: org/10.3390/pr7050243**
- [6] Ghanadzadeh H, Ghanadzadeh A. (Liquid + liquid) equilibria in (water + ethanol + 2-ethyl-1-hexanol) at T = (298.2, 303.2, 308.2, and 313.2) K. *J Chem Thermodyn*. 2003;35(9):1393-401. **doi: org/10.1016/S0021-9614(03)00127-7**
- [7] Rydberg, J, editors. Solvent extraction principles and practice, revised and expanded. Boca Raton: CRC Press; 2004. **doi: org/10.1201/9780203021460**
- [8] Anzum R, Alawamleh HSK, Bokov DO, Jalil AT, Hoi HT, Abdelbasset WK, et al. A review on separation and detection of copper, cadmium, and chromium in food based on cloud point extraction technology. *Food Sci Technol*. 2022;42:e80721. **doi: 10.1590/fst.80721**
- [9] Krishnamurthy N, Gupta CK. Extractive metallurgy of rare earths, 2nd Edition. UK: CRC Press; 2016. **doi: org/10.1201/b19055**
- [10] Poole CF. Chapter 2 - Solvent selection for liquid-phase extraction. In: Poole CF, editor. *Handbooks in Separation Science, Liquid-Phase Extraction*. Amsterdam: Elsevier; 2020. p. 45-89. **doi: org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00002-5**
- [11] Chavarrio JE, Gutiérrez MF, Orjuela Á. A quantitative multi-criteria solvent selection method for extraction processes: Case study—downstream purification of sucrose-based surfactants. *J Surfactants Deterg*. 2020;23(3):513–26. **doi:10.1002/jsde.12397**
- [12] Arroyo-Avirama AF, Gajardo-Parra NF, Espinoza-Carmona V, Garrido JM, Held C, Canales RI. Solvent selection for the extraction of 2-Phenylethanol from aqueous phases: Density and viscosity studies. *J Chem Eng Data*. 2022;67(8):1893–904. **doi:10.1021/acs.jced.1c00975**
- [13] Hegazy MM, Badawi AA, El-Nabarawi MA, Eldegwy MA, Louis D. One factor at a time and factorial experimental design for formulation of L-carnitine microcapsules to improve its manufacturability. *Heliyon*. 2024;10(1):e23637. **doi: org/10.1016/j.heliyon.2023.e23637**
- [14] Konagano EMH, da Costa HSC, de Souza JNS, Herman CANP. One-factor-at-a-time optimisation of the aqueous extraction of the peroxidase from fresh Amazonian cacao beans. *Int Food Res J*. 2020;27(4):694–701.
- [15] Rajewski J, Dobrzyńska-Inger A. Application of response surface methodology (RSM) for the optimization of chromium(III) synergistic extraction by supported liquid membrane. *Membranes (Basel)*. 2021;11(854):1-17 **doi: org/10.3390/membranes11110854**
- [16] Afzali Z, Irannajad M, Azadmehr A. Copper extraction from aqueous solution by organic solvents of TBP and D2EHPA in buffer solution. *Amirkabir Journal of Civil Engineering*. 2015;47(1):109–117. **doi: 10.22060/ceej.2015.476**
- [17] Devi NB, Nayak B. Liquid-liquid extraction and separation of copper(II) and nickel(II) using LIX®984N. *J South African Inst Min Metall*. 2014;114(11):937-43.
- [18] Nyamato GS, Wambugu K, Kiratu J, Ojwach SO. Liquid-liquid extraction of copper(II), zinc(II), cadmium(II), and lead(II) from aqueous solution and sewage effluent using phenoxy-amino ligands. *Water Sci Technol*. 2022;85(10):2993-3001. **doi: org/10.2166/wst.2022.164**
- [19] Balesini-Aghdam AA, Yoozbashizadeh H,

- Moghaddam J. Direct hydrometallurgical separation of Zn(II) from brine leaching solution of zinc filter cake by simple solvent extraction process. *Physicochem Probl Miner Process*. 2019;55(3):667-78. doi: **10.5277/ppmp18179**
- [20] Soltani F, Darabi H, Aram R, Ghadiri M. Leaching and solvent extraction purification of zinc from Mehdiabad complex oxide ore. *Sci Rep*. 2021;11(1):1-11. doi: **org/10.1038/s41598-021-81141-7**
- [21] Li Y, Hu J, Fu M, Tang J, Dong L, Liu S. Investigation of intermolecular interactions of mixed extractants of quaternary phosphonium or ammonium chlorides and bis(2,4,4-ethylhexyl)phosphoric acid for metal separation. *RSC Adv*. 2016;6(62):56772-9. doi: **org/10.1039/C6RA07813C**
- [22] Tahmasebizadeh P, Javanshir S. Solvent extraction of zinc from a bioleaching solution by modification of D2EHPA: Optimization and thermodynamic studies. *J Min Environ*. 2021;12(1):253-69. doi: **10.22044/jme.2021.10324.1979**
- [23] Jafari H, Abdollahi H, Gharabaghi M, Balesini AA. Solvent extraction and stripping of zinc from synthetic chloride solution in presence of manganese and cadmium as impurities. *J Min Environ*. 2019;10(4):1083-93. doi: **org/10.22044/jme.2019.8708.1755**
- [24] Asadi T, Azizi A, Lee J chun, Jahani M. Solvent extraction of zinc from sulphate leaching solution of a sulphide-oxide sample using D2EHPA and Cyanex 272. *J Dispers Sci Technol*. 2018;39(9):1328-34. doi: **10.1080/01932691.2017.1402338**
- [25] Feizollahi S, Azizi A. Solvent extraction of copper from an industrial sulfate liquor using Chemorex CP-150. *J Min Environ*. 2018;9(4):905-16. doi: **org/10.22044/jme.2018.7161.1568**
- [26] Ruiz MC, Risso J, Seguel J, Padilla R. Solvent extraction of copper from sulfate-chloride solutions using mixed and modified hydroxyoxime extractants. *Miner Eng*. 2020;146:106109. doi: **org/10.1016/j.mineng.2019.106109**
- [27] Hosseinzadeh M, Petersen J, Azizi A. Solvent extraction studies of copper from a heap leach liquor using mextral 5640H. minerals. 2022;12(10):1-14. doi: **org/10.3390/min12101322**
- [28] Lee LY, Morad N, Ismail N, Rafatullah M. Synergistic Extraction of Cd, Cu and Ni with D2EHPA/TBP: Screening of Factors by Fractional Factorial Design. *Int J Chem Eng Appl*. 2019;10(4):114–20. doi: **10.18178/ijcea.2019.10.4.752**
- [29] Berkalou K, Nounah A, Khamar M, Cherkaoui E, Boussen R. Removal of cadmium from phosphoric acid by the liquid-liquid extraction process using synthetic agent C11H18N2O. *Int J Adv Res Eng Technol*. 2020;11(6):28–35. doi: **org/10.17605/OSF.IO/R2Q3H**
- [30] Qian Z, Qiao J, Jiang D, Lin J, Chen A, Ma Y, et al. Removal of cadmium from cobalt sulfate by solvent extraction using cyanex 301. *Jom*. 2018;70(8):1459–63. doi: **org/10.1007/s11837-018-2946-5**
- [31] Abo Atia T, Deferm C, Machiels L, Khoshkhoo M, Riaño S, Binnemans K. Solvent extraction process for refining cobalt and nickel from a “bulk hydroxide precipitate” obtained by bioleaching of sulfidic mine tailings. *Ind Eng Chem Res*. 2023;62(43):17947-58. doi: **/10.1021/acs.iecr.3c02612**
- [32] Arslan F, Büşra Güven Z, Yenial Arslan Ü, Benli B, Arslan C. Solvent extraction of nickel from iron and cobalt containing sulfate solutions. *Mater Sci Eng Int J*.

- 2023;7(1):1-6. doi: 10.15406/mseij.2023.07.00195
- [33] Yuchang Xiao BASc by. Solvent Extraction of Nickel from Complexation Leachate Solution. 2023;(February). doi: org/10.14288/1.0424306
- [34] Rao M, Zhang T, Li G, Zhou Q, Luo J, Zhang X, et al. Solvent extraction of Ni and Co from the phosphoric acid leaching solution of laterite ore by P204 and P507. Metals (Basel). 2020;10(4):4–5. doi: org/10.3390/met10040545
- [35] Rodrigues IR, Deferm C, Binnemans K, Riaño S. Separation of cobalt and nickel via solvent extraction with Cyanex-272: Batch experiments and comparison of mixer-settlers and an agitated column as contactors for continuous counter-current extraction. Sep Purif Technol. 2022;296(121326):1-10. doi: org/10.1016/j.seppur.2022.121326

بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانوجندسازهای برپایه اپوکسی حاوی نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده با گروه‌های پرشاخه آمین

زهرا حاتمی رامشه^{۱*}، خدیجه دیده‌بان^{۲*} و محمدرضا صائب^۳

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۲. استاد تمام گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۳. استاد تمام گروه رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: آذر ۱۴۰۲ پذیرش: آذر ۱۴۰۲



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044830>

چکیده

این مطالعه به بررسی تاثیر افزایش نانوذره‌های سیلیکای عامل دار شده بر رفتار پخت نانوجندسازهای اپوکسی می‌پردازد. نانوسیلیکا ابتدا با روش استور تهیه، و سپس از راه پیوند گروه‌های هیدروکسیل سطح به سیلان، اصلاح شد. در ادامه آزمایش‌ها، گلو تاردی آلدهید به گروه‌های سیلان سطح نانوذره‌های اصلاح شده متصل شد. در مرحله بعدی گروه‌های عاملی پلی اتیلن ایمین پرشاخه به سطح نانوذره‌ها متصل شد. نانوذره‌های به دست آمده با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخصه یابی و پیوند گروه‌های عاملی با سطح با طیف-سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و نیز تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) بررسی شد. نتیجه‌ها نشان دهنده اصلاح موفقیت آمیز سطح نانوذره‌ها و نیز تولید نانوذره‌های سیلیکا با ابعاد حدود ۵۰ و ۷۰ نانومتر در حالت خالص و اصلاح شده بوده است. همچنین، افزایش قابل توجهی در گرمای واکنش پخت با افزودن نانوسیلیکا اصلاح شده با پلی اتیلن ایمین مشاهده شد که نشان داد گروه‌های آمین و هیدروکسیل در سیلیکای اصلاح شده، به صورت موثر در واکنش پخت شرکت کرده و موجب آسانی پخت اپوکسی/آمین شدند. افزودن ۰/۱ درصد وزنی نانوسیلیکا خالص و اصلاح شده، موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای اپوکسی شد. این افزایش برای سامانه اپوکسی حاوی نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده با پلی اتیلن ایمین (PEI) از ۸۲ به ۸۴/۷ درجه سلسیوس بوده است. این مطالعه نشان می‌دهد که نانوذره‌های سیلیکا اصلاح شده می‌توانند بهبود قابل توجهی در ویژگی گرمایی و مکانیکی نانوجندسازهای اپوکسی ارائه دهند. این یافته‌ها بهبود فرایندهای پخت و افزایش کارایی مواد نانوجندسازهای را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: اپوکسی، نانوسیلیکا، شبکه‌ای شدن، اصلاح سطح، نانوجندساز.

مقدمه

نانوچندسازه‌های اپوکسی به دلیل ویژگی فیزیکی و شیمیایی بی‌همتا، در صنایع متفاوتی مانند هوافضا، نظامی و خودروسازی کاربرد دارند. رزین‌های اپوکسی به دلیل استحکام مکانیکی بالا، مقاومت به خوردگی و پایداری گرمایی، به عنوان بستر مناسبی برای نانوچندسازه‌ها استفاده می‌شوند [۱]. چالش اصلی، دستیابی به توزیع یکنواخت نانوذرهای در بستر اپوکسی است. نانوذرهای سیلیکا به دلیل سطح ویژه بالا و قابلیت اصلاح سطح، به عنوان پرکننده‌های موثر در بهبود ویژگی نانوچندسازه‌های اپوکسی استفاده می‌شوند [۲]. اصلاح سطح نانوذرهای سیلیکا با گروه‌های آلی مناسب، پراکنش و توزیع این نانوذرها را در بستر اپوکسی بهبود می‌بخشد و ویژگی مکانیکی و گرمایی را افزایش می‌دهد [۳].

چندسازه‌های بسیار گرماسخت در صنایع نظامی و هوافضا کاربرد دارند. رزین‌های اپوکسی با ویژگی فیزیکی و شیمیایی مناسب، به عنوان ماده اصلی این سامانه‌ها استفاده می‌شوند [۴]. نوع، شکل هندسی، مقدار و توزیع پرکننده در بستر بسیار بر ویژگی چندسازه نهایی تاثیر زیادی دارد. روش‌های گرماسنجی مانند گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC^۱) برای مطالعه رفتار شبکه‌ای شدن سامانه‌ها استفاده می‌شود [۵ و ۶]. نانوذرهای سیلیکا به دلیل قیمت مناسب و سطح ویژه بالا، ویژگی مکانیکی و پایداری رزین‌های اپوکسی را افزایش می‌دهند [۷]. برپایه مطالعه‌های پژوهشگران، استفاده از نانوذرهای کلوییدی سیلیکا به عنوان پرکننده نانوچندسازه‌های اپوکسی موجب بهبود فرایند حلقه‌گشایی بین رزین و سیلیکا می‌شود. در این حالت بررسی‌های تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA^۲) و گرماسنجی روبشی تفاضلی نشان داده است که افزودن نانوسیلیکا تا یک مقدار مشخص موجب بهبود ویژگی می‌شود و پس از آن ویژگی مدنظر روند کاهشی پیدا می‌کند [۵].

افزودن نانوسیلیکا به نانوچندسازه‌های اپوکسی، فرایند حلقه‌گشایی بین رزین و سیلیکا را بهبود می‌بخشد. بررسی‌های وزن‌سنجی گرمایی و گرماسنجی روبشی تفاضلی نشان می‌دهند که افزودن نانوسیلیکا تا مقدار مشخص، ویژگی را بهبود می‌بخشد، ولی پس از آن ویژگی کاهش می‌یابد [۵]. افزودن نانوسیلیکا تا مقادیر مشخص، استحکام کششی، خمشی و چقرمگی را بهبود می‌دهد [۸]. برای مثال، بررسی افزایش چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی فولاد کربنی با پوشش‌های متفاوت از جمله اپوکسی-نانوسیلیکا در درصدهای وزنی متفاوت، نشان داد که مقدار چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی، به یکدیگر وابسته هستند و توزیع و پراکنش یکنواخت نانوسیلیکا با مقدار بارگذاری بالاتر، کاهش می‌یابد. آزمون گرمایی DSC نیز بیانگر تفاوت فرایند پخت در پوشش‌های اپوکسی/نانوسیلیکا در مقایسه با اپوکسی خالص بود، به گونه‌ای که هم‌زمان با افزایش بارگذاری نانوسیلیکا، سینتیک پخت رزین اپوکسی نیز دچار تغییر شد [۸]. وجود نانوذرهای سیلیکا، سرعت واکنش در مراحل اولیه پخت را افزایش می‌دهد [۹]. در این پژوهش، نانوذرهای سیلیکا با گروه‌های عاملی مناسب سطح اصلاح و به رزین اپوکسی افزوده شدند. واکنش پخت و رفتار شبکه‌ای شدن سامانه‌ها با آزمون گرمایی DSC بررسی و در مورد تغییرهای دمای اولیه و دمای اوج نمودارهای گرمای و گرمای واکنش در نمونه‌های متفاوت بحث شد.

بخش تجربی

مواد

تترائیل‌اورتوسیلیکات (TEOS^۳)، آمینوسیلان^۴، گلوئاردی‌آلدهید^۵ از شرکت مرک خریداری شد. رزین اپوکسی^۶ با قابلیت عملکرد در دمای بالا و مقاوم در برابر مواد شیمیایی و

^۱. Differential scanning calorimetry (DSC)

^۳. Tetraethyl orthosilicate (TEOS)

^۵. Glutardialdehyde

^۲. Thermogravimetric analysis (TGA)

^۴. Trimethoxy Silane (3- Aminopropyl)

^۶. EPON 828

بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانو چند سازه‌های بر پایه اپوکسی ...

عامل پخت تری‌اتیل‌تتراآمین^۱ هر دو از هگزایون آمریکا و دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF^۲) به‌عنوان حلال از مرک آلمان خریداری شد. پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI^۳) پرشاخه با وزن مولکولی ۶۰۰۰ گرم بر مول از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شد.

تولید و بررسی نانوذره‌ها

مرحله اول: در ابتدا نانوذره‌های سیلیکا با روش استویر سنتز شدند [۸]. در این روش ابتدا اتانول (۲۵ میلی‌لیتر) و محلول ۳۲ درصد آمونیاک (۱/۵ میلی‌لیتر) به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط شدند. سپس، TEOS (۲ میلی‌لیتر) به مخلوط افزوده و ترکیب به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی - هم‌زده شد. پودر سفید رنگ به‌دست‌آمده با اندازه ذره‌ها در مقیاس نانو با گریزانه (۶۰۰ دور در دقیقه و طی ۱۰ دقیقه) جمع‌آوری و چهار مرتبه با اتانول شسته شد. سپس نانوذره‌های سیلیکا به‌دست‌آمده به مدت ۵ ساعت در آون خلاء در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

مرحله دوم: یک گرم از نانوپودر سیلیکا با ۵۰ میلی‌لیتر DMF مخلوط و به مدت ۵ دقیقه با همزن فراصوت همگن شد. سپس ۲ میلی‌لیتر آمینوسیلان به تدریج به مخلوط افزوده شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس بازروانی و سپس فراورده تشکیل‌شده با گریزانه از محیط واکنش جدا شد. برای حذف مواد اولیه واکنش نداده از سطح ذره‌های تشکیل‌شده، فراورده با اتانول و آب یون‌زدوده شسته شد و به مدت ۳۵ ثانیه و دوباره از صافی عبور داده شد. در پایان، فراورده به مدت سه الی چهار ساعت در آون با دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد. نمونه SiO₂-S برای شناسایی و ارزیابی روند اصلاح سطح نانوذره‌های سیلیکا با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه و گرماسنجی روبشی تفاضلی، آماده شد. پس از انجام این مراحل حدود ۰/۵ گرم از ماده جامد پودری را برداشته (برای بررسی TGA) و باقی‌مانده آن را که حدود ۱/۹۳ گرم بود، داخل

یک بشر ریخته و به آن ۱۰۰ میلی‌لیتر DMF افزوده شد. سپس، مخلوط به‌دست‌آمده به مدت پنج دقیقه با همزن فراصوت هم‌زده شد. پس از آن، چهار میلی‌لیتر گلو تاردی آلد هید (۵۰ درصد محلول در آب) در زیر هود به آن افزوده شد. ماده به‌دست‌آمده در دمای محیط با همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا مخلوط یکنواخت شود. پس از ۲۴ ساعت، مخلوط به‌دست‌آمده با گریزانه جدا شد. سپس، با اتانول و آب یون‌زدوده شسته و با کمک گریزانه دوباره جداسازی انجام شد. ماده جامد قهوه‌ای‌رنگ جدا شده در داخل آون با دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس، مقدار کمی از ماده جامد خشک‌شده به‌عنوان SiO₂-A برای بررسی پیوند گروه‌های آلی به سطح ذره‌ها تهیه شد.

مرحله سوم: ۱/۵ گرم از نانوذره‌های آماده شده در مرحله پیشین به ۵۰ میلی‌لیتر DMF و ۱/۵ گرم PEI افزوده و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. ماده به‌دست‌آمده با گریزانه جدا شد. سپس، فراورده با DMF شسته و دوباره به مدت پنج دقیقه گریزانه شد. برای جداسازی ناخالصی‌ها، ماده به‌دست‌آمده با اتانول شسته و با گریزانه جدا و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد.

ریخت‌شناسی نانوذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی شد. برای این کار، نانوذره‌ها در اتانول حدود ۱۵ تا ۳۰ دقیقه با فراصوت پراکنده شدند و سپس یک قطره از تعلیق به - دست‌آمده روی یک شبکه پوشش داده‌شده با گرافیت قرار داده شد. نمونه‌های به‌دست‌آمده با تبخیر حلال خشک و با میکروسکوپ مدل Philips CM100 ساخت هلند در دمای اتاق تحت ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت بررسی شدند. برای بررسی پیوندهای سطح با FTIR، یک درصد وزنی از نمونه‌های پودری به KBr خشک افزوده و تحت فشار به یک قرص با ضخامت ۱/۵ تا ۲ میلی‌متر و قطر ۱۵ میلی‌متر تبدیل شد. سپس، آزمون با طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه ساخت شرکت PerkinElmer کشور آمریکا مدل Spectrum One در

^۱. Triethylenetetramine (TETA)

^۲. Dimethylformamide (DMF)

^۳. Polyethyleneimine (PEI)

نانوچندسازه‌های اپوکسی فراورده و عامل پخت آمینی TETA با نسبت استوکیومتری در دمای اتاق مخلوط شدند. پس از آن، آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی با دستگاه مدل DSC4000 PerkinElmer برای بررسی تاثیر نانوذرهای سیلیکا خالص و اصلاح شده بر رفتار پخت رزین اپوکسی/عامل پخت در شرایط غیرهم‌دما انجام شد. برای این منظور، رزین و عامل پخت در دمای اتاق و با نسبت وزنی ۱۰۰:۳۸ مخلوط شدند. مخلوط به دست آمده با وزن ۱۲ میلی گرم در پن آلومینیمی قرار داده شد و نیتروژن با جریان ۲۰ میلی لیتر بر دقیقه و در گستره دمایی ۱۵-۲۵۰ درجه سلسیوس به سامانه اعمال شد. نتیجه‌ها در حالت غیرهم‌دما برای تحلیل و مدل سازی پخت در چهار حالت با نرخ گرمایی متفاوت ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه برای نمونه‌های اپوکسی، اپوکسی-نانوسیلیکا و نانوسیلیکا اصلاح شده بررسی شد. برای اندازه گیری دمای انتقال شیشه‌ای^۱، آزمون گرماسنجی با نرخ گرمایی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه در سه مرحله انجام گرفت. مرحله اول شامل گرمایش نمونه تا ۲۵۰ درجه سلسیوس، مرحله دوم سرمایش تا ۲۰ درجه سلسیوس و مرحله آخر گرمایش دوباره تا دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس بود.

نتیجه‌ها و بحث

طیف‌های FTIR نانوذرهای سیلیکا خالص و اصلاح شده در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. نوارهای جذبی ناشی از ارتعاش نامتقارن Si-O (1095 cm^{-1})، ارتعاش نامتقارن Si-OH (cm^{-1})^۱ (۹۵۲) و ارتعاش متقارن Si-O (799 cm^{-1}) نیز در جدول ۲ آورده شده‌اند. نوار پهن در گستره ۳۳۰۰ تا 3500 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H) باشد. افزون بر این، نوار مشاهده شده در ناحیه 1633 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش خمشی مولکول‌های آب است. در مورد نانوذرهای سیلیکا اصلاح شده، نوار دیده شده در 1470 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-H مربوط می‌شود و ارتعاش‌های کششی متقارن و

گستره عدد موجی ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} با وضوح 4 cm^{-1} انجام شد. آزمون گرما وزن سنجی TGA برای بررسی رفتار گرمایی-وزنی نانوذرهای سیلیکا خالص و اصلاح سطح شده و مقدار گروه‌های عاملی جفت شده با سطح و پایداری گرمایی نانوذر-های سیلیکا با دستگاه PerkinElmer STA 6000 انجام شد. در این آزمون، نمونه‌ها با وزن تقریبی ۵ میلی گرم از ۳۰ تا ۹۰۰ درجه سلسیوس با نرخ گرمایی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و تحت جریان نیتروژن با سرعت جریان ۵۰ میلی لیتر بر دقیقه گرما داده شدند.

تولید و بررسی نانوچندسازه

نانوچندسازه‌های اپوکسی شامل نانوذرهای سیلیکا، سیلیکا اصلاح شده با سیلان ($\text{SiO}_2\text{-S}$) و نانوذرهای سیلیکا اصلاح شده با PEI ($\text{SiO}_2\text{-PEI}$) برپایه روش پیش رو تهیه شد. ۰/۱ درصد وزنی از نانوذرها به مدت ۱۵ دقیقه در اتانول با دستگاه فراصوت توزیع شد. مخلوط به دست آمده در همان شرایط به مدت ۱۵ دقیقه با مخلوط رزین اپوکسی ترکیب شد. سپس، برای اطمینان از اختلاط مناسب، مخلوط به دست آمده با همزن مکانیکی با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه ترکیب شد. برای خارج کردن حلال و حباب‌های هوای محبوس در ترکیب، نانوچندسازه به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت یک ساعت در آون خلاء قرار داده شد. کد نمونه‌های نانوچندسازه اپوکسی تهیه شده در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱ کد، نوع نانوذرها و مقدار آن‌ها در تهیه نانوچندسازه‌های اپوکسی

نوع نانوذر	مقدار نانوذر (درصد وزنی)	کد نمونه
-	۰/۱	EP
نانوذرهای سیلیکا	۰/۱	EP-SiO ₂
نانوذرهای سیلیکا اصلاح شده با سیلان	۰/۱	EP-SiO ₂ -S
نانوذرهای سیلیکا اصلاح شده با گلو تاردی آلدئید	۰/۱	EP-SiO ₂ -A
نانوذرهای سیلیکا اصلاح شده با پلی اتیلن ایمین	۰/۱	EP-SiO ₂ -PEI

¹. Glass transition temperature

بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانو چند سازه‌های بر پایه اپوکسی ...

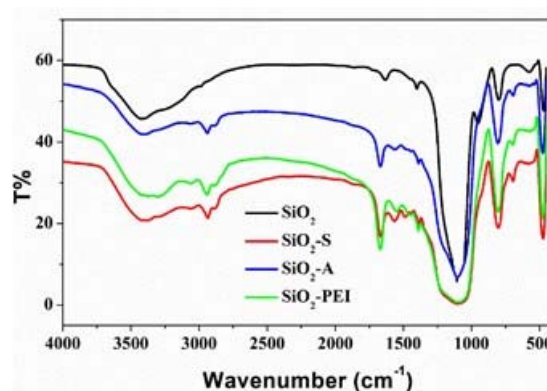
می‌تواند منجر به تغییر ضخامت لایه درشت‌مولکولی پلی‌اتیلن-ایمین بر روی نانوذره‌های سیلیکا شود.

جدول ۲ نوارهای مربوط به ارتعاش‌های موجود در طیف‌های FTIR نانوذره‌های خالص سنتز و اصلاح‌شده و ارتعاش‌های مربوط [۹ و ۱۰]

نانوسیلیکا	
ارتعاش	عدد موج (cm^{-1})
ارتعاش نامتقارن Si-O	۱۰۹۵
ارتعاش نامتقارن Si-OH	۹۵۲
ارتعاش متقارن Si-O	۷۹۹
ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H)	۳۳۰۰-۳۵۰۰
ارتعاش خمشی مولکول‌های آب	۱۶۳۲
نانوسیلیکا اصلاح‌شده	
به ارتعاش کششی C-H	۱۴۷۰
ارتعاش کششی متقارن C-H آلیفاتیک	۲۸۴۲
ارتعاش کششی نامتقارن C-H آلیفاتیک	۲۹۴۵
ارتعاش‌های پیوند N-H	۱۵۹۵-۱۷۷۵

رفتار گرمایی نانوذره‌های سیلیکا در حالت خالص و اصلاح‌شده با PEI در شکل ۳ نشان داده شده است. آزمون TGA تا ۶۰۰ درجه سلسیوس ادامه یافت و برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده وزن نانوذره‌ها در انتهای آزمون ۲/۵ درصد کاهش پیدا کرد. درمقایسه با سیلیکا خالص، نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده به‌صورت SiO₂-S، ۱۳ درصد و نانوذره‌های اصلاح‌شده SiO₂-PEI، ۱۸ درصد کاهش وزن نشان دادند. مشاهده چنین تفاوتی در کاهش وزن را می‌توان به پیوند گروه‌های آلی بر سطح نانوذره‌ها نسبت داد [۱۰].

نامتقارن C-H آلیفاتیک به‌ترتیب در ۲۸۴۲ و cm^{-1} ۲۹۴۵ قابل مشاهده است. افزون بر این، در مقایسه با نانو ذره‌های سیلیکا اصلاح‌نشده، شدت نوار مربوط به ارتعاش N-H در حدود cm^{-1} ۱۷۰۰ مشاهده شد که به‌صورت چشم‌گیری افزایش یافته است. این باندها می‌توانند نشان‌دهنده پیوند بین نانوذره‌های سیلیکا و بسیار پرشاخه پلی‌اتیلن اِی‌مِین باشند. در طیف‌های نمونه‌های SiO₂-S، SiO₂-A و SiO₂-PEI، پیدایش نوارهای جدیدی به‌ترتیب در ۱۵۹۵، ۱۷۲۵ و cm^{-1} ۱۷۷۵ مربوط به ارتعاش خمشی N-H است. همچنین، نوارهای کششی متقارن و نامتقارن C-H آلیفاتیک به‌ترتیب در ۲۹۵۶ و cm^{-1} ۳۰۰۸ قابل مشاهده است [۹ و ۱۰].

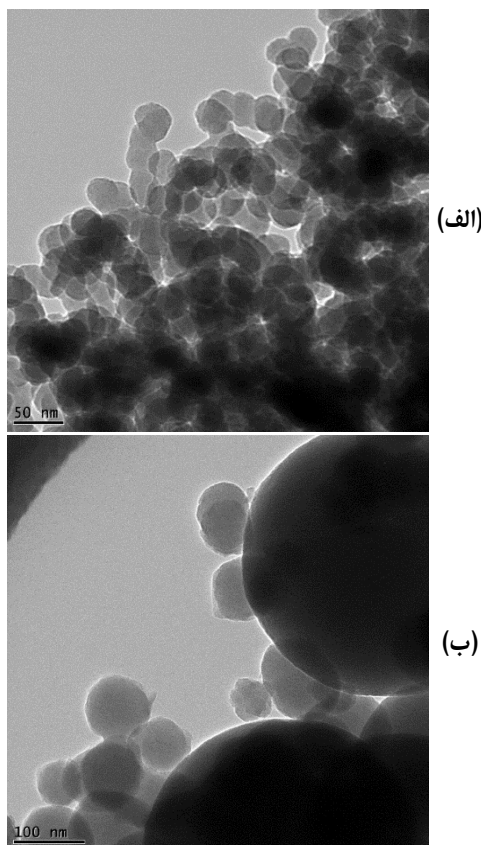


شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوذره‌های سیلیکا و سیلیکا اصلاح‌شده

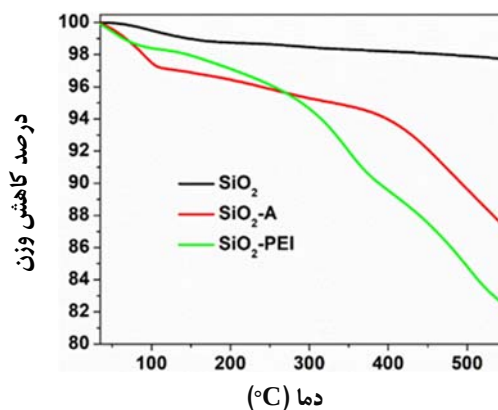
تصویرهای TEM نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح‌شده با PEI در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. برپایه تصویرهای TEM نمونه‌ها (شکل ۲)، قطر ذره‌های سیلیکا در حدود ۵۰ نانومتر و برای نمونه سیلیکا اصلاح‌شده در حدود ۷۰ نانومتر به‌دست آمد که نشان‌دهنده تشکیل یک پوسته در اثر اصلاح سطح است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، شکل‌گیری چنین لایه‌ای در اطراف نانوذره‌ها یکنواخت نیست که نتیجه بزرگ و پرشاخه‌بودن مولکول‌های پلی‌اتیلن‌ایمین است. از سوی دیگر، مولکول‌های پلی‌اتیلن‌ایمین با غلظت نیتروژن بالا توانایی برقراری پیوند بین زنجیرها را نیز دارد. پیوند بین زنجیرها

بررسی فرایند پخت

DSC یک آزمون مناسب برای بررسی رفتار پخت یا شبکه‌ای شدن نمونه‌ها در شرایط گرمایشی متفاوت است. بنابراین، اثر افزودن نانوسیلیکا خالص و اصلاح‌شده بر فرایند پخت سامانه اپوکسی/آمین با آزمون غیرهمدمای DSC بررسی شد. برپایه گزارش‌های پژوهشگران، واکنش پخت در سامانه‌های حاوی اپوکسی/آمین قابلیت آن را دارد که به صورت خود-کاتالیستی پیشرفت کند. این امر حتی در حضور نانوذره‌ها نیز محتمل است که دلیل آن را می‌توان به آسان شدن فرایند حلقه‌گشایی اپوکسی با کمک گروه‌های O-H تولیدشده در جریان پخت نسبت داد [۱۱ و ۱۲]. نتیجه‌های آزمون DSC غیرهم‌دما برای بررسی نمونه‌های موردنظر در این مطالعه در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. بر پایه این شکل، همه نمونه‌ها در همه نرخ‌های گرمایی، تنها یک نمودار گرمازا با یک اوج نشان داده‌اند. بنابراین، می‌توان گفت واکنش پخت در همه نمونه‌ها از شرایط خودتسریع‌شونده گذشته است [۳ و ۱۰]. افزون‌برآن، در همه نمونه‌ها می‌توان مشاهده کرد که با افزایش نرخ گرمادهی، همه اوج‌ها به دماهای بالاتر تمایل پیدا کرده‌اند که می‌تواند به مقدار بالاتری از انرژی سامانه و تحرک مولکولی بیشتر اشاره داشته باشد. بر این پایه، می‌توان روند تغییرهای ساختاری رزین اپوکسی طی فرایند تولید نانوچندسازه (فعالیت گروه‌های واکنشگر موجود و نیز میزان تحرک مولکولی) را با تنظیم نرخ گرمایی مطالعه کرد [۳]. همان‌گونه که در نمودار گرمای EP و EP-SiO_2 مشاهده شد، یک نوار در هر نمودار دمایی وجود دارد که با افزودن نانوذره‌های سیلیکا به سامانه اپوکسی/آمین دچار تغییر نشده است. بنابراین، می‌توان گفت چنین افزایشی موجب تغییر فرایند پخت نمی‌شود و باز شدن حلقه اپوکسی واکنش غالب است. داده‌های کمی آزمون DSC در جدول ۳ گزارش شده‌اند.

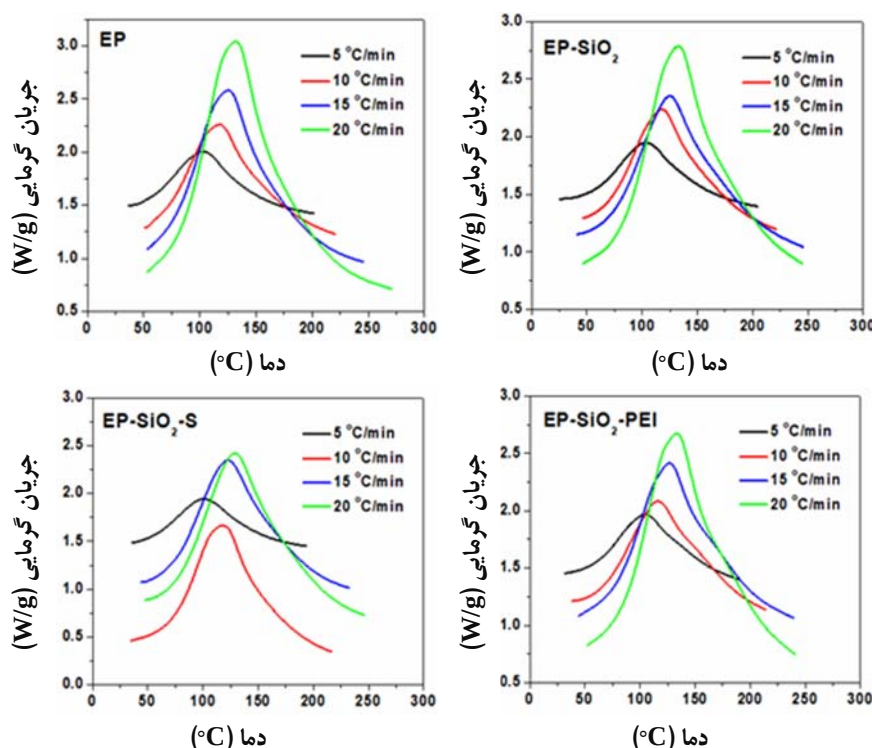


ادامه شکل ۲ تصویرهای TEM نانوسیلیکا (الف) و نانوسیلیکا اصلاح‌شده با PEI (ب)



شکل ۳ نمودار تجزیه وزن‌سنجی گرمایی نمونه‌های سیلیکا، و نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده

بررسی رفتار شبکه‌ای شدن نانو چند سازه‌های بر پایه اپوکسی ...



شکل ۴ نمودارهای DSC غیر هم‌دمای اپوکسی خالص و نانوجندسازه‌های اپوکسی حاوی نانوذره‌های سیلیکا و سیلیکا اصلاح‌شده در نرخ‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه

که به نقش کندکننده ناشی از ممانعت فضایی نانوذره‌ها در واکنش پخت رزین اپوکسی با آمین اشاره دارد [۱۴]. با مقایسه دماهای شروع و پایان در سامانه‌های EP-SiO₂-PEI درمی‌یابیم که اصلاح سطح نانوسیلیکا با PEI موجب بالا رفتن تفاضل دمایی، به‌ویژه در نرخ‌های گرمایی بالاتر شد. در این حالت می‌توان گفت که بیشترین تاثیر در ایجاد شبکه اپوکسی در مراحل پایانی تولید نانوجندسازه با درشت‌مولکول‌های متصل به سطح نانوسیلیکا رخ داده است. این روند می‌تواند حتی پس از شیشه‌ای شدن و واپایش‌گری فرایند نفوذ در واکنش پخت نیز انجام گیرد. با افزودن SiO₂-PEI در سامانه، این ماده که دارای مقدارهای زیادی گروه N است، گرمای پخت را نسبت به اپوکسی و اپوکسی-نانوسیلیکا افزایش می‌دهد. این روند را

نتیجه‌ها بیانگر آن است که دمای شروع و دمای اوج نیز با بالا رفتن نرخ گرمادهی افزایش می‌یابند. دلیل این پدیده را می‌توان به افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها در نرخ‌های گرمایی بالاتر نسبت داد. همچنین، چون در نرخ‌های گرمایی بالا زمان کافی برای واکنش پخت اپوکسی/آمین وجود ندارد، برای جبران بازه زمانی محدود واکنش، قله‌های موجود در نمودار به دماهای بالاتر انتقال می‌یابند. به عبارت دیگر در نرخ‌های گرمایی پایین زمان بیشتری برای واکنش پخت وجود دارد. همچنین، با افزایش نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده با PEI، دمای شروع و دمای اوج نیز افزایش یافته‌اند. این افزایش در سامانه‌های اپوکسی/نانوسیلیکا و چندسازه اپوکسی-SiO₂-PEI نشان می‌دهد که واکنش پخت آن‌ها به تاخیر افتاده است

می‌توان گفت افزایش دمای انتقال شیشه‌ای به پراکندگی یکنواخت نانوذره‌ها در بستر اپوکسی و نیز برهم‌کنش گروه‌های عاملی بر سطح نانوذره‌ها و بسیار اشاره دارد. از این رو، افزودن ۰/۱ درصد وزنی نانوسیلیکا اصلاح شده با PEI به سامانه، موجب افزایش به‌طور تقریبی دو درجه سلسیوس دمای انتقال شیشه‌ای در مقایسه با اپوکسی خالص می‌شود. چنین افزایشی به افزایش سطح تماس بین نانوسیلیکا و زنجیره‌های بسیار و در نتیجه تراکم بیشتر پیوندهای عرضی در حضور نانوسیلیکا غنی از نیتروژن فعال، نسبت داده می‌شود [۱۵].

می‌توان به واکنش غیراستوکیومتری اپوکسی/آمین در حضور نانوذره‌های غنی از نیتروژن نسبت داد که درجه پیوندهای شبکه‌ای را در نرخ‌های گرمایی بالا، افزایش می‌دهند [۱۴]. دمای انتقال شیشه‌ای سامانه از اندازه‌گیری DSC با نرخ ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه در طول اسکن سوم به‌دست آمده است. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، همه نانوجنسازهای تقویت شده با نانوسیلیکا، دمای انتقال شیشه‌ای بالاتری را در مقایسه با اپوکسی خالص پخت شده نشان می‌دهند. از آنجائی که دمای انتقال شیشه‌ای بسیار به تحرک زنجیره‌های بسیار بستگی دارد،

جدول ۳ ویژگی‌های پخت چندسازهای اپوکسی تهیه شده حاوی نانوذره‌های سیلیکا خالص و

اصلاح شده طی آزمون DSC غیرهم‌دما

نمونه	نرخ گرمایی (°C/min)	دمای شروع (°C)	دمای اوج (°C)	دمای پایانی (°C)	بازه دمایی (°C)	گرمای پخت (J/g)
EP	۵	۳۲	۱۰۵	۱۹۰	۱۵۹	۴۲۶/۲
	۱۰	۳۸	۱۱۶	۲۱۴	۱۷۶	۳۹۳/۰
	۱۵	۴۵	۱۲۷	۲۳۹	۱۹۵	۴۰۹/۰
	۲۰	۵۳	۱۳۴	۲۴۱	۱۸۸	۴۲۱/۱
EP-SiO ₂	۵	۲۵	۱۰۳	۲۰۴	۱۷۹	۴۲۵/۴
	۱۰	۴۷	۱۱۸	۲۲۱	۱۷۵	۴۱۲/۸
	۱۵	۴۱	۱۲۵	۲۴۶	۲۰۵	۳۸۷/۶
	۲۰	۴۷	۱۳۳	۲۴۵	۱۹۸	۴۲۶/۳
EP-SiO ₂ -S	۵	۳۶	۱۰۱	۱۹۳	۱۵۸	۳۷۱/۰
	۱۰	۳۵	۱۱۷	۲۱۷	۱۸۲	۵۱۸/۱
	۱۵	۴۴	۱۲۲	۲۳۲	۱۸۹	۳۸۲/۴
	۲۰	۴۸	۱۲۹	۲۴۶	۱۹۸	۳۶۶/۹
EP-SiO ₂ -PEI	۵	۳۶	۱۰۳	۲۰۲	۱۶۶	۴۱۹/۳
	۱۰	۵۱	۱۱۸	۲۲۱	۱۶۹	۴۱۷/۱
	۱۵	۵۴	۱۲۶	۲۴۶	۱۹۲	۴۴۸/۴
	۲۰	۵۳	۱۳۲	۲۷۱	۲۱۸	۵۰۲/۷

نتیجه‌گیری

هدف اصلی این پژوهش بررسی تاثیر ویژگی سطح نانوسیلیکا بر رفتار پخت رزین اپوکسی بود. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان‌دهنده تولید نانوذره‌های سیلیکا خالص و اصلاح-سطح‌شده با ابعاد حدود ۵۰ و ۷۰ نانومتر بود. نتیجه‌های آزمون DSC نشان‌دهنده تاثیر بسزای نرخ گرمایش اعمال‌شده بر پیشرفت واکنش پخت و شبکه‌ای‌شدن بود. در این حالت دمای شروع پخت در سامانه‌های اپوکسی حاوی نانوسیلیکا اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن‌ایمین به دماهایی بالاتر منتقل شد که نشان‌دهنده ایجاد تاخیر در واکنش پخت است. افزایش قابل‌توجهی در گرمای واکنش با افزودن نانوسیلیکا اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن-ایمین مشاهده شد که نشان می‌دهد گروه‌های آمین و هیدروکسیل در سیلیکا اصلاح‌شده می‌توانند به‌صورت مؤثر در

واکنش پخت شرکت کنند و موجب تسهیل پخت اپوکسی/آمین شوند. همچنین، برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، افزودن نانوسیلیکا اصلاح‌شده موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای (حدود دو درجه سلسیوس) نسبت به بستر اپوکسی شد که می‌تواند بیانگر توزیع و برهم‌کنش مناسب و نیز تراکم بیشتر پیوندهای عرضی گروه‌های عاملی در سامانه باشد.

این پژوهش نشان داد که نانوذره‌های سیلیکا اصلاح‌شده با گروه‌های آمین و پلی‌اتیلن‌ایمین می‌توانند تاثیر بسزایی در بهبود ویژگی گرمایی و مکانیکی نانوجندسازه‌های اپوکسی داشته باشند. اصلاح سطح نانوذره‌های سیلیکا، پراکنش یکنواخت‌تر آن‌ها در بستر اپوکسی را تسهیل کرده و موجب افزایش گرمای واکنش پخت و دمای انتقال شیشه‌ای اپوکسی شد.

مراجع

- [1] Ogrodowska K, Urbański M. Nanosilica modification of epoxy matrix in hybrid basalt - carbon FRP bars - impact on microstructure and mechanical properties. *Materials*. 2023;16(5):1912. doi: [org/10.3390/ma16051912](https://doi.org/10.3390/ma16051912)
- [2] Sprenger S. Nanosilica-toughened epoxy resins. *Polymers*. 2020;12(8):1777. doi: [org/10.3390/polym12081777](https://doi.org/10.3390/polym12081777)
- [3] Li ZX, Xiang YS, Ran Y. Well-dispersed silica nanoparticle-reinforced epoxy vitrimer composites prepared by dynamic crosslinking. *Journal of Materials Science*. 2023;58:17470-82. doi: [org/10.1007/s10853-023-09126-7](https://doi.org/10.1007/s10853-023-09126-7)
- [4] Rudra M, et al. Existence of nearest-neighbor and variable range hopping in $\text{Pr}_2\text{ZnMnO}_6$ oxygen-intercalated pseudocapacitor electrode. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;258:123907. doi: [org/10.1016/j.matchemphys.2020.123907](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123907)
- [5] Sethi SM, Singh G, Sharma R, Kaith BS, Sharma N, et al. Fluorescent hydrogel of chitosan and gelatin cross-linked with maleic acid for optical detection of heavy metals. *Journal of Applied Polymer Science*. 2022;139(15):51941. doi: [10.1002/app.51941](https://doi.org/10.1002/app.51941)
- [6] Imran M, Mahendran M. Fire behaviour of CFRP strengthened short SHS steel columns with and without insulation. *Composites Part B: Engineering*. 2020;193:108016. doi: [10.1016/j.compositesb.2020.108016](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108016)
- [7] Rosso P, Ye L. Epoxy/Silica Nanocomposites: Nanoparticle-Induced Cure Kinetics and Microstructure. *Macromolecular Rapid Communications*. 2007;28(1):121-6. doi: [org/10.1002/marc.200600588](https://doi.org/10.1002/marc.200600588)
- [8] Yang CF, Wang LF, Wu SM, Su CC. Characterization and curing kinetics of epoxy/silica nano-hybrids. *Materials*. 2015;8:7032-40. doi: [org/10.3390/ma8105357](https://doi.org/10.3390/ma8105357)
- [9] Beganskiene A, Sirutkaitis V, Kurtinaitiene M, Juskenas R, Kareiva A. FTIR, TEM and NMR investigations of Stöber silica nanoparticles. *Materials Science*. 2004;10:287-90.
- [10] Tari F, Zarrinpashne S, Ruzbehani A, Shekarriz M. Modified and systematic synthesis of zinc oxide-silica composite nanoparticles with optimum surface area as a proper H_2S sorbent. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2016;95:737-43. doi: [org/10.1002/cjce.22697](https://doi.org/10.1002/cjce.22697)

- [11] Jouyandeh M, Ganjali MR, Seidi F, Xiao H, Saeb MR. Nonisothermal cure kinetics of epoxy/polyvinylpyrrolidone functionalized superparamagnetic nano-Fe₃O₄ composites: Effect of Zn and Mn doping. *Journal of Composites Science*. 2020;4(2):55. **doi: 10.3390/jcs4020055**
- [12] Saeb MR, Najafi F, Bakhshandeh E, Khonakdar HA, Mostafaiyan M, Simon F, et al. Scheffler C. Highly curable epoxy/MWCNTs nanocomposites: An effective approach to functionalization of carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 2015;259:117-25. **doi: org/10.1016/j.cej.2014.07.116**
- [13] Saeb MR, Rastin H, Nonahal M, Ghaffari M, Jannesari A, Formela K. Cure kinetics of epoxy/MWCNTs nanocomposites: Nonisothermal calorimetric and rheokinetic techniques. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017;134:45221-31. **doi: org/10.1002/app.45221**
- [14] Pramanik M, Fowler EW, Rawlins JW. Cure kinetics of several epoxy-amine systems at ambient and high temperatures. *Journal of Coating Technology Research*. 2014;11:143-57. **doi.org/10.1007/s11998-013-9565-4**
- [15] Atousa A, Shojaei A, Bagheri R. Cure kinetics of nanodiamond-filled epoxy resin: Influence of nanodiamond surface functionality. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015;54(36):8954-8962. **doi: 10.1021/acs.iecr.5b01858**

بررسی تأثیر استفاده از نانوترکیب‌های بسیاری تیتانیم دی‌اکسید بر ویژگی‌های بسته‌بندی ظروف نوشیدنی پلی‌اتیلن ترفتالات

مجید خانی^۱، مهدی پردل^{۲*}، ابوالقاسم داوودنیا^۳ و افشین توسلی فرشه^۴

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران.

۲. دانشیار گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران.

۳. استاد گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران.

۴. استادیار گروه کشاورزی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران.

دریافت: مهر ۱۴۰۳ بازنگری: مهر ۱۴۰۳ پذیرش: مهر ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044864>

چکیده

در این پژوهش، نانوترکیب بسیار با استفاده از نانوذره‌های تیتانیم اکسید به‌روش مخلوط‌سازی مذاب ساخته شد. پری‌فرم‌های ۳۲ گرمی شاهد و حاوی نانوذره‌های تیتانیم اکسید در سه رنگ ساخته و تبدیل به بطری و در نهایت با نوشیدنی بلوبری پر شد. بطری‌ها در یک بازه زمانی ۳ ماهه در برابر نور خورشید قرار گرفت و تأثیر استفاده از نانوترکیب بر ویژگی‌های بسته‌بندی بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد با گذشت ۱۵ روز در برابر نور خورشید، رنگ نوشیدنی بلوبری در بطری‌های بدون نانوذره‌های تیتانیم اکسید به‌طور کامل بی‌رنگ شد و این تغییر رنگ در همه بطری‌های شفاف، آبی و قهوه‌ای رخ داد. در حالی‌که در بطری‌های حاوی ۱ درصد نانوذره‌های تیتانیم اکسید، تغییر رنگ مشاهده نشد و با گذشت ۳ ماه، رنگ نوشیدنی بلوبری همچنان آبی باقی ماند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی توزیع نانوذره‌های تیتانیم اکسید در بطری‌های حاوی ۱ درصد نانوذره‌ها را نشان داد. بررسی جداره بطری‌های تولیدشده با طیف‌نورسنجی، توزیع و کارکرد مناسب نانوذره‌ها را در جذب پرتوهای فرابنفش نشان داد. طیف‌های FTIR نمونه بطری‌های شاهد و حاوی نانوذره‌های تیتانیم اکسید در رنگ‌های متفاوت نشان داد هیچ برهم‌کنش شیمیایی ویژه‌ای که منجر به ایجاد یا حذف گروه عاملی جدید شود، انجام نشده و برهم‌کنش بین نانوذره‌ها و ترکیب‌های پت در همه نمونه‌ها بیشتر از نوع فیزیکی بوده است. بررسی مقدار کاهش گاز کربن دی‌اکسید حل‌شده در بطری‌ها نشان داد که میزان کاهش گاز در بطری‌های حاوی نانوذره‌ها کمتر از بطری‌های شاهد بوده است.

واژه‌های کلیدی: نانوترکیب بسیاری، نانوذره‌های تیتانیم اکسید، پری‌فرم، طیف‌نورسنجی.

مقدمه

بسیار پلی اتیلن ترفتالات (پت) (PET^۱) در ایران برای تولید انواع بطری‌های نوشیدنی استفاده می‌شود. علت رشد استفاده از این بسیار در تولید بطری‌های نوشیدنی را می‌توان وزن کم، قیمت مناسب و مقاومت به نسبت مناسب در برابر دما و نفوذ و خروج گاز دانست. پت یک زنجیره بزرگ بسیار متعلق به خانواده پلی استرها است. پت از ترکیب‌های واسطه ترفتالیک اسید و اتیلن گلیکول، که هر دو از مشتق‌های اولیه مواد نفتی است، تشکیل شده است. این ترکیب در خالص‌ترین حالت به صورت ماده‌ای شبه شیشه‌ای و بی شکل است و تحت نفوذ مستقیم افزودنی‌ها، اصلاح می‌شود و به صورت بلوری در می‌آید. بلورینگی، بیشتر با عملیات گرمایی بسیار مذاب، به دست می‌آید. بسته‌بندی‌های ساخته شده از آن مانند سایر بسته‌بندی‌های مواد غذایی می‌بایست نفوذپذیری بسیار کمی را به نسبت به نور، اکسیژن و سایر عوامل تاثیرگذار بر محتویات بسته‌بندی را داشته باشد. نفوذپذیری کمتر نسبت به عوامل متفاوت بیرونی به معنی ماندگاری بیشتر مواد غذایی و جلوگیری از تغییرهای کیفی محتویات بسته‌بندی است [۱].

امروزه کاربرد علوم شیمی و بسیار و استفاده از ترکیب‌های متفاوت بسیار در بهبود کیفیت بسته‌بندی‌های صنایع غذایی توسعه زیادی پیدا کرده است. در کنار کاربرد انواع بسیار در بسته‌بندی، استفاده از افزودنی‌های بسیار برای ایجاد ویژگی‌های مناسب‌تر گسترش زیادی یافته است. استفاده از انواع روان کننده‌ها، آنتی اکسیدانت‌ها و افزودنی‌های پادفرابنفش، بیشتر با هدف بهبود شبکه بسیار است که در نهایت موجب ارتقا کیفیت بسته‌بندی بسیاری می‌شود [۲]. استفاده مناسب و صحیح از یک بسیار که حاوی افزودنی‌های موثر باشد، می‌تواند کیفیت و تازگی فراورده را تضمین کند [۳]. نور خورشید یکی از عامل‌های مخرب بسته‌بندی پلی اتیلن ترفتالات است. ساختار پلاستیک به شکل طبیعی تحت تاثیر گرما و پرتو UV است

[۴]. پرتو فرابنفش برحسب طول موج به سه گروه UVA، UVB و UVC تقسیم می‌شوند [۵]. UVC کوتاهترین و UVA بلندترین طول موج را دارد. هر چه طول موج پرتوها کوتاه‌تر باشد، مقدار تخریب آنها بیشتر است [۶]. بیشتر UVA و UVC در جو با ازن، بخار آب، اکسیژن و کربن دی اکسید جذب می‌شوند [۷]. بنابراین، مواد غیرآلی، موجودات زنده و محیط، بیشتر در برابر پرتو UVB هستند [۸] و در نتیجه تماس بیش از حد با UVB پیوندهای مولکولی پلاستیک‌ها شکسته و پلاستیک‌ها تخریب می‌شوند. پرتوهای خورشیدی، به طور طبیعی شامل نور مرئی، گرما، پرتوهای فرابنفش هستند [۹]. پرتو فرابنفش خورشید آسیب‌های چون تخریب، تغییر رنگ (زرد شدگی)، پوسته پوسته شدن، و تا حدودی کاهش مقاومت مکانیکی در بسته‌بندی پلاستیکی ایجاد می‌کند [۱۰]. ساختار پلاستیک به شکل طبیعی تحت تاثیر گرما و پرتو UV است [۴].

پلی اتیلن ترفتالات به طور معمول برای بسته‌بندی آب معدنی، نوشابه، ماءالشعیر و روغن‌های خوراکی استفاده می‌شود [۱۱]. از طرفی ورود و خروج گاز در نوشیدنی‌های گازدار، تحت تاثیر ساختار بلوری بستر بسیار است. این ساختار با تغییر مقدار مواد افزودنی در بسیار، تغییر می‌کند. از آنجایی که نفوذپذیری یکی از مهم‌ترین واکنش‌ها بین نوشیدنی گازدار و بطری‌های پلی اتیلن ترفتالات است، مقاومت این بسیار در برابر ورود و خروج گاز کربن دی اکسید به علت نقش حیاتی این گاز در طعم‌دهی مطلوب به نوشیدنی و جلوگیری از تخمیر و فساد آن، نقش بسزایی دارد [۱۲].

هدف از این پژوهش، تولید ترکیب‌های بسیار پایه پت و نانوذره‌های تیتانیم اکسید و بررسی تاثیر این افزودنی بر بهبود کارکرد نوری بسته‌بندی پت حاوی نوشیدنی بود. بطری‌های پت در رنگ‌های متفاوت شفاف، آبی و قهوه‌ای حاوی مواد پادفرابنفش ساخته و ویژگی نوری آن با بطری‌های بدون نانومواد تیتانیم اکسید مقایسه شد. ریخت‌شناسی و توزیع نانوذره‌ها در شبکه بسیار پت با میکروسکوپ الکترونی بررسی

^۱. Polyethylene terephthalate (PET)

بررسی تأثیر استفاده از نانوترکیب‌های بسپاری تیتانیوم دی اکسید ...

شد. همچنین، آزمون‌های فرارگیری در برابر خورشید و بررسی پیوندهای مولکولی ساختار سطحی با طیف‌سنجی FTIR انجام گرفت. مقدار گاز CO₂ حل‌شده در نوشیدنی بلوبری موجود در بطری‌های با و بدون نانوذره‌ها در یک بازه زمانی ۲ ماهه اندازه‌گیری و تأثیر نانوذره‌ها در سرعت ازدست‌رفتن CO₂ در نوشیدنی در زمان انبارداری مشخص شد.

جدول ۲ ایستگاه‌های دمایی تنظیم‌شده در رانشگر

ایستگاه	۱	۲	۳	۴	۵
دما (°C)	۲۲۵	۲۴۰	۲۵۵	۲۶۵	۲۶۰

گرانول پت و نانوذره‌های تیتانیوم اکسید و پاداکسند با درصد وزنی بیان‌شده در جدول ۱، توزین و بسته‌بندی و در داخل یک آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس قرار گرفتند. سپس، این مواد از آن خارج و در یک مخلوط‌کن سریع به مدت ۱۰ دقیقه شدند. پس‌از آن، مخلوط به داخل قیف تغذیه رانشگر هدایت و پس از مخلوط‌سازی و عبور از حمام آب، با یک دستگاه گرانول‌ساز تبدیل به گرانول شدند. سرعت ماریپیچ‌ها در ۹۰ دور تنظیم شد و دریچه گازگیری نیز باز شد. گرانول‌های تولیدشده دوباره بسته‌بندی و برای ساخت پری‌فرم در وزن‌های متفاوت طبق جدول ۳ به یک کارخانه منتقل شدند.

ساخت پری‌فرم‌های شفاف و رنگی پادفرابنفش

با هدف تولید پری‌فرم‌های نوشیدنی شفاف و رنگی از یک دستگاه تزریق پلاستیک واقع در یک شرکت صنعتی استفاده شد. دستگاه تزریق ساخت شرکت نستال^۶ سوئیس بود. قالب استفاده در دستگاه برای تولید پری‌فرم‌های ۳۲ گرمی و دمای خروجی ایستگاه آخر تزریق ۲۸۸ درجه سلسیوس تنظیم شد. فشار تزریق ۴۵۰ بار تنظیم و در هر سیکل تزریق سیزده ثانیه‌ای، ۹۶ عدد پری‌فرم ۳۲ گرمی تولید شد. دمای سردشدن در قالب، ۱۰ درجه سلسیوس بود. پری‌فرم‌های شاهد بدون نانوذره به‌صورت شفاف، قهوه‌ای و آبی ساخته شدند. برای

بخش تجربی

ساخت نانوترکیب پادفرابنفش

برای ساخت نانوترکیب پادفرابنفش برپایه پت از روش مخلوط‌سازی مذاب به کمک رانشگر^۱ استفاده شد. گرانول‌های پت از شرکت پتروشیمی تندگویان تهیه شد. دمای ذوب این گرانول‌ها 249 ± 3 درجه سلسیوس و گران‌روی ذاتی^۲ آن dl/g ۰/۷۳ است. نانوماده تیتانیوم اکسید استفاده‌شده در این پژوهش با نام تجاری یواس-نانو^۳ و از نوع روتایل^۴ بود. این ماده از نظر فیزیکی پودری سفید رنگ بود. برای بهبود ویژگی گرمایی ترکیب از یک پاداکسند فنلی با کد تجاری ۱۰۱۰ استفاده شد. از نظر فیزیکی پودری سفید رنگ با چگالی $1.15 g/cm^3$ و دمای ذوب ۱۱۰ تا ۱۲۵ درجه سلسیوس بود. همه مواد استفاده‌شده در این پژوهش دارای استاندارد تماس با مواد غذایی بودند. درصد وزنی مواد استفاده شده برای تولید بطری‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ درصد وزنی مواد استفاده‌شده در تولید بطری‌ها

گرانول پت	پاداکسند	نانوذره‌های تیتانیوم اکسید
۹۴	۱	۵

¹. Extruder

². Intrinsic viscosity

³. Us-Nano

⁴. Rutile

⁵. Collin brabender

⁶. Netstal

نانومتر برپایه استاندارد ASTM 1003-00 بررسی شد. طیف‌سنجی FTIR با دستگاه Thermo Nicolet مدل AVATAR 370 FTIR (USA) در دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد. اندازه‌گیری مقدار گاز کربن دی‌اکسید حل‌شده درون بطری‌ها در یک بازه زمانی ۲ ماهه با کمک دستگاه گازسنج Anton Paar مدل CboxQC موجود در آزمایشگاه کنترل کیفیت یک شرکت تولیدی انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

آزمون‌های UV در دستگاه و در زیر نور خورشید

بطری‌های نوشیدنی بلوبری شاهد و حاوی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید برای بررسی تاثیر نور خورشید، در یک بازه زمانی ۳ ماهه در برابر نور خورشید و نور شبیه‌سازی‌شده، قرار داده شد. نور شبیه‌سازی‌شده با یک لامپ UV فیلیپس (Tuv 15w / G15T8) ایجاد شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، رنگ نوشیدنی بطری‌های شفاف، قهوه‌ای و آبی فاقد نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، با گذشت ۱۰ روز در برابر نور خورشید، تغییر کرده است، به‌گونه‌ای که با گذشت ۱۵ روز در برابر نور خورشید، رنگ نوشیدنی بلوبری به‌طور کامل بی‌رنگ شد. این تغییر رنگ نوشیدنی در همه بطری‌های شفاف، آبی و قهوه‌ای اتفاق افتاد. در حالی که در نمونه‌های حاوی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، تغییر رنگ رخ نداد و با گذشت ۲ هفته رنگ نوشیدنی بلوبری همچنان آبی باقی ماند. نتیجه‌های مشابهی در مورد بطری‌های قرارگرفته در دستگاه مشاهده شد و رنگ نوشیدنی بلوبری در همه بطری‌های شاهد پس از ۷ روز بی‌رنگ شد، ولی در نمونه‌های حاوی نانوذره‌ها همچنان آبی باقی ماند.

ساخت پری‌فرم‌های پادفرابنفش، دستگاه پیمانه‌کردن^۱ پی‌یووان^۲ به‌کارگرفته شد و به مقدار ۱ درصد برای نانوذره‌ها در همه نمونه‌ها تنظیم شد. پری‌فرم‌های تولیدشده برپایه جدول ۳ برای تولید بطری پت به یک شرکت تولیدی منتقل شد و به کمک دستگاه قالب‌گیری دمشی سیدل^۳ فرانسه در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس و فشار ۴۰ بار تبدیل به بطری شد. بطری‌های ساخته‌شده با فراورده نوشیدنی بلوبری پر و در نهایت دربندی شد.

جدول ۳ پری‌فرم و بطری‌های شاهد و حاوی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید

وزن پری‌فرم (گرم)	رنگ بطری	مواد پادفرابنفش (درصد)	حجم بطری بادشده (میلی‌لیتر)
۳۲	شفاف	۰	۱۵۰۰
		۱	
۳۲	آبی	۰	۱۵۰۰
		۱	
۳۲	قهوه‌ای	۰	۱۵۰۰
		۱	

بطری‌های شاهد و رنگی حاوی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید و بدون نانوذره برای طیف‌نورسنجی فرابنفش، ریخت‌شناسی، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و تعیین مقدار گاز کربن دی‌اکسید حل‌شده، به آزمایشگاه یک شرکت تولیدی منتقل شد. برای بررسی پراکنش نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Republic TEACAN, MIRAI Czech) در ولتاژ ۵ kV و دامنه ۲۰۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر به‌کارگرفته شد. از جداره بطری‌های دارای نانوذره‌ها و شاهد نمونه‌هایی با ابعاد ۱۰ در ۲۵ میلی‌متر تهیه و عبور نور از این نمونه‌ها به کمک یک طیف‌نورسنج UV-Vis (Shimazu uv 1800 Japan) در دامنه ۲۰۰ تا ۸۰۰

¹. Dosing

². Piovani

³. Cidel

بررسی تأثیر استفاده از نانوترکیب‌های بسپاری تیتانیوم دی اکسید ...

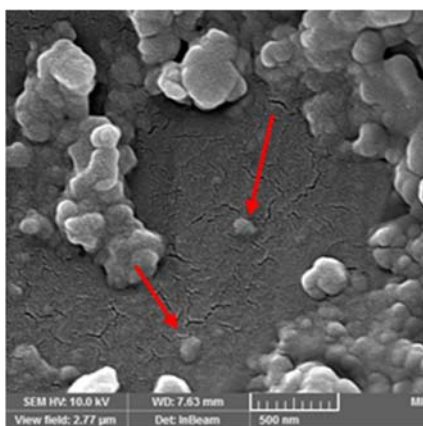


شکل ۱ بطری‌های قرارگرفته در برابر نور خورشید و تغییر رنگ به‌دست‌آمده (نوشیدنی‌های دارای نانوذره به رنگ آبی پر رنگ باقی مانده که با علامت ★ مشخص شده است).

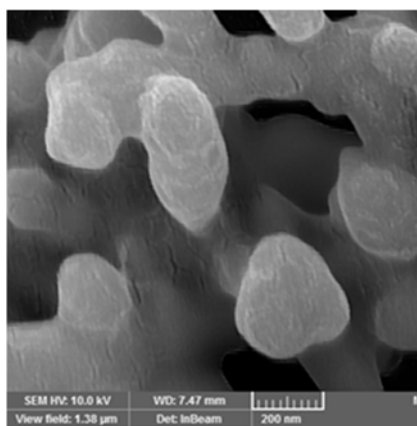
بطری‌های شاهد قابل مشاهده و در شکل ۲-ب، نانوذره‌ها در نمونه حاوی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، افزون بر شبکه بسپاری، قابل تشخیص است.

ریخت‌شناسی بطری‌های شاهد و دارای نانوذره

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نمونه بطری‌های شاهد و حاوی ۱ درصد نانوذره در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در شکل ۲-الف، شبکه بسپار



ب



الف

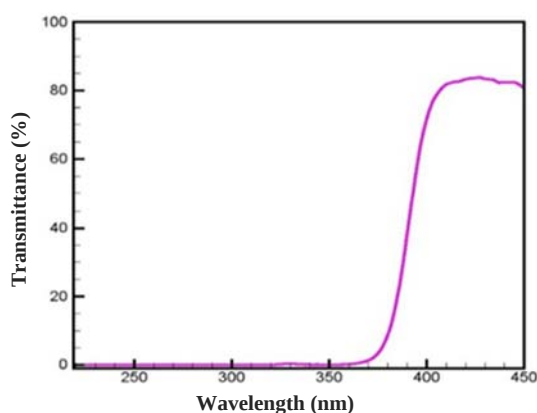
شکل ۲ پراکنش نانوذره‌های تیتانیوم اکسید در جداره بطری‌های بدون نانوذره (الف) و با نانوذره (ب)

به نمونه حاوی نانوذره‌ها ظرفیت جذب پرتو فرابنفش کمتری را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، در نمونه شاهد (سمت راست) تا طول موج ۳۱۰ نانومتر هیچ فرایند جذب و نشری صورت نگرفته است، درحالی‌که در نمونه‌های

طیف‌نورسنجی/فرابنفش

شکل ۳ طیف‌های فرابنفش نمونه‌های متفاوت بطری پت بی‌رنگ شاهد و نمونه بی‌رنگ حاوی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید را نشان می‌دهد. بر پایه این شکل، نمونه بی‌رنگ شاهد نسبت

۳۲۰ تا ۴۰۰ نانومتر و بیشینه عبور در طول موج ۳۵۰ نانومتر (λ_{max}) و برای نمونه حاوی نانوذره (سمت چپ) گستره عبور در طول موج‌های ۳۷۰ تا ۴۰۰ نانومتر و بیشینه عبور در طول موج ۴۰۰ نانومتر (λ_{max}) صورت گرفته است.

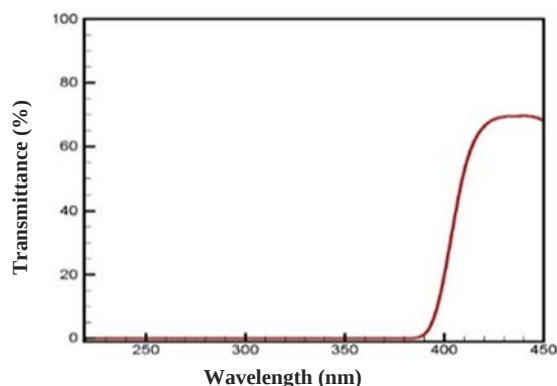
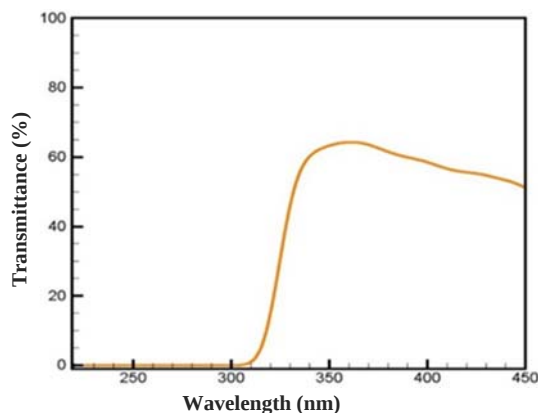


شکل ۳ طیف‌های UV مربوط به پت‌های شفاف شاهد (سمت راست) و پادفرابنفش (سمت چپ)

مشاهده می‌شود. نمونه بطری حاوی نانوماده تا طول موج ۳۹۰ نانومتر هیچ فرایند عبوری را نشان نمی‌دهد و گستره عبور نور در طول موج‌های ۳۹۰ تا ۴۰۰ نانومتر است.

شکل ۵ عبور نور از جداره نمونه‌های پت قهوه‌ای شاهد و حاوی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید را نشان می‌دهد. در نمونه شاهد تا طول موج ۳۲۰ نانومتر هیچ فرایند عبوری صورت نگرفته است. گستره عبور نور در طول موج‌های ۳۲۰ تا ۴۰۰ نانومتر و بیشینه عبور در طول موج ۳۴۰ نانومتر (λ_{max}) است، در صورتی‌که نمونه‌های حاوی نانوذره‌ها تا طول موج ۴۰۰ نانومتر هیچ عبور نوری را از خود نشان نمی‌دهند که بیانگر ویژگی پادفرابنفش آن‌ها است.

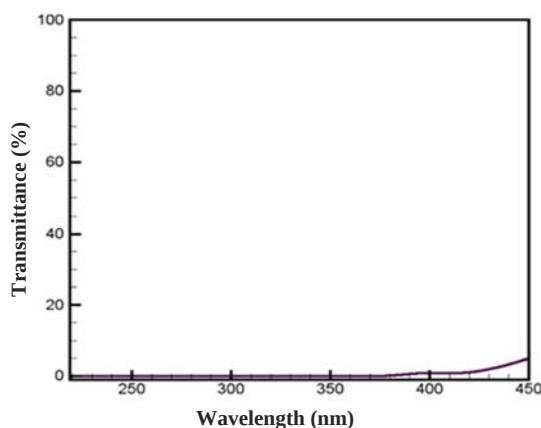
حاوی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید (سمت چپ) تا طول موج ۳۷۰ نانومتر عبور رخ نداده و فرایند عبور پرتو از جداره، از طول موج ۳۷۰ نانومتر به بالاتر رخ داده است که نشان‌دهنده تاثیر نانوذره‌های افزوده‌شده در جذب پرتوهای UV است. همچنین، گستره عبور نور در نمونه شاهد (سمت راست) در طول موج‌های



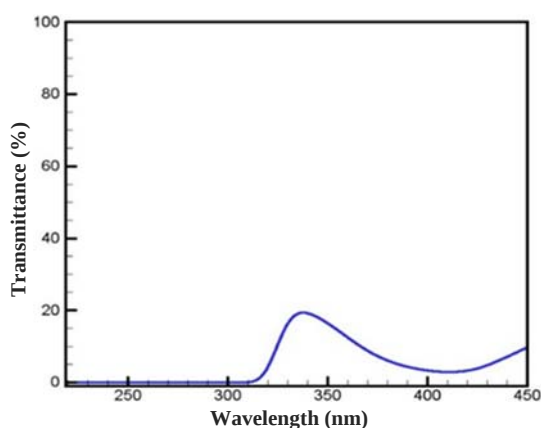
شکل ۴ عبور نور از جداره بطری‌های آبی حاوی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید

شکل ۴ عبور نور از جداره بطری‌های آبی حاوی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید را نشان می‌دهد. همان‌طور که

بررسی تأثیر استفاده از نانوترکیب‌های بسپاری تیتانیم دی اکسید ...



شکل ۵ طیف‌های UV پت‌های قهوه‌ای شاهد (سمت راست) و پادفرابنفش (سمت چپ)



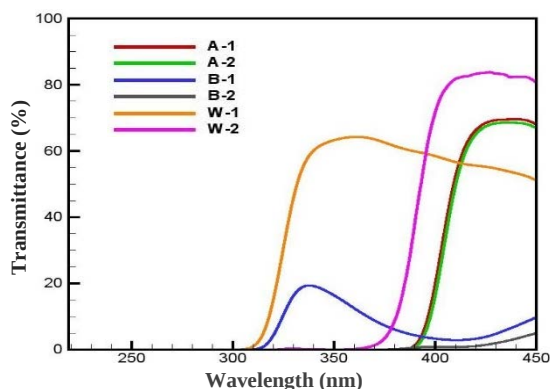
شکل ۶ طیف‌های کلی نمونه‌های شاهد حاوی نانوذره‌های تیتانیم اکسید به‌عنوان ماده پادفرابنفش را نشان می‌دهد.

پادفرابنفش را می‌توان در بطری‌های قهوه‌ای حاوی ۱ درصد نانوذره‌های تیتانیم اکسید مشاهده کرد.

طیف‌سنجی FTIR

برای بررسی برهم‌کنش فیزیکی یا شیمیایی ماده پادفرابنفش با ترکیب‌های PET، طیف‌های FTIR نمونه‌های بطری PET شاهد و حاوی نانوماده تیتانیم اکسید در رنگ‌های آبی و قهوه‌ای و بی‌رنگ (شکل‌های ۷ تا ۹) بررسی شد.

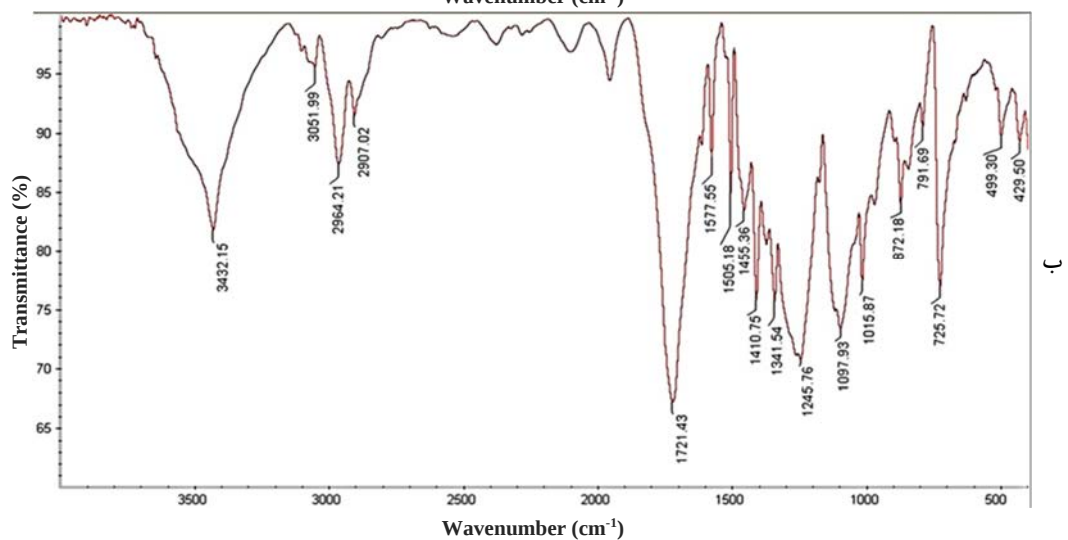
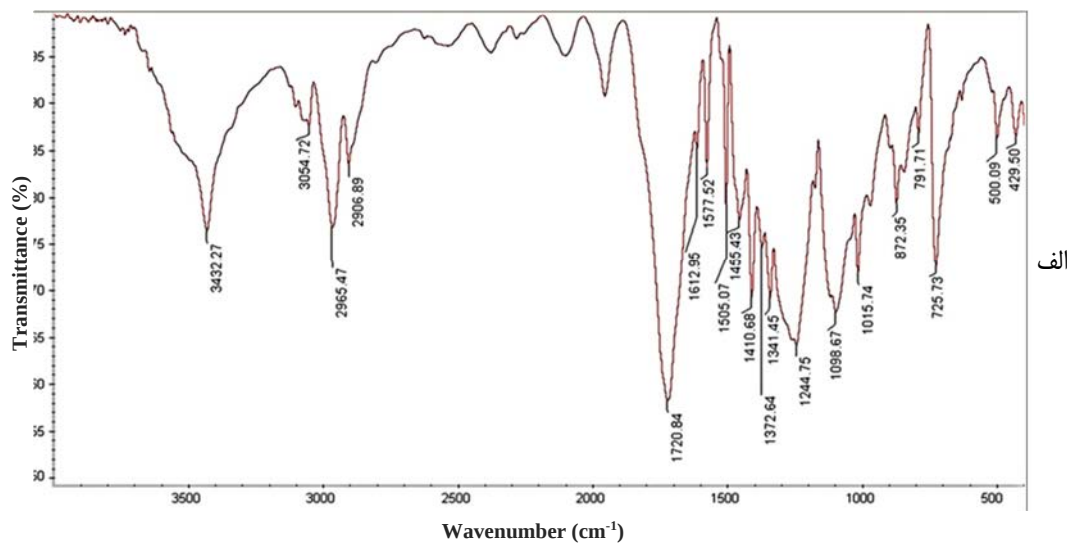
جدول ۴ نوارهای مهم مربوط به پیوندهای اصلی در بسپار پت شاهد و پت پادفرابنفش را در بطری‌های متفاوت نشان می‌دهد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که برهم‌کنش شیمیایی بین نانوذره‌های تیتانیم اکسید و ترکیب‌های پت در همه نمونه‌ها که منجر به ایجاد یا حذف گروه عاملی جدید شود، انجام نشده بود. به بیان دیگر، برهم‌کنش‌ها بیشتر از نوع فیزیکی بود. هرچند که در نمونه‌های حاوی ۱ درصد نانوماده، یک نوار جدید در 600 cm^{-1} مشاهده شد که به‌نظر می‌رسد به‌دلیل حضور نانوذره‌های تیتانیم اکسید در مقایسه با نمونه‌های بدون نانوذره‌ها است. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که نانوذره‌ها به شکل فیزیکی در بستر پلی‌استری به دام افتاده‌اند و نمی‌توانند برهم‌کنش شیمیایی داشته باشند. این نتیجه‌ها مشابه نتیجه‌های کریمی و همکارانش در سال ۲۰۱۸ است [۱۳].



شکل ۶ طیف‌های کلی UV مربوط به همه نمونه‌ها

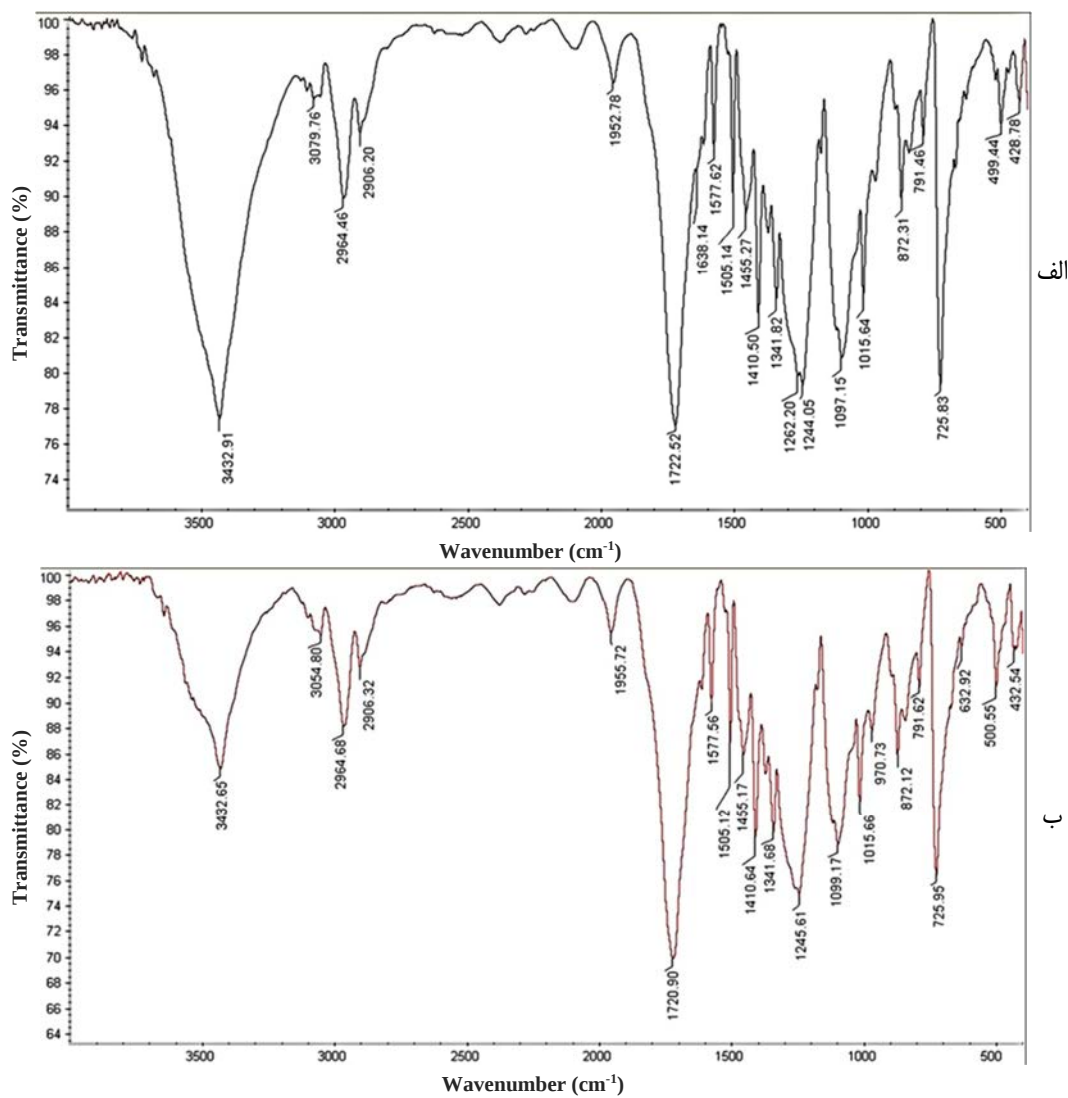
(کد A مربوط به پت بی‌رنگ، کد B مربوط به پت قهوه‌ای و کد W مربوط به پت شفاف است. عدد ۱ مربوط به نمونه شاهد و عدد ۲ مربوط به نمونه‌های پادفرابنفش است.)

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، بیشترین عبور نور مربوط به نمونه شفاف بدون نانوذره‌های تیتانیم اکسید است و کمترین مقدار عبور نور مربوط به بطری‌های قهوه‌ای حاوی نانوذره‌های تیتانیم اکسید است. بنابراین، بیشترین ویژگی

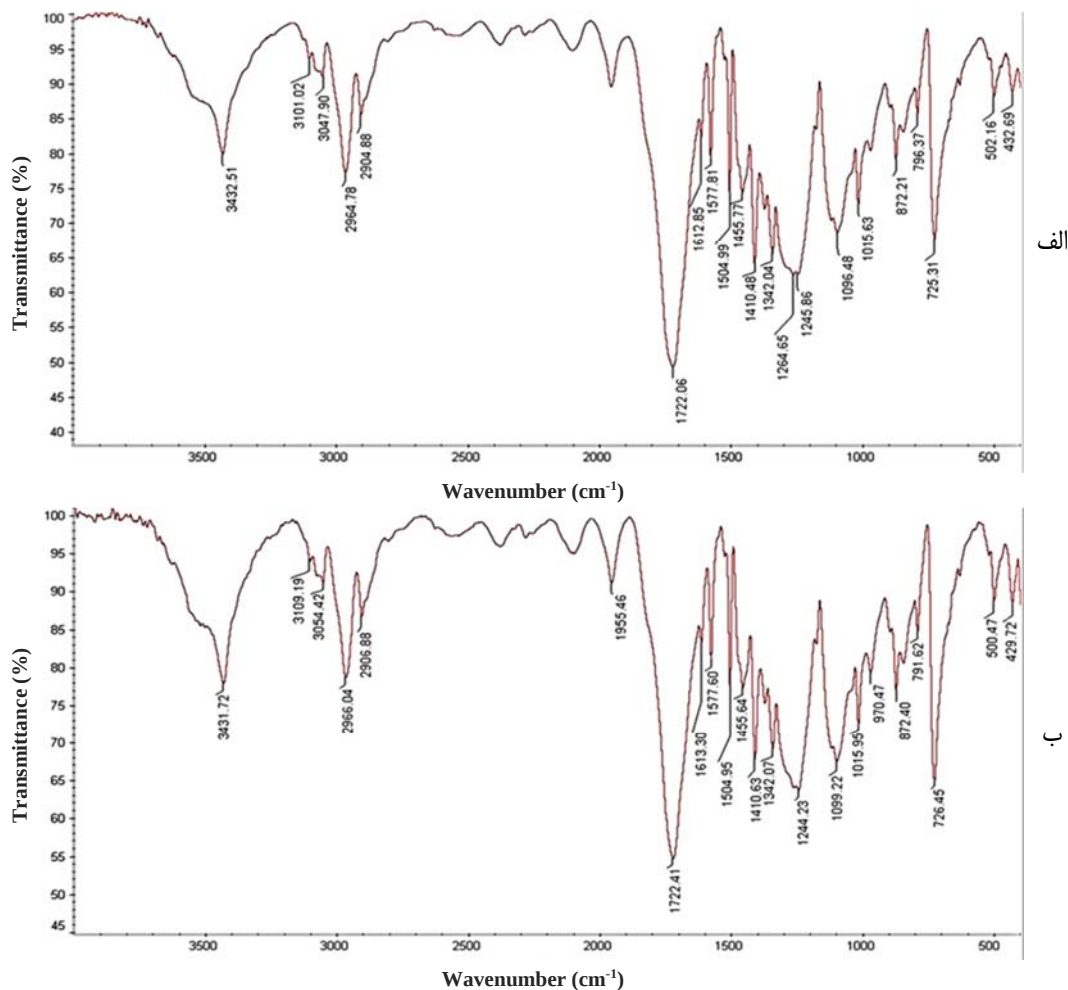


شکل ۷ طیف‌های FTIR پت‌های شفاف شاهد (الف) و پادفرابنفش (ب)

بررسی تأثیر استفاده از نانوترکیب‌های بسپاری تیتانیوم دی اکسید ...



شکل ۸ طیف‌های FTIR بطری‌های آبی شاهد (الف) و پادفرابنفش (ب)



شکل ۹ طیف‌های FTIR بطری‌های قهوه‌ای شاهد (الف) و پادفرابنفش (ب)

بررسی تأثیر استفاده از نانوترکیب‌های بسپاری تیتانیم دی اکسید ...

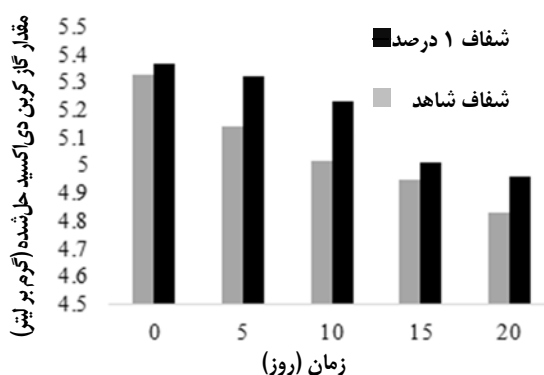
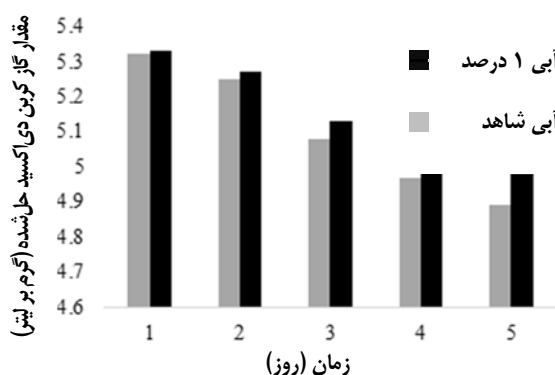
جدول ۴ نوارهای مهم مربوط به پیوندهای اصلی در طیف‌های FTIR بسپار پت شاهد و پت پادفرابنفش

عدد موج (cm^{-1})				گروه عاملی
پت قهوه‌ای پادفرابنفش	پت آبی پادفرابنفش	پت شفاف پادفرابنفش	پت شفاف شاهد	
۳۴۳۱	۳۴۳۲	۳۴۳۲	۳۴۳۲	گروه هیدروکسیل O-H
۳۰۵۴	۳۰۵۴	۳۰۵۱	۳۰۵۴	CH= های آروماتیک
۲۹۰۶ و ۲۹۶۶	۲۹۰۶ و ۲۹۶۴	۲۹۰۷ و ۲۹۶۴	۲۹۰۶ و ۲۹۶۵	C-H های آلیفاتیک C_2 (کششی متقارن و نامتقارن)
۱۷۲۲	۱۷۲۰	۱۷۲۱	۱۷۲۰	کربونیل C=O استری
۱۵۷۷ و ۱۵۰۴ و ۱۴۱۰	۱۵۷۷ و ۱۵۰۵ و ۱۴۱۰	۱۵۷۷ و ۱۵۰۵ و ۱۴۱۰	۱۵۷۷ و ۱۵۰۵ و ۱۴۱۰	C=C حلقه آروماتیک
۱۴۵۵	۱۴۵۵	۱۴۵۵	۱۴۵۵	خارج صفحه CH_2
۱۳۴۲ و ۱۳۴۴	۱۳۴۱ و ۱۳۴۵	۱۳۴۱ و ۱۳۴۵	۱۳۴۱ و ۱۳۴۴	C-O
۱۰۱۵ و ۱۰۹۹	۱۰۱۵ و ۱۰۹۹	۱۰۱۵ و ۱۰۹۷	۱۰۱۵ و ۱۰۹۸	C-O الکلی
۷۲۶	۷۲۵	۷۲۵	۷۲۵	C-Cl

دربندی و با پارافین و فویل آلومینیمی به‌طور کامل بسته‌شده بود، می‌توان نتیجه گرفت که خروج گاز از دیواره بطری‌ها رخ داده است. همچنین، کاهش گاز حل‌شده در بطری‌های حاوی نانوذره‌ها کمتر از بطری‌های بدون آن‌ها است که علت آن می‌تواند وجود موانع فیزیکی بیشتر در بستر بسپار باشد که موجب تقویت سطح داخلی بسپار شده است. روند کاهشی مقدار گاز کربن دی‌اکسید در همه نمونه‌ها در رنگ‌های متفاوت مشاهده شد.

مقدار گاز CO_2 حل‌شده در بطری‌ها

شکل ۱۰ نمودار تغییرهای مقدار گاز کربن دی‌اکسید حل‌شده در انواع بطری‌های ساخته‌شده را در مدت ۲ ماه نگهداری آن‌ها در شرایط یکسان انبارداری، نشان می‌دهد. اندازه‌گیری‌های به‌دست‌آمده میانگین ۳ بار تکرار از هر نوع بطری در زمان آزمون، است. همان‌گونه که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، افزایش زمان انبارداری موجب کاهش مقدار کربن دی‌اکسید حل‌شده در نوشیدنی شده است و از آنجایی که در هنگام انبارداری بطری‌های نوشیدنی



شکل ۱۰ تغییرهای مقدار گاز کربن دی‌اکسید حل‌شده در نوشیدنی بلوبری بر حسب زمان در بطری‌های متفاوت

نتیجه گیری

موجب بهبود نگهداری گاز کربن دی اکسید در بطری ها طی زمان انبارداری شد. با توجه به نتیجه های به دست آمده، به طور کلی با نانوذره های تیتانیوم اکسید می توان بطری هایی تولید کرد که مقاومت بیشتری نسبت به عبور نور UV داشته باشند و محتویات نوشیدنی داخل را در زمان ماندگاری بالاتری نگهداری کنند بدون اینکه ویژگی فیزیکی و نوری و طعم فرآورده از بین برود.

سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت های مالی و معنوی دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد قدردانی و تشکر را دارند.

در این پژوهش نانوترکیب بسیار بر پایه بسیار پت با روش مخلوط سازی مذاب و با نانوذره های تیتانیوم تهیه و در ساخت پری فرم و بطری نوشیدنی استفاده شد. هدف از این پژوهش، تولید بطری های نوشیدنی با ویژگی نوری ویژه بود. نتیجه ریخت شناسی توزیع ذره ها در شبکه بسیار، نشان داد که می توان با این روش بطری هایی با توزیع ذره های یکنواخت در رنگ های متفاوت تولید کرد. نتیجه های طیف نورسنجی از بطری های تولید شده نشان داد که بطری های شفاف و رنگی حاوی نانوذره های تیتانیوم اکسید، ظرفیت عبور نور بالاتری را نسبت به بطری های شفاف و رنگی شاهد داشتند که نشان دهنده کارکرد مناسب نانوذره ها در جذب UV است. وجود نانوذره های تیتانیوم اکسید در جداره بطری ها

مراجع

- [1] Robertson GL. Food packaging: Principles and practice [Internet]. New York: Marcel Dekker; 1993.
- [2] Almeida S, Ozkan S, Gonçalves D, Paulo I, Queirós CSGP, Ferreira O, Bordado J, Galhano dos Santos R. A brief evaluation of antioxidants, antistatics, and plasticizers additives from natural sources for polymers Fformulation. *Polymers*. 2023;15(1):6. doi:10.3390/polym15010006
- [3] Sajid MU, Bicer Y. Nanofluids as solar spectrum splitters: A critical review. *Solar Energy*. 2020;207:979-1032. doi:10.1016/j.solener.2020.07.009
- [4] Wayman C, Niemann H. The fate of plastic in the ocean environment - a minireview. *Environ Sci Process Impacts*. 2021;23(2):198-212. doi:10.1039/D0EM00446D
- [5] Luo YR. Why is the human visual system sensitive only to light of wavelengths from approximately 760 to 380 nm? *Biophys Chem*. 2000;83(3):179-84. doi:10.1016/S0301-4622(99)00137-4
- [6] Tang X, Yang T, Yu D, Xiong H, Zhang S. Current insights and future perspectives of ultraviolet radiation (UV) exposure: Friends and foes to the skin and beyond the skin. *Journal of Environment International*. 2024;185:108535. doi:10.1016/j.envint.2024.108535
- [7] Aaron JJ, Efremova A, Snezana. Purines, Pyrimidines, and Nucleotides. *Chemical Engineering*. 2014; 12: 393-402. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.10971-0
- [8] Liu K, Zhao J, Yang L, Guan M, Yuan L, Geng Y. Protective effects of calbindin-D28K on the UVB radiation-induced apoptosis of human lens epithelial cells. *International Journal of Molecular Medicine*. 2020;45(6): 1793-1802. doi:10.3892/ijmm.2020.4552
- [9] Buch J, Hammond B. Photobiomodulation of the visual system and human health. *Int J Mol Sci*. 2020;21(21):8020. doi:10.3390/ijms21218020
- [10] Liu GL, Zhu DW, Liao SJ, Ren LY, Cui JZ, Zhou WB. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene-goethite composite film under UV-light irradiation. *J Hazard Mater*. 2009;172(2-3):1424-9. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.008.

- [11] Mutsuga M, Tojima T, Kawamura Y, Tanamoto K. Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials. Food Addit Contam. 2005;22(8):783-9. **doi: 10.1080/02652030500157593**
- [12] Moosavi, S. Study on the variations in the physico-mechanical properties of PET bottles during shelf-life of carbonated beverages and its effect on permeation of CO₂. Iranian Journal of Polymer Science and Technology. 2004;17(6):343-339. **doi: 10.22063/jipst.2004.474**
- [13] Karimi A, Izadan H, Khoddami A, Hosseini SA. Modifying the surface of poly(ethylene terephthalate) nanofibrous materials by alkaline treatment and TiO₂ nanoparticles. Journal of Industrial Textiles. 2018;47(8):1944-1958. **doi: 10.1177/1528083717716164**

Effects of graphene on the curing characteristic, morphology, rheology and mechanical properties of natural rubber (NR), chlorobutyl rubber (CIIR) and NR/CIIR blend

M. Sharifi-Teshnizi¹, A. Jalali-Arani^{2,*}, M. Hernández Santana³

1. PhD Student of Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.
2. Associate prof. of Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.
3. Tenured Scientist, Institute of Polymer Science and Technology (ICTP-CSIC), Madrid, Spain.

Abstract: Nanocomposites of natural rubber (NR), chlorobutyl rubber (CIIR) and their blend (NR/CIIR; 50/50), containing 0.7 phr of graphene were prepared by melt mixing method. The use of graphene caused an increase in torque difference in the rheometric test, which was attributed to an increase in the crosslink density. This result was confirmed by the swelling test. The microstructure of nanocomposites and dispersion of graphene in each of the samples were examined by field emission scanning electron microscopy (FESEM). FESEM images indicated uniform dispersion and distribution of graphene nanolayers in the elastomer matrices. The melt rheological behavior demonstrated that the addition of graphene to the compounds increased the viscosity of the complex and storage modulus at the low frequency which indicated uniform dispersion and enhanced interaction between the nanolayers of graphene and the rubber matrix. Mechanical properties of the samples were investigated by tensile test. The obtained results revealed the improvement of mechanical properties of nanocomposites. The young modulus of NR, CIIR and NR/CIIR blend, in the presence of 0.7 phr graphene were improved about 42, 40 and 16%, respectively.

Keywords: Rubber, Nanocomposite, Graphene, Rheological properties, Mechanical properties.

Optimizing the operating conditions of grape juice removal turbidity by lemon peel natural adsorbent

O. Ahmadi

Assistant Prof. of Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
University of Kurdistan, Sanandaj, Iran.

Abstract: Grape juice is one of the valuable food and medicinal products obtained from the natural extract of grapes. This substance is rich in nutrients, serves as a source of natural energy, and possesses various medicinal properties. The turbidity of grape juice depends on the presence of suspended particles, polysaccharides, and other suspended substances. To improve the quality of the juice and reduce its turbidity, natural adsorbents are employed. In the current research, lemon peel, as a natural adsorbent, was used to reduce turbidity. After various preliminary tests, 40 ml of grape juice with a Brix value of 10 and an initial absorption rate of 2.874 a.u. was obtained using 2 grams of lemon peel. The surface adsorption process was carried out for 4 hours using the response surface method within a temperature range of 20 to 60 °C and a stirring speed of 200 to 600 rpm. Following optimization, the results indicated that a temperature of 35 °C and a stirring speed of 380 rpm were the most effective conditions for turbidity removal, achieving a maximum removal percentage of approximately 58%. The Brix values showed an insignificant difference of only 9% between the final and initial Brix values. Additionally, the DLS analysis evaluating the average particle size yielded values of 5000 nm and 3000 nm before and after the surface adsorption process, respectively, with a dispersion index of 1 and 0.846.

Keywords: Natural adsorbent, Lemon peel, Grape juice, Optimization, Experimental analysis, Removal turbidity

Microextraction and measurement of cholecalciferol (vitamin D₃) in biofibers by a three-phase method using hollow fiber and two immiscible organic solvents

M. Raziee

Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Chemistry Faculty, North Tehran Branch,
Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: The validation of hollow fiber based on using two immiscible organic solvents in the lumen and wall pores of hollow fiber was evaluated for extraction and preconcentration of a trace amount of vitamin D₃, before determination by HPLC-UV technique. The analyte was extracted from an 8-ml sample solution, into a thin layer of an organic solvent (n-dodecane) impregnated in hollow fiber pores, and finally back-extracted into an organic solvent (acetonitrile) located inside the lumen of the hollow fiber. The factors affecting the HF-LLLME of the target analyte were investigated and the optimal extraction conditions were determined. Under optimized conditions, the enrichment factor of 130 and limit of detection (LOD) of 0.9 ng ml⁻¹ were obtained. The calibration curve was linear within the range of 3 to 1000 ng ml⁻¹ with reasonable linearity ($R^2 = 0.999$). The percent relative within-day and between-day standard deviation (RSD %) were 5.4 and 6.1, respectively. Finally, the feasibility of the proposed method was successfully evaluated by extraction and determination of the analyte in the biological fluids, and satisfactory results were obtained.

Keywords: Vitamin D₃, High-performance liquid chromatography, Hollow fiber, Biological fluids, Preconcentration.

Optimization of the solvent extraction of zinc, copper and nickel from acidic leaching: Process steps and thermodynamic investigation

S. Kolbadinejad¹, A. Ghaemi^{2,*}

1. Postdoctoral researcher of School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
2. Professor of School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, optimization of the solvent extraction of zinc, copper and nickel from the acid leaching was carried out. Three steps were considered for the selective extraction of metals from the acid leaching solution. In the first step of the solvent extraction, 93.67% of zinc was extracted from the leaching solution with pH equal to 4 using 20% of D2EHPA in kerosene. In the second step of the solvent extraction, 100% of copper was extracted from the first step raffinate with pH equal to 2.3 using 10% of Mextral 5640H in kerosene. In the third step of the solvent extraction process, 88.61% of nickel was extracted from the second step raffinate with pH equal to 7 using 20% of D2EHPA in kerosene. The stirring speed was 200 rpm and the ambient temperature was kept constant for all solvent extraction experiments. Atomic absorption spectroscopy was used to determine the amount of the metals in the extractant and raffinate. All three steps of the extraction process were performed endothermic and spontaneously.

Keywords: Solvent extraction, Heavy metals, D2EHPA, Mextral 5640H, Thermodynamic modeling, Determination of process steps.

Assessing the crosslinking behavior of epoxy-based nanocomposites containing silica nanoparticles modified by highly-branched amine groups

Z. Hatami Ramsheh^{1,*}, K. Didehban^{2,*}, M.R. Saeb³

1. PhD Student of Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.
2. Professor of Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.
3. Professor of Department of Resin and Additives, Institute for Paint Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract: The aim of this research was to study the effect of incorporation of functionalized silica nanoparticles on the curing behavior of the epoxy-based nanocomposites. Thus, first nanosilica was prepared by using Stober method and then modified by attaching surface hydroxyl groups to silane. Glutardialdehyde was also attached as well. It was followed by attachment of highly branched polyethyleneimine (PEI) to the surface of the nanoparticles. The resulting structures were characterized using transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that spherical silica nanoparticles with size of 50 (bare) and 70 nm (surface-modified) were successfully synthesized. The amine and hydroxyl groups in modified silica structures actively participated in curing process and facilitated the curing mechanism of epoxy/amine system. Addition of silane-modified nanoparticles increased the activation energy, while application of PEI-modified nanosilica improved the density of the epoxy network. Due to the increase of viscosity of the system, the activation energy of epoxy system was also increased. Addition of 0.1 wt.% pure and surface-modified nanosilica also increased the glass transition temperature values from 82 to 84.7 °C for PEI-modified silica nanoparticles. This study showed that modified silica nanoparticles could provide significant improvement in thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposites. These findings showed the improvement of the baking processes and increase the efficiency of nanocomposite materials.

Keywords: Epoxy, Nanosilica, Crosslinking, Surface modification, Nanocomposite.

Investigation of the effect of using titanium dioxide polymer nanocompounds on the packaging characteristics of polyethylene terephthalate beverage containers

M. Khani¹, M. Pordel Fadafen^{2,*}, A. Davoodnia³, A. Tavasoli Farsheh⁴

1. PhD Student of Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran.
2. Associate Prof. of Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran.
3. Professor of Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran.
4. Assistant Prof. of Department of Agriculture, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad, Iran.

Abstract: In this research, polymer nanocompound was prepared with titanium oxide nanoparticles by melt blending procedure. 32 g weight pure preforms and containing titanium oxide nanoparticles were produced in 3 colors. The prepared preforms turned into bottles and the produced bottles were filled with blueberry beverage. The bottles were exposed to sunlight for 3 months and the effect of using nanocompounds on packaging properties was investigated. The results showed that after 15 days of exposure to sunlight, the blueberry drink in the bottles without titanium oxide nanoparticles, became completely colorless. This color change occurred in all transparent, blue and brown bottles, while in the samples containing 1% titanium oxide nanoparticles, color change did not happen and the color of blueberry drink remained blue. The SEM images showed that good distribution of titanium oxide nanoparticles in the bottles containing 1% nanoparticles was happened. The results of spectrophotometry showed good performance of nanoparticles in absorbing UV ray. The FTIR spectra of the pure bottles and the bottles containing titanium oxide nanoparticles in different colors showed that the interaction between titanium oxide nanoparticles and PET compounds in all samples was physically and there was no specific chemical interaction that led to creation or removal of the functional groups. Measuring of dissolved carbon dioxide gas in the bottles showed that the amount of gas reduction in bottles containing nanoparticles is lower than the control samples.

Keywords: Polymer nanocompound, Titanium oxide nanoparticles, Preform, Spectrophotometry

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

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

Effects of graphene on the curing characteristic, morphology, rheology and mechanical properties of natural rubber (NR), chlorobutyl rubber (CIIR) and NR/CIIR blend 70

M. Sharifi-Teshnizi, A. Jalali-Arani, M. Hernández Santana

Optimizing the operating conditions of grape juice removal turbidity by lemon peel natural adsorbent 71

O. Ahmadi

Microextraction and measurement of cholecalciferol (vitamin D₃) in biofibers by a three-phase method using hollow fiber and two immiscible organic solvents 72

M. Raziee

Optimization of the solvent extraction of zinc, copper and nickel from acidic leaching: Process steps and thermodynamic investigation 73

S. Kolbadinejad, A. Ghaemi

Assessing the crosslinking behavior of epoxy-based nanocomposites containing silica nanoparticles modified by highly-branched amine groups 74

Z. Hatami Ramsheh, K. Didehban, M.R. Saeb

Investigation of the effect of using titanium dioxide polymer nanocompounds on the packaging characteristics of polyethylene terephthalate beverage containers 75

M. Khani, M. Pordel Fadafen, A. Davoodnia, A. Tavasoli Farsheh



Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 18, No. 3, Autumn 2024

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

Tel-Fax: 021-77009848

Email: jacr@iautnb.ac.ir

www.jacr.ir



- **Effects of graphene on the curing characteristic, morphology, rheology and mechanical properties of natural rubber (NR), chlorobutyl rubber (CIIR) and NR/CIIR blend** 70
M. Sharifi-Teshnizi, A. Jalali-Arani, M. Hernández Santana
- **Optimizing the operating conditions of grape juice removal turbidity by lemon peel natural adsorbent** 71
O. Ahmadi
- **Microextraction and measurement of cholecalciferol (vitamin D3) in biofibers by a three-phase method using hollow fiber and two immiscible organic solvents** 72
M. Raziee
- **Optimization of the solvent extraction of zinc, copper and nickel from acidic leaching: Process steps and thermodynamic investigation** 73
S. Kolbadinejad, A. Ghaemi
- **Assessing the crosslinking behavior of epoxy-based nanocomposites containing silica nanoparticles modified by highly-branched amine groups** 74
Z. Hatami Ramsheh, K. Didehban, M.R. Saeb
- **Investigation of the effect of using titanium dioxide polymer nanocompounds on the packaging characteristics of polyethylene terephthalate beverage containers** 75
M. Khani, M. Pordel Fadafen, A. Davoodnia, A. Tavasoli Farsheh