

JARC

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی
(علمی - پژوهشی)

سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۹۹

خلاصه مقاله های این نشریه در پایگاه های زیر نمایه می شود:

SID.ir

ISC.gov.ir

Magiran.com

[Google scholar](https://scholar.google.com/)

[Linkedin](https://www.linkedin.com/)

اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

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

مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

استاد شیمی فیزیک، دانشگاه تربیت معلم	دکتر غلامرضا اسلامپور
استادیار شیمی آلی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر محمدمهدی اسکندری
استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر اکبر ایراندوخت
استاد شیمی آلی، دانشگاه گیسن آلمان	دکتر یونس ایپکچی
دانشیار، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر مریم افشارپور
استاد شیمی آلی، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی	دکتر سعید بالایی
استادیار گروه آموزشی نانو شیمی، دانشکده نانوفناوری	دکتر زهره بهرامی
استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر کامبیز تحویلدار
استادیار شیمی آلی، دانشگاه شاهد	دکتر مسعود تقی زاده
استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر مصطفی حسینی سعدی
استادیار شیمی، دانشگاه الزهرا تهران	دکتر حنا حیدری
استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر مرتضی رضاپور
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه تهران	دکتر حسن سرشتی
دانشیار شیمی فیزیک، دانشگاه علم و صنعت	دکتر بهشته سهرابی
دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر مرضیه شکرریز
استادیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر فتح الله صالحی راد
دانشیار شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر علی اکبر طرلانی
استادیار رنگ و محیط زیست، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش	دکتر محمدابراهیم علیا
پژوهشگر شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک	دکتر معصومه عالم
استادیار شیمی آلی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر داریوش فرخانی
استادیار شیمی معدنی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر مریم کارگر راضی
استاد شیمی معدنی، دانشگاه شهید چمران اهواز	دکتر محمد کوتی
استاد شیمی تجزیه، دانشگاه تهران	دکتر محمد رضا گنجعلی
استاد شیمی آلی، دانشگاه امام حسین (ع)	دکتر ابوالقاسم مقیمی
استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر مرسده ملک زاده
استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر امیر عبدالله مهرداد شریف
دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر مریم میرزا آقاییان

- به کارگیری مونت‌موریلونیت مغناطیسی به عنوان کاتالیست ناهمگن قابل بازیافت در تهیه واکنشگر دارویی لووفلوکساسین..... ۱
آمنه دغلاوی، الهه کوثری، مجید عبدوس و محمدهادی قاسمی
- تهیه ترکیبات آلی قرار گرفته بر بسپارها برای تهیه آمین‌ها، آمینواسیدها و پپتید ۱۰
معروف زارعی، علی اصغر جراح پور و عبدالحمید فدوی
- تهیه و شناسایی نانوذرات آهن- فسفونات (Fe-DTPMP) و بررسی اثرات ضد باکتری آن‌ها ۱۹
سیده زهرا موسوی کیش و بیژن ممینی گوداژدر
- استخراج کارودیلول از نمونه‌های پلاسما با روش میکرواستخراج مایع- مایع با کمک امواج فراصوت بر پایه حلال اتکتیک عمیق ۲۸
حسن حیدری، زینب اسماعیل‌زاده و کاظم جمشیدی قلعه
- بررسی حذف داروی دیکلوفناک سدیم از محیط آبی به کمک زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده با ماده سطح فعال کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیم برمید ۳۹
رضا نودهی و احمد رهبر کلیشمی
- تهیه و شناسایی پلی‌یورتان‌های زیست تخریب پذیر پخش شونده در آب و بررسی تاثیرات پلی اتیلن گلیکول بر ویژگی زیست تخریب پذیری آن‌ها ۵۲
بهروز رنجبرفر، سعید تقوایی گنجعلی، میرمحمد علوی نیکجه و شهرام مرادی دهقی
- تهیه و بررسی یک روان کننده زیستی بهبود یافته بر پایه روغن کنجد ۶۴
فریبا رنگ‌ریز، سعید خدادوست، محسن امامی و فاطمه زراعت پیشه
- کاربرد روش انتقال واسنجی با بهره‌گیری از استانداردسازی چندمتغیره برای تشخیص و اندازه‌گیری پارابن‌ها در محیط‌های آبی با سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی ۷۳
مریم وثوق، مریم تربتی و کوروش تبار حیدر

- وانادیم شبکه‌ای شده با هیدروژل نانوجندسازه برپایه (CMC-PEG-PLGA) با پوشش سدیم آلزینات به‌عنوان سامانه انسولین‌رسانی حساس به pH ۸۵
سید نبی الله حسینی، آسیه عباسی‌دلویی، سید جواد ضیاء الحق، ایوب سعیدی
- بررسی مقایسه‌ای حذف نیتروفلنل از پساب پتروشیمی کارون با فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات ۹۶
عارف شکری
- تهیه، شناسایی و بهبود ویژگی گرمایی و مکانیکی پوشش‌های آکریلیکی با نانوذرات ۱۰۶
شکوفه باقری، مریم کلانتری، سمیه فزونی، حسن هاشمی‌پوررفسنجانی
- پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های حقیقی با کمک لیگاند ۲- مرکاپتوبنزامیدازول به روش میکرواستخراج فاز مایع ۱۲۳
نرگس همتیان و امیرحسین محسن صرافی
- تهیه، شناسایی و بررسی عملکرد کاتالیست‌های میکرو/مزوپور Pt/A type-HMS در فرایند تبدیل نرمال هپتان ۱۳۴
نسترن پارسا فرد

به کارگیری مونت‌موریلونیت مغناطیسی به‌عنوان کاتالیست ناهمگن قابل بازیافت در تهیه واکنشگر دارویی لووفلوکساسین

آمنه دغلاوی^۱، الهه کوثری^{۲*}، مجید عبدوس^۲ و محمدهادی قاسمی^۳

۱. دانشجوی دکترا دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲. استاد دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳. استادیار جهاد دانشگاهی دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: بهمن ۹۸ بازنگری: فروردن ۹۹ پذیرش: اردیبهشت ۹۹

چکیده: لووفلوکساسین، یک کربوکسی‌کینولون دستوار و یک پادزیست با کاربردهای گسترده برای تهیه داروها است. یکی از چالش‌ها در تهیه این ترکیب، تهیه کاتالیستی کارآمد از واسط ساختاری کلیدی آن‌ها (Q-اسید) است. چندین روش برای تهیه این واکنشگر دارویی گزارش شده که در آن‌ها از حلال‌های سمی و گران‌قیمت استفاده شده است. در این پژوهش، با تمرکز بر مرحله آخر در تهیه لووفلوکساسین با Q-اسید تجاری، تلاش شد تا با استفاده از کاتالیست با ویژگی اسید لوئیس و به‌کارگیری حلال‌های بی‌خطر، روشی سبز جایگزین شود. ابتدا مونت‌موریلونیت مغناطیسی (MM) تهیه و خالص‌سازی شد. همچنین، آزمایش‌های واکنش متیل‌پیرازین با واسط Q-اسید برای تهیه لووفلوکساسین تحت شرایط متفاوت انجام شد. بهترین نتایج با به‌کارگیری متیل‌پی‌پیرازین و Q-اسید به نسبت مولی ۱/۲ : ۱ در حضور مقادیر کاتالیستی MM در حلال اتانول (۹۵٪) در دمای ۷۰ °C در مدت ۸ ساعت به دست آمد. در انتهای واکنش MM با آهن‌ربا و صاف‌شدن بازیابی و برای فعال‌سازی به مدت ۲ ساعت در ۱۰۰ °C خشک و برای بررسی کارایی دوباره آن، در ۵ واکنش متوالی تهیه لووفلوکساسین بدون کاهش محسوسی در بازده به‌کارگرفته شد. در مجموع، با در نظر گرفتن عواملی مانند مقدار مصرف واکنشگرها، زیست‌سازگاری حلال و شرایط ساده بازیافت، شرایط عملیاتی دمایی و مصرف انرژی، نوع، مقدار، زیست‌سازگاری و چگونگی بازیابی کاتالیست، تولید لووفلوکساسین همی‌هیدرات به روش آورده شده در این پژوهش، با قیمت تمام‌شده کمتری همراه است و تولید آن در مقیاس‌های افزایش‌یافته مزایای اقتصادی مناسبی دارد.

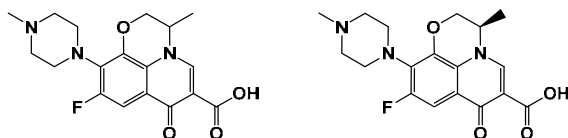
واژه‌های کلیدی: لووفلوکساسین، Q-اسید، مونت‌موریلونیت مغناطیسی، واکنشگر دارویی، کاتالیست ناهمگن.

مقدمه

دارویی خالص اهمیت زیادی دارد. با به‌کارگیری واکنشگرهای در

دسترس و شرایط واکنش بهینه، هدف این است که این

ابداع روش‌های جدید برای تهیه کارآمد واکنشگرهای



شکل ۱ ساختار شیمیایی لووفلوکسازین (راست) و اوپلوکسازین (چپ)

یکی از چالش‌ها در تهیه مستقیم این ترکیب، تهیه کاتالیستی کارآمد از (R)-۹،۱۰-دی‌فلورو-۳-متیل-۷-اکسو-۷،۴،۳-دی‌هیدرو-۲H-۱،۴-اکسازینو[۴،۳،۲-ij]کینولین-۶-کربوکسیلیک اسید^۱ (با نام اختصاری Q-اسید) به عنوان واسط ساختاری کلیدی آن‌ها است. چندین روش برای تهیه این واکنشگر دارویی و واسطه کلیدی آن گزارش شده است [۳ تا ۱۱]. با این وجود، روش‌های جایگزین و مقرون به صرفه هنوز لازم است. با توجه به منابع [۱۰]، روش کلی تهیه لووفلوکسازین از Q-اسید بر پایه شکل ۲ است. Q-اسید (a) با N-متیل‌پیرازین در حلال دی‌متیل سولفوکسید^۲ (DMSO) برای تولید ماده اولیه دارویی لووفلوکسازین (b) واکنش می‌دهد. این مرحله، مستلزم به کارگیری حلال سمی و گران‌قیمت دی‌متیل سولفوکسید تحت شرایط دماهای افزایش‌یافته است که به دلیل نقطه جوش بالا، جداسازی آن از مخلوط واکنش با تقطیر با مشکلاتی مانند تخریب ساختار فرآورده و کاهش بازده همراه است. همچنین، خالص‌سازی فرآورده به روش استخراج با حلال، افزون بر کاهش بازده فرآورده، مشکلاتی را برای محیط زیست به همراه دارد. پس، در این پژوهش با تمرکز بر مرحله آخر در تهیه لووفلوکسازین با Q-اسید تجاری و در دسترس، تلاش شد تا با به کارگیری کاتالیست‌های با ویژگی اسید لوئیس تجاری و به کارگیری حلال‌های بی‌خطر، روشی سبز و دوستدار محیط‌زیست جایگزین روش‌های پیشین شود.

فرآورده‌ها با خلوص بیشتر و هزینه‌های کمتری به دست آیند. فلوروکینولون‌های سه‌حلقه‌ای^۱، از جمله لووفلوکسازین همی‌هیدرات^۲، عوامل ضد باکتریایی با فعالیت طیف گسترده‌ای در برابر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی شناخته شده‌اند [۱]. لووفلوکسازین یکی از قوی‌ترین داروهای ضد باکتری موجود در بازار پادزیست از رده کینولون‌ها در سراسر جهان است و در درمان عفونت‌های باکتریایی پوست، سینوس‌ها، کلیه، مثانه و پروستات به کار گرفته می‌شود و برای درمان سیاه‌زخم و طاعون هم کاربرد دارد. قطره استریل چشمی این دارو در عفونت‌های چشم کاربرد دارد. عملکرد این داروها به این شکل است که با کشتن باکتری‌ها و یا جلوگیری از رشد آن‌ها، عفونت باکتریایی را از بین می‌برد و یا از به وجود آمدن آن جلوگیری می‌کند. لووفلوکسازین و دیگر فلوروکینولون‌ها به عنوان پادزیست با جلوگیری از تکثیر DNA باکتری باعث مرگ آن‌ها می‌شوند [۲]. لووفلوکسازین، یک کربوکسی کینولون فلئوئوردار شده دستوار^۳ و یک پادزیست با کاربردهای گسترده برای تهیه داروها است. لووفلوکسازین انانتیومر S از مخلوط راسمیک اوپلوکسازین، یک عامل ضد میکروبی فلوروکینولون است (شکل ۱). لووفلوکسازین به سه شکل پلی‌مورفی (α، β، γ بی‌آب) و دو شکل شبه‌پلی‌مورفی همی‌هیدرات و مونوهیدرات^۴ در منابع علمی گزارش شده است. گرمادهی شکل همی‌هیدرات منجر به حذف آب هیدراته و تشکیل شکل بی‌آب می‌شود. گرمایش بیشتر منجر به شکل‌گیری شکل بی‌آب β، و سپس، تشکیل شکل α بی‌آب می‌شود. گرمادهی شکل مونوهیدرات نیز منجر به حذف آب هیدراته و تشکیل شکل بی‌آب می‌شود. در شرایط عادی، شکل‌های α و γ بخار آب موجود در رطوبت هوا را به سرعت جذب کرده و به ترتیب به شکل همی‌هیدرات و مونوهیدرات تبدیل می‌شوند.

1. Tricyclic fluoroquinolones
2. Levofloxacin hemihydrate
3. Chiral fluorinated carboxyquinolone
4. Hemihydrate and monohydrate forms

5. (R)-9,10-difluoro-3-methyl-7-oxo-3,7-dihydro-2H-[1,4]oxazino[2,3,4-ij]quinoline-6-carboxylic acid (Q-acid)
6. Dimethyl sulfoxide (DMSO)

بخش تجربی

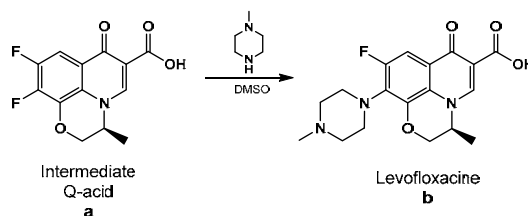
مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

واکنشگرهای شیمیایی و حلال‌ها از شرکت‌های مرک و سیگما-آلدريج تهیه و بدون خالص‌سازی مصرف شدند. ویژگی‌های فراورده‌ها در مقایسه با داده‌های فیزیکی و طیفی با نمونه‌های شناخته‌شده در منابع مشخص شد. پیشرفت واکنش‌ها با کروماتوگرافی لایه نازک (TLC^۱) دنبال شد. نقطه ذوب فراورده‌ها با دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب Buchi535 اندازه‌گیری شد. از دستگاه طیف‌سنجی مدل ۵۵ BRUKER EQUINOX برای تهیه طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه با به‌کارگیری قرص پتاسیم برمید استفاده شد.

از دستگاه NMR مدل Bruker Avance DPX, 400 MHz برای شناسایی فراورده استفاده و تترامتیل‌سیلان (TMS^۳) به‌عنوان استاندارد داخلی به‌کارگرفته شد. برای انجام آزمایش‌ها نیز یک گرم‌کن مغناطیسی و بالن‌های شیشه‌ای ۵۰ و ۵۰۰ میلی‌لیتر به همراه تجهیزات مربوط به‌کارگرفته شد.

روش تهیه کاتالیست

تهیه و خالص‌سازی مونت‌موریلونیت مغناطیسی^۴ (MM) بدین ترتیب انجام شد که در یک بالن سه‌دهانه ته‌گرد ۵۰۰ میلی‌لیتری مجهز به هم‌زن مکانیکی، متراکم‌کننده و دماسنج، محلولی از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (۰/۱ مولار) و FeSO_4 (۰/۰۵ مولار) قطره قطره به محلول آمونیاک آبی حاوی ۱/۰ گرم مونت‌موریلونیت همراه با هم‌زدن شدید افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 80°C تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. مونت‌موریلونیت مغناطیسی به کمک آهن‌ربای قوی از محیط واکنش خارج شده، چندین نوبت با آب مقطر شسته شد. سپس، به مدت ۸ ساعت در دمای 60°C و به



شکل ۲ تهیه لووفلوکساسین از Q-اسید

مونت‌موریلونیت^۱ با فرمول $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ است که می‌توان از آن هم به‌عنوان بسترکاتالیستی و هم به‌عنوان کاتالیست با ویژگی اسید لوئیس برای بسیاری از واکنش‌های آلی مانند واکنش‌های نوکلئوفیلی استفاده کرد [۱۲]. با تثبیت یک گونه با ویژگی اسیدی بر مونت‌موریلونیت می‌توان قدرت اسیدی آن را افزایش داد. مونت‌موریلونیت توانایی تبادل یون خود با سایر یون‌های فلزی دیگر را دارد که با این تغییر، ویژگی اسیدی آن تغییر می‌کند [۱۳]. از ویژگی‌های مونت‌موریلونیت به‌عنوان کاتالیست می‌توان به انجام واکنش در دماهای کاهش‌یافته و طبیعت غیرسمی این کاتالیست اشاره کرد. امروزه به‌کارگیری نانوذرات مغناطیسی با چندسازه‌های متفاوت به دلیل اثرات اسید لوئیس و جداسازی راحت در مرحله خالص‌سازی فراورده رواج زیادی داشته است. ترکیبات آهن اکسید مانند $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Fe_3O_4 [۱۴]، فرومگنت‌های از نوع اسپینل مانند MgFe_2O_4 ، MnFe_2O_4 و CoFe_2O_4 [۱۵]، و آلیاژی مانند FePt [۱۶] مثال‌هایی از این دست هستند. همچنین، استفاده از مونت‌موریلونیت مغناطیسی‌شده با آهن اکسید در مراجع گزارش شده است [۱۷]. در این چارچوب، در اینجا یک روش عملی و ساده برای تهیه لووفلوکساسین با اهداف کاهش زمان واکنش، به‌کارگیری حلال‌های ارزان قیمت، باکیفیت و غیرسمی، افزایش بازده فراورده نهایی و کاهش ناخالصی‌ها گزارش شده است.

1. Montmorillonite
2. Thin layer chromatography

3. Tetramethylsilane (TMS)
4. Magnetic Montmorillonite (MM)

به کارگیری مونت موریلونیت مغناطیسی به ...

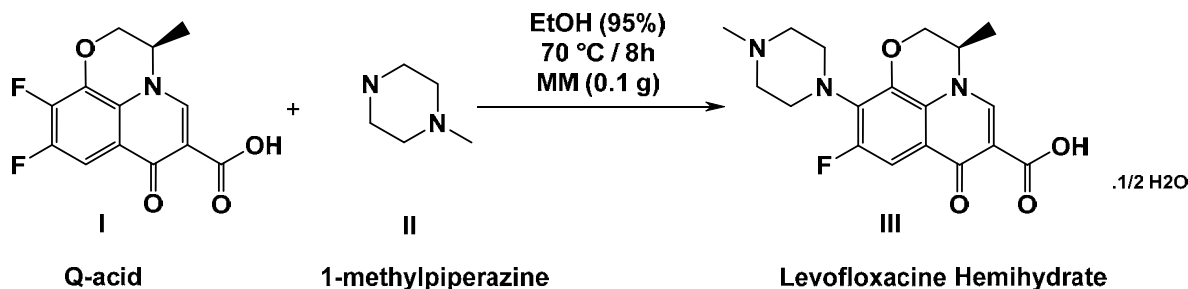
مدت ۲ ساعت در دمای ۱۵۰°C خشک شد.

روش تهیه واکنشگر دارویی لووفلوکساسین با به کارگیری

کاتالیست MM

لووفلوکساسین همی هیدرات طی یک مرحله با شروع از (R)-

۹،۱۰-دی فلورو-۳-متیل-۷-اکسو-۳،۷-دی هیدرو-۲H-[۱،۴] اکسازینو[۲،۳،۴-ij]کینولین-۶-کربوکسیلیک اسید (I) به عنوان واکنشگر در حلال اتانول (۹۵٪) و در دمای ۷۰ °C در مدت ۸ ساعت و با به کارگیری کاتالیست MM تهیه شد (شکل ۳).



شکل ۳ تهیه لووفلوکساسین همی هیدرات در مقیاس افزایش یافته با کاتالیست MM

(-)(S)-9-Fluoro-2,3-dihydro-3-methyl-10-(4-methyl-1-piperazinyl)-7-oxo-7H-pyrido [1,2,3-de]-1,4-benzoxazine-6-carboxylic acid, hemihydrate; $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$; Pale or bright -yellow crystalline powder; MP: 225 – 230 °C; MW: 370.38; soluble in water.

FTIR (KBr) $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$: 925, 1086, 1238, 1294, 1452, 1535, 1618, 1724, 2847, 2931, 3080, 3266, 3401.

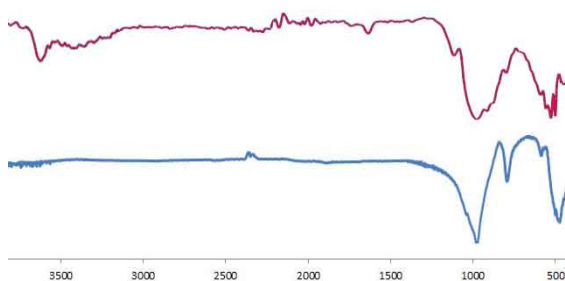
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 1.45 (d, 3H), 2.25 (s, 3H), 2.50 (m, 4H), 3.28 (m, 4H), 3.36 (d, 2H), 4.36 (dd, 1H), 4.58 (dd, 1H), 4.94 (m, 1H), 7.54 (d, 1H), 8.97 (s, 1H).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 18.4, 46.5, 50.5, 55.3, 68.5, 103.6, 107.1, 119.9, 125.2, 132.4, 140.4, 146.5, 154.6, 157.1, 166.5, 176.7.

قابلیت به کارگیری دوباره از کاتالیست

قابلیت به کارگیری دوباره از کاتالیست نیز به عنوان یک جنبه مهم برای کاربردهای تجاری و صنعتی بررسی شد. در انتهای واکنش Q-اسید و متیل پیرازین، می توان کاتالیست را با آهن ربا و یک صاف کردن ساده بازیابی کرد. کاتالیست بازیافتی با اتانول شسته و برای فعال سازی به مدت ۲ ساعت در ۱۰۰ °C خشک شد

در یک راکتور شیشه‌ای ۵۰۰ میلی لیتری مجهز به میرد و دامسنج، مخلوطی از حلال اتانول (۹۵٪) (۲۰۰ میلی لیتر) و N-متیل پیرازین (۱۱/۲ میلی لیتر، ۰/۱۲ مول) تا دمای بازروانی هم زده شد. Q-اسید I (۲۸/۱ گرم، ۰/۱ مول، پودر سفیدرنگ) و مونت موریلونیت مغناطیسی MM (۲/۰ گرم)، به مخلوط بالا افزوده تا کامل شدن واکنش (کنترل با TLC) به مدت ۸ ساعت در دمای ۷۰ °C هم زده شد. سپس، ۵۰ میلی لیتر آب افزوده و تا دمای بازروانی گرم شد. در این دما MM با استفاده آهن ربا و صاف کردن جدا و محلول تا دمای محیط سرد شد. رسوبات تحت خلاء صاف و در ۲۰۰ میلی لیتر ایزوپروپانول نوبلور شد. سپس، به مدت ۶ ساعت در آن در دمای ۶۰°C خشک شد. ۲۵/۵ گرم پودر زردرنگ لووفلوکساسین همی هیدرات با نقطه ذوب ۲۲۵ تا ۲۳۰°C، خلوص ۹۹/۳ (با روش HPLC) و بازده ۶۹٪ به دست آمد شناسایی واکنشگر دارویی لووفلوکساسین به منظور شناسایی ساختار فرآورده و تایید ساختار پیشنهادی، آنالیزهای متفاوتی انجام شد. مشخصات و داده های طیفی به دست آمده برای این واکنشگر دارویی در زیر ارایه شده است:



شکل ۵ طیف‌های FT-IR مونت‌موریلونیت (پایین) و مونت‌موریلونیت مغناطیسی شده (بالا)

بهبودسازی تهیه با به کارگیری کاتالیست MM

آزمایش‌های واکنش متیل‌پیرازین با واسطه Q-اسید تحت شرایط متفاوت انجام شد که نتایج آن در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است.

جدول ۱ واکنش کاتالیستی متیل‌پیرازین با واسطه Q-اسید تحت شرایط متفاوت*

ردیف	حلال	کاتالیست	دما (°C)	بازده (%)
۱	H ₂ O	-	۲۵	-
۲	H ₂ O	-	بازروانی	۲۵
۳	H ₂ O	FeCl ₃ .6H ₂ O	بازروانی	۳۵
۴	EtOH:H ₂ O 50 : 50	FeCl ₃ .6H ₂ O	بازروانی	۴۳
۵	EtOH (95%)	FeCl ₃ .6H ₂ O	بازروانی	۵۲
۶	EtOH (95%)	Fe ₂ O ₃	بازروانی	۴۰
۷	EtOH (95%)	Fe ₃ O ₄	بازروانی	۵۵
۸	EtOH (95%)	MM	بازروانی	۸۲
۹	EtOH (95%)	M	بازروانی	۴۹

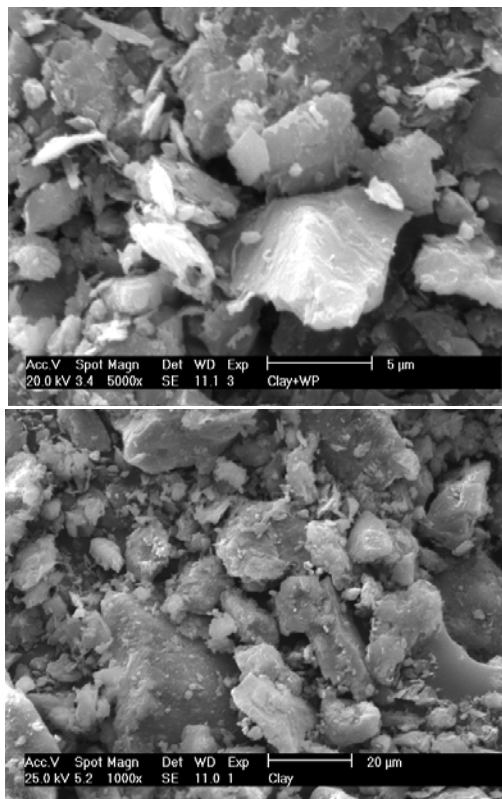
* شرایط واکنش: Q-اسید (۵ میلی‌مول، ۱/۴ گرم)، متیل‌پیرازین (۷/۵ میلی‌مول، ۰/۷۵ گرم)، حلال (۱۰ میلی‌لیتر)، کاتالیست MM (۰/۱ گرم)، زمان (۱۶ ساعت)، نسبت مولی متیل‌پیرازین: Q-اسید (۱ : ۱/۵)

بدین منظور، ابتدا ۵ میلی‌مول Q-اسید (۱/۴ گرم) و ۷/۵ میلی‌مول متیل‌پیرازین (۰/۷۵ گرم) به ۱۰ میلی‌لیتر حلال که ۰/۱

و برای بررسی کارایی دوباره در واکنش‌های بعدی به کار گرفته شد. کاتالیست فعال شده در ۵ واکنش متوالی تهیه لوفلوکسازین بدون کاهش قابل توجهی در بازده، به کار گرفته شد.

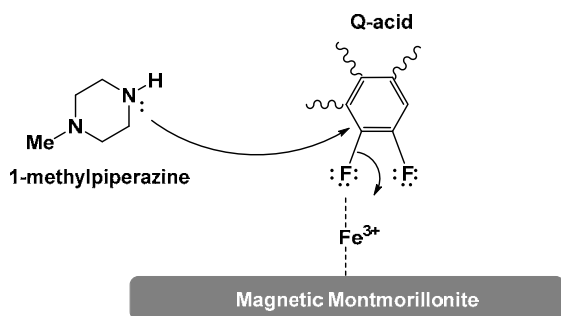
نتیجه‌ها و بحث

در شکل ۴، تصاویر SEM خاک مونت‌موریلونیت و مونت‌موریلونیت مغناطیسی شده آمده است. تصویر SEM مونت‌موریلونیت مغناطیسی شده، نشان‌دهنده وجود نانوذرات Fe₃O₄ بر بستر است. همچنین، در شکل ۵ طیف‌های FT-IR مونت‌موریلونیت و مونت‌موریلونیت مغناطیسی شده با یکدیگر مقایسه شده‌اند.



شکل ۴ تصاویر SEM مونت‌موریلونیت (راست) و مونت‌موریلونیت مغناطیسی (چپ)

در کاتالیست واکنش را به خوبی نشان می‌دهد که به احتمال از برهم‌کنش زوج الکترون‌های آزاد اتم فلورین در Q-اسید و اوربیتال d آهن در Fe_3O_4 و در نتیجه فعال‌سازی پیوند C-F در Q-اسید به منظور حمله نوکلفیلی نیتروژن نوع دوم در مولکول متیل‌پیرازین است (شکل ۶). پس از رسیدن به کاتالیست مدنظر، آزمایش‌های بیشتری به منظور بهینه‌سازی شرایط دما و زمان و نسبت مولی واکنشگرها انجام شد که نتایج آن در جدول ۲ آمده است.



شکل ۶ سازوکار احتمالی فعال‌سازی Q-اسید با MM در تهیه لوفلوکسازین

جدول ۲ بهینه‌سازی واکنش متیل‌پیرازین با واسط Q-اسید در حضور کاتالیست MM*

بازده (%)	نسبت مولی (متیل‌پیرازین: Q-اسید)	زمان (ساعت)	دما (°C)	حلال	ردیف
۶۲	۱ : ۱٫۵	۱۶	بازروانی	EtOH:H ₂ O 50 : 50	۱
۴۰	۱ : ۱٫۵	۱۶	بازروانی	H ₂ O	۲
۷۸	۱ : ۱٫۵	۸	۷۰	EtOH (95%)	۳
۷۵	۱ : ۱٫۲	۸	۷۰	EtOH (95%)	۴
۸۰	۱ : ۱٫۲	۸	۷۰	EtOH (absolute)	۵
۳۶	۱ : ۱٫۲	۱۶	۲۵	EtOH (95%)	۶
۴۰	۱ : ۱٫۲	۱۶	۴۰	EtOH (95%)	۷
۵۴	۱ : ۱٫۲	۱۶	۵۵	EtOH (95%)	۸
۲۳	۱ : ۱٫۲	۲	۷۰	EtOH (95%)	۹
۳۵	۱ : ۱٫۲	۴	۷۰	EtOH (95%)	۱۰

* شرایط واکنش: Q-اسید (۵ میلی‌مول، ۱/۴ گرم)، متیل‌پیرازین (۶ میلی‌مول، ۰/۶ گرم)، حلال (۱۰ میلی‌لیتر)، کاتالیست MM (۰/۱ گرم)

گرم کاتالیست MM در آن به خوبی پراکنده شده است، افزوده به مدت ۱۶ ساعت بازروانی شد. سپس، MM با آهن‌ربا و صاف‌کردن جدا و محلول تا دمای محیط سرد شد. رسوب صافی در ایزوپروپانول نوبلور شد. سپس، در دمای $60^{\circ}C$ به مدت ۶ ساعت خشک شد. ابتدا آب به‌عنوان یک حلال سبز و ارزان و در دسترس م بررسی شد. آب در واکنش نوکلفیلی میان Q-اسید و متیل‌پیرازین تحت شرایط بازروانی با بازده کمی همراه بود (جدول ۱، ردیف‌های ۱-۳). دلیل این امر به احتمال به ماهیت کامل قطبی حلال و تشکیل فراورده‌های جانبی از راه واکنش‌های ناخواسته موازی مربوط می‌شود. در محیط قطبی آب، قدرت اسیدی هیدروژن فلورید آزاد شده در میان واکنش، باعث تخریب فراورده و یا غیرفعال‌سازی متیل‌پیرازین و به دنبال آن کاهش بازده نهایی می‌شود. بنابراین، استفاده از اتانول (۹۵٪) به‌عنوان گزینه بعدی حلال دوستدار محیط‌زیست و تجاری بررسی شد. در مجموع، جایگزینی اتانول با آب باعث بهبود چشمگیری در بازده فراورده شد. به کارگیری آهن (III) کلرید شش‌آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) به‌عنوان یک کاتالیست تجاری و ارزان با ویژگی اسید لوئیس در این واکنش بررسی شد که البته با بازده خوبی همراه نبود (جدول ۱، ردیف‌های ۳-۵). افزون بر بازده پایین، ایجاد محیط رنگی در حلال و سختی خالص‌سازی برخی ناخالصی‌های مربوط به آهن (III) کلرید محلول در آب، باعث شد تا به دنبال دیگر ترکیبات آهن نامحلول و قابل بازیافت با ویژگی اسید لوئیس باشیم. بنابراین، به کارگیری اکسیدهای آهن، هماتیت (Fe_2O_3) و مگنتیت (Fe_3O_4) نامحلول بررسی شد. برخلاف هماتیت (جدول ۱، ردیف ۶)، به کارگیری مگنتیت در واکنش یادشده با بازده به‌نسبت خوبی همراه بود (جدول ۱، ردیف ۷). به کارگیری مونت‌موریلونیت مغناطیسی‌شده با نانوذرات مگنتیت (MM) به‌عنوان یک کاتالیست با ویژگی اسید لوئیس قوی و با قابلیت بازیافت بسیار ساده در این پژوهش بررسی شد که با افزایش چشمگیری در بازده همراه بود (جدول ۱، ردیف ۸). به منظور بررسی تاثیر نانوذرات مغناطیسی تثبیت‌شده بر بستر مونت‌موریلونیت، آزمایش جداگانه‌ای با مونت‌موریلونیت (M) انجام شد که با کاهش قابل توجهی در بازده همراه بود (جدول ۱، ردیف ۹). این مشاهده تاثیر نانوذرات آهن

باشد ولی این حلال بسیار سمی به دلایل زیست‌محیطی در مقیاس صنعتی با محدودیت مواجه است. با توجه به جدول ۳، اتیل الکل در مقایسه با این حلال‌ها دارای ممان دوقطبی کمتر است و در نتیجه انحلال $-Q$ اسید و فراورده لووفلوکسازین در این حلال کمتر خواهد بود.

جدول ۳ قطبیت حلال‌های مورد استفاده در تهیه لووفلوکسازین

ردیف	حلال	ممان دوقطبی	ثابت دی‌الکتریک	نقطه جوش (°C)
۱	DMSO ^a	۳٫۹۶	۴۶٫۶۸	۱۸۹
۲	PGME ^b	۱٫۶۹	۲۴٫۳	۱۱۷
۳	Isobutanol	۲٫۹۶	۱۷٫۹۳	۱۰۷٫۹
۴	DMA ^c	۳٫۷۲	۳۷٫۷۸	۱۶۶٫۱
۵	Pyridine	۲٫۳۷	۱۲٫۴	۱۱۵٫۲
۶	EtOH	۱٫۶۶	۲۴٫۵۵	۷۸٫۳
۷	H ₂ O	۱٫۸۷	۸۰٫۱	۱۰۰٫۰

^a Dimethyl Sulfoxide

^b Propylene-Glycol-Monomethyl-Ether (1-Methoxy-2-propanol)

^c Dimethyl Acetamide

نتایج آزمایش‌ها در این پژوهش، نیز این احتمال را محقق کرد، به طوری که بازده واکنش در اتانول (۹۵٪) در مقایسه با حلال‌های گفته شده در بالا کاهش یافت. اما با افزایش زمان واکنش تا ۸ ساعت و گرمادهی تا نزدیک دمای بازروانی حلال، و از طرفی فعال‌سازی پیوند C-F در $-Q$ اسید در حضور مقادیر کاتالیستی مونت‌موریلونیت مغناطیسی، محیط همگنی برای انجام واکنش بین $-Q$ اسید و متیل‌پیپرازین ایجاد شده، واکنش با بازده قابل قبولی انجام شد. وجود پیوند هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل اتانول به‌عنوان یک حلال قطبی پروتون‌دار و پروتون‌گروه کربوکسیلیک اسید در $-Q$ اسید و فراورده لووفلوکسازین به انحلال این دو ترکیب در واکنش کمک می‌کند و محیطی همگن و یکنواخت برای واکنش فراهم می‌آورد. در جدول ۴، مقایسه‌ای بین روش انجام‌شده در این پژوهش برای تهیه لووفلوکسازین نسبت به دیگر روش‌ها به طور خلاصه آمده است.

آب به عنوان حلال در حضور کاتالیست MM بررسی شد، که دوباره با کاهش بازده همراه بود (جدول ۲، ردیف‌های ۱ و ۲). تاثیر عوامل دما، نسبت مولی و حلال بر انجام واکنش نیز بررسی شد. در دمای کاهش‌یافته و نسبت مولی ۱/۲ : ۱ بازده نیز کاهش می‌یابد (جدول ۲، ردیف‌های ۳، ۴ و ۶ تا ۸). به‌کارگیری اتیل الکل مطلق در دمای ۷۰ °C با افزایش خوبی در بازده همراه بود (جدول ۲، ردیف ۵)، هرچند که به دلیل قیمت بالای این حلال، به‌کارگیری آن در صنعت با محدودیت مواجه است. همچنین، اثرات زمان واکنش نیز در آزمایشی جداگانه بررسی شد. در زمان‌های کاهش‌یافته، بازده واکنش نیز کاهش می‌یابد (جدول ۲، ردیف‌های ۹ و ۱۰). به نظر می‌رسد که با در نظر گرفتن مجموع شرایط حلال، دما، زمان و نسبت مولی واکنش‌گرا، به‌کارگیری حلال اتانول مطلق، بهترین شرایط عملیاتی را به وجود می‌آورد (جدول ۲، ردیف ۵). اما با در نظر گرفتن عامل‌های اقتصادی و هزینه‌های مربوط به واکنش‌گرا، حلال و هزینه‌های انرژی، اتانول ۹۵٪ شرایط بهینه به منظور تولید در مقیاس‌های افزایش‌یافته را به‌وجود می‌آورد (جدول ۲، ردیف ۴).

استفاده از اتانول (۹۵٪) به جای حلال‌های با قطبیت بالا در این پژوهش، دارای مزیت زیست‌محیطی و مزایای اقتصادی است. یکی از دلایل استفاده از حلال‌های با قطبیت بالا مانند دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)، پروپیلن گلیکول مونومتیل اتر (PGME) و دی‌متیل استامید (DMA) در پژوهش‌های پیشین، انحلال بهتر $-Q$ اسید و فراورده لووفلوکسازین در این حلال‌ها و در نتیجه ایجاد محیط همگن بهتر برای انجام واکنش است. از طرفی، به دلیل نقطه جوش بالای این حلال‌ها، انجام واکنش در دماهای بالاتر امکان‌پذیر است که در نتیجه بازده کلی واکنش افزایش می‌یابد. در واکنش تهیه لووفلوکسازین، اسید فلوریدریک از فراورده‌های جانبی است که می‌تواند عامل مزاحمی برای پیشبرد واکنش و در نتیجه کاهش بازده باشد. به‌کارگیری حلال آمینی پیریدین با توجه به ماهیت جمع‌آوری‌کننده اسید^۱ آن می‌تواند گزینه خوبی برای این واکنش

جدول ۴. مقایسه بین روش‌های انجام‌شده برای تهیه لوفلوکسازین با روش پیشنهادی این پژوهش

ردیف	حلال	کاتالیست	دما (°C)	زمان (ساعت)	نسبت مولی (متیل‌پیرازین: Q-اسید)	بازده (%)	دیگر شرایط	مرجع
۱	DMSO	-	۱۲۰	۲٫۵	۱ : ۲٫۱۳	۹۱٫۳	استفاده از ایزوپروپانول برای خالص‌سازی	[۱۰]
۲	PGME	-	بازروانی	۲۳	۱ : ۴٫۰۳	۷۷٫۳	استفاده از n-هپتان برای خالص‌سازی	[۱۰]
۳	Isobutanol	-	بازروانی	۷۲	۱ : ۴٫۰۳	۷۷٫۳	شست‌وشوی فرآورده با n-هپتان و ایزوبوتانول	[۱۰]
۴	Neat بدون حلال	-	بازروانی	۰٫۶۷ ۴۰ دقیقه	۱ : ۳٫۳۷	۷۶	استخراج با n-هپتان و ایزوبوتانول	[۱۰]
۵	DMA	-	۱۱۰	۴٫۵	۱ : ۲٫۱۱	۸۹٫۳	استفاده از ایزوپروپانول برای خالص‌سازی	[۱۰]
۶	Pyridine	-	۱۲۰	۱۲	۱ : ۲٫۵	۸۳	استفاده از ایزوپروپانول برای خالص‌سازی	[۱۱]
۷	EtOH (95%)	MM	۷۰	۸	۱ : ۱٫۲	۶۹	استفاده از آب و ایزوپروپانول برای خالص‌سازی	این پژوهش

روشی ساده، کارآمد، ارزان و با بازده به نسبت خوب است. در این مطالعه روشی کارآمد با بازده مناسب در واکنش متیل‌پیرازین و Q-اسید تشریح شد. این روش مزایای ارزشمند زیر را دارد:

- ۱- دسترسی آسان به اتانول (۹۵٪) به دلیل تولید داخلی و کاهش هزینه‌های تولید،
- ۲- بازیابی حلال اتانول (۹۵٪) به دلیل نقطه جوش پایین، به راحتی با تقطیر ساده امکان‌پذیر است و بارها در چرخه‌های بعدی فرایند می‌تواند استفاده شود.
- ۳- امکان جداسازی و بازیابی راحت کاتالیست ناهمگن مونت‌موریلونیت مغناطیسی در فرایند واکنش،
- ۴- زیست‌سازگار بودن اتانول و جایگزینی آن با حلال‌های با سمیت بالا بسیار حائز اهمیت است. از طرفی با توجه به ماهیت معدنی و دوستدار محیط‌زیست بودن کاتالیست مونت‌موریلونیت مغناطیسی، یک کاتالیست سبز به حساب می‌آید.

۵- به دلیل انجام واکنش در دمای کاهش‌یافته (۷۰ °C) در این پژوهش، احتمال انجام واکنش‌های ناخواسته موازی کمتر است.

۶- نسبت مولی متیل‌پیرازین به Q-اسید در این پژوهش برابر با ۱/۲:۱ است. این بدان معناست که در این روش از

یکی از معایب روش‌های بالا در تهیه و خالص‌سازی لوفلوکسازین این است که در آن‌ها از حلال‌های بسیار سمی و معمولاً گران‌قیمت استفاده می‌شود. افزون بر آن، امکان بازیابی این حلال‌ها با تقطیر ساده، به دلیل نقطه جوش به نسبت بالای آنها مشکل است. یکی دیگر از معایب روش‌های پیشین در تهیه لوفلوکسازین این است که با وجود استفاده از حلال‌های گران‌قیمت و شرایط دمایی بالا (به‌طور معمول بالاتر از ۱۰۰°C) بیشتر در عمل، بازده رضایت‌بخشی ندارند؛ به طوری که تکرار این روش‌ها با به‌کارگیری حلال‌های یاد شده به‌طور معمول با میانگین بازده ۵۰ تا ۶۰٪ همراه است. اما به‌کارگیری حلال اتانول (۹۵٪) در حضور مقادیر کاتالیستی مونت‌موریلونیت مغناطیسی برای تهیه لوفلوکسازین که در این پژوهش بدان اشاره شده است، هرچند با بازده چشمگیری در مقایسه با سایر روش‌ها همراه نیست ولی برای مقیاس‌های افزایش‌یافته مقرون‌به‌صرفه است.

نتیجه‌گیری

در مجموع استفاده از مونت‌موریلونیت مغناطیسی برای کاتالیست مرحله آخر تهیه لوفلوکسازین از واکنشگرها،

سیاسگزاری

نویسندگان مقاله، مراتب قدردانی صمیمانه خود را از معاونت پژوهشی دانشگاه صنعتی امیرکبیر به خاطر حمایت‌های مالی و پشتیبانی از این طرح پژوهشی اعلام می‌دارند.

مقادیر به مراتب کمتری از متیل‌پیپرازین نسبت به سایر روش‌ها استفاده می‌شود. از آنجا که متیل‌پیپرازین جزء مواد وارداتی است، با کاهش مقدار مصرف این ترکیب در فرایند تهیه لوفلوکساسین، تولید این ماده با صرفه اقتصادی بیشتری همراه خواهد بود.

۷- خلوص ماده تهیه شده در این پژوهش برابر ۹۹/۳٪ است که برپایه استاندارد، USP 37، مناسب برای مصارف دارویی است.

مراجع

- [1] Hayakawa, I.; Atarashi, S.; Yokohama, S.; Imamura, M.; Sakano, K.L.; Furukawa, M.; *Antimicrob. Agents Chemother.* 29, 163-164, 1986.
- [2] Drlica, K.; Zhao, X.; *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 61, 377-392, 1997.
- [3] Li, X.; Russell, R.K.; *Org. Process Res. Dev.* 12, 464-466, 2008.
- [4] Foroumadi, A.; Emami, S.; Mansouri, S.; Javidnia, A.; Saeid-Adeli, N.; Shirazi, F.H.; Shafiee, A.; *Eur. J. Med. Chem.* 42, 985-992, 2007.
- [5] Bower, J.F.; Szeto, P.; Gallagher, T.; *Org. Lett.* 9, 3283-3286, 2007.
- [6] Emami, S.; Shafiee, A.; Foroumadi, A.; *Mini Rev. Med. Chem.* 6, 375-386, 2006.
- [7] Mitscher, L. A.; *Chem. Rev.* 105, 559-592, 2005.
- [8] Achari, B.; Mandal, S.B.; Dutta, P.K.; Chowdhury, C.; *Synlett.* 14, 2449-2467, 2004.
- [9] Wang, W.B.; Lu, S.M.; Yang, P.Y.; Han, X.W.; Zhou, Y.G.; *J. Am. Chem. Soc.* 125, 10536-10537, 2003.
- [10] V. Niddam-Hildesheim; N. Gershon; E. Amir; S. Wizel; U.S. Patent Application No.: 11/137,348, 2005.
- [11] Rode, H.B.; Lade, D.M.; Grée, R.; Mainkar, P.S.; Chandrasekhar, S.; *Org. Biomol.* 17, 5428-5459, 2019.
- [12] Masnabadi, N.; Ghasemi, M.H.; Beyki, M.H.; Sadeghinia, M.; *Res. Chem. Intermediat.* 43, 1609-1618, 2017.
- [13] Gopakumar, T.G.; Lee, J.A.; Kontopoulou, M.; Parent, J.S.; *Polymer* 43, 5483-5491, 2002.
- [14] Sun, S.; Zeng, H. J.; *Am. Chem. Soc.* 124, 8204-8205, 2002.
- [15] Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.G.; Noh, H.J.; Kim, J.Y.; Park, J.H.; Hwang, N.M.; Hyeon, T.; *Nat. Mater.* 3, 891-895, 2004.
- [16] Sun, S.; Murray, C.B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A.; *Science* 287, 1989-1992, 2000.
- [17] Ai, L.; Zhou, Y.; Jiang, J.; *Desalination.* 266, 72-77, 2011.

تهیه ترکیبات آلی قرار گرفته بر بسپارها برای تهیه آمین‌ها، آمینواسیدها و پپتید

معروف زارعی^{۱*}، علی اصغر جراح پور^۲ و عبدالحمید فدوی^۳

۱- دانشیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

۲- استاد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۳- استادیار شیمی-پلیمر، گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

دریافت: دی ۹۸ بازنگری: خرداد ۹۹ پذیرش: تیر ۹۹

چکیده: تری‌ملیتیک انیدرید به رزین مریفیلد متصل و با بیس (تری‌متیل‌سایلیل) آمین واکنش داده شد. سپس، رزین با تبدیل گروه انیدریدی به فتالیمید در تهیه آمین‌های نوع اول استفاده شد. همچنین، از واکنش رزین دارای فتالیمید در تهیه آمینو کربوکسیلیک اسیدهای متفاوت استفاده شد. تهیه تری‌پپتید مشتق شده از گلیسین نیز به راحتی با این روش انجام شد. تمام واکنش‌ها به سادگی انجام شد و خالص‌سازی فراورده‌ها با شستشوی ساده رزین و بدون نیاز به ستون سوانگاری و با بازده فراورده‌ها ۵۹ تا ۸۱ درصد انجام شد. قابل توجه است که رزین باقی‌مانده از واکنش‌ها با تبدیل به رزین دارای تری‌ملیتیک انیدرید، دوباره در فرایند تهیه قابل استفاده است. برای پیگیری پیشرفت واکنش و اثبات تشکیل فراورده‌ها از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه با توجه به گروه‌های عاملی فراورده‌ها استفاده شد. خالص‌سازی با شستشو و صاف کردن ساده، اجتناب از روش‌های جداسازی گران‌قیمت و زمان‌بر و انجام واکنش‌ها به صورت پی‌درپی از مزیت‌های این روش است.

واژه‌های کلیدی: رزین مریفیلد، آمین، آمینو اسید، تهیه فاز-جامد، پپتید

مقدمه

برای شکست، روش کار اینگ-مانسک [۴ و ۵] است که N-آلکیل ایمید با هیدرازین در شرایط ملایم تری واکنش می‌دهد. افزون بر فراورده مطلوب آمید نوع اول، فتال هیدرازید حلقوی نیز به دست می‌آید. جداسازی فتال هیدرازید و خالص‌سازی فراورده گاهی دشوار است. بنابراین، بررسی زیادی توسط شیمی‌دانان برای روش‌های بهتر این واکنش مثل کاهش با به‌کارگیری سدیم بوروهیدرید/ ایزوپروپانول برای برداشتن گروه محافظت‌کننده فتالوئیل گزارش شده است [۶]. اهمیت روش گابریل در تهیه

تهیه گابریل در اواخر ۱۸۸۰ توسط شیمیدان آلمانی زیگموند گابریل گزارش شد [۱]. این روش یک روش کلاسیک برای تهیه آمین‌های نوع اول است که ابتدا از طریق آلکیل‌شدن پتاسیم فتالیمید و پس از آن با شکست گروه محافظت‌کننده فتالوئیل با یک آب‌کافت اسیدی یا بازی، آمید نوع اول به دست می‌آید [۲]. شکست همراه با آب‌کافت به طور معمول واکنش کندی است و نیازمند شرایط بسیار سختی است [۳]. یک روش کار بسیار بهتر

تهیه بسپارهای با ساختار اصلی فتالیمیدی و یا پیوند به بسترهای جامد دیگر استفاده کرد. تهیه کو-پلی آمید-استر-ایمیدهای دارای پلی اتیلن گلیکول [۳۳]، پلی ایمید-آمیدهای با ساختار نانو [۳۴]، پلی آمید-ایمیدهای کایرال بر پایه آمینو اسیدها [۳۵]، پلی آمید-ایمیدهای آروماتیک [۳۶ تا ۳۹] با به کارگیری تری ملیتیک انیدرید گزارش شده است. کلرومتیلن دی متیل آمونیم کلرید (۱) (واکنشگر ویلزمایر) واکنشگر بسیار فعالی در واکنشهای جفت شدن و فرمیل دار کردن است [۴۰]. واکنشگر ویلزمایر مزیت‌های فراوانی مانند برهم کنش با گروه‌های عاملی متعدد، خالص سازی راحت فراورده‌ها در نتیجه حلالیت فراورده‌های جانبی در آب و همچنین، بازده و خلوص بالای فراورده‌ها دارد. به دلیل مزیت‌های گفته شده از این واکنشگر در تهیه ترکیبات زیادی استفاده شده است [۴۱ تا ۴۳].

در این مقاله، روش جدیدی برای تهیه ترکیبات آلی قرار گرفته بر بسپارها و کاربرد آن در تهیه آمین‌های نوع اول، آمینو اسیدها و تری پپتید با کمک رزین مریفیلد گزارش می‌شود.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

همه ترکیبات شیمیایی به کار گرفته شده از شرکت‌های مرک، فلوکا و آکروس خریداری شدند. نقطه ذوب ترکیبات تهیه شده با دستگاه الکتروترمال ۹۲۰۰ اندازه گیری شد. طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه نمونه‌ها با دستگاه شیمادزو FT-IR 8300 گرفته شد. پیشرفت واکنش با روش سوانگاری لایه نازک بر صفحات سیلیکا شرکت فلوکا بررسی شد.

روش تهیه کلرومتیلن دی متیل آمونیم کلرید (۱) (واکنشگر ویلزمایر)

۰/۱ میلی مول اگزالیل کلرید در دمای صفر درجه سانتی گراد یا ۰/۱ میلی مول تیونیل کلرید در دمای ۴۰ °C، قطره قطره به محلول ۰/۱ میلی مول دی متیل فرمامید در ۷ میلی لیتر دی

آمین‌ها به دست آمدن انتخابی آمین نوع اول است [۷]. با توجه به اهمیت زیاد آمین‌ها و پپتیدها کتاب‌ها و مقالات مروری متعددی در مورد تهیه و کاربردهای آن‌ها گزارش شده است [۸ و ۹]. استفاده از بستر جامد در واکنش‌های شیمی آلی به صورت روزافزون در حال افزایش است که سهولت در کار، کاهش آلودگی و خالص سازی ساده بدون نیاز به سوانگاری^۱ و تجهیزات خاص از مزایای استفاده از بستر جامد است [۱۰]. مریفیلد در سال ۱۹۶۳ برای نخستین بار مفهوم و انجام تهیه پپتیدها در فاز جامد را گزارش کرد [۱۱]. پس از آن، روش تهیه ترکیبات آلی در فاز جامد دانشمندان را قادر ساخت تا در مدت زمان کوتاهی در تهیه تعداد زیادی از ترکیبات آلی به ویژه ساختارهای الگو در صنعت داروسازی از این روش کمک بگیرند [۱۲]. کتاب‌ها و مقالات مروری زیادی در مورد کاربردهای بسپارها به عنوان بسترهای نامحلول (تهیه ترکیبات آلی قرار گرفته بر بسپارها) نگاشته شده است [۱۳ تا ۲۲]. این روش مزیت‌های برجسته‌ای دارد که چهار عامل اصلی موجب مناسب بودن این روش می‌شود: (۱) سادگی انجام واکنش‌ها در سه مرحله ساده (افزایش واکنشگرها، صاف کردن و شستن رزین)، (۲) حذف مرحله خالص سازی که به ویژه در واکنش‌های چندمرحله‌ای بسیار مهم تر است (فقط با شستن رزین)، (۳) امکان استفاده از غلظت بالای واکنشگرها و واکنش دهنده‌ها برای رسیدن به پایان واکنش و تهیه به روش فاز جامد و (۴) انجام واکنش‌های چندمرحله‌ای به صورت پی در پی و در نهایت شستن رزین [۱۶ و ۱۷]. کلرومتیل پلی استایرن (رزین مریفیلد) [۲۳] در تهیه ترکیبات آلی به طور گسترده‌ای به کار گرفته شده است [۱۳ و ۲۴]. این رزین به صورت تجاری در دسترس است اگرچه روش‌های زیادی برای تهیه آن گزارش شده است [۲۵ تا ۲۷]. تری ملیتیک اسید و تری ملیتیک انیدرید به عنوان لیگاند و همچنین، پیش ماده در تهیه بسپارها استفاده زیادی دارند [۲۸ تا ۳۲]. با توجه به گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید و انیدرید در تری ملیتیک اسید و تری ملیتیک انیدرید می‌توان در

کلرومتان خشک افزوده شد. پس از ۵ دقیقه واکنشگر ویلزمایر به شکل رسوب جامد سفیدرنگ به دست آمد.

دستورکار کلی برای تهیه آمین‌ها با روش فاز-جامد

روش تهیه تری‌ملیتیک اسید انیدرید قرار گرفته بر رزین (۲) پیش‌تر گزارش شده است [۳۵]. شروع واکنش با رزین مرفیلد (۱/۰ گرم، ۱/۲ میلی مول) بود و در مراحل بعدی بازده هر مرحله را صد در صد فرض کرده و محاسبات بر پایه آن انجام شد. به تعلیقه رزین به دست آمده از مرحله پیش درمتانول (۲۰ میلی لیتر) هگزامتیل‌دی‌سیلازان (۸/۰ میلی مول) افزوده و به مدت ۱۸ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس، مخلوط واکنش صاف و رسوب به دست آمده با آب (۳۰ میلی لیتر)، اتانول (۳۰ میلی لیتر) و دی‌کلرومتان (۳۰ میلی لیتر) شسته شد تا رزین دارای فتالیمید (۳) به دست آید. رزین به دست آمده در ۲۰ میلی لیتر دی‌اکسان به صورت تعلیقه در آمد و در روش نخست به ترتیب به آن پتاسیم کربنات (۵/۰ میلی مول) و آلکیل هالید مربوط (۵/۰ میلی مول) افزوده شد. در روش دوم، محلول به دست آمده از پتاسیم کربنات (۵/۰ میلی مول)، الکل مربوط (۵/۰ میلی مول) و واکنشگر ویلزمایر (۵/۰ میلی مول) در ۱۵ میلی لیتر دی‌اکسان، به رزین (۳) به دست آمده از مرحله پیش در ۱۵ میلی لیتر دی‌اکسان افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۸ ساعت در دمای 80°C هم‌زده شد. پس از سرد و صاف شدن، رزین به دست آمده با آب (۳۰ میلی لیتر)، اتانول (۳۰ میلی لیتر) و دی‌کلرومتان (۳۰ میلی لیتر) شسته شد تا رزین دارای فتالیمید استخلاف دار (۴) به دست آید. سپس، به تعلیقه به دست آمده از رزین دارای فتالیمید استخلاف دار (۴) در کلروفرم (۲۰ میلی لیتر)، هیدرازین آبدار (۴/۰ میلی مول) افزوده و به مدت ۱۴ ساعت تقطیر برگشتی شد. پس از سرد سرد و صاف شدن، رزین (۶) با دی‌اتیل اتر (۲×) ۱۵ میلی لیتر) شسته شد. فاز آلی با آب نمک اشباع (۲۰ میلی لیتر) شسته و با سدیم سولفات بدون آب خشک شد. پس از تبخیر حلال آلی آمین مربوط (۵) به دست آمد.

روش عمومی تهیه آمینو/اسیدها با رزین مرفیلد

به تعلیقه در حال هم‌زدن رزین دارای فتالیمید (۳) به دست آمده از واکنش پیش در دی‌اکسان (۲۰ میلی لیتر)، پتاسیم کربنات (۱۰/۰ میلی مول) و هالوکربوکسیلیک اسید مربوط (۴/۰ میلی مول) افزوده شد. مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای 80°C هم‌زده شد. پس از سرد و صاف شدن، رزین به دست آمده در محلول کلریدریک اسید ۱ نرمال (۲۰ میلی لیتر) به مدت یک ساعت هم‌زده و صاف شد تا رزین مربوط (۷) به دست آمد. رزین به دست آمده در اتانول (۲۰ میلی لیتر) به صورت تعلیقه در آمد و هیدرازین آبدار (۵/۰ میلی مول) به آن افزوده شد و به مدت ۱۴ ساعت تقطیر برگشتی شد. پس از سرد و صاف شدن، رزین به دست آمده با اتانول (۲×) ۱۵ میلی لیتر) شسته شد. پس از تبخیر حلال در فشار کاهش یافته، باقی مانده با آب (۲۵ میلی لیتر) رقیق و با استیک اسید، pH ۴ رسانده شد. مخلوط واکنش به مدت یک ساعت تا دمای 70°C گرمادهی شد. پس از سرد شدن، فاز آبی به دست آمده با اتیل استات (۳×) ۲۰ میلی لیتر) استخراج شد. فاز آلی با آب نمک اشباع (۲۰ میلی لیتر) شسته شد و سپس، با سدیم سولفات بدون آب خشک شد. پس از تبخیر حلال آلی، آمینو اسید مربوط (۸) به دست آمد.

روش تهیه تری‌پپتید از گلیسین با رزین مرفیلد

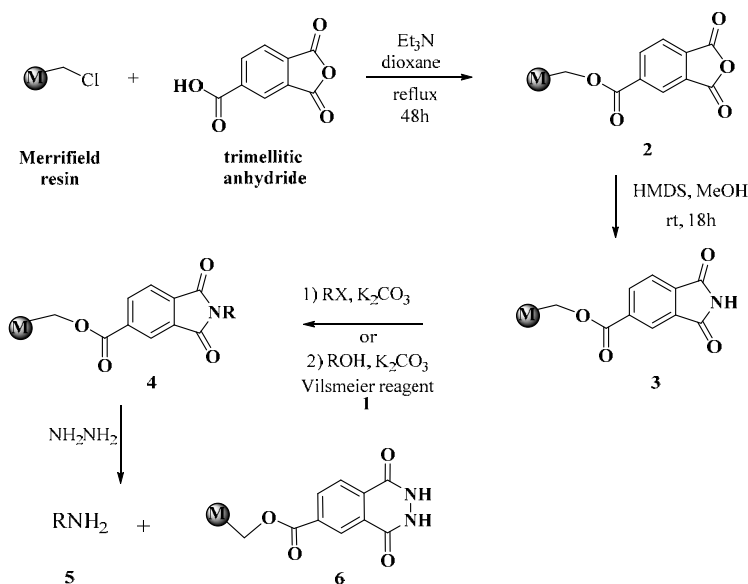
واکنش رزین (۲) با گلیسین و تشکیل رزین (۷a) پیش‌تر گزارش شده است [۴۳]. رزین (۷a) در دی‌اکسان (۲۰ میلی لیتر) به صورت تعلیقه هم‌زده شد. سپس، پتاسیم کربنات (۱۲/۰ میلی مول) و واکنشگر ویلزمایر (۵/۰ میلی مول) افزوده شد. پس از ۳۰ دقیقه هم‌زدن مخلوط واکنش، گلیسین (۵/۰ میلی مول) افزوده و به مدت ۱۰ ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. رزین به دست آمده (۹) صاف و به ترتیب با محلول کلریدریک اسید ۱ نرمال (۳۰ میلی لیتر)، آب (۳۰ میلی لیتر)، اتانول (۳۰ میلی لیتر) و دی‌کلرومتان (۳۰ میلی لیتر) شسته شد. رزین (۹) در دی‌اکسان (۲۰ میلی لیتر) به حالت تعلیقه در آمد و به آن پتاسیم کربنات (۱۲/۰ میلی مول) و واکنشگر ویلزمایر (۵/۰ میلی مول) افزوده شد. پس از ۳۰ دقیقه

واکنش رزین دارای فتالیک انیدرید (۲) با بیس (تری متیل سایللیل) آمین، مشتق فتالیمید مربوط (۳) به دست آمد. سپس، با دو روش متفاوت و در حضور باز پتاسیم کربنات، گروه‌های آلکیل بر نیتروژن فتالیمید پیوند داده شده به بسپار، افزوده تا فراورده‌های (۴) به دست آید. در روش نخست، از آلکیل هالیدها استفاده شد و در روش دوم با الکل‌ها در حضور واکنشگر ویلزمایر فراورده مورد نظر به دست آمد. در نهایت، با حفاظت‌زدایی گروه فتالیمید با هیدرازین، فراورده‌های نهایی آمین‌های نوع اول (۵) به دست آمدند. بازده فراورده‌ها ۵۹ تا ۸۱ درصد بود و به‌سادگی با چند بار شستشو از فراورده جانبی، رزین دارای فتالیل هیدرازید (۶) جداسازی و خالص‌سازی شدند (شکل ۱ و جدول ۱). البته هنگامی‌که از تری‌فنیل‌متیل کلرید به‌عنوان واکنشگر استفاده شد، فراورده تری‌فنیل‌متیل آمین به دست نیامد که به نظر می‌رسد ممانعت فضایی زیاد آلکیل هالید مانع واکنش با رزین دارای فتالیمید (۳) شده است.

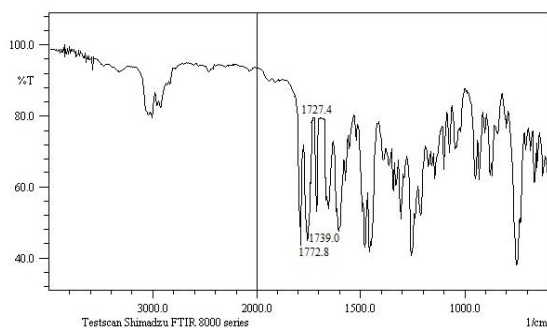
هم‌زدن مخلوط واکنش، گلیسین (۵/۰ میلی مول) افزوده و به مدت ۱۰ ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. رزین به دست آمده (۱۰) صاف و با محلول کلریدریک اسید ۱ نرمال (۳۰ میلی‌لیتر)، آب (۳۰ میلی‌لیتر)، اتانول (۳۰ میلی‌لیتر) و دی‌کلرومتان (۳۰ میلی‌لیتر) شسته شد. برای حفاظت‌زدایی، تعلیق رزین (۱۰) در اتانول (۲۰ میلی‌لیتر) و هیدرازین آبدار (۵/۰ میلی مول) به مدت ۱۴ ساعت تقطیر برگشتی شد. بقیه مراحل شامل صاف‌کردن، شستن، تبخیر حلال، تنظیم pH، گرمادهی و استخراج فازهای آبی و آلی همانند روش ارایه شده در بخش پیشین انجام شد تا تری پتید مربوط (۱۱) به دست آمد.

نتیجه‌ها و بحث

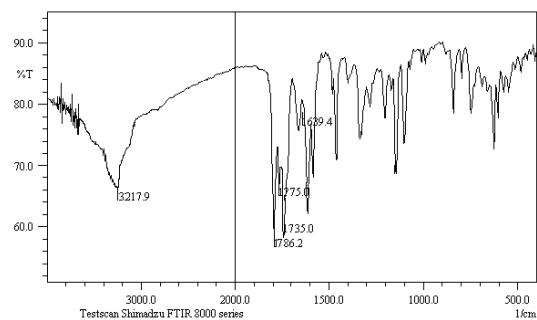
در مقاله گزارش شده پیشین، تری‌ملیتیک اسید انیدرید با رزین مریفیلد پیوند داده شد تا تری‌ملیتیک اسید انیدرید قرار گرفته بر رزین (۲) به دست آید و رزین (۲) برای تهیه بتا-لاکتام‌ها با کمک واکنش استاودینگر بر فاز جامد به‌کار گرفته شد [۴۳]. از



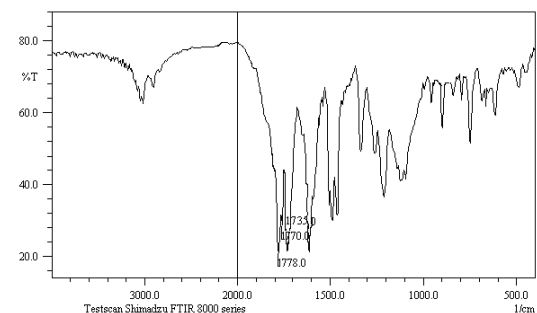
شکل ۱ تهیه آمین‌های نوع اول با کمک رزین مریفیلد



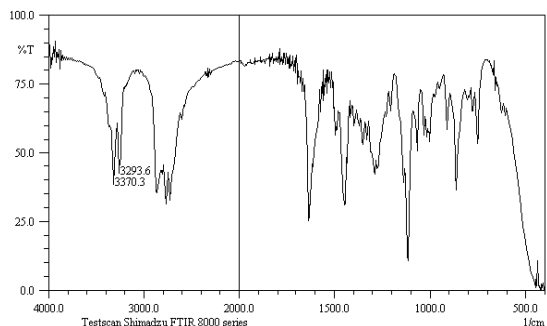
شکل ۲ طیف FTIR رزین ۲



شکل ۳ طیف FTIR رزین ۳



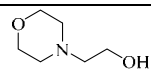
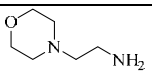
شکل ۴ طیف FTIR ترکیب N-بنزیل رزین ۴



شکل ۵ طیف FTIR بنزیل آمین

پیشرفت واکنش و تشکیل فراورده‌ها با طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه بررسی شد. طیف FTIR رزین (۲)، گروه کربونیل استری را در 1727 cm^{-1} و گروه کربونیل انیدرید را در 3218 cm^{-1} در 1739 و 1773 نشان داد. ظهور نوار NH در 3218 cm^{-1} در طیف FTIR رزین (۳)، نشان‌دهنده تشکیل رزین دارای فتالیمید مدنظر است. پس از آلکیل‌کردن رزین (۳) و تشکیل رزین (۴)، نوار NH در طیف FTIR حذف شد که بیانگر تشکیل رزین موردنظر است. پس از حفاظت‌زدایی رزین (۴)، آمین‌های ۵ به‌دست آمدند که با کمک داده‌های طیفی و نوارهای مشخصه گروه NH_2 ، ساختار فراورده‌ها شناسایی و اثبات شد.

جدول ۱ تهیه آمین‌های نوع اول با کمک رزین مریفیلد

ردیف	آکیل هالید یا الکل	فراورده	روش کار	بازده* (%)
۱	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	۱	۷۵
۲	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	۱	۸۶
۳	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$	۱	۸۱
۴	Ph_3CCl	-	۱	-
۵	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	۱	۶۹
۶			۲	۷۳
۷	cyclohexanol	cyclohexylamine	۲	۵۹
۸	$\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	$\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	۲	۶۷
۹	Ph_2CHOH	Ph_2CHNH_2	۲	۸۰

* بازده نهایی بر پایه مقدار بارگذاری اولیه رزین مریفیلد محاسبه شده است.

روش کار ۱: پتاسیم کربنات (۵/۰ میلی‌مول) و آلکیل هالید مربوط (۵/۰ میلی‌مول)

روش کار ۲: پتاسیم کربنات (۵/۰ میلی‌مول)، الکل مربوط (۵/۰ میلی‌مول) و واکنشگر ویلنمایر (۵/۰ میلی‌مول)

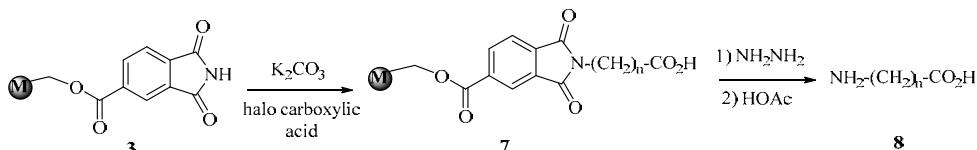
به کارگیری واکنشگر دی‌سیکلوهگزیل کربودی‌ایمید به جای واکنشگر ویلزمایر باعث کاهش بازده نهایی فرآورده شد. عیب دیگر استفاده از دی‌سیکلوهگزیل کربودی‌ایمید فرآورده جانبی دی‌سیکلوهگزیل اوره است. در حالی که، فرآورده جانبی واکنشگر ویلزمایر، دی‌متیل فرمامید و نمک هیدرو کلرید مربوط است که در آب به خوبی محلول هستند. با توجه به عملکرد خوب ویلزمایر در فعالسازی گروه هیدروکسیل، واکنش با معرف ویلزمایر در شرایط ملایم‌تری انجام می‌شود. همچنین، در مقایسه با روش کلاسیک (ردیف ۳)، بازده روش جدید بهتر است. افزون بر آن خالص‌سازی با روش بستر بسیار بسیار ساده‌تر و بهتر انجام شد. با توجه به اهمیت زیاد آمینو کربوکسیلیک اسیدها، از رزین دارای فتالیمید (۳) در تهیه آمینو کربوکسیلیک اسیدهای متفاوت نیز استفاده شد (شکل ۶ و جدول ۳). واکنش رزین دارای فتالیمید (۳) با هالوکربوکسیلیک اسیدهای متفاوت و سپس، از واکنش حفاظت‌زدایی با مقدار اضافی هیدرازین، آمینو کربوکسیلیک اسید مربوط (۸) با بازده ۵۹ تا ۷۲ درصد به‌دست آمد.

در تهیه بنزیل آمین روش بالا با روش کلاسیک بدون بستر بسیار و همچنین، روش دوم با کمک واکنشگر دی‌سیکلوهگزیل کربودی‌ایمید مقایسه شد (جدول ۲). با توجه به نتایج جدول، بازده روش اول و دوم ذکر شده در این مقاله برابر یا بیشتر از روش کلاسیک [۴۴] است.

جدول ۲ مقایسه روش‌های تهیه آمین‌های نوع اول با کمک رزین

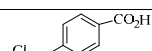
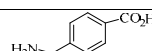
مریفلد

ردیف	آکیل هالید یا الکل	فرآورده	روش کار	واکنشگر	بازده (%)
۱	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	۲	ویلزمایر	۸۲
۲	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	۲	دی‌سیکلوهگزیل کربودی‌ایمید	۷۳
۳	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	۱	-	۸۶
۴	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	روش کلاسیک با پتاسیم فتالیمید	-	۸۲



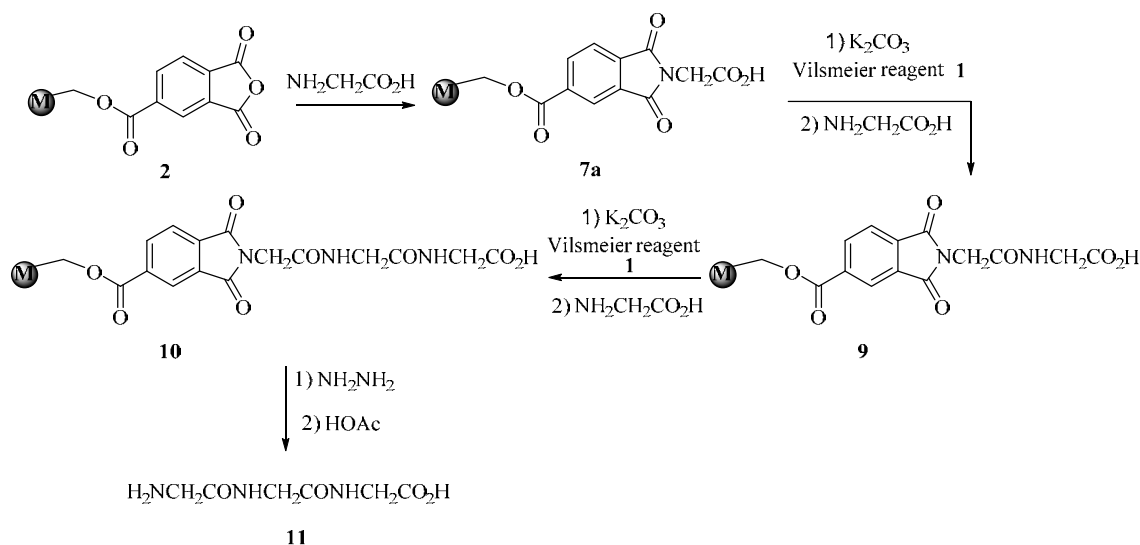
شکل ۶ تهیه آمینو کربوکسیلیک اسیدها با روش فاز-جامد

جدول ۳ بازده تهیه آمینو کربوکسیلیک اسیدها با روش فاز-جامد*

ردیف	آکیل هالید	فرآورده	بازده (%)
۱	ClCH ₂ CO ₂ H	NH ₂ CH ₂ CO ₂ H	۶۳
۲	BrCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	۶۷
۳	ClCH ₂ CH ₂ CO ₂ H	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	۵۹
۴			۷۲

* پتاسیم کربنات (۱۰/۰ میلی‌مول) و هالوکربوکسیلیک اسید مربوط (۴/۰ میلی‌مول) و هیدرازین آبدار (۵/۰ میلی‌مول)

گلیسین رزین (7a) به دست آمد. سپس، گروه کربوکسیلیک اسید این رزین در واکنش با واکنشگر ویلزمایر در حضور باز، فعال سازی شد و با گروه آمین مولکول گلیسین دیگر واکنش داده و به رزین (9) تبدیل شد. در نتیجه واکنش فعال سازی رزین (9) با واکنشگر ویلزمایر و سپس، واکنش با مولکول گلیسین دیگر، رزین (10) به دست آمد که با عمل حفاظت زدایی با مقدار اضافی هیدرازین، تری پپتید مشتق شده از گلیسین (11) به دست آمد (شکل 7). بررسی پیشرفت واکنش و تشکیل فرآورده‌ها با طیف‌سنجی FTIR انجام شد.

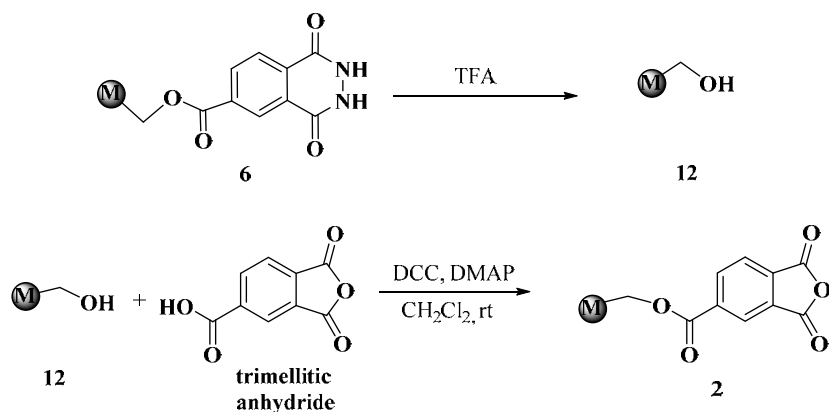


شکل 7 تهیه تری پپتید گلیسین

واکنش با تری ملیتیک اسید انیدرید و دی سیکلو هگزیل کربودی ایمید در حضور 4-دی متیل آمینو پیریدین به رزین دارای فتالیک انیدرید (2) تبدیل شد که می‌تواند دوباره در واکنش‌های بالا به کار گرفته شود (شکل 8).

طیف FTIR رزین‌های 7، حذف نوار NH و ظهور پیک CO و OH گروه کربوکسیلیک اسید را به ترتیب در 1725 cm^{-1} و 2983 تا 3314 cm^{-1} نشان داد. همچنین، از این روش می‌توان برای تهیه پپتید در فاز جامد با کمک رزین فتالیمید (3) استفاده کرد. به‌ویژه اینکه در واکنش‌های پی‌درپی می‌توان به راحتی با شستشوی ساده ناخالصی‌ها را از رزین دارای فرآورده حذف کرد و در نهایت، با جداسازی فرآورده از رزین، پپتید نهایی را بدون به‌کارگیری ستون سوانگاری و با بازده مناسب به دست آورد. به‌عنوان مدل تری پپتید مشتق شده از گلیسین به راحتی با این روش تهیه شد. ابتدا از واکنش رزین دارای فتالیک انیدرید (2) با

نکته قابل توجه این است که فرآورده جانبی در واکنش‌های یاد شده رزین دارای فتالیل هیدرازید (6) و یا مشتقاتی از آن است که در واکنش آب‌کافت با تری فلورو استیک اسید به رزین دارای گروه هیدروکسیل (12) تبدیل می‌شود. این رزین در



شکل ۸ تهیه رزین دارای تری ملیتیک انیدرید از رزین بازیافتی

انیدرید تبدیل و دوباره در واکنش‌های تهیه ترکیبات یادشده به کارگرفته شد. روش جدید در مقایسه با روش کلاسیک و همچنین، روش استفاده از واکنشگر دی‌سیکلوهاگزیل کربودی‌ایمید کارآیی بهتری نشان داد.

سپاسگزاری

از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه هرمزگان و دانشگاه شیراز برای حمایت از این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روش‌های کارآمد برای تهیه آمین‌های نوع اول، آمینو کربوکسیلیک اسیدها و پیتید با کمک رزین مریفلد در فاز جامد با بازده فراورده‌های ۵۹ تا ۸۱ درصد ارائه شده است. خالص‌سازی با شستن و صاف کردن ساده، اجتناب از روش‌های جداسازی گران‌قیمت و زمان‌بر و انجام واکنش‌ها به صورت پی‌درپی از مزیت‌های این روش است. فراورده جانبی که رزین هیدروکسی متیل بود با واکنش دوباره به رزین دارای فتالیک

مراجع

- [1] Gabriel, S.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 2224–2236, 1887.
- [2] Gibson, M.S.; Bradshaw, R.W.; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 919-930, 1968.
- [3] Li, J.J.; Corey, E.J.; Name Reactions for Functional Group Transformations, John Wiley & Sons, Inc. 438-450, 2007.
- [4] Ing, H.R.; Manske, R.H.F.; J. Chem. Soc. 129, 2348–2351, 1926.
- [5] Wasfy, A.F.; Aly, A.A.; Behalo, M.S.; Mohamed, N.S.; J. Heterocycl. Chem. 57, 12–25, 2020.
- [6] Wang Z.; “Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents”, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [7] Laue, T.; Plagens, A.; “Named Organic Reactions”, Second Edition, John Wiley & Sons, 2005.
- [8] Patai, S.; Patai Series: “The Amino Group”, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1968.
- [9] Zalewski, R.I.; “Patai Series: Acid–base properties of carboxylic acids, esters and amides, The Amino Group”, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1992.
- [10] Toda, F.; Acc. Chem. Res. 28, 480–486, 1995.
- [11] Merrifield, R.B.; J. Am. Chem. Soc. 85, 2149-2154, 1963.
- [12] Trias, J.; Curr. Opin. Microbiol. 4, 520-525, 2001.
- [13] Dorwald, F.Z.; “Organic synthesis on Solid Phase”, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim,

- 2002.
- [14] Wilson, S.R.; Czarnik, A.W.; "Combinatorial Chemistry, Synthesis and Application", Wiley, New York, 1997.
- [15] Rafai Far, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 2340-2348, 2003.
- [16] Guillier, F.; Orain, D.; Bradley, M.; *Chem. Rev.* 100, 2091-2157, 2000.
- [17] Farajollah, R.; Alavi Nikje, M.M.; Dorkoosh, F.A.; Vakili, M.; *Journal of Applied Research in Chemistry* 8 (4), 5-12, 2015.
- [18] Krchnak, V.; Holladay, M.W.; *Chem. Rev.* 102, 61-91, 2002.
- [19] Lu, J.; Toy, P.H.; *Chem. Rev.* 109, 815-838, 2009.
- [20] Tamami, B.; Goudarzian, M.; *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCCE)*, 15, 63-71, 1996.
- [21] Salimi, H.; Rahimi, A.; Pourjavadi, A.; *Monatsh. Chem.* 138, 363-379, 2007.
- [22] Booth, S.; Hermkens, P.H.H.; Ottenheijm, H.C.J.; Rees D.; *Tetrahedron* 52, 4527-4554, 1996.
- [23] Merrifield, R.B.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24, 799-892, 1985.
- [24] Yang, Q.; Zhang, Y.; Zeng, W.; Duan, Z.-C.; Sang, X.; Wang, D.; *Green Chem.* 21, 5683-5690, 2019.
- [25] Itsuno, S.; Uchikoshi, K.; Ito, K.; *J. Am. Chem. Soc.* 112, 8187-8188, 1990.
- [26] Gerigk, U.; Gerlach, M.; Neumann, W.E.; Vieler, R.; Weintritt, V.; *Synthesis* 1990, 448-452, 1990.
- [27] Sheng, Q.; Stover, H.D.H.; *Macromolecules* 30, 6712-6714, 1997.
- [28] Mahata, P.; Sen, D.; Natarajan, S.; *Chem. Commun.* 11, 1278-1280, 2008.
- [29] Pramanick, D.; Pramanick, R.; Betal, G.; *J. Appl. Polym.* 91, 343-346, 2004.
- [30] Ma, S.; Qian, J.; Zhuang, Q.; Li, X.; Kou, W.; Peng, S.; *J. Macromol. Sci. A Pure Appl. Chem.* 55, 414-421, 2018.
- [31] Mohamed, N.A.; Al-Harby, N.F.; Almarshed, M.S.; *Int. J. Biol. Macromol.* 132, 416-428, 2019.
- [32] Campaigne, E.; Archer, W.L.; *J. Am. Chem. Soc.* 75, 989-991, 1953.
- [33] Nikpour, F.; Kazemi, S.; Sheikh, D.; *Heterocycles* 68, 1559-1564, 2006.
- [34] Kolahdoozan, M.; Raziieh Mirsafae, R.; *Designed Monom. Polym.* 15, 289-301, 2012.
- [35] Mallakpour, S.; Dehghani, M.; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Metal. Chem.* 44, 235-241, 2014.
- [36] Faghihi, K.; Shabanian, M.; *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 25, 97-102, 2011.
- [37] Banihashemi, A.; Tamami, B.; Abdolmaleki, A.; *J. Iran. Chem. Soc.* 1, 141-151, 2004.
- [38] Banihashemi, A.; Behniafar, H.; *Polym. Int.* 52, 136-1144, 2003.
- [39] Aronov, A.M.; Gelb, M.H.; *Tetrahedron Lett.* 39, 4947-4950, 1998.
- [40] Zarei, M.; *Tetrahedron* 73, 1867-1872, 2017.
- [41] Zarei, M.; *Chemistry Select* 3, 11273-11276, 2018.
- [42] Mohamadzadeh, M.; Zarei, M.; Vessal, M.; *Bioorg. Chem.* 95, 103515, 2020.
- [43] Jarrahpour, A.; Fadavi, A.; Zarei, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 84, 320-327, 2011.
- [44] Kim, J.M.; Bogdan, M.A.; Mariano, P.S., *J. Am. Chem. Soc.* 115, 10591-10595, 1993.

تهیه و شناسایی نانوذرات آهن - فسفونات (Fe-DTPMP) و بررسی اثرات ضد باکتری آن‌ها

سیده زهرا موسوی کیش^۱ و بیژن ممبنی گوداژدر^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی دارویی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی امیدیه، امیدیه، ایران

۲. استادیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، امیدیه، ایران

دریافت: تیر ۹۸ بازنگری: دی ۹۸ پذیرش: دی ۹۸

چکیده: در این پژوهش، نانوکاتالیست آلی-فلزی آهن-فسفونات با پیش‌ماده‌های آهن(II) کلرید با محلول بازی دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتا(متیلن فسفات) (DTPMP) تهیه شد. اندازه نانوذرات، با افزودن ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB) به‌عنوان ماده سطح‌فعال کنترل شد. ساختار نانوکاتالیست با روش‌های طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) و تجزیه عنصری با طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) بررسی شد. در حضور ماده سطح‌فعال، نانوماده تهیه شده ساختاری کروی با اندازه ذرات در حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر داشت و هیچ‌گونه توده‌ای شدن یا تجمع دیده نمی‌شود. مقدار مغناطیس‌شدگی نانوکاتالیست تهیه شده در میدانی به قدرت ۱۵ KOe در حدود ۵ emu/g است. نمودار گرماورزی نشان دهنده پایداری قابل‌توجه کاتالیست در برابر گرما است به گونه‌ای که تا دمای ۳۰۰°C شکست خاصی مشاهده نمی‌شود. آزمایش ضدباکتری نشان داد که این مواد از رشد باکتری گرم منفی (اشیرشیا کلی) و گرم مثبت (استافیلوکوکوس) جلوگیری می‌کنند. این نانوذرات هاله‌ای به ضخامت ۱۴ تا ۱۶ میلی‌متر در اطراف خود در محیط کشت ایجاد کردند. از محیط آگار مولر هینتون در این آزمایش استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتامیلن فسفونیک اسید، آهن-فسفونات، اثر ضدباکتری

مقدمه

گونه‌های مقاوم باکتری‌ها نسبت به عوامل مهارگر باکتری (باکتریواستاتیک^۱)، مقاومت باکتری‌ها افزایش پیدا کرده است [۲]. از آنجایی که بعضی از فاکتورهای ضد میکروبی التهاب‌آور و سمی هستند [۳]، پژوهش در زمینه گونه‌های جدید از عوامل ضد میکروبی به اولویت اول مراکز بهداشتی تبدیل شده است. در

استفاده بیش از حد پادزیست‌ها موجب افزایش مقاومت گونه‌های باکتری‌ها نسبت به آن‌ها شده است. همچنین، گونه‌های جدیدی از باکتری‌ها نیز ایجاد شده که در برابر پادزیست‌ها مقاوم هستند. این موارد موجب ایجاد یک چالش و مشکل در زمینه بهداشتی شده است [۱]. امروزه به واسطه رشد

1. Bacteriostatic

تصمیم گرفته شد که در این راستا نانو ساختاری جدید با این دو ویژگی تهیه و ویژگی ضد باکتری آن بررسی شود. به همین دلیل نانوذرات آهن با توجه به مزایای ذکر شده و لیگاند آلی فسفونات به علت داشتن گروه‌های عاملی فسفونیک و عامل آمینی انتخاب شدند. نانوذرات از تشکیل عوامل عفونی از قبیل تشکیل کلونی، رشد سلول‌های باکتری، و یا زیست لایه (بیوفیلم) متراکم جلوگیری می‌کنند. در نتیجه موجب مقاومت بدن میزبان در برابر این عوامل می‌شوند [۲۳]. فلزات سنگین در غلظت پایین توانایی از بین بردن گونه‌های متفاوت باکتری‌ها را نشان می‌دهند.

نانوذرات در چرخه حیات و اکوسامانه، پایین‌ترین سطح سمیت را از خود نشان داده‌اند، پس استفاده از این مواد برای مبارزه با میکروب‌های بیماری‌زا می‌تواند انتخاب مناسبی باشد. باکتری‌های گرم مثبت در مقایسه با باکتری‌های گرم منفی در مقابل نانوذرات فلزی، مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهند که این می‌تواند به ساختار دیواره سلولی ارتباط داشته باشد. پژوهش‌های زیادی، مبتنی بر واکنش‌های احتمالی بین نانوذرات با درشت مولکول‌های موجودات زنده انجام شده است. تفاوت بین بار منفی ریزاندامگان^۲ و بار مثبت نانوذره، به صورت یک الکترومغناطیس جاذب بین میکروب و نانوذره عمل کرده و موجب پیوند نانوذره به سطح سلول شده و در نتیجه می‌تواند موجب مرگ سلول شود. در نهایت، تعداد زیادی از این تماس‌ها منجر به اکسید شدن مولکول‌های سطحی میکروب‌ها و مرگ سریع آن‌ها می‌شوند. احتمال داده می‌شود یون‌های آزاد شده از نانو مواد با گروه‌های تیول پروتئین‌های سطحی سلول‌های باکتری واکنش دهند. تعدادی از این پروتئین‌های غشای سلول‌های باکتری عمل انتقال مواد معدنی از سطح دیواره را به عهده دارند. نانو مواد با اثر بر این پروتئین‌ها موجب غیرفعال شدن و نفوذناپذیری غشاء می‌شوند [۲۴]. غیرفعال شدن تراوایی غشاء در نهایت موجب مرگ سلول

این راستا، پژوهشگران نانو اکسید فلزات را که بسیار فعال بوده و ویژگی ضد میکروبی در برابر گونه‌های گرم مثبت و گرم منفی داشته را به عنوان یک ضدباکتری قوی معرفی کردند [۴ تا ۶]. ویژگی ضد میکروبی مواد معدنی مانند نقره از دیرباز شناخته شده بود و به کار می‌رفت. برای مثال، در جنگ‌ها برای ترمیم زخم سربازان، از سکه‌ای از جنس نقره استفاده می‌شد. امروز نانوذرات نقره با کمترین غلظت، و ویژگی ضد میکروبی بسیار قوی را از خود نشان می‌دهند [۷]. در سال‌های اخیر، به دنبال موفقیت نانوذرات نقره به‌عنوان یک عامل ضد میکروبی قوی با درجه سمیت بالا برای بسیاری از سلول‌ها، رشد و توسعه دیگر نانوذرات مانند مس (II) اکسید، روی اکسید و آهن (III) اکسید در حوزه شیمی درمانی ضد میکروبی مورد توجه دانشمندان قرار گرفته‌اند [۸ تا ۱۱]. افزون بر نانوذرات آهن، نانوذرات آلومینیم - آهن ناشی از فرایند الکتروشیمیایی [۱۲] نانوحامل‌های آلی اصلاح شده با عوامل ضد میکروبی، مواد هیبریدی و بسپارها، نمونه‌هایی از نانوذرات با ویژگی ضد میکروبی هستند [۱۳]. در این میان نانوذرات آهن با توجه به ویژگی‌های مغناطیسی مناسب، سمیت اندک، سازگاری زیستی بالا و تایید آن‌ها برای مصرف در حوزه سلامت و پزشکی [۱۴]، گزینه مناسبی برای جایگزینی نانوذرات نقره هستند. کاربردهای وسیع از نانوذرات آهن در حوزه زیست پزشکی مانند: دارورسانی هدفمند، انتقال دارو [۱۵]، تصویربرداری سلولی [۱۶]، برچسب‌زنی سلول‌ها، و حسگر زیستی [۱۷ و ۱۸] گزارش شده است. با این وجود گزارش‌های اندکی به فعالیت ضدباکتری نانوذرات آهن پرداخته‌اند [۱۹ و ۲۰]. از طرفی، کمپلکس کاتیون فلزهایی مانند Ni(II) و Pt(II) دارای لیگاندهای آلی تری‌فنیل‌فسفین و ایمیدازول با ویژگی ضد میکروبی هستند [۲۱]. همچنین، از نانوذرات آهن تثبیت شده بر ترکیب آلی کربوکسی‌متیل سلولز برای غیرفعال‌سازی باکتری اشریشیاکلی استفاده شده است [۲۲]. با توجه به مطالعات انجام شده و تایید ویژگی ضدباکتری کمپلکس نانو با کاتیون فلزی و لیگاند آلی و همچنین، نانوذرات فلزی تثبیت شده بر ترکیب آلی

می‌شود. همچنین، نانومواد چسبیدن سلول باکتری و تشکیل زیست لایه را به تأخیر می‌اندازند. این عمل مانع تثبیت و تکثیر باکتری‌ها می‌شود. تغییرات ضد میکروبی که از رشد باکتری بیماری‌زا ممانعت می‌کنند، یک هدف مطلوب محسوب می‌شود. عوامل ایجادکننده عفونت‌ها می‌توانند متعدد باشند. تشکیل کلونی، رشد سلول باکتری و تشکیل بسترهای بیوفیلمی فشرده میکروبی، باکتری‌ها را در مقابل سامانه دفاعی میزبان مقاوم می‌کند که نانوذرات از تشکیل این عوامل دفاعی میکروبی در برابر سامانه ایمنی میزبان جلوگیری می‌کنند. نانومواد و به‌ویژه نانومواد فلزی به علت داشتن بار سطحی و نسبت سطح به حجم خود، آنزیم‌ها و DNA ریزاندامگان‌ها را با تعادل الکترون بین گروه‌های دهنده الکترون مثل تیول، کربوکسیلات، آمید، انول و هیدروکسیل غیرفعال می‌کنند [۲۵].

در این پژوهش، نانوذره آهن-فسفونات به روش رسوب‌دهی تهیه، سپس شناسایی و بررسی اثر ضد میکروبی آن‌ها در برابر ریزاندامگان‌ها (باکتری‌ها) بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

همه مواد شیمیایی از شرکت‌های مرک و آلد ریچ با خلوص بالا خریداری شدند. برای بررسی ریخت‌شناسی ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN استفاده شد. روش پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه مدل SEIFERT-C3000 برای بررسی ساختار نانوذره به کار گرفته شد. برای اندازه‌گیری ویژگی مغناطیسی (VSM) ماده تهیه شده از دستگاه MDKB ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر استفاده شد. همچنین، از دستگاه STA-503 برای بررسی پایداری گرمایی نانوذرات استفاده شده است. برای تعیین گروه‌های عاملی، طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه مدل RX1 SPEETRUM ساخت شرکت پرکین‌المر به کار گرفته شد.

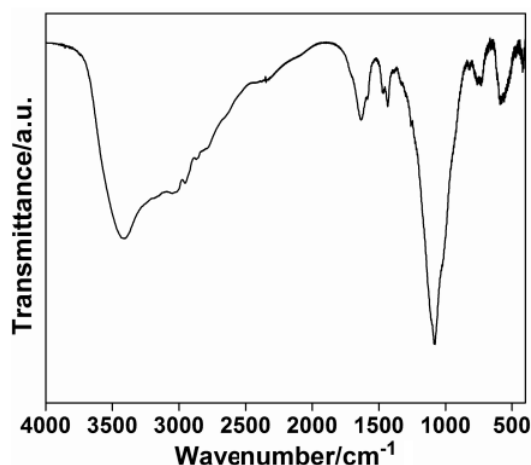
روش تهیه نانو ساختار آلی-فلزی آهن-فسفونات

برای تهیه نانو ساختار ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول آهن (II) کلرید (۰/۲۵ M) و ۱/۵ g ماده سطح‌فعال ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB) در یک بالن دو دهانه مجهز به سردکننده و دماسنج ریخته شد. مجموعه در حمام آب با دمای 30°C به

فسفونات‌ها عوامل کی‌لیت‌ساز فعالی هستند که با تشکیل پیوندهای محکم با یون‌های فلزی دو و سه ظرفیتی از تشکیل رسوبات نامحلول جلوگیری کرده و از ویژگی کاتالیستی آن‌ها جلوگیری می‌کنند. این مواد در شرایط سخت هم پایدار هستند. از کاربردهای این مواد می‌توان به کاربرد آن‌ها در صنعت، خنک‌کننده‌های آب و سامانه‌های نمک‌زدایی در صنایع نفت و گاز اشاره کرد. همچنین، فسفونات‌ها در فرایندهای اسمز معکوس به کار می‌روند. حضور فسفونات‌ها در سامانه‌های گردش آب سرد از خوردگی آهن و فولاد جلوگیری می‌کند. نخستین پژوهش درباره شناسایی و کاربرد ترکیبات آلی-فلزی زیرکونیم-فسفونات در سال ۱۹۹۰ انجام شد که در آن از این ترکیب آلی فلزی در راستای فرایند تبادل یونی استفاده شد [۲۶]. در ادامه، ترکیبات روی-فسفونات و کبالت-فسفونات تهیه و شناسایی شدند [۲۷]. در سال ۱۹۹۲ مس-فسفونات تهیه و ساختار بلوری آن بررسی شد [۲۸]. در این راستا، کلسیم-فسفونات، روی-فسفونات و کلسیم فسفونات بر پایه سلیکاژل تهیه شده و به عنوان بازدارنده به کار رفته است [۲۹ تا ۳۱]. در صنایع چوب، کاغذ و نساجی فسفونات‌ها به‌عنوان پایدارکننده در فرایند

Fe است و ارتعاش کششی C-H در گروههای CH_2 در 2920 cm^{-1} دیده می‌شود. نوار در 3400 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی OH در گروه‌های فسفونات نسبت داده می‌شود. دو نوار جذبی ضعیف در 1468 و 1431 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H و P-C است. همچنین، دو نوار ضعیف در 1385 و 1330 cm^{-1} ناشی از ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-N و P=O است (شکل ۱).

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (۲a) و گسیل میدانی (۲b) نشان می‌دهد که در حضور ماده سطح‌فعال، نانوماده تهیه شده کروی شکل با اندازه ذرات در حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر بود و هیچ‌گونه توده‌ای شدن یا تجمع دیده نشد (شکل ۲). ماده سطح‌فعال کاتیونی نه تنها دافعه الکترواستاتیکی را افزایش می‌دهد بلکه موجب کاهش کشش بین سطحی و در نتیجه کنترل قطر هیدرودینامیکی نانوذرات Fe-DTPMP می‌شود. ماده سطح‌فعال CTAB سطح نانوذرات Fe-DTPMP را پوشانده و موجب کروی شدن آن‌ها می‌شود. بنابراین، در طول تهیه نانوذرات، ماده سطح‌فعال نقش مهمی در کنترل اندازه نانوذرات بازی می‌کند.



شکل ۱ طیف فروسرخ تبدیل فوریه نانوذرات Fe-DTPMP

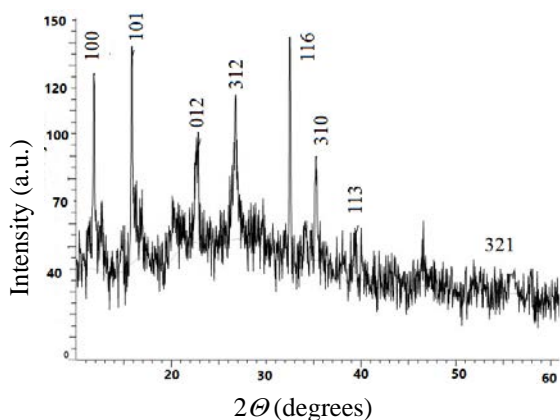
مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۱ M دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتامتیلن فسفونیک اسید (DTPMP) به محیط واکنش افزوده و با افزودن قطره قطره آمونیاک، pH به ۹ رسانده شد. با افزودن محلول فسفونات به محلول آهن (II) کلرید، رسوب سفید رنگی تشکیل شد. پس از ۱۵ دقیقه pH محلول پایدار شد. پس از آن که مخلوط به مدت ۱ ساعت به آرامی هم‌زده شد، ۶ ساعت در حمام با دمای 75°C گرمادهی شد. برای حذف ذرات درشت، مخلوط از صافی با ضخامت $2 \mu\text{m}$ عبور داده شد. تعلیقه به دست آمده حاوی نانوذرات Fe-DTPMP است. برای جداسازی نانوذرات از محلول، از گریزان با 5300 دور در دقیقه به مدت ۲۵ دقیقه استفاده شد. پس از سرریز کردن، نمونه جامد در آون با دمای 100°C به مدت یک شبانه روز قرار داده شد. برای تایید تولید نانوساختار از روش‌های طیف‌سنجی استفاده شد.

بررسی فعالیت ضد میکروبی نانوذره آهن-فسفونات

۳۴ گرم از پودر محیط آگار مولر هینتون در یک لیتر آب مقطر حل و با گرمادهی شفاف شد. سپس، این محلول در یک اتوکلاو استرون به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه قرار داده شد تا محیط کشت آماده شود. در ادامه، تعلیقه میکروبی در سطح صفحه آگار به طور یکنواخت پخش شد. سپس، چاهک‌هایی به قطر ۶ تا ۸ میلی‌متر در محیط کشت حاوی آگار ایجاد شد. نانوساختار تولید شده به مقدار ۲۰ میکرولیتر با غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر در چاهک‌ها ریخته و صفحه آگار تحت شرایط مناسب (دمای 37°C) در گرم‌خانه به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. هاله عدم رشد پس از ۲۴ ساعت بررسی شد.

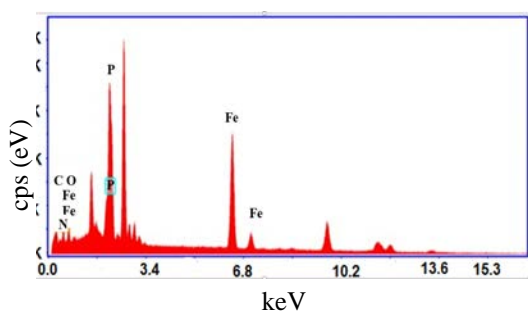
نتیجه‌ها و بحث

در طیف FTIR نانوذرات Fe-DTPMP، نوار مشاهده شده در حدود 1000 cm^{-1} به ارتعاش‌های P-OH در گروه فسفونات نسبت داده می‌شود. نوار 1085 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی P-O-

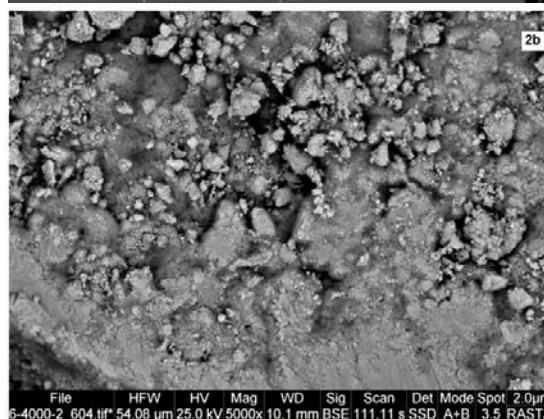
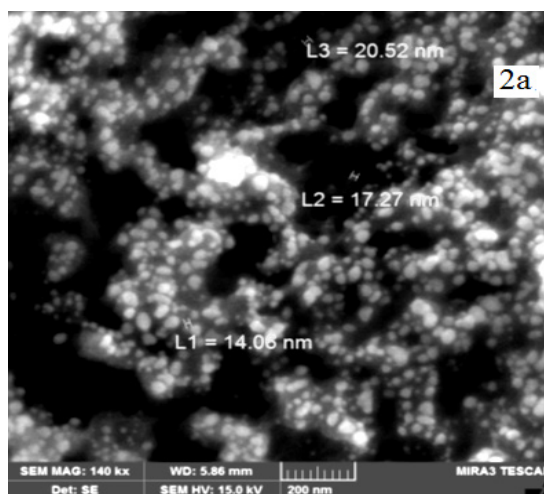


شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نانوساختار Fe-DTPMP

طیف EDS نمونه در شکل ۴ داده شده است. خطوط شناسایی مربوط به پرتوهای ایکس منتشر شده از عناصر فسفر، نیتروژن، آهن، اکسیژن و کربن مشاهده می‌شود که بیانگر وجود عناصر فسفر، نیتروژن، آهن، اکسیژن و کربن در نانوساختار تهیه شده است. ترکیب درصد عناصر نانوذرات Fe-DTPMP به دست آمده از تجزیه کمی در جدول ۱ آمده است. این نوع طیف‌سنجی عناصر با عدد اتمی کمتر از بور را نشان نمی‌دهد. بنابراین، پیک مربوط به عنصر هیدروژن دیده نمی‌شود.



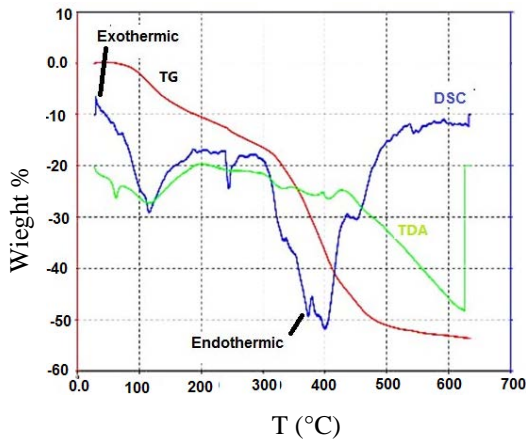
شکل ۴ طیف EDS نانوساختار Fe-DTPMP



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی (a) روبشی و (b) گسیل میدانی نانوساختار آهن-فسفونات (Fe-DTPMP)

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) در شکل ۳ آمده است. براساس معادله دبی-شرر، میانگین اندازه دانه‌های بلوری نمونه در حدود ۲۰ نانومتر است. از طرفی، با مقایسه مقادیر اندیس میلر با مقادیر استاندارد گزارش شده برای اکسیدهای آهن، هیچ‌گونه پیکی مبنی بر اکسایش آهن نیز مشاهده نمی‌شود و نانوذرات فاقد هرگونه ناخالصی هستند [۳۵]. بنابراین، با افزایش دما ساختار کروی می‌شود. براساس مشاهدات آهن در این نانوساختار در فاز چهاروجهی قرار دارد.

برای بررسی پایداری گرمایی مایع یونی مغناطیسی مقدار ۱-۳ میلی‌گرم نمونه در دامنه گرمایی تحت اتمسفر نیتروژنی و با گستره افزایش 10°C گرمادهی شد. آزمون گرماوژی نشان دهنده پایداری قابل توجه کاتالیست در برابر گرما است به گونه ای که تا دمای 300°C شکست خاصی اتفاق نمی‌افتد. کاهش وزن از دمای صفر تا 100°C مربوط به تبخیر آب جذب شده است. از دمای 100°C تا 300°C کاهش وزن درون شبکه نسبت داده می‌شود (حدود ۱۷ درصد). کاهش وزن حدود ۳۳ درصد در گستره دمای 300°C تا 500°C مربوط به تجزیه جزء آلی الکیل فسفونات است و بالاتر از این دما هیچ‌گونه کاهش وزنی مشاهده نمی‌شود و در پایان حدود ۵۰ درصد از نمونه شامل اجزای معدنی باقی می‌ماند [۳۳] (شکل ۶).



شکل ۶ نمودار تجزیه وزن سنجی گرمایی نانوذرات Fe-DTPMP

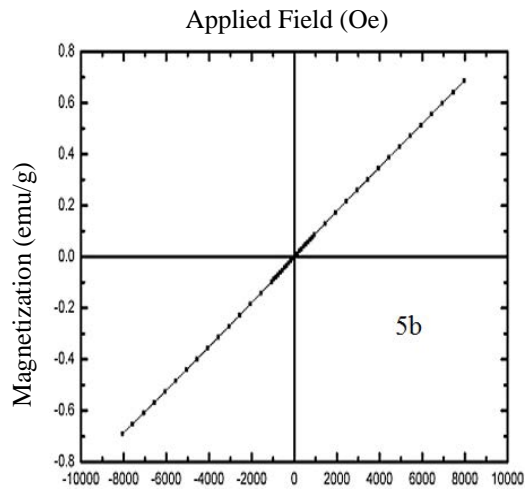
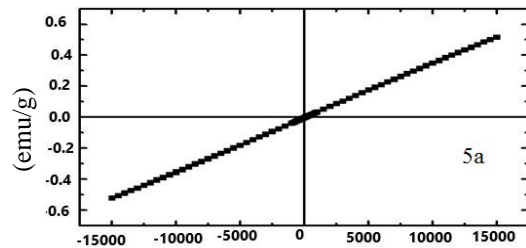
نانوذره آهن در محیط آگار پخش شده و مانع از رشد سویه باکتری مورد آزمایش شد. فاکتور مورد بررسی قطر هاله محدودیت رشد باکتری بود. در این روش از باکتری گرم منفی (اشرشیاکلی) و گرم مثبت استافیلوکوکوس استفاده شده است. غلظت متفاوتی از نانوذره (10 ، 25 ، 50 و $75 \mu\text{g/ml}$) به کار برده شد. بر پایه نتایج به دست آمده، بهترین غلظت از نانوذره تهیه شده $50 \mu\text{g/ml}$ و رقت ریزاندامگان نیم میکرو فارلند است

سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۹

جدول ۱ درصد عناصر در نانوساختار Fe-DTPMP

عناصر	درصد وزنی	درصد اتمی
C	۱۰٫۴۲	۲۶٫۷۴
O	۸٫۱۳	۱۵٫۶۶
N	۲٫۷۳	۶٫۰۸
P	۱۸٫۳۴	۱۸٫۳۵
Fe	۶۰٫۳۷	۳۳٫۳۱

مقدار مغناطیس‌شدگی نانوکاتالیست تهیه شده در میدانی به قدرت 15 KOe در حدود 5 emu/g است که نسبت به آهن (III) کلرید (7 emu/g) کمتر است. این کاهش در مقدار مغناطیس‌شدگی به حضور جزیی آلی الکیل فسفونات نسبت داده می‌شود (شکل ۵).

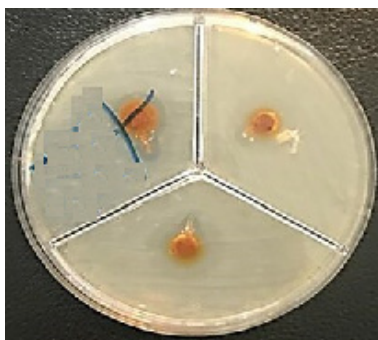


شکل ۵ آزمون VSM برای نانوذرات Fe-DTPMP (a) و FeCl_3 (b)

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



(c)



(b)



(a)

شکل ۷ (a) اثر نانوذرات تهیه شده بر باکتری استافیلوکوکوس، (b) اثر حساسیت نانوذرات تهیه شده در برابر باکتری اشرشیاکلی و (c) اثر پادزیست‌های استاندارد بر باکتری اشرشیاکلی

(جدول ۲). در غلظت‌های بسیار بالا از نانوذرات تمایل به تراکم و توده‌ای شدن افزایش می‌یابد و در نتیجه مقدار نانوذرات و برهم‌کنش آن‌ها با غشای سلولی در این حالت نیز کاهش می‌یابد که کاهش قدرت بازدارندگی و عدم وجود هاله را در پی دارد. به همین دلیل همواره غلظتی متعادل از نانوذره برای مقابله با رشد باکتری‌ها مطلوب است این نانوذرها هاله‌ای به قطر ۱۴-۱۶ میلی‌متر در اطراف خود در محیط کشت ایجاد کردند (جدول ۲، شکل ۷). در راستای مقایسه اثر ضد باکتری نانوذره تهیه شده با آنتی‌بیوتیک‌های استاندارد، غلظت یکسانی از آموکسی‌سیلین و اریترومايسين تهیه شد. حدود ۲۰ میکرولیتر از هر کدام در حفره قرار داده شد. که نتایج آن در جدول ۲ آمده است. نتایج به ما نشان داد که همانند بررسی‌های گزارش شده آموکسی‌سیلین هیچ هاله عدم رشد بر علیه باکتری اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس تشکیل نمی‌دهد [۳۴]. در حالی که اریترومايسين بر هر دو نوع باکتری، هاله عدم رشد قابل‌توجهی تشکیل داده است. اثر ضدباکتری نانوذره تهیه شده با اثرات ضدباکتری آنتی‌بیوتیک‌های استاندارد مانند آموکسی‌سیلین و اریترومايسين مقایسه شد. برپایه نتایج به‌دست آمده، نانوذرات تهیه شده اثر ضدباکتری قابل‌توجهی داشتند و حتی نسبت به پادزیست‌آموکسی‌سیلین اثر ضدباکتری قویتری از خود نشان دادند. برپایه گزارش‌ها نانوذرات آهن ویژگی ضدباکتری دارند از طرفی، ترکیبات الکیل فسفات نیز به‌عنوان ترکیبات با اثر پادزیست نیز گزارش شده‌اند. بر این پایه، به دلیل حضور هر دو جز در ساختار ترکیب تهیه شده، اثر ضدباکتری را می‌توان به هر دو جز نسبت داد [۳۵] و [۳۶].

به تصاویر SEM اندازه نانو ذرات Fe-DTPMP در حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر است. مقدار مغناطیس‌شدگی نانوکاتالیست تهیه شده در میدانی به قدرت ۱۵ KOe در حدود ۵emu/g است. آزمون TGA نشان دهنده پایداری قابل توجه کاتالیستی در برابر گرما است به گونه‌ای که تا دمای ۳۰۰ °C شکست خاصی اتفاق نمی‌افتد. آزمون ضدباکتری این نانوذرات نشان داد که این مواد از رشد باکتری گرم منفی (اشیرشیاکلی) و گرم مثبت استافیلوکوکوس جلوگیری می‌کنند. این نانوذرات هاله‌ای به قطر ۱۴ تا ۱۶ میلی‌متر در اطراف خود در محیط کشت ایجاد کردند. برپایه نتایج به‌دست آمده، بهترین غلظت نانوذرات ۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر است.

سپاسگزاری

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه به خاطر حمایت از این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌شود.

جدول ۲ قطر هاله عدم رشد ایجاد شده با استفاده از نانوذرات Fe-DTPMP و مقایسه آن با دیسک‌های استاندارد

قطر هاله عدم رشد (mm)		عامل ضد باکتری
اشیرشیاکلی	استافیلوکوکوس	
۸	۸	نانوذرات Fe-DTPMP (۱۰ μg)
۱۳	۱۵	نانوذرات Fe-DTPMP (۷۰ μg)
۱۰	۱۰	نانوذرات Fe-DTPMP (۲۵ μg)
۱۴	۱۶	نانوذرات Fe-DTPMP (۵۰ μg)
.	.	آموکسی‌سیلین (۲۵ μg) [۳۳]
۲۶	۲۴	اریترومایسین (۵۰ μg)

نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات Fe-DTPMP در حضور ماده سطح‌فعال CTAB به‌عنوان عامل کنترل‌کننده اندازه ذرات تهیه و اثر ضدباکتری آن بررسی شد. تصاویر SEM از نانوذرات نشان داد که نانوذرات Fe-DTPMP به صورت کروی هستند. با توجه

مراجع

- [1] Asnaashari Eivari, H.; Arabi, H.; Iranian Journal of Ceramic Science and Engineering, 2(1), 77-84, 2013.
- [2] Schrand, A.M.; Rahman, M.F.; Hussain, S.M.; Schlager, J.J.; Smith, D.A.; Syed, A.F.; "Metal-based nanoparticles and their toxicity assessment", Wiley interdisciplinary reviews Nanomedicine and nanobiotechnology 2(5), 544-68, 2010.
- [3] Heinlaan, M.; Ivask, A.; Blinova, I.; Dubourguier, H.C.; Kahru, A.; Chemosphere 71(7), 1308-16, 2008.
- [4] Jeng, H.A.; Swanson, J.; Journal of Environmental Science and Health Part A, 41(12), 2699-711, 2006.
- [5] Karimi, S.; Pourahmad, A.; Asadpour, L.; Journal of Applied Researchs in Chemistry, 13(1), 21-29, 2019.
- [6] Nibipour, Y.; Rostamzad, A.; Ahmadi, S.; Journal of Ilam University of Medical Sciences, 23(5), 173-181, 2015.
- [7] Sondi, I.; Salopek-Sondi, B.; J. Colloid Interface Sci. 275(1): 177-182, 2004.
- [8] Menamo, D.S.; Ayele, D.W.; Ali, M.T.; Ethiop. J. Sci. & Technol. 10(3), 209-220, 2017.
- [9] Keerthika, V.; Ananth, A.; Rajan, M.R.; J. Nano sci. Tech., 4(4), 439-442, 2018.
- [10] Saqib, S.; Munis, M.F.H.; Zaman, W.; Ullah, F.; Shah, S.N.; Ayaz, A.; Farooq, M.; Bahadur, S.; Microsc. Res. Tech., 82(4), 415-420, 2019.
- [11] Kamali, A.; Rezvan Nezhad, E.; Rashidi Ranjbar, Z.; Journal of Applied Research in Chemistry, 12(1), 5-11, 2018.
- [12] Gholami, M.; Nazari, S.; Yari, A.R.; Mohseni, S.M.; Matboo, S.A.; Tehran Univ. Med. J. 75, 85-95, 2017.
- [13] Izanloo, H.N.; Ahmadi Jebelli, M.; Alizadeh

- Matboo S.; Tashauoei, H.R.; Vakili, B.; etal. Arak Med. Univ. J. 18, 8-16, 2015.
- [14] Kunzmann, A.; Andersson, B.; Vogt, C.; Feliu, N.; Ye, F.; Gabrielson, S.; Toprak, M.S.; Buerki-Thurnherr, T.; Laurent, S.; Vahter, M.; Krug, H.; Muhammed, M.; Scheynius, A.; Fadeel, B.; Toxicol Appl. Pharmacol. 253(2), 81-93, 2011.
- [15] Sunderland, C.J.; Steiert, M.; Talmadge, J.E.; Derfus, A.M.; Barry, S.E.; Drug Dev. Res. 67(1), 70-93, 2006.
- [16] Bulte, J.W.; Douglas, T.; Witwer, B.; Zhang, S.C.; Strable, E.; Lewis, B.K.; Zywicke, H.; Miller, B.; van Gelderen, P.; Moskowit, B.M.; Duncan, I.D.; Frank, J.A.; Nat. Biotechnol. 19(12), 1141-1147, 2001.
- [17] Zhang, C.; Liu, T.; Gao, J.; Su, Y.; Shi, C.; Mini. Rev. Med. Chem. 10(3), 193-202, 2010.
- [18] Laurent, S.; Dutz, S.; Hafeli, U.O.; Mahmoudi, M.; Adv. Colloid Interface Sci. 166, 23-28, 2011.
- [19] Senthil, M.; Ramesh, C.; Dig. J. Nanomater. Biostruct. 7(3), 1655-1660, 2012.
- [20] Santoshi, V.; Banu, A.S.; Kurian, G.A.; Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 7(1), 75-80, 2015.
- [21] Azarkish, M.; Akbari, A.R.; Sedaghat, T.; Journal of Applied Chemistry, 13(47), 9-20, 2018.
- [22] Zarei, R.; Mosaferei, M.; Barhagi, M.; Khataee, A.; Asghari Jafarabadi, M.E.; J. Health. 5(3), 214-223, 2014.
- [23] Espitia, P.; Soares, N.D.; Teófilo, R.; Vitor, D.; Coimbra, J.D.; de Andrade, N.; et al. J. Nan. Res. 15(1), 1-16, 2013.
- [24] Klimkova, S.; Cernik, M.; Lacinova, L.; Filip, J.; Jancik, D.; Zboril, R.; Chemosphere 82(8), 1178-1184, 2011.
- [25] Choi, H.; Al-Abed, S.R.; Agarwal, S.; Dionysiou, D. D.; Chem Mater. 20(11), 3649-3655, 2008.
- [26] Clearfield, A.; Comments Inorg. Chem. 10, 89-123, 1990.
- [27] Cao, G.; Mallouk, T.E.; Inorg. Chem. 30, 1434-1443, 1991.
- [28] Zhang, Y.; Clearfield, A.; Inorg. Chem. 25, 2821-2826, 1992.
- [29] Zhang, B.; Poojary, D.M.; Clearfield, A.; Peng, G.; Chem. Mater. 8, 1333-1340, 2002.
- [30] Bao, S.S.; Shimizu, G.K.H.; Zheng, L.M.; Coord. Chem. Rev. 378, 577-594, 2019.
- [31] Curini, M.; Rosati, O.; Costantino, U.; Curr. Org. Chem. 8, 591-606, 2005.
- [32] Bing, R.Z.; Li, Z.; Feng, T.L.; Wei, H.; Phillip, M.H.; Corrosion science 52(12), 3883-3890, 2010.
- [33] Amicangelo, J.C.; Leenstra, W.R.; Inorg. Chem. 44 (6), 2067-2073, 2005.
- [34] Abdollahi, S.; Pourahmad, A.; Asadpour, L.; Journal of Fasa University of Medical Sciences, 8(2), 805-814, 2018.
- [35] Ansari, S.A.; Oves, M.; Satar, R.; Khan, A.; Ahmad, S.I.; Jafri, M.A.; Zaidi, S.K.; Alqahtani, M.H.; Pol. J. Chem. Tech. 19(4), 110-115, 2017.
- [36] Kuemin, M.; van der Donk, W.A.; Chem. Commun. 46(41), 7694-7696, 2010.

استخراج کارودیلول از نمونه‌های پلاسما با روش میکرواستخراج مایع- مایع با کمک امواج فراصوت بر پایه حلال اتکتیک عمیق

حسن حیدری^{۱*}، زینب اسماعیل‌زاده^۲ و کاظم جمشیدی قلعه^۳

۱- دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۲- کارشناس ارشد شیمی، گروه شیمی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۳- استاد فیزیک، گروه فیزیک، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۸ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مرداد ۹۹

چکیده: در این پژوهش، یک روش میکرواستخراج مایع- مایع با کمک امواج فراصوت (UALLME) بر پایه حلال اتکتیک عمیق (DES) برای نخستین بار برای استخراج کارودیلول از نمونه‌های پلاسما پیش از تجزیه با روش اسپکتروفلوریمتری توسعه داده شد. DES با مخلوط کردن مقدار مناسب کولین کلراید و فنل در نسبت ۲:۱ تهیه شد. DES تهیه شده بدون خالص‌سازی بیشتر برای استخراج کارودیلول از نمونه‌های پلاسما استفاده شد. تاثیر تعدادی از عامل‌های مهم شامل نسبت اجزای DES، افزودن نمک و نوع حلال تعلیق‌کننده با روش یک عامل در یک زمان مطالعه و بهینه شدند. از طراحی مرکب مرکزی برای بهینه‌سازی کارآمد بقیه متغیرهای اصلی موثر در روش استخراج شامل pH، حجم DES، حجم تتراهیدروفوران (THF) و زمان فراصوت استفاده شد. این روش خطی بودن عالی ($R^2=0/9982$) در گستره ۱۵ تا 300 ng ml^{-1} را در شرایط بهینه نشان داد. بازیابی استخراج ۹۳/۲٪ و مقادیر LOD و LOQ به ترتیب برابر با $3/30$ و $9/82 \text{ ng ml}^{-1}$ به دست آمد. این روش با موفقیت برای تعیین دارو در نمونه‌های پلاسما انسانی آغشته شده استفاده شد و بازیابی‌های نسبی ۹۱/۷٪ و ۹۳/۲٪ را ارائه داد.

واژه‌های کلیدی: کارودیلول، حلال اتکتیک عمیق، طراحی مرکب مرکزی، پلاسما، اسپکتروفلوریمتری.

مقدمه

که هیچ‌یک از قرینه‌پارها به تنهایی مشخصات دارویی مخلوط راسمیک را ندارند نمونه اولیه و فرآورده‌های عمومی کارودیلول حاوی مخلوط راسمیک R[+] و S[-] هستند [۱]. سطح غلظت درمانی کارودیلول در پلاسما در گستره ۵۰ تا 500 ng ml^{-1} قرار

کارودیلول به‌طور گسترده‌ای برای درمان بیماری‌های قلبی عروقی مانند فشار خون بالا، بیماری‌های ایسکمیک قلبی، انفارکتوس میوکارد و نارسایی احتقانی قلب تجویز می‌شود. از آنجا

1. Enantiomer

دارد [۲].

تشکیل یک مخلوط اتکتیک با یک نقطه ذوب کمتر از هر یک از اجزای جداگانه را می‌دهند. DESها به‌طور معمول با مخلوط کردن یک مقدار مناسب از پذیرنده پیوند هیدروژنی با یک هالید فلزی یا یک دهنده پیوند هیدروژنی تشکیل می‌شوند که می‌توانند با توجه به برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی با یکدیگر در ارتباط باشند. در مقایسه با مایعات یونی، این حلال‌ها هزینه کمتر، زیست تخریب‌پذیری بهتر، فرایند تهیه آسان‌تر و سمیت قابل‌قبول دارویی دارند. کاربرد DESها در شیمی تجزیه را می‌توان به چندین گروه از جمله روش‌های (میکرو) استخراج، اصلاح سطوح جامد برای بهبود کارایی استخراج، هضم یا انحلال نمونه‌های جامد، به‌عنوان اصلاح‌کننده فاز متحرک در سوانگاری^۵ و به‌عنوان شونده در روش‌های بر پایه استخراج فاز جامد تقسیم کرد [۶]. در سال‌های اخیر، DESها توجه زیادی برای جایگزینی حلال‌های آلی متداول در روش‌های LLME دریافت کرده‌اند [۷ تا ۹].

در این پژوهش، ابتدا بر پایه کولین کلراید و فنل به‌عنوان یک حلال سبز تهیه شد. سپس، حلال تهیه‌شده برای میکرواستخراج مایع-مایع به کمک امواج فراصوت (UALLME) [۱۰ و ۱۱]، داروی کارودیلول از نمونه‌های زیستی پلاسما، به‌کارگرفته شد. برای بهینه‌سازی عامل‌های موثر بر کارایی استخراج، روش طراحی مرکب مرکزی^۶ (CCD) به‌کارگرفته شد. داروی استخراج‌شده با دستگاه اسپکتروفلوریمتر اندازه‌گیری شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

استاندارد داروی کارودیلول از شرکت دارویی صالحان شیمی (تهران، ایران) تهیه شد. استونیتریل، متانول و تتراهیدروفوران^۷ (THF) با درجه خلوص HPLC از شرکت کارلو اربا^۸ (فرانسه)

مشکل اصلی در تجزیه داروهای موجود در نمونه‌های زیستی برای پایش درمانی آن‌ها، مراحل استخراج به‌منظور پیش‌تغلیظ آنالیت و حذف گونه‌های ناخواسته مانند پروتئین‌ها، DNA و غیره از بسترهای پیچیده است که با فرایندهای وقت‌گیر همراه است. روش‌های تهیه نمونه متفاوتی مانند استخراج مایع-مایع، استخراج فاز جامد و رسوب پروتئین در تجزیه زیستی استفاده شده است. به‌هرحال، روش‌های برپایه رسوب پروتئین حتی در ترکیب با سایر روش‌های آماده‌سازی نمونه به دلیل پیوند متوسط تا زیاد پروتئین به بیشتر داروها به‌طور گسترده‌ای به‌کارگرفته شده است و روش رسوب پروتئین سعی در ایجاد اختلال در برهم‌کنش پروتئین-دارو و آزادسازی آن‌ها دارد [۲]. با وجود مزایای استخراج مایع-مایع متداول مانند سادگی و در دسترس بودن، این روش از نظر زمان‌بر بودن و نیاز مکرر به مقادیر زیادی از حلال‌های آلی خطرناک، محدودیت‌هایی دارد. بنابراین، در دهه‌های گذشته روش‌های متفاوت میکرواستخراج مایع-مایع^۱ (LLME) برای حل مشکلات مربوط به روش سنتی استخراج مایع-مایع توسعه پیدا کرده است. برجسته‌ترین این روش‌ها میکرواستخراج مایع-مایع پخشی^۲ (DLLME) و میکرواستخراج تعلیق‌سازی به کمک امواج فراصوت^۳ (USAEME) هستند [۳ و ۴]. در هر دو روش DLLME و USAEME، قطرات ریز حلال آلی امتزاج‌ناپذیر با آب به‌عنوان استخراج‌کننده در محلول آبی به ترتیب با حلال آلی امتزاج‌پذیر با آب یا امواج فراصوت تشکیل می‌شوند.

به‌تازگی، گروه جدیدی از استخراج‌کننده‌ها تحت عنوان حلال‌های اتکتیک عمیق^۴ (DESS) به‌عنوان یک حلال سبز جایگزین مایعات یونی پیشنهاد شده است [۵]. DESها به‌طور عموم از دو یا سه جز ارزان و ایمن تشکیل شده است که اغلب از راه برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی توانایی خود تجمعی دارند، که

1. Liquid-liquid microextraction

2. Dispersive liquid-liquid microextraction

3. Ultrasound-assisted emulsification microextraction

4. Deep eutectic solvents

5. Chromatography

6. Central composite design

7. Tetrahydrofuran

8. Carlo Erba

دمای °C ۸۰ تا به دست آمدن یک محلول شفاف، تهیه شدند. DESها بر پایه فنل از مخلوط کردن یک مول ChCl با مولهای متفاوتی از فنل (۱، ۲، ۳ و ۴ مول) در دمای اتاق و همزدن مخلوط در داخل یک فالدون تا به دست آمدن یک محلول یکنواخت، تهیه شدند. با توجه سادگی روش تهیه، DES مورد نیاز به صورت روزانه پیش از شروع انجام روش میکرواستخراج تهیه می شدند.

روش UALLME بر پایه DES

مقدار ۰/۶ میلی لیتر از نمونه پلاسما آغشته^۱ شده درون یک فالدون افزوده شد. برای رسوب پروتئینهای پلاسما و از بین بردن برهم کنش دارو-پلاسما مقدار ۱/۸ میلی لیتر استونیتریل در داخل حمام فراصوت به آرامی بر نمونه پلاسما افزوده و سپس، به مدت ۲ دقیقه به شدت هم زده شد. سپس، برای جداسازی پروتئینهای رسوب شده به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ rpm گریزانه شد. محلول بالایی به فالدون دیگر منتقل و تحت جریان ملایم گاز N₂ استونیتریل باقی مانده تبخیر شد. سپس، حجم محلول باقی مانده با آب یون زدوده به ۶ میلی لیتر رسانده و pH آن در ۷/۲۹ تنظیم شد. پس از آن، مقدار ۴۰۹ میکرولیتر DES به آن افزوده و در ادامه، برای خودتجمعی مولکولهای DES و ابری شدن محلول مقدار ۵۴۶ میکرولیتر حلال آپروتیک THF به آن افزوده و به مدت یک دقیقه داخل حمام فراصوت قرار داده شد. برای جداسازی فازها به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ rpm گریزانه شد که فاز غنی شده از آنالیت در بالای محلول جمع شد. با سرنگ معمولی محلول زیری کشیده شد و فاز غنی شده در قسمت مخروطی فالدون با استفاده از میکروسرنگ جمع آوری شد. سپس، حجم آن با افزودن متانول در ۲۵۰ میکرولیتر تنظیم و درون میکروسرنگ ریخته و شدت فلورسانس در λ_{em} برابر با ۳۵۵ نانومتر پس از تحریک در ۳۲۰ نانومتر اندازه گیری شد.

خریداری شدند. کولین کلراید^۱ (ChCl) از شرکت اکسیر^۲ (اتریش)، اوره، اتیلن گلیکول، فنل و استون از شرکت مرک تهیه شدند. مواد شیمیایی دیگر مانند سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید و سدیم کلرید با درجه خلوص تجزیه ای از شرکت مرک تهیه شدند. در کل کار پژوهشی از آب یون زدوده استفاده شد. نمونه های پلاسما به عنوان نمونه های واقعی از سازمان انتقال خون تبریز تهیه شدند.

برای بررسی داروی کارودیلول از دستگاه اسپکتروفلوریمتر جاسکو^۳ مدل FP-6200 ساخت ژاپن استفاده شد. از سل کوارتز ۱ cm با حداکثر حجم ۷۰۰ میکرولیتر برای اندازه گیری های شدت فلورسانس استفاده شد. ترازوی دیجیتالی سارتوریوس^۴ مدل SECURA124-1S با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم برای وزن کردن مواد به کار گرفته شد. برای تنظیم pH محلولها، دستگاه pH متر دیجیتالی مدل ۷۴۴ متروهم^۵ و برای جداسازی فازها، دستگاه گریزانه مدل EBA200 ساخت کمپانی هیتیش^۶ به کار گرفته شد. حمام آبی فراصوت مدل DSA100-XN₂-4.0L با انرژی ۱۰۰ وات و فرکانس ۴۰ کیلوهرتز ساخت کمپانی MAXMACHINE (چین) و میکروسرنگ همیلتون^۷ (سوئیس) به حجم ۱۰۰ میکرولیتر برای جدا کردن فازها پس از گریزانه به کار گرفته شد.

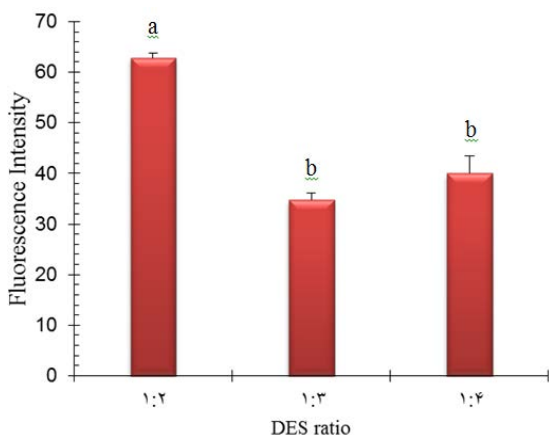
تهیه DESها

DESها با مخلوط کردن به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی با فنل، اتیلن گلیکول و یا اوره به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی تهیه شدند. برای این منظور، DESها بر پایه اتیلن گلیکول و یا اوره از مخلوط کردن یک مول ChCl و دو مول اتیلن گلیکول یا اوره در داخل یک فالدون و گرمادهی مخلوط در

1. Choline chloride
2. Exir
3. Jasco
4- Sartorius

5- Metrohm
6- Hettich
7. Hamilton
8. Spike

برای بهینه‌سازی نسبت مولی مربوط، DES بر پایه ChCl : فنل در چهار نسبت مولی متفاوت تهیه شد. نسبت ۱:۱ از ChCl و فنل گرانبوی خیلی بالایی داشت به طوری که کارکردن با آن خیلی مشکل بود. نسبت‌های دیگر شامل ۲:۱، ۳:۱ و ۴:۱ نیز مورد آزمون قرار گرفتند که نتایج به دست آمده در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، کاهش قابل توجهی در شدت فلورسانس با افزایش غلظت مولی فنل از ۲ به ۳ و ۴ ایجاد می‌شود. این کاهش در کارایی استخراج را می‌توان به کاهش گرانبوی DES با افزایش نسبت فنل نسبت داد. همچنین، ANOVA یک طرفه و به دنبال آن آزمون توکی نشان داد که نتیجه استخراج به دست آمده برای نسبت مولی ۲:۱ به طور چشمگیری از نسبت‌های مولی ۳:۱ و ۴:۱ متفاوت است. در نتیجه نسبت مولی ۲:۱ به عنوان نسبت بهینه برای ادامه بررسی انتخاب شد.



a یا b: گروه‌بندی به دست آمده از ANOVA یک طرفه دنبال شده با آزمون توکی. ستون‌هایی که با حروف یکسان مشخص شده‌اند، به طور معنی‌داری باهم تفاوت ندارند.

شکل ۱ بهینه‌سازی نسبت مولی اجزای DES (شرایط استخراج: حجم نمونه ۶ میلی‌لیتر، pH برابر با ۱۰، حجم DES برابر با ۴۰۰ میکرولیتر، حجم THF برابر با ۴۰۰ میکرولیتر، غلظت کارودیلول برابر با 1 ng ml^{-1} ، بدون افزودن نمک و مدت فراصوت ۵ دقیقه)

CCD در ترکیب با تابع مطلوبیت با استفاده از نرم‌افزار دیزاین اکسپرت^۱ نسخه ۱۰ طراحی و بررسی شد. شدت فلورسانس به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. همچنین، مقایسه‌های چندگانه با تحلیل واریانس^۲ (ANOVA) یک طرفه و به دنبال آن آزمون توکی^۳ برای آنالیز تعقیبی^۴ با نرم افزار مینی‌تب^۵ نسخه ۱۹ انجام شد. معنی‌داری آماری در سطح $0.05 < P$ پذیرفته شد.

نتیجه‌ها و بحث

بهینه‌سازی روش UALLME بر پایه DES

اثر نوع و ترکیب DES

برهم‌کنش‌هایی مانند آب‌گریزی، الکترواستاتیک و π - π با آنالیت موردنظر نقش کلیدی در انتخاب DES مناسب برای روش‌های استخراج ایفا می‌کنند. بر این پایه سه نوع DES در نسبت مولی ۲:۱ بر پایه ChCl : فنل، ChCl : اوره و ChCl : اتیلن گلیکول تهیه و مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از تهیه مقدار ۴۰۰ میکرولیتر از هر یک از این حلال‌ها به داخل محلول نمونه با حجم ۶ میلی‌لیتر افزوده شد. هر سه نوع DES مورد آزمایش امتزاج‌پذیری بالایی را با آب داشتند. به طوری که، پس از افزودن آن‌ها به درون نمونه آبی، سامانه یک فازی تشکیل شد. برای جداسازی حلال اتکتیک عمیق و خودتجمعی آن‌ها حلال تعلقه‌کننده THF به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که به جز DES بر پایه ChCl : فنل بقیه هیچ نوع خودتجمعی را نشان نمی‌دهند. همچنین، از حلال‌های آپروتیک استون و ۱ و ۴ دی‌اکسان نیز برای خودتجمعی DES بر پایه اوره و اتیلن گلیکول استفاده شد و دوباره هیچ اثری از خودتجمعی مشاهده نشد. از این‌رو، در ادامه بررسی از حلال اتکتیک عمیق بر پایه ChCl : فنل استفاده شد.

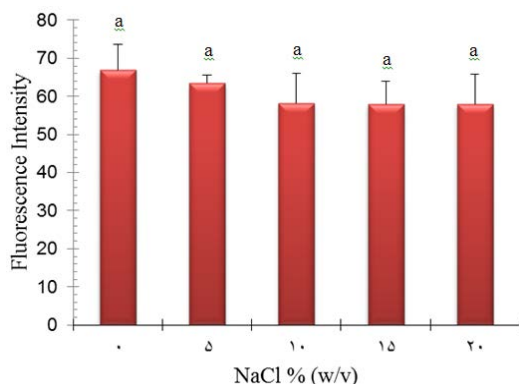
1. Design Expert
2. Analysis of variance
3. Tukey test

4. Post hoc analysis
5. Minitab

داروی کارودیلول بررسی شد. نتایج نشان داد که خودتجمعی مناسب تنها با استفاده از THF به دست می آید و بقیه حلال های مورد استفاده توانایی ایجاد خودتجمعی بین مولکول های DES را نداشتند. از این رو، THF به عنوان حلال آپروتیک مناسب برای ادامه بررسی ها انتخاب شد.

اثر افزودن نمک

یکی از عامل های اصلی که می تواند بر کارایی استخراج اثر داشته باشد، افزودن نمک است. در حالت کلی، افزودن نمک می تواند انحلال پذیری آنالیت در محلول آبی را کاهش داده و انتقال آن به درون فاز DES را افزایش دهد. بنابراین، کارایی استخراج را بهبود بخشد (پدیده بیرون رانی نمک). از سوی دیگر افزودن نمک می تواند ویژگی لایه انتشاری نرست را تغییر داده و سرعت انتشار آنالیت به درون فاز DES را کاهش دهد (پدیده حل کردن نمک) [۱۳].



شکل ۲ اثر افزودن نمک بر بازده استخراج (شرایط استخراج: نسبت مولی ChCl : فنل برابر با ۲:۱ و بقیه شرایط مشابه شکل ۱)

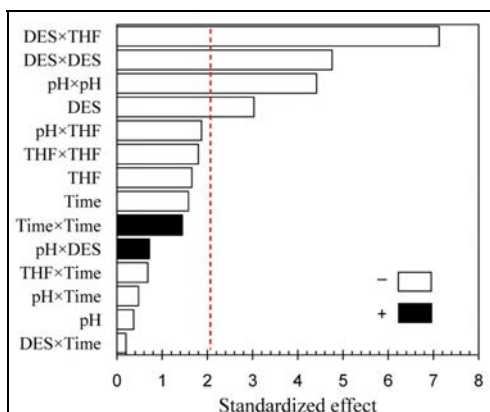
چگالی گرانی، شونده گرانی [۱۴] به منظور بررسی اثر افزودن نمک بر عملکرد UALLME بر پایه DES مقادیر متفاوتی از NaCl (صفر تا ۲۰ % w/v) به محلول های نمونه افزوده و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش مقدار نمک افزوده شده، شدت فلورسانس کاهش پیدا می کند.

برای به دست آوردن شدت فلورسانس صحیح یک آنالیت لازم است اثر حلال استخراج کننده بر شدت فلورسانس نیز بررسی شود. از این رو، اثر DES بر پایه ChCl : فنل در نسبت مولی ۲:۱ به عنوان حلال استخراج کننده بر طیف فلورسانس بررسی شد. برای این منظور، طیف های نشری حلال DES رقیق شده با متانول (حلالی که برای تنظیم حجم نهایی پس از UALLME بر پایه DES استفاده شد) پس از تحریک در سه طول موج ۲۴۰، ۲۸۲ و ۳۲۰ نانومتر (طول موج های تحریک کارودیلول) ثبت شدند. طیف های نشری مربوط به تحریک در طول موج های ۲۴۰ و ۲۸۳ نانومتر یک پیک در طول موج ۳۰۴ نانومتر نشان دادند که با طول موج نشری داروی کارودیلول همپوشانی ندارد و طیف نشری مربوط به طول موج تحریک ۳۲۰ نانومتر هیچ پیک خاصی را نشان نداد. در مرحله بعدی، طیف نشری حلال DES رقیق شده با متانول حاوی کارودیلول در سه طول موج ۲۴۰، ۲۸۲ و ۳۲۰ نانومتر ثبت و مشاهده شد که تنها زمانی که طول موج تحریک ۳۲۰ نانومتر است فلورسانس مربوط به کارودیلول در طول موج ۳۵۵ نانومتر مشاهده می شود، در دو طول موج دیگر فلورسانسی برای کارودیلول داخل این حلال مشاهده نشد. بنابراین، با وجود اینکه شدت فلورسانس داروی کارودیلول در طول موج ۳۲۰ نانومتر کمتر از دو طول موج دیگر است، این طول موج برای اندازه گیری غلظت کارودیلول داخل این حلال انتخاب شد.

اثر حلال تعلیق کننده

خودتجمعی DES ها به علت برهم کنش قوی تر حلال های آپروتیک با آب در مقایسه با DES است. بنابراین، مولکول های DES مولکول های آب را رها کرده و تجمعی درون نمونه آبی ایجاد می کنند. این خودتجمعی مولکول های DES را می توان به پیوند هیدروژنی، همپوشانی $\pi-\pi$ و انتقال بار بین گونه های DES نسبت داد [۱۲]. بنابراین، اثر چندین حلال آپروتیک شامل THF، استون و ۱،۴-دی اکسان در روش UALLME بر بازده استخراج

شوند در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی دار خواهند بود [۱۵].



شکل ۳ نمودار پارتو تاثیر به دست آمده با به کارگیری CCD (خط عمودی خط چین سطح اطمینان ۹۵٪ را مشخص می کند)

باتوجه به نمودار پارتو می توان نتیجه گرفت که حجم DES اثر معنی دار و منفی بر پاسخ دارد، بدین معنی که وقتی از پایین ترین سطح آن به بالاترین سطح می رویم، کارایی استخراج کاهش پیدا می کند. حجم THF اثر غیرمعنی دار و منفی بر پاسخ دارد. با وجود استفاده از THF برای خودتجمعی مولکول های DES، بازیابی همه مولکول های DES افزوده شده به درون محلول غیرممکن است و بنابراین، مقداری از آن در محلول باقی خواهد ماند. با افزایش در حجم DES و THF افزوده شده، حجم فاز جدا شده نیز افزایش می یابد و از طرف دیگر، حجم DES و THF باقی مانده نیز افزایش می یابد. از آنجا که در نهایت تنظیم حجم انجام می شود، این اثر منفی را نمی توان به رقیق شدن آنالیت درون فاز نهایی نسبت داد. از اینرو، برپایه اینکه دارو می تواند بین DES و THF جدا شده از محلول و باقی مانده در محلول توزیع شود، اثر منفی این عامل ها را می توان به افزایش مقدار این حلال های باقی مانده در محلول که موجب نگه داشتن

به نظر می رسد "اثر حل کردن با نمک" پدیده غالب. همچنین، آزمون توکی نشان داد که نتایج به دست آمده با درصدهای متفاوت نمک به طور معنی داری باهم تفاوت ندارند. بنابراین، آزمایش ها بدون افزودن نمک انجام داده شد.

بهینه سازی چند متغیره عامل های دیگر با CCD

در ادامه، برای بهینه سازی عامل های موثر دیگر در UALLME بر پایه DES از CCD در ۵ سطح استفاده شد. برای این منظور، چهار متغیر شامل pH، حجم DES، حجم THF و زمان فراصوت به عنوان عامل های اصلی موثر بر کارایی استخراج بررسی شد. سطوح عامل های مورد بررسی بر پایه مقادیر کدبندی شده و نشده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ سطوح کدبندی شده و نشده عامل های مورد بررسی با

به کارگیری CCD

عامل	سطوح				
	-a (-۲)	-۱	۰	+۱	+a (+۲)
pH:A	۲	۴٫۵	۷	۹٫۵	۱۲
B: حجم DES (میکرولیتر)	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
C: حجم THF (میکرولیتر)	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰
D: زمان فراصوت (دقیقه)	۱	۴	۷	۱۰	۱۳

طراحی آزمایش ها برپایه CCD انجام شد. همچنین، ۳۰ آزمایش با شش تکرار در نقطه مرکزی با ترتیب تصادفی انجام شد تا اثر عامل های کنترل نشده که ممکن است تمایل به یک طرف را در اندازه گیری ها اعمال کنند، به حداقل برسد. جواب های به دست آمده با ANOVA بررسی شدند و نتایج با نمودار پارتو^۱ نمایش داده شده است (شکل ۳). در این نمودار طول هر میله متناسب با اهمیت هر عامل بر کارایی استخراج کارودیلول است. خط عمودی خط چین در نمودار پارتو سطح اطمینان با احتمال ۹۵٪ را نشان می دهد. بنابراین، اثراتی که از این خط عمودی رد

شده‌اند. از آنجا که توان دوم DES از نظر آماری معنی‌دار است، در شکل‌های ۴-ب، ۴-ج و ۴-ه نمودارهای سهمی‌وار مشاهده می‌شود. همچنین، توان دوم pH معنی‌دار است که می‌توان در شکل‌های ۴-الف، ۴-ب و ۴-د این اثر را مشاهده کرد. معنی‌دار بودن برهم‌کنش بین حجم‌های DES و THF را می‌توان در شکل ۴-ج مشاهده کرد که نمودار رویه پاسخ تقریبی یک پیچ و تاب خوردگی از خود نشان می‌دهد. برپایه معیارهای یادشده در جدول ۲، بهینه‌سازی انجام شد. شرایط مربوط به مطلوبیت برابر یک عبارت بود از ۷/۲۹ برای pH، ۴۰۹ میکرولیتر برای DES، ۵۴۶ میکرولیتر برای THF و ۱ دقیقه برای مدت فراصوت. در نهایت شرایط بهینه به‌دست آمده با CCD در ترکیب با تابع مطلوبیت برای روش UALLME برپایه DES برای میکرواستخراج داروی کارودیلول به‌صورت تجربی بررسی شد. بدین منظور، آزمایش در شرایط بهینه چندین بار تکرار و مشاهده شد، شدت فلورسانس به‌دست آمده ارتباط نزدیکی با شدت فلورسانس پیشنهادشده با نرم‌افزار برای شرایط بهینه دارد. این نشان‌دهنده مناسب بودن روش مورد استفاده برای بهینه‌سازی روش UALLME بر پایه DES است.

جدول ۳ معیارهای بهینه‌سازی انتخاب‌شده برای هر یک از عامل‌ها و پاسخ

نام	هدف	وزن	اهمیت
pH: A	در گستره	۱	-
B: حجم DES (میکرولیتر)	در گستره	۱	-
C: حجم THF (میکرولیتر)	در گستره	۱	-
D: زمان فراصوت (دقیقه)	در گستره	۱	-
پاسخ	بیشینه	۱	۵

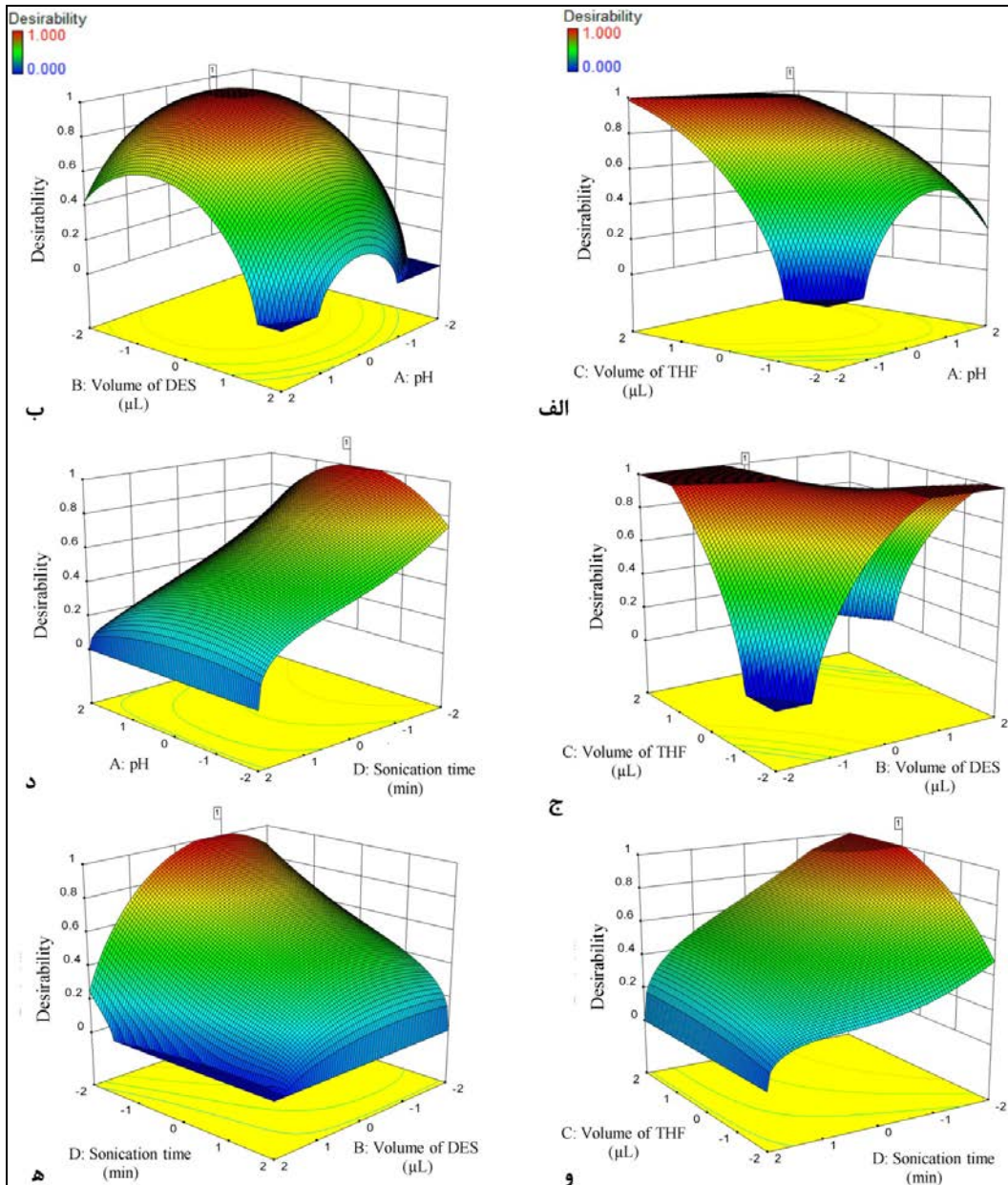
آنالیت با خود می‌شوند، نسبت داد. از دیگر عامل‌های معنی‌دار در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌توان به برهم‌کنش بین حجم‌های DES و THF و توان دوم DES و pH اشاره کرد، است و [۷] گریزانه نتایج ANOVA، نشان داد که برای مدل مقدار F محاسبه‌شده (۸/۲۰) بزرگتر از مقدار بحرانی است و از لحاظ مقدار P کمتر از ۰/۰۵ است (۰/۰۰۰۱) و این به مفهوم آن است که مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. مقدار P برای نقص برازش^۱ ۰/۶۶۱ به‌دست آمد که بزرگتر از ۰/۰۵ است که نشان دهنده اهمیت بیشتر مدل توسعه‌داده‌شده در سطح اطمینان ۹۵٪ است [۱۶ تا ۱۹].

جدول ۲ نتایج ANOVA به‌دست آمده برای CCD

منبع	مجموع مربعات	درجات آزادی	مربع میانگین	مقدار F	مقدار P
مدل	۸۲۷۰٫۲۴	۱۴	۵۹۰٫۷۳	۸٫۲۰	۰٫۰۰۰۱
باقی‌مانده	۱۰۸۰٫۱۰	۱۵	۷۲٫۰۱		
نقص برازش	۶۵۵٫۳۷	۱۰	۶۵٫۵۴	۰٫۷۷	۰٫۶۶۱۰
خطای خالص	۴۲۴٫۷۳	۵	۸۴٫۹۵		
کل اصلاح شده	۹۳۵۰٫۳۵	۲۹			

برای به‌دست آوردن شرایط بهینه از روش تابع مطلوبیت استفاده شد و برای این هدف از گزینه مطلوبیت در نرم‌افزار دیزاین اکسپرت استفاده شد. در این روش هر پاسخ تبدیل به تابع مطلوبیت می‌شود که گستره صفر تا ۱ را دارد و هدف پیدا کردن یک ترکیبی از سطوح عامل‌ها است که مقدار مطلوبیت حداکثر است [۲۰]. با این تابع مطلوبیت با تمام اهداف از پیش انتخاب‌شده برای هر عامل که در جدول ۳ نشان داده شده است، بهینه‌سازی انجام شد و رویه پاسخ به‌دست آمده برای تابع مطلوبیت کل در شکل ۴ نشان داده شده است. این نمودارهای رویه پاسخ برای یک جفت عامل معین به‌دست آمده است. در حالی که، دیگر عامل‌ها در مقادیر بهینه‌شان ثابت نگه‌داشته

1- Lack-of-fit



شکل ۴ نمودارهای رویه پاسخ برای دو عامل بر پایه تابع مطلوبیت (عامل‌های دیگر در مقادیر بهینه‌شان تثبیت شده‌اند).

گونه‌های مزاحم تحت شرایط بهینه بررسی و درصد تغییر در شدت فلورسانس ($\Delta F\%$) محاسبه شد. نتایج در جدول ۵ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشتر داروها مزاحم خیلی کمی را با وجود غلظت بالایشان نشان می‌دهند. همچنین، نتایج آزمون توکی نشان داد که تنها غلظت ۵۰ ppm از اکس کاربازپین و لورازپام تفاوت معنی‌داری را در مقایسه با کارودیلول تنها نشان می‌دهند. درحالی‌که، غلظت ۵ ppm از این مزاحم‌ها نیز تفاوت معنی‌داری ندارند.

جدول ۵ بررسی اثر مزاحمت داروهای دیگر بر استخراج کارودیلول (50 ng ml^{-1})

نام دارو	غلظت گونه مزاحم ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	درصد تغییر شدت فلورسانس ($\Delta F\%$)
آملودیپین	۵	-۶٫۱۵ ^a
کاربامازپین	۵	-۷٫۶۷ ^a
لامیتروژن	۵	-۷٫۰۰ ^a
لوزارتان	۵۰	-۶٫۸۴ ^a
نیفیدپین	۵	-۱۱٫۸۵ ^a
اکس کاربازپین	۵۰	-۳۹٫۲۸ ^b
اکس کاربازپین	۵	-۵٫۵۳ ^a
فتوباریتال	۵۰	۷٫۴۸ ^a
لورازپام	۵۰	-۳۸٫۰۹ ^b
لورازپام	۵	-۲٫۰۵ ^a
فنی‌توئین	۵۰	-۳٫۰۳ ^a

a یا b: گروه‌بندی به‌دست آمده از ANOVA یک‌طرفه دنبال شده با آزمون توکی به‌عنوان آزمون تعقیبی

کاربردهای تجزیه‌ای

کاربرد روش UALLME بر پایه DES با تجزیه داروی موردنظر در نمونه‌های پلاسما بررسی شد. در نمونه‌های پلاسما تجزیه‌شده هیچ اثری از داروی کارودیلول پیدا نشد که نشان‌دهنده پایین‌بودن غلظت دارو زیر LOD روش یا عدم حضور دارو بوده است. با افزودن مقدار مناسب از دارو به نمونه‌های

پس از بهینه‌سازی، عملکرد تجزیه‌ای روش UALLME بر پایه DES در عبارتهای خطی‌ودن، حد تشخیص^۱ (LOD)، حد تعیین کمی^۲ (LOQ)، دقت و درصد بازیابی استخراج بررسی شد که نتایج در جدول ۴ آورده شده است. نمودار واسنجی^۳ در شش سطح غلظتی با نمونه‌های پلاسمای آغشته‌شده در گستره غلظتی ۱۵ تا 1000 ng ml^{-1} با ضریب تعیین (R^2) ۰٫۹۹۹۳ تهیه شد که نشان‌دهنده خطی‌بودن عالی روش است. مقادیر LOD و LOQ به ترتیب برپایه نسبت نشانک‌به‌نوفه ۳/۳ و ۱۰ محاسبه شدند [۲۱]. دقت روش در عبارتهای، دقت در طول روز و دقت بین روز محاسبه شد و در عبارتهای انحراف‌های استاندارد نسبی^۴ (RSDs) بیان شدند. بازیابی استخراج تحت شرایط بهینه در غلظت 50 ng ml^{-1} برپایه معادله زیر محاسبه شد:

که در آن C_i غلظت اولیه کارودیلول در نمونه، C_f غلظت نهایی کارودیلول در فاز DES، V_i حجم پلاسما رقیق‌نشده (0.6 میلی‌لیتر) و V_f حجم نهایی فاز DES (250 میکرولیتر) است.

جدول ۴ عملکرد تجزیه‌ای روش UALLME بر پایه DES در ترکیب با اسپکتروفلوریمتر برای آنالیز کارودیلول

بازیابی استخراج (%)	RSD% (n=۳)		LOQ (ng ml^{-1})	LOD (ng ml^{-1})	R^2	گستره خطی (ng ml^{-1})
	مابین روز	در طول روز				
۹۳٫۲	۷٫۶۸	۶٫۹۵	۹٫۸	۳٫۶	۰٫۹۹۹۳	۱۵-۱۰۰۰

در ادامه، انتخاب‌پذیری روش حاضر با تجزیه داروی کارودیلول در حضور تعدادی از داروها بررسی شد. برای این منظور روش UALLME بر پایه DES برای غلظت 1 ng ml^{-1} از کارودیلول در حضور غلظت‌های ۱۰۰۰ یا ۱۰۰ برابر

1. Limit of detection

2. Limit of quantitation

3. Calibration

4- Relative standard deviations

مقایسه و در اکثر موارد بهتر است. روش UALLME بر پایه DES گستره خطی مناسب و وسیع، LOD پایین تر و دقت خوبی را دارد. در کنار این موارد، استفاده از حلال سبز مزیت دیگر این روش است.

جدول ۶ عملکرد تجزیه‌ای روش حاضر برای نمونه‌های پلاسما

مقدار افزوده شده	مقدار پیدا شده*	بازیابی نسبی	(n=۳) RSD%
۳۰۰	۲۷۱٫۵±۲٫۴	۹۱٫۷	۸٫۸
۵۰۰	۴۶۶٫۶±۳٫۵	۹۳٫۲	۷٫۵

* مقدار پیدا شده به صورت میانگین ± انحراف استاندارد گزارش شده است.

پلاسما به حجم ۰/۶ میلی‌لیتر، نمونه‌های پلاسما آغشته شده تهیه شدند. نتایج در جدول ۶ نشان داده شده است. در این جدول بازیابی‌های نسبی به صورت درصد غلظت داروی پیدا شده به غلظت افزوده شده، محاسبه شدند. این مقادیر به دست آمده برای بازیابی‌های نسبی و %RSD به ترتیب نشان‌دهنده درستی و دقت خوب روش حاضر برای بررسی داروی کارودیلول در نمونه‌های پلاسما است.

مقایسه روش حاضر با دیگر روش‌های گزارش شده

جدول ۷ برخی از ویژگی‌های تجزیه‌ای روش حاضر را در مقایسه با دیگر روش‌های گزارش شده برای اندازه‌گیری کارودیلول در نمونه‌های زیستی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مقایسه با سایر روش‌ها، نتایج این روش قابل

جدول ۷ مقایسه روش حاضر با روش‌های دیگر برای اندازه‌گیری کارودیلول در نمونه‌های زیستی

روش	وسیله تشخیص	نمونه	LOD (ng ml ⁻¹)	گستره خطی (ng ml ⁻¹)	RSD% (در طول روز)	مرجع
استخراج جذبی فیلم نازک	اسپکتروفلوریمتری	پلاسما	۴٫۵	۱۵-۳۰۰	۵	[۲۲]
DLLME*-SFO**	اسپکتروفلوریمتری	پلاسما	۱۸	۴۰-۳۰۰	۸٫۷	[۲۳]
DLLME	HPLC-UV	پلاسما	۱۴	۵۰-۷۵۰	۸٫۸	[۲۴]
رسوب پروتئین	HPLC-DAD	سرم	۶۶۰	۴۸۰-۳۰۲۰	۲٫۹	[۲۵]
استخراج مایع-مایع	GC-MS	پلاسما	۵	۱۵-۵۰۰	۴٫۴۱	[۲۶]
استخراج فاز جامد	LC-MS	پلاسما	<۱۰	۲۵-۶۲۵	۵٫۲	[۲۷]
UALLME بر پایه DES	اسپکتروفلوریمتری	پلاسما	۳٫۳	۱۵-۱۰۰۰	۶٫۹۵	کار حاضر

Solidification of floating organic **

* DLLME بر پایه منجمدسازی قطره آلی شناور

نتیجه‌گیری

نمونه‌های پلاسما استفاده شد. داشتن گستره واسنجی خطی وسیع‌تر، حدتشخیص پایین و استفاده از حلال‌های استخراج سبز از مزایای این روش در مقایسه روش‌های گزارش شده برای اندازه‌گیری کارودیلول است. سادگی، سریع بودن و هزینه پایین از دیگر مزایای این روش است. روش طراحی آزمایش مرکب مرکزی در ترکیب با تابع مطلوبیت برای به دست آوردن شرایط بهینه روش UALLME بر پایه DES به کار برده شد. تحت

DES به‌عنوان نسل جدیدی از حلال‌های سبز ویژگی منحصر به فردی دارند و بنابراین، گزینه‌های مناسبی برای جایگزین کردن حلال‌های خطرناک و مضر در های میکرواستخراج هستند. یک روش UALLME بر پایه DES به‌عنوان حلال استخراج‌کننده توسعه داده شد. این روش به‌طور موفقیت‌آمیزی برای استخراج و پیش‌تغلیظ داروی کارودیلول از

دقت‌های خوبی) را ارایه داده است.

شرایط بهینه روش توسعه داده شده ویژگی تجزیه‌ای خوب (خطی بودن عالی، گستره خطی وسیع، حد تشخیص پایین و

مراجع

- [1] Galanopoulou, O.; Rozou, S.; Antoniadou-Vyza, E.; J. Pharm. Biomed. Anal. 48, 70-77, 2008.
- [2] Heidari, H.; Limouei-Khosrowshahi, B.; J. Chromatogr. B 1114-1115, 24-30, 2019.
- [3] Rezaee, M.; Assadi, Y.; Milani Hosseini, M.-R.; Aghaee, E.; Ahmadi, F.; Berijani, S.; J. Chromatogr. A 1116, 1-9, 2006.
- [4] Regueiro, J.; Llompert, M.; Garcia-Jares, C.; Garcia-Monteagudo, J.C.; Cela, R.; J. Chromatogr. A 1190, 27-38, 2008.
- [5] Abbott, A.P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D.L.; Rasheed, R.K.; J. Am. Chem. Soc. 126, 9142-9147, 2004.
- [6] Shishov, A.; Bulatov, A.; Locatelli, M.; Carradori, S.; Andruch, V.; Microchem. J. 135, 33-38, 2017.
- [7] Heidari, H.; Ghanbari-Rad, S.; Habibi, E.; J. Food Compos. Anal. 87, 103389, 2020.
- [8] Shishov, A.Y.; Chislov, M.V.; Nechaeva, D.V.; Moskvina, L.N.; Bulatov, A.V.; J. Mol. Liq. 272, 738-745, 2018.
- [9] Deng, W.; Yu, L.; Li, X.; Chen, J.; Wang, X.; Deng, Z.; Xiao, Y.; Food Chem. 274, 891-899, 2019.
- [10] Khezeli, T.; Daneshfar, A.; Sahraei, R.; Talanta 150, 577-585, 2016.
- [11] Liu, W.; Zhang, K.; Chen, J.; Yu, J.; J. Mol. Liq. 260, 173-179, 2018.
- [12] Khezeli, T.; Daneshfar, A.; Sahraei, R.; J. Chromatogr. A 1425, 25-33, 2015.
- [13] Psillakis, E.; Kalogerakis, N.; TrAC, Trends Anal. Chem. 21, 54-64, 2002.
- [14] Hashemi, M.; Jahanshahi, N.; Habibi, A.; Desalination 288, 93-97, 2012.
- [15] Heidari, H.; Razmi, H.; Talanta 99, 13-21, 2012.
- [16] Alizadeh, M.; Pirsa, S.; Faraji, N.; Food Analytical Methods 10, 2092-2101, 2017.
- [17] Ghasemi, F.; Pirsa, S.; Alizadeh, M.; Mohtarami, F.; Separation Science and Technology (Philadelphia) 53, 117-125, 2018.
- [18] Ghasemi, F.; Alizadeh, M.; Pirsa, S.; Mohtarami, F.; Journal of Agricultural Science and Technology 21, 1447-1458, 2019.
- [19] Kalantari, S.; Roufegarinejad, L.; Pirsa, S.; Gharekhani, M.; Main Group Chem. 19, 61-80, 2020.
- [20] Heidari, H.; Razmi, H.; Jouyban, A.; J. Sep. Sci. 37, 1467-1474, 2014.
- [21] ICH Harmonised Tripartite Guideline. Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2 (R1), International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use, 1994.
- [22] Karimi, S.; Talebpour, Z.; Adib, N.; Anal. Chim. Acta 924, 45-52, 2016.
- [23] Zamani-Kalajahi, M.; Fazeli-Bakhtiyari, R.; Amiri, M.; Golmohammadi, A.; Afrasiabi, A.; Khoubnasabjafari, M.; Jouyban, A.; Bioanalysis 5, 437-448, 2013.
- [24] Soltani, S.; Ramezani, A.M.; Soltani, N.; Jouyban, A.; Bioanalysis 4, 2805-2821, 2012.
- [25] Zhao, J.; Wu, H.L.; Niu, J.F.; Yu, Y.J.; Yu, L.L.; Kang, C.; Li, Q.; Zhang, X.H.; Yu, R.Q.; J. Chromatogr. B 902, 96-107, 2012.
- [26] Yilmaz, B.; Arslan, S.; J. Chromatogr. Sci. 49, 35-39, 2011.
- [27] Maurer, H.H.; Tenberken, O.; Kratzsch, C.; Weber, A.A.; Peters, F.T.; J. Chromatogr. A 1058, 169-181, 2004.

بررسی حذف داروی دیکلوفناک سدیم از محیط آبی به کمک زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده با ماده سطح فعال کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیم برمید

رضا نودهی^۱ و احمد رهبرکلیشمی^{۲*}

۱. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲. دانشیار مهندسی شیمی، فرایندهای جداسازی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مرداد ۹۹

چکیده: زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و آبدار فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی هستند که به دلیل ساختار شیمیایی و سطح ویژه مناسب، برای حذف و جداسازی انواع متفاوتی از آلاینده‌های دارویی به کار گرفته می‌شوند. ابتدا، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت با آسیاب توپی پودر و با ماده سطح فعال کاتیونی هگزادسیل تری متیل آمونیم برمید، سطح آن اصلاح شد. نمونه اصلاح شده برای حذف داروی آنیونی دیکلوفناک سدیم از محیط آبی با روش‌های فلورسانس پرتو ایکس، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، میکروسکوپی الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس و آزمون BET شناسایی شد. برپایه آزمون BET مقدار سطح ویژه، متوسط قطر حفره‌ها و حجم کل حفره‌ها نمونه به ترتیب $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $31/55 \text{ nm}$ و $0/094 \text{ cm}^3/\text{g}$ به دست آمد. شرایط محیط آبی با انحلال مقادیر مشخص از داروی دیکلوفناک سدیم در آب مقطر به دست آمد. با افزودن اسید و باز یک مولار، pH محیط تغییر می‌کند. نتایج نشان داد که بررسی عامل‌های محیطی مانند مقدار جاذب مصرفی، زمان تماس، pH، دما و غلظت اولیه محلول در بازدهی حذف دارو موثر هستند. همچنین، داده‌های آزمایشگاهی فرایند جذب دیکلوفناک با مدل هم‌دمای لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم تطابق بیشتری داشت. برپایه هم‌دمای لانگمویر، با مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر، pH برابر با ۹، زمان تماس برابر با ۱۸۰ دقیقه و غلظت اولیه ۲۰۰ ppm، حداکثر ظرفیت جذب در دمای 25°C به $34/364 \text{ mg/g}$ رسید. در نهایت، نتایج بررسی‌های سامانه‌های ناپیوسته نشان داد که زئولیت طبیعی اصلاح شده به‌عنوان جاذب‌های ارزان قیمت قادر به حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی است.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، زئولیت، اصلاح سطحی، حذف دیکلوفناک سدیم.

مقدمه

برای کاهش درد، تورم و خشکی مفصل در آرتریت، نقرس و سایر بیماری‌های روماتیسمی استفاده می‌شود. حدود ۱۵ درصد از DCF پس از مصرف بدون تغییر دفع می‌شود. از این رو، این گروه از داروها در پساب تصفیه خانه‌های فاضلاب و بیشتر محیط‌های آبی و سطوح متفاوت خاک مشاهده می‌شوند [۱ تا ۴]. مطالعات

مسکن‌ها پس از پادزیست‌ها پرمصرف‌ترین داروها هستند. دیکلوفناک ۲- (۲- (۶ و ۲-دی‌کلرونیل‌آمینو استیک، $[(DCF)^1]$ یک داروی ضدالتهابی غیراستروئیدی است که به‌طور معمول

1. Diclofenac

داروی دیکلوفناک رسیدند [۵ و ۷]. روش تبادل یونی نیز روش دیگری است که در آن یون‌های معینی در مواد تبادل‌ی غیرمحلول با یون‌های گوناگون موجود در محلول جایگزین می‌شوند. لندری^۳ و همکارانش از رزین‌های بسپاری تبادل‌یون برای جذب دیکلوفناک استفاده کردند. جذب دیکلوفناک بر رزین با دفع معادل کلرید هم‌زمان بود که نشان می‌دهد سازوکار تبادل یونی به خوبی اتفاق می‌افتد [۱۴]. صاف‌کردن غشایی^۴، یک نوع صاف‌کردن مکانیکی است که فرایند غالب حذف در آن، صاف‌کردن مکانیکی بر پایه اندازه قطر مواد است. به‌طور خلاصه جریان ورودی در این صافی‌ها به دو بخش اصلی جریان خروجی تصفیه‌شده و پساب تغلیظ‌شده تفکیک می‌شود [۷، ۱۵ تا ۱۷]. در این میان، فرایند جذب به دلیل پایین بودن هزینه‌های عملیاتی، انعطاف‌پذیری بالا، عدم حساسیت به ترکیبات سمی و آلاینده‌ها، عدم تولید ماده ثانویه در سامانه، امکان بازیابی و احیاء جاذب، بازده و سطح‌ویژه بالا برای حذف، یک فرایند امیدوارکننده برای کاهش آلاینده‌های دارویی، فلزی و رنگی است [۱۸]. انتخاب جاذب مناسب، یک عامل بسیار موثر در فرایند جذب سطحی بشمار می‌آید. کربن فعال به‌دلیل ویژگی‌های ساختاری و بافت متخلخل، دارای سطح ویژه بالایی است و همچنین، به‌دلیل طبیعت شیمیایی، این ماده به آسانی قابل اصلاح شیمیایی است. این ماده در کنار مزایای بسیار خوب، معایبی مانند قیمت به‌نسبت بالا نسبت به سایر جاذب‌ها، غیرانتخابی بودن و غیرمؤثر بودن در برابر آلاینده‌ها، احیاء دوباره کربن فعال و قیمت بالای احیاء، آسان نبودن عمل احیاء و کاهش مقدار جذب پس از استفاده دوباره را نیز دارد. به‌همین دلیل، برای تصفیه پساب‌ها، تلاش‌های بسیاری بر جاذب‌های جایگزین ارزان‌قیمت انجام شده است. از جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی می‌توان به مواد معدنی رسی، ژئولیت‌ها، مواد سیلیکایی، ضایعات کشاورزی، مواد زائد صنعتی و جاذب‌های زیستی اشاره کرد [۱۹]. ژئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و آبدار فلزهای قلیایی و

اخیر بر مقدار سمی بودن این دارو نشان‌دهنده اثرات مضر آن، حتی در غلظت کم است. از این‌رو، توسعه فناوری‌های مؤثر برای حذف این آلاینده‌ها ضروری است [۵]. DCF موجود در پساب تصفیه‌خانه فاضلاب‌ها در برابر تجزیه زیستی مقاوم و در محیط‌زیست به‌نسبت پایدار است. درصد حذف DCF در طی فرایندهای تصفیه فاضلاب به‌طور معمول در گستره ۲۱ تا ۴۰ درصد است. بنابراین، حضور آن در آب‌های سطحی و زیرزمینی قابل توجه است. توسعه فناوری‌های مؤثر برای حذف دیکلوفناک از محیط‌زیست به دلیل اثرات نامطلوب آن بر سلامت انسان، از جمله اختلالات گوارشی [۶ تا ۱۰] ضروری است. روش‌های متفاوتی برای جداسازی داروها از جمله دیکلوفناک از پساب وجود دارد که از میان آن‌ها می‌توان به چند روش اشاره کرد. فرایند جذب سطحی نیز یکی از معمول‌ترین فرایندهای مورد استفاده در تصفیه آب و فاضلاب و یک روش ساده و کم‌هزینه برای حذف ترکیبات دارویی است. در این روش یک جاذب با ساختار مشخص انتخاب می‌شود و در محیط آبی و در تماس با ترکیبات دارویی قرار می‌گیرد. پاولا^۱ و همکارانش از جاذب طبیعی برای حذف داروی دیکلوفناک از پساب استفاده کردند. مطالعات آن‌ها نشان می‌دهد، یک نوع جاذب طبیعی^۲ با داشتن بازده بالا برای جذب داروی دیکلوفناک، می‌تواند یک جایگزین امیدوارکننده در تصفیه فاضلاب‌های دارویی باشد [۱۱ تا ۱۳]. یکی دیگر از این روش‌ها، تخریب دارو با فرایندهای اکسایش پیشرفته است. با واکنش‌های رادیکالی متفاوت، عامل‌های شیمیایی (ازن، هیدروژن پراکسید، انتقالات فلزی و اکسیدهای فلزی) و منابع انرژی کمکی (پرتو فرابنفش، جریان الکتریکی، تابش گاما و فراصوت) ساختار دارو تخریب و به ترکیبات کم‌خطرتر تبدیل می‌شود. اکسایش پیشرفته به‌طور معمول در دما و فشار محیط اتفاق می‌دهد. دارو و همکارانش با کاتالیست FeZSM5 و عامل اکسیدکننده H₂O₂ در حضور پرتو UV به تخریب قابل‌توجهی از

1. Paula
2. Moringa oleifera pods

3. K.A. Landry
4. Membrane filtration

سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، پتاسیم آهن(III) هگزا سیانید ($K_3Fe(CN)_6$) و آهن(III) کلراید ($FeCl_3$) از شرکت مرک خریداری شد. همچنین، پودر دیکلوفناک از شرکت داروسازی ایران دارو تهیه شد. به منظور تهیه و رقیق سازی محلول ها در همه آزمایش ها، از آب یون زدوده استفاده شد. همچنین، زئولیت مورد استفاده در این پژوهش از معدن زئولیت روستای چاه سوخته در جنوب شرق شهرستان سبزوار واقع در استان خراسان رضوی، تهیه شد. برای پودر کردن زئولیت آسیاب گلوله ای به کار گرفته شد. زئولیت آماده شده با آزمون های XRF^1 ، FTIR، SEM، XRD و BET² بررسی شد. در پایان، برای اندازه گیری مقدار غلظت محلول دستگاه طیف سنج نور مرئی - فرابنفش مدل Shimadzu UV-Vis 1800 ساخت ژاپن به کار گرفته شد.

آماده سازی جاذب

آماده سازی جاذب با روشی که شایسته و همکارانش در سال ۲۰۱۶ به کار گرفتند، الگوبرداری شد [۲۲]. برای حذف ناخالصی های موجود شامل خاک و گل، ابتدا زئولیت چندین بار با آب شهری و در ادامه ۵ مرتبه با آب یون زدوده، شسته شد. شستشو با آب شهری تا زمانی ادامه پیدا کرد که محلول به دست آمده از شستشو، بی رنگ شود. زئولیت شسته شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای $80^\circ C$ در آون خشک شد. پس از آن، برای تولید ذرات با مش ۲۰ تا ۵۰ (841 تا 297 میکرومتر)، از آسیاب توپی استفاده شد. زئولیت پودر شده دوباره با آب مقطر شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای $80^\circ C$ خشک شد. زئولیت آماده شده برای افزایش مقدار ظرفیت تبادل کاتیونی با محلول سدیم کلرید، با هدف از بین بردن کاتیون های خاص ساختار زئولیت، اصلاح شد. به منظور دستیابی به این امر، زئولیت به محلول ۱ مولار سدیم کلرید افزوده و به مدت ۱۲ ساعت با سرعت 150 rpm با دستگاه

قلیایی خاکی هستند که به دلیل ویژگی های ساختاری و شیمیایی خود از جمله غربال ملکولی و تعویض یون، توانایی جذب و جداسازی مواد را دارند. ویژگی های ساختاری مانند نسبت Si/Al ، حجم، اندازه و شکل حفرات و کانال ها در ساختار زئولیت به منظور جذب آلاینده ها موثر واقع می شوند [۲۰]. با توجه به پایین بودن ظرفیت جذب جاذب های طبیعی، اصلاح آن ها با یک محلول آبیونی و یا کاتیونی و یا به عبارت بهتر یک محلول اسیدی و یا یک محلول بازی، انجام می شود. برای این منظور محلول های متفاوتی مانند HCl ، $NaOH$ ، $MgCl_2$ ، H_2O_2 و غیره استفاده می شوند. از موارد اصلی در اصلاح سطح با محلول ها، مواد بسیاری، زیستی و سطح فعال هستند که اثر افزایشی بر سطح ویژه جاذب دارند. در اثر این اصلاح در مرحله نخست، حذف ترکیبات زائد منافذ اتفاق می افتد. در این صورت منافذ در دسترس تر، در تماس با محلول قرار می گیرند و در نتیجه مقدار بازده حذف افزایش می یابد [۲۱]. در این پژوهش، با عنوان بررسی حذف داروی دیکلوفناک سدیم از محیط آبی به کمک زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده با ماده سطح فعال کاتیونی هگزادسیل - تری متیل آمونیم برمید، ابتدا برای تولید ذرات جاذب با مش ۲۰ تا ۵۰ (841 تا 297 میکرومتر)، از آسیاب توپی استفاده شد. سپس، سطح جاذب با بهره گیری از عامل اصلاح کننده، پوشش داده شد. پس از شناسایی جاذب به روش های متفاوت، به بررسی مدل - های هم دما (هم دما تمکین، هم دما فرندلیچ و هم دما لانگمویر) و سینتیک (سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم) فرایند جذب داروی دیکلوفناک از محیط آبی با جاذب اصلاح شده، پرداخته شد.

بخش تجربی

مواد و روش ها

در این پژوهش، تمام مواد شیمیایی مورد استفاده شامل ماده سطح فعال هگزادسیل تری متیل آمونیم برمید (HDTMAB)،

1. X-ray fluorescence

2. Brunauer-Emmett-Teller

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{M} \quad (2)$$

که در آن‌ها، C_0 ، C_e و R به ترتیب غلظت اولیه، غلظت تعادلی دارو (mg/l) و بازده دارو جذب شده، V حجم محلول (لیتر) و M مقدار وزن جاذب (گرم) است.

نتیجه‌ها و بحث

آزمون XRF

زئولیت مورد بررسی در این پژوهش از روستای چاه تلخ، واقع در جنوب شهرستان سبزوار تهیه شد. برپایه نتایج به دست آمده از شناسایی زئولیت منطقه سبزوار با دستگاه XRF، ۷۶ درصد زئولیت طبیعی منطقه سبزوار، کلینوپتیلولیت و بقیه آن کلسیت است. نتیجه تجزیه نمونه زئولیت با XRF در جدول شماره ۱ آمده است. برپایه این نتیجه نسبت جرمی SiO_2/Al_2O_3 در این زئولیت برابر ۶/۵۵ و درصد ترکیب‌های فرار ۱۶/۹۴۹ درصد است.

جدول ۱ نتیجه تجزیه نمونه زئولیت طبیعی به‌کارگرفته شده با روش XRF

درصد وزنی	ترکیب
۶۲٫۶۸	SiO ₂
۹٫۵۷	Al ₂ O ₃
۱٫۷۶	K ₂ O
۰٫۴۱	Fe ₂ O ₃
۵٫۵۱	CaO
۲٫۴۳	Na ₂ O
۰٫۷۷	MgO
۰٫۰۳	P ₂ O ₅
۰٫۰۰	SO ₃
۰٫۱۷	TiO ₂
۰٫۰۹	MnO
۱۶٫۹۵	ترکیب‌های فرار

آزمون FTIR

شکل ۱، طیف FTIR به‌دست آمده در گستره ۵۰۰ تا cm^{-1}

آن لرزاننده هم‌زده شد. در پایان، زئولیت چندین بار با آب یون‌زدوده شسته شد و در دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در ادامه، ۴۰ گرم زئولیت به ۴۰۰ میلی‌لیتر محلول یک درصد HDTMAB ($\sim 0.3/0$ مولار) افزوده شد. سپس، با تهنشین و صاف کردن زئولیت اصلاح شده به منظور حذف ماده سطح فعال اضافی بر سطح زئولیت، چندین بار با آب شهری و سپس، با آب یون‌زدوده شسته و در پایان در دمای $70^{\circ}C$ به مدت ۸ ساعت خشک شد. همچنین، به منظور اطمینان از حذف ماده سطح فعال باقی‌مانده بر سطح زئولیت، عملیات شستن یک‌بار دیگر نیز انجام شد.

روش اندازه‌گیری دیکلوفناک در محلول‌های آبی

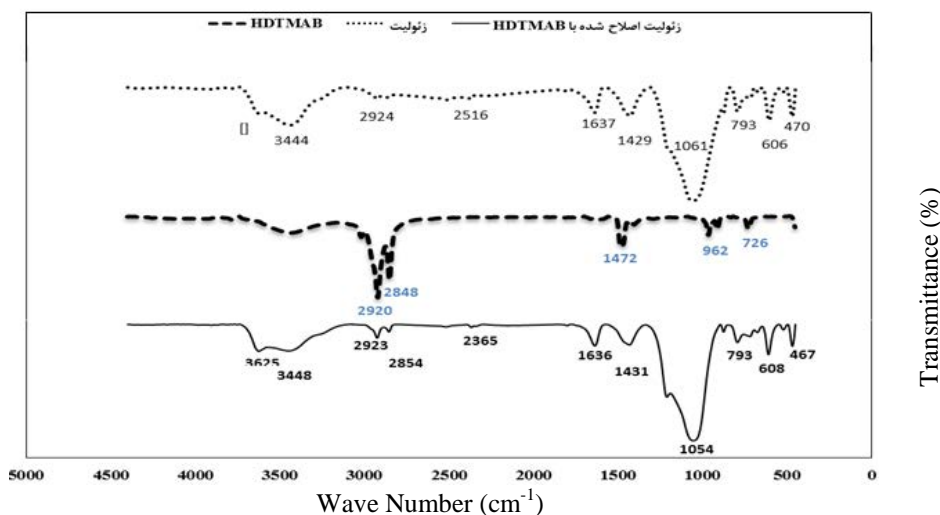
برای اندازه‌گیری مقدار غلظت دیکلوفناک در محیط، از روشی که عبدول بری^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ گزارش کردند، استفاده شد. برپایه این روش ابتدا ۱/۵ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار $K_3Fe(CN)_6$ را با ۱ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۳ مولار $FeCl_3$ درون شیشه آزمایشگاهی به حجم ۱۰ میلی‌لیتر افزوده شد و به مدت ۲ دقیقه در شرایط اختلاط گردابی قرار گرفت. سپس، ۶ میلی‌لیتر از محلول حاوی دیکلوفناک را به آن افزوده شد. پس از ۱۵ دقیقه واکنش کامل شد و محلول به رنگ سبز تغییر رنگ داد. مقدار جذب دیکلوفناک با دستگاه UV در طول موج ۷۱۰ nm گزارش شد. رنگ ایجاد شده فقط برای ۳۰ دقیقه پایدار است و پس از این مدت پایداری خود را از دست می‌دهد [۲۳]. در این پژوهش، برای محاسبه تغییرات غلظت باقی‌مانده محلول دیکلوفناک از منحنی استاندارد جذب در برابر غلظت، ضریب جذب مولی دیکلوفناک محاسبه و با قانون بیرلامبرت^۲ غلظت‌های نهایی به‌دست آمد. همچنین، نمودارهای هم‌دما جذب برای توضیح حالت تعادل جذبی در محلول‌های آبی بررسی شدند. درصد حذف دیکلوفناک از معادله (۱) و مقدار ظرفیت جذب از معادله (۲) به دست آمد.

1. Abdul Barry M.

2. Beer Lambert Law

غیرمتراکم (OH-) است. همچنین، ارتعاش‌های خمشی مولکول‌های H-O-H همراه با Na و Ca نیز در گستره 1637 cm^{-1} ایجاد شده‌اند. همچنین، نوارهای جذبی مشاهده‌شده در گستره 470 cm^{-1} و 524 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش‌های کششی نامتقارن T-O (T=Fe, Ti, Mg) مربوط دانست [۲۴ تا ۲۶]. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، HDTMAB دارای دو نوار جذبی اصلی در گستره 2800 cm^{-1} تا 3000 cm^{-1} است. نوارهای شدید 2848 cm^{-1} و 2920 cm^{-1} در ساختار HDTMAB به ترتیب به ارتعاش‌های زنجیره متیلن (ارتعاش‌های C-H در CH_2) نامتقارن انبساطی و متقارن انبساطی اشاره دارد. همچنین، قله شدید مشاهده‌شده در گستره 1472 cm^{-1} ممکن است به دلیل ارتعاش‌های برشی گروه CH_2 باشد [۲۷].

۴۵۰۰ از ژئولیت، ماده سطح‌فعال کاتیونی HDTMAB و ژئولیت اصلاح‌شده با HDTMAB را نشان می‌دهد. این طیف نشان می‌دهد که قله‌های اصلی این ماده در گستره‌های 3444 cm^{-1} ، 1637 cm^{-1} ، 1429 cm^{-1} ، 1061 cm^{-1} ، 793 cm^{-1} ، 606 cm^{-1} ، 470 cm^{-1} و 344 cm^{-1} تشکیل شده است. نوار جذبی مشاهده‌شده در گستره 1061 cm^{-1} را می‌توان مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن Si-O-Si و Al-O-Al اختصاص داد. همچنین، نوار مشاهده‌شده در گستره 793 cm^{-1} نیز به دلیل ارتعاش‌های کششی Si-O و Al-O به ترتیب در اتصالات Si-O-Si و Al-O-Al است. از طرفی، نوار جذبی 606 cm^{-1} را می‌توان مربوط به ارتعاش‌های کربنی در شبکه بلوری ژئولیت دانست. از طرفی، نوار پهن ایجادشده در گستره 3444 cm^{-1} به دلیل ارتعاش‌های پیوند OH- گروه‌های سیانولی سطح (به دلیل آب جذب‌شده از محیط و حضور گروه‌های



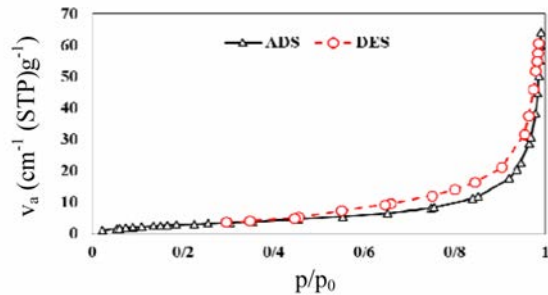
شکل ۱ طیف‌های FTIR ژئولیت، ماده سطح‌فعال HDTMAB و ژئولیت اصلاح‌شده با HDTMAB

صورت لایه‌ای روی هم قرار گرفته‌اند که در این حالت مکان‌های جذبی مناسبی را برای جذب گونه‌های متفاوت از آلاینده‌ها فراهم می‌کند.

آزمون SEM

برای بررسی ریخت بلوری ژئولیت و ژئولیت اصلاح‌شده از SEM استفاده شد. در شکل ۲، تصویر SEM ذرات ژئولیت پیش از اصلاح را نشان داده شده است. در این تصویر به وضوح می‌توان دید که نمونه بافتی نامنظم، پر روزه و بلوری دارد که این صفحات به

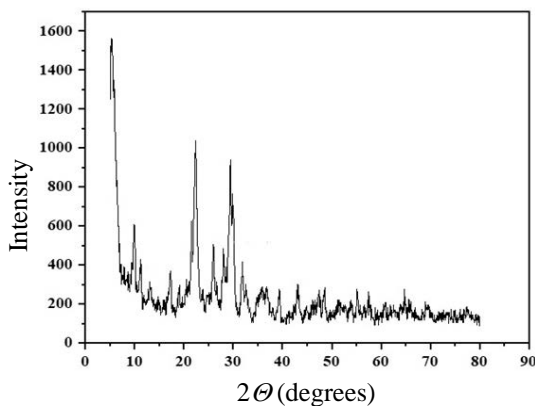
شکل ۴ مشاهده می‌شود، زئولیت از مدل هم‌دمای نوع IIb بر پایه گروه‌بندی IUPAC پیروی می‌کند. بر این پایه، مقدار سطح ویژه، میانگین قطر حفره‌ها و حجم کل حفره‌های نمونه به ترتیب $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $31/55 \text{ nm}$ و $0/094 \text{ cm}^3/\text{g}$ به دست آمد.



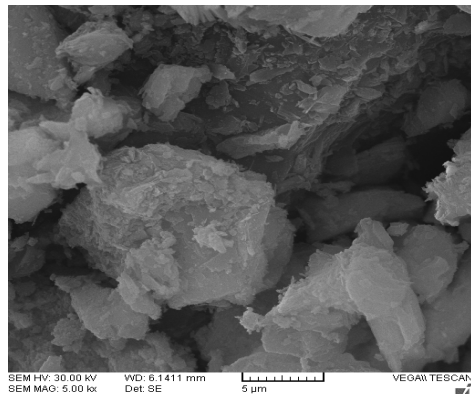
شکل ۴ هم‌دمای جذب و دفع گاز N_2

آزمون XRD

برای بررسی ساختار بلوری و بی‌شکل نمونه، آزمون XRD به کار گرفته شد. گستره زوایای 2θ برای انجام آزمون XRD بین $5/15$ تا 80 انتخاب شد. با بررسی نمودار الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۵)، مشاهده شد که درصدی از ماده را کلسیم کرینات تشکیل داده است. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه زئولیتی، می‌توان دریافت که نمونه چند فاز بلوری دارد.

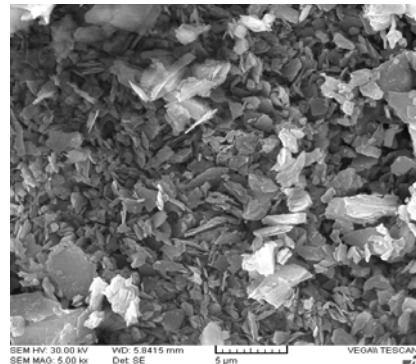


شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت طبیعی به کار گرفته شده



شکل ۲ تصویر SEM زئولیت طبیعی پیش از اصلاح

از طرفی، پس از اصلاح سطح زئولیت با ماده سطح فعال HDTMAB، ساختار سطحی نمونه دچار تغییر محسوسی شد (شکل ۳). به عبارت بهتر، سطح خارجی نمونه با ماده سطح فعال پوشیده و سطحی به نسبت یکنواخت و هموار ایجاد شده است، ولی همچنان ساختار بلوری حفظ شده است.

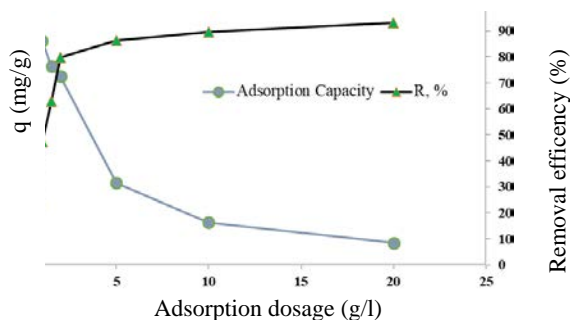


شکل ۳ تصویر SEM زئولیت طبیعی اصلاح شده با HDTMAB

آزمون BET

اطلاعات ساختار زئولیت با آزمون جذب گاز N_2 در دمای $77/3 \text{ K}$ و در گستره فشار نسبی $0/0988 (P/P_0)$ مشخص شد. نمونه مورد آزمایش به مدت دو ساعت در دمای 120°C گاززدایی شد. همچنین، مقدار سطح ویژه، حجم کلی حفرات و میانگین قطر حفرات با روش استاندارد BET اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در

مکان‌های جذب می‌شود، به طوری که ظرفیت جذب تعادلی کاهش می‌یابد.



شکل ۶ تاثیر مقدار جاذب طبیعی اصلاح شده بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی

تاثیر pH بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک

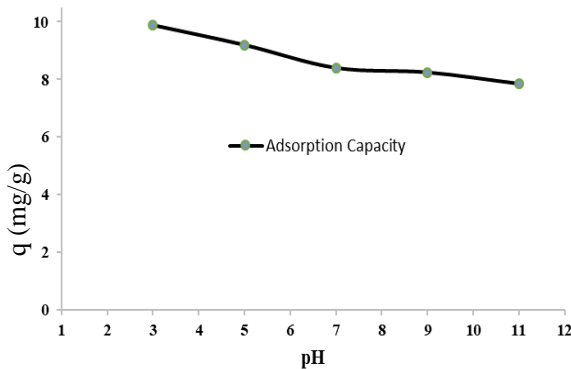
در این بررسی، مقدار ۲ گرم در لیتر جاذب در تماس با محلول حاوی دیکلوفناک با غلظت ۲۰ ppm در pHهای متفاوت و دمای ۲۵ °C قرار گرفت. مقدار ظرفیت جذب دیکلوفناک با افزایش pH، روند نزولی به خود می‌گیرد (شکل ۷). دیکلوفناک سدیم از جمله داروهای آنیونی است. با توجه به این موضوع که سطح جاذب در pHهای پایین‌تر از pH_{pzc} بار مثبت دارد، بنابراین، به دلیل جاذبه بین سطح جاذب و داروی دیکلوفناک و برهم‌کنش شدید بین H^+ و داروی دیکلوفناک، ظرفیت جذب افزایش پیدا می‌کند [۲۸]. در pHهای بالاتر انتظار می‌رود که جذب دیکلوفناک بر جاذب طبیعی اصلاح شده بیشتر شود، ولی در pHهای بالا غلظت یون OH^- در محیط بیشتر است و یک رقابت شدید بین دیکلوفناک و یون هیدروکسیل برای جذب بر سطح جاذب به وجود می‌آید. چون قدرت یونی OH^- از دیکلوفناک بیشتر بوده و جذب OH^- نسبت به دیکلوفناک بیشتر است، از این رو، در محیط‌های بازی جاذب طبیعی اصلاح شده، دیکلوفناک کمتری جذب می‌کند.

نتایج به دست آمده از بررسی فرایند حذف دیکلوفناک

در این پژوهش، حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی به کمک جاذب طبیعی ژئولیت اصلاح شده، انجام شد. به منظور بررسی بهتر فرایند، اثر عامل‌های متفاوتی همچون زمان، pH، مقدار جاذب، غلظت اولیه محلول و دما بررسی شد. برای انجام آزمایش‌ها از بالن‌های ۱۰۰ میلی‌لیتری استفاده شد. در هر بالن مقدار مشخصی محلول دیکلوفناک سدیم بود که مقدار مشخصی جاذب درون آن ریخته شد. برای آب‌بندی بالای بالن‌ها برای جلوگیری از تماس مستقیم محلول با هوا، از فویل‌های آلومینیمی استفاده شد. فرایند جذب درون دستگاه تکاننده با سرعت ۱۳۵ دور بر دقیقه، در مدت زمان‌های متفاوت انجام شد و نتایج آن در پایان هر بررسی، ثبت و گزارش شد. پس از انجام آزمایش‌ها، برای جداسازی جاذب از محلول دارو از دستگاه گریزانه با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت یک ساعت استفاده شد.

تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک

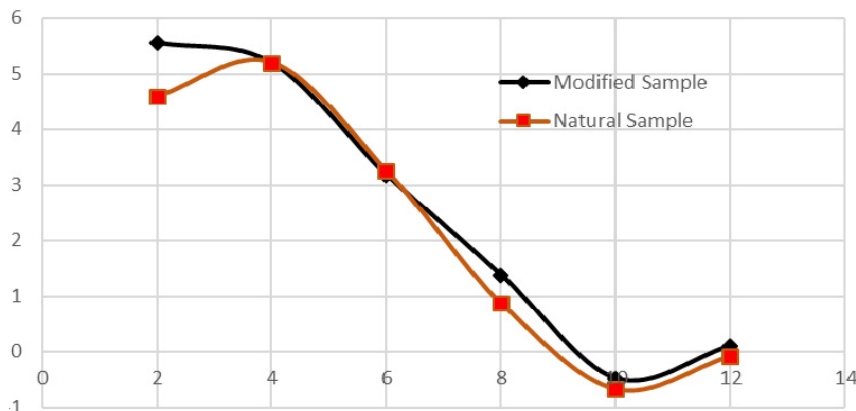
تاثیر مقدار جاذب مصرفی بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک با غلظت ۲۰ ppm و pH برابر با ۷ در مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای محیط بررسی شد. نتایج در شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۵ تا ۲۰ گرم در لیتر، ظرفیت جذب کاهش ولی بازده جذب افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار جاذب، بازده حذف افزایش یافته که این خود به دلیل افزایش بیشتر دسترسی به مکان‌های فعال جذب با مولکول‌های داروی دیکلوفناک است که باعث افزایش بازده فرایند حذف خواهد شد. در مطالعه حاضر نیز، با افزایش مقدار جاذب، بازده حذف داروی دیکلوفناک افزایش چشمگیری را از خود نشان داده است. از طرفی با افزودن مقدار جاذب در محیط جذب، ظرفیت جذب کاهش پیدا می‌کند. کاهش در ظرفیت جذب سطحی می‌تواند به دو دلیل نسبت داده شود. نخست، ذرات جاذب با افزایش غلظت جاذب متراکم می‌شوند. از این رو، مساحت کل ماده جاذب کاهش می‌یابد. دوم، افزایش مقدار جاذب در غلظت و حجم ثابت دارو منجر به غیراشباع باقی‌ماندن



شکل ۷ تاثیر pH بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی

اندازه‌گیری نقطه بار صفر (pH_{pzc})

اندازه‌گیری نقطه بار صفر زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده با افزودن نمک سدیم کلرید ۰/۰۱ مولار به‌عنوان الکترولیت انجام شد. به‌طور خلاصه، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۰۱ مولار سدیم کلرید داخل تعدادی ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. سپس، pH اولیه این محلول‌ها با افزودن سدیم هیدروکسید و کلریدریک اسید رقیق بین ۲ تا ۱۲ تنظیم شد و پس از افزودن ۰/۵ گرم جاذب، به مدت ۴۸ ساعت در دستگاه آون-تکاننده در دمای 25°C هم‌زده شد. سپس، محلول‌ها از دستگاه خارج و pH نهایی هر یک اندازه‌گیری شد. با رسم نمودار pH نهایی بر حسب pH اولیه، نقطه‌ای که در آن pH نهایی با pH اولیه برابر است به‌عنوان pH_{pzc} تعیین شد (شکل ۸).



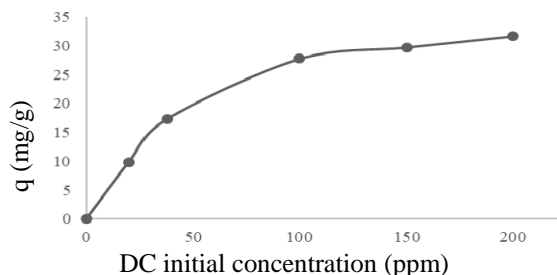
شکل ۸ تعیین نقطه بار صفر (pH_{pzc}) زئولیت طبیعی و زئولیت اصلاح‌شده با ماده سطح‌فعال HDTMAB

بر جاذب اصلاح‌شده در این پژوهش، با تغییرات زمان تماس را می‌توان شامل دو مرحله دانست؛ جذب اولیه سریع و جذب آهسته در مرحله انتهایی فرایند. سرعت جذب اولیه سریعتر، به حضور تعداد زیاد محل‌های جذب و دسترسی بیشتر این محل‌ها برای دارو و سرعت جذب کندتر در پایان به دلیل اشباع محل‌های پیوند، ایجاد دافعه بین مولکول‌های جذب شده بر سطح و مولکول‌های موجود در فاز محلول و دستیابی به تعادل دینامیکی نسبت داده می‌شود [۲۹].

تاثیر زمان تماس بر فرایند حذف دیکلوفناک

در این بررسی مقدار ۲ گرم در لیتر جاذب در تماس با ۵۰ میلی‌لیتر محلول دیکلوفناک با غلظت ۲۰ ppm در pH برابر ۷ و دمای 25°C قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب داروها با افزایش زمان تماس، روندی افزایشی داشته و پس از مدت معینی با گذشت زمان، این روند کاهش یافته و پس از رسیدن به حالت تعادل با گذشت زمان، تغییری در مقدار جذب رخ نمی‌دهد. فرایند جذب دارو دیکلوفناک

بیشتر می‌شود. از طرفی، با افزایش غلظت اولیه، احتمال برخوردی بیشتر بین مولکول‌های دارو و جاذب، وجود دارد.



شکل ۱۰ تاثیر غلظت اولیه محلول بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی

بررسی هم‌دماهای جذب

برای بررسی وضعیت تعادلی یک سامانه در این پژوهش هم‌دماهای لانگمویر، فرنلینچ و تمکین بررسی شدند. هم‌دما لانگمویر، توصیف یک سامانه جاذب-جذب‌شونده است که در آن مقدار پوشش جذب‌شونده به صورت تک‌لایه است. افزون‌براین، هم‌دمای لانگمویر به آسانی برای توصیف رفتار سامانه‌های دوتایی نیز توسعه یافته است. معادله هم‌دمای لانگمویر به صورت غیرخطی و خطی به مانند زیر بیان می‌شود.

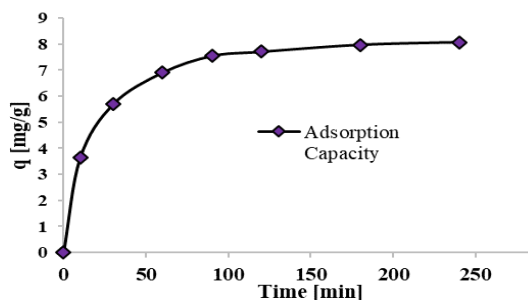
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (4)$$

که در آن، q_e (mg/g) مقدار ماده جذب‌شده در حال تعادل، C_e غلظت ماده جذب‌شده در حالت تعادل، q_m حداکثر مقدار ظرفیت جذب و K_L ثابت لانگمویر است. یکی از عوامل مهم مدل لانگمویر عامل R_L است که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

که در آن، C_0 غلظت اولیه ماده جذب‌شده است.



شکل ۹ تاثیر زمان تماس بر فرایند حذف داروی دیکلوفناک از محیط آبی

تاثیر دمای محلول بر فرایند حذف دیکلوفناک

دمای محلول یکی دیگر از عوامل مهم و تاثیرگذار بر فرایند جذب سطحی است و در بیشتر موارد، فرایند جذب سطحی گرماده است. بنابراین، در فرایند جذب سطحی با افزایش دمای محلول، ظرفیت جذب کاهش خواهد یافت. در برخی از موارد نیز، فرایند جذب سطحی گرماگیر بوده و با افزایش دمای محلول کارایی حذف افزایش می‌یابد. در مطالعه حاضر، برای بررسی اثر دما، جذب سطحی داروی دیکلوفناک در دماهای 25°C تا 45°C بررسی شد. با افزایش دما از 25°C تا 45°C ، ظرفیت جذب دیکلوفناک از $8/339 \text{ mg/g}$ به $6/668 \text{ mg/g}$ کاهش پیدا می‌کند که بیانگر گرماده بودن جذب دیکلوفناک بر ژئولیت اصلاح شده با ماده سطح‌فعال HDTMAB است.

تاثیر غلظت اولیه محلول بر فرایند حذف دیکلوفناک

در این بررسی مقدار ۲ گرم در لیتر از جاذب در تماس با محلول‌های دیکلوفناک در حدود غلظت ۲۰ تا ۲۰۰ ppm، pH برابر با ۹ و دمای 25°C قرار گرفت. با توجه به شکل ۱۰، با افزایش غلظت اولیه محلول دیکلوفناک از ۲۰ تا ۲۰۰ ppm، ظرفیت جذب دیکلوفناک از $9/87 \text{ mg/g}$ به $31/65 \text{ mg/g}$ افزایش پیدا می‌کند. زیرا با افزایش غلظت اولیه در اثر غلبه بر مقاومت انتقال جرم، نیروی محرکه برای انتقال جرم بین فاز محلول و جاذب

حالت غیرخطی و خطی همدمای تمکین با معادله‌های ۸ و ۹ بیان می‌شوند.

$$q_e = \frac{RT}{b_1} \ln(k_f C_e) \quad (8)$$

$$q_e = B_1 \ln(k_f) + B_1 \ln C_e \quad (9)$$

که در آن‌ها، $B_1 = RT/b_1$ و b_1 گرمای جذب سطحی k_f (kJ/mol) ثابت تعادل پیوند مربوط به بیشینه انرژی جذب است. مقدار بالای b_1 نمایانگر این است که در مرحله اولیه، مقدار جذب ماده جذب‌شونده سریع است و مقدار k_f کم، اشاره به پیوند ضعیف میان جذب‌شونده و جاذب دارد [۳۰ و ۳۱].

نتایج به‌دست آمده از بررسی هم‌دمای جذب لانگمویر، فرندلیچ و تمکین برای جذب داروی دیکلوفناک سدیم با ژئولیت اصلاح شده در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با در نظر گرفتن ضرایب همبستگی خطی در جذب سطحی داروی دیکلوفناک بر ژئولیت اصلاح‌شده، می‌توان گفت که همدمای لانگمویر برای دیکلوفناک همخوانی بیشتری با داده‌های تجربی دارند (شکل ۱۱).

در حالت $R_L > 1$ ، جذب سطحی نامطلوب، در حالت $R_L = 1$ ، جذب خطی، در حالت $0 < R_L < 1$ ، جذب مطلوب و در حالت $R_L = 0$ جذب غیرقابل برگشت است [۳۰].

هم‌دمای فرندلیچ برای سامانه‌های ناهمگن مفید است. حالت خطی و غیرخطی معادله همدمای فرندلیچ به صورت معادله‌های ۶ و ۷ بیان می‌شوند.

$$q_e = k_f C_e^n \quad (6)$$

$$\text{Log} q_e = \text{Log} k_f + \frac{1}{n \text{Log} C_e} \quad (7)$$

که در آن‌ها، q_e (mg/g) مقدار ماده جذب‌شده در حال تعادل، C_e غلظت ماده جذب‌شده در حالت تعادل، K_f و n ثابت‌های جذب فرندلیچ است. به مقدار $1/n$ شدت جذب نیز گفته می‌شود [۳۰]. برپایه مدل تمکین، به دلیل برهمکنش‌های بین جاذب و جذب‌شونده، مقدار گرمای جذب در تمام مولکول‌های سطح، به‌صورت خطی کاهش یافته و جذب با توزیع یکنواخت از انرژی‌های پیوند مشخص می‌شود.

جدول ۲ نتایج به‌دست آمده از هم‌دمای جذب دیکلوفناک با ژئولیت طبیعی اصلاح شده

هم‌دمای لانگمویر				هم‌دمای فرندلیچ				هم‌دمای تمکین		
q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	R_L	R^2	K_f (mg/g)(l/mg) ^{1/n}	n	(1/n)	R^2	b_T (J/mol)	K_T (l/g)	R^2
۳۴/۳۶۴	۰/۰۷۹۱	۰/۰۶-۰/۳۸	۰/۹۹۶۳	۷/۶۰۸	۳/۰۵۹	۰/۳۳	۰/۹۳۶۳	۷۳۳۴	۷/۰۴	۰/۹۳۸

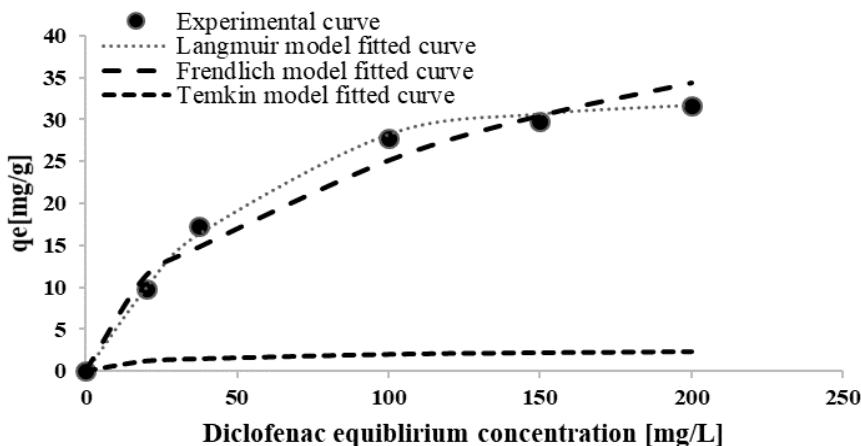
مدل‌های ارائه‌شده، عامل‌های محاسبه‌شده از هر مدل در جدول ۳ گزارش شده است. برپایه نتایج بدست آمده و با مقایسه ضرایب همبستگی (R^2) معادلات سینتیک، مشخص می‌شود که معادله سینتیک شبه مرتبه دوم، دارای مطابقت بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد. افزون بر این، از جدول ۳ می‌توان دریافت که مقدار ظرفیت تعادلی محاسبه‌شده ($q_{e,calc}$) از معادله شبه مرتبه دوم با ظرفیت تعادلی بدست آمده از آزمایش‌ها ($q_{e,exp}$) مطابقت

بررسی سینتیک جذب

انتقال جرم جذب بر مکان‌های سطحی جاذب و انتشار مولکول‌های جذب‌شده، مراحل متفاوت سینتیک فرایند جذب سطحی هستند. از این رو، بررسی صحیح از روند فرایند جذب، نیازمند درک صحیح از سینتیک جذب است. به همین دلیل، برای شناسایی مدل مناسب سینتیکی، مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. برحسب

پژوهش را پیش‌بینی کند.

بهتری دارند. از این‌رو، معادله شبه مرتبه دوم با دقت بیشتری می‌تواند جذب داروی دیکلوفناک بر جاذب مورد استفاده در این



شکل ۱۱ نمودار هم‌دم‌های لانگمویر، فرن‌دلیچ و تمکین و مقایسه آن‌ها با داده‌های تجربی

عامل k_2 (g/mg min) ثابت سرعت معادله است. با انتگرال‌گیری از معادله ۱۲، در گستره t از صفر تا t و q_t از صفر تا q_t و بازنویسی آن به صورت خطی معادله ۱۳ به دست می‌آید.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (13)$$

جدول ۳ نتایج به دست آمده از سینتیک جذب برای جذب دیکلوفناک با ژئولیت اصلاح‌شده

سینتیک شبه مرتبه دوم			سینتیک شبه مرتبه اول		
R^2	k_2 (g/mg min)	q_e .calc (mg/g)	R^2	k_1 (1/min)	q_e .calc (mg/g)
۰.۹۹۹۹	۰.۰۰۸۴	۸.۵۶۹۰	۰.۵۱۳۷	۰.۰۱۱۹۷	۱.۶۶۴۶

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، اصلاح سطح جاذب طبیعی ژئولیتی با ماده سطح‌فعال کاتیونی هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید انجام شد. با توجه به تصاویر SEM، می‌توان گفت که جاذب پر روزه و بلوری است. برپایه آزمون BET، مقدار سطح ویژه، میانگین قطر و حجم

در سال ۱۸۹۸ لاگ‌گرن^۱ معادله سرعت شبه مرتبه اول را به صورت معادله ۱۰ بیان کرد.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

که در آن q_e و q_t به ترتیب، مقدار ماده جذب‌شده (میلی‌گرم) بر حسب مقدار جاذب (گرم) در حالت تعادل و در زمان t (دقیقه) هستند. عامل k_1 (min^{-1}) ثابت سرعت معادله است و با انتگرال‌گیری از معادله ۱۰، در گستره t از صفر تا t و q_t از صفر تا q_t معادله ۱۱ به دست می‌آید.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

در سال ۱۹۹۵، هو^۲ جذب یون‌های فلزی دوظرفیتی را بر نمونه مورد استفاده شرح داد [۳۲]. این مدل که به مدل شبه مرتبه دوم معروف است، به صورت معادله ۱۲ بیان می‌شود.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

1. Lagergern

2. Ho

برابر با ۱۸۰ دقیقه، دمای ۲۵ °C و غلظت اولیه ۲۰۰ ppm است. بررسی هم‌دما برای جذب داروی دیکلوفناک نشان داد که فرایند جذب با مدل لانگمویر سازگاری بیشتری نسبت به مدل فرندلیچ و تمکین دارد. نتایج نشان داد که جذب داروی دیکلوفناک بر جذب زئولیتی اصلاح‌شده از سینتیک شبه‌مرتب دوم پیروی می‌کند.

کل حفره‌های جاذب به ترتیب ۱۲ m²/g، ۳۱/۵۵ nm و ۳۱/۵۵ cm³/g به دست آمد. نتایج این پژوهش نشان داد که مقدار حذف داروی دیکلوفناک با زمان تماس و مقدار جاذب افزایش یافته ولی با افزایش غلظت اولیه مقدار حذف کاهش پیدا می‌کند. همچنین، با افزایش دما، ظرفیت جذب روند نزولی به خود می‌گیرد. بدین ترتیب، شرایط بهینه برای جذب دیکلوفناک در این پژوهش به صورت، مقدار جاذب ۲ گرم در لیتر، pH برابر با ۹، زمان تماس

مراجع

- [1] Cherek, D.; Benali, M.; Louhab, K.; World Scientific News 10, 116-144.2015.
- [2] Giri, A.S.; Golder, A.K.; Groundwater for Sustainable Development 7, 343-347.2018.
- [3] Elmolla, E.S.; Chaudhuri, M.; Desalination 256(1-3), 43-47, 2010.
- [4] Yilmaz, B.; Ciltas, U.; Journal of Pharmaceutical Analysis 5(3), 153-160.2015.
- [5] Perisic, D.J.; Gila, V.; Stankov, M.N.; Katancic, Z.; Kusic, H.; Stangar, U.L.; Dionysiou, D.D.; Bozic, A.L.; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 321, 238-247, 2016.
- [6] Vieno, N.; Sillanpää, M.; Environment international 69, 28-39, 2014.
- [7] Lee, S.H.; Kim, K.H.; Lee, M.; Lee, B.D.; Journal of Water Process Engineering 31, 100828, 2019.
- [8] Lonappan, L.; Rouissi, T.; Liu, Y.; Brar, S.K.; Surampalli, R.; Journal of Environmental Chemical Engineering 7(1), 102894.2019
- [9] Li, S.; Cui, J.; Wu, X.; Zhang, X.; Hu, Q.; Hou, X.; Journal of Hazardous Materials 373, 408-416, 2019.
- [10] Daniele, G.; Fieu, M.; Joachim, S.; James-Casas, A.; Andres, S.; Baudoin, P.; Bonnard, I.; Geffard, A.; Vulliet, F.; Talanta 155, 1-7.2016.
- [11] Cantarella, M.; Carroccio, S.C.; Dattilo, S.; Avolio, R.; Privitera, V.; Chemical Engineering Journal 367, 180-188, 2019.
- [12] Dos Santos, J.M.; Pereira, C.R.; Foletto, E.L.; Dotto, G.L.; International Journal of Biological Macromolecules 131, 301-308, 2019.
- [13] Viotti, P.V.; Moreira, W.M.; Dos Santos, O.A.A.; Bergamasco, R.; Vieira, A.M.S.; Vieira, M.F.; Journal of Cleaner Production 219, 809-817, 2019.
- [14] Landry, K.A.; Boyer, T.H.; Water Research 47(17), 6432-6444, 2013.
- [15] Heberer, T.; Toxicology Letters 131(1-2), 5-17, 2002.
- [16] Pebdani, A.A.; Shabani, A.M.H.; Dadfarnia, S.; Khodadoust, S.; Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 147, 26-30, 2015.
- [17] Vergil, I.; Journal of Environmental Management 127, 177-187, 2013.
- [18] Kerkez-Kuyumcu, Ö.; Bayazit, Ş.S.; Salam, M.A.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 36, 198-205, 2016.
- [19] Crini, G.; Bioresource Technology 97(9), 1061-1085, 2006.
- [20] Davis, M.E.; Lobo, R.F.; Chemistry of Materials 4(4), 756-768, 1992.
- [21] Sepehr, M.N.; Amrane, A.; Karimaian, K.A.; Zarrabi, M.; Ghaffari, H.R.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45(2), 635-647, 2014.
- [22] Shayesteh, H.; Rahbar-Kelishami, A.; Norouzbeigi, R.; Journal of Molecular Liquids 221, 1-11, 2016.
- [23] Kamath, B.; Shivram, K.; Analytical Letters 26(5), 903-911, 1993.
- [24] Kowalczyk, P.; Sprynskyy, M.; Terzyk, A.P.; Lebedynets, M.; Namieśnik, J.; Buszewski, B.;

- Journal of Colloid and Interface Science 297(1), 77-85, 2006.
- [25] Mollahosseini, A.; Toghroli, M.; Journal of Asian Scientific Research 5(3), 120-125, 2015.
- [26] Favvas, E.P.; Tsanaktsidis, C.G.; Sapalidis, A.A.; Tzilantonis, G.T.; Papageorgiou, S.K.; Mitropoulos, A.C.; Microporous and Mesoporous Materials 225, 385-391, 2016.
- [27] Kumar, H.; Katal, A.; Rawat, P.; Journal of Molecular Liquids 249, 227-232, 2018.
- [28] Sun, K.; Shi, Y.; Wang, X.; Li, Z.; Journal of Hazardous Materials 323, 584-592, 2017.
- [29] Chowdhury, S.; Mishra, R.; Saha, P.; Kushwaha, P.; Desalination 265(1-3), 159-168, 2011.
- [30] Sepehr, M.N.; Kazemian, H.; Ghahramani, E.; Amrane, A.; Sivasankar, V.; Zarrabi, M. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45(4), 1821-1834, 2014.
- [31] Allen, S.; Mckay, G.; Porter, J.F.; Journal of Colloid and Interface Science 280(2), 322-333, 2004.
- [32] Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.C.; Zhang, Q.J.; Zhang, W.M.; Zhang, Q.X.; Journal of Zhejiang University-Science A 10(5), 716-724, 2009.

تهیه و شناسایی پلی یورتان‌های زیست تخریب پذیر پخش شونده در آب و بررسی تاثیرات پلی اتیلن گلايکول بر ویژگی زیست تخریب پذیری آنها

بهروز رنجبرفر^۱، سعید تقوایی گنجعلی^۲، میرمحمد علوی نیکجه^{۳*} و شهرام مرادی دهقی^۲

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

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

۳. استاد شیمی آلی، دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، ایران

دریافت: مرداد ۹۸ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: شهریور ۹۹

چکیده: تهیه، شناسایی و بررسی رفتار زیست تخریب پذیری نسل جدید پلی یورتان‌های پایه آبی زیست تخریب پذیر پخش شونده در آب، با هدف گسترش مواد دوستدار طبیعت، در این پژوهش بررسی شد. این گروه از پلی یورتان‌های زیست تخریب پذیر، بر پایه پلی‌آل‌هایی از منابع تجدیدپذیر مانند روغن کرچک، به همراه پلی اتیلن گلايکول با ترکیبات دی‌ایزوسیانات مناسب تهیه شدند. در این پژوهش، به‌ویژه، تاثیرات پلی اتیلن گلايکول بر زیست تخریب پذیری و ویژگی‌های این بسپارها بررسی شد. بسپارهای تهیه شده با روش‌های طیف‌سنجی (HNMR) و فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مورد شناسایی قرار گرفتند. اندازه‌گیری ذرات با روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS) انجام شد. ویژگی تخریب پذیری نمونه‌های تهیه شده، با روش‌های جذب آب، زاویه تماس، تخریب پذیری آب کافتی در محیط بافر فسفات و محلول آنزیم لپاز و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد تایید قرار گرفت. نتایج آزمون‌ها نشان داد که با پیوند اجزاء طبیعی و تخریب پذیر در زنجیر بسپاری و تنظیم ویژگی‌های آب دوستی و آب کافتی اجزاء نرم، پلی یورتان‌های مفیدی با ویژگی تخریب پذیری مطلوب می‌توانند تهیه شوند.

واژه‌های کلیدی: پلی یورتان پایه آب، پخش شونده، زیست تخریب پذیر، تجدیدپذیر.

مقدمه

پلی یورتان‌های پایه آبی پخش شونده در آب (PUDs) جایگزین شده‌اند [۱ و ۲]. پلی یورتان‌های پخش شونده در آب، نقش مهمی در گستره وسیعی از کاربردها دارند. نخستین و شاید مهم‌ترین آن‌ها مشاهده‌های زیست محیطی و حذف یا کاهش بخارات حلال در اتمسفر باشد [۳ تا ۵]. بسیاری از پوشش‌های پلی یورتانی پایه حلالی تجاری موجود، با مقادیر بالای حلال، هیچ همخوانی

مشکلات و آسیب‌های حلال‌های آلی ذهن فعال دانشمندان، متخصصان و تولیدکنندگان بسپارهای پایه حلالی را بر آن داشته است که تهیه فراورده‌های بدون حلال یا فراورده‌هایی با حداقل حلال^۱ را توسعه دهند. در دهه‌های اخیر، پلی یورتان‌های پایه حلالی، در بسیاری از صنایع به‌ویژه در صنایع پوششی، با

1. Solvent free or little content solvent products

2. Water-based Polyurethane dispersion

گروه‌های کربوکسیل‌های خود در زنجیر بسپاری، با باز حجیم آلی تری‌اتیل‌آمین خنثی شدند. نتیجه این واکنش، یک نمک چهارتایی آمونیم یا یک گروه آب‌دوست قطبی ($\text{COO}^- \text{N}^+ \text{Et}_3$) در ستون فقرات^۳ بسپار است که با ایجاد پیوند هیدروژنی، در برخورد با مولکول‌های آب، موجبات برهم‌کنش و در نتیجه، پخش شدن بهتر در فاز آبی را فراهم می‌آورد. ویژگی‌های این پلی‌یورتان‌های پخش‌شونده در آب، با این گروه‌های قطبی که تکپارهای پلی‌یورتانی خوانده می‌شوند، به رفتار فازی اجزاء نرم و سخت و ماهیت یونی آن‌ها بستگی دارد [۱۳ تا ۱۵]. مرحله نهایی این تهیه، پخش پیش‌بسپارها در آب مقرر بود که منجر به تهیه پلی‌یورتان‌های پخش‌شونده در آب شد. این مرحله از تهیه، در شکل‌گیری یک ترکیب تعلقه پایدار، از نقش بسزایی برخوردار است. این مراحل به صورت P1 تا P5 در طرح واکنش در شکل ۱ نمایش داده شده‌اند.

در این پژوهش، از میان عوامل موثر بر تخریب‌پذیری پلی‌یورتان‌ها، تاثیر ساختار ترکیب ایزوسیانات و همچنین، مقدار و نوع پلی‌آل، بیشتر مورددقت قرار گرفتند. یکی از جنبه‌های برجسته در این پژوهش، به‌کارگیری پلی‌آل‌های طبیعی از جمله روغن کرچک به‌عنوان یک پلی‌آل آماده تخریب، است. این ماده در ساختار تری‌گلیسریدی خود، حضور اسید چرب رسینولویک اسید با یک زنجیر بلند آلیفاتیکی و گروه هیدروکسیل آن را نیز به همراه دارد [۱۶ تا ۱۸]. وجود گروه‌های استری این ترکیب، آن را آماده شکست آب‌کافتی می‌کند. با توجه به حضور گروه‌های عاملی یورتان و استر، آب‌کافت، مهم‌ترین سازوکار تخریب این گروه از ترکیبات است. از سوی دیگر، با پلی‌اتیلن گلایکول (PEG^4) با ویژگی آب‌دوستی بالا و ایجاد تخلخل بیشتر، زمینه جذب آب بیشتر به توده بسپاری و در نتیجه امکان برخورد بیشتر مولکول آب به گروه‌های هدف و در نهایت تخریب‌پذیری بیشتر گروه‌های قابل آب‌کافت، فراهم می‌شود [۹ تا ۱۲].

کیفی با موازین کاربرد مقادیر کم حلال ندارند. پلی‌یورتان‌های پایه آبی تخریب‌پذیر پخش‌شونده در آب، ویژگی‌های بسیار مفیدی دارند که به ساختار و ترکیب اجزاء آن‌ها بستگی دارد. این فراورده‌ها افزون بر ویژگی‌های برجسته پلی‌یورتان‌های پایه آبی پخش‌شونده در آب، از مزیت‌های پلی‌یورتان‌های زیست تخریب‌پذیر هم برخوردارند. به همین دلایل، درحال حاضر نیاز واقعی برای سامانه‌های پوششی با مقادیر حلال اندک یا نزدیک به صفر، مطابق با قوانین زیست‌محیطی، احساس می‌شوند. این بسپارهای سودمند با نوع و مقدارهای متفاوتی از واکنش‌دهنده، قابل تهیه هستند [۶ تا ۸]. پلی‌یورتان‌های پخش‌شونده در آب، مقاومت بسیار خوبی در مقابل گستره وسیعی از مواد شیمیایی و تنش‌های مکانیکی از خود نشان می‌دهند [۹ و ۱۰]. همچنین، این فراورده‌ها می‌توانند به راحتی برای کاربردهای پوشش و چسب‌های بدون حلال یا مواد فرار به‌کار گرفته شوند [۱۱ و ۱۲].

پلی‌یورتان‌های پایه آبی پخش‌شونده در آب، به‌طور معمول، با ایجاد یک گروه یونی در زنجیره بسپاری تهیه می‌شوند. این گروه‌های قطبی وارد شده در ساختار زنجیر بسپاری، منجر به پخش بهتر بسپار در فاز آبی می‌شود. نوع زیست تخریب‌پذیر این گروه از ترکیبات، با گذشت زمان و تحت تاثیر عوامل موجود در طبیعت، همچون آب، آزیم‌ها، عوامل اکسنده و غیره تخریب می‌شوند.

نمونه پلی‌یورتان‌های تهیه‌شده در این پژوهش به روش پیش بسپار^۱ و طی ۵ مرحله تهیه شدند. در مرحله آغازین، یک پیش‌بسپار با وزن مولکولی میانگین با گروه‌های ایزوسیانات انتهایی تهیه شد. در مرحله بعدی، یک نامیزه‌ساز^۲ داخلی به درون زنجیر بسپاری وارد شد. این گروه یونی (گروه کربوکسیل)، طی مراحل بعدی واکنش، با ایجاد یک گروه قطبی، باعث پخش‌شوندگی بهتر در آب می‌شود. در مرحله سوم واکنش، به منظور بهبود ویژگی بسپاری، یک زنجیر افزایشنده به زنجیر بسپاری افزوده شد. در مرحله چهارم، پیش‌بسپارهای یاد شده با

1. Prepolymer
2. Emulsifier

3. Polymer backbone
4. Polyethylene glycol (PEG)

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

روغن کرچک^۱ (گرید دارویی) از شرکت کیسان هند، پلی اتیلن گلاکول با جرم مولکولی ۶۰۰، ایزوفرون دی ایزوسیانات (IPDI^۲)، هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDI^۳)، دی متیل فرمامید، تری اتیل آمین (TEA^۴) از شرکت مرک و آنزیم لیپاز، دی متیل پروپیونیک اسید (DMPA^۵)، بافر فسفات (PBS^۶)، دی بوتیل تین دی لورات از شرکت های سیگما-آلد ریچ تهیه شد.

طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با دستگاه Thermo Nicolet Nexus 470 انجام شد. طیفسنجی ¹H NMR با دستگاه Bruker AV-300 در ۳۰۰ مگاهرتز انجام شد. بررسی سطوح بسپاری پیش و پس از نگهداری در محیط آنزیمی با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) Research Co (model 0103/A) انجام شد.

اندازه ذرات پخش شونده، با روش پراکندگی نور دینامیکی (DLS^۷) با دستگاه Zetasizer Nano zsp (ZEN 5600 Malvern Co) انجام شد. برای دستیابی به غلظت بهینه، نمونه ها با آب مقطر رقیق و یکنواخت شدند. آزمون با دوره زمانی ۵۰ ثانیه، ضریب شکست ۱/۳۱ و گرانیوی ۰/۸۷۲ (cp) انجام شد.

اندازه گیری زاویه تماس، با دستگاه تصویربرداری Canon G7 و نرم افزار Image J انجام شد. اندازه گیری مقدار تخریب، در محیط بافر (PH=7.4) PBS و محلول آنزیم ۰/۱٪ لیپاز در محلول بافر انجام شد.

بررسی جذب آب، تخریب آب کافتی و آنزیمی، وضعیت زیست تخریب پذیری این بسپارها را نمایان کرد. برای انجام آزمون جذب آب که قابلیت بسپار برای تخریب آب کافتی، تحت شرایط رطوبت و آب در محیط را نشان می دهد، پوسته هر یک از

نمونه ها پس از توزین، در بطری های درب دارنده آب مقطر برای دوره های ۱، ۳ و ۷ روزه و دمای ۳۷ °C قرار داده شدند. هر یک از نمونه ها، پس از مدت دوره معین، از آب خارج و به آرامی با کاغذ صافی خشک و با ترازوی آزمایشگاهی (با دقت میلی گرم ۰/۱) به دقت توزین شدند. تغییرات وزن به دست آمده از جذب آب (بر حسب درصد) با معادله ۱ محاسبه شدند.

$$(1) \quad \text{درصد جذب آب} = [(m_{fin} - m_i) / m_i] \times 100$$

که در آن، m_{fin} وزن نهایی نمونه و m_i وزن اولیه نمونه (وزن خشک) است. این معادله برای محاسبه جرم از دست رفته در آزمون های تخریب آب کافتی و آنزیمی نیز به کار برده می شود. تخریب پذیری آب کافتی نمونه های پلی یورتان، با قراردادن نمونه پوسته^۸ بسپاری در ظرف جداگانه ی درب دارنده بافر فسفات (PH= ۷/۴)، در دمای ثابت ۳۷ °C و دوره مشخص اندازه گیری شد. در این آزمون، محلول نگهداری نمونه ها، در دوره های ۷ روزه، تعویض می شدند. نمونه ها پس از طی دوره معین، از محلول مربوط خارج و پس از چند بار شستشو با آب مقطر، با کاغذ صافی و تحت خلأ خشک می شدند. سپس، هر نمونه به دقت توزین و جرم از دست رفته (بر حسب درصد) برای هر نمونه با معادله ۱ محاسبه شد.

اندازه گیری تخریب آنزیمی نیز، مطابق روش تخریب آب کافتی، با قراردادن هر یک نمونه ها در محلول ۰/۱ درصد وزنی لیپاز در بافر فسفات، انجام شد.

بررسی استحکام چسبندگی، با دستگاه آزمون چسبندگی، بر پوششی از هر نمونه بر سطح سنگ، بر پایه استاندارد ASTM – D4541 انجام شد.

روش تهیه

در این پژوهش، تهیه نمونه های پلی یورتانی، با روش پیش بسپار و طی ۵ مرحله انجام شد. پلی یورتان های پخش شونده در آب

1. Castor oil (CO)
2. Isophorone diisocyanate (IPDI)
3. Hexamethylene diisocyanate (HDI)
4. Triethylamine
سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۹

5. Dimethylolpropionic acid (DMPA)
6. Phosphate buffer solution
7. Dynamic light scattering (DLS)
8. Film

نسبت به ایزوسیانات) تهیه شد. این مرحله از واکنش، در دمای C ° ۸۰ و به مدت ۸۰ دقیقه انجام شد.

در مرحله بعدی، محلولی از دی‌متیل‌پروپیونیک اسید در دی‌متیل‌فرمامید (در حداقل حلال) به مخلوط افزوده و اختلاط در دمای C ° ۷۰ به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. در پایان این مرحله، پیش‌سپاری با حضور گروه کربوکسیل (COOH) در ستون فقرات بسیار و مختوم به گروه‌های ایزوسیانات، تهیه شد. فرآورده این بخش، در مرحله بعدی، با ۱،۴- بوتان‌دی‌آل به‌عنوان زنجیر افزایشنده، واکنش داده و پیش‌سپار دیگری با گروه انتهایی ایزوسیانات انتهایی تهیه شد. این بخش از واکنش در دمای C ° ۶۰ در مدت ۲۰ دقیقه انجام شد.

در مرحله چهارم، دمای واکنش به C ° ۵۰ کاهش داده شد. سپس، به منظور خنثی‌کردن گروه‌های کربوکسیل موجود در زنجیر بسیاری و ایجاد نمک چهارتایی (COO⁻ + NR3⁺)-، باز حجیم تری‌اتیل‌آمین (TEA)، قطره‌قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. این مرحله، در مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. در مرحله پایانی، بسیار به نسبت گرانبه، با هم‌زدن سریع مخلوط و با آب مقطر به نسبت گرم به صورت تعلیق درآمد. این عملیات در حدود ۲۰ دقیقه انجام شد. همه نمونه‌های پلی‌یورتان، در دمای محیط، از پایداری مطلوبی برخوردار بودند. پس از پایان عملیات، ظرف واکنش، برای حذف حباب‌های موجود، به سامانه خلأ متصل شد. سرانجام فرآورده واکنش به آرامی بر صفحات تفلونی ریخته و در دمای C ° ۶۰ به مدت ۱۲ ساعت در آن نگاه‌داری شد. پوسته‌ای از هر یک از نمونه‌ها، برای مطالعات بعدی در دمای محیط، در دسیکاتور نگاه‌داری شدند.

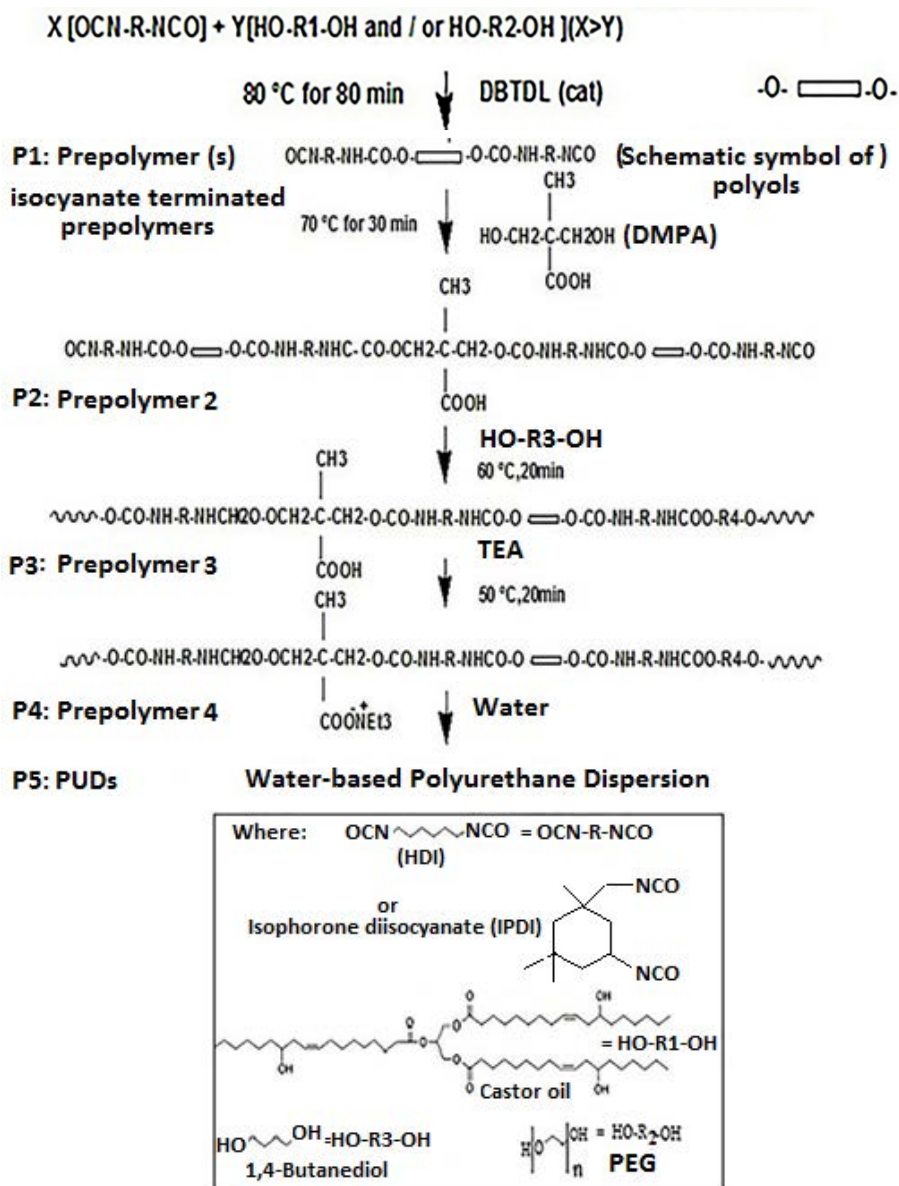
(PUDs)، با دو پایه ایزوسیاناتی آلیفاتیک خطی HDI (هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات) و آلیفاتیک حلقوی IPDI (ایزوفرون دی‌ایزوسیانات) و پلی‌ال‌های متفاوت تهیه شدند. در این مقاله، پلی‌یورتان‌های تهیه شده از هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات با نماد H و پلی‌یورتان‌های تهیه شده از ایزوفرون دی‌ایزوسیانات با نماد I نام‌گذاری شده‌اند. مواد واکنشگر لازم برای هر گروه از بسپارها، مطابق ترکیب اجزاء در جدول ۱ و نیز طرح واکنش در شکل ۱، با هم وارد واکنش شدند.

جدول ۱ ترکیب اجزاء نمونه‌های پلی‌یورتان پخش‌شونده در آب

نمونه	TEA	BDO*	DMPA	IPDI	PEG	CO	HDI
PUD1-H	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	-	-	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵
PUD2-H	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	-	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۲۵
PUD3-H	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	-	۰/۰۰۸	-	۰/۰۲۵
PUD1-I	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵	-	۰/۰۰۸	-
PUD2-I	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	-
PUD3-I	۰/۰۰۴	۰/۰۰۴	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵	۰/۰۰۸	-	-

* 1,4-butane diol

واکنش در یک بالن ته‌گرد چهاردهانه با حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر مجهز به یک هم‌زن تفلونی مکانیکی، دماسنج، مُبرد و تحت گاز نیتروژن انجام شد. ظرف واکنش در یک حمام روغن با دمای قابل کنترل قرارداد شد. همه پلی‌آل‌های شرکت‌کننده در واکنش در دمای ۱۰۰ تا C ° ۱۰۵ و تحت خلأ به مدت ۲ ساعت آب‌گیری شدند. در هر یک از ترکیب اجزاء در جدول یادشده، واکنشگرها با نسبت‌های معین، با هم وارد واکنش شدند. در مرحله نخست از هر واکنش، یک پیش‌سپار از واکنش ایزوسیانات و پلی‌مربوط و در مجاورت کاتالیست دی‌بوتیل‌تین‌دی‌لورات (۰/۰۱ درصد وزنی



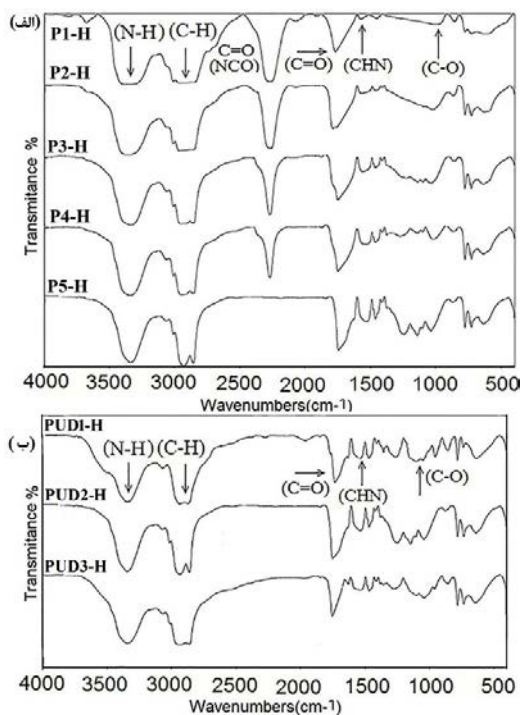
شکل ۱ طرحواره واکنش تهیه نمونه های پلی یورتان پخش شونده در آب

نتیجه ها و بحث

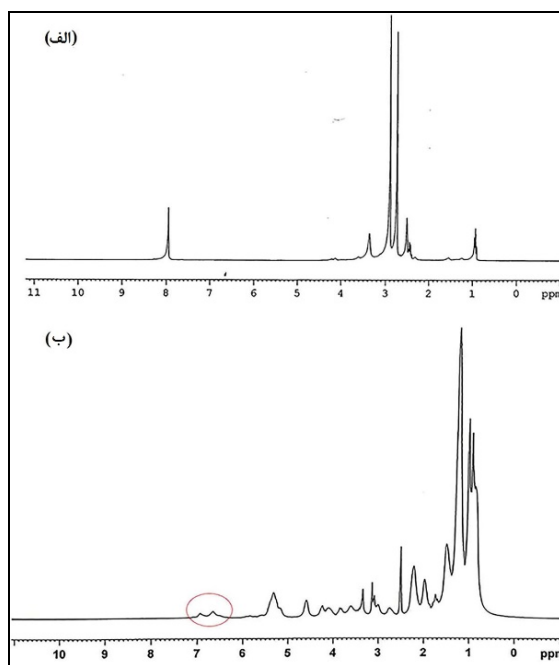
1H NMR مربوط به پیش بسپارهای مرحله نخست از تهیه نمونه به دست آمده از واکنش روغن کرچک با ایزوسیانات مربوطه، مطابق با ردیف های ۱ و ۴ جدول ۱ برای هر دو مجموعه H و I در شکل های ۲-الف و ب، نمایش داده شده است.

شناسایی نمونه های پلی یورتان تهیه شده در این پژوهش، با طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه و طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته هیدروژن (1H NMR) انجام شد. طیف

شوند، نوارهای ضعیفی هستند که در ناحیه ۶/۷ و ۶/۹۵ ppm ظاهر شده‌اند. این نوارها که در طیف مربوط نیز مشخص شده‌اند، به ترتیب به گروه‌های (N-H) یورتان نوع دوم و اول در پیش‌سپار تشکیل شده، مربوط می‌شوند. در این پژوهش، بررسی طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، از دو دید صورت پذیرفت. از یک سو، تغییرات گروه‌های عاملی در هر یک از مراحل تشکیل نمونه پلی‌یورتان، مورد پایش قرار گرفتند. از سوی دیگر، گروه‌های عاملی فراورده‌های نهایی، در هر یک از مجموعه‌های H و I بررسی شدند. این تغییرات، شامل نوارهای مربوط به گروه عاملی ایزوسیانات اضافی پیش‌سپارها بود که ضمن واکنش به تدریج ناپدید می‌شد و نیز شامل نوارهای گروه‌های جدیدی بود که ضمن واکنش ایجاد می‌شدند.



شکل ۳ طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه، (الف) مراحل تشکیل نمونه PUDI-H (مجموعه H) و (ب) نمونه‌های پلی‌یورتان پخش‌شونده در آب (مجموعه H)



شکل ۲ طیف‌های $^1\text{H NMR}$ پیش‌سپار مرحله اول از واکنش روغن کرچک (الف) با HDI (مجموعه H) و (ب) با IPDI (مجموعه I)

در شکل ۲-الف، پیک موجود در ناحیه (۰/۹۸ - ۰/۹۲ ppm) به گروه متیل روغن کرچک مربوط می‌شود. گروه‌های متیلن پیوندشده به کربن گروه استری (-CH₂COO-) در ناحیه ۲/۴ ظاهر شده‌اند. گروه‌های متیلن پیوندشده به اتم نیتروژن یورتان در ناحیه ۲/۸ ppm مشاهده شدند. نوار موجود در ناحیه ۳/۳۶ ppm می‌تواند به گروه‌های -CH₂ پیوندشده به اتم اکسیژن گروه یورتان نسبت داده شود. سرانجام پروتون گروه یورتان (-N-) (H-CO-OR) که شاید مهم‌ترین سیگنال در این طیف محسوب می‌شود، در ناحیه ۷/۹ ppm ظاهر شده است. در شکل ۲-ب، به دلیل حلالیت کم پیش‌سپار به دست آمده از ایزوفرون دی‌ایزوسیانات و روغن کرچک، طیف به دست آمده، از روشنی کافی برخوردار نیست. از طرفی، به علت شباهت زیاد هیدروژن‌های موجود در روغن کرچک و ایزوفرون دی‌ایزوسیانات، اختصاص دقیق نوارها به پروتون خاص، میسر نیست. مهم‌ترین نوارهای این طیف که می‌تواند به درستی معین

در ترکیب فرآورده نهایی پخش شده در آب، اثری از گروه ایزوسیانات دیده نمی شود.

در طیف های فروسرخ تبدیل فوریه که مربوط به فرآورده نهایی است (شکل ۳-ب)، گروه های عاملی مهمی که در بخش پیشین مورد بحث و بررسی قرار گرفتند، با مختصر تغییراتی، در همه فرآورده های نهایی مشاهده می شود. به عنوان نتیجه می توان اظهار داشت که حضور نوارهای مربوط به گروه های C=O و C-O، و نوار ترکیبی مربوط به گروه های N-H و OH- و عدم حضور نوار مربوط به ایزوسیانات در بسپار نهایی که در ساختار پیش بسپارهای مربوط به مراحل پیشین وجود داشت، می تواند شواهدی برتایید ساختار پلی یورتان مربوط بشمار آیند. همچنین، قابل ذکر است که به دلیل شباهت کلی در مواد اولیه و گروه های عاملی، شکل کلی طیف فروسرخ تبدیل فوریه در مراحل فرایند به هم نزدیک است و نوارهای گروه های یاد شده با اندک تغییراتی ظهور یافته اند. قابل ذکر است که این یافته ها، با نتایج به دست آمده از طیف سنجی تشدید رزنانس مغناطیسی هسته هیدروژن (¹HNMR) مربوط به این پیش بسپار، همخوانی دارند.

در طیف های شکل ۴ الف، و پیش بسپار مربوط به مرحله P1-I، نوار پهن موجود در ناحیه 3337 cm^{-1} ، مربوط به فرکانس کششی N-H و نوارهای موجود در 1712 ، 1026 و 1512 به ترتیب به گروه های کربونیل (C=O)، (C-O) و (خمشی CHN) اختصاص داده می شوند.

نوار موجود در 2924 cm^{-1} نیز، به فرکانس کششی (CH₃- و CH₂-) نسبت داده می شود. در این طیف مهم ترین نوار، نوار موجود در ناحیه 2256 cm^{-1} است که به گروه ایزوسیانات تخصیص می یابد. در این شکل نیز، این نوار همچنان از مرحله P2-I تا P4-I به ترتیب در 2261 ، 2261 و 2264 cm^{-1} پدیدار شده است. در مرحله پایانی نیز گروه ایزوسیانات اضافی با آب واکنش می دهد و از بین می رود.

طیف سایر فرآورده های نهایی این مجموعه که در شکل ۴-ب آورده شده است، نیز دربردارنده نوارهای مربوط به گروه های

طیف فروسرخ تبدیل فوریه مراحل تهیه نمونه پلی یورتان نهایی PUD1-H و پیش بسپارهای مربوط به آن و همچنین، طیف فرآورده نهایی سایر نمونه های پلی یورتان پخش شده در آب، مربوط به مجموعه H (ردیف های ۱ تا ۳ در جدول ۱) در شکل ۳-الف و ب، نمایش داده شده است. به همین ترتیب، برای مجموعه I نیز، طیف فروسرخ تبدیل فوریه، برای مراحل تشکیل نمونه PUD1-I و سایر فرآورده های نهایی این مجموعه در شکل ۴-الف و ب، نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۳-الف، دیده می شود، در مرحله نخست (P1-H) و پیش بسپار مربوط، نوار قوی و پهن در 3357 cm^{-1} ، به فرکانس کششی پیوند N-H نسبت داده می شود. نوار ناحیه 2967 cm^{-1} و نوار قوی در 1768 cm^{-1} به ترتیب به فرکانس کششی CH₂- و CH₃- گروه کربونیل (C=O) مربوط می شوند. این در حالی است که نوارهای مربوط به گروه های (C=O) (-) و (OH-) در روغن کرچک، به ترتیب در 1744 و 3405 cm^{-1} ظاهر شدند. نوارهای 1573 cm^{-1} و 1028 به ترتیب به گروه های CHN- (خمشی) و C-O- (کششی) نسبت داده می شوند. یکی از مهم ترین نوارهای این طیف، نوار موجود در اطراف ناحیه 2260 cm^{-1} است که به گروه ایزوسیانات (NCO-) مربوط می شود. حضور این نوار در مراحل P1-H تا P4-H، نشانه حضور گروه ایزوسیانات اضافی در هر یک از پیش بسپارهای مربوط و در نتیجه حضور گروه عاملی فعال برای ادامه واکنش بعدی است. گروه های ایزوسیانات در مراحل دوم تا چهارم، به ترتیب در 2261 ، 2271 و 2271 cm^{-1} مشاهده می شوند. در نمونه پلی یورتان نهایی (پخش شده در آب)، نوارهای گروه NH- مربوط به گروه یورتان و گروه OH- همپوشانی دارند و نوار به دست آمده در 3339 cm^{-1} ظاهر شده است. در مرحله پایانی، آب با گروه ایزوسیانات اضافی، وارد واکنش می شود و یک ساختار آمین دار تشکیل می دهد که در نهایت CO₂ آزاد می کند. این واکنش در حضور آب اضافی، منجر به از بین رفتن ایزوسیانات اضافی می شود. همان طور که در شکل دیده می شود،

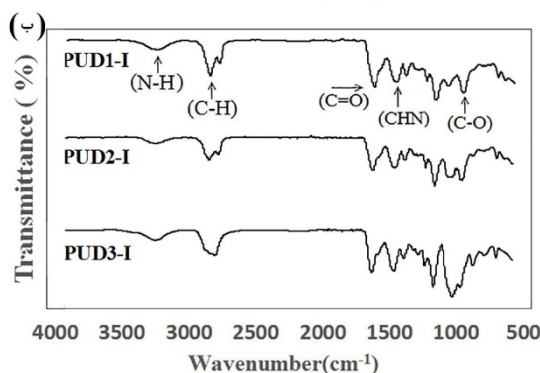
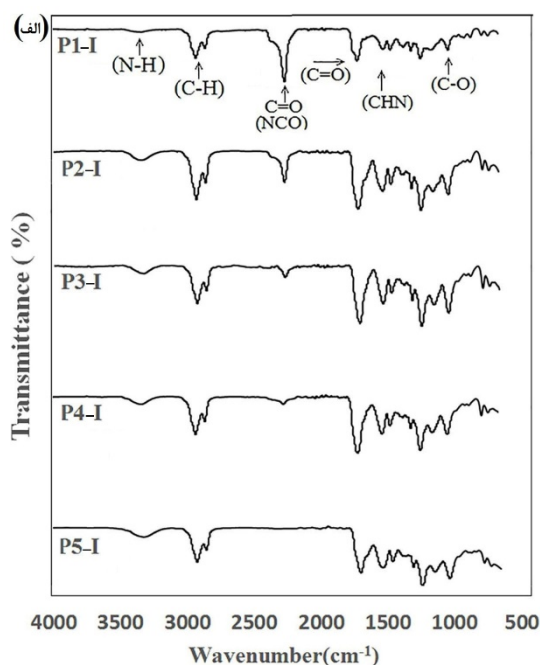
اندازه ذرات نمونه‌های پلی‌یورتان‌ها پخش‌شونده از هر دو مجموعه H و I که با روش پراکنش نور دینامیکی (DLS) اندازه‌گیری شده‌اند، در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲ اندازه ذرات پخش‌شونده نمونه‌های پلی‌یورتان

اندازه ذره (nm)	نمونه
۱۲۲	PUD1-H
۱۲۸	PUD2-H
۱۳۴	PUD3-H
۱۲۸	PUD1-I
۹۷	PUD2-I
۱۳۱	PUD3-I

این نتایج نشان می‌دهد که اندازه ذرات پخش‌شونده همه نمونه‌ها، به اندازه کافی کوچک و به همین دلیل نیز از پایداری بسیار خوبی برخوردار هستند. اندازه ذرات تاثیر زیادی بر پایداری پلی‌یورتان‌های پخش‌شونده در آب دارد، به طوری که نمونه‌های با اجزاء بزرگ به طور معمول ناپایدارند و پس از مدتی رسوب می‌کنند [۲۲ و ۲۳]. نتایج جذب آب نمونه‌های پلی‌یورتان طی یک دوره زمانی معین در جدول ۳ آورده شده است. جذب آب نسبی نمونه‌ها برپایه معادله ۱ محاسبه شده است. از آنجایی که سازوکار مهم برای تخریب نمونه‌های پلی‌یورتان، از طریق آب‌کافت گروه‌های یورتان و استری انجام می‌شود، از این نظر، اندازه‌گیری مقدار جذب آب و ویژگی آب‌دوستی نمونه‌های پلی‌یورتان بسیار حائز اهمیت است [۲۵]. مقادیر زاویه تماس در جدول، نشان می‌دهند که در نمونه‌های موردسنجش، با افزایش سهم پلی‌اتیلن گلایکول، اندازه زاویه تماس کوچکتر و در نتیجه مقدار آب‌دوستی بسیار به دست آمده افزایش می‌یابد. زاویه تماس از عواملی است که مقدار آب‌دوستی یا آب‌گریزی یک غشاء را نشان می‌دهد. هر چقدر مقدار این عامل، کوچکتر باشد، مقدار آب‌دوستی غشاء موردنظر بیشتر خواهد بود. همچنین، داده‌ها نشان می‌دهند که با افزایش سهم روغن کرچک، مقادیر زاویه تماس بیشتر می‌شوند و مقدار جذب

عاملی است که در بسیار مرحله نخست این مجموعه، مورد بحث قرار گرفتند. این نوارها نیز، با اندک تفاوتی در شکل و فرکانس در طیف فراورده نهایی دیده می‌شوند.



شکل ۴ طیف فرسرخ تبدیل فوریه (الف) مراحل تشکیل نمونه PUD1-I (مجموعه I) و (ب) نمونه‌های پلی‌یورتان پخش‌شونده در آب (مجموعه I)

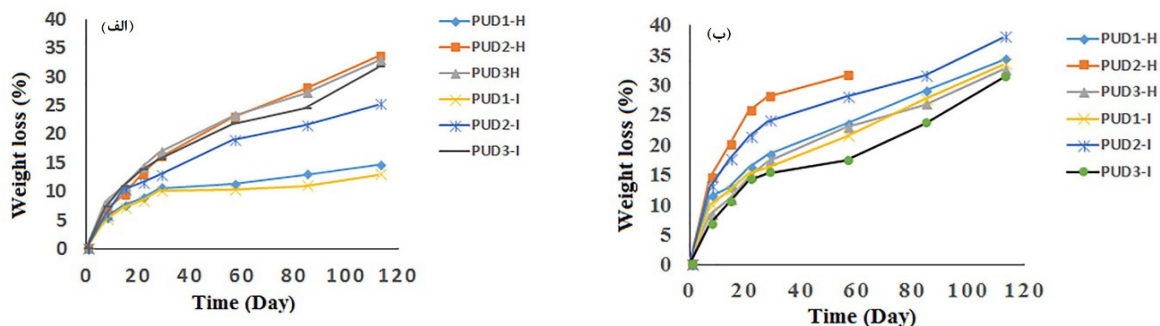
آب بسیار کاهش می یابد. این روند به دلیل شبکه پیوندهای عرضی هم شکل پلی یورتان ها با پایه روغن کرچک و همچنین، ماهیت زنجیرهای بلند آلیفاتیک این ترکیب است [۲۶ و ۲۷].

جدول ۳ مقادیر جذب آب و زاویه تماس نمونه های پلی یورتان پخش شونده در آب

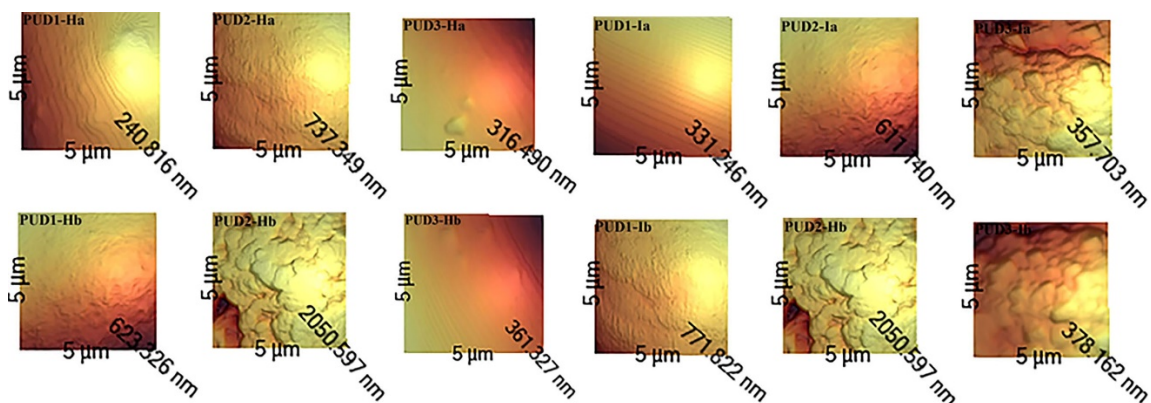
نمونه	روز اول	روز سوم	روز هفتم	زاویه تماس (آب)
PUD1-H	۲,۳	۲,۵	۲,۷	۸۲,۹
PUD2-H	۳,۶	۳,۴	۳,۸	۷۸,۸
PUD3-H	۳,۶	۳,۹	۴,۳	۷۲,۵
PUD1-I	۲,۱	۲,۳	۲,۵	۸۳,۱
PUD2-I	۳,۵	۳,۶	۳,۷	۷۹,۱
PUD3-I	۳,۸	۳,۹	۴,۱	۷۳,۳

وضعیت تخریب پذیری نمونه های پلی یورتان، در محیط بافر فسفات و همچنین، محلول ۰/۱ درصد لیپاز در بافر فسفات در شکل ۵، به صورت درصد جرم از دست رفته برحسب زمان، نشان داده شده است. نمودارهای شکل ۵-الف، نشان می دهند که بیشترین مقدار تخریب در نمونه هایی اتفاق افتاده است که در بردارنده پلی اتیلن گلیکول هستند و نمونه های PUDI-H و PUD1-I که در ساختار خود فقط روغن کرچک به عنوان پلی آل دارند، کمترین مقدار تخریب را از خود نشان دادند. این وضعیت تخریب پذیری، با داده های جذب آب و زاویه تماس این نمونه ها به طور کامل همخوانی دارد. همچنین، نمودارها نشان می دهند که نمونه های مجموعه H، نسبت به نمونه های مجموعه I، از تخریب پذیری بیشتری برخوردار هستند. پلی اتیلن گلیکول به دلیل ماهیت آب دوستی خود، موجب افزایش تعداد مولکول آب در مجاور گروه های استری و یورتانی آماده آب کافت می شود. همچنین، با فراهم کردن فضای خالی بیشتر، دسترسی ساده تر مولکول های آب را به این گروه ها ممکن می سازند که خود موجبات تخریب پذیری توده بسیاری را فراهم می کند. از سوی دیگر، این فضاهای خالی ایجاد شده، امکان مهاجرت اجزاء

تخریب شده را نیز بهبود می بخشد [۲۸ و ۲۹]. نمودارهای شکل ۵-ب، نشان می دهد که نمونه های PUD2-H و PUD2-I، بیشترین مقدار تخریب پذیری در محیط آنزیمی را از خود نشان داده اند. این نمونه ها در ساختار خود روغن کرچک و پلی اتیلن گلیکول دارند. از سوی دیگر، نمونه های PUD1-H و PUD1-I که در محلول بافر فسفات کمترین مقدار تخریب پذیری را داشتند، در محیط آنزیمی دچار تخریب بیشتری شده اند. این تغییرات ناشی از عملکرد آنزیم لیپاز است. این آنزیم به طور ویژه ای، آب کافت گروه های استری در تری گلیسریدها را سرعت می بخشد و بر گروه های پایدار اتری موجود در زنجیر هیدروکربنی تاثیری ندارد. از این رو، مشاهده می شود که تخریب پذیری نمونه های PUD3-H و PUD3-I که فقط پلی آل پلی اتیلن گلیکول دارند، در محیط آنزیم لیپاز، کمینه تخریب پذیری را نشان می دهند. این در حالی است که این نمونه ها، در محیط بافری از تخریب پذیری بالاتری برخوردار بودند. همچنین، نمودارها نشان می دهند که نمونه های مجموعه H، نسبت به نمونه های مجموعه I، در شرایط یکسان، از تخریب پذیری بیشتری برخوردارند، به طوری که نمونه PUD2-H پس از دو ماه کامل دچار فروپاشی شد. این موضوع نشانگر این است که پایه ایزوسیانات (جزء سخت)، در تخریب پذیری پلی یورتان ها بسیار موثر است. سطح نمونه های پلی یورتان پیش و پس از نگره داری در محیط آنزیم لیپاز با میکروسکوپ نیروی اتمی بررسی شد. تصاویر به دست آمده از این اندازه گیری ها در شکل ۶ جمع آوری شده است. همچنین، داده های زبری سطح، به صورت عامل های R_a ، RMS و R_z پیش و پس از نگره داری در محیط آنزیمی در جدول ۴ آورده شده اند.



شکل ۵ وضعیت تخریب نمونه‌های پلی‌یورتان پخش‌شونده در آب بر حسب زمان، در (الف) بافر فسفات و (ب) در محیط آنزیم لیپاز



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح نمونه‌های پلی‌یورتان، (a) پیش و (b) پس از نگهداری در محیط آنزیم لیپاز به مدت ۲ ماه

جدول ۴ زبری سطح نمونه‌های پلی‌یورتان به صورت عامل‌های R_a , RMS و R_z (گروه a) و پس از نگهداری در محیط آنزیمی (گروه b)

گروه b			گروه a			نمونه
R_a (nm)	RMS (nm)	R_z (nm)	R_a (nm)	RMS (nm)	R_z (nm)	
۱۲۰٫۷	۱۴۱٫۲	۶۲۳	۴۲٫۶	۵۱٫۸	۲۴۰	PUD1-H
۲۲۶٫۲	۳۲۷٫۸	۲۰۵۰	۹۳٫۲	۱۱۸	۷۳۷	PUD2-H
۶۱٫۲	۷۴٫۰	۳۶۱	۵۴٫۸	۶۶٫۰	۳۱۶	PUD3-H
۹۱٫۶	۱۱۷٫۶	۷۷۱	۶۰٫۷	۷۱٫۴	۳۳۱	PUD1-I
۲۰۳٫۵	۲۹۳٫۸	۲۰۱۶	۱۱۹٫۹	۱۴۰٫۳	۶۱۱	PUD2-I
۵۷٫۵	۶۵٫۰	۳۷۸	۵۴٫۷	۶۷٫۱	۳۵۷	PUD3-I

دقت در داده‌های جدول ۴ و تصاویر مربوط به زبری سطح نمونه‌ها، نشان می‌دهد که بیشینه تغییرات و تخریب در سطح، به نمونه‌های PUD2-H و PUD2-I مربوط می‌شود. همان‌طور که پیشتر نیز بحث شد، این نمونه‌ها، در ساختار بسیاری خود، دارای گروه‌های آماده آب‌کافت و تخریب هستند و همچنین، از ویژگی آب‌دوستی بالا سود می‌برند. این در حالی است که نمونه‌هایی با پلی‌اتیلن گلاکول تنها، حداقل تغییرات زبری را نشان دادند. وضعیت تخریب سطح نمونه‌های موردسنجش، برپایه تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی و نیز داده‌های جدول ۴، به‌طور کامل داده‌های جذب آب، زاویه تماس و آزمون‌های تخریب پذیری در محیط بافری و آنزیمی همخوانی دارد.

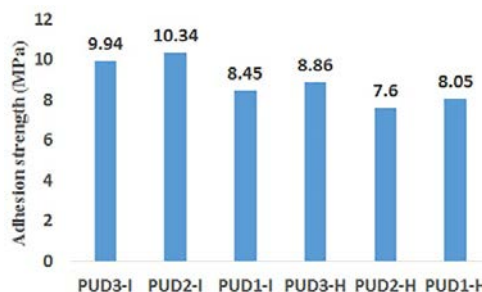
و نوع پلی‌ال‌های متفاوت در ساختار این نمونه‌ها مورد آزمایش و پایش قرار گرفت. یکی از ویژگی‌های برجسته‌ی این پژوهش، به‌کارگیری پلی‌ال طبیعی روغن کرچک بود که به‌دلیل ماهیت ساختاری خود و حضور گروه‌های استری آماده تخریب آب‌کافتی، شرایط بهینه‌ای را برای تخریب توده بسیاری به همراه داشت. از سوی دیگر، با پلی‌اتیلن گلاکول با ویژگی آب‌دوستی بالا، شرایطی برای جذب آب لازم برای تخریب آب‌کافتی گروه‌های آماده تخریب موجود در زنجیر پلی‌یورتان، فراهم شد. با انجام آزمون‌های ویژه و شواهد کافی، مقدار زیست‌تخریب‌پذیری این ترکیبات، در محیط بافری و همچنین، محیط آنزیم لیپاز، موردسنجش قرارگرفت. در پایان این پژوهش، این نتیجه به‌دست آمد که با قراردادن گروه‌های قابل تخریب و تنظیم ویژگی آب‌دوستی بسیار و به‌کارگیری ترکیبات با ساختار مولکولی مناسب و نیز کنترل عامل‌های موثر در فرایند، می‌توان به فرآورده‌هایی از جنس پلی‌یورتان، با ویژگی‌های فیزیکومکانیکی و تخریب‌پذیری ایده‌آل دست یافت که نیز دوستدار طبیعت نیز باشند.

سپاسگزاری

در پایان، این گروه پژوهشی از حمایت‌های همه جانبه دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، صمیمانه قدردانی می‌کند.

- [1] Subiao, Z.; Hongtao, L.V.; Han, Z.; Bing, W.; Yingmei, X.; J. Appl. Polym. Sci. 101, 597-602, 2006.
- [2] Dang, X.; Yuan, H.C.; Shan, Z.; J. Clean. Prod. 188, 416-424, 2018.
- [3] Thangavel, G.; Mohanty, S.; Nayak, S.K.; J. Mater. Sci. 49, 8016-8030, 2014.
- [4] Si, H.; Liu, H. Shang, S.; Song, J.; Liao, S.; Wang, D.; Song, Z.; Prog. Org. Coat. 90, 309-316, 2016.

اندازه‌گیری استحکام چسبندگی نمونه‌های پلی‌یورتان با روش استاندارد ASTM-D4541 انجام شد. نتایج اندازه‌گیری‌ها در شکل ۷ آورده شده است.



شکل ۷ مقادیر استحکام چسبندگی نمونه‌های پلی‌یورتان پخش‌شونده در آب

نمودارهای موجود نشان می‌دهند که نمونه‌های مجموعه I (با پایه ایزوفرون دی‌ایزوسیانات)، از نمونه‌های به‌دست آمده از مجموعه H (با پایه هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات) از استحکام چسبندگی بالاتری برخوردار بودند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نسل جدیدی از پلی‌یورتان‌های پایه آبی زیست‌تخریب‌پذیر و پخش‌شونده در آب، تهیه شدند. این فرآورده‌ها با دو پایه ایزوسیاناتی آلیفاتیک خطی و آلیفاتیک حلقوی در دو مجموعه H و I تهیه شدند. همچنین، تأثیرات مقدار

مراجع

- [5] Liu, N.; Zhao, Y.; Kang, M.; Wang, J.; Wang, X.; Feng, Y.; Yin, N.; Li, Q.; Prog. Org. Coat. 82, 46-56, 2015.
- [6] Fan, W.; Du, W.; Li, Z.; Dan, N.; Huang, J.; Prog. Org. Coat. 86, 125-133, 2015.
- [7] Seyed Mohaghegh, S.M.; Barikani, M.; Entezami, A.A.; Iran. Polym. J. 14, 163-168, 2005.
- [8] Liu, H.L.; Dai, S.A. ; Fu, K.Y.; Hsu, S.H. ; Int. J. Nanomed. 5, 1017-1028, 2010.

- [9] Noreen, A.; Zia, K.M.; Zuber, M.; Tabasum, S.; Prog. Org. Coat. 91, 25-32, 2016.
- [10] Liu, K.; Miao, S.; Su, Z.; Sun, L.; Ma, G.; Zhang, S.; Eur. J. Lipid. Sci. Technol. 118, 1512-1520, 2016.
- [11] Hormaiztegui, M.E.V.; Aranguren, M.I.; Mucci, V.L.; Eur. Polym. J. 102, 151-160, 2018.
- [12] Howarth, G.A.; J. Surf. Coat. Intl. B: Coatings Trans. 86, 111-118, 2003.
- [13] Negim, S.M.; Bahruddin, S.; Mahyuddin, R.; Idiris, M.S.; J. Appl. Polym. Sci. 121, 8-13, 2011.
- [14] Chien-Yu, L., Wen-Yen, C., Trong, M.D.; J. Polym. Sci, part A. polym. Chem. 43, 4870-4881, 2005.
- [15] Ajaya, K.N.; Douglas, A.W.; Samy, A.M.; Joshua, U.O.; J. Appl. Polym. Sci. 98, 2514-2520, 2005.
- [16] Ajaya, K.N.; Douglas A.W.; Polymer 47(6), 1805-1811, 2006.
- [17] Jong, Y.J.; Young, K.J.; In, W.C.; Jung, H.K.; Coll.Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects 196(2-3), 135-143, 2002.
- [18] Yu, L. (Ed.), "Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources", John Wiley & Sons, Hoboken NJ, 2009.
- [19] Lu, Y.; Larock, R.C.; Chem. Sus. Chem. 2(2), 136-47, 2009.
- [20] Halim, H.; "Handbook of Polymer Degradation", CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [21] Satyabrat, G.; Niranjana, K.; ACS. Sustainable. Chem. Eng. 2(12), 2730-2738, 2014.
- [22] Lee, J.Y.; Shim, M.J.; Kim, S.W.; J. Appl. Polym. Sci. 86, 3461-3465, 2002.
- [23] Saalah, S., Abdullah, L.C.; Aung, M.M.; Salleh, M.Z., Radiah, D.; Ind. Crops. Prod. 64, 194-200, 2015.
- [24] Liang, H.; Feng, Y.; Lu, J.; Liu, L.X.; Yang, Z.; Luo, Y.; Ind. Crops. Prod. 122, 448-455, 2018.
- [25] Subrata, M.; Darren, M.; Polym. Degrad. Stab. 97, 1553-1561, 2012.
- [26] Konstanze, S.; Katharina, E.; Patrick, S.; Andreas, R.; J. Polym. Chem. 56, 2214-2224, 2018.
- [27] Haiyan, L.; Yechang, F.; Jingyi, L.; Lingxiao, L.; Ind. Crops. Prod. 122, 448-455, 2018.
- [28] Stefan, O.; Polym. Degrad. Stab. 95, 2396-2404, 2010.
- [29] Petrovic, Z.S.; Xu, Y.; Milic', J; Glenn, G.; J. Polym. Environ. 18, 94 -97, 2010.

تهیه و بررسی یک روان کننده زیستی بهبود یافته بر پایه روغن کنجد

فریبا رنگ ریز^۱، سعید خدادوست^{۲*}، محسن امامی^۳ و فاطمه زراعت پیشه^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، بهبهان

۲. استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، بهبهان

۳. استادیار مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، بهبهان

۴. استادیار شیمی آلی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، بهبهان

دریافت: دی ۹۸ بازنگری: تیر ۹۹ پذیرش: مرداد ۹۹

چکیده: با توجه به آسیب‌های زیست‌محیطی ناشی از روان‌کننده‌های نفتی، جایگزین کردن آن‌ها با روغن‌های دوستدار طبیعت مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، تهیه روان‌کننده زیستی از روغن گیاهی کنجد با اصلاح شیمیایی با واکنش تبادل استری و افزودن مواد پاداکسنده مناسب به آن است. با ایجاد گروه استری، فرآورده‌هایی با ویژگی روان‌کنندگی خوب، شاخص گرانروی بالا، نقطه اشتعال بالا، نقطه ریزش پایین، و داشتن ویژگی‌های سازگار با محیط‌زیست از جمله تخریب‌پذیری بالا و سمیت کم به دست آمد. در مرحله نخست، با کاتالیست استیل کلرید، مولکول‌های تری‌گلیسیرید روغن در واکنش با متانول در دمای ۱۰۰ °C در یک سامانه بازروانی متانول کافت شد و در مرحله بعدی، با آنزیم لیپاز، متیل‌استر به دست آمده بر تری‌متیلول پروپان (TMP) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ °C، نشانده شد. در مرحله دوم، عامل‌های متفاوت (نسبت مولی الکل به روغن، دما، غلظت آنزیم) در طول فرایند استری شدن بررسی و بهترین شرایط برای متیل‌استر کنجد با تری‌متیلول پروپان به دست آمد. همچنین، آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) و گرانروی نمونه تهیه شده بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: روان‌کننده، روغن کنجد، واکنش تبادل استری، تری‌متیلول پروپان.

مقدمه

پایدار تعریف کرد. روان‌کننده‌های زیستی حتماً از روغن‌های گیاهی به دست نمی‌آیند، اما به‌طور معمول از این روغن‌ها مشتق می‌شوند. افزون‌براین، آن‌ها را می‌توان به‌عنوان منابع تجدیدپذیر طبقه‌بندی کرد. همچنین، روان‌کننده‌های زیستی ممکن است استرهای تهیه‌ای باشند که از منابع طبیعی متفاوت مانند چربی‌های جامد مشتق شده‌اند. تا به امروز، بسیاری از روغن‌های خوراکی (آفتاب‌گردان، کلزا، سویا، هسته نخل، نارگیل، کانولا، زیتون) و غیرخوراکی (زیتروفا، کارانجا، کرچک) برای تولید روان‌کننده‌های

امروزه، نفت خام مبتنی بر سوخت‌های فسیلی به‌عنوان ماده خام برای تولید انواع سوخت و روان‌کننده‌ها استفاده می‌شود. با این حال، علاقه جدیدی به روان‌کننده‌های زیستی وجود دارد. تهیه روان‌کننده‌های زیستی به‌عنوان جایگزینی برای روغن‌های نفتی با کاربردهای متفاوت به‌ویژه در صنایع ماشین‌کاری و خودرو اهمیت زیادی پیدا کرده است. روان‌کننده‌های زیستی را می‌توان به‌عنوان فرآورده‌هایی با سمیت کم، تجزیه‌پذیری بالا و همچنین، تولید

زیستی استفاده شده‌اند [۱ تا ۵].

گلیسرول به دست می‌آید. گلیسرول که یک فراورده جانبی است، با استخراج آب حذف می‌شود. اگر الکل متیل استفاده شود، فراورده نهایی یک متیل استر و اگر الکل اتیل استفاده شود، فراورده نهایی اتیل استر است. واکنش تبادل استری، فرایند مبادله گروه "R" یک استر با گروه "R" یک الکل است. همچنین، می‌توان با افزودن اسید یا کاتالیست‌های پایه، واکنش را تسریع کرد [۸]. شکل ۱ واکنش تولید متیل استر از تری‌گلیسرید را نشان می‌دهد.

پیوندهای دوگانه و گروه β -CH اجزاء الکلی در تری‌گلیسریدها، منجر به اکسایش و بی‌ثباتی گرمایی می‌شوند. حضور اتم هیدروژن در موقعیت بتا نسبت به گروه هیدروکسیل در مولکول گلیسرول می‌تواند با واکنش تبادل استری حل شود. در این فرایند، گلیسرول با یک الکل چند عاملی که اتم هیدروژن بتا ندارد یعنی نتوپنتیل گلیکول (NPG^3)، تری‌متیل‌پروپان (TMP^4)، پنتاریتول (PE^5) جایگزین می‌شود [۴ و ۵]. کیفیت و ویژگی فیزیکی روغن‌های گیاهی به شدت متأثر از پیوندهای دوگانه و ایزومری سیس و ترانس است [۱ و ۴]. محدودیت‌های روغن‌های گیاهی از قبیل مقاومت اکسایشی و گرمایی ضعیف و رفتار نامطلوب در دمای پایین را می‌توان با مواد افزودنی نیز بهبود بخشید. این افزودنی‌ها می‌توانند حداکثر تا ۵٪ وزنی روغن‌ها را تشکیل دهند. حضور افزودنی‌ها موجب بهبود ویژگی روان کاری روان‌کننده‌های زیستی در مهار خوردگی، کاهش اصطکاک و تقویت ویژگی‌های پوششی بر سطوح می‌شود. به طور کلی استرها به همراه افزودنی‌های زیست تخریب پذیر در مقایسه با روغن‌های خالص، ویژگی ضدسایشی بهتری دارند. یکی از انواع افزودنی‌ها پاداکسنده‌ها هستند. آنتی اکسیدان‌ها مکمل‌هایی هستند که با کاهش دادن تخریب اکسایشی، برای تأخیر یا جلوگیری از فرایند اکسایش روان‌کننده‌ها استفاده می‌شوند. این مواد افزودنی در فرایند اتواکسایش از راه‌های متفاوت، با توجه به ساختار و سازوکار روان‌کننده‌ها، مداخله می‌کنند. پاداکسنده‌های بوتیل‌هیدروکسی‌تولوئن (BHT^6) و دی‌آکیل‌دی‌تیوفسفات روی (ZDDP^7) از جمله

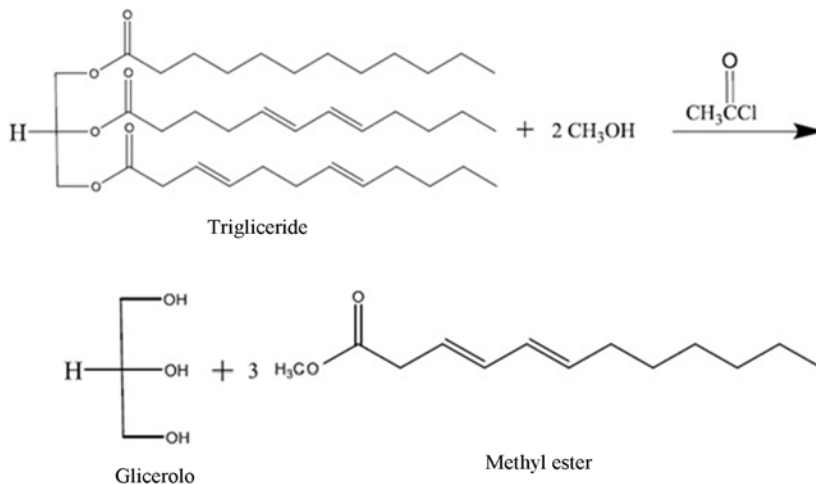
روان‌کننده به ماده‌ای گفته می‌شود که هنگام در تماس قرارگرفتن دو سطح، مقدار نیروی مقاوم در برابر حرکت (یا نیروی اصطکاک) را کاهش می‌دهد و در نتیجه نیروی لازم برای آغاز و ادامه حرکت بین سطوح را کم می‌کند [۶ و ۷]. امروزه روان‌کننده‌های پایه گیاهی محدودی برای به کارگیری در موتور خودرو تولید شده است [۸] ولی به دلیل پایداری اکسایشی ضعیف‌تر و نقطه اشتعال پایین‌تر روغن‌های گیاهی نیاز به برخی اصلاحات در آن‌ها وجود دارد [۹ و ۱۰]. جایگزینی حتی بخش کوچکی از کل مصرف روان‌کننده‌ها با روان‌کننده‌های پایه‌زیستی اثر زیادی بر مسائل زیست‌محیطی و اقتصادی خواهد داشت. با تغییر در ساختار شیمیایی روغن‌های گیاهی می‌توان ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن‌ها را بهبود بخشید. بنابراین، روان‌کننده‌های زیستی با عملکرد فنی بالا، در بسیاری موارد می‌توانند عملکرد بهتری نسبت به روغن‌های معدنی داشته باشند. عدم پایداری اکسایش و دمای ریزش به نسبت بالا از عوامل محدودکننده عملکرد روان‌کننده‌های زیستی به ویژه روغن‌های گیاهی هستند. روش‌های متفاوتی برای بهبود این ویژگی نامطلوب وجود دارد. برای مثال، می‌توان به اصلاح شیمیایی (مانند تشکیل استولید^۱، هیدروژن‌دارشدن گزینشی، اپوکسیدشدن، بازشدن حلقه‌های اضافه‌شده و یا استیلشدن پس از اپوکسیدشدن، استری‌شدن ترانس)، و افزودن مواد افزودنی (شامل پاداکسنده^۲، پاک‌کننده‌ها و پراکننده‌ها، اصلاح‌کننده‌های گرانروی، نانوذرات، مهارکننده‌های خوردگی و ...) اشاره کرد. از میان این روش‌ها، اصلاح شیمیایی می‌تواند با بهبود ویژگی فیزیکی و افزایش پایداری اکسایشی روغن‌های گیاهی در بازه دمایی گسترده، ویژگی‌های روغن‌های گیاهی را مطلوب‌تر کند. یکی از روش‌های اصلاح شیمیایی واکنش تبادل استری است. واکنش تبادل استری در واقع تبدیل یک استر به استر دیگر از راه واکنش آلکوکسی است و سبب بهبود پایداری اکسایشی و بهبود ویژگی‌های دمایی پایین روغن گیاهی می‌شود. در این فرایند، از هر مولکول تری‌گلیسرید، سه مولکول مونواستر و یک مولکول

1. Estolide
2. Antioxidant
3. Neopentyl glycol
4. Trimethylolpropane

5. Pentaerythritol
6. Butylatedhydroxytoluene
7. Zinc dialkyldithiophosphates

ایجاد مقاومت سایشی نیز دارد. سازوکارهای متفاوتی برای این ترکیب پیشنهاد شده است مانند الف) فعالیت اکسایشی از راه واکنش با هیدروپروکسیدها یا رادیکال‌های پروکسی، ب) فعالیت‌های کاتالیزی از راه جذب شیمیایی بر فلزات یا آب‌کافت و ج) تخریب گرمایی ZDDP [۱۲ تا ۱۴]. هدف از ارایه این پژوهش، تهیه یک روان کننده صنعتی بر پایه روغن‌های گیاهی بود. براین پایه، روغن گیاهی کنجد برای تهیه یک روان کننده و برای بهبود ویژگی روان‌کنندگی آن از واکنش تبادل استری استفاده شد. با ایجاد گروه استری، فرآورده‌ای با ویژگی روان‌کنندگی خوب، گرانروی بالا و ویژگی‌های سازگار با محیط زیست مانند تخریب‌پذیری بالا و سمیت کم به دست آمد. در مرحله بعد مواد پاداکسیده متفاوتی به روان کننده افزوده شد.

پاداکسندهایی هستند که به‌طور متداول استفاده می‌شوند. BHT بودری سفید رنگ با وزن ملکولی پایین، و یک نوع پاداکسنده فنلی است (شکل ۲). تنوع ساختاری پاداکسندهای فنلی می‌تواند نقش مهمی در ویژگی فیزیکی آن‌ها ایفا کند و منجر به تفاوت‌های فعالیت پاداکسندگی آن‌ها شود. در ساختار BHT حلقه فنل شامل دو گروه ترشری بوتیل است که به‌عنوان پاداکسندهای اولیه بسیار مؤثر هستند و کاربرد زیادی در مهار واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکالی دارند. جایگزین‌های الکترون‌دهنده از قبیل متیل و ترشری بوتیل بر موقعیت‌های ۲، ۴ و ۶ فعالیت پاداکسندگی فنل را افزایش می‌دهند که ناشی از کاهش پیدا کردن گروه O-H فنلی و تثبیت رادیکال فنوکسیل با اثرات القایی است. افزون‌براین، جایگزینی‌ها در موقعیت ارتو، موجب می‌شود تا واکنش‌های ناخواسته مانند پراکسایش به حداقل برسد [۱۱]. دی‌آلکیل‌دی‌تیوفسفات روی (ZDDP) بیشتر به‌عنوان پاداکسنده استفاده می‌شود ولی کاربردهای دیگری مانند



شکل ۱ واکنش تولید متیل استر از تری‌گلیسرید

هوا و سازگاری خوب با شرایط آب‌وهوایی ایران، به‌عنوان یک پتانسیل مناسب برای تولید روغن به‌عنوان ماده اولیه روان‌کننده به‌کارگرفته شد. روغن کنجد از اسیدهای چرب اشباع و غیراشباع تشکیل شده است. درصد ترکیب اسیدهای چرب روغن کنجد در جدول ۱ آورده شده است [۱۵].

بخش تجربی

انتخاب روغن گیاهی پایه

شناسایی ماده اولیه مناسب برای تولید روان‌کننده زیستی در هر منطقه مهم‌ترین مسأله‌ای است که باید با توجه به شرایط اقلیم و آب‌وهوایی انجام شود. از این رو، گیاه کنجد که یکی از گیاهان بومی ایران است، با توجه به تحمل نسبی به شوری خاک و خشکی

جدول ۱ درصد ترکیب اسیدهای چرب روغن کنجد [۱۵]

نوع اسید چرب	زنجیر کرینی*	کمترین درصد	بیشترین درصد
پالمیتیک اسید	C16:0	۷٫۰٪	۱۲٫۰٪
پالمیتولیک اسید	C16:1	ناچیز	۰٫۵٪
استئاریک اسید	C18:0	۳٫۵٪	۶٫۰٪
اولئیک اسید	C18:1	۳۵٫۰٪	۵۰٫۰٪
لینولئیک اسید	C18:2	۳۵٫۰٪	۵۰٫۰٪
لینولئیک اسید	C18:3	ناچیز	۱٫۰٪
ایکوسنوئیک اسید	C20:1	ناچیز	۱٫۰٪

* عدد نخست پس از "C" نشان دهنده تعداد اتم‌های کربن و عدد دوم بیانگر تعداد پیوند دوگانه است.

برای متوقف کردن واکنش و خنثی کردن کاتالیست به آن افزوده شد. مخلوط درون بالن به چند لوله گریزانه منتقل و سپس، به مدت ۳۰ ثانیه به شدت هم‌زده شد و پس از آن، ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۷۰۰ دور بر دقیقه گریزانه شد. فاز آلی (متیل استر کنجد) با سرنگ از فاز آبی جدا و فاز آبی با دستگاه سوانگاری^۱ مایع با عملکرد بالا (HPLC) تجزیه شد.

واکنش استری شدن متیل استر کنجد با تری‌متیلول پروپان

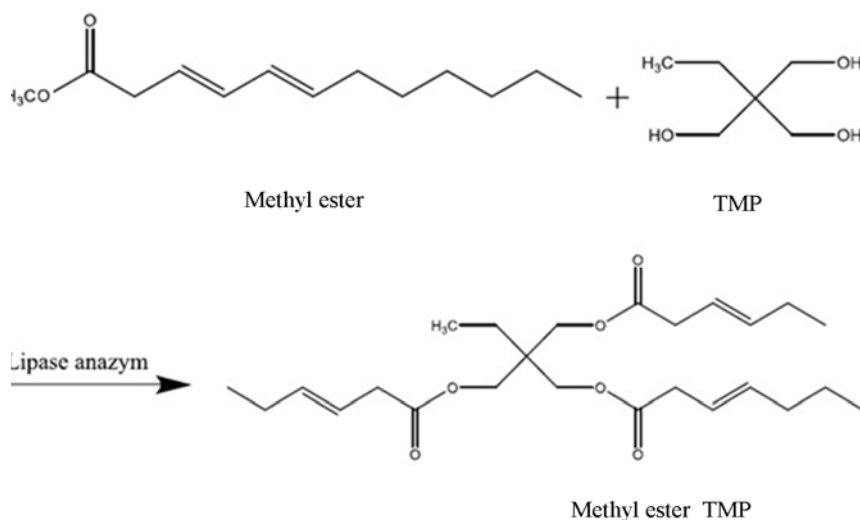
واکنش تبادل استری واکنشی است که در آن مولکول تری-گلیسرید با سه مول متانول واکنش می‌دهد تا گلیسرول و ترکیبات متیل استرهای اسید چرب را ایجاد کند. در این واکنش، متیل استرهای مشتق شده از روغن‌های گیاهی با الکل‌های چندعاملی (پلی‌آل)، فرایند معکوس واکنش ترانس استری شدن است که در آن گلیسرول با یک پلی‌آل تجاری جایگزین می‌شود. مهمترین مزیت استفاده از پلی‌آل به جای گلیسرول این است که عدم وجود اتم هیدروژن، پایداری گرمایی روان‌کننده را در دماهای بالا، از راه جلوگیری از واکنش‌هایی که منجر به تولید اسیدهای چرب آزاد می‌شوند، حفظ می‌کند [۱۶].

در این پژوهش، از تری‌متیلول پروپان (TMP) با ساختار نشان داده شده در شکل ۵ استفاده شد. پس از انجام محاسبات استوکیومتری ۲۶/۲۴ گرم متیل استر کنجد و ۴/۱۴۹ گرم تری‌متیلول پروپان (TMP) (به عبارتی دیگر با نسبت ۱:۳) و همچنین، ۱/۲۲ گرم آنزیم لیباز (به‌عنوان کاتالیست) اندازه‌گیری شدند و به همراه یک آهن‌ربا برای هم‌زدن مداوم به یک بالن حجمی منتقل شدند. بالن در حمام پارافین، بر گرم‌کن-همزن قرارداد شد و پس از قرارداد درپوش، آب‌بندی شد. دمای روغن در ۵۰°C ثابت نگه‌داشته و واکنش به مدت ۲۴ ساعت دنبال شد. سپس، نمونه به چند لوله گریزانه منتقل و به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۶۸۰۰ دور بر دقیقه گریزانه شد. سپس، فرآورده با سرنگ از صفحه‌های حاوی آنزیم جمع‌آوری و جداسازی شد. واکنش تولید استر TMP روغن کنجد در شکل ۲ نشان داده شده است.

روغن دانه کنجد با وجود داشتن حدود ۸۵٪ اسیدهای چرب غیراشباع، مقاوم‌ترین روغن گیاهی به اکسایش است. تاکنون دلیل این برتری ناشناخته باقی مانده است. اما بیشتر پژوهشگران پایداری اکسایش قابل توجه روغن کنجد را به وجود مواد غیرصابونی‌شونده لیگنانی (سزامل، سزاملین و سزامین) در آن نسبت داده‌اند. این ترکیب پایداری بی‌همتایی دارد و می‌تواند برای بهبود ویژگی پایداری روان‌کننده‌ها به کار گرفته شود.

واکنش تبادل استری

برای انجام آزمایش‌های تجربی، ابتدا محلول متانول-هگزان با نسبت حجمی ۴:۱ تهیه شد. برای آماده‌سازی نمونه، ۷/۱ میلی‌لیتر محلول متانول-هگزان به یک بالن دو دهانه به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل شد. سپس، ۵۰ میلی‌لیتر روغن کنجد با میانگین جرم مولکولی ۸۷۴/۴ g/mol به بالن یادشده منتقل شد. پس از آن با سرنگ میکرو، ۷۰۰ میکرولیتر از کاتالیست استیل کلرید به بالن افزوده شد. یک مگنت برای ایجاد گردش مغناطیسی درون بالن قرار داده شد و سپس، بالن در یک سامانه بازروانی تحت جریان گاز آرگون، آب‌بندی شد. پس از آن بالن در حمام پارافین، بر گرم‌کن-همزن قرارداد شد. برای انجام واکنش، دمای پارافین یک ساعت در ۱۰۰°C ثابت نگه‌داشته شد. در مرحله بعدی، بالن در دمای اتاق خنک و مقدار ۷/۱ میلی‌لیتر محلول پتاسیم‌هیدروژن کربنات ۱۰٪ w/w KHCO_3 به آرامی



شکل ۲ واکنش تولید متیل استر TMP روغن کنجد

$$\text{درصد تبدیل} = ((A_i - A_f)/A_i) \times 100 \quad (2)$$

که در آن، A_i و A_f اسیدینگی اولیه و نهایی هستند. نتایج و تبدیل‌ها با اصلاح برآوردشده گروه هیدروکسیل محاسبه شده از کاهش اسیدینگی، آرایه می‌شود.

افزودن پاداکسنده‌ها

در این مرحله ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه روان کننده تهیه شده به یک لوله آزمایش منتقل شد و ۲ w/w٪ از پاداکسنده دی‌آلکیل‌دی‌تیوفسفات روی (ZDDP^۲) به آن افزوده و در آن حل شد. به‌طور جداگانه، ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه روان کننده تهیه شده اندازه‌گیری و به یک لوله آزمایش منتقل و ۲ w/w٪ پاداکسنده بوتیل‌هیدروکسی‌تولوئن (BHT^۳) به آن افزوده شد. سپس، نیم ساعت در دمای ۴۵ °C با حمام بن ماری گرمادهی و در آن حل شد. از فراورده‌های به‌دست آمده، ۱۰ میلی‌لیتر نمونه روان کننده حاوی ZDDP و ۱۰ میلی‌لیتر نمونه روان کننده حاوی BHT انتخاب و تأثیر پاداکسنده‌ها بر پایداری گرمایی روان کننده‌ها، با

تعیین شرایط بهینه و اسیدینگی^۱

برای تعیین بهترین شرایط واکنش، واکنش در دماهای متفاوت (۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵ و ۶۰ °C) و غلظت‌های متفاوت آنزیم (۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ W/W٪) در محیط واکنش انجام و بهترین شرایط برای استرهای SFAD-TMP یافت شد. تبدیل اسیدهای چرب به استر برای هر واکنش برپایه تفاوت اسیدینگی بین پیش‌ماده و محلول به‌دست آمده اندازه‌گیری شد. به‌طور ویژه ۱۰۰ میلی‌لیتر از فراورده در ۴۰ میلی‌لیتر محلول استون-اتانول (۱:۱ v/v) رقیق شد. سپس، با تیتراژ کردن با NaOH [0.04 M] دنبال شد و اسیدینگی با معادله ۱ محاسبه شد.

$$\text{اسیدینگی (\%)} = (V \times M \times FA) / W \quad (1)$$

که در آن، V حجم NaOH مصرفی برای تیتراژ کردن، M مولاریته NaOH، FA وزن مولکولی اسیدهای چرب و W وزن نمونه بر حسب گرم برای تیتراژ کردن است. همچنین، تبدیل اسیدهای چرب آزاد به فراورده‌های تیتراژ کردن با معادله ۲ اندازه‌گیری شد.

1. Acidity

2. Zinc dialkyldithiophosphates

3. Butylatedhydroxytoluene

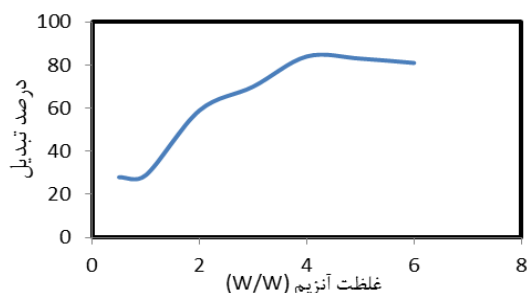
دستگاه گرماسنجی پویسی تفاضلی (DSC) بررسی شد.

دمای °C ۵۰ بهترین بازده به دست آمده است.

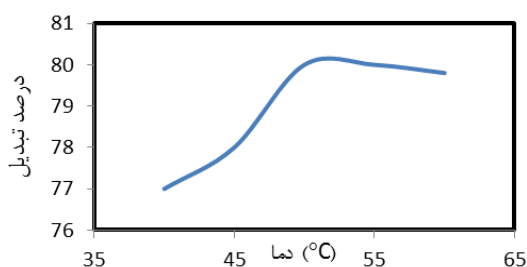
نتیجه‌ها و بحث

سوانگاری مایع با عملکرد بالا (HPLC)

برای ردیابی گلیسرول تولیدشده از واکنش روغن کنجد در برابر متانول در حضور کاتالیست استیل کلرید از دستگاه سوانگاری مایع با عملکرد بالا (HPLC) استفاده شد. بدین ترتیب که در ابتدا محلول استاندارد 10 ppm از گلیسرول در حلال اتانول تهیه و در شرایط بهینه فاز متحرک (۵۰ درصد آب دویار تقطیر و ۵۰ درصد متانول)، زمان بازداری (t_R) و سطح زیر پیک ماده گلیسرول به دست آمد. در گام بعدی فراورده تولیدشده از واکنش بالا به دستگاه HPLC (مدل KNAUER smartline، مجهز به سامانه چهارحلاله مدل K1001، سامانه آشکارسازی فرابنفش - مرئی مدل 2600 تنظیم شده در طول موج 225 nm) تزریق شد. با توجه به زمان بازداری شناسایی کیفی و سطح زیر پیک، اندازه‌گیری کمی انجام شد (شکل ۸). با مقایسه دو سوانگاشت به دست آمده از نمونه استاندارد و نمونه تهیه شده مشخص شد که فراورده به خوبی تشکیل شده است.



شکل ۳ نمودار تأثیر غلظت آنزیم لیپاز بر درصد تبدیل واکنش



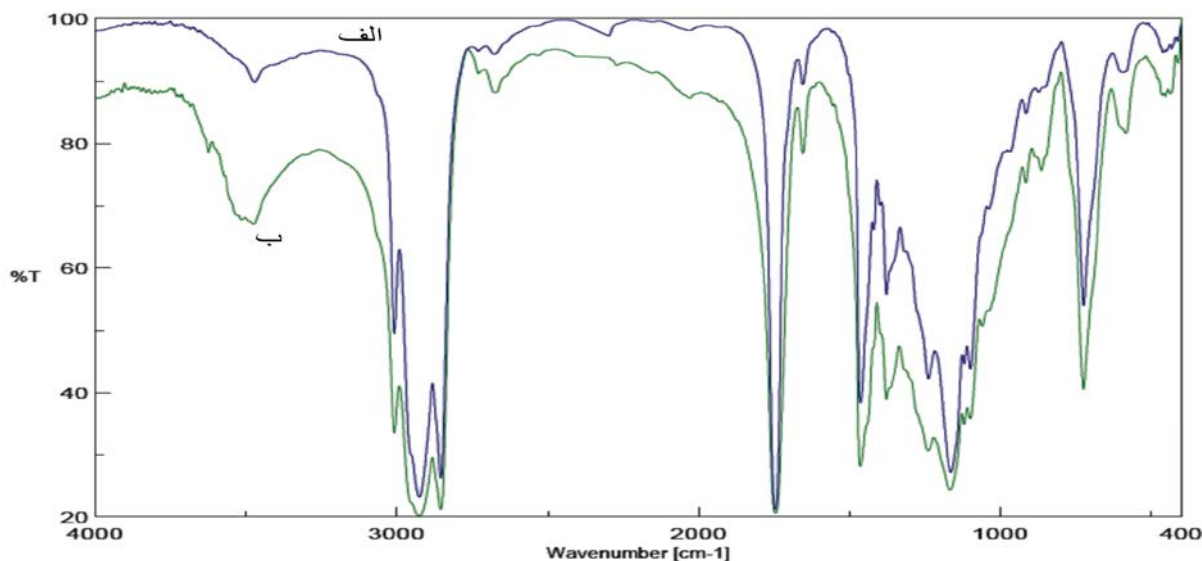
شکل ۴ نمودار تأثیر دما بر درصد تبدیل واکنش

بهینه‌سازی غلظت کاتالیست و دما

برای تعیین بهترین غلظت آنزیم لیپاز که در واکنش استری کردن روغن کنجد به عنوان کاتالیست به کار گرفته می‌شود، نمونه‌های حاوی نسبت ۱:۳ از متیل استر کنجد و TMP با غلظت‌های ۰/۵ تا ۶ درصد وزنی از آنزیم لیپاز بررسی شدند. در شکل ۳ نمودار تأثیر غلظت آنزیم لیپاز بر درصد تبدیل واکنش نشان داده شده است. از نتایج به دست آمده مشخص شد که در غلظت ۴ درصد وزنی آنزیم لیپاز، بهترین بازده به دست می‌آید. برای تعیین دمای بهینه در واکنش استری شدن روغن کنجد، نمونه‌های حاوی نسبت ۱:۳ از متیل استر کنجد و TMP با ۴ درصد وزنی از آنزیم لیپاز به بالن‌های حجمی منتقل شدند و هر کدام به مدت ۲۴ ساعت در دماهای (°C) ۴۰، ۴۵، ۵۰، ۵۵ و ۶۰ قرار گرفتند (شکل ۴). نمودار این شکل نشان می‌دهد که در

مقایسه طیف FTIR متیل استر و روان کننده روغن کنجد

در شکل ۵ طیف‌های FTIR متیل استر روغن کنجد و متیل استر TMP روغن کنجد نشان داده شده‌اند. در هر دو طیف، نوار جذبی در ناحیه 1745 cm^{-1} حاکی از وجود گروه‌های عاملی $\text{C}=\text{O}$ استری و نوار ناحیه 1165 cm^{-1} مربوط به $\text{C}-\text{O}$ استر است. در ناحیه 3474 cm^{-1} در شکل ۵-ب، پیک متوسطی دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) موجود در متانول همراه با متیل استر TMP باشد که خود دلیل بر انجام شدن چشمگیر واکنش استری شدن روان کننده است [۱۳ و ۱۴].



شکل ۵ طیف‌های FTIR (الف) متیل استر روغن کنجد و (ب) متیل استر TMP روغن کنجد

آزادسازی گرما همراه است، یک پیک در نمودار مشاهده می‌شود. پیک دوم در این شکل به احتمال مربوط به فرایند تخریب نمونه و تولید فراورده‌های متفاوت جانبی است. نمودار شکل ۱۳ که مربوط به روان کننده تهیه شده با پاداکسنده BHT است، نشان می‌دهد که اکسایش نمونه در دمای $422/47^{\circ}\text{C}$ انجام شده و انرژی گرمایی آن $652/3\text{ J/g}$ است. در حالی که با توجه به شکل ۱۴، روان کننده تهیه شده با پاداکسنده ZDDP در دمای گرماسنجی پوششی تفاضلی $428/30^{\circ}\text{C}$ اکسید شده و انرژی گرمایی اکسایش آن $696/6\text{ J/g}$ است. مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از این تجزیه نشان دهنده آن است که پاداکسنده ZDDP نسبت به پاداکسنده BHT در افزایش پایداری و به تأخیر افتادن اکسایش روان کننده تأثیر بیشتری دارد. همچنین، مقایسه پیک دوم در نمودار شکل‌های ۶ و ۷ نشان می‌دهد که تخریب گرمایی روان کننده تهیه شده با پاداکسنده ZDDP با تأخیر بیشتر و در دمای بالاتری انجام شده است. این موضوع بیانگر آن است که پاداکسنده ZDDP نسبت به پاداکسنده BHT نقش مؤثرتری در بهبود پایداری گرمایی روان کننده تهیه شده از روغن گیاهی دانه کنجد ایفا می‌کند.

تجزیه گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC)

روش گرماسنجی پوششی تفاضلی بر پایه تفاوت جریان گرما بین نمونه و مرجع، طراحی شده است. در واقع این روش یک بررسی گرمایی است که در آن تفاوت در مقدار گرما مورد نیاز برای افزایش دمای نمونه و مرجع، به عنوان یک تابع دما اندازه‌گیری می‌شود. یکی از کاربردهای مهم این آزمون، تعیین پایداری اکسایش نمونه است. در این آزمون شکل پیک نمودار مربوط می‌تواند نشان دهنده نوع رویداد گرمایی پدید آمده باشد. برای مثال، تغییر ساختار بلوری و ذوب به صورت پیک تیز نمایان می‌شوند، در حالی که تجزیه گرمایی و واکنش‌های شیمیایی به صورت پیک پهن در می‌آیند. از سطح زیر پیک، اطلاعات مفیدی از مقدار گرمای تبادل شده به دست می‌آید که می‌تواند به محاسبه گرمای واکنش کمک کند [۱۷]. فرایندهای گرماگیر پیکی به سمت پایین و فرایندهای گرماده پیکی به سمت بالا دارند. شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب نمودارهای گرماسنجی پوششی تفاضلی روان کننده‌های تهیه شده با BHT و ZDDP را در اتمسفر اکسیدکننده هوا نشان می‌دهند. پیک نخست در این نمودارها به دلیل اکسایش در اثر گرم کردن نمونه است و چون با

نسبت به روغن کنجد خالص بسیار ناچیز است. قابل توجه است که تعیین مقدار گرانبوی روغن به نوع کاربرد صنعتی آن بستگی دارد.

جدول ۲ مقایسه برخی از ویژگی‌های فیزیکی اندازه‌گیری شده روغن کنجد خالص با روان‌کننده تهیه شده

روغن کنجد خالص	روان‌کننده تهیه شده	ویژگی فیزیکی
۷۹۲۳	۷/۹۵	گرانروی در دمای ۱۰۰ °C (mm ² /s)
۳۴/۱	۳۴/۸۳	گرانروی در دمای ۴۰ °C (mm ² /s)
۲۱۶	۲۱۳	شاخص گرانبوی
-۹	-۱۲	نقطه ریزش (°C)
-۵/۷	-۶/۲	نقطه ابری شدن (°C)
۲۶۶	۲۸۴	نقطه اشتعال (°C)

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با واکنش تبادل استری و افزودن پاداکسنده به روغن گیاهی دانه کنجد، یک روان‌کننده پایه زیستی تهیه شد. مهم‌ترین نتایج به‌دست آمده از این مطالعه را می‌توان به‌صورت زیر خلاصه کرد:

۱. آزمایش‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که از اسید چرب تقطیر شده کنجد می‌توان به‌عنوان یک ماده ارزان قیمت برای تولید استرهای پلی‌آل با آنزیم استفاده کرد.

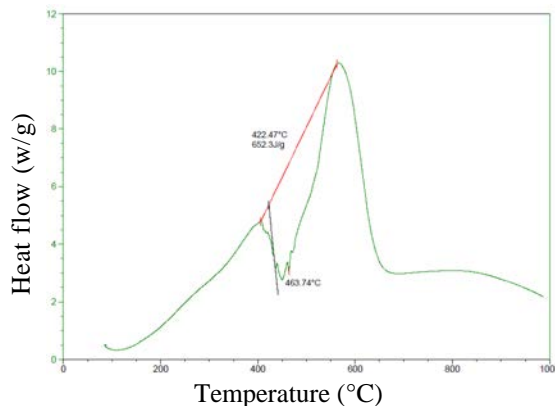
۲. اسید چرب تقطیر شده کنجد مقدار تبدیل بالا دارد و در حدود ۸۴٪ است.

۳. استفاده از لیپاز به‌عنوان کاتالیست برای واکنش تبادل استری یک مزیت است و علت آن مقدار بالای تبدیل در دمای پایین است.

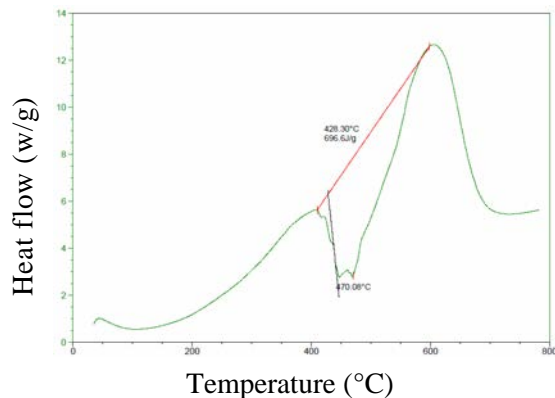
۴. ویژگی‌های نهایی فرآورده نشان می‌دهد که استرهای پلی‌آل تولیدشده، مقادیر گرانبوی مطلوب و پایداری اکسایش بالا دارند.

۵. پاداکسنده ZDDP نسبت به پاداکسنده BHT نقش مؤثرتری در بهبود پایداری گرمایی روان‌کننده تهیه‌شده از روغن گیاهی دانه کنجد ایفا می‌کند.

۶- با انجام اصلاحات انجام‌شده ویژگی‌های فیزیکی مهم روان‌کننده تهیه‌شده از جمله نقطه ریزش، نقطه ابری شدن و نقطه اشتعال آن در مقایسه با روغن کنجد خالص بهبود می‌یابد.



شکل ۶ نمودار DSC مربوط به روان‌کننده تهیه‌شده با پاداکسنده BHT



شکل ۷ نمودار DSC مربوط به روان‌کننده همراه با پاداکسنده ZDDP

ویژگی‌های فیزیکی روان‌کننده تهیه‌شده در مقایسه با روغن کنجد

برخی از مهمترین ویژگی‌های فیزیکی روان‌کننده تهیه‌شده در مقایسه با روغن کنجد خالص، با روش‌های استاندارد ASTM، تعیین و در جدول ۲ آورده شده است [۱۰ تا ۱۶]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ویژگی‌های فیزیکی مهم روان‌کننده تهیه‌شده مانند نقطه ریزش، نقطه ابری شدن و نقطه اشتعال در مقایسه با روغن کنجد خالص بهبود یافته است. ارتقاء ویژگی‌های فیزیکی فرآورده تهیه‌شده نشان‌دهنده مؤثر بودن فرایندهای انجام‌شده بر روغن گیاهی اولیه است. همچنین، نتایج مرتبط با گرانبوی نیز نشان می‌دهد که به‌طور کلی تغییرگرانبوی روان‌کننده تهیه‌شده

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

مراجع

- [1] Atabani, A.E.; Silitonga, A.S.; Ong, H.C.; Mahlia, T.M.I.; Masjuki, H.H.; Badruddin, I.A.; Fayaz, H.; Renewable and sustainable energy reviews 18, 211-245., 2013.
- [2] Syahir, A.Z.; Zulkifli, N.W.M.; Masjuki, H.H.; Kalam, M.A., Alabdulkarem, A.; Gulzar, M.; Khuong, L.S.; Harith, M.H.; Journal of cleaner production 168, 997-1016, 2017.
- [3] Zareh-Desari, B.; Davoodi, B.; Journal of Cleaner Production 135, 1198-1209, 2016.
- [4] Wagner, H.; Luther, R.; Mang, T.; Applied Catalysis A: General 221, 429-442, 2001.
- [5] Sarno, M.; Iuliano, M.; Cirillo, C.; Chemical Engineering Journal 3771, 120273, 2019.
- [6] Aziz, N.A.M.; Yunus, R.; Rashid, U.; Zulkifli, N.W.M.; Tribology International 93, 43-49, 2016.
- [7] Jiang, S.; Li, S.; Liu, L.; Wang, L.; Mominou, N.; Tribology International 86, 42-51, 2015.
- [8] Quinchia, L.A.; Delgado, M.A.; Reddyhoff, T.; Gallegos, C., Spikes H.A.; Tribology International 69, 110-117, 2014.
- [9] Fox, N.J.; Stachowiak, G.W.; Tribology international 40, 1035-1046, 2007.
- [10] Hwang, H.S.; Erhan, S.Z.; Journal of the American Oil Chemists' Society 78, 1179-1184, 2001.
- [11] Yehye, W.A.; Rahman, N.A.; Ariffin, A.; Hamid, S.B.A.; Alhadi, A.A.; Kadir, F.A.; Yaeghoobi, M.; European Journal of medicinal chemistry 101, 295-312, 2015.
- [12] Suarez, A.N.; Grahn, M.; Pasaribu, R.; Larsson, R.; Tribology International 43, 2268-2278, 2010.
- [13] Beheshti, A.; Huang, Y.; Ohno, K.; Blakey, I.; Stokes, J.R.; Tribology International 144, 106130, 2020.
- [14] Zareh-Desari, B.; Davoodi, B.; Journal of Cleaner Production 1351, 1198-1209, 2016.
- [15] Abou-Gharbia, H.A.; Shehata, A.A.Y.; and Shahidi, F.; Food research international 33, 331-340, 2000.
- [16] Heikal, E.K.; Elmelawy, M.S.; Khalil, S.A.; and Elbasuny, N.M.; Egyptian Journal of Petroleum 26, 53-59, 2017.
- [17] Bhaumik, S.; Mathew, B.R.; Datta, S.; Fuel 2411, 733-743, 2019.

کاربرد روش انتقال واسنجی با بهره‌گیری از استانداردسازی چندمتغیره برای تشخیص و اندازه‌گیری پارابن‌ها در محیط‌های آبی با سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی

مریم وثوق^{۱*}، مریم تربتی^۲ و کوروش تبار حیدر^۱

۱. دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشکده فناوری‌های پاک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۲. کارشناس ارشد شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

چکیده: پارابن‌ها به‌عنوان ماده نگهدارنده در دارو، غذا و فراورده‌های مراقبت شخصی به‌طور گسترده‌ای به‌کار گرفته می‌شوند. استخراج فاز جامد (SPE) از روش‌های بسیار پرکاربرد در پایش پارابن‌ها در نمونه‌های آبی است. با این حال SPE، روشی پرهزینه و وقت‌گیر است. در این پژوهش، کاربرد روش استانداردسازی مستقیم تکه‌ای (PDS) برای انتقال واسنجی مستقیم داده‌های سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) به واسنجی مبتنی بر SPE و اندازه‌گیری مشتق‌های متیل، اتیل، پروپیل و بوتیل پارابن در محیط‌های آبی بررسی شد. در این روش، تنها برپایه دو زیر مجموعه‌ی داده‌های واسنجی مستقیم و استخراج‌شده، مدل‌های چندمتغیره برپایه گسترده‌های متفاوت از سوانگاشت‌ها ساخته می‌شود و ماتریس تبدیلی به‌دست می‌آید که در مرحله بعدی می‌تواند همه داده‌های GC-MS نمونه‌های واسنجی مستقیم را اصلاح و بر روش SPE منطبق کند. درستی مدل‌سازی با کمک روش تفکیک خطی سه‌تایی متناوب (ATLD) تایید شد و مقادیر بازیابی ۸۱ تا ۱۰۶ درصد و میانگین خطای پیش‌بینی نسبی ۲/۱ تا ۶/۴ درصد برای نمونه‌های اعتبارسازی به‌دست آمد. در انتها، از نمونه‌های واسنجی مستقیم اصلاح‌شده برای تشخیص و پیش‌بینی آلاینده‌ها (در مقادیر کم $\mu\text{g/l}$) در چندین نمونه آبی استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: پارابن، استخراج فاز جامد، سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی، انتقال واسنجی چندمتغیره، نمونه‌های آب.

مقدمه

ریزاندامگان^۱ دارند مانع از فساد فراورده‌های غذایی، بهداشتی، آرایشی و دارویی می‌شوند [۱]. براین پایه، ترکیب‌های مورد پذیرش اتحادیه اقتصادی اروپا^۲ و مراکز بهداشتی دیگر قرار گرفته است. در سال ۱۹۲۴ و برای نخستین بار تعدادی از آلکیل

نگهداری مواد تولیدشده در صنایع غذایی، شیمیایی و بهداشتی در مقابل فساد میکروبی برای بالابردن مدت انقضا فراورده‌ها امری لازم است. نگهداری شیمیایی یکی از روش‌هایی است که در طیف وسیعی از فراورده‌ها به‌کار گرفته می‌شود. در این روش، با افزودن موادی که ویژگی بازدارندگی بر رشد

1. Microorganism

سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۹

2. European Economic Community (EEC)

*عهده‌دار مکاتبات: vosough@ccerci.ac.ir

بدون مشتق‌سازی به‌طور فزاینده‌ای برای اندازه‌گیری پارابن‌ها و فتالات‌ها در مواد آرایشی و پارابن‌ها و تریکلوسان در انواع نمونه‌های آبی و فاضلاب توسعه یافته است [۱۳ و ۱۴].

به‌کارگیری مخلوط پارابن‌ها با هم در بعضی از فرآورده‌ها موجب پایین آمدن غلظت بعضی از آن‌ها در حضور دیگر پارابن‌ها شده و گاهی اوقات نیازمند روش‌های ویژه استخراج با امواج فراصوت^۷ است که به‌عنوان یک روش استخراج و پیش‌تغلیظ کارآمد از مواد جامد شناخته می‌شود [۱۵]. استخراج جذبی با میله همزن^۸ روشی برپایه تغلیظ نمونه در محلول‌های آبی است. از مزایای این روش سادگی استفاده، افزایش حساسیت و آلودگی کمتر را می‌توان نام برد [۱۶]. استخراج فاز جامد (SPE)^۹ که یکی از روش‌های پرکاربرد آماده‌سازی نمونه است و برای نمونه‌های جامد و مایع کارایی دارد، برای بررسی پارابن‌ها در انواع نمونه‌های آبی به‌کار برده شده است [۱۷ و ۱۸]. در این روش بسیاری از محدودیت‌ها که در روش‌های دیگر وجود دارد مانند بازیابی کم، امتزاج‌ناپذیری فازها و هدررفتن مقدار زیاد حلال برطرف می‌شود.

با بررسی منابع و روش‌های استاندارد تدوین شده برای کنترل کیفیت آب‌ها و پایش روزمره و مداوم آلاینده‌های زیست‌محیطی، روش SPE به‌عنوان جایگزین بهتری برای روش آماده‌سازی نمونه‌ها به‌کارگرفته شده که منجر به افزایش کاربرد SPE برای تعیین پارابن‌ها نیز شده است [۱۹]. با این حال، SPE اشکالاتی از قبیل حجم زیاد نمونه، ماهیت وقت‌گیر بودن آن، نیاز به آماده‌سازی جاذب پیش از استخراج، گرفتگی کارتریج‌ها و نیز هزینه بالا را نشان می‌دهد. بنابراین، برای از بین بردن معایب SPE، روش‌های پیش‌تصفیه نمونه مانند میکرواستخراج فاز جامد^{۱۰} (SPME) و میکرواستخراج مایع-مایع پخشی

استرهای پاراهیدروکسی بنزوئیک اسید با نام کلی پارابن^۱ به‌عنوان عوامل ضد میکروبی معرفی شدند [۲].

پر کاربردترین پارابن‌ها عبارتند از چهار مشتق متیل، اتیل، پروپیل و بوتیل از هیدروکسی بنزوات. برخی پارابن‌ها تاثیرهایی بر غدد درون‌ریز می‌گذارند که منجر به افزایش بروز سرطان پستان در زنان و سطح تستوسترون^۲ می‌شود [۳ و ۴]. این خطرها باتوجه به توانایی جذب پوستی پارابن‌ها بیشتر می‌شود. به همین دلیل، اتحادیه اروپا بیشترین مقدار برای هر پارابن را ۰/۴ درصد وزنی/ وزنی و گستره ۰/۸ درصد وزنی/ وزنی را برای همه پارابن‌ها در فرآورده‌های تجاری وضع کرده است [۵]. به‌کارگیری کمتر از حد مجاز این مواد سبب ایجاد انواع آلودگی‌های میکروبی و در نهایت فساد فرآورده می‌شود. از طرفی، مصرف بیش از حد آن‌ها موجب بروز انواع حساسیت‌ها، مسمومیت و عوارض تاخیری دیگر با ورود مستقیم پارابن‌ها به محیط‌های آبی از طریق فاضلاب‌های خانگی و صنعتی شده است [۶]. در نتیجه این امر باعث ایجاد روش‌های متفاوت تجزیه‌ای برای تعیین مقدار پارابن‌ها (به‌عنوان آلاینده‌های نوظهور^۳ محیط زیستی) در نمونه‌های محیطی (مانند آب، تأثیر فاضلاب و پساب) و خاک نیز شده است. در واقع، هرچند این آلاینده‌ها درحال حاضر تحت پوشش قوانین نظارتی کیفیت آب نیستند و حدود مجاز غلظت برای آن‌ها مقرر نشده است، در آینده نزدیک تحت نظارت این قوانین قرار خواهند گرفت [۷]. در این راستا در سال‌های گذشته، روش‌های دستگاهی متفاوتی از جمله سوانگاری مایع با عملکرد بالا (HPLC)^۴ با آشکارسازهای UV و نیز دستگاه طیف‌سنج جرمی متوالی^۵ برای تعیین پارابن‌ها و نگهدارنده‌های ضد میکروبی دیگر در انواع نمونه‌ها به‌کار گرفته شده است [۸ تا ۱۲]. همچنین، سوانگاری گازی با طیف‌سنج جرمی (GC-MS)^۶ همراه با و یا

1. Paraben
2. Testosterone
3. Emerging contaminants
4. High Performance Liquid Chromatography
5. Tandem Mass Spectrometry
6. Gas Chromatography-Mass Spectrometry

7. Ultrasonic assisted extraction
8. Stir Bar Sportive Extraction (SBSE)
9. Solid Phase Extraction (SPE)
10. Solid Phase Micro Extraction

شده است. توسعه روش انتقال واسنجی موجب محبوبیت بیشتر و به کارگیری سامانه سوانگاری گازی برای بررسی طیف وسیعی از آلاینده‌های فرار و نیم‌فرار زیست‌محیطی می‌شود.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و روش‌ها

همه حلال‌های به کار گرفته شده در این پژوهش برای آماده‌سازی نمونه، استخراج و فاز متحرک با درجه خلوص سوانگاری گازی بودند. متانول و کلریدریک اسید از شرکت مرک تهیه شدند. آب نیز با خلوص سوانگاری مایع از دستگاه آب میلی‌پور^۷ آمریکا تهیه شد. استانداردهای پارابن‌های به کار گرفته شده در پژوهش (متیل، اتیل، پروپیل و بوتیل پارابن) از شرکت سیگما آلدریج تهیه شدند. همه استانداردها خلوص تجزیه ای داشتند. نمونه‌های خریداری شده در دمای اتاق نگهداری می‌شدند به جز اتیل پارابن، که در یخچال و در دمای 4°C نگهداری شد. محلول‌های ذخیره اولیه با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از پارابن‌ها در متانول تهیه شدند. از این محلول‌ها به شکل روزانه محلول‌های کاری با غلظت‌های مورد نیاز در متانول تهیه شد.

دستگاه‌های آزمایشگاهی

دستگاه GC-MS به کار گرفته شده از نوع Agilent Hewlett-Packard، مدل ۶۸۹۰ و ستون موئینه از نوع HP-5MS با ابعاد ۳۰ متر طول، ۰/۲۵ میلی‌متر قطر داخلی و ۰/۵ میکرومتر ضخامت فاز ساکن بود. آشکارساز جرمی متصل به دستگاه سوانگاری از نوع HP مدل ۵۷۹۳N با تجزیه‌گر چهارقطبی بود. گاز هلیوم به‌عنوان گاز حامل با سرعت جریان 1 mL min^{-1} استفاده شد. گستره پویش از ۲۰ تا ۵۰۰ amu (انرژی یونش ۷۰ eV) انتخاب شد. در ادامه، در روش SIM^۸ برای هر پارابن زمان بازداری و جرم‌های

(DLLME^۱) نیز برای اندازه‌گیری پارابن‌ها در نمونه‌های آبی به کار گرفته شده‌اند [۲۰ و ۲۱].

در این پژوهش، کاربرد روش انتقال یا استانداردسازی برای واسنجی [۲۲-۲۳] به منظور اندازه‌گیری هم‌زمان چهار پارابن پرکاربرد در بسترهای محیطی با روش SPE و دستگاه GC-MS و با هدف کاهش هزینه‌ها و زمان، بررسی شد. از آنجا که داده‌ها ساختاری سه‌بعدی دارند، روش‌های واسنجی مرتبه دوم راهکار مناسبی در بررسی کیفی و کمی داده‌ها خواهد بود. در این روش‌ها تفکیک الگوهای سوانگاری و طیفی ترکیب‌های هدف و نیز پیش‌بینی غلظت آن‌ها در حضور مزاحمت‌های ناشناخته امکان‌پذیر است که این مزیت به‌عنوان مزیت مرتبه دوم شناخته می‌شود [۲۴]. از بین روش‌های پرکاربرد واسنجی مرتبه دوم که برای اندازه‌گیری آنالیت‌ها با GC-MS انجام شده است، می‌توان به اندازه‌گیری هیدروکربن‌های آروماتیک چندحلقه‌ای در نمونه‌های آبی با روش تفکیک منحنی چندمتغیره-حداقل مربعات متناوب (MCR-ALS^۲) [۲۵] و اندازه‌گیری آفت‌کش‌ها با روش تحلیل عامل موازی (PARAFAC^۳) و MCR-ALS اشاره کرد [۲۶]. در این پژوهش، از روش تحلیل چندبعدی با نام تفکیک خطی سه‌تایی متناوب (ATLD^۴) [۲۷] استفاده شده و نشانک^۵ زمینه به‌عنوان عامل اضافه بر آنالیت‌های موردنظر در مدل منظور شده است. با توجه به اینکه در بررسی‌های پایش آلاینده‌ها و نیز بررسی روند حذف آن‌ها از منابع آبی، تشخیص و اندازه‌گیری مقادیر کم این ترکیب‌ها موردنظر است، این روند تنها با مدل‌های انتقال واسنجی از روش تزریق مستقیم به دستگاه با روش مبتنی بر استخراج، بررسی شده است. روش به کار گرفته شده که استانداردسازی مستقیم تکه‌ای (PDS^۶) نامیده می‌شود، برای نخستین بار در مورد داده‌های GC-MS به کاررفته و اعتبارسازی

1. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction
2. Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares
3. Parallel Factor Analysis
4. Alternating Trilinear Decomposition

5. Signal
6. Piecewise Direct Standardization
7. Millipore
8. Selected Ion Monitoring

نمونه، برای کاهش مزاحمت‌های ترکیب‌های نامطلوب که در مراحل تجزیه ایجاد می‌شوند، مرحله شستشو با ۳ میلی‌لیتر آب با درجه خلوص سوانگاری مایع انجام شد. پس از این مرحله، جاذب به مدت ۱۰ دقیقه در حالت خلأ قرار گرفت تا کامل خشک شود. در مرحله آخر، آنالیت‌های جذب‌شده در کارتریج، با ۵ میلی‌لیتر متانول و با سرعت حدود ۰/۴ میلی‌لیتر بر دقیقه واجذب شدند. در نهایت، محلول استخراج شده تحت جریان از گاز نیتروژن قرار گرفت و تا حجم ۰/۵ میلی‌لیتر خشک و سپس، محلول به‌دست آمده به دستگاه GC-MS تزریق شد.

نمودار حجم گذر شکست در فرایند استخراج برای به‌دست آوردن حجم بهینه نمونه، بالاترین حساسیت و بدون از دست رفتن مقدار قابل توجهی از پارابن‌ها تعیین شد. برای رسم منحنی گذر شکست، محلول‌های ۵۰، ۱۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از آب با درجه خلوص سوانگاری مایع با غلظت ۱ ng/ml از پارابن تهیه شدند. تمامی محلول‌ها با شرایط بهینه انتخاب‌شده برای استخراج از جاذب بسیاری عبور داده شدند (سه بار تکرار). در انتها، پس از استخراج پارابن‌ها، همه محلول‌ها با گاز N₂ تا حجم ۰/۵ میلی‌لیتر خشک و به دستگاه GC تزریق شد.

اندازه‌گیری‌های کمی

برای انجام سنجش‌های کمی دو سری منحنی واسنجی برای همه آنالیت‌ها رسم شد. در واسنجی تزریق مستقیم، نمونه استاندارد از مخلوط پارابن‌ها در هشت سطح غلظت ۰/۰۱ الی ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به شکل مستقیم به دستگاه GC تزریق شد (۳ بار تکرار) و سری اول منحنی‌های واسنجی با میانگین سطح زیر پیک‌ها برای هر آنالیت به‌دست آمد. در مرحله بعدی، محلول‌های آبی آغشته‌شده با پارابن‌ها در سطوح غلظتی معادل (با بشمار آوردن عامل رقت) با تأثیرگذارترین نقاط واسنجی مستقیم (۰/۱/۱ و ۱۵ میکروگرم بر لیتر برای متیل و پروپیل پارابن و

شاخص مشخص شد. در هر تزریق حجم ۱ میکرولیتر از مخلوط پارابن‌ها به دستگاه تزریق شد. تزریق به صورت غیرانشعابی با دمای محفظه تزریق ۲۵۰ °C انجام شد. ستون ابتدا در دمای ۲۵ °C به مدت ۲ دقیقه نگه‌داشته شد، سپس، با سرعت ۲۵ °C/min تا دمای ۲۵۰ °C گرمادهی و ۱۵ دقیقه در دمای ۲۵۰ °C نگه‌داشته شد. سامانه ۱۲ راهی SPE مدل Visiperp™ از شرکت ساپلکو آمریکا (برای استخراج و پیش‌تغلیظ) و کارتریج بسیاری Bond Elut شامل ۵۰۰ mg از جاذب بسیاری در لوله‌های ۶ میلی‌لیتری از شرکت واریان آمریکا به‌کارگرفته‌شد.

نمونه‌های واقعی

نمونه‌های به‌کارگرفته‌شده، از چهار منبع متفاوت آب شهر کرج، آب سد کرج، آب رودخانه جاده چالوس و پساب خروجی از تصفیه خانه کرج تهیه شدند. برای برطرف کردن ذرات معلق جامد موجود داخل نمونه‌های پساب، نمونه‌ها در دو مرحله صاف شدند. در مرحله نخست، نمونه‌ها با صافی فایبرگلاس ۱ میکرومتر صاف شدند. در مرحله دوم، محلول‌های صاف‌شده با صافی‌های غشایی ۰/۴۵ میکرومتر صاف شدند. سپس، برای جلوگیری از رشد ریزاندامگان^۱ و تخریب بافت نمونه، همه نمونه‌ها با کلریدریک اسید تا pH برابر با ۳ اسیدی شدند و داخل ظروف تیره و در دمای ۴ °C داخل یخچال نگهداری شدند. این نمونه‌ها قابلیت نگهداری در یخچال به مدت ۴۸ ساعت را داشتند.

فرایند/استخراج

در روش استخراج با فاز جامد بهینه با جاذب بسیاری Bond Elut، ابتدا ۶ میلی‌لیتر متانول از هر کارتریج عبور داده شد. سپس، ۶ میلی‌لیتر آب اسیدی (HCl) با pH برابر با ۳ نیز از جاذب عبور داده شد. در مرحله جذب ۵۰۰ میلی‌لیتر از انواع نمونه‌های آب که با کلریدریک اسید تا pH برابر با ۳ اسیدی شدند با سرعت حدود ۴ میلی‌لیتر بر دقیقه از کارتریج عبور داده شدند. پس از عبور

نهایت، همه داده‌ها در نرم افزار (Release 2016b, MATLAB Mathworks) پردازش شدند.

استانداردسازی نمونه‌های واسنجی

روش PDS، روشی برای استانداردسازی است که تصحیح پاسخ‌های دستگاهی به‌دست آمده را امکان‌پذیر می‌سازد [۲۶]. PDS پاسخ یک نمونه را که در جایگاه A (X_A) باشد، به پاسخ به‌دست آمده در جایگاه B (X_B) مربوط می‌سازد. این ارتباط با ماتریس تبدیل F برپایه معادله ۱ توصیف می‌شود.

$$X_A = X_B F \quad (1)$$

اگر جایگاه A مربوط به نشانک‌های GC-MS پس از مرحله‌ی SPE در مورد نمونه واقعی باشد و جایگاه B مربوط به نشانک‌های GC-MS از استانداردهای تهیه‌شده در حلال باشد. PDS یک مدل چندمتغیره بین پاسخ r یک نمونه اندازه-گیری شده در ژامین متغیر از سوانگاشت در جایگاه A و پاسخ به-دست آمده در جایگاه B را در یک گستره از زمان بازداری تشکیل می‌دهد.

$$r_j = R_j b_j \quad (2)$$

که R_j ماتریس پاسخ انتخاب شده (از یک سری بزرگتر) از نمونه‌هایی است که باید استاندارد شوند و b_j بردار ضرایب تبدیل برای ژامین برش از سوانگاشت است. سپس، بردارهای وایزش^۳ محاسبه شده برای هر پنجره از داده‌ها برای تشکیل ماتریس قطری نواری F برپایه معادله ۳، جمع می‌شوند.

$$F = \text{diag}(b_1^T, b_2^T, \dots, b_j^T, \dots, b_k^T) \quad (3)$$

که در آن، k تعداد زمان‌های بازداری است. سپس، ماتریس نمونه‌های جدید برپایه معادله ۴ می‌تواند استاندارد شود.

$$X_S^T = X^T F \quad (4)$$

۰/۵، ۰/۵ و ۲۰ میکروگرم بر لیتر برای اتیل و بوتیل پارابن) تهیه و استخراج فاز جامد انجام شد. همچنین، سطوح غلظتی ۰/۲۵ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر برای بررسی مدل انتقال یافته واسنجی تهیه و استخراج شد. برای استخراج با SPE ابتدا محلول‌ها با هیدروکلریک اسید تا pH برابر با ۳ اسیدی شدند. همه محلول‌ها با سرعت ۴ mL/min از کارتريج عبور داده و پس از استخراج به دستگاه GC تزریق شدند. استخراج برای هر سطح غلظتی و برای هر آنالیت سه بار تکرار و میانگین سطح زیر پیک‌ها به‌عنوان نشانک تجزیه‌ای در نظر گرفته شد.

سنجش نمونه‌های حقیقی و اعتبارسازی

برای بررسی روش استانداردسازی پیشنهاد شده از دو نمونه آب رودخانه و آب شهری به‌عنوان نمونه‌های پایه اعتبارسازی استفاده شد. به این نمونه‌های آب، حجم‌هایی از محلول‌های استاندارد برای تهیه دو سطح غلظتی ۰/۵ و ۱۵ میکروگرم بر لیتر از آنالیت‌ها آغشته شد. نمونه‌های تهیه‌شده همانند مراحل گفته شده در بخش پیشین آماده‌سازی و به دستگاه GC-MS تزریق شد. همچنین، از هر نمونه آب یک محلول آغشته‌نشده به‌عنوان نمونه‌ی مجهول نیز انتخاب و روند استخراج و تجزیه دستگاهی بر آن نیز انجام شد. در فواصل متفاوت استخراج و اندازه‌گیری با دستگاه GC-MS، از نمونه‌های شاهد برای تشخیص و جلوگیری از آلودگی‌های متقابل احتمالی استفاده شد.

آماده‌سازی داده‌ها

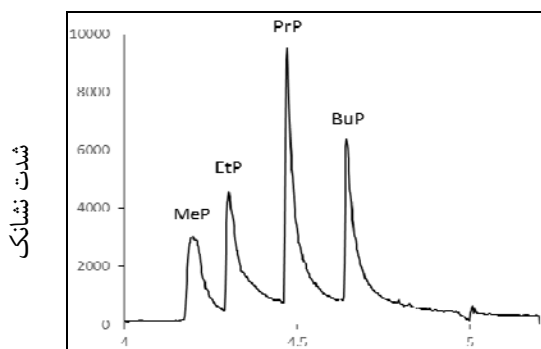
پس از هر تزریق به دستگاه GC-MS، داده‌هایی به صورت ماتریس در دو بعد m/z و زمان بازداری به‌دست می‌آید. این داده‌ها با ماکروبی^۱ در نرم‌افزار Chemstation DA1701G به نام 3D.export به فرمت csv^۲ تبدیل شد. گستره جرمی m/z انتخاب شده (۶۵ تا ۱۶۶) و گستره اسکن (۵۰۰ تا ۱۱۰۰) انتخاب شد. داده‌ها پس از استخراج به محیط Excel انتقال داده شدند. در

1. Macro
2. Comma-Separated Value

3. Regression

نتیجه‌ها و بحث

در ابتدا مخلوط هر چهار آنالیت Mep، EtP، PrP و BuP با غلظت ۱ میلی‌گرم بر لیتر به حجم ۱ میکرولیتر به دستگاه تزریق شد. سپس، زمان بازداری هر آنالیت و سه جرم شاخص (m/z) هر کدام تعیین شد. پس از شناسایی دقیق هر آنالیت، سایر تجزیه‌ها با روش SIM انجام شد. در شکل ۱، سوانگاشت به‌دست آمده از تزریق آنالیت‌ها در حالت SIM نشان داده شده است. در جدول ۱، جرم‌های شاخص (m/z) و گستره زمان بازداری هر آنالیت آورده شده است.



زمان بازداری (دقیقه)

شکل ۱ سوانگاشت به‌دست آمده از تزریق مستقیم پارابن‌ها در حالت SIM

جدول ۱ اطلاعات مربوط به جرم‌های شاخص (m/z) انتخاب‌شده برای هر آنالیت و تقسیم‌بندی داده‌های سوانگاری

ناحیه	گستره زمانی (دقیقه)	جرم شاخص	آنالیت‌ها
A ₁	۴,۱۴-۴,۲۸	۱۲۱، ۱۵۲، ۹۳	متیل پارابن (MeP)
A ₂	۴,۲۹-۴,۴۵	۱۲۱، ۱۲۸، ۱۶۶	اتیل پارابن (EtP)
A ₃	۴,۴۶-۴,۶۲	۱۲۱، ۶۵، ۱۳۸	پروپیل پارابن (PrP)
A ₄	۴,۶۳-۴,۸۵	۱۲۱، ۶۵، ۱۳۸	بوتیل پارابن (BuP)

همان‌طور که مشاهده می‌شود، اصول توضیح‌داده شده برای بردارها مناسب است. در نتیجه، این روش برای هر کانال جرمی اندازه‌گیری داده‌های GC-MS انجام می‌شود [۲۷ تا ۲۹].

بررسی داده‌های GC-MS و حذف نشانک زمینه

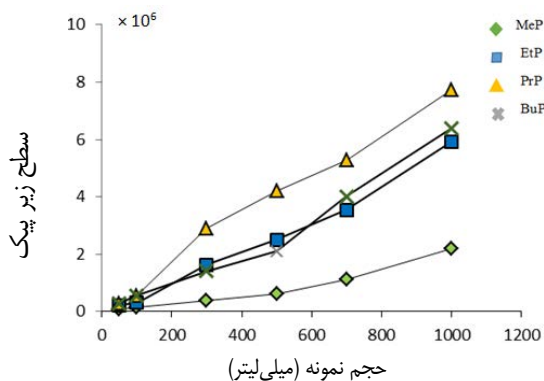
داده‌های به‌دست آمده از استانداردسازی و یا اصلاح نمونه‌های واسنجی X_s ، نمونه‌های مورد آزمون X_v و نیز نمونه‌های واقعی X_t منجر به تولید داده سه بعدی X با ابعاد زمان، طیف جرمی SIM و نیز تعداد نمونه‌ها می‌شوند. از آنجا که در پژوهش حاضر، بررسی‌های کمی پارابن‌ها در نمونه‌های زیست‌محیطی و در حضور نشانک زمینه موردنظر بوده است، ایجاد داده‌های سه‌بعدی امکان استفاده از روش ATLD، به‌عنوان یکی از روش‌های پرکاربرد تحلیل چندبعدی را امکان‌پذیر می‌سازد. در واقع کاربرد این روش در این پژوهش تخمین صحیح نشانک زمینه است که در اندازه‌گیری‌های بعدی آلاینده‌ها نیز نقش بسیار مهمی دارد [۲۸]. مدل خطی سه تایی به صورت معادله ۵ نشان داده می‌شود:

$$x_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} + e_{ijk} \quad (5)$$

که در آن، x_{ijk} یکی از عناصر آرایه \underline{X} و e_{ijk} عنصر آرایه \underline{E} است. همچنین، a_{in} ، b_{jn} و c_{kn} شدت نشانک در زمان بازداری t_i ، جرم z و نمونه k است. در اینجا، N تعداد عامل‌ها و یا اجزاء به‌کاررفته در مدل است که در این پژوهش، معادل ۲ قرار داده شده است و شامل نشانک زمینه و آنالیت موردنظر بوده است. در واقع در مدت مدل‌سازی با این روش، ابتدا حذف نشانک زمینه (عامل اول) از نمونه‌ها انجام شده و سپس، با تهیه نمودار واسنجی برای پارابن‌ها (عامل دوم)، می‌توان اطلاعات کمی را در نمونه‌های اعتبارسازی و نیز مجهول به‌دست آورد.

کاربرد استانداردسازی برای انتقال واسنجی و ارقام شایستگی برای ساده‌سازی روش واسنجی و تحلیل داده‌ها، همه داده‌های سوانگاری به چهار ناحیه A_1 ، A_2 ، A_3 و A_4 تقسیم شد که در جدول ۱ خلاصه‌ای از اطلاعات مربوط به گستره زمان بازداری پارابن‌های منتخب آورده شده است. همان‌طور که گفته شد (معادله ۴)، در روش استانداردسازی PDS، ماتریس واسنجی استاندارد شده X^T_S از داده‌های واسنجی مستقیم X^T ساخته می‌شود (۲۴ نمونه واسنجی). برای این کار، ابتدا ماتریس مربعی تبدیل F باید به دست بیاید (معادله ۱). در این مرحله، وایازش اولیه‌ای بین ماتریس X_B و ماتریس داده‌های معادل آن، X_A ، که بر پایه SPE و با در نظر گرفتن عامل تغلیظ به دست آمده است، انجام می‌شود. برای تهیه X_B ، ابتدا ماتریس اولیه X^T باید ساخته شود. در اینجا هر ستون از ماتریس X^T از وجه‌زدایی^۱ ماتریس اولیه GC-MS به دست می‌آید. برای مثال، برای EtP ماتریس اولیه با ابعاد (۸۴×۳) تبدیل به برداری با ابعاد (۲۵۲×۱) می‌شود. سپس، ۲۴ سوانگاشت وجه‌زدایی شده به صورت ستونی در کنار همدیگر قرار گرفت و ماتریسی با ابعاد ۲۵۲×۲۴ ساخته شد (واسنجی مستقیم). در ادامه، X_B که حاوی ۳ سوانگاشت بود از بین ۲۴ سوانگاشت بر پایه معیار اهرم^۲ انتخاب شد [۲۹]. در واقع، با این معیار نقاط واسنجی‌ای انتخاب می‌شوند که بیشترین تأثیر را بر مدل وایازش می‌گذارند. به عبارت دیگر، مدل وایازش به آن نقاط ویژه بسیار وابسته است. در این روش، ابتدا نمونه‌ای که بیشترین انحراف را از میانگین نمونه‌های واسنجی دارد، انتخاب می‌شود. سپس، بقیه نمونه‌ها به این نمونه عمودسازی می‌شوند و در نهایت، نقطه‌ای با بالاترین انحراف بعدی به دست می‌آید. به همین ترتیب در این پژوهش، سه نقطه بر پایه معیار اهرم انتخاب شد. در ادامه، با ماتریس X_B و داده‌های به دست آمده از واسنجی غیرمستقیم، ماتریس مربعی F مورد نظر تشکیل شد (معادله ۱). در نهایت، با ماتریس F می‌توان سری کامل ماتریس واسنجی

برای به دست آوردن بالاترین حساسیت و بدون از دست رفتن قابل توجهی از پارابن‌های مورد بررسی، بهینه‌سازی حجم نمونه ضروری است. همان‌طور که در بخش تجربی توضیح داده شد، برای به دست آوردن حجم بهینه، حجم‌های متفاوتی از نمونه حاوی پارابن‌ها (با سه بار تکرار) از کارتریج عبور داده شدند. سپس، میانگین سطح زیر پیک هر آنالیت استخراج شده محاسبه و مقادیر میانگین نسبت به حجم نمونه استخراج شده رسم شد. شکل ۲، منحنی گذر شکست را برای MeP، EtP، PrP و BuP نشان می‌دهد. در هر چهار منحنی، با افزایش حجم نمونه سطح زیر پیک نیز افزایش یافته است. افزایش سطح پیک با استخراج حجم‌های متفاوتی از نمونه‌هایی با غلظت ثابت آنالیت، به معنی افزایش حساسیت اندازه‌گیری آنالیت در نظر گرفته می‌شود. با توجه به مشاهده نشدن انحنای نمودار و همچنین، با در نظر گرفتن زمان کلی تجزیه، حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر برای انجام تجزیه‌های بعدی نمونه‌های استاندارد و نمونه‌های طبیعی در نظر گرفته شد. شکل ۲، به وضوح نشان می‌دهد که افزایش حجم نمونه استخراج‌شونده حداقل تا ۱۰۰۰ میلی‌لیتر نیز قابل افزایش است.



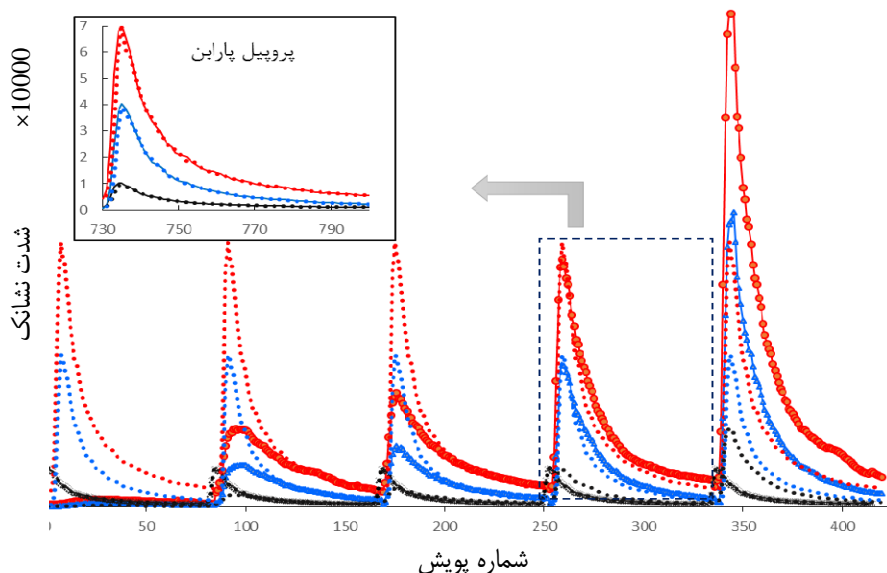
شکل ۲ تأثیر حجم نمونه استخراج با غلظت ثابت پارابن‌ها بر شدت نشانک

به همراه واسنجی برپایه استخراج واقعی با SPE نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شکل و الگوی سوانگاشت واسنجی اصلاح‌شده کامل به سوانگاشت واسنجی برپایه SPE منطبق شده است. بنابراین، می‌توان از سری اصلاح‌شده و یا استانداردشده واسنجی برای اندازه‌گیری غلظت پارابن‌ها در نمونه‌های حقیقی بهره گرفت. در جدول ۲، نتایج واسنجی نمونه‌های MeP، EtP، PrP و BuP آورده شده است.

جدول ۲ ارقام شایستگی روش واسنجی مستقیم اصلاح‌شده

آنالیت‌ها	گستره خطی (µg/L)	R ²	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	RSD (%)
MeP	۰.۰۸-۲۰	۰.۹۹۲۵	۲۴	۸۰	۵.۹
EtP	۰.۰۱-۲۰	۰.۹۹۲۳	۳	۱۰	۴.۲
PrP	۰.۰۴-۲۰	۰.۹۹۸۹	۱۲	۴۰	۶.۸
BuP	۰.۰۱-۲۰	۰.۹۹۱۴	۳	۱۰	۵.۶

مستقیم X^T را به ماتریس X^T_s که همان واسنجی اصلاح‌شده است، تبدیل کرد. چنانچه این واسنجی اصلاح‌شده به‌خوبی با واسنجی برپایه SPE هماهنگ باشد و از الگوی آن پیروی کند می‌توان از این واسنجی اصلاح‌شده به‌منظور اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی، بدون نیاز به انجام مراحل پیچیده و زمان‌بر واسنجی SPE استفاده کرد. در شکل ۳، دو سری سوانگاشت جرمی برای بررسی این استانداردسازی برای پروپیل پارابن نشان داده شده است. سری نخست، سوانگاشت‌ها که در همه بخش‌ها تکرار شده مربوط به یکی از نمونه‌های واسنجی مستقیم با غلظت ۱۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر است (نمودارهای نقطه چین). سری دوم، سوانگاشت‌ها (با نشانگرهای دایره‌ای)، مربوط به نمونه‌های واسنجی برپایه SPE است (غلظت‌های ۰.۰۸، ۱، ۵، ۱۰ و ۲۰ میکروگرم بر لیتر). همان‌طور که مشاهده می‌شود، از بین نمونه‌های متفاوت SPE، سوانگاشت با غلظت آغشتگی ۱۰ میکروگرم بر لیتر همخوانی بیشتری با سوانگاشت نمونه تزریق مستقیم دارد. از طرفی، نمودار کوچک شکل ۳، سوانگاشت همین نمونه تزریق مستقیم که با الگوریتم مذکور اصلاح‌شده است را



شکل ۳ سوانگاشت‌های تکرار شده (نقطه چین)، نمونه واسنجی مستقیم با غلظت ۱۰ µg/mg و سوانگاشت‌های (نشانگرهای دایره‌ای) مربوط به نمونه‌های واسنجی برپایه SPE است. (غلظت‌های ۰.۰۸، ۱، ۵، ۱۰ و ۲۰ µg/l). نمودار کوچک، سوانگاشت‌های نمونه‌های واسنجی مستقیم اصلاح‌شده و نمونه برپایه SPE را نشان می‌دهد.

k به دست بیاید که در آن k تعداد کل نمونه‌ها (واسنجی و نمونه مجهول) است. در نهایت، با نمونه‌های واسنجی مستقیم اصلاح شده و سطح پیک‌های به دست آمده از تفکیک سه‌بعدی، بررسی نمونه‌های اعتبارسازی برای هر آنالیت انجام شد که نتایج آن شامل درصد بازیابی، انحراف استاندارد، میانگین خطای پیش‌بینی نسبی (ARPE) و نتیجه آزمون آماری t در جدول ۳، نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقادیر بازیابی در نمونه‌های اعتبارسازی با پیچیدگی‌های متفاوت بافت نمونه در گستره ۸۱ تا ۱۰۶٪ قرار دارد. همچنین، دقت روش پیشنهادی برپایه تکرارپذیری اندازه‌گیری آنالیت‌ها در گستره ۲/۳ تا ۷/۸٪ برای سه مرتبه تکرار فرایند استخراج نمونه‌های آغشته شده به دست آمد که نشانگر تکرارپذیری قابل قبول روش است. همچنین، به‌عنوان تأیید درستی نتایج و قابلیت کاربرد روش بر نمونه‌های آتی، (ARPE (% محاسبه شد و مقادیر کمتر از ۷ درصد به دست آمد و به دنبال آن با آزمون آماری t نیز تأیید شد (مقدار - p < ۰/۰۵).

اعتبارسازی انتقال واسنجی با روش تفکیک منحنی

از آنجا که پس از تبدیل داده‌های واسنجی مستقیم به واسنجی تصحیح شده معادل SPE، داده‌ها از نرم‌افزار دستگاه GC-MS خارج می‌شوند، تعیین سطح زیر پیک با روش‌های چندبعدی گزینه مناسبی برای تعیین سطوح زیر پیک و رسم منحنی واسنجی است. همان‌طور که در بخش پیشین نیز گفته شد، به‌منظور تعیین غلظت آنالیت‌ها در نمونه‌های اعتبارسازی و حقیقی با واسنجی مستقیم اصلاح شده و حذف نشانک زمینه از داده‌های نمونه‌های پیچیده، روش ATLD به کار گرفته شد. در این پژوهش، چهار نمونه‌ی اعتبارسازی آب شهری و آب رودخانه که در آن‌ها پارابن‌های گفته شده با غلظت‌های ۰/۵ و ۱۵ میکروگرم بر لیتر آغشته شده‌اند، با سه بار تکرار بررسی شد. بنابراین، تمام سوانگشت‌های مرتبط با غلظت‌های دیگر واسنجی مستقیم با عامل‌های F به دست آمده برای هر آنالیت، به سوانگشت‌های اصلاح شده تبدیل شدند. پس از تبدیل، دوباره هر بردار به ماتریس‌هایی با سه ستون برگردانده شدند. سپس، همه نمونه‌ها در کنار یکدیگر قرار گرفتند تا یک آرایه سه بعدی $i \times j \times k$

جدول ۳ مقادیر درصد بازیابی و انحراف استاندارد نمونه‌های اعتبارسازی با واسنجی مستقیم اصلاح شده

عامل‌های آماری		نمونه اعتبارسازی				آنالیت‌ها
		آب رودخانه		آب شهری (قابل شرب)*		
محاسباتی-t***	ARPE** (%)	۱۵ µg/l	۰/۵ µg/l	۱۵ µg/l	۰/۵ µg/l	
۰/۷۸	۲/۱	۹۷±۳/۷	۹۲/۷±۳/۰	۱۰۰/۴±۲/۴	۱۰۳±۵/۱	MeP
۱/۰۳	۶/۴	۹۳±۵/۲	۸۷/۸±۴/۶	۱۰۵/۸±۲/۳	۹۷/۶±۲/۷	EtP
۰/۲۸	۲/۹	۹۶±۵/۴	۹۵/۴±۶/۶	۱۰۱±۴/۰	۱۰۵±۶/۵	PrP
۲/۲۴	۵/۴	۱۰۱/۳±۴/۲	۸۱/۱±۷/۸	۹۲/۵±۳/۶	۸۵/۸±۵/۳	BuP

* نتایج به دست آمده از سه بار تکرار

** میانگین خطای پیش‌بینی نسبی،

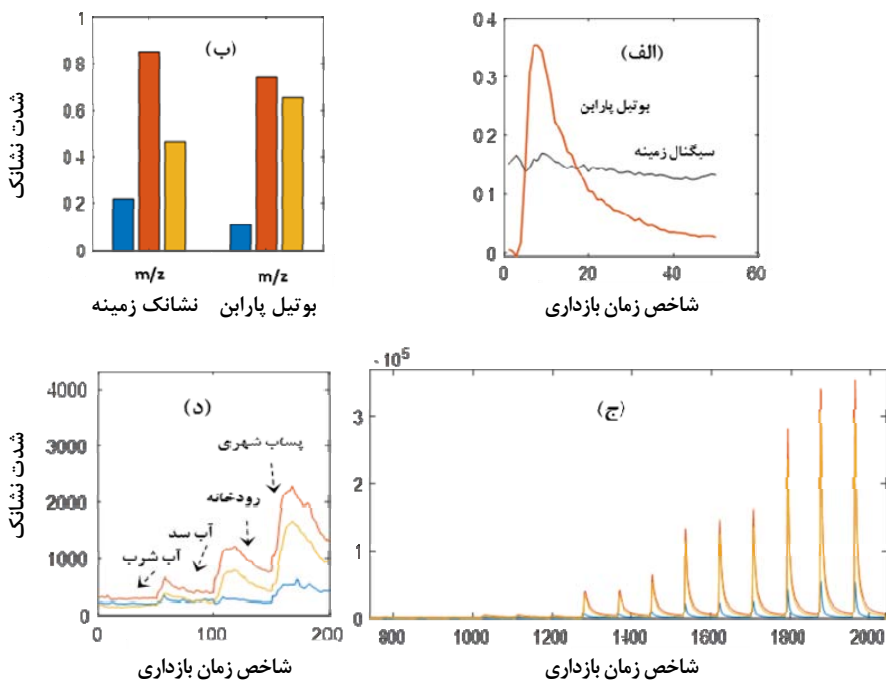
*** مقدار t بحرانی: ۳/۱۸

$$ARPE = \left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^t (C_i - \bar{C}_i)^2}{t}} \right) / \left(\sqrt{\sum_{i=1}^t C_i^2} \right) \times 100$$

اندازه‌گیری پارابن‌ها در نمونه‌های حقیقی

است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌های آب شرب، تنها پروپیل پارابن مشاهده شد، اما غلظت آن کم‌تر از حد تعیین مقدار روش بوده و امکان اندازه‌گیری کمی نداشته است. از طرفی، مقایسه غلظت‌های مشاهده‌شده از این آلاینده‌ها در رودخانه چالوس و سد کرج می‌تواند به عواملی از قبیل افزایش حجم آب سد و رقیق‌شدن آلاینده‌ها و احتمال اتفاق افتادن تخریب شیمیایی و زیستی، ربط داده شود. در پایان و با توجه به روش‌های استخراج و دستگاهی متفاوت برای اندازه‌گیری پارابن‌های منتخب در نمونه‌های آبی، عملکرد تجزیه‌ای روش پیشنهادی با روش‌های گزارش شده پیشین مقایسه شد. همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌شود، مقادیر حدود تشخیص به‌دست آمده برای روش گفته شده، بهتر و یا قابل مقایسه با روش‌های پیشین است.

در انتها، غلظت و حضور پارابن‌های موردنظر در چندین نمونه حقیقی مانند آب شرب شهر کرج، آب سد کرج، آب رودخانه جاده چالوس و پساب خروجی از تصفیه‌خانه کرج با واسنجی مستقیم اصلاح‌شده و به‌دنبال آن مدل‌سازی با ATLD بررسی شد. نتایج مدل‌سازی برای یکی از پارابن‌ها (بوتیل پارابن) در شکل ۴ نشان داده شده است. قسمت (الف) این شکل تفکیک سوانگاشت پارابن را از نشانک خط زمینه و قسمت (ب) طیف جرمی SIM مربوط به اجزاء تفکیک شده را که حاصل آرایه ساخته‌شده از نمونه‌های واسنجی اصلاح‌شده (ج) و نمونه‌های حقیقی (د) هست را، نشان می‌دهد. الگوی SIM برای گونه دوم همخوانی بسیار خوبی با نمونه استاندارد این پارابن دارد. بنابراین، برای تشخیص این ماده در نمونه‌های متفاوت می‌تواند به‌کاربرده شود. نتایج به‌دست آمده از تجزیه همه نمونه‌ها برای همه پارابن‌ها در جدول ۴ آورده شده



شکل ۴ نتایج به‌دست آمده از کاربرد روش انتقال واسنجی و مدل‌سازی سه بعدی برای تشخیص و اندازه‌گیری بوتیل پارابن در نمونه‌های آب و پساب

جدول ۴ غلظت میانگین آنالیت‌ها (برحسب نانوگرم بر لیتر) و مقادیر RSD

در نمونه‌های حقیقی برپایه روش تدوین شده

پس‌آب خروجی تصفیه‌خانه	آب رودخانه	آب شهری (شرب)*	آب سد	پارابن‌ها
۲۱۸۱ (۷٫۶)	۱۱۶۶ (۸٫۴)	< LOD	۲۹۷ (۳٫۸)	MeP
۶۴۹ (۵٫۳)	۳۲۸ (۶٫۳)	< LOD	۶۳ (۴٫۴)	EtP
۹۲۶ (۸٫۱)	۱۱۰ (۵٫۵)	< LOQ	< LOQ	PrP
۱۱۷۲ (۵٫۲)	۴۴۵ (۶٫۴)	< LOD	۹۷ (۷٫۳)	BuP

* در نمونه آب شهری، تنها پروبیل پارابن تشخیص داده شد ولی مقدار آن

قابل اندازه‌گیری نبود.

جدول ۵ مقایسه روش‌های متفاوت برای تجزیه گونه‌های هدف در نمونه‌های آبی

مراجع	LOD (ng/L)	روش استخراج	آنالیت	روش دستگاهی
[۸]	۸۰-۱۰۰	استخراج فاز جامد پخشی	MeP, BuP	HPLC-DAD
[۱۶]	۰٫۶-۴٫۱	استخراج جذبی با میله همزن	MeP, PrP, BuP	GC-MS
[۱۷]	۱۰۰	استخراج فاز جامد	MeP, PrP, BuP	GC-MS
[۱۸]	۱۱-۵۳	استخراج فاز جامد مغناطیسی	MeP, EtP, PrP, BuP	HPLC-DAD
[۱۲]	۱۲-۲۴	استخراج فاز جامد	MeP, EtP, PrP, BuP	LC-MS/MS
[۲۱]	۲٫۵-۲۲	میکرواستخراج مایع-مایع پخشی	EtP, PrP, BuP	GC-MS
[۲۰]	۰٫۳-۱۷	میکرواستخراج فاز جامد	MeP, EtP, PrP, BuP	GC-MS
پژوهش حاضر	۳-۲۴	انتقال واستحی استخراج فاز جامد	MeP, EtP, PrP, BuP	GC-MS

نتیجه‌گیری

شد. پس از تأیید قابلیت روش برای نمونه‌های اعتبارسازی با محاسبه درصد بازیابی، انحراف استاندارد و پارامترهای آماری، چند نمونه آب و نیز پس‌آب شهری که احتمال حضور این آلاینده‌ها در آن وجود داشت، بررسی شد. بالاترین غلظت دیده‌شده در تمام نمونه‌ها مربوط به پراستفاده‌ترین آن‌ها، متیل پارابن بود که در نمونه خروجی تصفیه‌خانه کرج بیشترین میانگین غلظت (۲/۱۸ میکروگرم بر لیتر) را داشت.

در این پژوهش، تعدادی از پارابن‌های پرکاربرد که در نمونه‌های آبی زیست‌محیطی به مقدار کم ($\mu\text{g/L}$ و ng/L) حضور دارند، مورد بررسی استانداردسازی چندمتغیره قرار گرفتند. همچنین، سوانگاشتهای استانداردشده در بخش داده‌های اعتبارسازی و نمونه‌های واقعی به صورت داده‌های سه‌بعدی با روش ATLD از خط پایه تفکیک و تعیین کمی پارابن‌ها انجام

مراجع

- [1] Davidson, P.M.; Sofos, J.N.; Branen, A.L.; "Antimicrobials in Food", 3rd Edition, CRC Press, Taylor & Francis, USA, 2005.
- [2] Fransway, A.F.; Am. J. Contact Dermat. 2, 145-174, 1991.
- [3] Bledzka, D.; Gromadzińska, J.; Wasowicz, W.; Environ. Int. 67, 27-42, 2014.
- [4] Boberg, J.; Taxvig, C.; Christiansen, S.; Hass, U.; Reprod. Toxicol. 30, 301-312, 2010.
- [5] Bergfeld, W.F.; Belsito, D.V.; Marks, J.G.; Andersen, F.A.; J. Am. Acad. Dermatol. 52, 125-132, 2005.
- [6] Villar-Navarro, M.; Moreno-Carballo, M.D.C.; Fernández-Torres, R.; Callejón-Mochón, M.; Bello-López, M.Á.; Anal. Bioanal. Chem. 408, 1615-1621, 2016.
- [7] Dulio, V.; Bavel, B.; Lundén, E.; Harmsen, J.; Juliane Hollender; Schlabach, M.; Slobodnik, J.; Environ. Sci. Eur. 30, 1-13, 2018.
- [8] Rashvand, M.; Vosough, M.; Anal. Methods. 8, 1898-1907, 2016.
- [9] Lee, M.R.; Lin, C.Y.; Li, Z.G.; Tsai, T.F.; J. Chromatogr. A 1120, 244-251, 2006.
- [10] Núñez, L.; Tadeo, J.L.; García-Valcárcel, A.I.; Turiel, E.; J. Chromatogr. A 1214, 178-182, 2008.
- [11] Mashile, G.; Mpupa, A.; Nomngongo, P.; Molecules 23, 1450-1465, 2018.
- [12] Marta-Sanchez, A.V.; Caldas, S.S.; Schneider, A.; Cardoso, S.M.; Prime, E.G.; Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 14460-14470, 2018.
- [13] Albero, B.; Sánchez-Brunete, C.; Miguel, E.; Pérez, R.A.; Tadeo, J.L.; J. Chromatogr. A 1248, 9-17, 2012.
- [14] Jain, R.; Mudiam, M.K.R.; Chauhan, A.; Food Chem. 141, 436-443, 2013.
- [15] Awad, T.S.; Moharram, H.A.; Shaltout, O.E.; Asker, D.; Youssef, M.M.; Food Res. Inter. 48, 410-427, 2012.
- [16] Ferreira, A.M.; Möder, M.; Fernández Laespadam M.; Anal. Bioanal. Chem. 399, 945-953, 2011.
- [17] Lee, H.B.; Peart, T.E.; Svoboda, M.L.; J. Chromatogr. A 1094, 122-129, 2005.
- [18] Huang, Y.; Peng, J.; Huang, X.; J. Chromatogr. A 1546, 28-35, 2018.
- [19] Starling, M.C.V.M.; Amorim, C.C.; Leão, M.M.D.; J. Hazard. Mater. 372, 17-36, 2019.
- [20] Regueiro, J.; Becerril, E.; Garcia-Jares, C.; Llompant, M.; J. Chromatogr. A 1216, 4693-702, 2009.
- [21] Prichodko, A.; Janenaite, E.; Smitiene, V.; Vickackaite, V.; Acta Chromatogr. 24, 589-601, 2012.
- [22] Feudale, R.N.; Woody, N.A.; Tan, H.; Myles, A.; Brown, S.D.; Chemometr. Intell. Lab. Sys. 64, 181-192, 2002.
- [23] Shi, Y.Y.; Li, J.Y.; Chu, X.L.; Chinese J. Anal. Chem. 47, 479-487, 2019.
- [24] Escandar, G.M.; Olivieri, A.C.; J. Chromatogr. A 1587, 2-13, 2019.
- [25] Ahmadvand, M.; Sereshti, H.; Parastar, H.; J. Chromatogr. A 1413, 117-126, 2015.
- [26] Khayamian, T.; Tan, G.H.; Sirhan, A.; Siew, Y.F.; Sajjadi, S.K.; Chemometr. Intell. Lab. Sys. 96, 149-158, 2009.
- [27] Wu, H. L.; Shibukawa, M.; Oguma, K.; J. Chemom. 12, 1-26, 1998.
- [28] Zhang, Y.; Wu, H.L.; Xia, A.L.; Hu, L.H.; Zou, H.F.; Yu, R.Q.; J. Chromatogr. A 1167, 178-183, 2007.
- [29] Wang, Y.; Veltkamp, D.J.; Kowalski, B.R.; Anal. Chem. 63, 2750-2756, 1991.

وانادیم شبکه‌ای شده با هیدروژل نانوجندسازه برپایه (CMC-PEG-PLGA) با پوشش سدیم آلزینات به عنوان سامانه انسولین‌رسانی حساس به pH

سید نبی الله حسینی^۱، آسیه عباسی دلویی^{۲*}، سید جواد ضیائی الحق^۳، ایوب سعیدی^۴

۱. دانشجوی دکترا گروه فیزیولوژی ورزشی واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران

۲. استادیار گروه فیزیولوژی ورزشی واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران

۳. استادیار گروه فیزیولوژی ورزشی واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

۴. استادیار گروه علوم زیستی در ورزش و سلامت، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

دریافت: تیر ۹۸ بازنگری: شهریور ۹۸ پذیرش: مهر ۹۸

چکیده: در سال‌های اخیر، پیشرفت‌های قابل توجهی در به‌کارگیری بسپارهای زیست‌پزشکی به‌عنوان حامل‌های هدفمند برای رهایش دارو، پروتئین و عوامل رشد انجام گرفته است. در این پژوهش، هیدروژل‌های نانوجندسازه به‌دلیل تشکیل نانوذرات وانادیم (V) در داخل هیدروژل‌های کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) متورم تهیه شده است. تشکیل نانوذرات وانادیم در هیدروژل‌ها با طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. الگوهای XRD تشکیل نانوذرات وانادیم در بستر هیدروژل را تایید کردند. همچنین، تصاویر SEM نشان دادند که اندازه نانوذرات از ۲۲ تا ۷۴ نانومتر در بستر هیدروژل است. رفتار تورمی هیدروژل نانوجندسازه‌ها در pHهای ۲/۱ و ۷/۴ بررسی شد. هیدروژل‌ها در pH کمتر، جذب آب بهتری از خود نشان دادند. طیف‌های نمونه‌های بارگیری‌شده با دارو، بیانگر آن است که بارگذاری مناسب دارو انجام شده است. با بررسی رهایش دارو، مشاهده شد که مقدار رهایش در هیدروژل‌های نانوجندسازه کمتر و با افزایش درصد نانوذرات مقدار رهایش کاهش یافته است. در آزمون سمیت سلولی پس از ۲۴ ساعت، زنده‌ماندن سلول‌ها در گستره ۷۴/۳ تا ۹۶/۰۵٪ در مقایسه با نمونه کنترل (به‌عنوان ۱۰۰٪) بود. در نمونه هیدروژل نانوجندسازه حاوی انسولین پس از ۲۴ ساعت، پایین‌ترین زنده‌ماندن سلولی مربوط به غلظت ۳۱/۲۵ μg/ml انسولین و بیشترین زنده‌ماندن سلولی مربوط به غلظت ۱۰۰۰ μg/ml انسولین با ۲۵/۷٪ سمیت سلولی نسبت به گروه کنترل بود.

واژه‌های کلیدی: آلزینات، هیدروژل نانوجندسازه، نانوذرات وانادیم، انسولین‌رسانی.

مقدمه

رهایش دارو در بدن با وعده‌های متناوب باعث ایجاد نوساناتی در غلظت دارو در خون (گاهی بین دو حد سمی و درمانی) می‌شوند. این مشکل افزون بر مسائلی مانند درد تزریق و مشکل بلع

دارورسانی هدفمند تلاش برای افزایش تجمع دارویی در محل‌هایی ویژه در زمان مشخص است. سامانه‌های پرکاربرد

[۱۷ و ۱۸]. اصلاح با پلی اتیلن گلیکول (PEG) موجب می شود که نانوذرات از ایمنی جلوگیری کنند و در گردش خون به مدت طولانی ساکن شوند [۱۹]. PLGA، یک هم‌بسیار تشکیل شده از لاکتیک اسید و گلیکولیک اسید است. PLGA در بدن با آب‌کافت به تکپارهای اندوژن، لاکتیک اسید و گلیکولیک اسید و پس از آن به آب و کربن دی‌اکسید تبدیل می‌شود. با توجه به وزن مولکولی، PLGA امکان رهش دارو را می‌تواند از یک هفته تا چند ماه به صورت کنترل شده یا پایدار فراهم کند [۲۰]. سامانه‌های ذرات PLGA برای بهبود اثرات درمانی انسولین از راه ریه استفاده شده است. ذرات PLGA انسولین PLGA عوامل متعددی می‌توانند بر مقدار تجزیه PLGA تأثیر بگذارند. برای مثال، وزن مولکولی، طول بلوک‌های لاکتیک و گلیکولیک، نسبت لاکتیک اسید و گلیکولیک، ساختار و ریخت‌شناسی [۲۱] و [۲۲] در داروهای ضدسرطان و پاداکسیدانی [۲۳] برای افزایش جذب دهانی بیشتر انسولین، از PLGA استفاده می‌شود [۲۴]. وانادیم نقش متنوعی در تنظیم و فعالیت‌های کاتالستی و زیستی دارد. نقش اصلی و کلیدی این عناصر در مسیر متابولیسمی کربوهیدرات‌ها مشخص شده است [۲۵]. همچنین، وانادیل سولفات ترشح انسولین وابسته به تحریک گلوکز را تقویت می‌کند. گزارش‌های زیادی در ارتباط با نقش ترکیبات وانادیم در بهبود علائم و تقلید اثرات انسولین وجود دارد [۲۶]. وانادیم می‌تواند با بالابردن حساسیت گیرنده‌های انسولین در بافت‌های بدن، آثار پایین‌آورنده قند خون را آشکار و در صورت کافی بودن زمان، آثار ترمیمی خود را بر پانکراس اعمال کند [۲۷]. آلزینات یک ماده طبیعی به دست آمده از جلبک دریایی قهوه‌ای است. داربست آلزینات در مهندسی بافت کاربرد فراوانی دارد. به‌طور معمول، آلزینات به صورت نمک سدیم به‌کارگرفته می‌شود. ویژگی هیدروژل آلزینات با توالی و ترکیب زنجیره تکپار تشکیل‌دهنده و گرانش‌روی بالای آن تعیین می‌شود [۲۸]. این هیدروژل در صنایع غذایی، آرایشی و دارویی به‌کارگرفته می‌شود [۲۹]. درشت و ریزدانه‌ای آلزینات در موارد دارویی مانند انسولین و ملاتونین

قرص‌ها توسط برخی از بیماران، موجب توجه به روش‌های مناسب انتقال دارو شده است. طراحی ساختارهای دارویی زیادی با کمک علوم شیمی و کامپیوتر تاکنون انجام شده است که بیش از نیمی از این ساختارها در آب کم محلول هستند. فرموله کردن این ساختارهای کم محلول در آب به دلیل سرعت انحلال پایین و پخش آرام آن‌ها از مشکلات داروسازان است. برای رفع این مشکلات، از نمک‌ها، کمک‌حلال‌ها، حامل‌هایی مانند ^۱CMC، ^۲PEG، ^۳PLGA و پراکنندگی جامدات استفاده شده است.

شبکه‌های بسیاری سه بعدی با توانایی جذب آب در حدود سه برابر وزن خود، در داروها و زیست‌پزشکی به‌کارگرفته می‌شوند [۱]. به دلیل ساختار شبکه‌ای متخلخل، نسبت تورمی بالا، سمی نبودن، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری، هیدروژل به‌طور گسترده در کاربردهای پزشکی شامل پوشش زخم [۲]، مهندسی بافت [۳] و کنترل دارو [۴ و ۵] به‌کار رفته‌اند. در دهه گذشته نانوچندسازه‌های به دست آمده از پراکنندگی نانوذرات معدنی در بسترهای بسیاری، مورد توجه بوده‌اند [۶ و ۷]. در پژوهش‌های گذشته، ماده‌هایی مانند مس [۸ و ۹]، روی اکسید [۱۰ و ۱۱]، نقره [۱۲] به‌عنوان نانوذره به‌کارگرفته شده‌اند. در پژوهش حاضر، از وانادیم به‌عنوان نانوذره استفاده شده است با این آگاهی که این نانوذره توانایی ترمیم بافت‌های آسیب‌دیده در بخش الفایپانکراس (مسئول تولید انسولین است) را دارد [۱۳ و ۱۴].

کربوکسی متیل سلولز یک بسیار زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر است. کربوکسی متیل سلولز به‌طور گسترده در دارورسانی، ساخت کاغذ [۱۵]، بهبود عملکرد PEG، پوشش خوراکی، ضد عفونی‌کننده‌ها [۱۶ و ۱۷] و غیره کاربرد دارند. PEG به‌عنوان یک سامانه هیدروژلی تزریقی برای پروتئین، DNA و برنامه‌های تحویل دارو به‌طور گسترده بررسی شده است

1. Carboxymethylcellulose

2. Polyethylene glycol

3. Poly(lactic-co-glycolic acid)

در دقیقه به دست آمد. همه نمونه‌های بررسی شده در شکل پودر بودند. ریخت‌شناسی نمونه‌های خشک شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (TESCAN MIRA3) پس از پوشاندن نمونه‌ها با فیلم طلا انجام گرفت.

روش تهیه هیدروژل CMC-PEG-PLGA

ابتدا ۶ گرم CMC در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر همزده شد (۶ ساعت در دمای °C ۵۰). سپس، ۰/۰۵ گرم $VaSO_4$ در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به محلول افزوده شد. سپس، به مدت ۲ ساعت همزده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. در ادامه، در یک ظرف، ۲ گرم PEG (۲۰۰۰ و ۶۰۰۰ با نسبت وزنی یک به یک) در ۵ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل و به آن ۳۵۰ واحد انسولین ریگولار افزوده شد. در ظرف دیگری، ۰/۲ گرم PLGA در ۶ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان و اتیل استات (با نسبت دو به یک) در حمام یخ حل و به آن ۳۵۰ واحد انسولین NHP افزوده شد. سپس، محتوی این دو ظرف به محلول نانوچندسازه افزوده شد. پس از آن، ۰/۲ گرم آلژینات در ۲۰ میلی‌لیتر آب در دمای °C ۶۰ حل و به‌عنوان پوشش‌دهنده در مدت ۲ ساعت به آن افزوده شد.

در پایان اتانول‌دی‌آمین (۳ میلی‌لیتر) برای شبکه‌ای شدن هیدروژل نانوچندسازه به آن افزوده شد. هیدروژل به دست آمده با دستگاه خشک‌کن انجمادی، خشک شد. هیدروژل نانوچندسازه تهیه شده در داخل یخچال در دمای منفی °C ۵- نگهداری شد. نمونه‌های V1، V2 و V3 به ترتیب شامل غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۲ و ۰/۰۳ از وانادیم بود.

رفتار تورمی

رفتار تورمی هیدروژل‌های نانوچندسازه CMC-PEG-PLGA/V خشک در محلول‌های بافری با pH برابر با ۲/۱ و ۷/۴ در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. به‌طور تقریبی ۰/۱ گرم

استفاده شده است [۳۰]. مهم‌ترین ویژگی آلژینات توانایی تشکیل ژل در محیط معتدل با عواملی مانند یون‌های دو ظرفیتی همانند کلسیم است. آلژینات در تماس با یون کلسیم یک شبکه سه-بعدی تشکیل می‌دهد [۳۱]. در کپسوله کردن مواد غذایی و دارویی می‌توان از آن‌ها استفاده کرد [۳۲ و ۳۳]. انسولین یک پروتئین با وزن مولکولی کم و بار منفی است که به‌طور گسترده برای درمان دیابت به کار گرفته می‌شود [۳۴ و ۳۵].

از نانوچندسازه انسولین برای رهایش طولانی مدت در صنعت داروسازی می‌توان استفاده کرد [۱، ۳۶ و ۳۷]. با توجه به حقایق یاد شده، ترکیب هیدروژل CMC-PEG-PLGA با نانوذرات وانادیم به‌عنوان یک حامل دارو کاربردهای بسیاری دارد. در این پژوهش، هیدروژل‌های نانوچندسازه جدید CMC-PEG-PLGA/V با تشکیل هم‌زمان نانوذرات وانادیم در بستر هیدروژل CMC-PEG-PLGA تهیه شد. هیدروژل‌ها با طیف-سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و اثر غلظت نانوذرات وانادیم بر رفتار تورمی و رهایش دارو در pHهای متفاوت بررسی شدند.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) با درجه استخلاف ۰/۵۵ تا ۰/۰۰، و گرانیوی ۱۵۰۰۰ mPas/s (۱٪ در آب °C ۲۵) از شرکت نیپون (ژاپن) و دی‌اتانول‌دی‌آمین، آلژینات، وانادیم سولفات ($VaSO_4$)، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، پلی‌لاکتیک اسید -co- گلیکولیک اسید (PLGA)، از مرک آلمان تهیه شد. انسولین از شرکت اکسیر (ایران) تهیه شده است. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه نمونه‌ها با دستگاه طیف‌سنجی (مدل Aquinox 55 از شرکت بروکر آلمان) در گستره ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} با دقت 0.5 cm^{-1} و با تهیه قرص KBr ثبت شدند. تشخیص و بررسی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با پراش سنج زیمنس در ۳۵ کیلوولت در گستره 2θ از ۲ تا ۷۰ درجه و سرعت پویش ۱ درجه

به دست آمده با هیدروژل CMC-PEG-PLGA/V/insulin در گستره غلظت از ۳ تا ۱۰۰۰ (µg/ml) برای ۷۲ ساعت در گرمخانه قرارداد شد. پس از آن، سلول‌ها شسته و ۲۰ میکرولیتر واکنشگر MTT^۲ به آن‌ها افزوده شد. محیط با ۲۰۰ میکرولیتر DMSO در هر لایه جایگزین شد و جذب محلول در طول موج ۵۷۰ نانومتر به دست آمد و سپس با نمودار استاندارد، تعداد سلول‌ها محاسبه شد. برای آزمون سمیت سلولی از هیدروژل نانو چندسازه V3 استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه هیدروژل‌های خالص و نانو چندسازه در شکل ۱ ارائه شده‌اند. در طیف هیدروژل خالص، نوار 3424 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های OH است [۳۸ و ۳۹]. نوار 2885 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H مرتبط با اتم‌های هیدروژن گروه متیل حلقه که ترکیب شدن CMC با PEG و PLGA با پوشش آلژینات را تایید می‌کند. نواری که در ناحیه 1624 cm^{-1} است، نشان‌دهنده نوار جذبی گروه‌های کربونیل موجود در بسپارها است.

هیدروژل نانو چندسازه CMC-PEG-PLGA/V در ۵۰ میلی‌لیتر محلول‌های بافر تهیه شده با pH مناسب در دمای اتاق برای ۴۵۰ دقیقه غوطه‌ور شد تا به حداکثر ظرفیت تورم برسد. رفتار تورمی هیدروژل نانو چندسازه بر پایه معادله ۱ تعیین شد.

$$(1) \quad (SR\%) = \frac{(w_t - w_0)}{w_0} \times 100$$

که در آن، w_0 وزن اولیه نمونه خشک و w_t وزن نمونه متورم است.

رفتار رهائش دارو

رهائش دارو هیدروژل‌ها در pHهای برابر با ۲/۱ و ۷/۴ برای ۲۴ ساعت بررسی شد. در این آزمایش، ۰/۱ گرم هیدروژل نانو چندسازه حامل دارو در ۱۰ میلی‌لیتر محیط رهائش یکسان در دمای 37°C در داخل کیسه دیالیز قرارداد و با سرعت ۶۰ rpm هم‌زده شد. در تعیین زمان اولیه، مقادیر کافی از نمونه‌ها جمع‌آوری و مقدار رهائش دارو با طیف‌سنجی UV تعیین شد. برای نگهداری حجم ثابت، حجم برداشته شده با بافر تازه جایگزین می‌شد. نمونه‌های دارو رهائش شده از هیدروژل‌های نانو چندسازه CMC-PEG-PLGA/V با طیف‌سنجی UV بررسی و مقدار انسولین با نمودار واسنجی^۱ استاندارد تحت شرایط یکسان اندازه‌گیری شد [۳۸]. مقدار بارگذاری دارو در هیدروژل با معادله ۲ مورد ارزیابی قرار گرفت.

$$(2) \quad \text{مقدار هیدروژل} / \text{مقدار دارو در هیدروژل} = \text{بارگذاری دارو (گرم/گرم)}$$

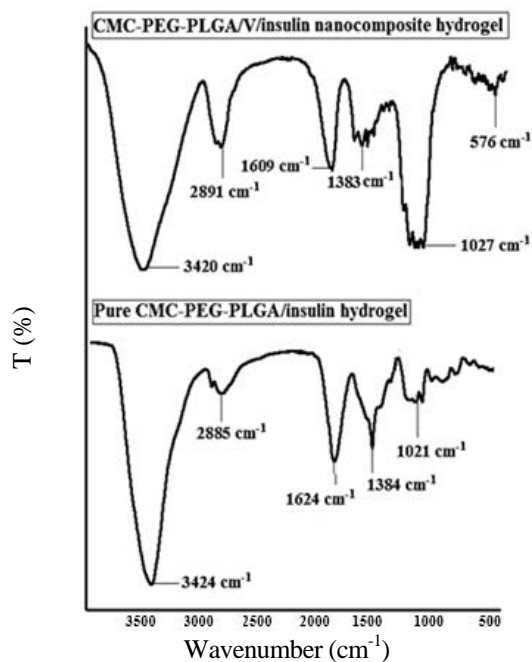
اندازه‌گیری سمیت سلولی

سمیت سلولی هیدروژل نانو چندسازه CMC-PEG-PLGA/V/insulin در برابر سلول‌های انسان (HT1080) با سنجش MTT انجام شد. به‌طور خلاصه، ۸۰۰۰ سلول / لایه در ۹۶ خانه (در هر چاهک ظرف‌های ۹۶ خانه) کشت داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 37°C قرار گرفتند. سلول‌های

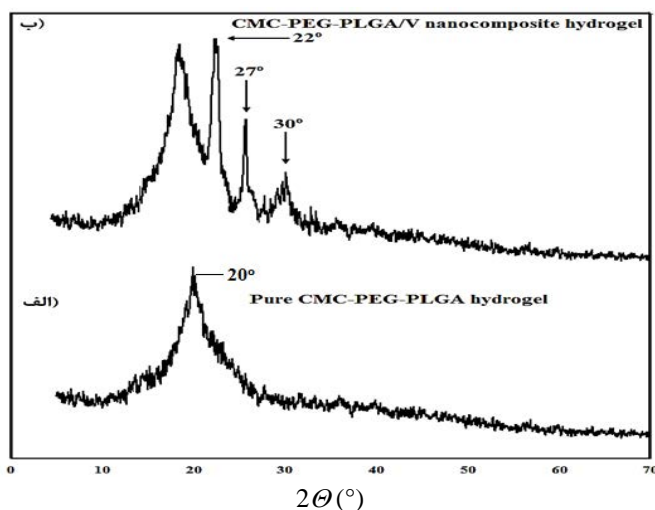
نواری که در ناحیه 1384 cm^{-1} وجود دارد، مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربوکسیلات است. نوار جذبی در 1021 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی C-O بر ساختار پلی‌ساکارید نسبت داده شده است [۴۰]. در طیف فروسرخ تبدیل فوریه هیدروژل نانوچندسازه، نوار موجود در 1609 cm^{-1} مربوط به هیدروژل نانوچندسازه وانادیم است. در مقایسه با طیف هیدروژل خالص، نوارهای اضافی در هیدروژل نانوچندسازه در ناحیه 400 cm^{-1} تا 700 cm^{-1} وجود دارد که به پیوندهای اکسیژن-فلز (V-O) ترکیب شده در هیدروژل مربوط است.

بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس هیدروژل خالص و هیدروژل نانوچندسازه وانادیم در گستره 2θ بین 2° تا 70° در شکل ۲ نشان داده شده است. یک پیک پهن در 20° درجه وجود دارد که مربوط به شبکه‌های بسیاری است. در الگوی نانوچندسازه وانادیم، پیک‌هایی در 22° ، 27° و 30° درجه مشاهده می‌شود که مربوط به تشکیل نانوذرات وانادیم در ساختار هیدروژل است [۹ و ۱۱].



شکل ۱ طیف فروسرخ تبدیل فوریه هیدروژل خالص و هیدروژل نانوچندسازه

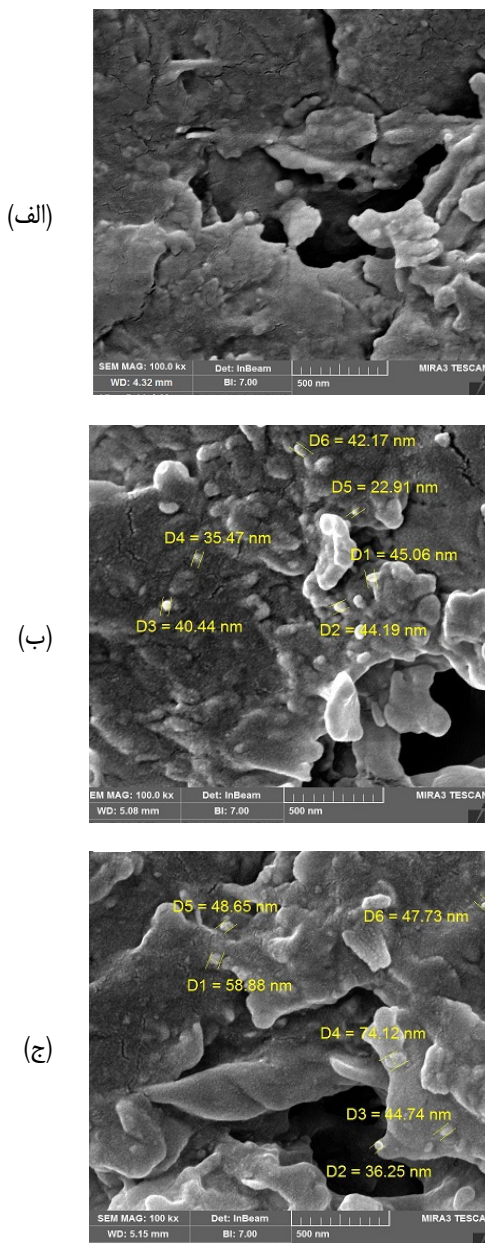


شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (الف) هیدروژل CMC-PEG-PLGA خالص و (ب) هیدروژل نانوچندسازه CMC-PEG-PLGA/V

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

ریخت شناسی سطحی یکی از مهم ترین عامل ها در تعیین رفتار رهایش دارو از هیدروژل ها است. برهم کنش های سطحی بسپارها و نانوذرات وانادیم می تواند ریخت شناسی سطحی هیدروژل های نانوپندسازه را تغییر داده و سرعت رهایش را تحت تاثیر قرار دهد. ریخت شناسی و اندازه ذرات و ساختار هیدروژل نانوپندسازه حاوی نانوذرات با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد.

در شکل ۳- الف، یک سطح شفاف و یکنواخت از هیدروژل خالص مشاهده شده است. از طرف دیگر، در شکل های ۳- ب و ج یک سطح منقبض شده از هیدروژل نانوپندسازه حاوی نانوذرات وانادیم را نشان می دهند که نشان دهنده تشکیل نانوذرات وانادیم با اندازه ذرات ۲۲ تا ۴۴ و ۳۶ تا ۷۴ نانومتر هستند که به ترتیب مربوط به هیدروژل نانوپندسازه حاوی نانوذرات وانادیم با غلظت های ۰/۰۱ (V1) و ۰/۰۳ (V3) مولار هستند. وجود نانوذرات وانادیم داخل شبکه های بسیار به قرار گرفتن یون های وانادیم، بر سطح هیدروژل متورم نسبت داده می شود. همچنین، با توجه به تفسیر طیف جذبی هیدروژل نانوپندسازه مورد نظر، با افزایش غلظت، اندازه و تجمع ذرات بیشتر می شود.



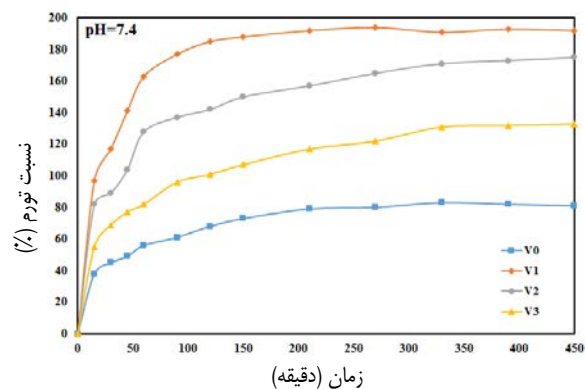
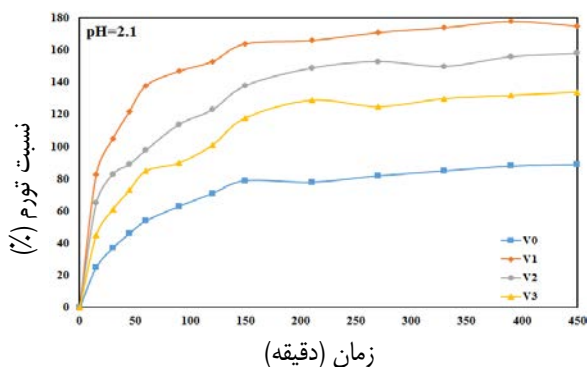
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی هیدروژل های CMC-PEG-PLGA خالص (الف)، CMC-PEG-PLGA/V1 (ب) و CMC-PEG-PLGA/V3

نانوذرات وانادیم باردار منجر به نفوذ آب بیشتر در ساختار هیدروژل، برای تنظیم فشار اسمزی یونی ایجاد شده می‌شود و در نهایت، تورم هیدروژل به دست می‌آید [۸ و ۹]. افزون‌براین، تشکیل نانوذرات وانادیم در شبکه هیدروژل می‌تواند منجر به گسترش شبکه هیدروژل و افزایش حفره‌ها و فضای خالی بین شبکه‌ها شود که نتیجه آن جذب بیشتر آب است. با افزایش مقدار نانوذرات وانادیم از نمونه V1 مولار به V2 و V3 مولار، مقدار تورم هیدروژل‌های نانوجندسازه کاهش می‌یابد. این روند می‌تواند به دلیل عملکرد نانوذرات وانادیم به عنوان پیوند عرضی در مقادیر بالاتر نانوذرات وانادیم باشد [۳۹].

بررسی رفتار رهائش دارو

برای بررسی رهائش دارو بافرهای با pH برابر با ۲/۱ و ۷/۴ به کار گرفته شد. مقدار ۰/۱ گرم از هر نمونه حاوی دارو در ۲۰ میلی‌لیتر بافر ریخته و به مدت ۲۴ ساعت رهائش بررسی شد. در هر بازه زمانی، جذب داروی آزاد شده با دستگاه طیف‌سنجی اندازه‌گیری و مقادیر جذب با معادله واسنجی در بافرهای ۲/۱ و ۷/۴ به صورت درصد داروی آزاد شده به دست آمد. جدول ۱، مقادیر انسولین ترکیب شده به عنوان یک داروی خالص و کسر رهائش دارو در نانوجندسازه را نشان می‌دهد. نمودارهای داروی آزاد شده نسبت به زمان برای نمونه‌های هیدروژل نانوجندسازه حاوی نانوذرات وانادیم در شکل ۵ ارایه شده است. با بررسی رهائش دارو از هیدروژل نانوجندسازه و هیدروژل خالص مشاهده می‌شود که مقدار رهائش در هیدروژل‌های نانوجندسازه کمتر است. همچنین، با افزایش غلظت نانوذرات در بستر هیدروژل، مقدار رهائش کاهش می‌یابد. وجود نانوذرات با کاهش تحرک زنجیرهای بسپارها و دارو ایجاد مسیر طولانی‌تر برای دارو برای خروج از هیدروژل و ورود به محیط رهائش، موجب کاهش سرعت رهائش دارو از هیدروژل نانوجندسازه می‌شوند [۷، ۱۰ و ۲۷]. با این وجود، در محیط اسیدی گروه کربوکسیل CMC و PLGA و گروه الکولات در PEG به شکل یونیده نشده هستند. این عوامل ممکن است موجب ایجاد

شکل ۴ رفتار تورمی هیدروژل‌های نانوجندسازه حاوی نانوذرات وانادیم را در pHهای ۲/۱ و ۷/۴ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تورم هیدروژل‌ها در pH برابر با ۷/۴ بالاتر از مقدار اندازه‌گیری شده در pH برابر با ۲/۱ است. در pH برابر با ۷/۴، گروه‌های کربوکسیل درشت‌مولکول‌های بسپارهای مربوط، در محیط آب تفکیک و به بار منفی یون‌های کربوکسیلات تبدیل می‌شود و در نتیجه، دافعه الکترواستاتیک بین زنجیرهای بسپارها بالاتر رفته و توانایی جذب آب بیشتر می‌شود [۱۵ و ۴۱].

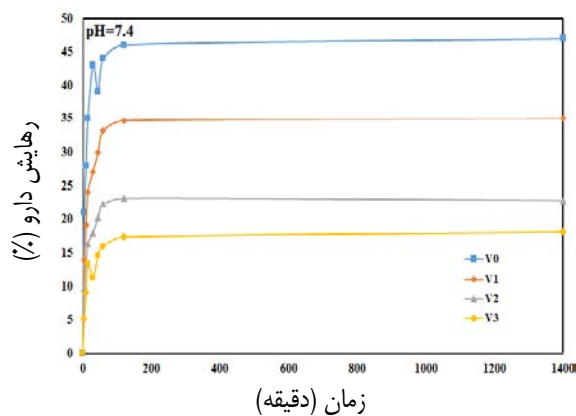
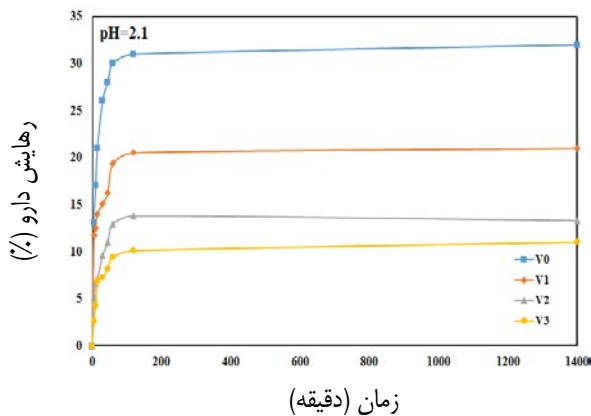


شکل ۴ رفتار تورمی هیدروژل‌های نانوجندسازه وانادیم در pHهای ۲/۱ و ۷/۴

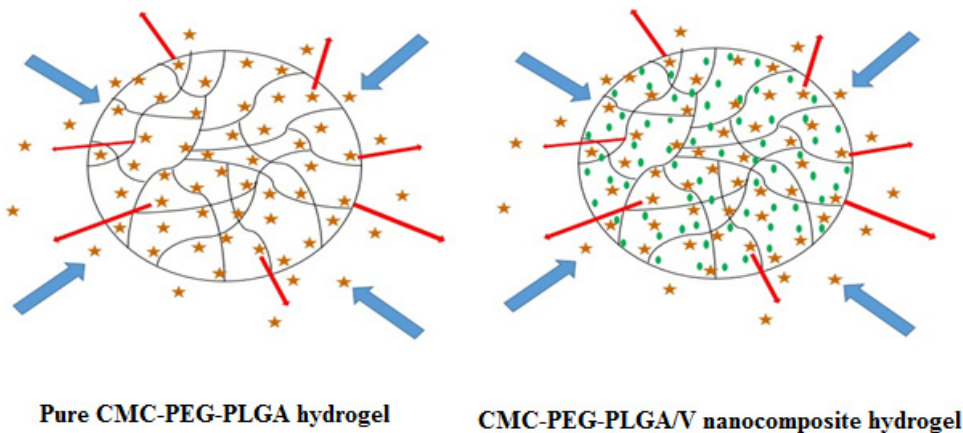
همچنین، هیدروژل نانوجندسازه حاوی وانادیم تورم بیشتری نسبت به هیدروژل خالی نشان می‌دهد که به دلیل وجود نانوذرات وانادیم با اندازه، ریخت‌شناسی و بار سطحی متفاوت است.

هیدروژل CMC-PEG-PLGA یونیده و منجر به افزایش دفعه الکترواستیک بین گروه‌های باردار و افزایش فشار اسمزی می‌شود. سازوکار رهایش دارو از هیدروژل‌های نانوچندسازه CMC-PEG-PLGA/V در شکل ۶ نشان داده شده است.

هیدروژل CMC-PEG-PLGA نامحلول با رهایش دارو شود. بنابراین، رهایش انسولین از آن هیدروژل‌ها ممکن است با سازوکار نفوذ بستر کنترل شده توصیف شود. با این حال، در بافر فسفات با pH برابر با ۷/۴ گروه‌های کربوکسیلیک اسید بر زنجیره‌های



شکل ۵ رفتار رهایش دارو هیدروژل‌های نانوچندسازه CMC-PEG-PLGA حاوی غلظت‌های متفاوت نانوذرات وانادیم در pHهای ۲/۱ و ۷/۴



★ **Drug molecules**
 ● **Nanoparticles**
 ➔ **Water molecules**

شکل ۶ سازوکار رهایش دارو هیدروژل CMC-PEG-PLGA خالص و هیدروژل نانوچندسازه CMC-PEG-PLGA/V

زنده ماندن سلولی مربوط به غلظت $31/25 \mu\text{g/ml}$ انسولین و بیشترین زنده ماندن سلولی مربوط به غلظت $1000 (\mu\text{g/ml})$ انسولین با $25/7\%$ سمیت سلولی نسبت به گروه کنترل بود. در غلظت‌های $3/9.06$ تا $15/625 \mu\text{g/ml}$ هیچ‌گونه سمیت سلولی مشاهده نمی‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که نانوذرات وانادیم (V3) موجب زنده ماندن سلول‌ها و افزایش سلول‌ها در عرض 24 ساعت و رشد و تکثیر سلول‌های باقی‌مانده می‌شود.

نتیجه‌گیری

هیدروژل‌های نانوپدسازه CMC-PEG-PLGA حاوی نانوذرات وانادیم با روش سنتز درجا تهیه شدند. رفتار تورمی آن‌ها در pHهای $2/1$ و $7/4$ و کاربرد آن‌ها به عنوان حامل دارو بررسی شد. الگوهای پراش پرتو ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی تشکیل نانوذرات را نشان داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که نانوذرات با اندازه 22 تا 74 نانومتر به طور یکنواخت در شبکه هیدروژل پخش شدند. نتایج رفتار تورم نشان داد که مقدار جذب آب هیدروژل‌ها تحت تاثیر pH محیط و غلظت نانوذرات است و وجود نانوذرات موجب افزایش تورم در هیدروژل‌ها می‌شود. با بررسی نمودار رهائش دارو از هیدروژل‌های نانوپدسازه و هیدروژل خالص مشاهده شد که مقدار رهائش در هیدروژل‌های نانوپدسازه کمتر است و با افزایش غلظت نانوذرات مقدار رهائش کمتر می‌شود. در آزمون سمیت سلولی پس از 24 ساعت، زنده ماندن سلول‌ها در مقایسه با نمونه کنترل (به عنوان 100%) در گستره $74/3\%$ تا $96/05\%$ بود. در نمونه هیدروژل نانوپدسازه حاوی انسولین، پایین‌ترین زنده ماندن سلولی پس از 24 ساعت مربوط به غلظت $31/25 \mu\text{g/ml}$ انسولین و بیشترین زنده ماندن سلولی مربوط به غلظت $31/25 \mu\text{g/ml}$ با $25/7\%$ سمیت سلولی نسبت به گروه کنترل بود.

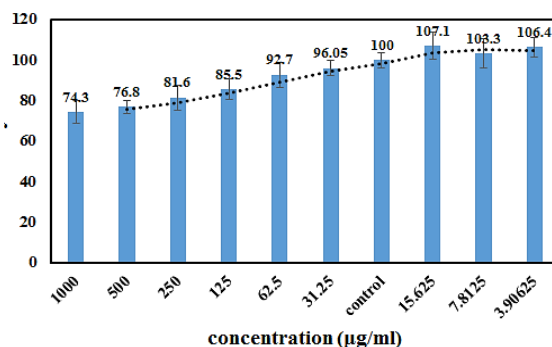
جدول 1 مقدار بارگذاری دارو و رهائش دارو هیدروژل‌های نانوپدسازه

CMC-PEG-PLGA/V

نمونه	V0	V1	V2	V3
مقدار بارگذاری دارو (گرم/گرم)	0.00949	0.00835	0.00763	0.00739
رهائش دارو در 1400 دقیقه در pH برابر با 2/1	32	21	13/28	11/02
رهائش دارو در 1400 دقیقه در pH برابر با 7/4	46/09	35/01	22/85	18/16

کارایی درمانی نمونه‌های CMC-PEG-PLGA/V/insulin

سمیت انسولین بارگذاری شده بر هیدروژل نانوپدسازه (CMC-PEG-PLGA/V/insulin) بر سلول‌های HT1080 با سنجش MTT در مدت 24 ساعت طول عمر سلولی، تعیین شد. نتایج به دست آمده در شکل 7 نشان داده شده است.



شکل 7 آزمون پایداری MTT سلول‌های HT1080 تیمار شده با هیدروژل نانوپدسازه CMC-PEG-PLGA/V/insulin در گستره غلظت 3 تا $1000 \mu\text{g/ml}$ در مدت 24 ساعت

این شکل به روشنی نشان می‌دهد که هیدروژل نانوپدسازه CMC-PEG-PLGA/V بارگذاری شده با انسولین موجب کاهش قابل توجهی در مقدار زنده ماندن سلول‌ها با غلظت‌های متفاوت دارو شده است. پس از 24 ساعت، زنده ماندن سلول‌ها در گستره $74/3\%$ تا $96/05\%$ ، در مقایسه با نمونه کنترل به عنوان 100% بود. در نمونه V3، پس از 24 ساعت، پایین‌ترین

مراجع

- [1] Jafari, B.; Rafie, F.; Davaran, S.; *BioImpacts* 1(2), 135-143, 2011.
- [2] Capanema, N.S.V.; Mansur, A.A.P.; De Jesus, A.C.; Carvalho, S.M.; De Oliveira, L.C.; Mansur, H.S.; *Int J Biol Macromol.* 106, 1218-1234, 2018.
- [3] Fathi, M.; Barar, J.; Aghanejad, A.; Omid, Y.; *BioImpacts* 5(4), 159-164, 2015.
- [4] Nokhodchi, A.; Raja, S.; Patel, P.; Asare-Addo, K.; *BioImpacts* 2(4), 175-187, 2012.
- [5] Javanbakht, S.; Pooresmaeil, M.; Namazi, H.; *Carbohydr Polym.* 208, 294-301, 2019.
- [6] Aloisi, G.G.; Costantino, U.; Latterini, L.; Nocchetti, M.; Camino, G.; Frache, A.; *J Phys Chem Solids.* 67, 909-914, 2006.
- [7] Zare-Akbari, Z.; Farhadnejad, H.; Furughi-Nia, B.; Abedin, S.; Yadollahi, M.; Khorsand-Ghayeni, M.; *Int J Biol Macromol.* 93, 1317-1327, 2016.
- [8] Yadollahi, M.; Gholamali, I.; Namazi, H.; Aghazadeh, M.; *Int J Biol Macromol.* 73, 109-114, 2015.
- [9] Gholamali, I.; Hosseini, S.N.; Alipour, E.; Yadollahi, M.; *Starch/Stärke.* 71, 1800118-1800120, 2019.
- [10] Yadollahi, M.; Farhoudian, S.; Barkhordari, S.; Gholamali, I.; Farhadnejad, H.; Motasadizadeh, H.; *Int J Biol Macromol.* 82, 273-278, 2016.
- [11] Namazi, H.; Hasani, M.; Yadollahi, M.; *Int J Biol Macromol.* 126, 578-584, 2019.
- [12] Hebeish, A.; Hashem, M.; Abd El-Hady, M.M.; Sharaf, S.; *Carbohydr Polym.* 92, 407-413 2013.
- [13] Cam, M.C.; Rodrigues, B.; McNeill, J.H.; *Eur J Endocrinol.* 141, 546-554, 1999.
- [14] Thompson, K.H.; Orvig, C.; *J Inorg Biochem.* 100, 1925-1935, 2006.
- [15] Yadollahi, M.; Gholamali, I.; Namazi, H.; Aghazadeh, M.; *Int J Biol Macromol.* 74, 136-141, 2015.
- [16] Mitikka-Eklund, M.; Halttunen, M.; Melander, M.; Ruuttunen, K.; Vuorinen, T.; *Int J Biol Macromol.* 1, 423-439, 1999.
- [17] Namazi, H.; Toomari, Y.; Abbaspour, H.; *BioImpacts* 4(4), 175-182, 2014.
- [18] Erkan, N.; Dogruyol, H.; Gunlu, A.; Genc, I.Y.; *J Food Health Sci.* 1(1), 33-49, 2015.
- [19] Lee, J.I.; Kim, H.S.; Yoo, H.S.; *Int J Pharm.* 373, 93-99, 2009.
- [20] Tan, L.; Liu, Y.; Ha, W.; Ding, L.S.; Peng, S.L.; Zhang, S.; Li, B.J.; *Soft Matter.* 8, 5746-5749, 2012.
- [21] Ebrahimnezhad, Z.; Zarghami, N.; Keyhani, M.; Amirsaadat, S.; Akbarzadeh, A.; Rahmati, M.; Mohammad Taheri, Z.; Nejati-Koshki, K.; *BioImpacts* 8(4), 321, 2018.
- [22] Fu, B.X.; Hsiao, B.S.; Chen, G.; Zhou, J.; Koyfman, I.; Jamiolkowski, D.D.; Dormier, E.; *Polym.* 43(20), 5527-5534, 2002.
- [23] Hurrell, S.; Cameron, R.E.; *Biomaterials* 23(11), 2401-2409, 2002.
- [24] Florence, A.T.; *Pharm Res.* 14(3), 259-266, 1997.
- [25] Tobio, M.; Sanchez, A.; Vila, A.; Soriano, I.; Evora, C.; Vila-Jato, J.L.; Alonso, M.J.; *Colloids Surf B Biointerfaces.* 18(3-4), 315-323, 2000.
- [26] Soveid, M.; Dehghani, G.A.; Omrani, G.R.; *Archives of Iranian Medicine* 16(7), 408-411, 2013.
- [27] Bolkent, S.; Yanardag, R.; Tunali, S.; *Diabetes Research and Clinical Practice* 70, 103-109, 2005.
- [28] Mortazavi, P.; Aghaei Meybodi, M.; Poosty, I.; Hoseiny, S.; *J comp Pathobiology.* 11(3), 1389-1396, 2014.
- [29] Lee, K.Y.; Mooney, D.J.; *Prog Polym Sci.* 37(1), 106-126, 2012.
- [30] Li, X.; Feng, J.; Zhang, R.; Wang, J.; Su, T.; Tian, Z.; *J Biomed Nanotechnol.* 12(5), 948-961, 2016.
- [31] Shapiro, L.; Cohen, S.; *Biomaterials* 18(8), 583-590, 1997.
- [32] Capannesi, C.; Palchetti, I.; Mascini, M.; Parenti, A.; *Food Chem.* 71(4), 553-562, 2000.
- [33] Gonzalez-Pujana, A.; Orive, G.; Pedraz, J.L.; Santos-Vizcaino, E.; Hernandez, R.M.; *Alginate*

- and Their Biomedical Applications 13, 67-100, 2017.
- [34] Silva, C.M.; Ribeiro, A.J.; Figueiredo, I.V.; Gonçalves, A.R.; Veiga, F.; Int J Pharmaceut. 311(1-2), 1-10, 2006.
- [35] Hua, Q.; Protein Cell. 1, 537-551, 2010.
- [36] Gurramkonda, C.; Polez, S.; Skoko, N.; Adnan, A.; Gäbel, T.; Chugh, D.; Swaminathan, S.; Khanna, N.; Tisminetzky, S.; Rinas, U.; Microb Cell Fact. 9, 31, 2010.
- [37] Kamari, Y.; Ghiaci, P.; Ghiaci, M.; Mat Sci Eng C. 75, 822-828, 2017.
- [38] Barkhordari, S.; Yadollahi, M.; Namazi, H.; J Polym Res. 21(6), 1-9, 2014.
- [39] Farhoudian. S.; Yadollahi, M.; Namazi, H.; Int Biol Macromol. 82, 837-843, 2016.
- [40] Yadollahi, M.; Namazi, H.; Aghazadeh, M.; Int J Biol Macromol. 79, 269-277, 2015.
- [41] Zakhireh, S.; Mahkam, M.; Yadollahi, M.; Jafarirad, S.; J Polym Res. 21, 398-404, 2014.

بررسی مقایسه‌ای حذف نیتروفلن از پساب پتروشیمی کارون با فرایند الکتروفتون و الکتروپرسولفات

عارف شکری*

(دکترای شیمی کاربردی) گروه شیمی، دانشگاه پیام نور تهران، ایران

دریافت: فروردین ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۹۹ پذیرش: خرداد ۹۹

چکیده: در این پژوهش، حذف ۴-نیتروفلن در محیط‌های آبی با روش الکتروپرسولفات و الکتروفتون با الکتروده آهن در یک واکنشگاه ناپیوسته الکتروشیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی مجهز به چهار الکتروده و منبع برق مستقیم بررسی شد. نتایج نشان داد که درصد حذف ۴-نیتروفلن در فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفتون، در زمان ۶۰ دقیقه و شرایط بهینه به ترتیب ۹۹/۲ و ۹۴/۰ درصد بود. شرایط عملیاتی بهینه در pH برابر با ۳، غلظت اولیه ۴-نیتروفلن برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ۰/۵ میلی‌مولار از هیدروژن پراکسید و پرسولفات و با چگالی ۰/۱ آمپر در دسی مترمربع به دست آمد. فرایندهای الکتروپرسولفات و الکتروفتون برای حذف ۴-نیتروفلن بازده حذف یکسانی در محیط اسیدی داشتند. به‌طور کلی تلفیق فرایند الکتروشیمیایی با پرسولفات و هیدروژن پراکسید به منظور تولید الکتریکی آهن و فعال‌سازی پرسولفات و هیدروژن پراکسید توانایی بیشتری از به‌کارگیری جداگانه این فرایندها داشتند. در نمونه واقعی پساب شامل COD برابر با ۵۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، حذف COD در فرایند الکتروفتون و الکتروپرسولفات به ترتیب ۸۲ و ۸۶ درصد بود.

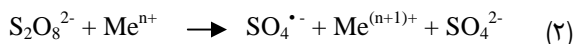
واژه‌های کلیدی: الکتروفتون، الکتروپرسولفات، ۴-نیتروفلن، پساب صنایع پتروشیمی.

مقدمه

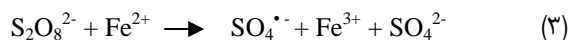
نفت، تولید زغال کک، تولید پلاستیک، کاغذ، صنایع سرامیک، فرایندهای رزین و فولاد صناعی هستند که به‌طور عمده در پساب خروجی آن‌ها نیتروفلن در غلظت‌های متفاوتی وجود دارد. به همین دلیل، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا خواستار کاهش غلظت آن به کمتر از ۱ میلی‌گرم در لیتر در پساب خروجی از صنایع است [۳]. یکی از آلاینده‌های موجود در پساب شرکت پتروشیمی کارون نیز نیتروفلن است. روش‌های متنوعی برای حذف نیتروفلن از پساب صنایع وجود دارد که شامل

ترکیبات آروماتیکی در اثر رهاشدن به محیط‌زیست بیشتر به‌عنوان آلاینده‌های آب شناخته می‌شوند [۱]. اگر پساب‌های حاوی این ترکیب‌ها بدون تصفیه وارد منابع آبی شوند، می‌توانند برای محیط زیست و انسان‌ها خطرناک باشند [۲]. در میان آلاینده‌های سمی، فاضلاب حاوی نیتروفلن به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری پایین و سمیت بالا از جمله مشکلات جدید محیط‌زیست محسوب می‌شود. صنایع متفاوت از جمله پالایش

سهولت در جابجایی و ذخیره‌سازی از مزایایی است که در استفاده از این ماده نشان داده شده است. صرف‌نظر از این مزایا، پژوهش‌های گسترده در زمینه کاربرد پرسولفات نشان داده است که در دمای اتاق، توانایی پرسولفات لازم است عملیات فعال‌سازی انجام شود. فعال‌سازی پرسولفات به‌عنوان یک فرایند اکسایش پیشرفته با حرارت، نور UV و فلزات واسطه Me^{2+} انجام می‌شود. فرآورده نهایی عملیات فعال‌سازی، تولید رادیکال سولفات $SO_4^{\bullet-}$ با پتانسیل اکسایش $2/6$ ولت است. واکنش‌های ۱ و ۲ فعال‌سازی گرمایی و شیمیایی $S_2O_8^{2-}$ را نشان می‌دهند [۸ و ۹].



در میان فلزات واسطه‌ای که برای فعال‌سازی پرسولفات استفاده می‌شود، بیشترین کاربرد مربوط به آهن دو ظرفیتی Fe^{2+} است. واکنش ۳ این فرایند را نشان می‌دهد. معایب کاربرد این فعال‌کننده نیاز به مقدار زیاد آهن، تولید زیاد لجن، خارج شدن Fe^{2+} از واکنش با پرسولفات پس از اکسایش به آهن فریک Fe^{3+} و مصرف رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ در غلظت‌های بالا است [۱۰ و ۱۱].



رنگ و همکارانش در پژوهشی کارایی فرایند پرسولفات فعال شده با یون‌های Fe^{2+} در حذف رنگ آزو اورنج‌جی را مورد بررسی قرار دادند، نتایج نشان داد که شرایط بهینه حذف رنگ در pH برابر با ۳/۵، غلظت $0/1$ میلی‌مول، مدت زمان ۳۰ دقیقه، غلظت ۴ میلی‌مول $S_2O_8^{2-}$ و Fe^{2+} برابر ۹۹ درصد بوده است [۱۲]. یانگ و همکارانش در پژوهشی تجزیه $2/4$ دی‌نیتروتولون با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در فعال‌سازی پرسولفات را بررسی کردند. pH مورد بررسی در گستره ۳ تا ۳/۲ بود. نتیجه مطالعه حاکی از تاثیرگذاری بیشتر Fe^0 نسبت به استفاده مستقیم Fe^{2+}

روش‌های زیستی، استخراج، اکسایش مرطوب، جذب با کربن فعال و اکسایش شیمیایی است [۴]. محدودیت‌ها و نواقص موجود در این فرایندها با کاربرد فناوری‌های جایگزین بهبود می‌یابد. یکی از این فناوری‌ها، فرایندهای اکسایش پیشرفته است که با توجه به ویژگی‌های که دارند مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. فرایندهای اکسایش پیشرفته بر پایه تولید اکسند‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل (OH^{\bullet}) عمل می‌کنند، پتانسیل اکسایش (E°) این رادیکال برابر با $2/8$ ولت است که از پتانسیل اکسایش فلوئور کمتر است [۵]. OH^{\bullet} در مدت زمان کوتاه و به‌صورت غیرانتخابی آلاینده‌های آلی را تجزیه و به ترکیب‌های غیرسمی مانند آب و کربن دی‌اکسید تبدیل می‌کند. از دیگر روش‌های جدید حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب می‌توان به فرایند فنتون اشاره کرد. در این فرایند که در گروه فرایندهای اکسایش پیشرفته قرار می‌گیرد، حذف آلاینده در حضور هم‌زمان یون‌های آهن و هیدروژن پراکسید انجام می‌گیرد. ارزان بودن، مصرف کمتر انرژی و در دسترس بودن از برتری‌های این روش در حذف آلاینده‌هاست. فرایند الکتروفنتون فرایندی است که در آن تامین آهن از فرایند یون‌های آهن به‌صورت الکتریکی و از الکتروود آهن تولید می‌شود. در فرایند الکتروفنتون در حضور آهن دو ظرفیتی که از الکتروودهای کاتدی تولید می‌شود، هیدروژن پراکسید تحت تاثیر قرار می‌گیرد و رادیکال‌های پر قدرت هیدروکسیل تولید می‌شود که توانایی اکسایش آلاینده‌های متفاوت به اجزای بی‌خطر را دارد [۶]. لازم به ذکر است، ملکوتیان و همکارانش از این فرایند برای حذف COD و رنگ در pH برابر با ۴ و غلظت $0/5$ میلی‌گرم در لیتر Fe^{2+} و زمان ماند ۶۰ دقیقه استفاده کردند [۷]. در سال‌های اخیر، ترکیبی به نام پرسولفات $S_2O_8^{2-}$ با پتانسیل اکسایش $2/01$ ولت شناخته و معرفی شده است که قادر است ترکیبات آلی و سمی و مقاوم را اکسید کند. در پژوهش‌های متفاوت ارزان بودن، اکسایش غیرانتخابی ترکیب‌های آلی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط متفاوت، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه

ویژگی‌های سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده و روش کار طرح‌واره واکنشگاه آزمایشگاهی مورد نظر در شکل ۱ نشان داده شده است که از یک واکنشگاه الکتروشیمیایی جریان ناپیوسته از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۲۵۰ میلی‌لیتر حاوی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر نمونه، چهار الکتروود آهن شامل دو الکتروود آند و الکتروود کاتد، یک در میان با فاصله ۲۰ میلی‌متر از هم به صورت عمودی داخل واکنشگاه قرار داده شده و در هر مرحله از پژوهش الکتروودها به صورت دو به دو به مولد جریان الکتریسیته از نوع DC متصل شدند [۱۵]. مقدار چگالی الکتریکی به کارگرفته ۰/۸۷۵ تا ۰/۱۵ آمپر بر دسی مترمربع بود. برای بهبود ویژگی یونی محلول، نمونه‌های حاوی غلظت مورد نظر به همراه سدیم سولفات به مقدار ثابت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در تمام آزمایش‌ها تهیه شد. همچنین، نمونه حاوی غلظت‌های مورد نظر از ۴- نیتروفلن در گستره ۷۵ تا ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر نیز تهیه شد.

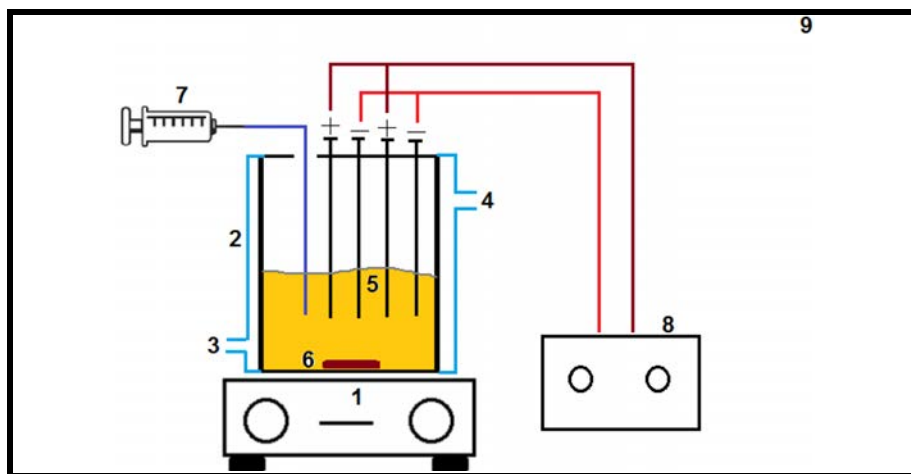
دمای واکنشگاه با یک میدل گرمایی متصل به ترموستات مدل BW20G ساخت شرکت کره‌ای، در مقدار ثابت ۲۵ °C تنظیم شد (شکل ۱). در بازه‌های زمانی مشخص، ۵ میلی‌لیتر از محتویات واکنشگاه بیرون کشیده شد و با دستگاه طیف‌سنجی مدل 5443 ساخت شرکت Agilent آمریکا آزمایش شد. همچنین، غلظت‌های مورد نیاز هیدروژن پراکسید و پرسولفات از ۰/۱ تا ۰/۸ میلی‌مول به صورت دستی و جریان ناپیوسته وارد واکنشگاه شد، پس از شروع به کار، محتویات داخل واکنشگاه، با همزن مغناطیسی با سرعت ۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیق هم‌زده شد. مقدار جذب ۴-نیتروفلن باقی‌مانده در نمونه‌ها بر پایه دستورکار کتاب استاندارد (5530D) با روش نورسنجی مستقیم با دستگاه طیف‌سنجی UV-Vis در طول موج ۳۲۵ نانومتر خوانده شد. به منظور کاهش خطاهای آماری در این پژوهش، هر آزمایش سه بار تکرار شد و مقدار میانگین برای اندازه‌گیری‌ها گزارش شد.

در فعال‌سازی پرسولفات و حذف آلاینده مورد نظر بود [۱۳]. جی و همکارانش در پژوهشی فرایند الکترو / آهن / پرسولفات برای حذف رنگ اسید اورنج ۷ را بررسی کردند. در این پژوهش، همراه کردن فرایند الکترو شیمیایی با معرف $Fe^{2+} / S_2O_8^{2-}$ کارایی را افزایش داد. همچنین، آند و کاتد به ترتیب تیتانیوم / روییدیم-ایریدیم و استیل زنگ‌نزن بود [۱۴]. با توجه به مزایا و ویژگی‌های خاص از فرایندهای الکتروشیمیایی در حذف ترکیبات آلی سمی، هدف از این پژوهش بررسی مقایسه‌ای کارایی فرایند الکتروپرسولفات و فرایند الکتروفنتون با آند آهن در تجزیه ۴- نیتروفلن از پساب سنتزی بود که نتایج آن می‌تواند به‌عنوان الگویی برای کار بر نمونه واقعی استفاده شود. در این پژوهش، حذف نیتروفلن با فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات بررسی شد. به‌طور عمده اثر غلظت آلاینده، مقدار اکسند هیدروژن پراکسید و پرسولفات، مقدار چگالی جریان و pH بر ۴- نیتروفلن بررسی شد. نتایج پژوهش بر نمونه واقعی پساب نیز به‌کارگرفته شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

۴-نیتروفلن با خلوص ۹۹/۵ درصد، سولفوریک اسید، سدیم هیدروکسید، پتاسیم‌دی‌هیدروژن فسفات، دی‌پتاسیم‌هیدروژن فسفات، هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، سدیم سولفات و پتاسیم پرسولفات از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. همسوکننده جریان برق، دستگاه دیجیتالی مدل PS-405 بود. pH محلول با استفاده از کلریدریک اسید و سود سوز آور یک دهم مولار با دستگاه pH متر مدل PT-10P Sartorius ساخت کشور آلمان تنظیم شد.



شکل ۱ طرح‌واره واکنشگاه آزمایشگاهی به کار گرفته شده: ۱- همزن مغناطیسی، ۲- واکنشگاه الکترو شیمیایی ناپیوسته، ۳ و ۴- آب خنک کننده خروجی و ورودی از پوشش واکنشگاه به سمت ترموستات، ۵- محلول پساب، ۶- میله مغناطیسی، ۷- سامانه نمونه‌گیری، ۸- مولد جریان برق و ۹- مخزن چوبی

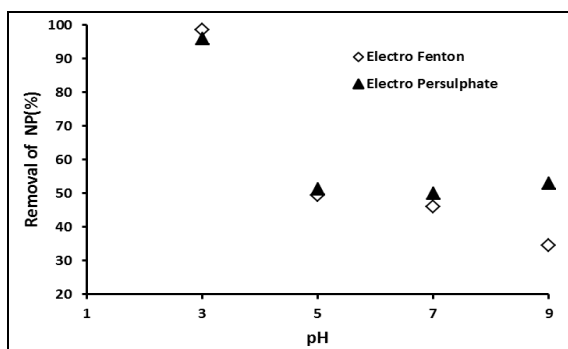
ویژه بالاتر از عم کارایی فرایند به شدت کاهش می‌یابد، زیرا هیدروژن پراکسید در محیط‌های بازی به دلیل ناپایداری در ساختار، سریع به آب و کربن دی‌اکسید تجزیه می‌شود. همچنین، افزایش pH موجب کاهش پتانسیل اکسایش رادیکال هیدروکسیل خواهد شد. در pHهای بالای ۴ یون‌های Fe^{2+} به گونه فریک Fe^{3+} تبدیل می‌شود. با افزایش بیشتر pH، یون‌های Fe^{3+} به صورت هیدراکسید فریک ($Fe(OH)_3$) و اوكسی‌هیدراکسید فریک ($FeOOH^{2+}$) رسوب می‌کنند و تولید لجن را افزایش می‌دهند. همچنین، یون‌های آهن دیگر توانایی شرکت در واکنش فنتون را ندارند، زیرا آهن تنها به شکل Fe^{2+} و حالت محلول در فرایند فنتون شرکت می‌کند. همچنین، بازسازی Fe^{2+} به عنوان عامل مورد نیاز در فرایند، با واکنش ۳ تنها در pHهای ۲ و ۴ انجام می‌شود. با افزایش pH به حدود ۹ فرایند الکتروفنتون متوقف و فرایند انعقاد جایگزین خواهد شد و در نتیجه بازده، کاهش بیشتری پیدا خواهد کرد [۱۶ تا ۱۸]. در فرایند $S_2O_8^{2-} / Fe^{2+}$ بر پایه واکنش ۳ همانند کاربرد معرف فنتون، واکنش‌های مربوط به تغییر گونه و حالت آهن

نتیجه‌ها و بحث

تاثیر pH اولیه در بازده الکتروفنتون و الکتروپرسولفات

نتایج به دست آمده از تاثیر pH در مقدار حذف ۴-نیتروفنل در شکل ۲ نشان داده شده است. بیشترین بازده هر دو فرایند در حذف ۴-نیتروفنل، در pH برابر ۳ به دست آمد. در این شرایط بازده فرایند الکتروفنتون در شرایط اولیه ۹۸/۶ و فرایند الکتروپرسولفات ۹۶/۰ درصد به دست آمد. با افزایش pH نمونه‌های مورد پژوهش، کارایی حذف در فرایند الکتروفنتون به طور چشمگیری کاهش پیدا کرد و در فرایند الکتروپرسولفات با افزایش pH از ۷ به ۹ بازده فرایند از ۳۴/۳ به ۵۳ درصد افزایش داشت.

در این فرایندها و سایر فرایندهای الکتروشیمیایی، تاثیرگذارترین عامل در کارایی، pH بود که تاثیر مستقیم در مدت پایداری هیدروژن پراکسید، مقدار تولید رادیکال هیدروکسیل و تعیین گونه و حالت آهن موجود در محلول داشت. فرایند فنتون و فرایندهای برگرفته از آن، مانند الکتروفنتون در محلول‌های اسیدی با pH ۲ تا ۴ کارایی بالاتری دارند. در pHهای بالا به



شکل ۲ تاثیر pH در مقدار حذف ۴-نیتروفلن در شرایط:

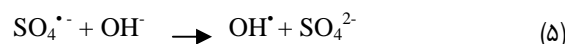
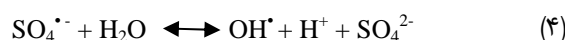
۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از ۴-نیتروفلن، زمان ۶۰ دقیقه، شدت جریان برابر با ۰/۱۲۵ آمپر بر دسی مترمربع و غلظت عامل اکسنده هیدروژن پراکسید و پرسولفات برابر با ۰/۴۵ میلی مولار

تاثیر تغییرات چگالی جریان در بازده فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات

یکی دیگر از عامل‌های مؤثر در فرایندهای الکتروشیمیایی، چگالی جریان است. تاثیر تغییرات چگالی جریان در گستره ۰/۰۶۵ تا ۰/۱۲۵ آمپر بر دسی مترمربع در بازده این دو فرایند در شکل ۳ نشان داده شده است. در فرایند الکتروفنتون افزایش چگالی جریان از ۰/۰۸۷۵ تا ۰/۱۰ آمپر بر دسی مترمربع، بازده را از حدود ۹۵/۳ به ۹۹/۵۰ درصد افزایش داد. این در حالی است که برای فرایند الکتروپرسولفات بازده از ۴۲/۶ به ۹۷/۵ درصد افزایش یافت و با افزایش بیشتر چگالی جریان از ۰/۱۰ به ۰/۱۵ آمپر بر دسی مترمربع، بازده فرایند به ۵۶/۷ درصد کاهش یافت. درحالی که با افزایش چگالی جریان، فرایند الکتروفنتون کاهش قابل توجهی نداشت [۲۳].

مهم‌ترین دلیل حذف بیشتر ۴-نیتروفلن با افزایش چگالی جریان، به افزایش مقدار آهن اکسیدشده در فرایند الکتروشیمیایی و تولید بیشتر مقدار آهن اکسیدشده و تولید بیشتر مقدار رسوبات و لخته‌های هیدراکسید فریک برای حذف آلاینده‌ها مربوط است و همچنین، با افزایش چگالی جریان، چگالی حباب‌های تشکیل شده در فرایند، افزایش یافته و اندازه آن‌ها کاهش می‌یابد که این روند حذف سریع‌تر و بیشتر آلاینده‌ها را به دنبال خواهد

صادق است. در این شرایط نیز با افزایش بیشتر pH به حدود ۹، گونه‌های اوکسی‌هیدراکسید فریک $Fe(OH)_3^{4+}$ و $Fe(OH)_3^*$ تولید می‌شود که این گونه‌ها از آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی $S_2O_8^{2-}$ دارد. فرآورده فعال‌سازی $S_2O_8^{2-}$ با Fe^{2+} که به تولید رادیکال $SO_4^{\cdot-}$ منجر می‌شود، با تغییر pH تا حدودی تغییر می‌کند و واکنش به سوی تولید OH^* می‌رود که این واکنش‌ها در شرایط بازی بیشتر اتفاق می‌افتد (واکنش ۴ و ۵). بنابراین، عامل اصلی تعیین رادیکال بیشتر در فرایند $S_2O_8^{2-} / Fe^{2+}$ به‌طور کامل به pH مرتبط است. در pHهای کمتر از ۷ حضور هر دو رادیکال برپایه واکنش ۴ مشاهده می‌شود. در شرایط بسیار بازی به‌ویژه pHهای بالای ۱۲، رادیکال OH^* برپایه واکنش ۵ برتری دارد. از آنجایی که در شرایط بازی پتانسیل اکسایش OH^* به‌شدت کاهش پیدا می‌کند، کارایی فرایند حتی در حضور بیشتر این رادیکال کاهش می‌یابد و از جنبه مقدار پایداری رادیکال در محیط آبی، پایداری رادیکال‌های $SO_4^{\cdot-}$ از OH^* بسیار بیشتر است [۱۹ و ۲۰].

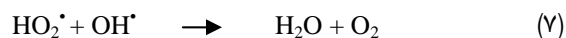


در پژوهش‌های ختایی و همکارانش نیز مشخص شد با افزایش pH از ۳ به ۵ بازده حذف رنگ اسید بلو ۹ از ۹۰ درصد به ۳۸ درصد کاهش پیدا کرده است. با افزایش بیشتر pH به بالای ۹، گونه‌های اوکسی‌هیدروکسید فریک تولید می‌شوند، این گونه‌های آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی $S_2O_8^{2-}$ دارد. رأو و همکارانش در بررسی تجزیه کاربامازین با فرایند $S_2O_8^{2-} / Fe^{2+}$ به این نتیجه رسیدند که pH بهینه در فرایند برابر ۳ است [۲۱ و ۲۲].

اثر غلظت واکنشگرها در بازده فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات

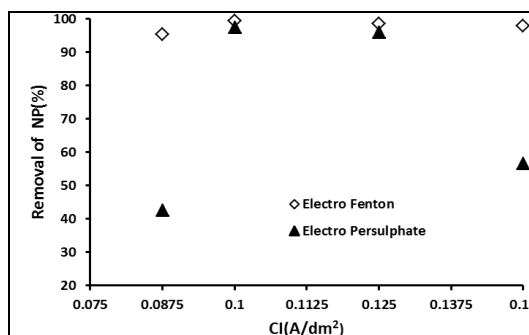
شکل ۴ تاثیر تغییرات غلظت H_2O_2 و $K_2S_2O_8$ در گستره $0/2$ تا $0/8$ میلی مول را نشان می‌دهد. بیشترین بازده هر دو فرایند در غلظت $0/5$ میلی مولار از ماده اکسنده به دست آمده است، در گستره کمتر و بیشتر از این مقدار، کارایی فرایند الکتروفنتون و فرایند الکتروپرسولفات کاهش یافته است.

در مورد تاثیر هیدروژن پراکسید باید به این موضوع اشاره کرد که تنها منبع تولید OH^* در فرایند فنتون و الکتروفنتون هیدروژن پراکسید است، این ماده یا به صورت دستی به واکنشگاه افزوده می‌شود و یا از طریق انتشار اکسیژن در سطح کاتد تولید می‌شود. افزایش مقدار این ماده تا حد ویژه‌ای، موجب افزایش غلظت OH^* و در نتیجه افزایش بازده فرایند خواهد شد. افزایش بیش از حد این ماده کارایی را کاهش می‌دهد زیرا در غلظت‌های بالا نقش رابنده رادیکال دارد. این ویژگی موجب مصرف رادیکال‌ها خواهد شد که در واکنش‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. واکنش ۶ اثر مستقیم افزایش هیدروژن پراکسید را نشان داده است. فرآورده این واکنش تولید رادیکال هیدروپراکسید HO_2^* است و به طور غیرمستقیم در واکنش ۷ مصرف کننده OH^* است و در نتیجه کارایی بیشتر کاهش پیدا می‌کند.



زمانی که غلظت یون پرسولفات افزایش می‌یابد، رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل بیشتری قادر به حمله به ترکیبات آروماتیک هستند. بنابراین، بازده حذف افزایش می‌یابد. افزایش غلظت ماده اکسیدکننده به بیش از حد بهینه، منجر به تولید آنیون‌های پرسولفاتی می‌شود که بدون رادیکال فعال هستند. همچنین، برپایه واکنش ۸ و ۹ واکنش‌های رادیکال-رادیکال، پیش از واکنش‌های رادیکال - ترکیب‌های آلی رخ می‌دهد

داشت. دلیل استفاده از چگالی جریان ثابت در پژوهش حاضر این است که با کنترل چگالی جریان وارد بر سطح الکتروود آند قربانی مورد استفاده کنترل تولید یون آهن مورد نیاز به طریق الکتروشیمیایی انجام می‌شود. بنابراین، مقدار تولید آهن تحت تاثیر چگالی جریان عبوری از سلول‌های الکتروشیمیایی است.

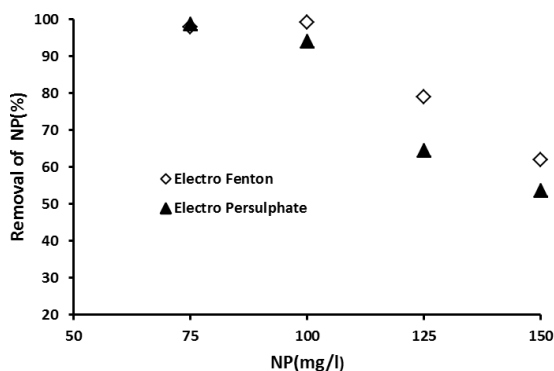


شکل ۳ تاثیر تغییرات چگالی جریان در بازده فرایند الکتروفنتون و

الکتروپرسولفات در شرایط: ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از 4 -نیتروفنل، زمان 60 دقیقه، $pH=3$ و غلظت عامل اکسنده آب اکسیژنه و پرسولفات برابر با $0/45$ میلی مولار

برای کنترل اثر غلظت آهن در کنترل سرعت واکنش، چگالی جریان ثابتی به سطح الکترودها وارد می‌شود تا تولید آهن از طریق آند قربانی با سرعتی ثابت و در چگالی جریان ثابتی انجام شود و راهبری سامانه تحت شرایط کنترل شده انجام شود. نتایج سایر پژوهش‌ها نشان می‌دهد که بازده حذف و سرعت واکنش با افزایش چگالی جریان افزایش می‌یابد که نتایج آن با این پژوهش همخوانی دارد و رابطه مستقیم افزایش بازده حذف با افزایش چگالی جریان توجیه می‌شود [۲۴ و ۲۵].

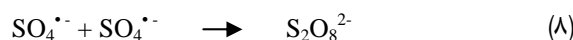
افزایش غلظت ۴-نیتروفلن، به عنوان آلاینده در این پژوهش، کاهش کارایی را به دنبال داشت و علت آن بالابودن غلظت ماده آلی در محیط است که موجب مصرف بیشتر ماده اکسنده و افزایش زمان انجام تصفیه کامل می شود.



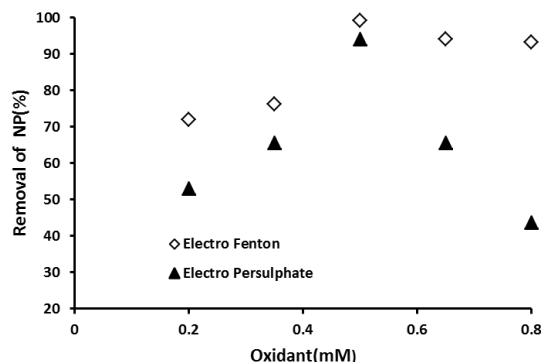
شکل ۵ اثر غلظت اولیه آلاینده در فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات در شرایط: غلظت هیدروژن پراکسید و پرسولفات برابر با ۰/۵ میلی مولار، مدت ۶۰ دقیقه، شدت جریان برابر با ۰/۱ آمپر بر دسی مترمربع و pH برابر با ۳

بنابراین، با افزایش غلظت، بازده فرایند کاهش می یابد. از طرفی، پایین بودن غلظت ماده آلی در محیط نیز موجب کاهش بازده فرایند می شود. در این حالت وجود مقدار بیشتر ماده اکسنده در محیط تاثیر منفی بر بازده فرایند دارد و در حالتی که غلظت یون های پرسولفات و هیدروژن پراکسید در محیط نسبت به غلظت ۴-نیتروفلن افزایش یابد، با رادیکال های هیدروکسیل کمپلکس پایداری را تشکیل می دهد. بنابراین، مقدار رادیکال های آزاد محیط کاهش یافته و در نتیجه بازده فرایند کاهش می یابد. به عبارت دیگر، افزایش غلظت آلاینده در شرایط ثابت عملیاتی، به دو دلیل عمده کارایی را کاهش می دهد و در مقدار ثابت OH^{\bullet} با افزایش غلظت آلاینده مقدار تماس و مواجهه کاهش می یابد. گزارش سایر پژوهش های مرتبط حاکی از همین نتایج بوده است. ملکوتیان و همکارانش نیز در پژوهش های خود به کاهش بازده

و SO_4^{2-} با یون پرسولفات نقش خورنده رادیکال^۱ را دارد که مانع تولید OH^{\bullet} و در نتیجه موجب کاهش بازدهی فرایند می شود [۲۷ و ۲۸].



در کار پیشین، در بررسی همزمان امواج فراصوت و هیدروژن پراکسید در حذف ارتوتولوییدین به عنوان یکی دیگر از آلاینده های موجود در پساب پتروشیمی کارون، نتیجه گرفته شد که افزایش غلظت ماده اکسنده تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش می دهد [۲۹].



شکل ۴ اثر غلظت واکنشگرها در بازده فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات در شرایط: ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از ۴-نیتروفلن، مدت ۶۰ دقیقه، شدت جریان برابر با ۰/۱ آمپر بر دسی مترمربع و pH برابر با ۳

اثر غلظت اولیه آلاینده در فرایند الکتروفنتون و الکتروپرسولفات

شکل ۵ مقایسه تاثیر تغییرات غلظت ۴-نیتروفلن در بازده فرایند الکتروفنتون و فرایند الکتروپرسولفات را نشان می دهد. در هر دو فرایند با افزایش غلظت ۴-نیتروفلن موجود در نمونه، بازده فرایند کاهش یافته است. همچنین، با افزایش مقدار پرسولفات و هیدروژن پراکسید از ۰/۲ به ۰/۵ میلی مولار در فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفنتون به ترتیب بازده از ۹۴/۰ و ۹۹/۲ به ۷۲/۰ و ۵۳/۳ درصد کاهش پیدا کرده است.

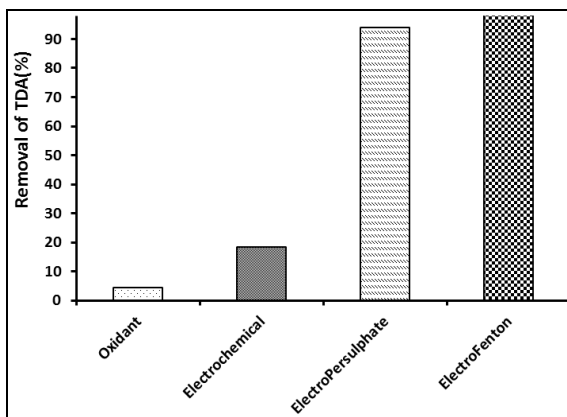
پساب واقعی موجب شد که در آزمون اکسیژن مورد نیاز شیمیایی مزاحمت ایجاد کرده و مقدار COD کاذب گزارش شود. این مزاحمت موقع اندازه‌گیری COD برطرف شد. همچنین، اثر مزاحمت کلر نیز با جیوه سولفات و ایجاد رسوب و جداسازی جیوه کلرید حذف شد. در این بررسی، فرایند پرسولفات با جریان الکتریسیته فعال شده است که مقدار TDS باقی‌مانده آن بسیار کمتر از حالتی است که پرسولفات با فلزات واسطه فعال شده باشد. با به‌کارگیری GC-HPLC توسط واحد آزمایشگاه شرکت پتروشیمی کارون، مشخص شد که پساب این شرکت حاوی آلاینده‌های آروماتیکی همچون ارتولوئیدین، ۴-نیتروفلن، تولوئن دی‌آمین، مونونیتروتولوئن، دی‌نیتروتولوئن و نیتروکروزول بود. در حین فرایند تصفیه نمونه واقعی پساب تجزیه تک‌تک ترکیبات فوق و حدواسط‌های ایجاد شده بسیار مشکل بود. با اندازه‌گیری اکسیژن موردنیاز شیمیایی (COD) به‌طور غیر مستقیم بار آلودگی پساب و حدواسط‌ها و مقدار تبدیل حدواسط‌ها به ترکیبات معدنی بی‌ضرر همچون نیتروژن، آب و کربن دی‌اکسید اندازه گرفته شد. در این پژوهش، مقدار COD پساب واقعی حدود ۲۰۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود که حدود چهار بار رقیق‌سازی شد و مقدار COD آن به حدود ۵۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر رسید. غلظت عامل اکسند هیدروژن پراکسید و پرسولفات برابر با ۱۰ میلی‌مولار در نظر گرفته شد و شدت جریان برابر با ۵/۰ آمپر بر دسی‌مترمربع بود. در pH برابر با ۳، و در مدت ۶۰ دقیقه مقدار حذف اکسیژن موردنیاز شیمیایی در فرایند الکتروفنتون و الکترو پرسولفات به ترتیب به ۹۰۰ و ۷۰۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت و درصد حذف اکسیژن موردنیاز شیمیایی نیز به ترتیب برابر با ۸۲ و ۸۶ درصد بود.

باتوجه به قیمت واکنشگرها در دو فرایند (هیدروژن پراکسید نسبت به پرسولفات) و همچنین، نسبت مولی رادیکال هیدروکسیل تولید شده نسبت به واکنشگر مصرفی، روشن است که فرایند الکتروپرسولفات بسیار ارزان‌تر از الکتروفنتون است. باتوجه به اینکه کار بر پساب واقعی مشکل بود و موجب تشکیل

فرایند الکتروفنتون در برابر افزایش غلظت آلاینده رنگ راکتیوبلو ۱۹ اشاره داشته‌اند [۷].

بررسی تاثیر مجزا و ترکیبی واکنشگرها و فرایند الکتروشیمیایی در حذف ۴-نیتروفلن

برای مشخص کردن تاثیر هم‌زمان فرایند الکترو شیمیایی با H_2O_2 و $K_2S_2O_8$ ، نمونه‌هایی با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر از ۴-نیتروفلن تهیه و استفاده شد که نتایج در شکل ۶ قابل مشاهده است. فرایند الکتروشیمیایی بدون حضور H_2O_2 و $K_2S_2O_8$ تنها ۱۸/۴ درصد ۴-نیتروفلن را پس از ۶۰ دقیقه حذف می‌کند. در شرایط بهینه حداکثر مقدار تخریب ۴-نیتروفلن در فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفنتون به ترتیب برابر با ۹۴/۰ و ۹۹/۲ درصد بوده است.



شکل ۶ تاثیر مجزا و ترکیبی واکنشگرها و فرایند الکتروشیمیایی در حذف ۴-نیتروفلن در شرایط: ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از ۴-نیتروفلن، زمان ۶۰ دقیقه، pH برابر با ۳، شدت جریان برابر با ۰/۱ آمپر بر دسی‌مترمربع و غلظت عامل اکسند هیدروژن پراکسید و پرسولفات برابر با ۰/۵ میلی‌مولار

بررسی فرایندهای الکتروفنتون و الکتروپرسولفات در حذف بار آلاینده‌ی نمونه واقعی پساب پتروشیمی کارون

در بافت پساب واقعی، رسوبات لجنی زیاد و فراورده‌های خوردگی وجود داشت. حضور یون‌های آهن اضافی موجود در

تولید الکتریکی آهن و فعال‌سازی این واکنشگرها، توانایی بیشتری نسبت به کارگیری جداگانه هریک از این فرایندها داشت. به‌طور کلی بازده حذف ۴-نیتروفلن با روش‌های الکتروپرسولفات و فرایند الکتروفنتون، به‌طور تقریبی مشابه محیط اسیدی بود. فرایند الکتروپرسولفات بسیار به‌صرفه‌تر از الکتروفنتون بود. بررسی اقتصادی این فرایندها در مقیاس صنعتی در پژوهش‌های آینده بررسی خواهد شد. برای نمونه واقعی پساب با COD برابر با ۵۰۰۰ میلی‌گرم برلیتر، در فرایندهای الکتروفنتون و الکتروپرسولفات به ترتیب ۸۲ و ۸۶ درصد از COD حذف شد.

سیاسگزاری

بدین‌وسیله از دانشگاه تفرش به خاطر حمایت از این طرح تقدیر و تشکر می‌شود.

رسوب روی الکترودها نیز شد. از این‌رو، بررسی و بهینه‌سازی عامل‌ها در مقیاس آزمایشگاهی و بررسی‌های بیشتر به پژوهش‌های آینده موکول شد.

نتیجه‌گیری

نتیجه‌ها نشان داد که فرایندهای موردبررسی در این پژوهش برای تخریب ترکیبات مقاوم و زیست‌تخریب‌ناپذیر کارایی مناسب دارد و بازده هر دو فرایند، با افزایش pH، کاهش می‌یابد و فرایند الکتروپرسولفات و الکتروفنتون قادر به حذف ۴-نیتروفلن با بازده ۹۹/۲ و ۹۴/۰ درصد در شرایط عملیاتی به‌کارگرفته‌شده (pH برابر با ۳، غلظت اولیه ۴-نیتروفلن در ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت هیدروژن پراکسید و پرسولفات در ۰/۵ میلی‌مولار و چگالی برابر با ۰/۱ آمپر در دسی‌مترمربع در مدت ۶۰ دقیقه) هستند. ترکیب پرسولفات و هیدروژن پراکسید با فرایند الکتروشیمیایی، برای

مراجع

- [1] Shokri, A.; Russ J Appl Chem. 88, 2038–2043, 2015.
- [2] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D.; J Environ Chem Eng 4, 585–598, 2016.
- [3] Kermani, M.; Gholami, M.; Gholizodeh, A.; Farzadkia, M.; Iranian Journal of Health and Environment, 5(1), 107– 120, 2012.
- [4] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D.; Fresen Environ Bull 25, 500-508, 2015.
- [5] Shokri, A., "Industrial wastewater treatment by classical and advanced oxidation processes", Amirkabir University of Technology Press, Tehran, 2019.
- [6] Shokri, A.; Russ. J. Appl. Chem. 90, 452–457, 2017.
- [7] Malakootian, M.; Asadi, M.; Mahvi, A.; Iranian Journal of Health and Environment, 5(4), 433–444, 2013.
- [8] Khataee, A.; Polish Journal of Chemical Technology 11(4), 38– 45, 2009.
- [9] Li, S.X.; Hu, W.; Procedia Environmental Sciences 10, 1078– 1084, 2011.
- [10] Ghauch, A.; Ayoub, G.; Naim, S.; Chemical Engineering Journal 228(0), 1168– 1181, 2013.
- [11] Ghauch, A.; Tuqan, A.M.; Chemical Engineering Journal 183(0), 162– 171, 2012.
- [12] Xu, X.R.; Li, X.Z.; Separation and Purification Technology 72(1), 105– 111, 2010.
- [13] Oh, S.Y.; Kang, S.G.; Chiu, P.C.; Science of the Total Environment 408(16), 3464– 3468, 2010.
- [14] Wu, J.; Zhang H.; Quin, J.; Journal of Hazardous Materials 215-216(0), 138– 145, 2010.
- [15] Shokri, A.; Water Treat 111, 173–182, 2018.
- [16] Wang, C.T.; Chou, W.L.; Chang, M.; Kuo, Y.; Desalination 253(1), 129– 134, 2010.
- [17] Nidheesh, P.V.; Gandhimathi, R.; Desalination, 299(0), 1– 15, 2010.
- [18] Shemer, H.; Linden, K.G.; Journal of Hazardous Materials, 136(3), 553– 559, 2006.
- [19] Masomboon, N.; Ratanatamskul, C.; Lu, M.; Journal of Hazardous Materials 176(1– 3), 92– 98, 2010.

- [20] Zhou, L.; Zheng, W.; Journal of Hazardous Materials 263, 2(0), 422– 430, 2013.
- [21] Khataee, A.; Polish Journal of Chemical Technology 11(4), 38– 45, 2009.
- [22] Rao, Y.F.; Qu, L.; Yang, H.; Chu, W.; Journal of Hazardous Materials 268, 23– 32, 2014.
- [23] Li, C.W.; Chen, Y.M.; Chiou, Y.C.; Lin, C.K.; Journal of Hazardous Materials 144(1-2), 570– 576, 2007.
- [24] Daneshvar, N.; Aber, S.; Vatanpour, V.; Rasoulifard, M.H.; Journal of Electroanalytical Chemistry 615(2), 165– 174, 2008.
- [25] Shokri, A.; Iran j chem chem eng. 38(2), 113– 119, 2018.
- [26] Long, Y.; Feng, X.; Li, N.; Suo, H.; Chen, Z.; Wang, Y.; Chemosphere 219, 1024– 1031, 2019.
- [27] Kim, C.; YooKim, T.; Hwang, I.; Journal of Hazardous Materials 388, 2020, in Press.
- [28] Rahmani, A.; Rezaeivahidian, H.; Almasi, M.; Shabanlo, A.; Almasi, H.; Res Chem Intermed. 42, 1441–1450, 2016.
- [29] Shokri, A.; J Applied Res. Chem. 3, 67–78, 2016.

تهیه، شناسایی و بهبود ویژگی گرمایی و مکانیکی پوشش‌های آکریلیکی با نانوذرات

شکوفه باقری^۱، مریم کلانتری^۲، سمیه فزونی^۳، حسن هاشمی پوررفسنجانی^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده، فنی-مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲. استادیار شیمی آلی، بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۳. استادیار شیمی آلی، گروه مهندسی معدن، موسسه آموزش عالی زرنده، زرنده، ایران

۴. استاد مهندسی شیمی بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی-مهندسی و عضو انجمن پژوهشگران جوان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

دریافت: بهمن ۹۷ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: شهریور ۹۹

چکیده: بستر بسیاری در نانوجندسازهای هیبریدی آلی- معدنی موجب انعطاف‌پذیری و سبکی وزن می‌شود و نانوذرات معدنی وظیفه استحکام گرمایی بالا و بهبود ویژگی مکانیکی را عهده‌دارند. در این پژوهش، هم‌بسیار متیل‌متاکریلات - بوتیل‌آکریلات (MMA-BA) به روش بسپارش تعلیقه رایج، با درصد تبدیل ۹۶/۱۵٪ تهیه شده است. برای ساخت نانوجندساز، از نانوذرات نقره، تیتانیم دی‌اکسید، آهن اکسید (Fe_3O_4)، سیلیکا اصلاح‌نشده و نیز سیلیکا اصلاح‌شده با اصلاح‌کننده‌های ۳- (تری‌متوکسی‌سیلیل) پروپیل متاکریلات (MPS) و دی‌کلرومتیل‌وینیل‌سیلان (DMVS) استفاده شد. برپایه نتایج آزمون وزن‌سنجی گرمایی، نانوجندساز حاصل از هم‌بسیار MMA-BA حاوی ۰/۳ گرم سیلیکای اصلاح‌شده با ۰/۱۸۳ میلی‌لیتر اصلاح‌کننده دی‌کلرومتیل‌وینیل‌سیلان بالاترین مقدار پایداری گرمایی را نشان داد. مقاومت مکانیکی این نمونه نسبت به خراش نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که این پوشش با ضریب اصطکاک پایین با مقدار ۰/۷۲۴ و ضریب خراش پایین با مقدار $N^{-1/2}$ ۲۶۷، نسبت به خراش، مقاومت بالایی دارد. برای تأیید ساختارهای شیمیایی طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه به‌کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: پوشش، نانوجندساز، بسپارش تعلیقه، پایداری گرمایی، مقاومت به خراش.

مقدمه

[۱ و ۲]. این مواد محافظ باید شفاف، پایدار در برابر اکسایش و سبک‌وزن باشند. افزون‌براین، این صنعت خواستار راهکارهای جدید با قدرت چسبندگی بالا و ویژگی گرمایی و مکانیکی خوب است [۳]. صنعت پوشش برای کاهش مقدار ترکیب‌های آلی فرار (VOCs) در فرآورده‌های خود، در حال توسعه است. یکی از روش‌ها برای

پوشش‌های لاتکس^۱ پلی‌آکریلیک، به‌دلیل شکل‌گیری فیلم بسیار عالی، دوام و مقاومت، شفافیت نوری، پایداری در مقابل نور فرابنفش^۲ (UV) و حفظ رنگ به‌طور گسترده در تولید پوشش استفاده می‌شوند

1. Latex

2. Ultra Violet

3. Volatile Organic Compounds (VOCs)

معدنی ترکیب شده باشند. اگر اندازه ذرات پرکننده از مقیاس میکرو به نانو کاهش پیدا کند، موجب افزایش قابل توجهی در ناحیه سطحی نسبت به چندسازه‌های معمولی می‌شود [۳ و ۱۵].

روش‌های متفاوتی برای تهیه نانوچندسازه‌ها وجود دارد: روش شیمیایی که شامل بسپارش درجا^۵ یا روش فیزیکی که شامل قطعات در محلول و یا حالت مذاب است. بسپارش درجا که شامل رشد زنجیره‌های بسپاری در حضور نانوذرات است، یک روش مناسب است که با پراکندگی نانوذرات در شرایط مناسب (مانند حلال‌ها و ماده فعال در سطح^۶) می‌توان به‌دست آورد. در روش‌های بسپارش تعلیقی^۷، تعلیقه و مینی‌تعلیقه مسیر ایده‌آل برای پراکندگی خوب نانوذرات در بستر بسپار، انجام بسپارش در حضور ذرات معدنی است [۲۱، و ۱۶]. بین این فرایندها، بیشتر بسپارش تعلیقه به‌کارگرفته می‌شود. در بسپارش تعلیقه، جایگاه اصلی هسته ذرات، یا در فاز آبی و یا مایسل^۸‌های متورم شده با تکپار، قرار دارد [۱ و ۱۳]. استفاده از ذرات معدنی در مقیاس نانو بسیار مورد توجه است چون اجازه می‌دهد که ویژگی بسپارها با کنترل درجه تعامل بین بسپار و پرکننده‌های نانویی با یک رویکرد بالا به پایین بهبود یابد [۱۷].

ذرات سیلیکا به‌دلیل ویژگی‌هایی مانند غیرسمی بودن، پایداری، مقاومت گرمایی بالا، سختی و مقاومت در برابر خراش، در زمینه‌های متفاوتی مانند لاستیک، پلاستیک، پوشش‌های آکرلیکی و رنگ استفاده می‌شوند [۱۹ و ۱۸]. تیتانیوم دی‌اکسید نیز ارزان، با پایداری گرمایی و نوری مناسب و غیرسمی است. این ماده با ویژگی فوتوکاتالیستی، فوق آب دوستی و نیم‌رسانا است. تیتانیوم دی‌اکسید به‌طور گسترده در صنایع سرامیک، رنگ‌سازی، تصفیه آب، کاتالیست‌ها، حسگرهای گازی و غشاهای استفاده می‌شود [۲۰ تا ۲۲]. فعالیت ضد میکروبی نقره بسیار بالاتر از دیگر فلزات مانند مس، جیوه، قلع، کرم و سرب است [۲۳]. این ویژگی نانونقره موجب می‌شود که برای جلوگیری از عفونت

کاهش VOCs، جایگزینی پوشش‌های پایه حلال با پوشش‌های پایه آبی است [۴ تا ۷]. پوشش‌های پایه آبی با توجه به دوام عالی، چقرمگی، شفافیت نوری، پایداری UV، حفظ رنگ، عدم مشکلات زیست محیطی، سهولت و ایمنی، کاربرد بیشتری نسبت به پوشش‌های پایه حلال دارند و روش تهیه آن‌ها بیشتر از راه بسپارش تعلیقه^۱ است [۲ و ۸]. ویژگی بسپارهای تولید شده به این روش (لاتکس‌های بسپاری) افزون بر نوع تکپارهای تشکیل‌دهنده آن‌ها، به نوع و غلظت آغازگر^۲، پایداری‌کننده‌های ذرات و همچنین، دمای واکنش بستگی دارد [۹]. بسپار آکرلیکی مانند پلی‌متیل متاکریلات به‌طور معمول به شیوه‌ای شکننده رفتار می‌کند، از طرفی پلی‌بوتیل‌آکریلات نیز به‌عنوان یک بسپار لاستیکی شفاف و بی‌رنگ در دمای محیط در نظر گرفته می‌شود، از این رو، به‌طور معمول در سامانه‌های هم‌بسپار برای کاهش شکنندگی فرآورده نهایی استفاده می‌شود [۴]. دو تکپار بوتیل آکریلات (BA^۳) و متیل متاکریلات (MMA^۴) قطبیت متفاوت دارند و در نتیجه انحلال‌پذیری آن‌ها در آب متفاوت است. تکپار MMA به مراتب بیشتر از BA در آب حل می‌شود. از طرفی تکپار BA سرعت بیشتری در بسپارش دارد. هم‌بسپارهای تعلیقه بوتیل‌آکریلات و متیل متاکریلات در فرمول‌بندی آکرلیکی، یکی از شایع‌ترین ترکیبات برای رنگ لاتکس تجاری به‌حساب می‌آیند [۱۱ و ۱۰]. این نوع از هم‌بسپار، به‌طور گسترده در صنعت پوشش با ترویج چسبندگی، به‌ویژه به فلز و یا لایه‌های قدیمی، برای بهبود ویژگی شارشی پوشش، استفاده می‌شود [۱۲].

در سال‌های اخیر، با توجه به ویژگی عالی مکانیکی، گرمایی، نوری، الکتریکی و مغناطیسی نانوچندسازه بسپار/ نانوذرات معدنی و کاربرد آن‌ها در زمینه مواد پلاستیکی، پوشش‌ها و صنایع الکترونیک توجه زیادی به تهیه این نانوچندسازه‌ها شده است [۱۳ و ۱۴]. آن‌ها به‌طور کلی چندسازه‌های بسپاری آلی هستند که با یک پرکننده

1. Emulsion polymerization
2. Initiator
3. Butyl acrylate
4. Methyl methacrylate (MMA)

5. In-situ polymerization
6. Surfactant
7. Suspension
8. Micelle

آن‌ها نشان داد که نانوجندسازه حاوی سدیم-مونت‌موریلونیت با غلظت کمتر از ۱/۵٪ وزنی نسبت به تکپار، ویژگی مکانیکی و گرمایی و نفوذپذیری بهتر در مقایسه با هم‌بسیار بکر ارائه می‌دهد [۳۳]. محمدپور و همکارانش در سال (۲۰۱۱)، انواع متفاوتی از نانوجندسازه بسیار / خاک رس را تهیه کردند و کاربرد آن‌ها را به‌عنوان پوشش ضدخش و سختی بررسی کردند. برپایه نتایج آن‌ها بالاترین مقاومت به خراش با چسبندگی مناسب، برای یک نمونه شامل ۱٪ وزنی خاک رس در مخلوط رزین نانوجندسازه به‌دست آمد [۳۴].

هدف اصلی این پژوهش، تهیه یک پوشش آکرلیکی سبک مقاوم به خراش است. برای رسیدن به این هدف و بهبود ویژگی گرمایی و مکانیکی پوشش، از نانوذرات متفاوتی مانند Fe_3O_4 ، SiO_2 ، TiO_2 و Ag استفاده شد. به این ترتیب که در هر مورد، درصد‌های متفاوتی از نانوذره به هم‌بسیار آکرلیکی افزوده و تأثیر آن بر بهبود ویژگی هم‌بسیار بررسی شد. لازم به ذکر است که نانوذره SiO_2 ، پیش از افزودن به هم‌بسیار، با درصد‌های متفاوتی از دو اصلاح‌کننده متفاوت اصلاح شد. مقاومت گرمایی همه نانوجندسازه‌های تهیه شده با روش وزن‌سنجی گرمایی (TGA^2) بررسی شد. در مورد هر نانوذره، نمونه‌ای که بیشترین مقاومت گرمایی را از خود نشان داد، تحت آزمون خراش قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

متیل‌متاکریلات (۹۹٪)، بوتیل‌آکریلات (۹۹٪) و آغازگرهای گرمایی آمونیم پرسولفات (APS^3) و آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) (BzO^4) و بنزوئیل پروکساید (BzO^5) از شرکت شیمیایی مرک خریداری شدند. سدیم دودسیل سولفات (SDS^6) مرک) به‌عنوان ماده سطح‌فعال یونی و تریتون ایکس-۱۰۰ () به‌عنوان ماده سطح‌فعال غیریونی

میکروبی در پوشش استفاده شود. پوشش ضدباکتری یک نوع از پوشش‌های کاربردی است که در پوشاک، منسوجات و ابزار پزشکی استفاده می‌شود [۲۴]. در میان نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) به‌دلیل ویژگی مغناطیسی بالا، غیرسمی و سهولت در تهیه بیشتر موردتوجه قرار گرفته‌اند. در دستگاه‌های ذخیره‌سازی مغناطیسی، فروسیالات برای جداسازی مغناطیسی، پزشکی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی کاربرد دارند [۲۵ تا ۲۸]. اصلاح سطح نانوذرات با اصلاح‌کننده‌های آلی می‌تواند تعداد گروه‌های هیدروکسیل بر سطح نانوذره را کاهش داده و ذرات را از آب‌دوست بودن به آب‌گریز تغییر دهد [۱۹].

پوشش‌های بسیاری و فیلم‌های نازک که در رنگ‌ها و صنعت پوشش، خودرو و میکروالکترونیک استفاده می‌شوند، به پایداری گرمایی و مقاومت بالای خراش، افزون بر ظاهر درخشان نیاز دارند [۲۹]. رفتار بسیار در مقیاس نانو از آن‌هایی که در مقیاس میکرو و ماکرو هستند، متفاوت است. برای مثال، ضریب اصطکاک سطح به علت کاهش مساحت تماس، نسبت به حالت توده کمتر است و این موجب می‌شود که بسیار تحت نیروی کمتری قرار گیرد. برای بررسی ویژگی سطحی در مقیاس کوچک و نیروهای کم، از دستگاه‌های خراش استفاده می‌شود [۳۰ و ۳۱]. یزدی ممقانی و همکارانش (۲۰۱۳)، نانوذرات سیلیکا پوشینه‌دار شده را در هم‌بسیار آکرلیک از راه بسپارش تعلیقه تهیه کردند. آن‌ها ذرات نانوسیلیکا را با ماده سطح‌فعال غیریونی اصلاح و ویژگی نانوجندسازه به‌دست آمده را با هم‌بسیار دست‌نخورده مورد مقایسه قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که ویژگی مکانیکی و پایداری گرمایی نمونه‌ی نانوجندسازه نسبت به هم‌بسیار دست‌نخورده بهبود یافته بود [۳۲]. دیاکانو^۱ و همکارانش (۲۰۰۸)، نانوجندسازه هم‌بسیار متیل‌متاکریلات- بوتیل‌آکریلات/ سدیم مونت‌موریلونیت را با بسپارش تعلیقه تهیه کردند. آن‌ها تأثیر غلظت‌های متفاوت سدیم-مونت‌موریلونیت، بر ویژگی نانوجندسازه در مقایسه با هم‌بسیار خالص را مقایسه کردند. نتایج

1. Diaconu

2. Thermaal Gravimetric Analysis

3. Ammonium persulfate (APS)

سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۹

4. Azobisisobutyronitrile (AIBN)

5. Benzoyl peroxide (BPO)

6. Sodium dodecyl sulfate

سپس، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد.

اصلاح نانوذره SiO_2

برای اصلاح نانوذرات سیلیکا از دو نوع اصلاح‌کننده ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات (MPS) و دی کلرومتیل وینیل سیلان (DCMVS) استفاده شد که در این میان هر کدام از اصلاح‌کننده‌ها با سه مقدار متفاوت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی از نانوذرات سیلیکا، انتخاب شدند. حدود ۱ گرم از نانوسیلیکا در یک واکنشگاه ۱۰۰ میلی لیتری به مخلوطی از اتانول مطلق (۱۹ میلی لیتر)، آب یون زدوده (۱ میلی لیتر) و ۰/۲ میلی لیتر از HCl (۳۷ تا ۳۸٪) افزوده شد. مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه به منظور پراکنش نانوذرات سیلیکا در دستگاه فراصوت^۳ قرار گرفت. سپس، اصلاح‌کننده مورد نظر با یک مقداری مشخص به آن افزوده و مخلوط دوباره به مدت ۱۴ دقیقه برای پراکنش اصلاح‌کننده در دستگاه فراصوت قرار داده شد. در نهایت، واکنش در دمای $80^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط بازروانی انجام شد. پس از انجام واکنش، سیلیکای اصلاح شده با اتانول مطلق و آب یون زدوده شسته و سپس، در آن $50^{\circ}C$ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد تا کامل خشک شود.

تهیه نانوذره مگنتیت (Fe_3O_4)

محلول‌های ۰/۰۵ مولار $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و ۰/۰۲۵ مولار $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در ۲۵ میلی لیتر HCl (۲ مولار) تهیه شدند. سپس، این دو محلول به یکدیگر افزوده و به مدت ۱۵ دقیقه با همزن مکانیکی همزده شدند. محلول به دست آمده با ۲۵ میلی لیتر از محلول آمونیاک (۰/۷ مولار) تیترا شد. نانوذرات آهن تشکیل شده با آهن‌را جمع‌آوری و با آب یون زدوده شسته شدند [۳۵].

تهیه نانوذره نقره (Ag)

مقدار مشخصی از $AgNO_3$ و ۵ میلی لیتر از NaOH (۲)

به ترتیب از شرکتهای مرک و سیگما آلدْرِیج خریداری و بدون خلص سازی بیشتر به کار گرفته شدند. نانوذرات سیلیکا با قطر میانگین حدود ۲۰ نانومتر و خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت مرک و نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با اندازه ذرات کوچکتر از ۲۵ نانومتر و خلوص ۹۹/۷٪ از شرکت شیمیایی آلدْرِیج خریداری شدند. نقره نیترا، تیواوره، $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ از شرکت مرک خریداری و برای تهیه نانوذرات نقره و آهن استفاده شدند. ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات (MPS^۱، ۹۸٪) از شرکت شیمیایی آلدْرِیج و دی کلرومتیل وینیل سیلان (DCMVS^۲) با درصد خلوص بیش از ۹۸٪ از شرکت مرک به عنوان عوامل پیوند (اصلاح‌کننده نانوذرات)، تهیه شدند. اتانول مطلق و کلریدریک اسید (۳۷ تا ۳۸٪) از شرکت مرک تهیه و برای اصلاح نانوذرات به کار گرفته شدند. برای شستشوی واکنشگرها از سدیم هیدروکسید (مجتمع صنایع شیمیایی و دارویی کیان کاوه آزما) و منیزیم سولفات (مرک) استفاده شد.

تهیه هم‌بسپار

لاتکس مورد نظر به روش بسپارش تعلیق نیم پیوسته، آماده شد. ابتدا آب یون زدوده (۸۵ میلی لیتر) و ماده‌های سطح فعال یونی و غیر یونی به داخل واکنشگاه شیشه‌ای ۴ دهانه مجهز به یک همزن مکانیکی، ورودی گاز نیتروژن، متراکم‌کننده و قیف چکاننده افزوده شد. واکنشگاه در حمام روغن قرار گرفت. سامانه به مدت ۳۰ دقیقه به طور کامل برای حذف اکسیژن موجود در محیط واکنش با گاز نیتروژن پاک‌سازی و مخلوط تکپارهای MMA و BA که چندین بار با ۱۰٪ وزنی محلول سدیم هیدروکسید آبی و آب یون زدوده به روش استخراج خلص سازی و با $MgSO_4$ خشک و در یخچال نگهداری شده بودند، با قیف چکاننده به داخل واکنشگاه افزوده شدند. پس از اینکه دمای واکنشگاه در دمای واکنش تثبیت شد، آغازگر گرمایی مانند APS یا AIBN یا BzO_۲ محلول در آب یون زدوده (۵ میلی لیتر) یکباره به واکنشگاه افزوده و واکنش به مدت ۸ ساعت ادامه یافت.

1. 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate

2. Dichloromethylvinylsilane

3. Ultrasonic

وزن کل لاتکس برداشتی از واکنشگاه، m_1 وزن نمونه لاتکس هم‌بسیار پیش از خشک شدن، m_2 وزن نمونه لاتکس پس از خشک شدن، N وزن ترکیبات غیرفرار بسیارش مثل نامیزه‌ساز^۳ و اجزاء جامد آغازگر، w_m وزن کل تکپارهای ورودی به واکنشگاه است [۳۷].

بررسی تاثیر عوامل متفاوت بر درصد تبدیل

در این بخش، برای به‌دست آوردن بالاترین درصد تبدیل هم‌بسیار، تأثیر متغیرهای متفاوت شامل نسبت وزنی تکپارها، دور همزن مکانیکی، نوع و مقدار آغازگر (در این بررسی آغازگرهای گرمایی مانند AIBN و BzO نیز برای مقایسه به‌کارگرفته شدند ولی به‌دلیل اینکه این آغازگرها در آب نامحلول هستند، با روش بسیارش تعلیقه درصد تبدیل صفر شد)، مقدار کلی و نسبت نامیزه‌سازهای مصرفی و همچنین، دمای واکنش بر درصد تبدیل بررسی شد. نتایج این بررسی در جدول ۱ آمده است.

تغییر نوع و مقدار نانوذرات در تهیه نانوجندسازه

مقادیر متفاوتی از نانوذرات Ag ، Fe_3O_4 ، TiO_2 بدون اصلاح‌کننده و همچنین، مقادیر متفاوتی از نانوذرات SiO_2 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با مقادیر و انواع متفاوتی از اصلاح‌کننده، برای تهیه نانوجندسازهای متفاوت استفاده شدند. این مقادیر در جدول ۲ و ۳ آورده شده است.

مولار) به ۲۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده افزوده شدند و در دمای حدود $50^\circ C$ در مدت ۲۰ دقیقه بر همزن مغناطیسی قرار گرفتند. در همین مدت کم‌کم تیواوره به آن افزوده شد [۲۳].

تهیه نانوجندسازه

نانوجندسازهای دارای درصدهای متفاوت وزنی نانوذرات اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده SiO_2 ، TiO_2 ، Ag ، Fe_3O_4 نسبت به تکپار با بسیارش تعلیقه نیم‌پیوسته، آماده شدند. بسیارش در بالن شیشه‌ای ۴ دهانه مجهز به متراکم‌کننده، همزن مکانیکی، ورودی گاز نیتروژن و قیف چکاننده، انجام شد. به این صورت که، ابتدا آب یون‌زدوده و مقدار معینی از یک نانوذره درون ارلن به‌مدت ۶ دقیقه در دستگاه فراصوت، برای پراکنش نانوذرات قرار داده شدند. سپس، مخلوط به درون بالن منتقل و ماده‌های سطح‌فعال یونی و غیریونی به آن افزوده شدند. بالن در حمام روغن قرار گرفت. سامانه به‌مدت ۳۰ دقیقه به‌طور کامل برای حذف اکسیژن موجود در محیط واکنش با گاز نیتروژن پاک‌سازی و مخلوط تکپارهای MMA و BA پس از خالص‌سازی، با قیف چکاننده به داخل واکنشگاه افزوده شد. پس از اینکه دمای واکنشگاه در $80^\circ C$ تثبیت شد، آغازگر گرمایی محلول در آب یون‌زدوده یکبار به واکنشگاه افزوده و واکنش به‌مدت ۸ ساعت ادامه یافت. سپس، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد.

محاسبه درصد تبدیل هم‌بسیار

مقدار تکپارهای عمل کرده از عوامل مهم و تاثیرگذار بر تعیین درصد تبدیل واکنش است [۸]. درصد تبدیل از سه روش متفاوت قابل محاسبه است: ۱. داده‌های وزنی، ۲. اندازه‌گیری تکپارهای واکنش نداده با سوانگاری گازی (GC^1) و ۳. تخمین برخط از داده گرماسنجی^۲ [۳۶]. در این پژوهش، درصد تبدیل (x) از روش وزن‌سنجی و با معادله ۱ به‌دست آمد. که در آن، T

جدول ۱ اثر عوامل موثر بر درصد تبدیل هم‌بسیار

درصد تبدیل (%)	دما (°C)	دور همزن (rpm)	APS (گرم)	SDS+TX-100 (گرم)	SDS/TX-100 (Wt)	MMA:BA* (Wt. %)	نمونه
۴۷٫۰۹	۸۰	۲۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۱۰۰:۰	PMMA
۸۹٫۵۰	۸۰	۲۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۷۰:۳۰	۷۰:۳۰MB
۹۳٫۰۷	۸۰	۲۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۶۰:۴۰MB
۸۳٫۳۹	۸۰	۲۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۵۵:۴۵	۵۵:۴۵MB
۹۰٫۱۳	۸۰	۲۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۰:۱۰۰	PBA
۸۷٫۵۳	۸۰	۳۰۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۳۰:Stir
۹۶٫۱۵	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۲۵:Stir
۷۳٫۶۰	۸۰	۲۵۰	۰٫۰۶	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۱APS
۸۶٫۰۱	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۰	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۲APS
۹۴٫۷۸	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۴	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۴APS
۸۲٫۷۸	۸۰	۲۵۰	۰٫۲۰	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۵APS
۷۴٫۴۴	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۰	۶۰:۴۰	۱-۱SDTX
۹۴٫۳۷	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۲	۶۰:۴۰	۱-۲SDTX
۸۴٫۳۹	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۵	۶۰:۴۰	۱-۳SDTX
۷۶٫۶۸	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۰:۱	۶۰:۴۰	۱-۴SDTX
۹۵٫۲۸	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۰٫۵	۰:۰/۵	۶۰:۴۰	۲-۱SDTX
۹۴٫۴۱	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۰٫۵	۱:۳	۶۰:۴۰	۲-۲SDTX
۹۱٫۸۸	۸۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۰٫۵	۰٫۵:۰	۶۰:۴۰	۲-۳SDTX
۳۴٫۵۴	۷۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۱T
۸۹٫۱۶	۹۰	۲۵۰	۰٫۱۲	۱٫۰	۱:۳	۶۰:۴۰	۲T

*MMA+BA=10g

جدول ۲ مقادیر SiO₂ و اصلاح کننده‌های به کار گرفته شده در تهیه نانوجندسازه

مقدار نانوذره (گرم)	درصد وزنی نانوذره نسبت به مجموع تکپارها	مقدار اصلاح کننده (میلی لیتر)	درصد وزنی اصلاح کننده نسبت به SiO ₂	اصلاح کننده	نانوذره	نمونه
۰/۱	۱	-	-	-	SiO ₂	۱MBS
۰/۳	۳	-	-	-	SiO ₂	۳MBS
۰/۵	۵	-	-	-	SiO ₂	۵MBS
۰/۳	۳	۰/۱۹۱	۲۰	MPS	SiO ₂	۲۰MPS۳S
۰/۱	۱	۰/۲۸۷	۳۰	MPS	SiO ₂	۳۰MPS۱S
۰/۳	۳	۰/۲۸۷	۳۰	MPS	SiO ₂	۳۰MPS۳S
۰/۵	۵	۰/۲۸۷	۳۰	MPS	SiO ₂	۳۰MPS۵S
۰/۳	۳	۰/۰۹۱	۱۰	DCMVS	SiO ₂	۱۰DMV۳S
۰/۵	۵	۰/۰۹۱	۱۰	DCMVS	SiO ₂	۱۰DMV۵S
۰/۳	۳	۰/۱۸۳	۲۰	DCMVS	SiO ₂	۲۰DMV۳S
۰/۵	۵	۰/۱۸۳	۲۰	DCMVS	SiO ₂	۲۰DMV۵S
۰/۱	۱	۰/۲۷۵	۳۰	DCMVS	SiO ₂	۳۰DMV۱S
۰/۳	۳	۰/۲۷۵	۳۰	DCMVS	SiO ₂	۳۰DMV۳S
۰/۵	۵	۰/۲۷۵	۳۰	DCMVS	SiO ₂	۳۰DMV۵S

جدول ۳ مقادیر متفاوت نانوذره‌های به کار گرفته شده در تهیه نانوجندسازه

تیواوره (گرم)	AgNO ₃ (گرم)	درصد وزنی نانوذره نسبت به مجموع تکپارها	نانوذره	نمونه
-	-	۰/۲۵	TiO ₂	۱TiO ₂ -
-	-	۰/۵	TiO ₂	۲TiO ₂ -
-	-	۰/۲۵	Fe ₃ O ₄	۱Fe ₃ O ₄ -
-	-	۰/۵	Fe ₃ O ₄	۲Fe ₃ O ₄ -
۰/۰۰۲۴	۰/۰۱	-	Ag	۱Ag-
۰/۰۰۴۸	۰/۰۲	-	Ag	۲Ag-
۰/۰۰۷۲	۰/۰۳	-	Ag	۳Ag-

شناسایی نمونه‌ها

^۱ ۴۰۰۰ ثبت شد. در این پژوهش، تجزیه و بررسی TGA نمونه‌ها تحت گاز نیتروژن با دستگاه وزن‌سنجی گرمایی مدل ۴۰۹ PC Luxx کمپانی NETZSCH ساخت کشور آلمان در گستره دمایی ۲۵ تا ۶۵۰ °C با سرعت دمایی ۷ °C /min انجام شد. مقاومت

برای تایید ساختار شیمیایی نمونه‌ها از طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل ۲۷ TENSOR شرکت Bruker آمریکا استفاده شد. طیف مربوط در گستره فرکانس ۴۰۰ تا cm⁻¹

و SiO_2 (شکل ۶-ب)، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن و ارتعاش خمشی پیوند Si-O-Si به ترتیب در 1071 ، 814 و cm^{-1} 472 مشاهده می‌شود که این نوارها نشان‌دهنده ذرات SiO_2 است. در طیف (MPS) SiO_2 ، نوار ارتعاش کششی C-H در 2931 ، cm^{-1} C=O در 1721 و C=C در 1636 cm^{-1} نشان می‌دهد که SiO_2 با موفقیت با MPS اصلاح شده است. در طیف (MPS) SiO_2 ، شدت نسبی جذب در 3484 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی OH ضعیف‌تر از طیف SiO_2 است. این نشان می‌دهد که با انجام واکنش بین گروه‌های OH بر سطح SiO_2 و پیوند Si-OCH₃ مربوط به MPS، تعدادی از پیوندهای Si-OH به Si-O-Si تبدیل می‌شوند. از طرفی، افزایش شدت نوارهای جذبی در ناحیه مربوط به پیوند Si-O-Si در طیف (MPS) SiO_2 اصلاح سطح SiO_2 با MPS را تأیید می‌کند. در طیف (DCMVS) SiO_2 و SiO_2 (شکل ۶-ج)، ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن و ارتعاش خمشی پیوند Si-O-Si به ترتیب در 1082 ، 800 و 471 cm^{-1} قابل مشاهده است. این نوارها بیانگر ذرات SiO_2 است. در طیف (DCMVS) SiO_2 ، نوار ارتعاش کششی و خمشی پیوند C-H به ترتیب در 2966 و 1409 cm^{-1} و پیوند C=C در 1599 cm^{-1} نشان می‌دهد که SiO_2 با موفقیت با DCMVS اصلاح شده است. در طیف (DCMVS) SiO_2 ، شدت نسبی جذب در 3424 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی OH ضعیف‌تر از طیف SiO_2 است. این نشان می‌دهد که با انجام واکنش بین گروه‌های OH بر سطح SiO_2 و پیوند Cl-Si مربوط به DCMVS، تعدادی از پیوندهای Si-OH به Si-O-Si تبدیل می‌شوند. از طرفی، افزایش شدت نوارهای جذبی در ناحیه مربوط به پیوند Si-O-Si در طیف (DCMVS) SiO_2 ، اصلاح سطح SiO_2 با DCMVS را تأیید می‌کند. تأیید نانوجندساز شدن هم‌پسپار متیل‌متاکریلات - بوتیل‌آکریلات با یکی از نانوذرات به‌عنوان نمونه، نانوجندساز نانوذره نقره (نمونه ۳-Ag)، با بررسی طیف FTIR انجام شد. در طیف MMA-CO-BA/Ag (شکل ۶-د)، حضور نوار جذبی در 960 cm^{-1} مربوط به پیوند Ag-O است و نشان می‌دهد که نانوجندساز MMA-CO-BA/Ag تهیه

فیزیکی مانند خراش فیلم نانوجندساز قالب‌شده بر بستر شیشه‌ای نیز با آزمون خراش، با یک دستگاه آزمون نانومکانیکی TriboScope، بررسی شد. این دستگاه یک فرورونده سه طرفه به شعاع 200nm با نوک الماس Berkovich دارد که قادر به اندازه‌گیری ویژگی سطحی فیلم خراشیده در دمای اتاق است. نتایج آزمون با نرم افزار PL ۳.۵ TriboScope بررسی شد. هنگامی که نوک فرورونده به یک لایه پوشش وارد می‌شود، سه مرحله مکانیکی درگیر هستند: دندان‌گذاری، حرکت جانبی^۱ و برگشت به عقب^۲. دندان‌گذاری جایی است که در آن نوک فرورونده با بستر تماس اولیه پیدا می‌کند و نیروها بر سطح وارد می‌شوند. مرحله خراش جایی است که در آن نوک فرورونده به سمت جلو حرکت می‌کند. در نهایت، نوک از حرکت متوقف می‌شود و نوک فرورونده به سمت بالا می‌رود و به ماده کشسان^۳ اجازه برگشت داده می‌شود. هرگونه تلاش برای مقاومت در برابر این مراحل می‌تواند مقاومت در برابر خراش را بهبود بخشد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی ساختار شیمیایی

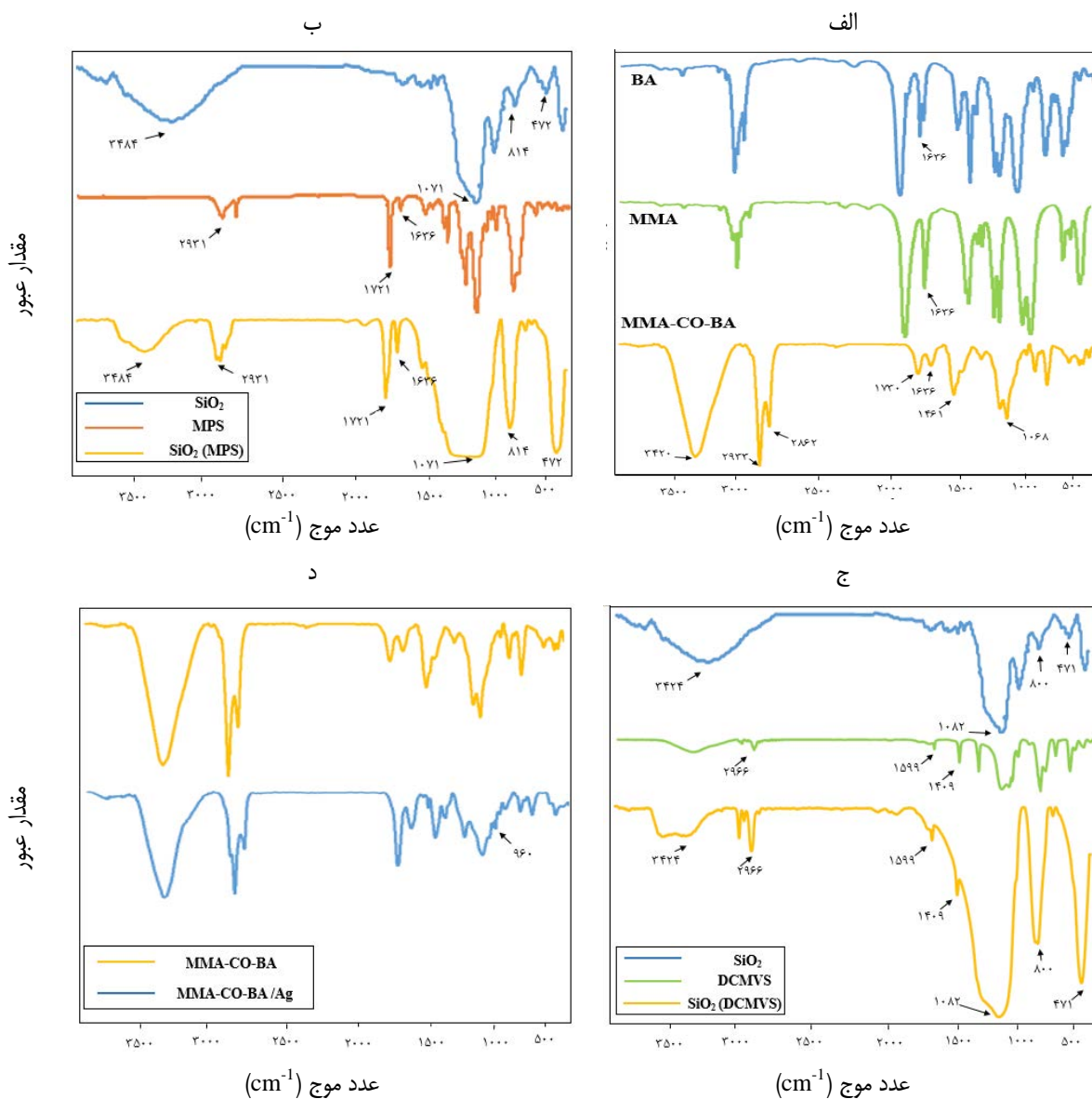
بررسی طیف‌های FTIR برای تأیید انجام هم‌پسپار به کار گرفته شد. در شکل ۶-الف، نوارهایی در 2933 cm^{-1} و 2862 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H گروه‌های متیل و متیلن است. نوار جذبی در 1461 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی C-H است. نوار جذبی مربوط به پیوند C-O در 1068 cm^{-1} قابل مشاهده است. نوار کششی پیوند C=O مربوط به گروه‌های کربونیل در 1730 cm^{-1} پدیدار شده است. افزون‌براین، یک نوار کوچک در 1636 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C وجود دارد که این پیوند پسپار رادیکال آزاد را امکان‌پذیر می‌سازد. کاهش پیوند C=C در طیف MMA-CO-BA نسبت به طیف‌های MMA و BA نشان می‌دهد که پیوند کوالانسی زنجیرهای آکریلیک ایجاد شده و نمونه‌ی stir250 هم‌پسپار شده است. در طیف‌های (MPS) SiO_2

1. Lateral movement

2. Spring back

3. Elastic

شده است. از طرفی، جابه‌جایی و تفاوت در اندازه نوارها، در مقایسه نوارهای موجود در دو طیف نیز این موضوع را تأیید می‌کند.



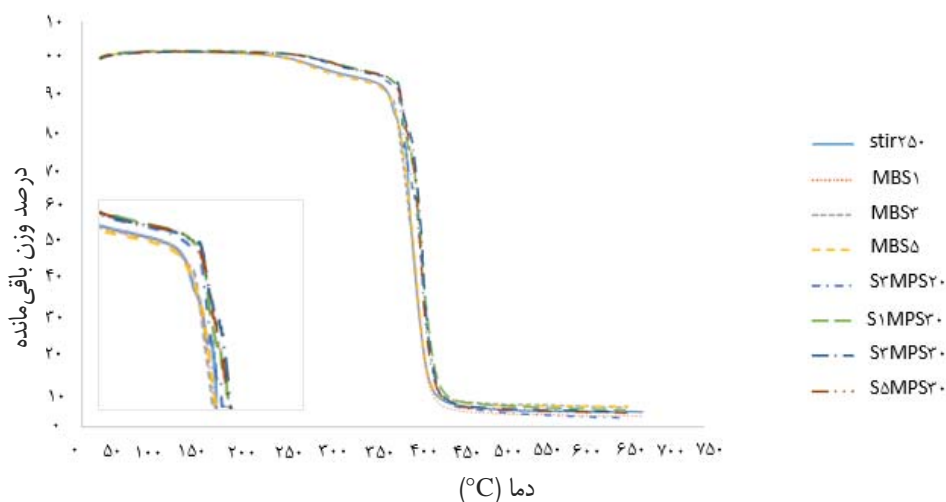
شکل ۶ طیف‌های FTIR. (الف) هم‌بسیار با بالاترین درصد تبدیل (۳۵۰ stir)، (ب) اصلاح شده با ۳۰ درصد وزنی MPS، (ج) اصلاح شده با ۳۰ درصد وزنی DCMVS و (د) نانوجندسازه هم‌بسیار با بالاترین درصد تبدیل با نانوذره نقره (۳-Ag).

بررسی پایداری گرمایی
شکل ۷، نمودار TGA برای هم‌بسیار متیل متاکریلات-

بوتیل آکریلات انتخاب‌شده با بالاترین درصد تبدیل و نانوجندسازه‌های این هم‌بسیار با نانوذرات اصلاح‌نشده و

هم‌بسیار و نانوجندسازه این هم‌بسیار با نانوذرات SiO_2 بدون اصلاح‌کننده و اصلاح‌شده با DCMVS دارند. از طرفی، نمونه S1DMV30 بالاترین مقدار جرم باقی‌مانده در دمای حدود 500°C را دارد که نشان‌دهنده مقدار بیشتر نانوذره شرکت‌کننده در تهیه است. شکل ۹، نمودار TGA هم‌بسیار متیل‌متاکریلات-بوتیل‌آکریلات انتخاب‌شده برپایه بالاترین درصد تبدیل و نانوجندسازه‌های این هم‌بسیار با نانوذرات Ag ، Fe_3O_4 و TiO_2 اصلاح‌نشده در مقادیر متفاوتی از این نانوذرات را نشان می‌دهد. در جدول ۶ مشاهده می‌شود که دمای تجزیه گرمایی در ۱۰٪ وزنی کاهش یافته، برای نانوجندسازه‌های هم‌بسیار MMA-BA / TiO_2 و Ag ، Fe_3O_4 به سمت دامنه دمای پایین‌تری نسبت به هم‌بسیار منتقل می‌شود که این نشان می‌دهد ورود این نانوذرات به درون هم‌بسیار، سازوکار تخریب بسیار را بهبود بخشیده است. از طرفی، با مقایسه این نانوجندسازه‌ها با هم‌بسیار و باتوجه به مقادیر متفاوت نانوذره، نمونه Ag-3 در ۵۰٪ وزنی کاهش یافته، پایداری گرمایی بالاتری دارد.

اصلاح‌شده با اصلاح‌کننده MPS در مقادیر متفاوتی از این نانوذره و اصلاح‌کننده را نشان می‌دهد. در جدول ۴، مشاهده می‌شود که برپایه مقایسه‌های انجام شده، نمونه‌های S1MPS30 ، S3MPS30 و S5MPS30 نسبت به هم‌بسیار خالص و نانوجندسازه SiO_2 بدون اصلاح‌کننده و اصلاح شده با MPS پایداری گرمایی بالاتری دارند. از طرفی نمونه‌ی S1MPS30 بالاترین مقدار جرم باقی‌مانده در دمای حدود 500°C را دارد که نشان‌دهنده مقدار بیشتر نانوذره شرکت‌کننده در تهیه است. از طرفی، با مقایسه دمای تخریب گرمایی این سه نمونه اصلاح‌شده با ۳۰ درصد وزنی MPS، نمونه S3MPS30 در مقایسه با نمونه‌های S1MPS30 و S5MPS30 دمای تخریب گرمایی بالاتر و در نتیجه پایداری گرمایی بالاتری دارد. شکل ۸، نمودار TGA هم‌بسیار متیل‌متاکریلات-بوتیل‌آکریلات انتخاب‌شده با بالاترین درصد تبدیل و نانوجندسازه‌های این هم‌بسیار با نانوذرات SiO_2 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با اصلاح‌کننده DCMVS در مقادیر متفاوتی از این نانوذره و اصلاح‌کننده را نشان می‌دهد. برپایه جدول ۵، نمونه- S1DMV30 و S3DMV20 پایداری گرمایی بالاتری نسبت به



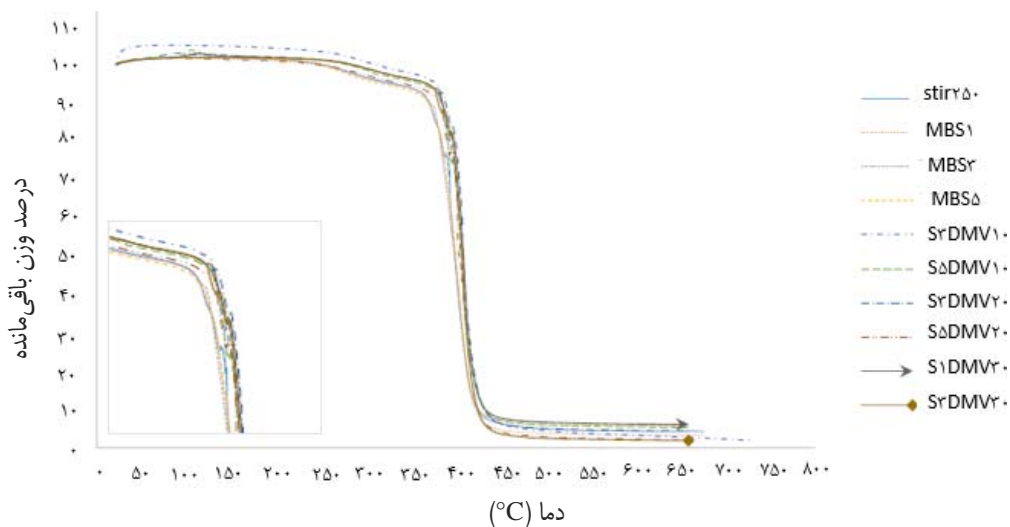
شکل ۷ نمودار TGA هم‌بسیار و نانوجندسازه‌های تهیه‌شده با نانوذره SiO_2 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با MPS

جدول ۴ ویژگی گرمایی هم‌بسیار MMA-BA و نانوجندسازه هم‌بسیار-MMA
 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با MPS

کد نمونه	$T_{d-10\%}^*$ (°C)	T_{d-50}^{**} (°C)	جرم باقی‌مانده در ۵۰۰ °C (wt%)
۲۵-Stir	۳۷۰٫۹۳۸	۳۹۸٫۸۷۴	۴٫۹۳۹
۱MBS	۳۷۰٫۹۰۳	۳۹۹٫۳۲۰	۳٫۷۴۹
۳MBS	۳۷۰٫۶۷۹	۳۹۹٫۳۷۳	۶٫۴۲۱
۵MBS	۳۶۹٫۵۳۹	۴۰۰٫۳۷۱	۵٫۹۷۷
۲۰MPS۳S	۳۸۲٫۵۰۵	۴۰۸٫۰۵۶	۴٫۲۳۳
۳۰MPS۱S	۳۸۴٫۷۷۰	۴۰۹٫۰۴۲	۶٫۰۰۹
۳۰MPS۲S	۳۸۴٫۸۱۸	۴۱۰٫۸۶۶	۵٫۱۹۱
۳۰MPS۵S	۳۸۴٫۳۵۰	۴۰۷٫۹۲۵	۴٫۷۷۳

* دمای تخریب گرمایی وقتی که ۱۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.

** دمای تخریب گرمایی وقتی که ۵۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.

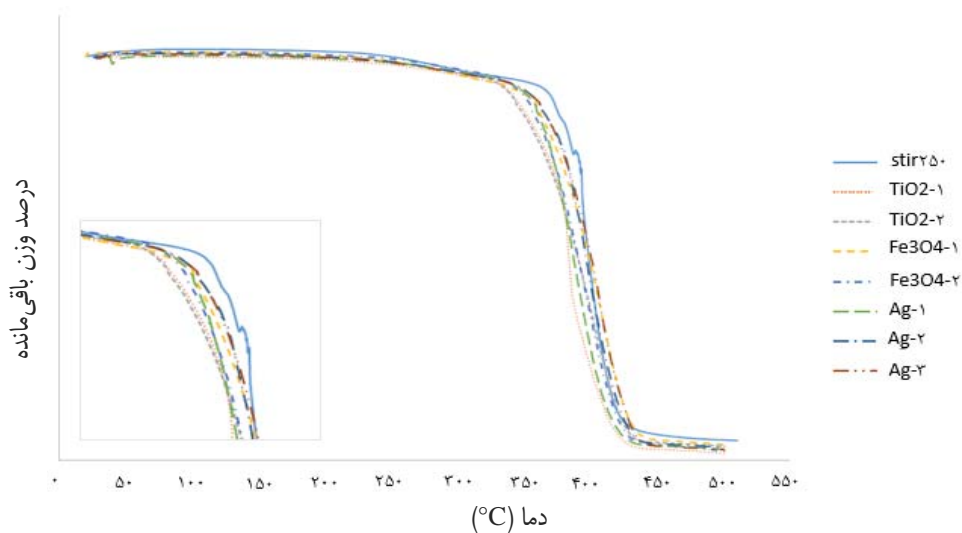


شکل ۸ نمودار TGA هم‌بسیار و نانوجندسازه‌های تهیه‌شده با نانوذره SiO_2 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با DCMVS

جدول ۵ ویژگی گرمایی همبسیار MMA-BA و نانوجنسازه همبسیار MMA-DCMVS اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با SiO₂/BA

کد نمونه	T _{d-10%} * (°C)	T _{d-50} ** (°C)	جرم باقی‌مانده در ۵۰۰ °C (wt%)
۲۵-Stir	۳۷۰٫۹۳۸	۳۹۸٫۸۷۴	۴٫۹۳۹
۱MBS	۳۷۰٫۹۰۳	۳۹۹٫۳۲۰	۳٫۷۴۹
۳MBS	۳۷۰٫۶۷۹	۳۹۹٫۳۷۳	۶٫۴۲۱
۵MBS	۳۶۹٫۵۳۹	۴۰۰٫۳۷۱	۵٫۹۷۷
۱۰-DMV۳S	۳۸۵٫۲۶۶	۴۰۷٫۳۴۹	۴٫۴۱۴
۱۰-DMV۵S	۳۸۴٫۰۵۹	۴۰۶٫۶۷۴	۵٫۸۸۲
۲۰-DMV۳S	۳۸۸٫۹۱۱	۴۰۸٫۲۶۷	۵٫۰۳۵
۲۰-DMV۵S	۳۸۳٫۷۳۲	۴۰۵٫۶۸۶	۲٫۸۲۵
۳۰-DMV۱S	۳۸۵٫۶۶۵	۴۰۸٫۰۱۷	۶٫۶۷۵
۳۰-DMV۳S	۳۸۰٫۵۶۶	۴۰۷٫۱۶۰	۲٫۴۲۸

* دمای تخریب گرمایی وقتی که ۱۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.
 ** دمای تخریب گرمایی وقتی که ۵۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.



شکل ۹ نمودار TGA همبسیار و نانوجنسازهای تهیه‌شده با نانوذرات متفاوت (Ag, Fe₃O₄, TiO₂)

جدول ۶ ویژگی گرمایی هم‌بسپار MMA-BA و نانوجندسازه هم‌بسپار
 اصلاح‌نشده TiO_2 و $\text{Ag}, \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{MMA-BA}$

کد نمونه	$T_{d-10\%}^*$ (°C)	T_{d-50}^{**} (°C)	جرم باقی مانده در °C ۵۰۰ (wt%)
۲۵۰-Stir	۳۷۰٫۹۳۸	۳۹۸٫۸۷۴	۴٫۹۳۹
۱TiO ₂ -	۳۴۲٫۲۵۵	۳۸۴٫۲۵۵	۱٫۷۰۶
۲TiO ₂ -	۳۴۱٫۵۱۸	۳۹۰٫۵۱۸	۳٫۳۱۳
۱Fe ₃ O ₄ -	۳۵۵٫۱۱۴	۳۹۹٫۱۱۴	۳٫۷۸۱
۲Fe ₃ O ₄ -	۳۵۰٫۶۲۹	۳۹۰٫۶۲۹	۲٫۱۹۶
۱Ag-	۳۵۳٫۹۹۱	۳۸۶٫۹۹۱	۲٫۶۳۲
۲Ag-	۳۵۷٫۰۷۲	۳۹۷٫۰۷۲	۳٫۰۲۳
۳Ag-	۳۵۷٫۸۹۱	۴۰۰٫۸۹۱	۲٫۵۰۱

* دمای تخریب گرمایی وقتی که ۱۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.

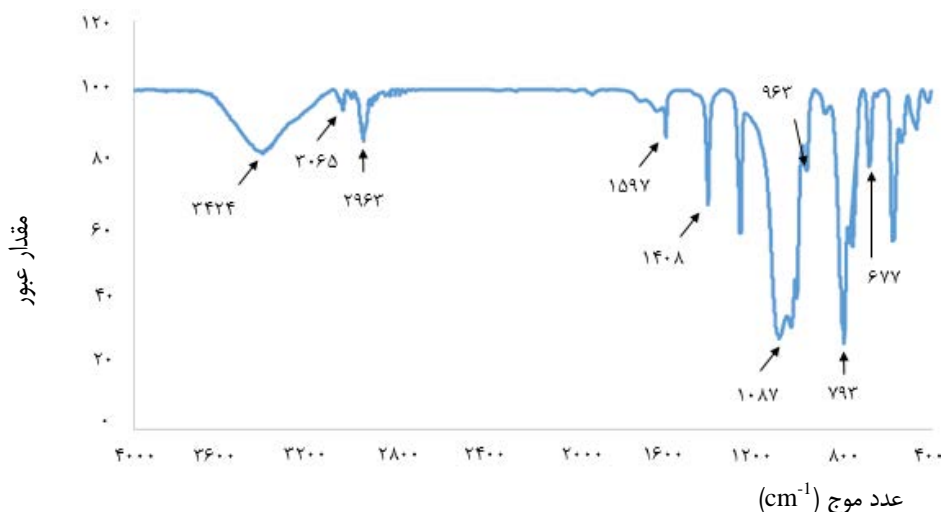
** دمای تخریب گرمایی وقتی که ۵۰ درصد وزنی از نمونه کاهش یافته است.

تأیید شد. بر پایه طیف این نمونه (شکل ۱۰)، نوارهای مشاهده شده در ناحیه‌های 793 cm^{-1} و 1087 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی Si-O-Si و نوار پدیدار شده در ناحیه 963 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O است. نوار جذبی پهن در ناحیه 3424 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاشات کششی پیوند O-H نسبت داد. نوار 3065 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H وینیلی است. افزون‌براین، حضور پیوند دوگانه C=C در اصلاح‌کننده سیلانی با نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه‌های 1408 cm^{-1} و 1597 cm^{-1} تأیید می‌شود. همچنین، نوار 677 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-Cl است. حضور این نوارها نشان می‌دهد که نانوجندسازه $\text{S}^3\text{DMV}20$ با موفقیت تهیه شده است.

با مقایسه نتایج آزمون TGA، ترتیب پایداری گرمایی نمونه‌ها به صورت $\text{Ag-3} < \text{S}^1\text{MPS}30 < \text{S}^1\text{DMV}30 < \text{S}^3\text{DMV}20$ است. به بیان دیگر، نانوجندسازه دارای نانوذره نقره بدون اصلاح‌کننده پایداری گرمایی کمتری نسبت به نانوجندسازه دربردارنده نانوذره سیلیکا اصلاح‌شده با MPS و آن نیز پایداری گرمایی کمتری نسبت به نانوجندسازه سیلیکا اصلاح‌شده با DCMVS دارد. بنابراین، نمونه $\text{S}^3\text{DMV}20$ بهترین نمونه از نظر پایداری گرمایی در این مقایسه است.

بررسی طیف‌های FTIR

نانوجندسازه شدن هم‌بسپار متیل متاکریلات-بوتیل آکریلات با نانوذره سیلیکای اصلاح‌شده با DCMVS به‌عنوان بهترین نمونه از نظر پایداری گرمایی (نمونه $\text{S}^3\text{DMV}20$)، با FTIR بررسی و



شکل ۱۰ طیف FTIR نانوجندسازه هم‌بسیار متیل متاکریلات- بوتیل آکریلات با نانوذره سیلیکا اصلاح‌شده با DCMVS (نمونه S3DMV20) به‌عنوان بهترین نمونه از نظر پایداری گرمایی

اصطکاک پایین‌تری داشته باشد، مقاومت به خراش آن بالاتر است [۴۲-۳۸، ۲۹].

$$k = F_L / F_N \quad (۲)$$

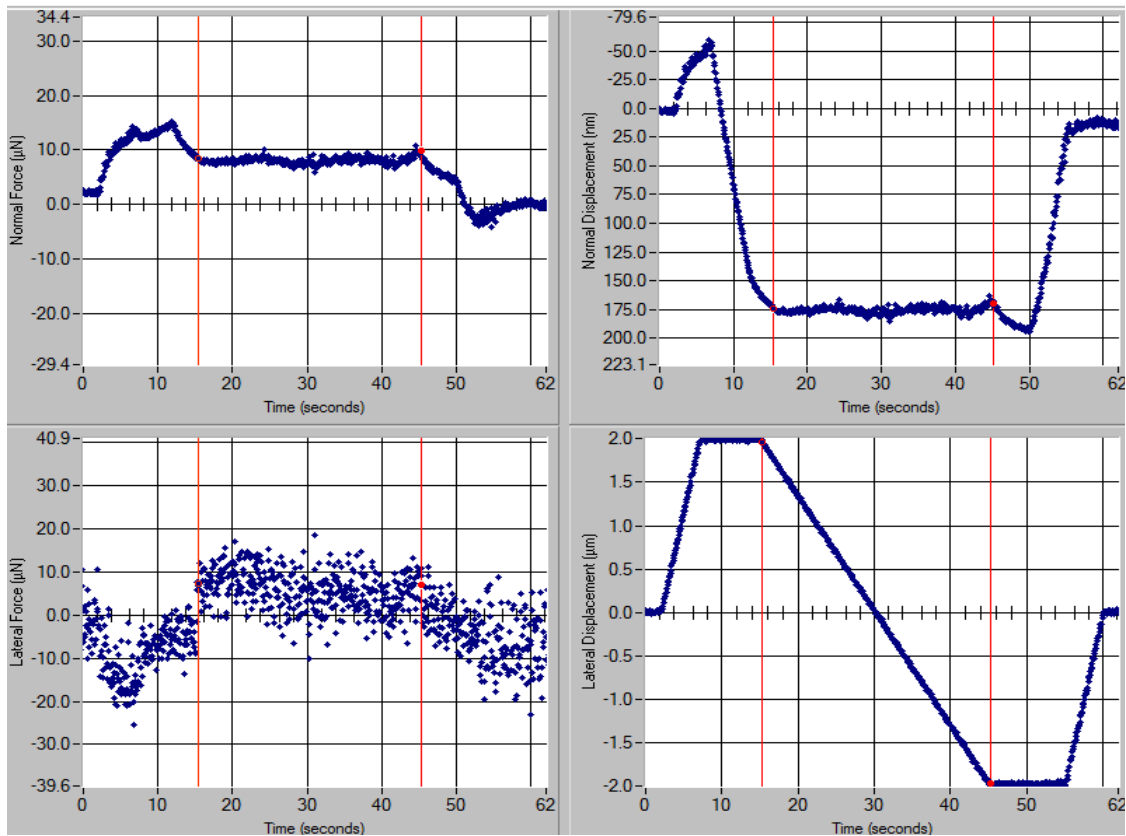
ضریب خراش (K) با واحد $N^{-1/2}$ به‌عنوان معیار مقاومت در برابر خراش در نظر گرفته می‌شود (معادله ۳). به‌این‌صورت که هر چه سطح، ضریب خراش پایین‌تری داشته باشد، مقاومت به خراش آن بالاتر است [۴۳].

$$K = F_L / F_N^{3/2} \quad (۳)$$

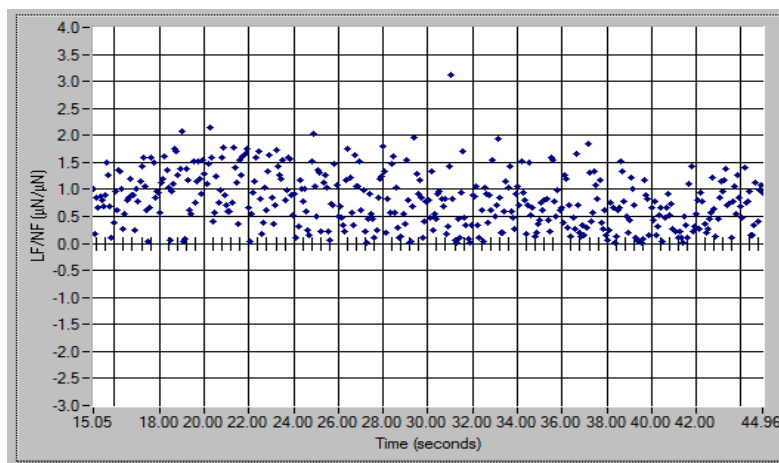
چهار نمودار مربوط به نیروی جانبی، نیروی عمودی، جابه‌جایی جانبی و جابه‌جایی عمودی بر حسب زمان و همچنین، نمودار ضریب اصطکاک این نمونه‌ها در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ آورده شده است. برپایه شکل ۱۱، برای نمونه S3DMV20، مقدار نیروی عمودی حدود $8 \mu N$ و مقدار حداکثر عمق خراش (جابه‌جایی عمودی) حدود 175 nm است. میانگین ضریب اصطکاک این نمونه برپایه معادله ۲، 0.724 است. میانگین ضریب خراش نیز برپایه معادله ۳، $0.267 \text{ N}^{-1/2}$ به‌دست آمد (جدول ۷).

بررسی مقاومت نسبت به خراش

آزمون مقاومت نسبت به خراش تحت نیروی بین 0 تا $40 \mu N$ با سرعت بار $40 \mu N/s$ و سرعت خراش $0.133 \mu m/s$ و برای طول $4 \mu m$ انجام گرفت. به‌طورکلی، سه آزمون خراش در سه نقطه متفاوت در هر نمونه انجام و مقدار میانگین آن‌ها به‌دست آمد. در این آزمون، یک نیروی عمودی (F_N) و یک نیروی جانبی (F_L) به نمونه اعمال شد. نیروی جانبی به‌طورمعمول به‌دلیل ناهمگونی سطح نوسان بیشتری را نشان می‌دهد. در واقع چهار نمودار از این آزمون به‌دست می‌آید که دو تا از نمودارها به تغییرات نیروهای F_L و F_N با زمان مربوط می‌شود. نمودار سوم، تغییرات در عمق خراش (جابه‌جایی عمودی) و نمودار چهارم تغییرات در عرض خراش (جابه‌جایی جانبی) با زمان را نشان می‌دهد. خراش به‌مدت 30 ثانیه به طول $4 \mu m$ در بیشترین عمق رخ می‌دهد. نیروی جانبی تقسیم بر نیروی عمودی به‌عنوان ضریب اصطکاک (k) تعریف می‌شود و نمودار ضریب اصطکاک با رسم ضریب اصطکاک در مقابل زمان به‌دست می‌آید (معادله ۲). این عامل برای بررسی توانایی مقاومت به خراش سطح استفاده می‌شود. به این صورت که هر چه سطح، ضریب



شکل ۱۱ نمودارهای آزمون خراش (S³DMV²⁰)



شکل ۱۲ نمودار ضریب اصطکاک نمونه S³DMV²⁰

۰/۰۰۷۳ گرم تیواوره بالاترین پایداری گرمایی را داشتند. نانوجندسازه هم‌پسپار متیل‌متاکریلات-بوتیل‌آکریلات حاوی نانوذره سیلیکا اصلاح‌شده با DCMVS پایداری گرمایی بالاتری نسبت به نانوجندسازه سیلیکا اصلاح‌شده با MPS و آن نیز پایداری گرمایی بالاتری نسبت به نانوجندسازه دارای نانوذره نقره بدون اصلاح‌کننده داشت. در این پژوهش پوشش نانوجندسازه هم‌پسپار متیل‌متاکریلات-بوتیل‌آکریلات حاوی ۰/۳ گرم سیلیکا اصلاح‌شده با ۰/۱۸۳ میلی‌لیتر DCMVS به‌عنوان بهترین نمونه از نظر پایداری گرمایی انتخاب شد. با توجه به نتایج آزمون خراش، این پوشش با ضریب اصطکاک پایین ۰/۷۳۴ و ضریب خراش پایین برابر با $۰/۲۶۷ \mu\text{N}^{-1/2}$ با نیروی عمودی ۸ μN و عمق خراش ۱۷۵ nm بالاترین مقاومت به خراش را داشت. نوارهای مشاهده شده ارتعاش‌های کششی Si-O-Si، Si-O و O-H پیوند دوگانه C=C در اصلاح‌کننده سیلانی و همچنین، حضور پیوند Si-Cl در طیف FTIR نشان می‌دهد که این پوشش با موفقیت تهیه شده است.

جدول ۷ نتایج آزمون خراش

نام نمونه	$T_{d-10\%}$ (°C)	K	K ($\mu\text{N}^{-1/2}$)	عمق خراش (nm)	F_N (N)
S ³ DMV ²⁰	۳۸۸٫۹۱۱	۰٫۷۳۴	۰٫۲۶۷	۱۷۵	۸

نتیجه‌گیری

برپایه نتایج به‌دست آمده، بهترین شرایط برای تهیه هم‌پسپار متیل‌متاکریلات-بوتیل‌آکریلات با بالاترین درصد تبدیل (۹۶/۱۵٪)، به‌کارگیری نسبت وزنی ۶۰:۴۰ برای MMA:BA، با مجموع مقادیر ۱۰ گرم، دور همزن مکانیکی ۲۵۰ rpm، ۰/۱۲ گرم از آغازگر گرمایی محلول در آب APS، نامیزه‌سازهای SDS و TX-100 با نسبت ۱ به ۳ و مجموع مقادیر ۱ گرم و دمای ۸۰ °C بود. بررسی TGA نشان داد که نانوجندسازه‌های دارای ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ گرم نانوذرات سیلیکا اصلاح‌شده با ۰/۲۸۷ میلی‌لیتر MPS، ۰/۳ گرم سیلیکا اصلاح‌شده با ۰/۱۸۳ میلی‌لیتر DCMVS، ۰/۱ گرم سیلیکا اصلاح‌شده با ۰/۲۷۵ میلی‌لیتر DCMVS و نانوجندسازه نقره شامل ۰/۰۳ گرم AgNO_3 و

مراجع

- Winnik, MA.; Macromolecules 43(15), 6438-49, 2010.
- [7] Tomba, J.P.; Portinha, D.; Schroeder, W.F.; Winnik, M.A.; Lau, W.; Colloid Polym Sci. 287, 367-378, 2009.
- [8] Pishvaei, M.; Journal of Color Science and Technology 2, 159-169, 2008.
- [9] Afghani, T.; Bagheri, R.; Nehzat, M.; Iranian Journal of Polymer Science and Technology 19(4), 255-264, 2006.
- [10] Sayer, C.; Lima, E.; Pinto, J.; Arzamendi, G.; Asua, J.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 38(2), 367-75, 2000.
- [11] Seyed mohaghegh, M.; Nekomaneshe haghghi, M.; Iranian Journal of Polymer Science and Technology 10(1), 21-27, 1997.
- [12] Hong, S.; Soleimani, M.; Liu, Y.; Winnik, MA.;
- [1] Romo-Urbe, A.; Arcos-Casarrubias, J.; Reyes-Mayer, A.; Guardian-Tapia, R.; European Polymer Journal 76, 170-87, 2016.
- [2] Romo-Urbe, A.; Arcos-Casarrubias, J.A.; Hernandez-Vargas, M.L.; Reyes-Mayer, A.; Aguilar-Franco, M.; Bagdhachi, J.; Progress in Organic Coatings 97, 288-300, 2016.
- [3] Ramos-Fernández, J.; Guillem, C.; Lopez-Buendía, A.; Paulis, M.; Asua, J.; Progress in Organic Coatings 72(3), 438-42, 2011.
- [4] Sirapanichart, S.; Monvisade, P.; Siriphannon, P.; Nukeaw, J.; Iran Polym J. 20(10), 803-811, 2011.
- [5] Liu, R.; Winnik, M.A.; Stefano, F.D.; Vanketessan, J.; Macromolecules 34, 7306-14, 2001.
- [6] Liu, Y.; Schroeder, W.; Soleimani, M.; Lau, W.;

- Polymer 51(14), 3006-13, 2010.
- [13] Qi, D.M.; Bao, Y.Z.; Weng, Z.X.; and Huang, Z.M.; Polymer 47, 4622-4629, 2006.
- [14] Abbasian, M.; Razavi, L.; Jaymand, M.; Ghasemi Karaj-Abad, S.; Scientia Iranica 26(3), 1447-1456, 2019.
- [15] Bee, S.L.; Abdullah, M.A.A.; Bee, S.T.; Sin, L.T.; Rahmat, A.R.; Progress in Polymer Science 85, 57-82, 2018.
- [16] Dashtizadeh, A.; Abdouss, M.; Mahdavi, H.; and Khorassani, M.; Applied Surface Science 257, 2118-2125, 2011.
- [17] Amerio, E.; Fabbri, P.; Malucelli, G.; Messori, M.; Sangermano, M.; and Taurino, R.; Progress in Organic Coatings 62, 129-133, 2008.
- [18] Sangermano, M.; Gaspari, E.; Vescovo, L.; Messori, M.; Progress in Organic Coatings 72, 287-291, 2011.
- [19] Bauer, F.; Flyunt, R.; Czihal, K.; Buchmeiser, M. R.; Langguth, H.; Mehnert, R.; macromolecular Materials and Engineering 291, 493-498, 2006.
- [20] Sadeghi, H.; Master Thesis in Chemical Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, 2012.
- [21] Mohammadi, M.; Moradi, Sh.; Waziri, S.A.; Nozari, M.; Journal of Applied Research in Chemistry (JARC), 9(4), 51-62, 2015.
- [22] Thakur, S.; & Arotiba, O.; Adsorption Science & Technology, 36(1-2), 458-477, 2018.
- [23] Ali Beigi, S.; Master Thesis, Payame Noor University, Kerman, 2015.
- [24] Motlagh, A.L.; Bastani, S.; Hashemi, M.; Progress in Organic Coatings 77, 502-511, 2014.
- [25] Mahdavian, A.R.; Sehri, Y.; Salehi-Mobarakeh, H.; European polymer journal 44, 2482-2488, 2008.
- [26] Yang, Y.; Mahdavian, A.R.; Daniels, E.S.; Klein, A.; El-Aasser, M.S.; Journal of Applied Polymer Science 127, 3768-3777, 2013.
- [27] Guin, D.; and Manorama, S.V.; Materials letters 62, 3139-3142, 2008.
- [28] Loste, J.; Lopez-Cuesta, J. M.; Billon, L.; Garay, H.; & Save, M.; Progress in Polymer Science 89, 133-158, 2019.
- [29] Javan Nikkhah, S.; Hojati, H.; and Moghbeli, M.; Polymer-Plastics Technology and Engineering 53, 268-277, 2014.
- [30] Shen, W.; Sun, J.; Liu, J.; Mao, W.; Nordstrom, J.D.; Ziemer, P.D.; Journal of Coatings Technology and Research 1, 117-125, 2004.
- [31] Wong, J.S.; Sue, H.J.; Zeng, K.Y.; Li, R.K.; Mai, Y.W.; Acta Materialia 52, 431-443, 2004.
- [32] Yazdimamaghani, M.; Pourvala, T.; Motamedi, E.; Fathi, B.; Vashae, D.; Tayebi, L.; Materials 6, 3727-3741, 2013.
- [33] Diaconu, G.; Paulis, M.; Leiza, J.R.; Polymer 49, 2444-2454, 2008.
- [34] Mohamadpour, S.; Pourabbas, B.; Fabbri, P.; Scientia Iranica. 18, 765-771, 2011.
- [35] Hamidian, H.; Tavakoli, T.; Carbohydrate polymers 144, 140-148, 2016.
- [36] Sayer, C.; Lima, E.L.; Pinto, J.C.; Arzamendi, G.; Asua, J.M.; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 38, 1100-1109, 2000.
- [37] Zhang, W.; Mu, L.; Wang, Y.; Lin, S.; Pan, Q.; Journal of Applied Polymer Science 131, 39991-7, 2014.
- [38] Krupička, A.; Johansson, M.; Hult, A.; Progress in Organic Coatings 46, 32-48, 2003.
- [39] Yahyaei, H.; Mohseni, M.; Tribology International 57, 147-155, 2013.
- [40] Gauthier, C.; Durier, A.L.; Fond, C.; Schirrer, R.; Tribology International 39, 88-98, 2006.
- [41] Sangermano, M.; Messori, M.; Macromolecular Materials and Engineering 295, 603-612, 2010.
- [42] Gauthier, C.; Schirrer, R.; Journal of Materials Science 35, 2121-2130, 2000.
- [43] Naimi-Jamal, M.; Kaupp, G.; in Macromolecular symposia 274, 72-80, 2008.

پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری پالادیم در نمونه‌های حقیقی با کمک لیگاند ۲- مرکاپتوبنزا ایمیدازول به روش میکرواستخراج فاز مایع

نرگس همتیان^۱ و امیرحسین محسن صرافی^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناس ارشد گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲. استادیار گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۹۸ بازنگری: آبان ۹۸ پذیرش: آذر ۹۸

چکیده: در این پژوهش، برای حذف حلال پخشی با روشی سبز، روش میکرواستخراج مایع-مایع برپایه جامدسازی قطره آلی شناور با کمک جریان گردابی (VALLME-SFO) برای میکرواستخراج و پیش‌تغلیظ Pd(II) پیش از سنجش غلظت آن با طیف‌سنجی جذب اتمی شعله پیشنهاد شده است. برای پیدا کردن شرایط بهینه برپایه روش سطح پاسخ، از طرح مرکب مرکزی استفاده شد. پنج متغیر نوع و حجم حلال استخراج، pH محلول، غلظت لیگاند ۲- مرکاپتوبنزا ایمیدازول و مدت قرارگیری در جریان گردابی، بررسی شد. در شرایط بهینه؛ pH برابر با ۷، ۱/۵ میلی‌لیتر محلول ۳ mM از ۲- مرکاپتوبنزا ایمیدازول، حجم ۱- آندکانول برابر با ۴۰ میکرولیتر و ۵ دقیقه قرارگیری در جریان گردابی؛ حد تشخیص ۳/۳ میکروگرم بر لیتر و حد کمی بودن ۱۱ میکروگرم بر لیتر با انحراف استاندارد نسبی ۲/۴ درصد به دست آمد. بازیابی آنالیت در نمونه‌های ۴ ایستگاه از رودخانه کرج در گستره ۹۶/۷ تا ۱۰۳/۳٪ بود. از آزمون تحلیل و ردایی (ANOVA) برای نشان دادن عدم مزاحمت بافت نمونه‌های حقیقی، استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: پالادیم، میکرو استخراج مایع-مایع، جریان گردابی، طراحی مرکب مرکزی، طیف‌سنجی جذب اتمی شعله.

مقدمه

گیاهان شده‌اند. پالادیم فعالیت کاتالیستی قوی در هیدروژن‌دار کردن، هیدروژن‌زدایی، اکسایش و واکنش‌های هیدروژن‌کافت دارد. نمک‌های پالادیم حتی در غلظت‌های بسیار پایین برای گیاهان آبی بسیار سمی هستند [۲۰]. توسعه روش‌های تجزیه‌ای برای سنجش غلظت پالادیم برای نظارت مؤثر سطح آلودگی این یون فلزی در محیط‌زیست بسیار مهم است.

پالادیم به‌طور گسترده‌ای در دستگاه‌های دندانپزشکی و دارویی، جواهرات، لوازم الکتریکی و الکترونیکی و مبدل‌های کاتالیستی به‌کارگرفته شده است. در چند سال اخیر، مبدل‌های کاتالیستی حاوی پلاتین، پالادیم و رودیم که برای کاهش انتشار آلاینده‌های گازی مانند کربن مونوکسید، نیتروژن اکسید و هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود، موجب افزایش غلظت عناصر گروه پلاتین در بافت‌های محیطی، به‌ویژه در گردوغبار جاده، خاک و

در دماهای به نسبت بالا منجمد و در نتیجه، جداسازی آن از محیط نمونه آسان می شود [۲۲].

شیمی سنجی^۱ قدرت بررسی و پیشرفت زیادی در زمینه شیمی تجزیه به وجود آورده است. شیمی سنجی به تجزیه گر کمک می کند تا روش های تجربی را بهبود بخشد. روش های آماری و ریاضی که برای توسعه، بهبود و بهینه سازی یک فرایند به کار گرفته می شوند، به عنوان روش های طراحی آزمایش شناخته می شوند. طراحی آزمایش افزون بر به حداقل رساندن تعداد آزمایش ها، دارای بازده بالا برای شرایط عملیاتی و حداقل هزینه است، در حالی که اطلاعات خوبی از برهم کنش متغیرها ارائه می کند و رابطه بین متغیرهای مؤثر (متغیرهای مستقل) و متغیرهای وابسته (پاسخها) را بیان می کند [۲۳ تا ۲۵]. طراحی آزمایش کاربرد زیادی در روش های DLLME پیدا کرده است [۲۶].

در این پژوهش، هدف جداسازی و پیش تغلیظ مقادیر کم Pd(II) به کمک ۲- مرکاپتوبنزوایمیدازول (MBI) با حذف حلال پخشی از روش میکرواستخراج مایع- مایع پخشی برپایه جامد شدن قطره آلی شناور با کمک جریان گردابی و اندازه گیری آن با طیفسنجی جذب اتمی شعله بود. در این روش از ۲- مرکاپتوبنزوایمیدازول (MBI) به عنوان عامل کیلیت ساز استفاده شد که با یون های Pd(II) یک کمپلکس پایدار و آب گریز تشکیل می دهد (شکل ۱) [۲۷]. برای به دست آوردن شرایط بهینه تشکیل کمپلکس، با توجه به آزمون های اولیه انجام گرفته پس از انتخاب نوع حلال استخراجی، متغیرهای pH، مقدار لیگاند MBI، حجم حلال استخراجی از روش سطح پاسخ مرکب مرکزی (CCD)^۷ استفاده شد. روش بهینه شده برای سنجش غلظت Pd(II) نمونه های آب ۴ ایستگاه رودخانه کرج به کار گرفته شد.

برای اندازه گیری پالادیم، انواع متفاوت روش های تجزیه ای مانند طیفسنجی جذب اتمی الکتروترمال (ETAAS)^۱ (۳ تا ۵)، طیفسنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS)^۲ (۶)، طیفسنجی جذب اتمی شعله (FAAS)^۳ (۷ تا ۱۸)، طیفسنجی فرابنفش-مرئی [۱۹] و طیفسنجی نشر پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES)^۴ [۲۰ و ۲۱] به کار گرفته شده اند. برخی از این روش ها زمان گیر و گران هستند، اما طیفسنجی جذب اتمی شعله ویژگی های مطلوبی مانند هزینه کم، سهولت عملیاتی و گزینش پذیری خوب را دارد. در نمونه های زیست محیطی، غلظت پایین Pd(II) (در سطح $\mu\text{g/l}$) همراه با غلظت بالای مزاحمت های بافت نمونه بیشتر نیاز به مرحله جداسازی همراه با پیش تغلیظ Pd(II) دارد تا اندازه گیری دقیق Pd(II) در نمونه هایی با مقادیر بسیار کم را امکان پذیر سازد. روش های متفاوتی برای جداسازی و پیش تغلیظ Pd(II) پیش از اندازه گیری آن، از جمله استخراج فاز جامد (SPE)^۳ (۷ تا ۱۱) و روش های بر پایه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی (DLLME)^۴ (۱۲ تا ۱۸) استفاده شده اند.

فعالیت های پژوهشی اخیر بر توسعه روش های آماده سازی اقتصادی و کوچک سازی نمونه اولیه تمرکز داشته است. در نتیجه، توسعه میکرواستخراج مایع- مایع پخشی (DLLME) در میان سایر روش ها مورد توجه قرار گرفته است. البته، اشکال اصلی این روش باز یافت مقدار کم حلال استخراج کننده و کاربرد حلال پخشی است. لئونگ و هوانگ روشی جدید از میکرواستخراج مایع- مایع پخشی را برپایه جامد شدن قطره آلی شناور (DLLME-SFO)^۵ معرفی کردند. در این روش، حلال های با چگالی کمتر از آب و سمیت کمتر به عنوان استخراج کننده در دمای محیط استفاده می شود. این روش، استخراج برپایه DLLME کلاسیک است، با این تفاوت که حلال استخراج کننده

1. Electrothermal atomic absorption spectroscopy (ETAAS)

2. Flame atomic absorption (FAAS)

3. Solid phase extraction

4. Dispersive liquid-liquid microextraction

5. Dispersive liquid-liquid microextraction-Solidification of a floating organic drop

6. Chemometrics

7. Central composite design (CCD)

شد. نمونه‌های آب رودخانه از ۴ ایستگاه در بطری‌های پلاستیکی تهیه شد. این نمونه‌ها در آزمایشگاه از صافی ۰/۴۵ میکرون عبور داده و در دمای آزمایشگاه نگهداری شد. همه ظرف‌ها پیش از اینکه نمونه به آن‌ها انتقال یابد به ترتیب با نیتریک اسید ۵٪ و آب یون‌زدوده شسته شد.

دستگاه‌ها و نرم‌افزارها

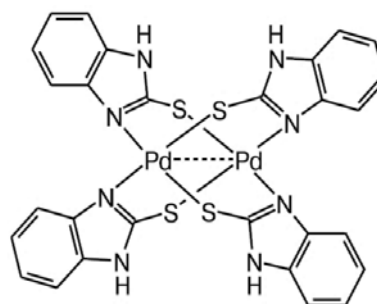
برای اندازه‌گیری فلز پالادیم از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای پرکین-المر مدل PINAACLE900T مجهز به سامانه تصحیح زمینه دوتریم و شعله استیلن- هوا ساخت کشور آمریکا با توصیه‌های سازنده استفاده شد. طراحی آزمایش با نرم‌افزار Design Expert نسخه ۱۰ و محاسبات آماری با MiniTab 17 انجام شد.

روش کار

در شرایط بهینه، pH مربوط به ۱۰ میلی‌لیتر از نمونه حاوی غلظت‌های متفاوت Pd(II) در لوله‌گريزانه ته‌مخروطی با کمک محلول‌های رقیق کلریدریک اسید و سود بر ۷ تنظیم و ۱/۵ میلی‌لیتر محلول ۳ mM از MBI به آن افزوده شد. سپس، ۴۰ میکرولیتر از ۱-آندکانول به محلول تزریق شد و لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه در برابر جریان گردابی قرار گرفتند. لوله‌ها به مدت ۶ دقیقه در دستگاه گریزانه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام یخ قرار گرفتند. پس از این مدت، حلال استخراجی جامد، جدا و با کمک جریان گاز نیتروژن تبخیر شد. باقی‌مانده با ۰/۵ میلی‌لیتر اتانول رقیق شده و به دستگاه جذب اتمی ارائه شد. نمونه‌های شاهد بدون حضور Pd(II) به همین ترتیب آماده شدند. همه آزمایش‌ها سه بار تکرار شد.

طراحی آزمایش

در پژوهش حاضر، وابستگی مقدار جذب Pd(II) به سه متغیر، pH محلول نمونه (۳ تا ۸)، حجم محلول MBI افزوده شده



شکل ۱ کمپلکس ۲-مرکاپتوبنزوایمیدازول (MBI) با Pd(II)

بخش تجربی

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی به کاررفته شامل ۲-مرکاپتوبنزوایمیدازول (MBI)، فسفریک اسید، نیتریک اسید، سدیم هیدروکسید، استن، استونیتریل، متانول، اتانول، ۱-آندکانول و ۱-دودکانول از شرکت مرک (آلمان) با درجه خلوص تجزیه‌ای تهیه شدند. آب یون‌زدوده از یک سامانه تصفیه آب Millipore (مادرید، اسپانیا) به دست آمد. استاندارد تک‌عنصری Pd(II) (۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) برای جذب اتمی، از آلدریچ (آمریکا) خریداری شد. محلول‌های رقیق‌تر روزانه از راه رقیق کردن محلول استاندارد در آب یون‌زدوده آماده می‌شدند.

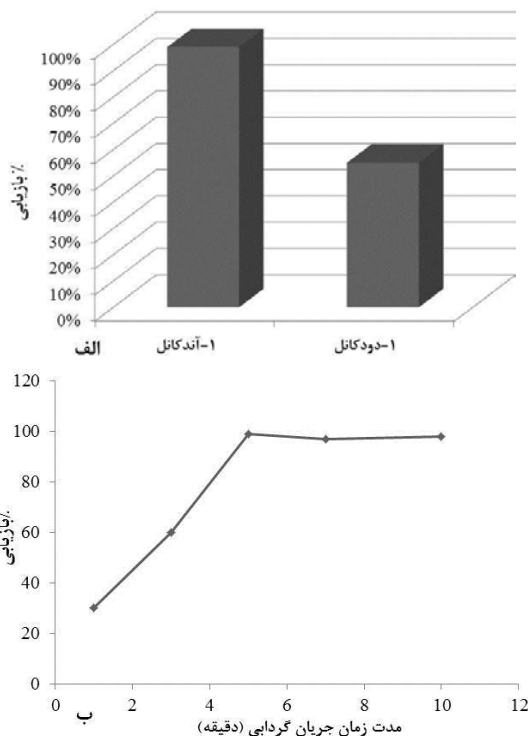
تهیه محلول‌های استاندارد

محلول لیگاند MBI با غلظت ۳ mM از حل کردن مقدار مناسب این لیگاند با افزایش قطره‌های اتانول، در حداقل ممکن اتانول حل شد و سپس، با آب یون‌زدوده به حجم رسانده شد. محلول‌های بافر نیز از فسفریک اسید ۰/۱ مولار با محلول سدیم هیدروکسید رقیق تهیه شد. در همه مراحل از آب یون‌زدوده استفاده شد.

نمونه‌های حقیقی

برای نمونه حقیقی از آب رودخانه کرج در ۴ ایستگاه پل دیزین، پل حسنکدر، بخش‌داری آسارا و آبگیر بیلقان نمونه‌برداری

شده‌اند که نشان می‌دهد مقدار استخراج Pd(II) با ۱-آندکانل بیشتر شده است. از این رو، ۱-آندکانل به‌عنوان حلال استخراجی در نظر گرفته شد. این نتیجه با مقاله‌های دیگر چاپ شده در این زمینه همخوانی دارد. با توجه به قطبیت و ساختار بسیار نزدیک دو حلال، می‌توان مشاهده کرد که در بیشتر موارد حلال ۱-آندکانل بهتر جواب داده است، مگر اوقاتی از سال که دمای هوا پایین‌تر بوده است. چون دمای ذوب ۱-دودکانل در حدود 24°C است، در هنگام جدا کردن حلال منجمد شده در حمام یخ، مقداری از آن دوباره ذوب شده و قابل جداسازی نیست.



شکل ۲ انتخاب حلال استخراجی (الف) در شرایط

۱-۵، pH = ۷، استاندارد، Pd(II) از $500 \mu\text{g/l}$: VALLME-SFO میلی لیتر محلول ۳ mM از MBI، حلال استخراجی ۴۰ میکرولیتر، مدت جریان گردابی ۵ دقیقه و بهینه‌سازی مدت جریان گردابی (ب)، $500 \mu\text{g/l}$ از Pd(II) استاندارد، pH = ۷، $1/5$ میلی لیتر محلول ۳ mM از MBI، ۴۰ میکرولیتر از ۱-آندکانل

(۰/۲ تا ۱/۸ میلی لیتر از محلول ۳ mM) و حجم ۱-آندکانول (۲۰ تا ۱۲۰ میکرولیتر) به کمک روش سطح پاسخ بررسی شد. طراحی مرکب مرکزی برای بررسی هم‌زمان متغیرها، برهم‌کنش بین آن‌ها و دستیابی به شرایط بهینه به‌کار گرفته شد. غربالگری اولیه برپایه آزمایش‌های اولیه برای انتخاب گستره مناسب متغیرهای انتخاب‌شده، انجام شد. سپس، متغیرها در پنج سطح و ۲۰ رانش (۶ رانش محوری، ۸ رانش فاکتوریل کامل و ۶ رانش مرکزی تکراری با α برابر با ۲) طراحی شدند. در نهایت، معادله بین این سه متغیر با مدل چندجمله‌ای درجه دوم به دست آمد (معادله ۱).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^K \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^K \beta_{ii} X_i^2 \quad (1)$$

که در آن X_i و X_j متغیرها هستند، β_0 ثابت مدل، β_i ضریب خطی، β_{ij} ضریب برهم‌کنش بین متغیرها و β_{ii} ضریب غیرخطی مرتبه دوم متغیر اصلی است. تحلیل وردایی (ANOVA) برای به‌دست آوردن اهمیت آماری هر متغیر، برهم‌کنش بین آن‌ها و کفایت مدل و ابایش^۲ توسعه‌یافته، استفاده شد. با توجه به تأثیر متغیرهای دیگر، نوع حلال استخراج و زمان جریان گردابی با روش یک متغیر در زمان بهینه شدند.

نتیجه‌ها و بحث

انتخاب نوع حلال استخراجی

طبیعت حلال استخراج نقش مهمی در استخراج کمپلکس Pd(II)-MBI دارد. حلال استخراج باید پتانسیل استخراج بالای آنالیت، غیرقابل امتزاج با آب، چگالی کمتر از آب و دمای نقطه ذوب در گستره دمای آزمایشگاه را داشته باشد. در این بررسی، دو حلال ۱-آندکانل و ۱-دودکانل به‌عنوان حلال‌های استخراج بررسی شدند [۲۸ تا ۳۱]. برای تشخیص بهترین حلال استخراج دو آزمایش در شرایط مشابه انجام شد. نتایج در شکل ۲-الف آورده

کرده‌اند. مقدار لامبدا نشان‌دهنده نوع انتقالی است که به تمام داده‌های پاسخ باید اعمال شود. برای انجام این کار، تبدیل توان باکس-کاکس از $\lambda = -3$ تا $\lambda = +3$ را برای پیدا کردن مقدار بهینه جستجو می‌کند [۳۳]. در این حالت این انتقال به صورت معادله ۲ تعریف می‌شود.

$$T(Y) = (Y\lambda - 1)/\lambda \quad (2)$$

که در آن، Y متغیر پاسخ و λ مقدار مشخص انتقال هستند. نمودار باکس-کاکس (رسم مجموع مربعات باقی‌مانده‌های توصیف‌نشده با مدل در برابر مقدار λ) ابزاری است که کمک می‌کند تا مناسب‌ترین تغییرات توان برای اعمال بر داده‌های پاسخ تعیین شود. در این پژوهش، پس از وایزش چندجمله‌ای درجه دوم بر داده‌های اولیه پاسخ، نمودار باکس-کاکس نشان داد که انتقال داده‌های پاسخ «جذب» به «جذب Ln» منجر به مدل‌سازی بهتری می‌شود. بنابراین، دوباره مدل‌سازی چندجمله‌ای درجه دوم برای توصیف پاسخ انتقال یافته و متغیرها انجام شد. آزمون ANOVA برای آزمودن اعتبار مدل، اثر متغیرهای اصلی، برهم‌کنش بین آن‌ها، اثر غیرخطی متغیرهای اصلی و کفایت مدل وایزش توسعه یافته به کار رفت. اهمیت هر متغیر در مدل‌سازی با مقدار P کمتر از 0.05 مشخص می‌شود و اعتبار مدل پیشنهادی با ضریب تعیین (R^2 و R^2 تنظیم شده) سنجیده می‌شود. نتایج آزمون ANOVA در جدول ۱ آورده شده است.

بهینه‌سازی مدت جریان گردابی

در راستای به‌کارگیری روشی سبتر در انجام این پژوهش، حلال پخشی حذف و برای افزایش سطح تماس نمونه با حلال استخراجی از جریان گردابی استفاده شد. برای بهینه‌سازی مدت جریان گردابی اعمال شده، آزمایش‌هایی در شرایط مشابه انجام شد. نتایج در شکل ۲-ب آورده شده‌اند. نتایج نشان‌دهنده افزایش مقدار استخراج Pd(II) تا ۵ دقیقه و تغییر بسیار جزئی پس از این مدت است. از این رو، مدت ۵ دقیقه برای اعمال جریان گردابی در نظر گرفته شد.

بهینه‌سازی طرح مرکب مرکزی

برپایه آزمایش‌های انجام شده بر مبنای CCD، اثر متغیرهای pH محلول نمونه، حجم محلول MBI افزوده شده و حجم ۱-آندکانول بررسی شد. در مطابقت با داده‌های تجربی، مدل چندجمله‌ای درجه دوم برای توصیف متغیر پاسخ (جذب) و برهم‌کنش بین متغیرها به کار گرفته شد. برای استفاده از ابزارهای تحلیل آماری مانند نمودارهای کنترل و تحلیل وردایی (ANOVA)، داده‌های توزیع شده نرمال مورد نیاز است. استفاده از یک آزمون آماری پارامتری (مانند وایزش یا ANOVA) بر داده‌های غیرنرمال می‌تواند نتیجه گمراه‌کننده داشته باشد. انتقال داده‌ها و به‌ویژه انتقال توان باکس-کاکس یکی از این اقدامات اصلاحی است که می‌تواند به ایجاد داده‌های نرمال کمک کند. جورج باکس و دیوید کاکس یک روش برای شناسایی یک شاخص مناسب (λ) برای تبدیل داده‌ها به یک شکل نرمال ایجاد

جدول ۱ نتایج آزمون ANOVA بر داده های تجربی بر پایه مدل چندجمله ای درجه دوم

	P مقدار	F مقدار	میانگین مربعات	درجه آزادی	مجموع مربعات
مدل	<0.0001	983.51	0.058	8	0.47
A-pH	<0.0001	4364.49	0.26	1	0.26
mM ³ B-MBI	<0.0001	436.50	0.26	1	0.26
-۱C-آندکانل	<0.0001	252.39	0.15	1	0.15
AB	<0.0001	234.40	0.14	1	0.14
AC	<0.0001	905.16	0.54	1	0.54
² A	<0.0001	771.46	0.46	1	0.46
² B	<0.0001	668.03	0.40	1	0.40
² C	<0.0001	108.70	10.86453	1	10.86453
باقی مانده			10.86936	11	10.86936
عدم تطابق	0.1400	2.79	10.8380	6	10.8380
R ²					0.9986
R ² تنظیم شده					0.9976
دقت کافی					128.866

بااهمیت

بی اهمیت

(0/14) حاکی از این است که عدم همخوانی مدل ارایه شده اهمیت آماری ندارد.

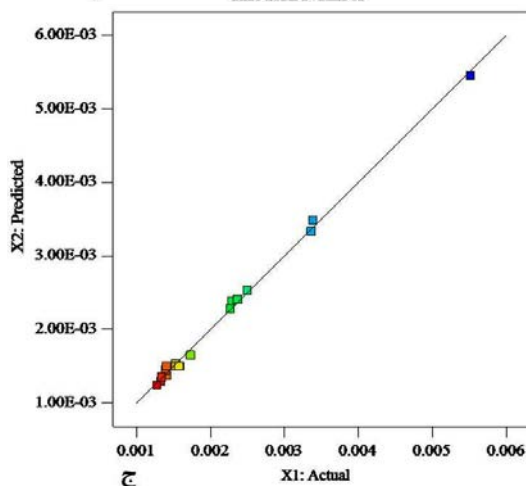
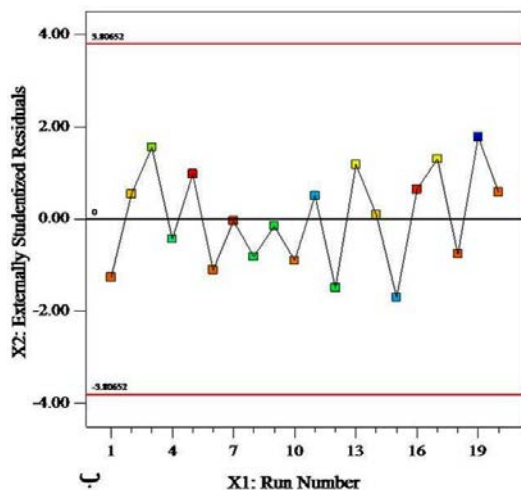
نمودار احتمال نرمال (شکل ۳-الف) نشان می دهد که نقاط، یک توزیع نرمال را دنبال می کنند. نمودار باقی مانده های استیوننتیده شده در برابر شماره رانش (شکل ۳-ب) نیز کنترل شد. الگوی تصادفی باقی مانده ها نشان دهنده کفایت بالای مدل و عدم وابستگی آن به ترتیب انجام رانش ها هست.

شکل ۳-ج پاسخ های پیش بینی شده را در برابر پاسخ های واقعی نشان می دهد. بیشتر نتایج نزدیک به خط راست هستند که نشان دهنده رابطه خوب بین داده های واقعی و پیش بینی شده است. در مرحله بعدی، برای مشاهده اثرات متغیرها به صورت مجزا و برهم کنش بین آن ها بر پاسخ انتقال یافته، نمودارهای سطح سه بعدی و کران نمای دوبعدی به کار رفتند. پاسخ ها نسبت به دو متغیر درحالی که متغیر دیگر در سطح مرکزی اش ثابت بود، رسم شد. هدف پاسخ سطح پیدا کردن مقادیر بهینه متغیرها در حالتی است که شدت نشر بیشینه باشد (شکل ۴-الف تا ج). همچنان که در شکل های ۴-

مطابق با داده های تجربی، مدل چندجمله ای درجه دوم برای توصیف متغیر پاسخ (جذب Ln) و برهم کنش میان متغیرها به صورت معادله ۳ به دست آمد.

$$\begin{aligned} & -378.09 + 0.554 \times (\text{pH}) - 0.058 \times v_{\text{MBI}} \\ \text{Ln} & + 5.58 \times 10^{-3} \times v_{\text{آندکانل-۱}} - 0.056 \times (\text{pH}) \times v_{\text{MBI}} \\ = & -1.82 \times 10^{-3} \times (\text{pH}) \times v_{\text{آندکانل-۱}} - 0.25 \times (\text{pH})^2 \\ & + 0.226 \times (v_{\text{MBI}})^2 + 2.38 \times 10^{-5} \times (v_{\text{آندکانل-۱}})^2 \end{aligned} \quad (3)$$

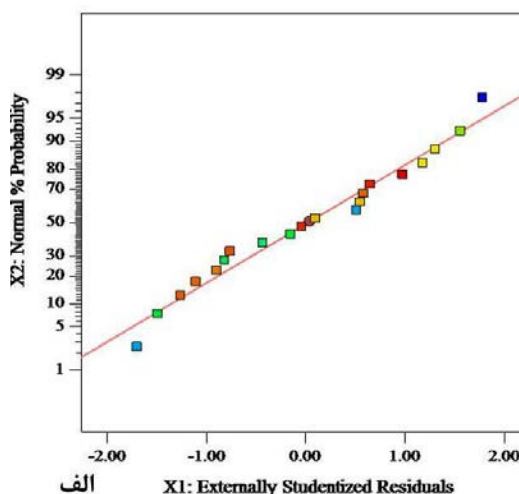
مقادیر R² (0/9986) و R² تنظیم شده (0/9976)، ارتباط عالی بین مقادیر تجربی و پیش بینی شده، و کارآمدی بالای مدل طراحی شده برای پیش بینی پاسخ را نشان می دهند. برپایه داده های ANOVA، مقدار F (983/51) و مقدار P (کوچکتر از 0/0001) دلالت بر معنی دار بودن مدل تعریف شده دارند. «دقت کافی» (99/438)، اندازه ای از نسبت نشانک به نوفه تجربی است که مقادیر پاسخ پیش بینی شده را در نقاط طراحی با وردایی میانگین پیش بینی مقایسه می کند، همچنین، نشان دهنده کفایت مدل سازی است. مقدار P برای فقدان سازگاری این مدل

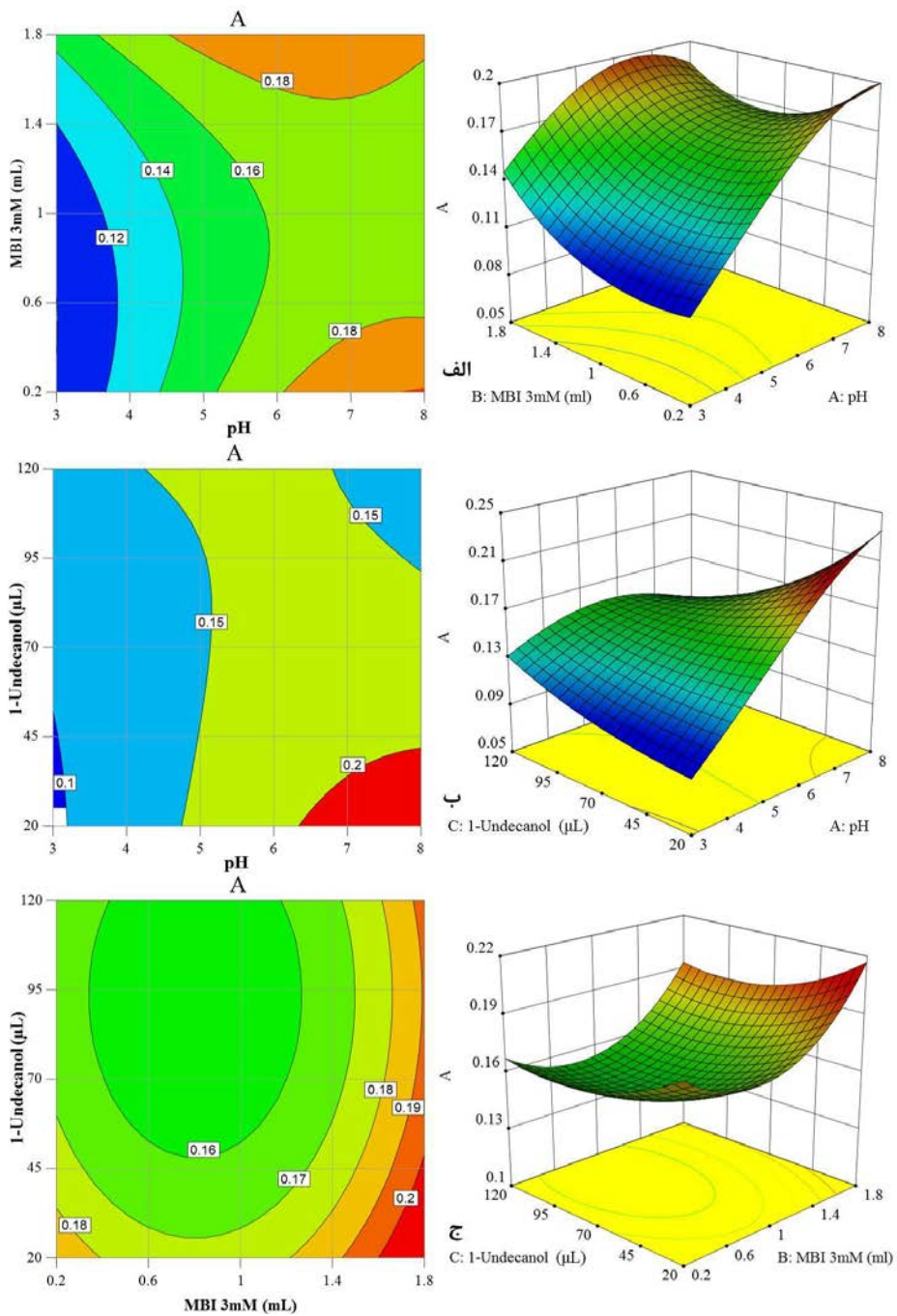


شکل ۳ (الف) نمودار احتمال نرمال، (ب) نمودار باقی مانده‌ها در برابر شماره رانش و (ج) رسم پاسخ‌های پیش‌بینی شده در برابر پاسخ‌های واقعی

الف و ۴-ب می‌توان دید، در گستره pH از ۶/۵ تا ۸/۰ مقدار جذب افزایش می‌یابد.

اثر pH محلول نمونه یکی از عوامل مهم تأثیرگذار بر وضعیت کمپلکس‌ها است (شکل یونی یا خنثی کمپلکس). در pH های کمتر، تشکیل کمپلکس به دلیل پروتون‌دار شدن MBI ناقص بوده، درحالی‌که افزایش pH موجب کاهش شدید مقدار جذب به دلیل رسوب پالادیم هیدروکسید می‌شود. حجم حلال استخراجی ۱- آندکانول در گستره ۲۰ تا ۴۰ میلی‌لیتر و ۱/۵ تا ۱/۸ میلی‌لیتر MBI از محلول ۳ mM منجر به بازده استخراج بالاتر و افزایش مقدار جذب می‌شود (شکل ۴-ب و ۴-ج). در نهایت مدل توسعه‌یافته متغیرهای بهینه فرایند استخراج را به صورت pH برابر با ۷، ۱/۵ میلی‌لیتر محلول ۳ mM از MBI و حجم حلال ۱-آندکانول برابر با ۴۰ میلی‌لیتر ارایه داد.





شکل ۴ نمودارهای پاسخ سطح سه بعدی و کران نما با طرح مرکب مرکزی به دست آمده با رسم: الف) حجم (میلی لیتر) محلول ۳ mM MBI در مقابل pH، ب) حجم (میکرو لیتر) ۱-آندکانل در مقابل pH و ج) حجم (میکرو لیتر) ۱-آندکانل در مقابل حجم (میلی لیتر) محلول ۳ mM MBI

مشخصات تجزیه‌ای

حاصل شود که اثرات بستر نمونه‌های واقعی، معنی‌دار نیست [۲۹]. نتایج در جدول ۴ آورده شده‌اند. مقدار P (۰/۱۱۲) برای نمونه دارای ۵۰ میکروگرم در لیتر Pd(II) و مقدار P (۰/۱۴۹) برای نمونه دارای ۶۰۰ میکروگرم در لیتر Pd(II) نشان داد که میانگین مقادیر نمونه‌های واقعی و نمونه‌های تهیه‌شده با آب یون‌زدوده در سطح اطمینان ۹۵٪ تفاوت بااهمیتی ندارند. این آزمون نشان داد که بستر نمونه‌های حقیقی مزاحمتی در نتایج ندارند و روش توسعه‌یافته برای نمونه‌های حقیقی آب کاربرد دارد.

جدول ۲ مقایسه روش توسعه‌یافته با روش‌های دیگر برای سنجش غلظت

Pd(II)			
روش	گستره دینامیکی (µg/l)	حد تشخیص (µg/l)	مرجع
SPE/FAAS	۱۲٫۵-۵۰۰	۱/۱۰۰	۹
SPE/FAAS	۱/۲-۲۰۰	۰/۴۰	۸
SPE/FAAS	۱۰-۲۰۰	۳/۱۰۰	۷
SPE/FAAS	۵-۱۰۰	۲/۱۰	۱۰
SPE/FAAS	۱-۱۰۰	۰/۳۷	۱۱
DLLME/FAAS	۱۵-۱۱۰۰	۸/۱۰۰	۱۲
UASM ¹ -DLLME-SFO/FAAS	۱-۴۰۰	۰/۶۳	۱۳
UIL ² -DLLME/FAAS	۳۳-۵۰۰	۱۱/۱۰۰	۱۴
DLLME/FAAS	۰/۹-۱۲۴	۰/۶۰	۱۵
DLLME/FAAS	۱-۴۸	۰/۰۴	۱۶
LL ³ -DLLME/FAAS	۱۵-۷۰۰۰	۱/۴۰	۱۷
DLLME/FAAS	۱۰۰-۲۰۰۰	۹۰/۱۰۰	۱۸
VALLME-SFO/FAAS	۱۱-۱۰۰۰	۳/۳۰	این پژوهش

1. Ultrasonic-Assisted Supramolecular

2. Ultrasonication Ionic Liquid

3. Ligand-Less

نمونه‌های تهیه‌شده با آب یون‌زدوده و Pd(II) استاندارد برای پیش‌بینی دقت اندازه‌گیری‌ها، حدتشخیص و گستره دینامیکی روش به‌کارگرفته شد. در شرایط بهینه، منحنی واسنجی^۱ ($A = 0.0003 C_{Pd} + 0.0065$) در گستره ۱۱ تا ۱۱۰۰ µg/l با ضریب همبستگی (R^2) برابر با ۰/۹۹۸۸ مشاهده شد. دقت این روش با تجزیه نمونه ۱۰۰ میکروگرم در لیتر Pd(II)، ۳ بار بررسی شد، و درصد انحراف استاندارد نسبی برابر با ۲/۴ بود. حد تشخیص و حد کمی بودن بر پایه ۳S_b/m و ۱۰S_b/m (انحراف استاندارد نمونه‌های شاهد (S_b) و شیب منحنی واسنجی (m)) با انجام ۹ بار تکرار نمونه شاهد به ترتیب برابر با ۳/۳ و ۱۱ میکروگرم در لیتر به‌دست آمد. جدول ۲، نتایج این روش را با تعدادی از اندازه‌گیری‌های اخیر Pd(II) مقایسه می‌کند. همچنان که نتایج نشان می‌دهند، روش ارائه شده حد تشخیص و گستره خطی قابل‌مقایسه‌ای با روش‌های دیگر دارد.

تجزیه نمونه‌های حقیقی و اثر مزاحمت‌ها

بازده استخراج می‌تواند از بستر نمونه‌های حقیقی تأثیرپذیر باشد. برای پیش‌بینی اثر بستر نمونه و قابلیت به‌کارگیری روش توسعه‌یافته، آزمایش‌ها بر نمونه‌های حقیقی انجام شد و با نتایج به‌دست آمده از نمونه‌های تهیه‌شده با آب یون‌زدوده مقایسه شدند. آزمایش‌ها بر ۱۰ میلی‌لیتر نمونه‌های حقیقی و آب یون‌زدوده که Pd(II) استاندارد به آن‌ها افزوده شده بود، انجام شد. نتایج در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار بازیابی و انحراف استاندارد نسبی نشان‌دهنده قابلیت روش فعلی برای اندازه‌گیری Pd(II) در نمونه‌های حقیقی است. آزمون ANOVA با سطح معنی‌داری (α) برابر با ۰/۰۵، برای مقایسه میانگین نمونه‌های تهیه‌شده با افزایش ۵۰ میکروگرم در لیتر و ۶۰۰ میکروگرم در لیتر Pd(II) استاندارد به آب یون‌زدوده و نمونه‌های حقیقی، به‌کارگرفته‌شد تا اطمینان

مقادیر بهینه واقعی متغیرهای تأثیرگذار با حداقل تعداد آزمایش‌ها می‌شود.

جدول ۴ نتایج آزمون ANOVA برای نمونه‌های آب یون‌زدوده و حقیقی تهیه‌شده با افزایش Pd(II) استاندارد

مقدار P		نمونه	مقدار Pd(II) استاندارد افزوده‌شده (mg/l)
آزمون ANOVA مقایسه میانگین‌های تجربی**	مقایسه وردایی‌ها*		
۰/۱۱۲	۱/۰۰۰	آب یون‌زدوده	۰/۰۵۰
		ایستگاه ۳	
		ایستگاه ۸	
		ایستگاه ۱۳	
		ایستگاه ۲۳	
۰/۱۴۹	۰/۹۹۹	آب یون‌زدوده	۰/۶۰۰
		ایستگاه ۳	
		ایستگاه ۸	
		ایستگاه ۱۳	
		ایستگاه ۲۳	

* وردایی‌ها در مقایسه با سطح معنی‌دار ۰/۰۵، تفاوت بااهمیتی ندارند.

** میانگین‌های تجربی در مقایسه با سطح معنی‌دار ۰/۰۵، تفاوت بااهمیتی ندارند.

سیاسگزاری

نویسندگان از آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی در واحد مرکزی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی به دلیل حمایت از این پژوهش تشکر می‌کنند.

- [1] Leopold, K.; Maier, M.; Weber, S.; Schuster, M.; Environ. Pollut. 156, 341-347, 2008.
 [2] Battke, F.; Leopold, K.; Maier, M.; Schmidhalter, U.; Schuster, M.; Plant Biol. (Stuttg) 10, 272-276, 2008.

جدول ۳ نتایج اندازه‌گیری Pd(II) در نمونه‌های حقیقی

نمونه آب	مقدار Pd(II) (mg/l)		انحراف استاندارد نسبی (%)	بازیابی (%)
	پیداشده	افزوده‌شده		
آب یون‌زدوده	ND	۰	-	-
	۰/۰۵۰	۰/۰۵۰	۳/۰	۱۰۰/۷
	۰/۶۰۰	۰/۶۰۰	۱/۹	۱۰۰/۰
ایستگاه ۳	ND	۰	-	-
	۰/۰۴۸	۰/۰۵۰	۳/۲	۹۶/۷
	۰/۶۱۳	۰/۶۰۰	۲/۴	۱۰۲/۱
ایستگاه ۸	ND	۰	-	-
	۰/۰۵۲	۰/۰۵۰	۳/۰	۱۰۳/۳
	۰/۵۸۵	۰/۶۰۰	۱/۸	۹۷/۴
ایستگاه ۱۳	ND	۰	-	-
	۰/۰۵۱	۰/۰۵۰	۳/۰	۱۰۲/۷
	۰/۵۹۱	۰/۶۰۰	۲/۴	۹۸/۵
ایستگاه ۲۳	ND	۰	-	-
	۰/۰۴۹	۰/۰۵۰	۳/۰	۹۸/۷
	۰/۶۰۳	۰/۶۰۰	۲/۲	۱۰۰/۵

نتیجه‌گیری

در این بررسی، روشی حساس برپایه VALLME-SFO با جذب اتمی شعله برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم Pd(II) در نمونه‌های آب توسعه یافت. این روش ساده، سریع و ارزان است که سمیت پایینی دارد، چون که مقدار بسیار کم حلال مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش آورده‌شده دامنه خطی، حد تشخیص و تکرارپذیری خوبی دارد و ماتریکس نمونه‌های حقیقی تأثیری بر نتایج ندارند. کاربرد طراحی مرکب مرکزی منجر به دستیابی به

مراجع

- [3] Ghanbarian, M.; Afzali, D.; Mostafavi, A.; Fathirad, F.; J. AOAC Int. 96, 880-886, 2013.
 [4] Majidi, B.; Shemirani, F.; Talanta 93, 245-251, 2012.
 [5] Eskandari, H.; Turk. J. Chem. 36, 631-643, 2012.

- [6] Leśniewska, B.A.; Godlewska-Żyłkiewicz, B.; Rusczyńska, A.; Bulska, E.; Hulanicki, A.; *Anal. Chim. Acta* 564, 236-242, 2006.
- [7] Sivrikaya, S.; Karsli, B.; Imamoglu, M.; *Int. J. Environ. Res.* 11, 1-12, 2017.
- [8] Mohammadifar, E.; Shemirani, F.; Majidi, B.; *J. Anal. Chem.* 70, 136-142, 2015.
- [9] Yavuz, E.; Tokalıoğlu, Ş.; Şahan, H.; Patat, Ş.; *Talanta* 128, 31-37, 2014.
- [10] Bahar, S.; Hosseini, H.; *J. Iran Chem. Soc.* 11, 579-586, 2014.
- [11] Bagheri, A.; Taghizadeh, M.; Behbahani, M.; Asgharinezhad, A.A.; Salarian, M.; Dehghan, A.; Ebrahimzadeh, H.; Amini, M.M.; *Talanta* 99, 132-139, 2012.
- [12] Pouyan, M.; Bagherian, G.; Goudarzi, N.; *Microchemical J.* 127, 46-51, 2016.
- [13] Ezoddin, M.; Majidi, B.; Abdi, K.; *J. Mol. Liq.* 209, 515-519, 2015.
- [14] Citak, D.; Tuzen, M.; *Desalin. Water Treat.* 53, 2686-2691, 2015.
- [15] Ozdemir, C.; Sacmaci, S.; Kartal, S.; Sacmaci, M.; *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 4059-4065, 2014.
- [16] Saçmaçlı, S.; Kartal, S.; Dural, S.; *J. Braz. Chem. Soc.* 23, 1033-1040, 2012.
- [17] Mohammadi, S.Z.; Afzali, D.; Taher, M.A.; Baghelani, Y.M.; *Microchimica. Acta* 168, 123-128, 2010.
- [18] Ahmadzadeh Kokya, T.; Farhadi, K.; *J. Hazard. Mater.* 169, 726-733, 2009.
- [19] Kozani, R.R.; Mofid-Nakhaei, J.; Jamali, M.R.; *Environ. Monit. Assess.* 185, 6531-6537, 2013.
- [20] Gaubeur, I.; Aguirre, M.A.; Kovachev, N.; Hidalgo, M.; Canals, A.; *Microchem. J.* 121, 219-226, 2015.
- [21] Tavakoli, L.; Yamini, Y.; Ebrahimzadeh, H.; Nezhadali, A.; Shariati, S.; Nourmohammadian, F.; *J. Hazard. Mater.* 152, 737-743, 2008.
- [22] Leong, M.I.; Huang, S.D.; *J. Chromatogr. A* 1211, 8-12, 2008.
- [23] Ebrahimi-Najafabadi, H.; Leardi, R.; Jalali-Heravi, M.; *J. AOAC Int.* 97, 3-11, 2014.
- [24] Ebrahimi-Najafabadi, H.; Leardi, R.; Jalali-Heravi, M.; *J. AOAC Int.* 97, 12-18, 2014.
- [25] Brereton, R.G.; Jansen, J.; Lopes, J.; Marini, F.; Pomerantsev, A.; Rodionova, O.; Roger, J.M.; Walczak, B.; Tauler, R.; *Anal. Bioanal. Chem.* 409, 5891-5899, 2017.
- [26] Mousavi, L.; Tamiji, Z.; Khoshayand, M. R.; *Talanta* 190, 335-356, 2018.
- [27] Talismanova, M.O.; Sidorov, A.A.; Aleksandrov, G.G.; Oprunenko, Yu.F.; Eremenko, I.L.; Moiseev, I.I.; *Russ. Chem. Bull.* 53, 1507-1510, 2004.
- [28] Souza, A.S.; Siqueira, R.P.; Prates, R.F.; Bezerra, V.M.; Rocha, D.S.; Oliveira, M.V.; Santos, D.B.; *Microchem. J.* 134, 327-332, 2017.
- [29] Shirinnejad, M.; Sarrafi, A.H.M.; *J. Fluoresc.* 23, 115-120, 2019.
- [30] Ferrone, V.; Cotellese, R.; Carlucci, M.; Di Marco, L.; Carlucci, G.; *J. Pharm. Biomed. Sci.* 151, 266-273, 2018.
- [31] Asati, A.; Satyanarayana, G.N.V.; Srivastava, V.T.; Patel, D.K.; *J. Chromatogr. A* 1561, 20-27, 2018.
- [32] Montgomery, D.C.; "Design and analysis of experiments", John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ; 2017.

تهیه، شناسایی و بررسی عملکرد کاتالیست‌های میکرو/مزوپور Pt/A type-HMS در فرایند تبدیل نرمال هپتان

نسترن پارسافرد*

استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کوثر بجنورد، خراسان شمالی، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: شهریور ۹۹

چکیده: در کار حاضر، رفورمینگ فاز گازی نرمال هپتان برای بررسی فعالیت کاتالیستی چندسازه‌های میکرو/مزوحفره به کار گرفته شد. اثر ساختار این کاتالیست‌ها بر درصد تبدیل نرمال هپتان و گزینش‌پذیری نسبت به فراورده‌های متفاوت اعم از فراورده‌های همپار چندشاخه و تک‌شاخه و فراورده‌های کراکینگ بررسی شد. روش‌های شناسایی متفاوت، مانند پراش پرتو ایکس (XRD)، فلوتورسانس پرتو ایکس (XRF)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی UV-Vis بازتابی پخشیده (UV-Vis DRS)، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی/گرمایی تفاضلی (TGA/DTA) و اندازه‌گیری‌های جذب-واجذب نیتروژن برای شناسایی کاتالیست‌ها استفاده شدند. فعالیت و پایداری کاتالیستی در تبدیل نرمال هپتان برای مواد چندسازه پلاتین‌دار شده میکرو/مزوحفره تشکیل شده از بخش مزوحفره‌ای HMS (سیلیکا مزوحفره‌ای شش‌وجهی) و بخش میکروحفره‌ای زئولیت‌های A شامل 3A، 4A و 5A، بسیار نزدیک به هم بود. هرچندکه، نتایج نشان داد گزینش‌پذیری نسبت به تشکیل همپارها به‌طور عجیبی برای کاتالیست چندسازه Pt/4A-HMS بالا است. نتایج نشان می‌دهند که عامل مؤثر بر عملکرد کاتالیستی، مقدار آلومینیم (یا نسبت Si/Al) موجود در ساختار کاتالیست‌های تهیه‌شده است.

واژه‌های کلیدی: تبدیل، چندسازه‌های میکرو/مزوحفره، زئولیت، گزینش‌پذیری، همپارها.

مقدمه

بزرگ‌تر در برج تقطیر، بدون تغییر در تعداد کربن مولکول بازآرایی می‌شوند. عدد اکتان توانایی متراکم‌شدن سوخت پیش از احتراق خود به‌خودی و ویژگی ضدضربه آن را نشان می‌دهد. پایین‌ترین عدد اکتان متعلق به پارافین‌های خطی است و در این گروه هر چه تعداد اتم‌های کربن بیشتر باشد، عدد اکتان پایین‌تر خواهد بود. واکنش‌های اصلی انجام‌شده در فرایند تبدیل شامل

تبدیل^۱ کاتالیستی یکی از واحدهای پایه‌ای هر پالایشگاه است و فرایندی است در فاز گازی که طی آن ترکیب‌های با عدد اکتان پایین، به ترکیب‌های با عدد اکتان بالا تبدیل می‌شوند. در فرایند تبدیل، برش نفتی به‌دست آمده از کراکینگ مولکول‌های

1. Reforming

هیدروژن زدایی، همپارش^۱، حلقه‌ای شدن با هیدروژن زدایی و هیدروکراکینگ پارافین‌ها هستند، هرچند این فرایند واکنش‌های جانبی متعدد دیگری را نیز شامل می‌شود.

کاتالیست‌های تبدیل شامل یک عامل فلزی بر پایه‌ای است که ویژگی‌های اسیدی را فراهم می‌کند. هم اکنون گزارش‌های علمی زیادی در مورد این ترکیبات منتشر شده است. کاتالیست موجود در واکنشگاه موجب پیشبرد واکنش‌های مطلوب شده و می‌تواند فرایند تبدیل کاتالیستی را از نظر تجاری به یک واکنش مطلوب تبدیل کند. در سال‌های اخیر، به دلایل گوناگونی مانند مبارزه با آلودگی زیست‌محیطی، توسعه روزافزون صنعت پتروشیمی، ساخت کاتالیست‌های جدید، و فناوری بستر متحرک کاتالیستی که می‌تواند با بهبود شرایط عملکرد، اثر خوبی بر کیفیت و بازده فرآورده‌های تبدیل داشته باشد، تحولاتی در فرایند تبدیل ایجاد کرده‌اند [۱ و ۲].

در سال‌های گذشته، زئولیت‌ها و مواد مزوحفره به دلیل کاربردهای وسیعی که در تهیه پتروشیمی و پالایشگاهی دارند، اهمیت بسیاری یافته‌اند. به‌طور معمول زئولیت‌های تهیه‌شده با دو ساختار نوع A و نوع X ۱۳ در کاربردهای تجاری استفاده می‌شوند. بین این دو ساختار، انواع گوناگونی زئولیت با منافذ جذبی گزینشی می‌توانند وجود داشته باشند [۳]. غربال‌های مولکولی ۳A یک نوع زئولیت تهیه‌شده با قطر منافذی برابر با ۳ آنگستروم هستند. فرمول شیمیایی این ترکیبات به‌صورت $(2/3) \text{K}_2\text{O} \cdot (1/3) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot (9/2) \text{H}_2\text{O}$ و نسبت سیلیکا به آلومینای آن‌ها برابر با ۲ است. غربال مولکولی نوع ۳A گزینش‌پذیرترین نوع از غربال‌های مولکولی است که به‌طور معمول در کراک‌های اولفین برای آب‌زدایی بخار خوراک پیش از جداسازی سرمازا از نفت-گاز مایع (LPG)، استفاده می‌شود.

ترکیب اصلی زئولیت ۴A آلومینوسیلیکات سدیم‌دار با ساختار بلور مکعبی نوع A است. فرمول شیمیایی این غربال به‌صورت Na_2O

با نسبت سیلیکا به آلومینای برابر با ۲ است. کاربردهای کلیدی غربال‌های مولکولی ۴A شامل حذف آب، کربن دی‌اکسید، هیدروژن سولفید، و مرکاپتان‌ها با وزن مولکولی کمتر از گاز طبیعی و آب‌زدایی کامل از گازها و مایعات مانند هوا، کربن دی‌اکسید، گاز طبیعی، هیدروژن، اکسیژن، سردکن‌ها و حلال‌ها است [۴ و ۵]. زئولیت ۵A، همچون دو زئولیت هم‌خانواده خود، آلومیناسیلیکایی کلسیم‌دار با ساختار بلوری نوع A و فرمول شیمیایی $(3/4) \text{Ca}_2\text{O} \cdot (1/4) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot (9/2) \text{H}_2\text{O}$ با نسبت آلومینا به سیلیکا ۲ است. کاربردهای کلیدی این غربال مولکولی، شامل جذب آب، کربن دی‌اکسید، اتیلن، و پروپیلن از خوراک گازی در واحدهای خالص‌سازی و جداسازی هوا، اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن از بخارهای مخلوط گازی است [۳].

به‌طور کلی، از بین مواد متخلخل، کاتالیست‌ها با پایه آلومینوسیلیکا و مشتقات آن‌ها، بهترین اثر فناوری را به‌موجب تنوع، فعالیت کاتالیستی، توانایی تبادل یونی و جذب سطحی انتخابی دارند. زئولیت‌ها مقاومت دمایی بالا و واکنش‌پذیری و گزینش‌پذیری بی‌همتایی دارند. درصد تبدیل‌های شیمیایی زئولیت نقش اصلی در صنایع کاتالیستی امروزی دارد [۶ و ۷]. بهره‌مندی از هر دو ویژگی میکرو و مزوحفره‌های این مواد منجر به بروز فعالیت و گزینش‌پذیری عالی این مواد شده است مناسب سیلیکای مزوحفره‌های و قدرت اسیدی زئولیت میکروحفره به‌کاربرده‌شده فعالیت خوبی در واکنش همپارش از خود نشان دادند. برای افزایش قدرت اسیدی به‌منظور دستیابی به بهترین عملکرد در واکنش همپارش چندین فلز [۱] و اکسید فلزی به‌تازگی پیشنهاد شده‌اند. از این میان زیرکونیا به‌دلیل ظرفیت بالای تبادل یونی و فعالیت بالای اکسایش-کاهش، به‌عنوان یک کاتالیست، پایه و یا بهبوددهنده مناسب در فعالیت‌های کاتالیستی معرفی شد. در سال ۲۰۱۴ میلادی [۲]، تیم پژوهشی نویسنده کاتالیست‌های پلاتین‌دارشده HMS و Zr-HMS با نسبت‌های متفاوت Si/Zr را برای واکنش تبدیل تهیه کردند. نتایج نشان می‌دهند که بهبود کاتالیست‌ها با زیرکونیم، فعالیت و گزینش‌پذیری آن‌ها را افزایش می‌دهد. این کاتالیست‌ها می‌توانند تولید بنزین با عدد

1. Isomerization

سال چهاردهم، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۹

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

آمده به مدت ۱۸ ساعت برای تشکیل بلور در جایی ساکن نگه داشته شدند. سپس، آب اضافی در دمای 110°C تبخیر و به دنبال آن در طول یک شب و در همین دما خشک و در دمای 600°C به مدت ۶ ساعت در جریان هوا کلسینه شدند. در مرحله بعد، ۰/۶ درصد وزنی پلاتین به عنوان فاز فعال با روش مرطوب اولیه بر پایه‌ها، با محلول آبی از فاز فعال $(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ و با هم زدن متناوب در دمای 70°C به مدت ۲ ساعت تلقیح شد. برای به دست آوردن کاتالیست جامد، حلال در دمای 90°C تبخیر شد و کاتالیست‌ها در 110°C درون آون خشک شدند. پس از مرحله خشک شدن، نمونه‌ها در کوره الکتریکی با دمای 300°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. کاتالیست‌های تهیه شده با عناوین Pt/3AH، Pt/4AH و Pt/5AH به ترتیب به جای Pt/3A-HMS، Pt/4A-HMS و Pt/5A-HMS نشان داده شدند.

روش شناسایی

برای تعیین ساختارهای بی‌شکل و بلوری کاتالیست‌های تهیه شده از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. برای انجام این آزمون، دیفراکتومتر X-PERT و پرتو $\text{Cu } k_{\alpha}$ فیلتر شده نیکل به کار برده شد. فلئورسانس پرتو ایکس (XRF) نیز برای بررسی ترکیب توده نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه XRF-8410 Rh انجام شد. روش دیگری که برای بررسی ساختار کاتالیست‌ها به کار برده شد، طیف‌سنجی UV-Vis بازتابی پخشیده^۱ با طیف-سنجی UV-2100 شیمادزو مجهز به یک اتصال انعکاسی-انتشاری و یک محفظه واکنش بود. طیف‌ها در گستره ۲۰۰ تا ۸۰۰ nm ثبت شدند و پودر سولفات باریم نیز به عنوان مرجع به کار برده شد.

اندازه‌گیری مساحت سطح، تخلخل‌سنجی کاتالیست‌های تهیه شده و دستیابی به هم‌دماهای جذب-واجذب نیتروژن با دستگاه Belsorp mini II در دمای 196°C تحت جریان

اکتان بالا را سرعت بخشید. در ادامه این کار، کاتالیست‌های بهبود یافته Pt/Zr-HMS با نسبت‌های متفاوت تنگستن [۹]، مولیبدن [۱۰] و کروم [۱۱] تهیه و در یک گروه مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. نتایج به دست آمده بیانگر عملکرد بسیار مطلوب این کاتالیست‌ها در واکنش همپارش هستند.

در کار حاضر برای تهیه و شناسایی کاتالیست‌های چندسازه میکرو-مزوحفره با تخلخل پیچیده تلاش شده است. ساختار این کاتالیست‌های تهیه شده ترکیبی از دو ساختار سیلیکای مزوحفره شش‌وجهی (HMS) و زئولیت‌های سری A شامل 3A، 4A و 5A است. کاتالیست‌های تهیه شده پس از پلاتین‌دار شدن و کلسینه شدن، در فرایند کاتالیستی تبدیل نرمال‌هپتان در گستره دمایی ۲۰۰ تا 350°C بررسی شدند. افزون بر آن، عملکرد این کاتالیست‌ها در آزمون پایداری در برابر کاهش فعالیت با عواملی همچون کک در گستره زمانی ۶ ساعت نیز بررسی شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

غربال‌های مولکولی تجاری (3A، 4A و 5A) از شرکت ایران‌زئولیت خریداری شدند. مواد شیمیایی اصلی کار حاضر شامل نرمال‌هپتان (n-C7)، هیدروکلریک اسید، دودسیل آمین (DDA)، نیتریک اسید، اتانول و کلروپلاتینیک اسید از شرکت مرک و تترااتیل‌ارتوسیلیکات (TEOS) از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شدند. این مواد بدون هرگونه خالص‌سازی بیشتر به کار گرفته شدند.

روش تهیه کاتالیست‌ها

پایه چندسازه میکروحفره/مزوحفره (زئولیت/HMS) با روش گزارش شده در کار پیشین [۸] تهیه شد. روش تهیه این کاتالیست‌ها به طور خلاصه چنین است: یک گرم از هر کدام از زئولیت‌ها (3A، 4A و 5A) به طور جداگانه، به محلول آبی TEOS، اتانول، DDA و محلول یک مولار HCl افزوده شد. این مخلوط در دمای اتاق به مدت ۶ ساعت هم‌زده شد. مواد به دست

1. Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS)

یکی از عوامل غیرفعال کننده کاتالیست‌ها، تشکیل کک بر سطح آن‌ها است که از دیرباز در پژوهش‌های متفاوت بررسی شده است. کک از ترکیبات آروماتیک پلی‌سیکلیک بسیاری تشکیل شده است و در واکنش‌هایی که واکنشگر آن ترکیبات هیدروکربنی است، تشکیل آن اجتناب‌ناپذیر است. بر این پایه طراحی کاتالیستی که تشکیل کک را به تعویق اندازد و یا آن را به حداقل مقدار ممکن برساند در صنعت پتروشیمی بسیار حائز اهمیت است. بر این پایه، پایداری کاتالیست‌های تهیه‌شده در مقابل نشست کک تحت شرایط عملیاتی مشابه با سنجش فعالیت کاتالیست‌ها در دمای 300°C به مدت ۶ ساعت تحت جریان $(\text{TOS})^1$ ، بررسی شد. بر این پایه، کاتالیست‌های مستعمل برای حذف هیدروکربن‌های جذب‌شده طی آزمون پایداری گرمادهی شدند. برای به دست آوردن درصد وزنی کک، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) با دستگاه STA503 اجرا شد. در مدت این تجزیه، کاتالیست‌های به کار گرفته شده از 25°C تا 800°C با سرعت دمایی $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ تحت جریان هوا با مخلوط گازی ۵ درصد حجمی اکسیژن به نیتروژن با سرعت جریان 60 ml min^{-1} گرمادهی شدند.

نتیجه‌ها و بحث

نتایج آزمون‌های شناسایی کاتالیست‌ها

در شکل ۱، الگوهای مربوط به کاتالیست‌های پلاتین‌دار شده با یکدیگر مقایسه شده‌اند. این الگوها تشکیل ساختار بلوری خوب و نزدیک به الگوی استاندارد را برای کاتالیست‌های تهیه‌شده نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هیچ بازتابی مربوط به پلاتین یا اکسید پلاتین، در این الگوها مشاهده نمی‌شود که این می‌تواند، به احتمال، به دلیل پراکندگی خوب فاز فلزی بر پایه مورد نظر یا تشکیل ذرات با اندازه بسیار کوچک باشد که با دستگاه مورد استفاده قابل شناسایی نیست.

نیتروژن صورت گرفت. به این منظور، $0/2$ گرم از هر کدام از کاتالیست‌ها در دمای 150°C در طول شب، گاززدایی و به دنبال آن در دمای 200°C به مدت ۶ ساعت پیش از جذب، گرمادهی شد. مساحت سطح با روش برونر-امت-تلر (BET) و قطر متوسط منافذ (dp) با روش برت-جوینز-هالندا (BJH) با در نظر گرفتن واجذب نیتروژن در دمای 196°C - محاسبه شد. افزون‌براین، برای تعیین حجم تک لایه جذب‌شده (Vp) از حجم نیتروژن مایع جذب‌شده در نسبت فشار $0/99$ استفاده شد.

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنجی BOMEM FTIR مدل Arid-Zone TM سری MB در گستره 4000 تا 400 cm^{-1} ثبت شدند.

برای اندازه‌گیری مقدار کک تشکیل شده بر سطح کاتالیست‌ها و پایداری کاتالیست‌های تهیه‌شده، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی/ گرمایی تفاضلی (TGA/DTA) با دستگاه Bahr STA-503 تحت جریان هوا با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ انجام شد.

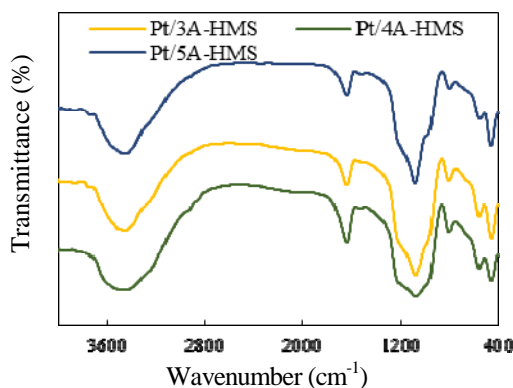
بررسی عملکرد کاتالیستی

عملکرد کاتالیست‌های تهیه‌شده در واکنش تبدیل نرمال‌هپتان (به‌عنوان مدلی برای خوراک این واکنش) در یک میکروواکنشگاه بستر ثابت پیوسته از جنس پیرکس بررسی شد. در هر مرحله از واکنش، $0/2$ گرم از کاتالیست مورد نظر درون واکنشگاه ریخته شد و واکنش‌دهنده ($n\text{-C}_7$) با پمپ سرنگی در حضور جریان هیدروژن به درون واکنشگاه تزریق شد. پیش از شروع آزمون فعالیت، کاتالیست‌ها تحت جریان هیدروژن به مدت ۲ ساعت و در دمای 450°C کاهش داده شدند. پس از کاهش دمای واکنشگاه، گستره دمایی واکنش بر 200°C تا 350°C با سرعت گرمادهی 50°C/h تنظیم شد. نرمال‌هپتان و هیدروژن به شکل گازی به ترتیب با سرعت جریان ۲ و 40 ml min^{-1} ، در فشار اتمسفری به درون واکنشگاه هدایت شدند. واکنش‌دهنده و فراورده‌ها با سوانگار گازی (Agilent Technologies 7890A)، متصل به سامانه آزمون عملکرد کاتالیستی، مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای تجزیه شدند.

1. Time of stream (TOS)

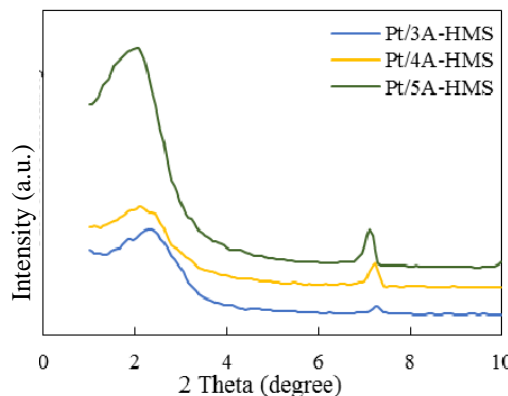
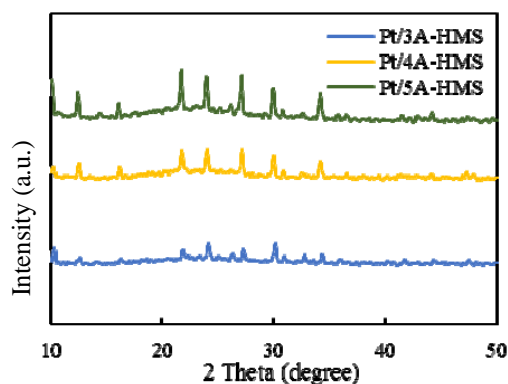
در این الگوها یک پیک قوی در گستره ۱ تا ۳° مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ساختار HMS است [۸]. افزون‌براین، یک سری پیک در گستره ۷ تا ۵۰° وجود دارد که مربوط به زئولیت‌های به‌کاربرده شده است. این الگوها ساختارهای مشابهی برای زئولیت‌های نوع ۳A، ۴A و ۵A نشان می‌دهند. این مشاهده دور از انتظار نیست، چون تنها تفاوت در این نوع زئولیت‌ها، نوع کاتیون موجود در ساختار و چگونگی پیوند اتم‌های اکسیژن در آن‌هاست [۱۲].

۳۰۰۰ تا ۳۶۰۰ cm^{-1} نشان می‌دهد. بررسی‌ها بیانگر آن است که این نوار مربوط به کشش OH گروه‌های پل مانند Si-(OH)-Al مستقر در سطح داخلی زئولیت و کشش OH گروه‌های اسیدی به-نسبت ضعیف سیلانول انتهایی است. هرچند این گروه‌های پل مانند در زئولیت‌های به فرم بازی بسیار کم خواهند بود [۱۳ و ۱۴]. تفسیر دیگری که برای این نوار می‌توان بیان کرد ارتباط آن با پیوند هیدروژنه درون مولکولی و بین مولکولی است. در تمام طیف‌ها، نوارهای جذبی مرتبط با زئولیت دیده می‌شود. تعدادی نوار جذبی در اعداد موج تقریبی ۴۵۵، ۵۴۵ و ۱۰۸۰ cm^{-1} وجود دارند که به ترتیب ارتعاش‌های مربوط به پیوند T-O، پیوند حلقه دوگانه، و کشش نامتقارن TO_4 (T=Si or Al) را نشان می‌دهند. نوار موجود در ۱۶۳۰ cm^{-1} نیز در ارتباط با آب بینایی موجود در ساختار است [۱۳ و ۱۴].



شکل ۲ طیف‌های FTIR کاتالیست‌های چندسازه پلاتین‌دار شده

UV-Vis DRS یک طیف‌سنجی راحت و حساس است که به‌طور وسیع برای شناسایی حالت‌های کنور دیناسیون یون‌های فلزی انتقالی به‌کار می‌رود. شکل ۳ طیف‌های جذبی UV-DRS را نشان می‌دهد. شواهد نشان می‌دهند که پلاتین در سطح کاتالیست‌های تهیه‌شده، به احتمال کمپلکس d^6 را در یک میدان قوی و یک پیکربندی حالت زمینه‌ای (XY, XZ, YZ) t_{2g} تشکیل می‌دهد. طیف‌ها دو نوار انتقال بار در گستره طول موج ۲۰۰ تا



شکل ۱ الگوهای XRD چندسازه‌های پلاتین‌دار تهیه‌شده در گستره‌های متفاوت 2θ

طیف‌سنجی FTIR یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای به‌دست آوردن اطلاعاتی در ارتباط با ساختار کاتالیست‌های مورد نظر است. مقایسه این طیف‌ها در شکل ۲، نواری را در گستره عدد موجی

عملکرد کاتالیست‌ها

جدول ۲ عملکرد کاتالیست‌های تهیه‌شده را در فرایند تبدیل دما پایین نرمال‌هپتان نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، درصد تبدیل نرمال‌هپتان (معادله ۱) در سه کاتالیست تهیه‌شده در دماهای متفاوت بسیار نزدیک به هم است. افزون‌براین، بررسی این عامل در طول ۶ ساعت تحت جریان بودن (TOS) که در شکل ۴-a نشان‌داده شده، بیانگر مقاومت بسیار خوب این کاتالیست‌ها طی این دوره زمانی در برابر عوامل غیرفعال‌کننده است.

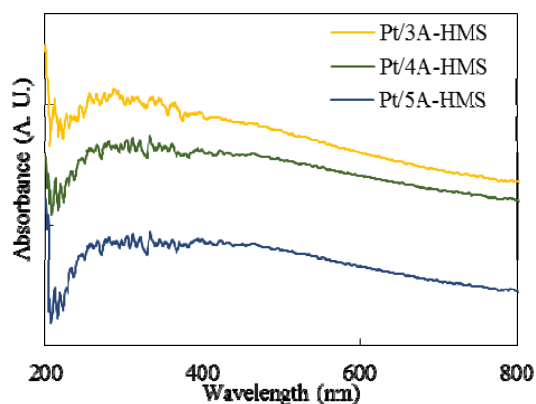
مقدار نرمال‌هپتان مصرف نشده $(Conv.) = 100 -$ درصد تبدیل (۱)

گزینش‌پذیری (S_x) کاتالیست‌های تهیه‌شده نسبت به تعدادی از فراورده‌های اصلی واکنش کاتالیستی در گستره دمایی ۲۰۰ تا $350^\circ C$ (معادله ۲) در جدول ۲ آورده شده است.

$(S_x) =$ درصد گزینش‌پذیری
 $(100 \times (\text{درصد تبدیل} / \text{درصد فراورده تولیدشده}))$ (۲)

نتایج، بیشینه گزینش‌پذیری را نسبت به فراورده‌های همپار تک‌شاخه (S_{MOB}) برای کاتالیست Pt/4A-HMS در دمای $200^\circ C$ (برابر با ۲۹/۱ درصد) و کمینه آن را برای کاتالیست Pt/3A-HMS در دمای $350^\circ C$ (برابر با ۲/۶ درصد) نشان می‌دهند. گزینش‌پذیری نسبت به فراورده‌های همپار چندشاخه (S_{MUB})، به دلیل تولید بسیار کم آن‌ها طی عملکرد این کاتالیست‌ها بسیار پایین و در مواردی برابر با صفر است. مجموع گزینش‌پذیری نسبت به این دو نوع فراورده ($MOB+MUB$) به‌صورت گزینش‌پذیری نسبت به فراورده‌های همپار (S_{i-C7}) نیز در این جدول گزارش شده است که روند مشاهده‌شده در آن بهترین عملکرد را برای کاتالیست Pt/4A-HMS نشان می‌دهد.

۲۷۵ nm دارند که مربوط به انتقال بار بین لیگاند و سطح خالی e_g فلز است. انتقالات d-d این کاتالیست‌ها در گستره ۳۵۰ تا ۵۹۰ nm قرار دارد که شدت بسیار کمتری نسبت به نوارهای انتقال بار نشان می‌دهند. هر چند در مواردی این نوارهای انتقال d-d حذف شده‌اند [۱۵].



شکل ۳ طیف‌های انعکاس-انتشار UV-Vis چندسازه‌های پلاتیندارشده

اندازه‌گیری‌های مساحت سطح با روش برون-امت-تلا (BET) انجام شد که نتایج به‌دست آمده از آن در جدول ۱ خلاصه شده است. بیشترین مساحت سطح و کمترین مقدار حجم (V_p) و اندازه منافذ برای کاتالیست Pt/3AH به‌دست آمده شده است.

جدول ۱ ویژگی ساختاری کاتالیست‌های تهیه‌شده

Pt/3AH	Pt/4AH	Pt/5AH	کاتالیست
۷۱۸	۶۴۶	۶۵۵	S_{BET} (m^2/g)
۰٫۷۵	۰٫۸۲	۰٫۸۴	V_p (cm^3/g)
۱٫۸۲	۲٫۵۵	۲٫۵۹	d_p (nm)
۷٫۲۳	۶٫۳۵	۶٫۷۹	Si/Al

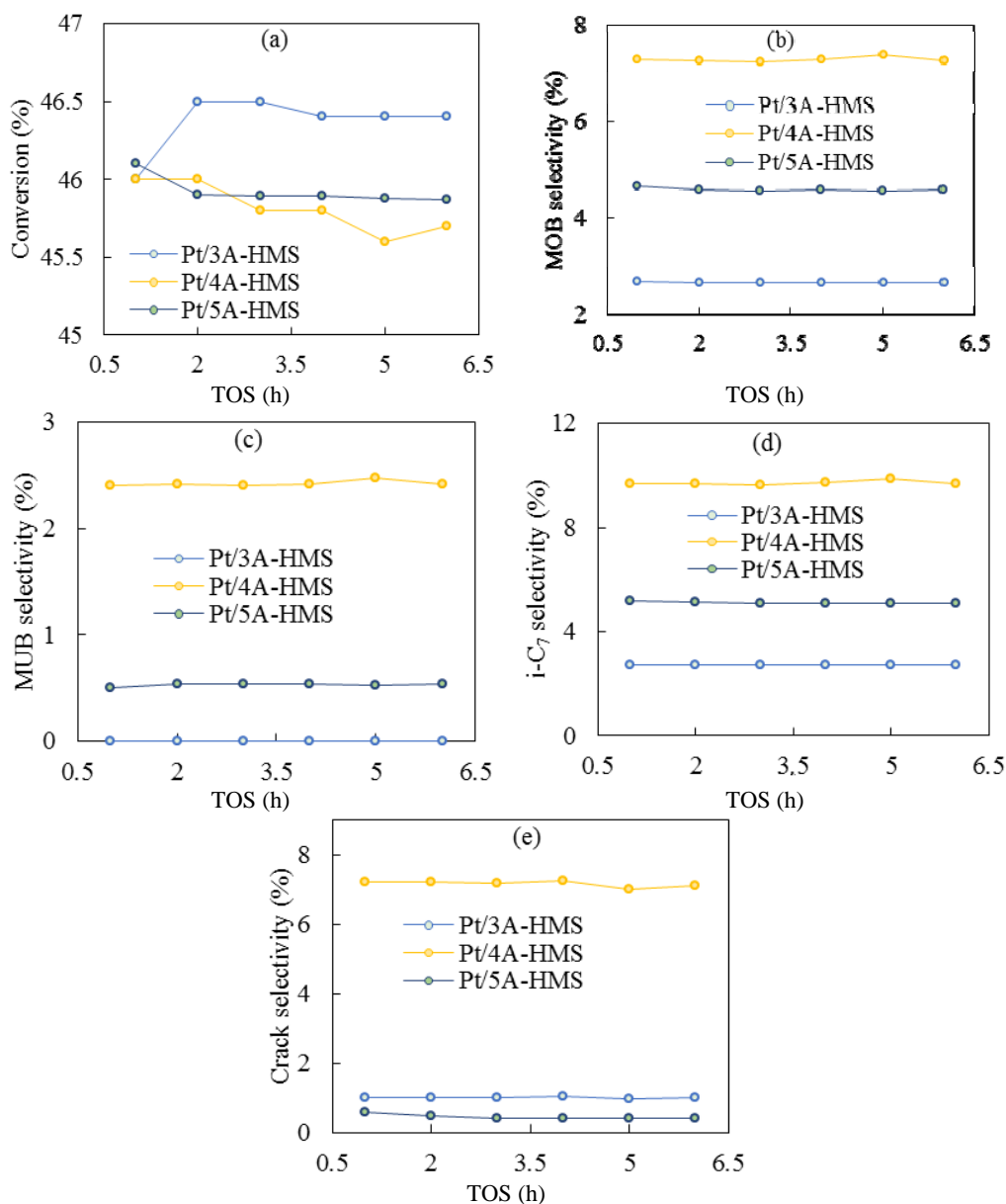
جدول ۲ مقایسه عملکرد کاتالیست های پلاتین دار تهیه شده

RON***	C** (%)	S _x * (%)					Conv. (%)	T (°C)	کاتالیست ها
		S _{MOB}	S _{MUB}	S _{i-C7}	S _C	S _O			
۴۹	۰/۱	۱۸/۱	۰/۰	۱۸/۱	۰/۰	۴۶/۴	۴۵/۹	۲۰۰	Pt/3A-HMS
۱۰/۱		۳/۰	۰/۰	۳/۰	۰/۰	۴۸/۲	۴۵/۹	۲۵۰	
۲۵/۰		۲/۷	۰/۰	۲/۷	۱/۰	۵۰/۰	۴۶/۰	۳۰۰	
۲۷/۰		۲/۶	۰/۰	۲/۶	۹/۰	۵۱/۳	۴۶/۱	۳۵۰	
۲۷/۳	۰/۴	۲۹/۱	۹/۹	۳۹/۰	۰/۰	۴۶/۷	۴۵/۹	۲۰۰	Pt/4A-HMS
۴۴/۵		۱۴/۶	۷/۳	۲۱/۹	۰/۰	۴۷/۶	۴۶/۰	۲۵۰	
۴۸/۴		۷/۳	۲/۴	۹/۷	۷/۲	۴۹/۹	۴۶/۰	۳۰۰	
۴۸/۹		۴/۲	۰/۰	۴/۲	۷/۵	۵۰/۱	۴۶/۱	۳۵۰	
۱۰/۴	۰/۳	۱۳/۴	۹/۷	۲۳/۱	۰/۰	۵۰/۳	۴۶/۰	۲۰۰	Pt/5A-HMS
۱۷/۲		۹/۱	۳/۳	۱۲/۴	۰/۱	۵۱/۹	۴۶/۰	۲۵۰	
۳۵/۹		۴/۷	۰/۵	۵/۲	۰/۶	۵۲/۹	۴۶/۱	۳۰۰	
۳۹/۵		۳/۵	۰/۵	۴/۰	۴/۴	۵۳/۲	۴۶/۲	۳۵۰	

* گزینش پذیری نسبت به فراورده های همپار تک شاخه (S_{MOB})، فراورده های همپار چند شاخه (S_{MUB})، مجموع فراورده های همپار (S_{i-C7})، و فراورده های کراکینگ (S_C) و سایر فراورده های شامل اولفین ها و ترکیبات حلقوی (S_O)
 ** کک تولید شده (C)
 *** عدد اکتان پژوهشی (RON)

تهیه شده دارد. این در حالی است که همچنان تولید فراورده های همپار چند شاخه کمتر از سایر فراورده های تک شاخه هستند.

آزمون پایداری در رابطه با تولید فراورده های همپار در شکل ۴-(b-d) نشان می دهد که کاتالیست Pt/4A-HMS بهترین عملکرد را در طول دوره زمانی نسبت به سایر کاتالیست های



شکل ۴ عملکرد کاتالیست‌های ساخته‌شده در دوره زمانی ۶ ساعته آزمون پایداری

اولفین‌ها هستند. با مشاهده مقدار فراورده‌های تولیدشده، می‌توان این‌طور نتیجه‌گیری کرد که این کاتالیست‌ها می‌توانند کاربرد خوبی در تولید ترکیبات اولفینی داشته باشند. مقدار تولید فراورده‌های آروماتیک، برابر و یا در مواردی بسیار نزدیک به صفر است.

گزینه‌پذیری نسبت به فراورده‌های کراکینگ (S_C) با این کاتالیست‌ها بسیار کم و در گستره صفر تا ۹ درصد قرار دارد و با افزایش دما و زمان، سیر صعودی نشان می‌دهد. افزون‌بر فراورده‌های بیان‌شده، عمده فراورده‌های تولیدشده دیگر از گروه

HMS ساخته شد. آزمون‌های شناسایی متفاوتی برای بررسی ساخت موفق این کاتالیست‌ها انجام شد. نتایج به‌دست آمده از XRD و FTIR ساختار تا اندازه زیادی مشابه و موفق کاتالیست‌های موردنظر را نشان می‌دهند. نتایج به‌دست آمده از بررسی مساحت سطح و ویژگی‌های بافتی کاتالیست‌ها ترتیب زیر را نشان می‌دهند:

S_{BET} : Pt/3A-HMS > Pt/5A-HMS > Pt/4A-HMS
 V_p : Pt/5A-HMS > Pt/4A-HMS > Pt/3A-HMS
 d_p : Pt/5A-HMS > Pt/4A-HMS > Pt/3A-HMS
 Si/Al : Pt/3A-HMS > Pt/5A-HMS > Pt/4A-HMS

نتایج به‌دست آمده از بررسی عملکرد کاتالیست‌ها روند زیر را در گزینش‌پذیری نسبت به مهم‌ترین فراورده تولیدشده یعنی فراورده‌های همپارش نشان می‌دهند:

S_{i-C7} : Pt/4A-HMS > Pt/5A-HMS > Pt/3A-HMS

روند مشاهده‌شده در مقایسه با ویژگی‌های بافتی نشان می‌دهد که مقدار آلومینیم موجود در ساختار نقش کلیدی در عملکرد کاتالیست‌های تهیه‌شده و مقدار کک تولیدشده دارد و این نتیجه از مقدار Si/Al اندازه‌گیری‌شده با تجزیه XRF قابل دستیابی است. براین پایه، برای دست یافتن به فراورده‌هایی با ویژگی‌های خاص سوختی تمرکز بر این ویژگی ساختاری حائز اهمیت است.

از آنجایی که ترکیبات آروماتیک به‌عنوان پیش‌ساز برای تولید کک بر سطح کاتالیست هستند، مقادیر کک تولیدشده با مقدار فراورده‌های آروماتیک تا اندازه زیادی برابری می‌کنند. این روند در توافق با حداقل تغییرات مشاهده‌شده در گزینش‌پذیری نسبت به فراورده‌های متفاوت طی دوره زمانی به‌کارگرفته‌شده است.

برای بررسی اینکه آیا کاتالیست‌های تهیه‌شده قابلیت استفاده در فرایندهای پالایشگاهی به‌منظور تولید سوخت را دارند، عامل مهم دیگری به نام عدد اکتان پژوهشی (RON)، که مقادیر آن در جدول ۲ گزارش شده است، برای هر کدام از این کاتالیست‌ها محاسبه شد. این عامل ویژگی ضدضربه سوخت‌ها و مقدار بهسوزی آن‌ها را نشان می‌دهد. برای محاسبه RON معادله ۳ به‌کارگرفته شد.

$$RON = \sum_{i=1}^k y_i RON_i \quad (3)$$

که در آن، RON_i عدد اکتان برای اجزای خالص و y_i کسر حجمی مولکول موردنظر است.

نتایج به‌دست آمده از محاسبه عدد اکتان پژوهشی چندان مطلوب نیست و این به‌دلیل تولید بسیار کم فراورده‌های با عدد اکتان بالا مانند همپارهای چندشاخه و آروماتیک‌هاست. براین پایه، ترکیبات به‌دست آمده از عملکرد این کاتالیست‌ها قابلیت استفاده به‌عنوان سوخت را ندارد.

نتیجه‌گیری

یک سری از غربال‌های مولکولی چندسازه میکرو/مزو حفره A type/HMS با روش سل-ژل و واردکردن زئولیت در ساختار

مراجع

- [1] Peyrovi, M.H.; Parsafard, N.; Sajedi, A.; J. Sci., Islamic Repub. Iran. 31(1), 25-31, 2020.
 [2] Peyrovi, M.H.; Parsafard, N.; Peyrovi, P.; Ind. Eng. Chem. Res. 53(37), 14253-14262, 2014.
 [3] Gabruś, E.; Nastaj, J.; Tabero, P.; Aleksandrak, T.; Chem. Eng. J. 259, 232-242, 2015.
 [4] Barkat, M.; Nibou, D.; Amokrane, S.; Chegrouche, S.; Mellah, A.; C.R. Chim. 18(3), 261-269, 2015.
 [5] Wu, Y.; Li, C.; Bai, J.; Wang, J.; Results Phys. 7, 1616-1622, 2017.

- [6] Hu, X.; Bai, J.; Hong, H.; Li, C.; *Microporous Mesoporous Mater.* 228, 224-230, 2016.
- [7] Volli, V.; Purkait, M.K.; *J. Hazard. Mater.* 297, 101-111, 2015.
- [8] Parsafard, N.; Peyrovi, M.H.; Rashidzadeh, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* 200, 190-198, 2014.
- [9] Parsafard, N.; Peyrovi, M.H.; Parsafard, N.; *Chin. Chem. Lett.* 28(3), 546-552, 2017.
- [10] Parsafard, N.; Peyrovi, M.H.; Parsafard, N.; *React. Kinet. Mech. Catal.*; 120(1), 231-246, 2017.
- [11] Parsafard, N.; Asil, A.G.; Mirzaei, Sh.; *RSC Adv.* 10, 26034-26051, 2020.
- [12] Reed, T.B.; Breck, D.W.; *J. Am. Chem. Soc.* 78(23), 5972-5977, 1956.
- [13] Wang, W.; Feng, Q.; Liu, K.; Zhang, G.; Liu, J.; Huang, Y.; *Solid State Sci.* 39, 52-58, 2015.
- [14] Çiçek, E.; Dede, B.; *Acta Phys. Pol., A* 4(125), 872-874, 2014.
- [15] Lopez, T.; Villa, M.; Gomez, R.; *J. Phys. Chem.* 95(4), 1690-1693, 1991.
- [16] Parsafard, N.; Peyrovi, M.H.; Jarayedi, M.; *Energy Fuels.* 31(6), 6389-6396, 2017.

راهنمای تهیهی مقالات نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

نشریهی پژوهش‌های کاربردی در شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال در جهت اعتلای هدف‌های خود و به منظور ارتقای ارتباطات و تبادلات علمی و تحقیقاتی شیمی کاربردی، تقویت روحیهی خلاقیت و نوآوری اساتید و پژوهشگران جوان و ارتباطات همه جانبهی صنعت و دانشگاه از اساتید دانشگاه، مدیران صنایع، کارشناسان، صاحب نظران و دانشجویان و کلیهی علاقه‌مندان که مایلند با این نشریه همکاری داشته باشند دعوت به همکاری می‌نمایند. بنابراین خواهشمند است مقالات پژوهشی در زمینهی شیمی کاربردی را که برای اولین بار منتشر می‌شوند، و استناد کاربردی بودن فعالیت تحقیقاتی به‌وسیلهی محقق در یکی از شاخه‌های شیمی در مقاله منعکس شده است را جهت چاپ به دفتر نشریه ارسال نمایند.

شرایط ارسال مقاله

- 1- JARC مقالات علمی که فقط به زبان فارسی نگاشته شده باشد را می‌پذیرد.
- 2- مقاله‌های ارسالی بایستی دارای ارکان مشخص یک مقاله شامل: عنوان، چکیده، واژه‌های کلیدی، مقدمه، بخش تجربی، نتیجه‌ها و بحث، نتیجه‌گیری و مراجع باشد.
- 3- برای مقاله‌های فارسی ارایه عنوان، نام و آدرس نویسندگان، چکیده و واژه‌های کلیدی به زبان انگلیسی الزامی است.
- 4- نام و رتبه علمی نویسنده یا نویسندگان، نشانی محل انجام پژوهش با آدرس پستی کامل (فارسی و انگلیسی) و همچنین پست الکترونیک عهده‌دار مکاتبات در مقاله ذکر شود. عهده‌دار مکاتبات هر مقاله بایستی با علامت * بر روی نام نویسندهی مذکور مشخص باشد.
- 5- چکیده باید متن فشرده و گویایی از مقاله با تاکید بر روش کار و نتیجه‌ها باشد و از دویست کلمه تجاوز نکند.
- 6- مقاله باید در محیط windows با نرم‌افزار word با فواصل خطوط مناسب به فرمت زیر تایپ شود.
 - 1-6- متن فارسی: فونت نازنین، سایز ۱۲؛ تیترا: Bold نازنین، سایز ۱۲.
 - 2-6- متن انگلیسی: فونت Times New Roman، سایز ۱۲؛ تیترا: Bold Times New Roman، سایز ۱۲.
- 7- چنانچه برای واژه‌های معادل فارسی وجود دارد، واژه‌ی انگلیسی در برابر معادل فارسی در نخستین کاربرد آن به صورت زیرنویس آورده شود.
- 8- تمام نمادها و علامت‌های اختصاری که برای نشان دادن متغیرها، ثابت‌ها، خواص و غیره استفاده می‌شوند باید در نخستین مورد کاربرد توضیح داده شوند.
- 9- جدول‌ها و شکل‌ها باید به ترتیب شماره‌گذاری در متن ذکر و قرار گیرد.
- 10- تمام جدول‌ها و شکل‌ها باید به ترتیب دارای بالانویس و زیرنویس باشند.
- 11- در صورتی که در مقاله نمودار گنجانده شده است، لازم است که فایل Excel نمودار به همراه فایل اصلی مقاله ارایه شود.
- 12- کلیه طیف‌هایی که تفسیر آن در مقاله آمده است، مانند طیف $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، IR و... با زیرنویس در انتهای مقاله در صفحات جداگانه ضمیمه شود.
- 13- عکس‌ها باید دارای وضوح 300 dpi و به فرمت JPEG باشد.
- 14- مراجع مورد استفاده بایستی در متن مقاله با شماره داخل [] ارجاع داده شود. نحوه گزارش مراجع بایستی به صورت زیر باشد:
 - 14-1- کتاب‌ها: [] نام خانوادگی، نام نویسنده؛ "عنوان کتاب"، ناشر، محل نشر، نوبت چاپ، شماره‌ی صفحه، سال انتشار.مثال:

[] Scott, H.; "Element of chemical reaction engineering and reactors design", MC - Graw Hill, USA; 201-208, 2006.

[] سوفاری، سید مهدی؛ "کمینه‌سازی هم‌زمان مصرف آب در فرایندهای صنعتی"، انتشارات مهکامه، ایران، صفحه‌ی ۷۱۰-۱، ۱۳۷۹.

14-2- مقالات: [] نام خانوادگی، نام نویسنده؛ نام مجله، شماره‌ی جلد، صفحه‌های ابتدایی و انتهایی مقاله، سال انتشار.

[] Gutsche, C.D.; Accts. Chem. Res. 16, 161-169, 1983.

[] ملاپری، فریبرز؛ مجله‌ی صنعت لاستیک ایران، شماره‌ی ۴۳، ۱۳۵-۱۴۱، ۱۳۸۵.

15- امکان ارسال مقاله از طریق وب‌گاه نشریه به آدرس <http://jacr.iau-tnb.ac.ir> میسر است.

راهنمای اشتراک

فصلنامه علمی – پژوهشی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی"

برای اشتراک سالانه فصلنامه علمی – پژوهشی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی"، لطفاً برگ درخواست زیر را تکمیل و به همراه فیش بانکی به مبلغ ۱۰۰.۰۰۰ ریال، پرداختی به حساب سیبا ۰۱۰۳۵۸۹۳۰۸۰۰۴ بانک ملی شعبه تجریش کد ۲۲۸ به نام دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال به نشانی: تهران، خیابان دکتر شریعتی، بالاتر از میرداماد، نرسیده به ظفر، کوچه دفتری شرقی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دبیرخانه نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، (تلفن و دورنگار ۲۲۲۲۲۶۶۷-۰۲۱) ارسال فرمایید.

برگ درخواست اشتراک فصلنامه علمی – پژوهشی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی"

نام: نام خانوادگی: شماره اشتراک:

شغل: میزان تحصیلات: رشته تحصیلی:

نشانی: شهرستان..... شهر خیابان

کوچه پلاک کد پستی:

شماره تلفن ثابت: شماره تلفن همراه:

مایل به اشتراک فصلنامه علمی – پژوهشی پژوهش‌های کاربردی در شیمی از شماره تا شماره

(یکسال) هشتم و مبلغ ریال بابت سری از فصلنامه فوق طبق فیش پیوست به حساب شماره

..... بانک واریز کرده‌ام.

Application of magnetic montmorillonite as a recyclable heterogeneous catalyst in the synthesis of levofloxacin

Ameneh Daghavi¹, Elaheh Kowsari^{2,*}, Majid Abdouss², Mohammad Hadi Ghasemi³

1. PhD student in Dept. of Chemistry, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran.

2. Professor in Dept. of Chemistry, Amir Kabir University of Technology, Tehran, Iran.

3. Assistant Prof. in Applied Chemistry Research Group-ACECR, Tehran University, Iran.

Abstract: Levofloxacin, a chiral carboxycinolone, is a synthetic antibiotic with a broad spectrum effects. One of the challenges in the synthesis of this compound is efficient catalytic synthesis of their key structural intermediates (Q-acid). Several methods have been reported for the synthesis of this active pharmaceutical ingredient in which toxic and expensive solvents have been used. In this study, focusing on the last step in the synthesis of levofloxacin using commercial Q-acid, an attempt was made using catalysts with Lewis acid character and the use of safe solvents. First, magnetic montmorillonite (MM) was synthesized and purified. The reaction of methylpiperazine with Q-acid intermediate for levofloxacin synthesis was also performed under different conditions. The best results were obtained using methylpiperazine and Q-acid with a molar ratio of 1.2:1 in the presence of catalytic amounts of MM in ethanol solvent (95%) at 70 °C for 8 h. At the end of the reaction, MM was recovered using a magnet and a simple filtration and dried for 2 h at 100° C for activation and used for 5 consecutive reactions to evaluate levofloxacin synthesis without significant decrease in efficiency. In total, taking into account factors such as raw material consumption, solvent type and simple recycling conditions, operating temperature and energy consumption, type and amount of catalyst and its recovery, solvent and catalyst biocompatibility, production of levofloxacin hemihydrate in the method presented in this study, are associated with lower cost, and its production at increased scales will have good economic benefits.

Keywords: Levofloxacin, Q-acid, Magnetic Montmorillonite, Active Pharmaceutical Intermediate, Heterogeneous Catalysis.

Synthesis of polymer-supported organic compounds for the preparation of amines, amino acids and peptides

Maarof Zarei¹, Aliasghar Jarrahpour², Abdolhamid Fadavi³

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran.

2. Professor of Organic Chemistry, Department of Chemistry, College of Sciences, Shiraz University, Shiraz, Iran.

3. Assistant Prof. of Chemistry-Polymer, Department of Chemistry, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran.

Abstract: Trimellitic anhydride was attached to Merrifield resin and used in the synthesis of primary amines by reaction with HMDS and conversion of anhydride moiety to phthalimide group. The resin containing phthalimide group was also used in the preparation of amino carboxylic acids. Preparation of tripeptide derived from glycine was conveniently performed by this method, too. All reactions were easily progressed and purification of products was performed using simple washing of resin without using column chromatography. The yield of products is good to excellent yield. Significantly, residual resin from reactions can be used again in the mentioned syntheses with its conversion to resin containing trimellitic anhydride. Based on the functional groups, infrared spectroscopy was used to monitoring progress of a reaction and product formation. Purification using simple washing and filtering, avoidance of expensive and time-consuming separation techniques and sequential reactions are some advantages of present method.

Keywords: Merrifield resin, Amine, Amino acid, Solid-phase synthesis, Peptide

Synthesis and characterization of iron-phosphonate (Fe-DTPMP) nanoparticle and investigating their anti-bacterial activities

Seyedeh Zahra Moosavi Keyesh¹, Bijan Mombeni Goodajdar^{2,*}

1. M.Sc Student of Drug Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Omidyeh Branch, Omidyeh, Iran.
2. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Omidyeh Branch, Omidyeh, Iran.

Abstract: In this study, Organic-inorganic iron-phosphonate nano-catalyst was prepared by using Iron (II) chloride with a basic solution of diethylene triamine-penta (methylene phosphonate). The size of nanoparticles was controlled by cetyl tri-methyl ammonium bromide (CTAB) as a surfactant. The structure of the synthesized Fe@DTPMP nanomaterials was fully characterized by using different methods such as FTIR, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermal gravimetric analysis (TGA), vibrating sample magnetometry (VSM), and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The SEM analyze confirmed a hollow spherical micromorphology with well-defined porosity. In the presence of surfactant, the nanoparticles have a spherical structure and particle size of about 20-30 nm. The magnetization of synthesized nanoparticles in a field with a strength of 15KOe is about 5 emu/g. The TGA analysis demonstrates significant catalyst stability against heat, so that there is no specific failure at temperatures up to 300 ° C. The antibacterial test of this nanoparticle showed that these materials prevented the growth of the gram-negative and positive bacteria (*Staphylococcus aureus*, colic *Oshirshiyya*). These nanoparticles created a halo 14-16 mm in diameter in their surroundings.

Keywords: Diethylentriamine pentamethylphosphonic acid, Iron-phosphonate, Antibacterial effect

Ultrasound-assisted liquid-liquid microextraction based on a deep eutectic solvent for extraction carvedilol from plasma samples before determination by spectrofluorimetry method

Hassan Heidari^{1,*}, Zeynab Esmailzadeh², Kazem Jamshidi-Ghaleh³

1. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.
2. M.Sc. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.
3. Prof. of Physics, Department of Physics, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.

Abstract: In this study, an ultrasound-assisted liquid-liquid microextraction (UALLME) method based on the deep eutectic solvent (DES) was developed, for the first time, for extraction of carvedilol from plasma samples before analysis by spectrofluorimetry method. The DES was prepared by mixing the appropriate amount of the choline chloride and phenol in the ratio of 1:2. The prepared DES was used without any further purification for UALLME of carvedilol from plasma samples. The effects of some critical parameters including DES components ratio, salt addition, and kind of emulsifying solvent were studied and optimized by a one-at-a-time approach. A central composite design was used for efficient optimization of the rest of the main variables in the extraction procedure including pH, the volume of DES, the volume of THF, and ultrasonication time. The method showed excellent linearity ($R^2 = 0.9993$) in the range of 15-1000 ng ml⁻¹, under the optimal conditions. The extraction recovery of 93.2 % was obtained, and LOD and LOQ values were found 3.3 ng ml⁻¹ and 9.8 ng ml⁻¹, respectively. The method was successfully applied for the determination of the drug in spiked human plasma samples where it gave relative recoveries of 91.7 % and 93.2 %.

Keywords: Carvedilol, Deep eutectic solvent, Central composite design, Plasma, Spectrofluorimetry.

Study on the removal of diclofenac sodium from an aqueous medium using natural clinoptilolite zeolite modified with Hexadecyltrimethylammonium bromide cationic surfactant

Reza Nodehi¹, Ahmad Rahbar-Kelishami^{2,*}

1. M.Sc. in Chemical Engineering, Separation Process, Faculty of Chemical Engineer, Iran University Science & Technology, Tehran, Iran.
2. Ph.D. of Chemical Engineering, Separation Process, Faculty of Chemical Engineer, Iran University Science & Technology, Tehran, Iran.

Abstract :Zeolites are crystalline and hydrated aluminosilicates from earth alkali and alkaline metals, which are used to the removal and separation of pharmaceutical pollutants due to their chemical structure and proper surface area. In the present study, first, natural zeolite was powdered by ball mill, and after that, it was modified by a cationic surfactant of the Hexadecyltrimethylammonium bromide. The modified zeolite was investigated by XRF, FTIR, SEM, BET, and XRD techniques. According to BET results, surface area, average pore diameter, and pore volume of the sample were 12 m²/g, 31.55 nm, and 0.094 cm³/g, respectively. Additionally, the efficiency of the sample was studied for removal of diclofenac from the aqueous medium. The results showed that environmental factors, such as adsorbent dose, contact time, pH, temperature, and diclofenac concentration were effective in removal percentage. In addition, the kinetic data were described better with pseudo-second-order kinetic model, also, the equilibrium data for adsorption of diclofenac were fitted well by Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity was 34.364 mg/g at 298 K approximately.

Keywords: Adsorption, Zeolite, Surface modification, Diclofenac sodium removal.

Preparation and characterization of water-based biodegradable polyurethanes dispersion and investigating the effects of polyethylene glycol on the properties of biodegradability

Behrooz Ranjbarfar¹, Saeed Taghvaei Ganjali², Mir Mohammad Alavi Nikje^{3,*}, Shahram Moradi²

1. Ph.D student in Faculty of Chemistry, Islamic Azad University North Tehran Branch, Tehran, Iran.

2. Professor of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University North Tehran Branch, Hakimiyeh, Tehran, Iran.

3. Professor of Organic Chemistry, Department of chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

Abstract: Preparation, characterization, and investigation of the biodegradability behavior of the new generation of biodegradable water-based polyurethanes on the developing of environmentally friendly materials have been studied in this research. This series of biodegradable polyurethanes were made based on polyols from renewable sources such as castor oil, with polyethylene glycol, using suitable diisocyanate combinations. In this study, in particular, the effects of polyethylene glycol on biodegradability and the properties of these polymers were investigated. Synthesized polymers were characterized using the ¹HNMR and Fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy. Particle size measurements were performed using dynamic light scattering (DLS). The biodegradability of prepared PUDs was assessed and confirmed using water uptake, hydrolytic and enzymatic degradation in phosphate buffer saline (PBS) by using lipase enzyme and by the evaluation of contact angle and atomic force microscopy images. The results of the investigation showed that with the addition of natural and degradable components in the polymer backbone and adjusting the hydrophilic properties of soft segments, useful polyurethanes with desirable degradability properties could be obtained.

Keywords: Water-based polyurethane, dispersion, biodegradable, renewable.

Synthesis and evaluation of biological lubricant based on Sesame oil by using trans-esterification method

Fariba Rangriz¹, Saeid Khodadoust^{*2}, Mohsen Emami³, Fatemeh Zeraatpisheh⁴

1. M.Sc. Student in Department of Chemistry, Behbahan KhatamAlania University of Technology, Behbahan, Iran.
2. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Behbahan KhatamAlania University of Technology, Behbahan, Iran.
3. Department of Engineering, Behbahan KhatamAlania University of Technology, Behbahan, Iran.
4. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Behbahan KhatamAlania University of Technology, Behbahan, Iran.

Abstract: Due to the harmful environmental effects caused by the petroleum based lubricants, their replacement with environmental friendly oils has been considered. The aim of this study is to prepare a biological lubricant from Sesame oil during chemical modification using the trans-esterification reaction and addition of appropriate antioxidant materials. By creating a group of esters on trans position, a product with good lubrication, high viscosity index, high flash point, low pour point, and environmental friendly properties including high degradability and low toxicity were obtained. In the first step, by using an (or of) acetylchloride catalyst, the triglyceride molecules of the Sesame oil were methanolized in a reaction of methanol at 100 °C in a reflux system. In the next step, the obtained methyl ester in presence of lipase enzyme (as catalyst) by reaction of trimethylolpropane (TMP) was taken at 50 °C for 24 hours. Then, different parameters (molar ratio of alcohol to oil, temperature, and enzyme concentration) were evaluated and the best conditions for esterification of Sesame methyl ester with TMP were obtained. Also, some of the physicochemical properties of the lubricants were investigated by using the differential scanning calorimetry (DSC) and viscometry.

Keywords: Industrial lubricants, Sesame oil, Trans-esterification, Trimethylolpropane.

Application of calibration transfer method exploiting multivariate standardization for detection and quantification of parabens in aquatic environments using gas-mass spectrometry chromatography

Maryam Vosough^{1,*}, Maryam Torbati², Kourosh Tabar Heydar¹

1. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student in Analytical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran Tehran, Iran.

Abstract: Parabens are widely used as preservatives in pharmaceuticals, food, and personal care products. Solid phase extraction (SPE) is one of the most frequently used methods for monitoring parabens in aqueous samples. However, SPE is a costly and time consuming method. In this study, the application of piecewise direct standardization (PDS) method for transfer of direct calibration of gas chromatography -mass spectrometry (GC-MS) data to SPE-based calibration and quantification of methyl, ethyl, propyl, and butyl parben derivatives in aqueous environmental samples has been evaluated. In this method, at first, a multivariate model is constructed using different chromatographic regions based on only two subsets of direct and extracted calibration data, and then a transformation matrix is obtained, which in the next step it can correct all direct calibration samples to be matched with SPE-based data. Modeling validation was confirmed using alternating trilinear decomposition (ATLD) method, and the recovery values were 81-106% and the mean relative prediction error was 2.1-6.4% for validation samples. Finally, modified direct calibration samples were used to detect and predict pollutants (at low $\mu\text{g/l}$ values) in several real water samples.

Keywords: Parabens, Solid phase extraction, Gas chromatography-Mass spectrometry, Calibration transfer, Water samples.

Vanadium cross-linked CMC-PEG-PLGA based on nanocomposite hydrogel with sodium alginate coating as a pH-sensitive insulin delivery system

Seyyed Nabiollah Hosseini¹, Asieh Abbassi Dolavi^{2,*}, Seyed Javad Zia-e-Haq³, Ayyub Saeedi⁴

1 .Ph.D student in Department of Sport Physiology, Ayatollah Amoli Unit, Islamic Azad University, Amol, Iran

2 .Assistant Prof. of Sport Physiology, Department of Sport Physiology Unit Ayatollah Amoli, Islamic Azad University, Amol, Iran.

3 .Assistant Prof. of Sport Physiology, Department of Sport Physiology, Shahroud Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran.

4 .Assistant Prof. of Life Sciences in Sport and Health, Department of Life Sciences in Sport and Health, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

Abstract: In recent years, significant advances have been made in the use of biomedical polymers as targeted carriers for the release of drugs, proteins, and growth factors. Vanadium (V) nanocomposite hydrogels were prepared in this study due to the formation of vanadium nanoparticles inside the swollen CMC hydrogels. The formation of vanadium (V) nanoparticles in hydrogels has been studied using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction patterns (XRD), scanning electron microscopy (SEM) experimental techniques. The XRD patterns analysis confirmed the formation of vanadium nanoparticles in a hydrogel matrix, and scanning electron microscopy micrographs also showed that the size of the nanoparticles was from 22 to 74 nm in the hydrogel matrix. The swelling behavior of nanocomposite hydrogels was studied at pH of 2.1 and 7.4. Hydrogels have shown better water absorption in less pH. Fourier transform infrared spectroscopy indicates the interaction between polysaccharides and the samples taken from the drug indicate that the drug-loaded peaks were loaded appropriately. With the release of drug from nanocomposite and pure hydrogel hydrogels, it was observed that its release rate in nanocomposite hydrogels was lower and the amount of its release decreased with increasing percentage of nanoparticles. In the cytotoxicity test after 24 h, the cell viability was in the range of 74.35% -96.05% (compared with the control sample, which was 100%). In the hydrogel nanocomposite sample containing insulin had the lowest cell viability of insulin 31.25 µg/ml after 24 h and it had the highest cell viability at 1000 (µg/ml) concentration with 25.7% cell cytotoxicity compared to the control group.

Keywords: CMC, PEG, PLGA, Alginate, Nanocomposite hydrogel, Vanadium nanoparticles, Insulin delivery.

Comparative study of nitrophenol removal from Karoon Petrochemical by electro-fenton and electro-persulfate process

Aref Shokri*

(Ph.D in Applied Chemistry)

Department of Chemistry, Tehran Payame Noor University, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, the degradation of 4-nitrophenol in aqueous environments was studied by Electro Fenton and Electro Persulphate in electrochemical batch reactor equipped with four iron electrodes and a direct power source. The results showed that the removal of 4-nitrophenole in Electro-Persulphate and electro Fentone were 99.2% and 94% at optimum operation condition including operational pH at 3, the initial concentration of 4-nitrophenol at 100 mg / l, hydrogen peroxide and persulphate at 0.5 mM, with the density of 0.1 A/dm² and 60 min of reaction. The research results showed that the processes of electro-persulfate and electro-fenton had the same elimination efficiency in acidic media for 4-nitrophenol removal and, in general the combination of electrochemical with persulfate and hydrogen peroxide for electrical production of iron and activation of persulfate and hydrogen peroxide had more ability compared to separate use. The removal percent of COD in real wastewater samples with the initial COD of 5000 mg/l were 82 and 86% in ElectroFenton and Electro-persulfate processes, respectively.

Keywords: Electro Fenton, Electro Pessulphate, 4-Nitophenol, Petrochemical wastewater.

Synthesis, identification and improvement of thermal and mechanical properties of acrylic coatings by nanoparticles

Shokoufeh Bagheri¹, Maryam Kalantari^{2,*}, Somayeh Fozooni³, Hasan Hashemipour Rafsanjani⁴

1. M.Sc. student of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.
2. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Bahonar university of Kerman, Kerman, Iran.
3. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Mining Engineering, Higher Education Complex of Zarand, Zarand, Kerman, Iran.
4. Professor of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar university of Kerman, Kerman, Iran.

Abstract: The polymer matrix in the organic-mineral hybrid nanocomposites is flexible and lightweight, and inorganic nanoparticles are responsible for high thermal stability and improved their mechanical properties. In this study, Methyl Methacrylate-Butyl Acrylate copolymer (BA-MMA) was synthesized by conventional emulsion polymerization with conversion percentage of 96.15%. In order to synthesize nanocomposite, nanoparticles of silver, titanium dioxide, iron oxide (Fe_3O_4), unmodified silica, and modified silica with 3-(tri-methoxysilyl) propyl methacrylate (MPS) and dichloromethyl vinylsilane (DMVS) modifiers were used. Based on the results of the thermal gravimetric analysis, nanocomposite prepared from BA-MMA copolymer-containing 0.3 g of modified silica with 0.183 milliliters of chloro-methyl vinyl-silane modifier showed the highest thermal stability. Mechanical resistance of this sample in terms of the scratch was investigated by nano-scratch instrument and the results showed that, the coating with the lower friction coefficient 0.724 and lower scratch coefficient $0.267 \mu\text{N}^{-1/2}$ has high scratch resistance. Chemical structure of synthesized compounds were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy.

Keywords: Coatings, Nanocomposite, Emulsion polymerization, Thermal stability, Scratch resistance.

Preconcentration and determination of palladium in real samples using 2-mercaptobenzimidazole ligand by liquid phase microextraction

Narges Hemmatian¹, Amir Hossein Mohsen Sarrafi^{2,*}

1. M.Sc. Student in Analytical Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. Assistant Prof. in Department of Chemistry, Faculty of Science, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, a novel vortex-assisted liquid-liquid microextraction based on solidification of a floating organic droplet (VALLME-SFO) was proposed for the microextraction of Pd(II) before its determination by flame atomic absorption spectrometry. A central composite design was used to find the optimum conditions for the preconcentration procedure through response surface methodology. Five variables, including type and volume of extraction solvent, solution pH, ligand concentration, and duration of vortex exposure, were investigated. Under optimum conditions, pH=7, 1.5 ml of 2-mercaptobenzimidazole 3 mM, 40 μ l of 1-Undecanol, a detection, and 5 min vortex, detection limit 3.3 μ g/l and quantitation limit 11 μ g/l with the relative standard deviation 2.4% was achieved. The recoveries of the analytes in Karadj river samples were in the range of 96–104 %. Analysis of variance (ANOVA) was used to show lack of interferences in the matrix of real samples.

Keywords: Pd, VA-LLME-SFO, CCD, FAAS.

Synthesis, characterization and study of Pt/A type-HMS micro/mesoporous catalysts in the normal heptane reforming process

Nastaran Parsafard*

Assistant Prof. in Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Kosar University of Bojnord, North Khorasan, Iran.

Abstract: In present work, the gas phase reforming of normal heptane was used to study the catalytic activity of micro/mesoporous composites. The influence of the structures of these catalysts on the normal heptane conversion and the selectivity to various products including multi and mono branched isomers and cracking products was studied. Various characterization techniques, i.e., X-ray diffraction (XRD), X-ray florescence (XRF), Fourier transform infrared (FTIR), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), thermogravimetry and differential thermal analyzer (TGA/DTA), and nitrogen adsorption-desorption measurements were used for characterization of the catalysts. The catalytic activity and stability in normal heptane reforming for platinated composite materials consisting of HMS mesopore section (hexagonal mesoporous silica) and microspore section of series A zeolites including 3A, 4A, and 5A, were very close to each other. However, the results show that the selectivity toward the formation of isomers is remarkably high for Pt/4A-HMS composite catalyst. The results show that the effective parameter on catalytic performance is the aluminum amount (or Si/Al ratio) in the structure of the prepared catalysts.

Keywords: Reforming, Micro/Mesoporous Composites, Zeolite, Selectivity, Isomers.

Editorial Board

A. Abbasian	Assistant Prof., Islamic Azad University, Science and Research Branch
H.R. Aghabozorg	Prof., N.I.O.C. Research Institute of Petroleum Industry
M.R. Jafari Nasr	Prof., Petrochemical Research and Technology Co.
A.A. Katbab	Prof., Polymer Science Faculty, Amir Kabir University
H. Mahdavi	Prof., Department of Chemistry, Tehran University
A.R. Mahjoub	Prof., Department of chemistry, Tarbiat Modares University
M.R. Sohrabi	Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch
S. Taghvaei-Ganjali	Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch
R. Zadmand	Associate Prof., Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran
F. Motiee	Assistant Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch

Advisory Board

M.Afshar-pour	Associate Prof., Institute of Chemical and Chemical Engineering of Iran
M.Alem	Ph.D. Researcher of rubber industry engineering and research company
Z.Bahrami	Assistant Prof., of Nanotechnology Dept., Faculty of Nanotechnology
S. Balalaei	Prof., Khajeh Nasireddin Tousi University
M.M Eskandari	Assistant Prof., N.I.O.C. Research Institute of Petroleum Industry
D. Farkhani	Assistant Prof., N.I.O.C. Research Institute of Petroleum Industry
M.R. Ganjali	Prof., Tehran University
M. Hasani-Sadi	Assistant Prof., N.I.O.C. Research Institute of Petroleum Industry
H. Sereshti	Assistant Prof., of Chemistry, Alzahra University, Tehran
F. Salehi-Rad	Prof., Giessen University, Germany
M. Rezapour	Assistant Prof., N.I.O.C. Research Institute of Petroleum Industry
M.E. Olya	Prof., Department of Chemistry, Tarbiat moallem University
A. Moghimi	Assistant Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch
M. Mirza-Aghaian	Prof., Shahid Chamran University
A.A. Mehrdad-Sharif	Assistant Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch
M. Malekzadeh	Assistant Prof., Islamic Azad University, North Tehran Branch
M. Kooti	Associate Prof., Chemistry & Chemical Engineering Research Center of Iran
M. Karegar-Razi	Prof., Imam Hossein University
R. Islampour	Assistant Prof., Science and Technology Research Institute Paint and Coating
A. Irandokht	Assistant Prof., N.I.O.C. Research Institute of Petroleum Industry
Y. Ipaktschi	Assistant Prof., N.I.O.C. Research Institute of Petroleum Industry
H.Heidari	Associate Prof., Tehran University
M. Shekarriz	Associate Prof., N.I.O.C. Research Institute of Petroleum Industry
B. Sohrabi	Associate Prof., Iran University of Science and Technology
K. Tahvildari	Assistant Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch
M. Taghi-Zadeh	Assistant Prof., Shahed University
A.A. Tarlani	Associate Prof., of Mineral Chemistry, Institute of Chemistry, Chemical Engineering of Iran

Contents

- Application of magnetic montmorillonite as a recyclable heterogeneous catalyst in the synthesis of levofloxacin.....145**
Ameneh Daghlavi, Elaheh Kowsari, Majid Abdouss, Mohammad Hadi Ghasemi
- Synthesis of polymer-supported organic compounds for the preparation of amines, amino acids and peptides.....146**
Maarof Zarei, Aliasghar Jarrahpour, Abdolhamid Fadavi
- Synthesis and characterization of iron-phosphonate (Fe-DTPMP) nanoparticle and investigating their anti-bacterial activities147**
Seyedeh Zahra Moosavi Keyesh, Bijan Mombeni Goodajdar
- Ultrasound-assisted liquid-liquid microextraction based on a deep eutectic solvent for extraction carvedilol from plasma samples before determination by spectrofluorimetry method 148**
Hassan Heidari, Zeynab Esmailzadeh, Kazem Jamshidi-Ghaleh
- Study on the removal of diclofenac sodium from an aqueous medium using natural clinoptilolite zeolite modified with Hexadecyltrimethylammonium bromide cationic surfactant149**
Reza Nodehi, Ahmad Rahbar-Kelishami
- Preparation and characterization of water-based biodegradable polyurethanes dispersion and investigating the effects of polyethylene glycol on the properties of biodegradability150**
Behrooz Ranjbarfar, Saeed Taghvaei Ganjali, Mir Mohammad Alavi Nikje, Shahram Moradi
- Synthesis and evaluation of biological lubricant based on Sesame oil by using transesterification method.....151**
Fariba Rangriz, Saeid Khodadoust, Mohsen Emami, Fatemeh Zeraatpisheh

- Application of calibration transfer method exploiting multivariate standardization for detection and quantification of parabens in aquatic environments using gas-mass spectrometry chromatography152**
Maryam Vosough, Maryam Torbati, Kouros Tabar Heydar
- Vanadium cross-linked CMC-PEG-PLGA based on nanocomposite hydrogel with sodium alginate coating as a pH-sensitive insulin delivery system.....153**
Seyyed Nabiollah Hosseini, Asieh Abbassi Dolavi, Seyed Javad Zia-e-Haq, Ayyub Saeedi
- Comparative study of nitrophenol removal from Karoon Petrochemical by electro-fenton and electro-persulfate process.....154**
Aref Shokri
- Synthesis, identification and improvement of thermal and mechanical properties of acrylic coatings by nanoparticles.....155**
Shokoufeh Bagheri, Maryam Kalantari, Somayeh Fozooni, Hasan Hashemipour Rafsanjani
- Preconcentration and determination of palladium in real samples using 2-mercaptobenzimidazole ligand by liquid phase microextraction156**
Narges Hemmatian, Amir Hossein Mohsen Sarrafi
- Synthesis, characterization and study of Pt/A type-HMS micro/mesoporous catalysts in the normal heptane reforming process157**
Nastaran Parsafard