



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی-پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

- ۱ **هواژل‌ها، مواد نانوساختار سه‌بعدی: روش‌های سنتز، مشخصه‌یابی و کاربردها**
مرتضی نامور، مصطفی مهین‌روستا و علی الهوردی
- ۲۷ **سنتز نانوساختارهای هیدروکسید لایه‌ای دوگانه برای جذب رنگ بلور ویولت از محلول‌های آبی**
احمد رئیسی وانانی، سعید اسدپور، نرگس سرمست و معصومه کوراوند
- ۳۷ **بررسی اثر دما در ساخت غشاء مرکب با رشد نانوذره‌های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ به روش نهشت بخار شیمیایی**
حسین حسن نیا کلسفید، امید علیزاده و فاطمه درستی
- ۴۷ **بررسی تخریب زیستی لاستیک SMR پخت شده با هدف کاهش پسماندهای زیست محیطی: نقش سامانه پخت، پرکننده و روغن**
سمیه محمدیان گراز
- ۵۸ **نانوساختارهای تهیه شده از کانی طبیعی ایلمنیت برای تخریب سریع آلاینده دارویی فورازولیدون با فرایند فتون ناهمگن**
حمیده حقیقت، مهرانگیز فتحی نیا و سیاوش فتحی نیا
- ۷۵ **حسگر بخار اتانول دما پایین بر پایه نانوچندسازه H-CeO₂/Fe: کارایی فراحساس، انتخابی و قابل تکرار**
الناز یوسفیان، سوسن صمدی، خدیجه کلاته، محمد یوسفی و علی پارسا
- ۸۷ **بهبود کارایی سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه N719 با به کارگیری بسپارهای رسانای پلی پیرول/پلی آنیلین به عنوان الکتروود مقابل**
مهسا مهدوی نیا، غلامرضا کیانی و ایوب کریم زاد قویدل
- ۹۹ **تعیین شرایط تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی اتان و هیدرات گازی پروپان با روش سریع و مستقیم**
اکبر ایران‌دوخت و حسین بریجانیان
- ۱۰۹ **بررسی حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) از محلول‌های آبی در حضور نانورس اصلاح شده در سامانه شویش پیوسته با به کارگیری روش سطح پاسخ (RSM)**
آرمین گروهیان، علی نیازی و الهه کنوز
- ۱۲۵ **بررسی همبستگی بین مقدار پالمیتیک اسید متیل استر به دست آمده از ترانس استری شدن لیپیدهای استخراجی از کائوچوی طبیعی و ویژگی پخت آمیزه‌های لاستیکی با سوانگاری گازی- طیف سنجی جرمی**
فرشته ایلداری، مرصده ملک زاده، ماندانا مریم صابر تهرانی و فرشته مطیعی
- ۱۳۵ **بررسی تأثیر کاتالیست زئولیتی در فرایند هم تف کافت پلی‌اتیلن سبک و چوب صنوبر**
سپیده به‌نام و مرتضی قلی‌زاده



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی - پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

صاحب امتیاز:
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

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

مدیر مسئول: دکتر حمیدرضا آقابزرگ

سرمدبیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابزرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محجوب

مسئول دبیرخانه:

دکتر معصومه عالم

طراح و صفحه آرا: محمد ساکی انتظامی

نشانی:

تهران، بزرگراه شهید بابایی (غرب به شرق)، خروجی حکیمیه، خیابان شهید صدوقی، بلوار شهید عباسپور، دانشکده‌ی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دبیرخانه‌ی نشریه‌ی پژوهش‌های کاربردی در شیمی

تلفن - دورنگار: +۹۸۴۸-۷۷۰-۲۱

پست الکترونیک: jacr@iau-tnb.ac.ir

وب گاه: www.jacr.ir

JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (علمی - پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

خلاصه مقاله‌های این نشریه در پایگاه‌های زیر نمایه می‌شود:

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

مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

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

- ۱ هواژل‌ها، مواد نانوساختار سه‌بعدی: روش‌های سنتز، مشخصه‌یابی و کاربردها
مرتضی نامور، مصطفی مهین‌روستا و علی الهوردی
- ۲۷ سنتز نانوساختارهای هیدروکسید لایه‌ای دوگانه برای جذب رنگ بلور ویولت از محلول‌های آبی
احمد رئیسی وانانی، سعید اسدیپور، نرگس سرمست و معصومه کوراوند
- ۳۷ بررسی اثر دما در ساخت غشاء مرکب با رشد نانوذره‌های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ به روش نهشت بخار شیمیایی
حسین حسن‌نیا گلسفید، امید علیزاده و فاطمه درستی
- ۴۷ بررسی تخریب زیستی لاستیک SMR پخت‌شده با هدف کاهش پسماندهای زیست‌محیطی: نقش سامانه پخت، پرکننده و روغن
سمیه محمدیان گراز
- ۵۸ نانوساختارهای تهیه‌شده از کانی طبیعی ایلمنیت برای تخریب سریع آلاینده دارویی فورازولیدون با فرایند فنتون
حمیده حقیقت، مهرانگیز فتحی‌نیا و سیاوش فتحی‌نیا
- ۷۵ حسگر بخار اتانول دما پایین بر پایه نانوچندسازه H-CeO₂/Fe: کارایی فراحساس، انتخابی و قابل تکرار
الناز یوسفیان، سوسن صمدی، خدیجه کلاته، محمد یوسفی و علی پارسا
- ۸۷ بهبود کارایی سلول خورشیدی حساس‌شده با رنگدانه N719 با به‌کارگیری بسپارهای رسانای پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین
به‌عنوان الکتروود مقابل
مهسا مهدوی‌نیا، غلامرضا کیانی و ایوب کریم‌زاد قویدل
- ۹۹ تعیین شرایط تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی اتان و هیدرات گازی پروپان با روش سریع و مستقیم
اکبر ایران‌دوخت و حسین بریجانیان

بررسی حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) از محلول‌های آبی در حضور نانورس اصلاح‌شده در سامانه شویش پیوسته با به‌کارگیری روش سطح‌پاسخ (RSM)
آرمین گروئیان، علی نیازی و الهه کنوز
۱۰۹

بررسی همبستگی بین مقدار پالمیتیک اسید متیل استر به‌دست آمده از ترانس استری شدن لیپیدهای استخراجی از کائوچوی طبیعی و ویژگی پخت آمیزه‌های لاستیکی با سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی
فرشته ایلداری، مرسده ملک زاده، ماندانا مریم صابر تهرانی و فرشته مطیعی
۱۲۵

بررسی تأثیر کاتالیست زئولیتی در فرایند هم‌تف‌کافت پلی‌اتیلن سبک و چوب صنوبر
سپیده به‌نام و مرتضی قلی‌زاده
۱۳۵

هواژل‌ها، مواد نانوساختار سه‌بعدی: روش‌های سنتز، مشخصه‌یابی و کاربردها

مرتضی نامور^۱، مصطفی مهین‌روستا^۲ و علی اله‌وردی^{۳*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقات صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۲. دکتری مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقات صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۳. استاد مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقات صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۱ بازنگری: تیر ۱۴۰۱ پذیرش: شهریور ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1955029.2024



20.1001.1.17359937.1401.16.3.1.7

چکیده

هواژل‌ها به دلیل ویژگی شگفت‌انگیز و کاربردهای بالقوه‌شان در حوزه‌های بسیار متنوع فناوری، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. هواژل‌ها شبکه‌های متخلخل سه‌بعدی یا موادی با ساختار متخلخل هستند که از ژل‌های مرطوب به دست می‌آیند، جایی که حلال‌ها با هوا جایگزین شده‌اند. خشک کردن ژل یک مرحله حیاتی در تهیه هواژل است. تاکنون روش‌های زیادی برای خشک کردن هواژل به کار برده شده است که متداول‌ترین، امن‌ترین و ارزان‌ترین روش، روش خشک کردن در فشار محیط است. به دلیل هزینه بالا در سنتز هواژل‌های یکپارچه، در سال‌های اخیر تهیه هواژل‌های متخلخل با روش‌های نوین خشک کردن در مقیاس بالا مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این مقاله، به معرفی هواژل، انواع آن، تاریخچه، ویژگی‌ها، طبقه‌بندی، سنتز و کاربردهای این ماده ارزشمند پرداخته شده است. از هواژل‌ها در کاربردهای فنی جدیدی به‌عنوان عایق گرمایی کارآمد، کاتالیست، ذخیره‌ساز انرژی، جاذب تصفیه آب و جاذب صدا استفاده می‌شود. همچنین، هواژل‌ها در زیست‌پزشکی و حسگرها نیز به کار می‌روند. بحث در مورد چالش‌ها، محدودیت‌ها و نیاز مبرم به توسعه فناوری‌های جدید برای تولید هواژل ارایه شده است.

واژه‌های کلیدی: هواژل، سنتز، خشک کردن، مشخصه‌یابی، کاربردها

مقدمه

اکسیدهای غیرسیلیکایی، هواژل ریزورسینول فرمالدهید^۱ و چندسازه‌های هواژل، هواژل نانولوله کربنی، هواژل گرافن، هواژل کاربید^۲ و انواع دیگر از هواژل‌ها که پیوسته به جامعه هواژل افزوده می‌شود، ادامه یافت [۶ تا ۸].

برای کاهش هزینه‌های سنتز هواژل استفاده از منابع ارزان قیمت مانند سرباره می‌تواند انتخاب مناسب و اقتصادی برای جایگزین پیش‌سازهای گران قیمت آزمایشگاهی باشد. بنابراین، در سال‌های اخیر استفاده از پسماندهای صنعتی به‌عنوان پیش‌ساز ارزان قیمت و سازگار با محیط‌زیست اهمیت ویژه‌ای پیدا کرده است [۹ تا ۱۳].

این مقاله به معرفی ویژگی‌ها، گروه‌بندی، تاریخچه، آماده‌سازی، ویژگی‌ها و کاربردهای هواژل به‌عنوان یک حالت ماده می‌پردازد.

ویژگی‌ها، گروه‌بندی و تاریخچه

ویژگی‌های پایه‌ای

هیچ تعریف واحدی از هواژل وجود ندارد. در واقع، این اصطلاح هنوز در حال توسعه است. با این حال، یک ویژگی مهم که به‌طور تقریبی در تمام هواژل‌ها گزارش شده، این است که ژل مرطوب از راه فرایند سل-ژل گرفته شده است؛ بنابراین، بدون مراجعه به ژل نمی‌توان هواژل را تعریف کرد. هواژل توسط آیوپاک^۴ به‌عنوان ژل متشکل از یک جامد ریزمتخلخل^۵ که فاز پراکنده در آن گاز است تعریف شده است [۱۴]. در کتاب راهنمای هواژل، پیر^۶ ایده اولیه کیستلر^۷ را به کار می‌برد تا آن را به‌عنوان ژل‌هایی که در آن مایع با هوا جایگزین شده است، با انقباض بسیار کم شبکه جامد،

به‌طور کلی برای حالت‌های متداول ماده (جامد، مایع و گاز)، چگالی مایع و جامد به تقریب یکسان است، ولی چگالی مایع و گاز بسیار متفاوت است. افزون‌بر آن، آنتالپی سامانه حالت مایع و گاز نیز بسیار متفاوت است. به‌طور کل، شکاف بزرگی بین حالت مایع و گاز وجود دارد. این شکاف نه تنها در حالت نظری وجود دارد، بلکه بر انسان نیز تأثیرگذار است. هواژل می‌تواند تا حد زیادی شکاف موجود بین حالت مایع و گاز را پر کند. هواژل ماده‌ای است با شبکه‌های باز سه‌بعدی که با نانوذره‌های منسجم یا مولکول‌های بسیار به هم پیوند شده‌اند [۱ و ۲]. با توجه به پیشرفت‌های اخیر در حوزه هواژل، هواژل‌ها نه تنها به‌عنوان یک ماده کاربردی ویژه بلکه به‌عنوان یک حالت جدید از ماده تشخیص داده شده است [۳]. به عبارت دیگر، هواژل‌ها تفاوت‌های کیفی زیادی در ویژگی توده‌ای در مقایسه با سایر حالت‌های ماده نشان می‌دهند؛ مانند حالت جامد، هواژل حجم و شکل ثابتی را حفظ می‌کند. با این حال، چگالی هواژل می‌تواند از 1000 kg/m^3 (چگالی جامد) تا حدود 1 kg/m^3 (کمتر از چگالی هوا) باشد که موجب تغییرهای چشم‌گیری در ویژگی می‌شود. نه تنها به دلیل تخلخل بالا مانند سایر فوم‌ها^۱، بلکه به دلیل ماهیت ساختاری دوگانه میکروسکوپی (ساختار نانویی) و ماکروسکوپی (حالت تراکم ماده)، هواژل‌ها دارای ویژگی‌های بی‌همتا متنوعی مانند، رسانندگی گرمایی بسیار کم، سرعت صوتی بسیار پایین، ثابت دی‌الکتریک بسیار پایین، ضریب انکسار پایین، سطح ویژه بسیار بالا و گستره قابل تنظیم بسیار وسیع چگالی است [۲، ۴ و ۵]. به عبارت دیگر، ماده حالت هواژل مانند سایر حالت‌ها شامل ترکیب‌های متنوعی است. در مدت ۷۰ سال پس از اختراع هواژل (۱۹۳۲)، پژوهش‌های هواژل بر ترکیب‌هایی مانند سیلیکا، انواع متفاوتی از

1. Foam

2. Resorcinol formaldehyde

3. Carbide

4. IUPAC

5. Microporous

6. Pierre

7. Kistler

گروه‌بندی

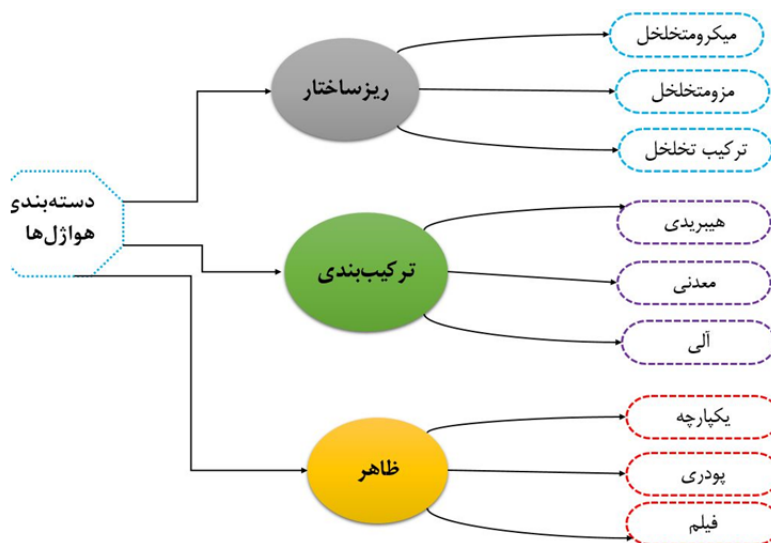
همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، روش‌های متفاوتی برای گروه‌بندی هواژل‌ها استفاده می‌شود. با در نظر گرفتن ظاهر آن، هواژل را می‌توان به یکپارچه، پودری و فیلم گروه‌بندی کرد. با در نظر گرفتن روش آماده‌سازی، هواژل می‌تواند از چهار نوع هواژل، زئروژل، کریوژل و سایر مواد مرتبط با هواژل ساخته شود. درحالی‌که با توجه به ریزساختار متفاوت، هواژل را می‌توان به ریزمتخلخل (کوچک‌تر از ۲ نانومتر)، مزومتخلخل (۲ تا ۵۰ نانومتر) و هواژل ترکیب ریزمتخلخل و مزومتخلخل گروه‌بندی کرد. از دید ترکیب‌بندی، هواژل‌ها را می‌توان به دو گروه هواژل‌های تک جزئی و چندسازه‌های هواژل تقسیم‌بندی کرد. هواژل‌های تک جزئی متشکل از هواژل اکسیدی (سیلیکایی و غیرسیلیکایی)، هواژل آلی (بر پایه رزین و سلولز)، هواژل‌های کربنی (پلاستیک کربن‌دار، گرافن) و انواع دیگر از هواژل‌ها است. چندسازه‌های هواژل شامل هواژل چندترکیبی و چندسازه نانو/ میکرو هواژل است [۱۶ تا ۱۹].

تعریف کند [۱۵]. این مفهوم ساده و مناسب به‌طور گسترده قابل استفاده است.

یک ماده حالت هواژل باید دو ویژگی زیر را داشته باشد:
 ۱. مشخصه ساختار: ساختار ژل‌گونه، به‌طور معمول با ساختمان و منافذ منسجم در مقیاس نانو، قادر به تشکیل ساختار یکپارچه ماکروسکوپی، شبکه به‌صورت پیوندهای به هم وصل‌شده تصادفی و به‌طور معمول از مواد غیربلوری تشکیل شده است.

۲. ویژگی خاص: توده‌ای بی‌همتا متفاوت از ماده جامد، ماده گاز یا فوم معمولی، مانند رسانندگی گرمایی بسیار پایین، ضریب شکست بسیار کم، ثابت دی‌الکتریک بسیار پایین، سرعت صوت بسیار پایین، سطح ویژه بسیار بالا و گستره قابل تنظیم چگالی بسیار گسترده (به‌ویژه برای هواژل سیلیکا)، چگالی نسبی بسیار پایین و تخلخل بسیار بالا.

ساختار هواژل را می‌توان با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، تحلیل گر اندازه منافذ، پراش پرتو ایکس با زاویه کوچک و ... مشخص کرد.



شکل ۱ گروه‌بندی کلی هواژل‌ها (بازطراحی شده از مرجع [۲۰])

کاربردهای صنعتی بالقوه هواژل‌ها برای مثال، کاتالیست و مواد عایق را درک کرد.

پس از کیستلر، ترکیب شیمیایی مواد که به صورت هواژل ساخته می‌شدند به تدریج متنوع شد. طیف وسیعی از اکسیدهای ساده یا دوتایی توسط تیچنر^۳ و همکارانش بررسی شد [۲۳]. هواژل‌های بورات در آزمایشگاه ملی ساندا تهیه شدند [۲۴]. در ابتدا پیش‌ساز شیمیایی شامل کاتیون‌های M که از آن ژل اکسید ساخته می‌شد، به‌طور پایه‌ای نمک‌های فلزی بودند. سدیم سیلیکات که در ابتدا توسط کیستلر استفاده شده بود، ارزان قیمت بود. از این‌رو، یک فرایند صنعتی مبتنی بر این پیش‌ساز برای مدتی توسط شرکت BASF توسعه یافت [۲۵]. قابل ذکر است که نمک‌های فلزی ساده نیز زمانی که پیش‌سازهای پیشرفته‌تر به راحتی در دسترس نبودند، بسیار مورد علاقه بودند. در سال‌های اخیر، استفاده از نمک‌های فلزی به‌عنوان پیش‌سازهای سل-ژل، در حالتی که سنتز در یک حلال آلی انجام می‌شود و به آن یک رابنده پروتون مانند یک اپوکسید افزوده می‌شود، مورد توجه قرار گرفته است [۲۶]. هواژل‌های خوبی از این راه با کاتیون‌های کروم، آهن، آلومینیم و سایر کاتیون‌ها به دست آمده‌اند.

پری^۴ نخستین کسی بود که تترائیل‌اورتوسیلیکات (TEOS) را به‌عنوان پیش‌ساز هواژل سیلیکا معرفی کرد [۲۷]. کارهای گسترده‌تری در این راستا توسط گروه تیچنر بر سیلیکا و همچنین، طیف وسیع‌تری از ترکیب‌های یادشده پیشین انجام شد [۲۸]. در میان برجسته‌ترین نتیجه‌ها، وگنیر^۵ تغییر ساختار را در طول استخراج ابربحرانی با دمای بالا در الکل مطالعه کرد [۲۹]. یک مدل رشد سینتیک که کنترل بافت هواژل‌های سیلیکا را آسان‌تر می‌کند نیز در

اصطلاح هواژل برای نخستین بار توسط کیستلر در سال ۱۹۳۲ معرفی شد تا ژل‌هایی که در آن‌ها مایع با گاز جایگزین می‌شود، بدون فروپاشی شبکه جامد ژل معرفی شود [۲۱]. درحالی‌که ژل‌های مرطوب پیش‌از آن، با تبخیر خشک می‌شدند، کیستلر یک روش جدید ابربحرانی را اعمال کرد که برپایه آن مایعی که ژل‌ها را آغشته می‌کرد پس از تبدیل شدن به مایع ابربحرانی تخلیه می‌شد. در عمل خشک کردن ابربحرانی شامل گرمادهی ژل در دم‌فشار بود. گرمادهی تا زمانی که فشار و دما از دمای بحرانی و فشار بحرانی مایع محبوس در منافذ ژل بیشتر شد، ادامه داشت. درنهایت سیال ابربحرانی را می‌توان به شکل گاز تخلیه کرد که در پایان اسکلت جامد خشک ماده مرطوب اولیه به دست آید و همچنین، نمونه‌های خشک‌شده به دست آمده بافت متخلخل بسیار باز، مشابه بافت در مرحله مرطوب، داشتند.

با در نظر گرفتن پیشرفت‌های اخیر در سنتز هواژل‌ها، واقعی‌تر است که این مواد را با استناد به تعریف اولیه کیستلر، به‌سادگی به‌عنوان ژل‌هایی که در آن مایع با هوا، با انقباض بسیار کم شبکه جامد جایگزین شده‌اند، تعریف کنیم. این تعریف تفاوت اصلی بین هواژل‌ها و زیروژل‌ها را روشن می‌کند. اصطلاح زئروژل توسط آیوپاک به‌عنوان یک شبکه باز که با حذف تمام عوامل متورم‌کننده از ژل تشکیل می‌شود، تعریف می‌شود [۲۲].

کیستلر در نوآوری خود مجموعه‌ای از هواژل‌ها با ماهیت بسیار متفاوت را سنتز کرد. افزون بر هواژل‌های سیلیکا که می‌توان آن‌ها را بدون هیچ‌گونه آسیب به ساختار سنتز کرد، او موفق به ساخت هواژل‌های آلومینیا شد که از نظر مکانیکی بسیار ضعیف بودند. او همچنین، هواژل‌های دیگری از تنگستن، آهن یا قلع اکسید و نیکل تارترات^۲ را سنتز کرد. افزون‌براین، سیالاتی که در آن‌ها خشک کردن ابربحرانی انجام شد نیز بسیار متنوع بود که درنهایت کیستلر به سرعت

1. Xerogel

2. Nickel tartrate

3. Teichner

4. Peri

5. Woignier

داخل حفره‌های هواژل و سنتز چندسازه‌ها، با حفظ ساختار اولیه هواژل، می‌توان کاربردهای آن را گسترش داد.

سنتز

طراحی کاربردی هواژل برپایه ویژگی آن است که به ریزساختار متکی است. بنابراین، واپایش ریزساختار در طول سنتز بسیار مهم است. به‌طورمعمول، فرایند سنتز هواژل شامل سه مرحله کلیدی است که در شکل ۲ نشان داده شده است.

۱. تغییر حالت محلول سل: ذره‌های نانوسل در محلول پیش‌ساز به‌طور خودبه‌خود تشکیل می‌شوند یا با کاتالیست‌ها از راه واکنش‌های آب‌کافت و تراکم تسریع می‌شوند.

۲. تبدیل سل به ژل (ژل‌سازی): ذره‌های سل به‌صورت عرضی و سلسله‌مراتبی به یک ژل مرطوب با شبکه منسجم تشکیل می‌شوند.

۳. تبدیل ژل به هواژل (خشک‌کردن): حلال داخل ژل مرطوب با هوا بدون آسیب جدی به ریزساختار جایگزین می‌شود.

هر سه مرحله می‌تواند ریزساختار هواژل را تعیین کند و بر ویژگی کاربردهای آن تأثیر بگذارد.

روش‌های خشک‌کردن متنوع هستند که شامل خشک‌کردن سیال ابربحرانی در دمای بالا، خشک‌کردن سیال ابربحرانی در دمای پایین، خشک‌کردن طبیعی، خشک‌کردن با روش تبادل حلال در فشار محیط، خشک‌کردن با اصلاح سطحی در فشار محیط، خشک‌کردن انجمادی و غیره است [۳۴، ۳۵].

آزمایشگاه‌های ملی ساندا^۱ توسعه داده شد و یک فرایند کاتالیز اسید-باز دو مرحله‌ای اجازه طراحی هواژل سیلیکا یکپارچه با چگالی بسیار پایین را داد [۳۰]. پس از آن، تیلوتسون^۲ و هرویش^۳ این فرایند دو مرحله‌ای را با جایگزینی الکل با یک حلال بی‌پروتون^۴ (حلال بدون آزادسازی پروتون) با تقطیر اصلاح کردند تا از واکنش‌های آب‌کافت جلوگیری کنند [۳۱].

با توجه به شکننده بودن هواژل‌ها، ویژگی مکانیکی آن‌ها توسط لمی^۵ و همکارانش [۳۲] در کالیفرنیا بررسی و یک رابطه مقیاس‌بندی بین مدول الاستیک و چگالی وابسته به شیمی سنتز برقرار شد. یک پیامد جالب این مطالعه این بود که هواژل‌های با چگالی کم می‌توانستند به‌راحتی فشرده شوند و برای طراحی قطعاتی که قادر به جذب انرژی درگیر در فشرده‌سازی ضربه هستند، استفاده شوند. جذب تدریجی انرژی شوک توسط هواژل سیلیکا یکپارچه توسط آزمایشگاه پیشرفته جت برای جمع‌آوری غبار ستاره دنباله‌دار در فضا استفاده شد [۳۳].

اهمیت هواژل‌ها

هواژل‌ها به دلیل ویژگی‌های بی‌همتا، هم در علم و هم در فناوری توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. همان‌طور که در مقدمه هم گفته شد هواژل‌ها موادی هستند که با جایگزین کردن مایع درون یک ژل، با هوا بدون افت حجمی به‌دست می‌آیند. این مواد به دلیل داشتن تخلخل و سطح ویژه بالا و حفره‌های باز کاربردهای متفاوتی را در زمینه‌های گوناگون چون عایق صوتی و گرمایی، کاتالیست‌ها، جاذب‌ها و ... دارند. افزون بر کاربردهایی که از هواژل‌های خالص به‌دست می‌آیند، با قراردادن فلزها، اکسید فلزها و آلیاژها

1. The Sandia National Laboratories

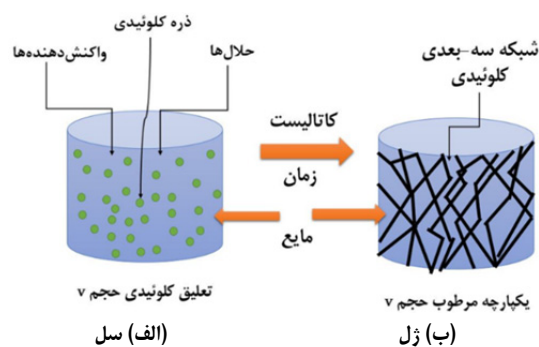
2. Tillotson

3. Hrubesh

4. Aprotic

5. LeMay

درحالی که در حلال هستند به یکدیگر متصل می‌شوند تا یک شبکه باز سه‌بعدی بسازند که ژل نامیده می‌شود (شکل ۳-ب)). تبدیل سل به ژل فرایند ژل شدن را تشکیل می‌دهد و ژل‌های به‌دست آمده ژل کلونیدی نامیده می‌شوند.

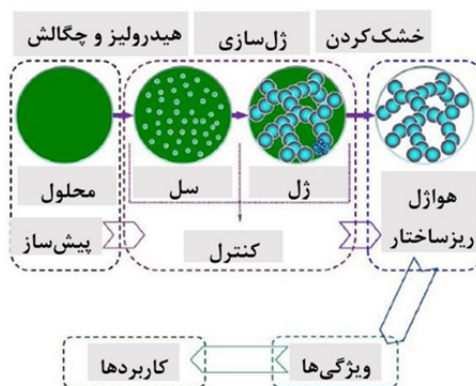


شکل ۳ فرایند سل-ژل:
سل (الف) و ژل (ب) [۴] (با کسب اجازه از ACS)

ژل‌های معدنی

نخستین ژل‌های معدنی که به‌طور تصادفی توسط شیمیدان‌ها سنتز شدند، ژل‌های سیلیکا بود که توسط ایلمن^۱ در سال ۱۸۴۶ میلادی ساخته شد [۳۹]. ولی ژل‌های طبیعی با ماهیت آلی در جهان متداول است. برای مثال، زجاجیه چشم یک ژل طبیعی است. به‌طور کلی ژل‌ها موادی هستند که در مرز بین شیمی آلی، معدنی و زیست‌شناسی قرار دارند. هواژل‌ها به‌طور قطع در بین این مواد جدید، شگفت‌انگیزترین هستند زیرا می‌توانند در حالت خشک نوع بسیار باز شبکه‌ای را که در حالت مرطوب داشتند، حفظ کنند.

نخستین پیش‌سازهای مورد استفاده در فرایند سل-ژل نمک‌های فلزی MX_n بودند که در آن فلز M با n آنیون X پیوند دارند. در حلال‌های آبی، این پیش‌سازها به‌صورت گونه‌های یونی وجود دارند که در آن اتم‌های فلز به‌صورت کاتیون حل شده $M[H_2O]_N^{z+}$ هستند. واکنش‌های تشکیل



شکل ۲ طرح پژوهش‌های پایه برای هواژل‌ها [۳۶]

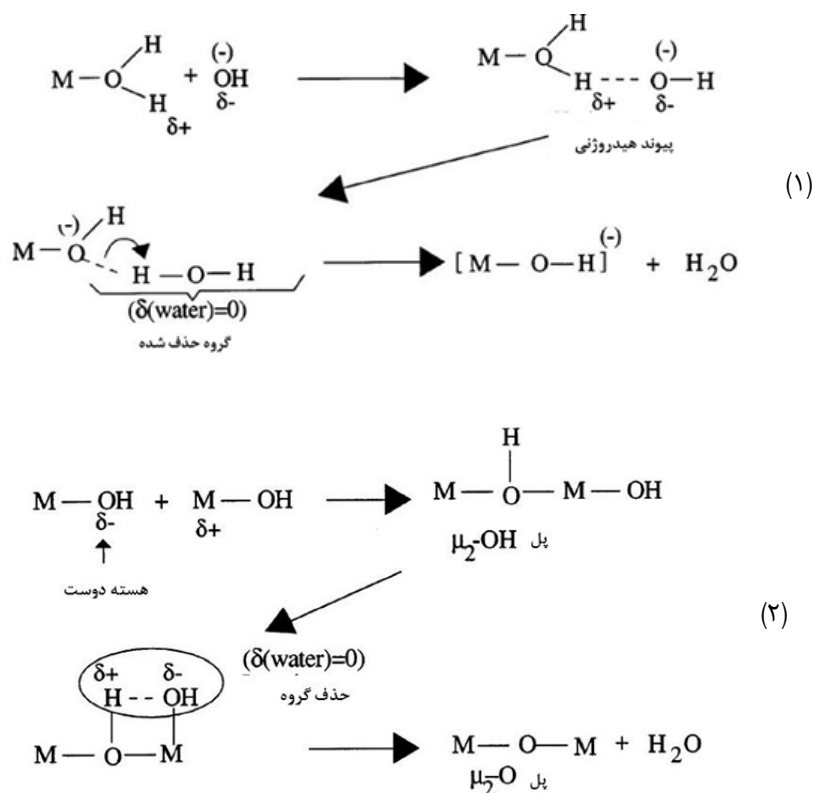
فرایند سل-ژل

فرایند سل-ژل نوعی روش سنتز مواد جامد را مشخص می‌کند که در یک مایع و در دمای پایین (به‌طور معمول کمتر از $100^\circ C$) انجام می‌شود. جامد در یک فرایند بسیارش که شامل ایجاد پل‌های M-OH-M یا M-O-M بین اتم‌های فلزی M از مولکول‌های پیش‌ساز است، تشکیل می‌شود. چنین تبدیل‌هایی معادل فرایند بسیارشی است که در شیمی آلی به‌خوبی شناخته شده است و شامل ایجاد پیوندهای مستقیم بین اتم‌های کربن و پیش‌سازهای آلی است. درواقع، تقسیم متداول بین شیمی معدنی و آلی به‌گونه‌ای بوده است که در مدت طولانی، این دو زمینه علم سل-ژل توسط گروهی به‌طور کامل متفاوت از شیمیدانان مورد توجه قرار گرفتند، بدون اینکه هیچ ارتباطی بین آن‌ها وجود داشته باشد. در مورد ژل‌های معدنی، یعنی به‌طور عمده اکسیدها، ذره‌های کلونیدی جامد مستقل (نانوذره‌ها با اندازه زیر یک میکرومتر) بیشتر در نخستین مرحله فرایند تشکیل می‌شوند [۳۷ و ۳۸]. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، هر ذره کلونیدی ساختار داخلی کم‌وبیش متراکم دارد. به‌طور معمول نگهداری چنین ذراتی در حالت پراکنده در حلال آسان است، در این صورت یک تعلیق کلونیدی به نام سل نیز به دست می‌آید. در مرحله دوم، این ذرات کلونیدی

1. Ebelmen

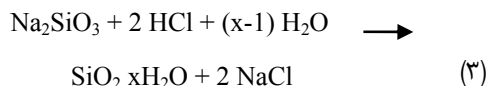
یک OH^- جایگزین مستقیم کرد. سازوکار تبادل پروتون از راه پیوندهای هیدروژنی که توسط لیواگ و همکارانش [۴۱] پیشنهاد شده (سازوکار ۱)، مشابه آن چیزی است که در یونش خود آب رخ می‌دهد. در مرحله بعد، واکنش‌های چگالش می‌تواند منجر به تشکیل پل‌های M-OH-M یا M-O-M شود (سازوکار ۲) [۴۱].

ذره‌های سل و ژل شامل واکنش‌های آب‌کافت است که با جایگزینی گروه‌های H_2O با OH با از دست‌دادن پروتون‌ها و واکنش‌های چگالش منجر به ساخت پل‌های M-OH-M یا پل‌های M-O-M با حذف مولکول‌های آب می‌شود. چندین سازوکار هم‌زمان برای این واکنش‌ها پیشنهاد شده است [۴۰]. برای مثال، یک لیگاند H_2O را می‌توان ابتدا با

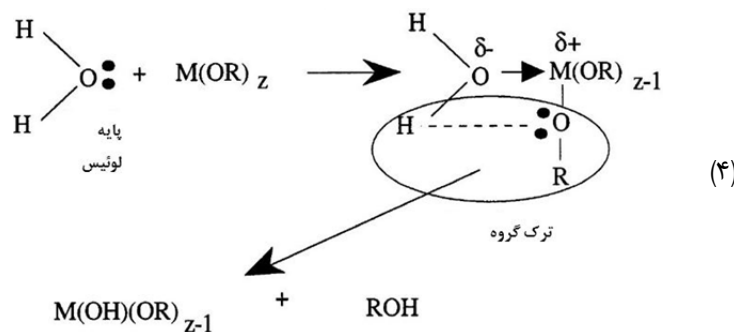


شدید^۱ از بین برود. این روش سنتز برای نخستین بار توسط کیستلر برای تولید هواژل‌ها به کار گرفته شد [۲۱].

برای ژل سیلیکا، پیش‌ساز مهمی به نام سدیم متاسیلیکات (Na_2SiO_3) وجود دارد که به آن آب‌شیشه نیز گفته می‌شود و با اسیدی مانند HCl می‌تواند مشابه واکنش ۳، واکنش دهد. همان‌طور که در این واکنش مشاهده می‌شود، نمکی در واکنش تولید می‌شود باید با تراکافت



بیشتر به صورت محلول در الکل اصلی خود در دسترس هستند. تبدیل آن‌ها در یک حلال آلی انجام می‌شود و آب به یک واکنش‌دهنده تبدیل می‌شود که به نسبت کنترل شده افزوده می‌شود. واکنش‌های آب‌کافت برپایه سازوکار ۴ منجر به جایگزینی لیگاندهای OR با لیگاندهای OH می‌شوند که به دنبال آن واکنش‌های چگالش، مشابه آنچه برای نمک‌های فلزی اتفاق می‌افتد، انجام می‌شود [۴].



واکنش‌پذیری بالای آلومینیم آلکوکسید و قابلیت ترک‌خوردگی در طول خشک‌شدن می‌شود، دشوار است که به‌طور معمول برای واپایش آب‌کافت و تراکم آلومینیم آلکوکسید، مخلوط حلال‌های پیچیده یا افزودن عوامل چندگانه^۳ ساز نیاز است [۴۶].

هواژل‌های آلی و کربنی

پیش‌سازهای آلی می‌توانند بسپارهای آلی را بر روی پیوندهای کووالانسی قوی (پیوند کربن-کربن) بسازند، حتی بسیار راحت‌تر از پیش‌سازهای سیلیکا. در نتیجه، آن‌ها سنتز یک نوع جدید جالب از هواژل‌های یکپارچه، مانند ذره‌های هواژل با اندازه‌های متفاوت از زیر میکرومتر تا چند صد میکرومتر را که با روش نامیزه^۴ سل-ژل تهیه شده بودند، ممکن ساختند [۴۷].

نسل دوم پیش‌سازها که امروزه به‌طور گسترده استفاده می‌شوند، آلکوکسیدهای $M(OR)_n$ هستند. این مواد شیمیایی از ترکیب یک فلز M با یک گروه آلکوکسید OR که در آن R یک گروه آلکیل را مشخص می‌کند، تشکیل می‌شوند. آن‌ها با وجود پیوندهای کووالانسی قطبی M-O در مولکول‌هایشان مشخص می‌شوند. در عمل، آن‌ها بیشتر به‌صورت مجموعه‌های کم و بیش کوچک بسپارش یافته،

پیش‌سازهای سیلیکون، به‌طور عمده آلکوکسیدهای $Si(OR)_4$ ، یک استثنای مهم را تشکیل می‌دهند و بسیار گسترده‌تر از پیش‌ساز سایر فلزها مطالعه شده‌اند. در این آلکوکسیدها R بیشتر یک گروه آلکیل، CH_3 ، است، به‌طوری‌که پیش‌ساز را تترامتوکسی‌سیلان^۱ یا TMOS می‌نامند، یا اگر R یک گروه اتیل، C_2H_5 ، است در این صورت پیش‌ساز تتراآتوکسی‌سیلان^۲ یا TEOS نامیده می‌شود [۴۲ تا ۴۴].

هواژل اکسید آلومینیم به‌طور عمده با استفاده از دو نوع پیش‌ساز، نمک‌های آلومینیم هیدراته ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) و $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ و آلکوکسیدهای آلومینیم (ایزوپروپوکسید آلومینیم)، سنتز شده‌اند [۴۵]. تهیه هواژل آلومینیا یکپارچه از آلومینیم آلکوکسید به‌طور معمول به دلیل مسیره‌های شیمیایی پیچیده‌ای که منجر به ژل‌شدن،

1. Tetramethoxysilane

2. Tetraethoxysilane

3. Chelate

4. Emulsion

محلول اولیه از ساعت‌ها تا چند روز طول می‌کشد. شرر^۶ و همکارانش [۵۱] تلاش قابل‌توجهی برای توضیح در ادبیات پدیده پیرش به‌صورت نظری انجام دادند. در واقع هدف از پیرش بهبود ویژگی مکانیکی ساختار هواژل‌ها است و در طول پیرش، ذره‌های شبکه تحت عمل‌آوری استوالد^۷ دستخوش تغییرهای بیشتری می‌شوند. از آنجایی که آب‌کافت و چگالش واکنش‌های برگشت‌پذیری هستند، در طول فرایند پیرش، توده در مکان‌های شبکه مطلوب‌تر (از نظر ترمودینامیکی) تجمع می‌یابد که منجر به افزایش میانگین اندازه ذره‌ها و ضخیم‌تر شدن بیشتر پیوندهای شبکه می‌شود. در طول پیرش ساختار جامد تقویت‌شده و در نتیجه انقباض ژل در هنگام خشک‌شدن کاهش می‌یابد. دما، فشار و pH عوامل تأثیرگذاری هستند که می‌توانند سینتیک پیرش را تغییر دهند. بیشتر ویژگی فیزیکی و بافتی مانند اندازه منافذ، تخلخل و مساحت سطح ژل‌های سنتز شده در طول پیرش تغییر می‌کند. در بیشتر پژوهش‌ها، فرایند پیرش را به‌عنوان یک مرحله تقویت‌کننده ساختار شبکه ناشی از واکنش‌های سل-ژل در نظر گرفته‌اند [۱۵ و ۵۲].

خشک‌کردن

یک نمودار گردشی کلی برای یک فرایند کامل سل-ژل در شکل ۴ نشان داده شده است. پس از فرایند ژل‌سازی، ژل مرطوب را می‌توان به‌صورت اختیاری در محلول مادر یا در حلال دیگری پیرش و شست که در نهایت ژل شسته شده را باید خشک کرد. تاکنون تمام بخش‌های ارایه‌شده با هدف بیان توضیحاتی در مورد تهیه ژل مرطوب بوده است. در مرحله بعد، به چگونگی خشک‌کردن ژل‌های مرطوب به‌دست‌آمده از فرایند سل-ژل پرداخته می‌شود. حلال داخل منافذ برای به‌دست‌آوردن هواژل باید حذف شود که چالش اصلی، خشک‌کردن بدون شکست معماری ژل سه‌بعدی است. ژل‌های مرطوب به دلیل ایجاد تنش موینگی در

گسترده‌ترین مواد مطالعه‌شده، هواژل‌های رزورسینول فرمالدهید^۱ و ملامین فرمالدهید^۲ هستند. آن‌ها را می‌توان از راه واکنش‌های چندتراکمی رزورسینول یا ملامین با فرمالدهید در یک محلول آبی کمی بازی، بیشتر با سدیم هیدروکسید یا هیدروژن سدیم کربنات به‌عنوان کاتالیست ژل‌سازی تهیه کرد [۴۸ و ۴۹]. هواژل‌های کربنی از راه کربنی‌کردن^۳ هواژل‌های بسیار تهیه‌شده با مسیر سل-ژل از بسپارش تراکمی^۴ مونومرهای آلی سنتز می‌شوند. آن‌ها به‌عنوان یک نوع از مواد کاربردی جذاب برای عایق دمای بالا در اتمسفرهای غیراکسیدکننده یا خلأ در نظر گرفته می‌شوند [۴۵]. گسترده‌ترین هواژل‌های بسیار مطالعه‌شده آن‌هایی هستند که از محلول‌های آبی رزورسینول و فرمالدئید حاوی یک کاتالیست بازی یا اسیدی ساخته شده‌اند. به‌طور کلی چهار مرحله را می‌توان در سنتز هواژل‌های کربنی در نظر گرفت: (۱) آماده‌سازی مخلوط سل-ژل، (۲) تشکیل ژل، (۳) خشک‌کردن ژل خیس، (۴) کربن‌دهی ژل خشک‌شده و گاهی اوقات فعال‌کردن بیشتر مشتق کربن‌شده [۵۰].

پیرش^۵

یکی از جنبه‌های مهم سنتز هواژل این است که واکنش‌های شیمیایی با تشکیل ژل به پایان نمی‌رسد. این از نظر مفهومی به دو دلیل است. ابتدا، مایع موجود در منافذ حاوی گونه‌های متراکم یا مونومرهایی است که می‌توانند به‌آرامی در شبکه متراکم شوند. دوم، در هواژل‌های سیلیکا، هواژل حاوی Si-OH و Si-OR که واکنش نداده‌اند به دلیل انعطاف ذاتی شبکه می‌توانند به هم نزدیک شوند و تحت واکنش‌های چگالش قرار گیرند. این فرایند پیرش نامیده می‌شود و به‌طور معمول کل فرایند با غوطه‌ور کردن ژل در

1. Resorcinol-formaldehyde

2. Melamine-formaldehyde

3. Carbonizing

4. Polycondensation

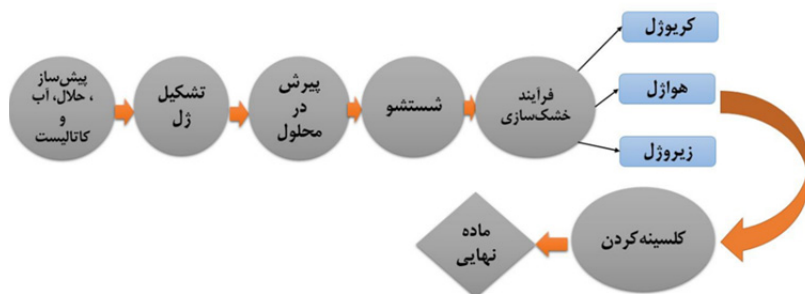
5. Aging

6. Sherer

7. Ostwald ripening

دشوار است.

دیواره‌های منافذ در حین خشک‌شدن که ناشی از کشش سطحی مایع در فصل مشترک جامد-مایع-بخار است، بسیار



شکل ۴ نمودار گردش سل-ژل و خشک‌کردن [۴] (با کسب اجازه از ACS)

که در آن V_p و S_p حجم منافذ و مساحت سطح ویژه هستند [۵۴ و ۵۵].

خشک‌کردن ابربحرانی^۱

یکی از روش‌های متداول خشک‌کردن هوآزل، خشک‌کردن به روش ابربحرانی است. این نوع از خشک‌کردن موجب کاهش تنش سطحی بین بخار و مایع در حین تخلیه منافذ در ژل مرطوب می‌شود و به علت کشش سطحی مایع، یک گرادیان فشار موئینگی در دیواره‌های منافذ ایجاد می‌شود که می‌تواند بیشتر بخش حجم منافذ را فرو بریزد. برای جلوگیری از این رویداد لازم است کشش سطحی مایع از بین برود. یک روش راحت برای انجام این کار تبدیل مایع به یک سیال ابربحرانی با کشش سطحی صفر است. این روش خشک‌کردن بافت متخلخل را با اجتناب از پدیده فروپاشی منافذ به‌طور کامل دست‌نخورده آزاد می‌کند. در عمل خشک‌کردن ابربحرانی شامل گرمادهی ژل مرطوب در یک ظرف در بسته است، به‌گونه‌ای که فشار و دما از دمای بحرانی و فشار بحرانی مایع محبوس در منافذ داخل ژل بیشتر شود. این روش در ابتدا توسط کیستلر و همکارانش بررسی شد [۲۱]. سنتز هوآزل‌های سیلیکا یکپارچه از

از نظر مفهومی، پدیده انقباض نتیجه تراکم گروه‌های آویزان -OH در همسایگی دیواره منافذ است. در طول خشک‌شدن، گروه‌های -OH از سیلانول‌های غیرمتراکم به دلیل انعطاف‌پذیری ذاتی اسکلت هوآزل، به اندازه‌ای نزدیک می‌شوند که متراکم شوند تا پیوندهای سیلوکسان جدید تشکیل شوند. در این حالت اگر واکنش‌های تراکم واپایش نشوند (برای مثال، با یک اصلاح سطحی مناسب)، انقباض شدید یا حتی ترک خوردن پس از خشک‌شدن رخ می‌دهد [۵۳]. روش استاندارد برای خشک‌کردن ژل‌های مرطوب غلبه بر تنش‌های موئینگی با حذف مایع با روش‌های خشک‌کردن ابربحرانی یا استفاده از اصلاح سطحی برای خشک‌کردن در فشار محیط است.

خشک‌کردن با فشار موئینگی واپایش می‌شود. انقباض ژل‌ها در طول خشک‌شدن با فشار موئینگی که در معادله ۵ نشان داده شده است، هدایت می‌شود.

$$P_c = -\gamma_v / (r_p - \delta) \quad (5)$$

که در آن γ_v کشش سطحی مایع نفوذی است، r_p شعاع منافذ است که می‌توان آن را با معادله ۶ نشان داد. δ ضخامت لایه جذب‌شده سطحی است [۵۴].

$$r_p = 2V_p / S_p \quad (6)$$

1. Supercritical drying

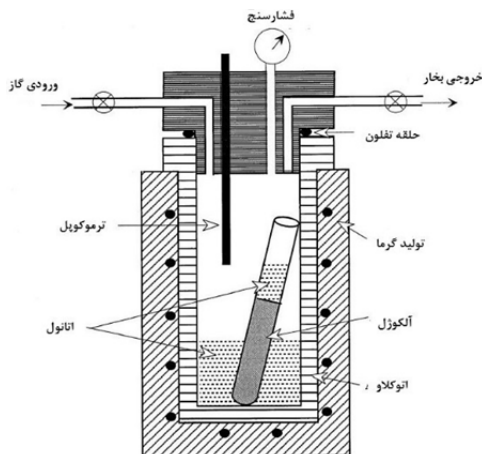
می‌شود. مسیر خشک کردن ابربحرانی در نمودار فاز CO_2 و یک دم فشار برای خشک کردن ابربحرانی با الکل در شکل ۵ ارایه شده است [۵۷ و ۵۸].

جدول ۱ عامل‌های نقطه بحرانی سیال‌های معمولی [۴]

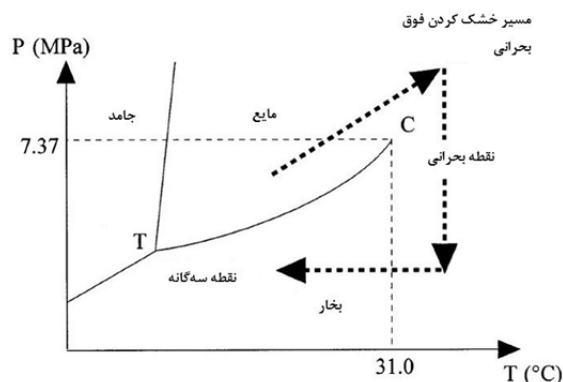
| سیال | فرمول | دمای بحرانی (°C) | فشار بحرانی (MPa) |
|---------------|---------------------------------|------------------|-------------------|
| آب | H_2O | ۳۷۴٫۱ | ۲۲٫۰۴ |
| کربن دی‌اکسید | CO_2 | ۳۱٫۰ | ۷٫۳۷ |
| فریون ۱۱۶* | $(\text{CF}_3)_2$ | ۱۹٫۷ | ۲٫۹۷ |
| استون | $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ | ۲۳۵٫۱ | ۴٫۶۶ |
| نیتروژن اکسید | N_2O | ۳۶٫۴ | ۷٫۲۴ |
| متانول | CH_3OH | ۲۳۹٫۴ | ۸٫۰۹ |
| اتانول | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | ۲۴۳٫۰ | ۶٫۳۰ |

* Freon 116

تترااتوکسی‌سیلان (TEOS) با خشک کردن ابربحرانی در متانول توسط پری [۵۶] به منظور مطالعه شیمی سطح این مواد استفاده شد. شرایط بحرانی بسته به مایعی که ژل مرطوب را آغشته می‌کند بسیار متفاوت است. پارامترهای بحرانی برخی از سیال‌ها در جدول ۱ داده شده است. اگر حلال یک الکل یا استون باشد می‌توان از روش خشک کردن ابربحرانی در دمای بالا که به عنوان روش داغ یا دما-بالا شناخته می‌شود، استفاده کرد، ولی در روش خشک کردن دما-بالا، چون فشار و دما بالا است، مشکل اشتعال‌پذیری حلال پیش می‌آید. برای جایگزینی این روش، یک روش خشک کردن سرد معرفی شده است که در آن کربن دی‌اکسید مایع با شرایط ابربحرانی خفیف برای خشک کردن ژل‌های مرطوب به‌ویژه ژل‌هایی که دارای اجزای با تجزیه گرمایی کم هستند (ژل‌های آلی و پلی‌ساکاریدی) استفاده



(ب)



(الف)

شکل ۵ طرحواره‌ای از یک دم فشار برای خشک کردن ابربحرانی با اتانول (الف) و مثالی از مسیر خشک کردن ابربحرانی سرد (ب) [۴] (با کسب اجازه از ACS)

می‌تواند انتخاب مناسبی باشد که امکان کاهش هزینه‌ها و مصرف انرژی را با انجام بسیار ساده و ایمن فراهم می‌کند. باین حال تا زمانی که تنش‌های موینگی در منافذ باقی

خشک کردن در فشار محیط برای غلبه بر مشکلات و نواقص به‌وجود آمده در خشک کردن ابربحرانی، خشک کردن تحت فشار محیط

مقایسه روش‌های خشک‌کردن

مقایسه مستقیم روش‌های خشک‌کردن با استفاده از پیش‌سازهای متفاوت، مدت‌زمان پیرش و همچنین، روش‌های متفاوت استخراج حلال پیچیده است. برای مثال، برای روش‌های استخراج در دمای پایین، پیرش کافی لازم است تا ژل‌های مرطوب دچار مقداری انقباض شوند، به طوری که ژل‌ها بتوانند از ظرف تبادل حلال خارج شوند. در فرایندهای استخراج سریع ابربحرانی، به‌طور معمول مدت‌زمان پیرش کمی وجود دارد. با این‌حال، دمای بالا به کار گرفته‌شده در این فرایندها تأثیر قابل‌توجهی بر سینتیک واکنش‌های تراکمی دارد. محدودیت‌های اصلی روش‌های استخراج ابربحرانی الکل در دمای بالا، دشواری‌های مرتبط با به‌دست آوردن دماهای بالا برای رسیدن به نقطه بحرانی حلال الکی و همچنین، نگرانی‌های ایمنی در کارکرد مخزن تحت فشار در آن شرایط است. در روش خشک‌کردن در دما و فشار بحرانی، روش‌های استخراج در دمای پایین به‌طور گسترده در تولید هواژل‌های کوچک تا بسیار بزرگ به‌کارگرفته شده است. با این‌حال ساخت آن‌ها ممکن است روزها تا هفته‌ها طول بکشد و مراحل متعدد تعویض حلال، فرایند را پیچیده می‌کند و یک نقطه ضعف روش استخراج در دما و فشار بالا این است که هم دمای بالا و هم فشار بالا نیاز دارد. مزیت اصلی روش‌های فشار محیطی این است که به تجهیزات پرفشار گران‌قیمت و بالقوه خطرناک نیاز ندارند. با این‌حال به مراحل متعدد فرایندهای تبادل حلال، نیاز دارند.

تا به امروز پژوهش‌های محدودی در مورد به‌کارگیری روش‌های خشک‌کردن انجمادی انجام شده است. این روش‌ها به تجهیزات ویژه‌ای نیاز دارند تا به دمای پایین موردنیاز برای تصعید حلال برسند و به‌طور عمده به‌جای هواژل یکپارچه، پودرهای هواژل ایجاد می‌کنند.

بماند، ژل دچار انقباض شدید یا فروپاشی منافذ خواهد شد. تنش‌های موئینگی ایجاد شده به کشش سطحی و گران‌روی حلال، سرعت خشک‌شدن و نفوذپذیری ژل مرطوب بستگی دارد. برای اجتناب از این تنش‌ها روش‌های متفاوتی پیشنهاد شده است [۱۵]. برای مثال، یکی از روش‌ها، آب‌گریز کردن ژل‌های مرطوب پس از ژل‌سازی است که می‌توان آن‌ها را با غوطه‌ور کردن در یک حلال آب‌گریز مانند هگزان یا هپتان و در محلول TMCS و به دنبال آن خشک‌کردن در فشار محیط انجام داد [۵۵].

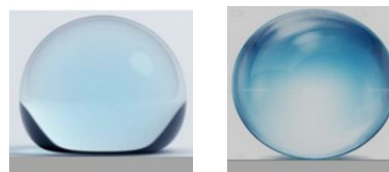
روش دیگر استفاده از هم‌پیش‌ساز^۱ است که در آن عوامل اصلاح سطحی مانند پیش‌ساز MTMS به پیش‌ساز سیلیکا (آب‌شیشه یا TMOS) برای اصلاح شیمی سطح افزوده می‌شود. در نهایت افزودن مواد شیمیایی واپایش‌کننده خشک‌کردن مانند پلی‌اتیلن گلیکول، پلی‌وینیل‌الکل یا ماده-های سطح‌فعال، برای کاهش اثرات منفی خشک‌کردن و امکان واپایش اندازه و حجم منافذ و توزیع اندازه ذره‌های آن‌ها انجام می‌شود. در حال حاضر روش خشک‌کردن در فشار محیط نوید بخش‌ترین روش برای تولید هواژل‌های متفاوت است [۵۹].

خشک‌کردن/انجمادی

یکی دیگر از روش‌های خشک‌کردن که در آن مرز فازی بین فاز گاز و مایع وجود ندارد و در نتیجه فشار موئینگی نقش مهمی را ایفا نمی‌کند، خشک‌کردن انجمادی است. در اینجا حلال باید با ضریب انبساط کم و فشار تصعید بالا مبادله شود. مایع منافذ منجمد و تحت خلأ تصعید می‌شود و ماده‌ای که با این روش به‌دست می‌آید کریوژل نامیده می‌شود. از معایب خشک‌کردن انجمادی می‌توان به این موارد اشاره کرد که دوره پیرش برای تثبیت شبکه باید طولانی شود و در برخی موارد ممکن است شبکه ژل با تبلور حلال در منافذ از بین برود [۶۰].

هواژل‌های آب‌گریز

سطح آب‌گریز، سطحی است که آب را دفع می‌کند، درحالی‌که سطح آب‌دوست آب را جذب می‌کند، ولی طیف وسیعی از رفتار سطحی وجود دارد. بیشتر سطوح نه به‌طور کامل آب‌دوست و نه به‌طور کامل آب‌گریز هستند که یکی از عوامل تعیین آب‌گریزی کلی یک نمونه، مقدار تعامل گروه‌های عاملی بر سطح ماده با آب است. این برهم‌کنش‌های شیمیایی شامل نیروهای بین‌مولکولی (برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی و پیوندهای هیدروژنی) اسید/ باز و انواع دیگر واکنش‌های سطحی مربوط به آب است. آب به‌آسانی سطح آب‌دوست را خیس می‌کند ولی بر سطح آب‌گریز مانند منجوق قرار می‌گیرد (شکل ۶).



ب

الف

شکل ۶ تصویر از قطره آب بر سطح آب‌گریز (الف) و آب‌دوست (ب) (بازطراحی شده از مرجع [۱۵])

بالایی هستند، نقطه تماس احتمالی زیادی با آب موجود در محیط وجود دارد [۱۵].

هواژل‌های سیلیکا تهیه‌شده از TMOS یا TEOS دارای گروه‌های Si-OH و Si-OR هستند که گروه‌های Si-OH هواژل‌ها را آب‌دوست می‌کنند و گروه‌های Si-OH می‌توانند پیوند هیدروژنی قوی با آب تشکیل دهند. مشاهده شده است که وقتی هواژل‌ها بر پایه TMOS در آب قرار می‌گیرند، دچار فروپاشی ساختاری می‌شوند که برای کاربردهای حسگر شیمیایی در نمونه‌های آبی نامناسب هستند. در واقع برخی هواژل‌های سیلیکا آن‌قدر آب‌دوست هستند که در رطوبت‌سنجی به کار می‌روند. ماینر^۱ و همکارانش اشاره کردند که جذب قابل‌توجه آب توسط هواژل‌های سیلیکا در محیط‌های مرطوب منجر به کدر شدن مواد هواژل و حتی تکه‌تکه شدن آن‌ها می‌شود. این پدیده استفاده از مواد هواژل را برای عایق گرمایی پیچیده می‌کند. افزون بر این، Si-OH یک اسید ضعیف است. در نتیجه میانگین بار این گروه‌های سطحی به pH محیطی که ژل در آن ایجاد می‌شود، بستگی دارد [۶۱ و ۶۲]. این ویژگی سیلیکا در کاربردهای سوانگاری^۲ و الکتروفورز^۳ به کار گرفته می‌شود.

وجود تعداد قابل‌توجهی از گروه‌های جانبی غیر قطبی (Si-R) بر سطح هواژل سیلیکا، آن را آب‌گریز می‌کند و مولکول‌های آب تنها تحت نیروهای بین‌مولکولی ضعیف با هیدروکربن‌ها قرار می‌گیرند، ولی به دلیل نیروهای بین‌مولکولی بسیار قوی با سایر مولکول‌های آب، آب بر سطوح هواژل‌های آب‌گریز جمع می‌شود.

یکی از روش‌هایی که برای ارزیابی درجه آب‌گریزی استفاده می‌شود، قراردادن هواژل در یک محیط مرطوب و نظارت بر افزایش جرم هواژل با گذشت زمان است. اگر یک هواژل آب‌دوست باشد، جرم آن به دلیل جذب آب به مقدار

فرایند سل-ژل سیلیکا از راه یک سری واکنش‌های چگالش مولکول‌های منفرد آلکوکسید انجام می‌شود. با این حال، در پایان واکنش بسپارش برخی از زنجیره‌های جانبی آلکوکسید بدون واکنش باقی می‌مانند (Si-OR) و برخی از آن‌ها تا حدی واکنش می‌دهند (Si-OH). اگر پیش سازهای سیلیکا حاوی گروه‌هایی باشند که نتوانند از طریق چگالش (Si-R) واکنش دهند، آن گروه‌ها در بافت هواژل وجود خواهند داشت. هنگامی که این گروه‌ها (Si-R, Si-) OH, Si-OR در سطح هواژل وجود داشته باشند، می‌توانند با آب موجود در محیط تماس بگیرند و از آنجایی که هواژل‌ها در مقایسه با بسیاری از مواد دیگر دارای سطح غیرعادی

1. Miner

2. Chromatography

3. Electrophoresis

ساختار منافذ

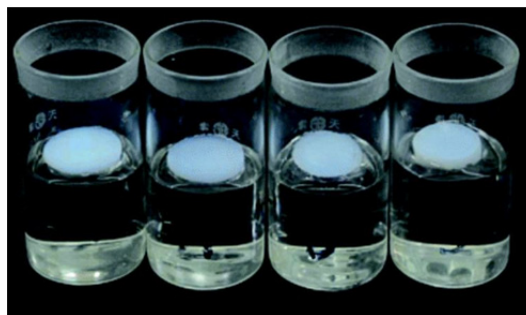
برپایه گروه‌بندی آیوپاک برای مواد متخلخل، منافذ با قطر کمتر از ۲ نانومتر، ریزحفره نامیده می‌شوند. آن‌هایی که قطرهای بین ۲ تا ۵۰ نانومتر دارند، مزوحفره و آن‌هایی که قطر بیشتر از ۵۰ نانومتر دارند، درشت‌حفره نامیده می‌شوند. هواژل‌های سیلیکا هر سه نوع حفره را دارند، ولی بیشینه منافذ مزوحفره هستند و درصد به‌نسبت کمی نیز از ریزحفره‌ها وجود دارند و تخلخل می‌تواند تا ۹۹٪ هم باشد [۶۵]. تعیین روش برای بیان داده‌های تخلخل بسیار اهمیت دارد و پرکاربردترین روش برای تعیین تخلخل هواژل، روش جذب و دفع نیتروژن است. در این روش مقدار گاز جذب‌شده اندازه‌گیری می‌شود. با روش جذب نیتروژن می‌توان شکل‌های متفاوت منافذ را با توجه به شکل هم‌دمای جذب تشخیص داد [۶۶ و ۶۷].

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) روش‌هایی هستند که ممکن است اطلاعاتی در مورد ریزساختار هواژل ارائه دهند، ولی این روش‌ها همچنین، مشکلاتی را به همراه دارند که به‌طور عمده مربوط به آماده‌سازی نمونه است. در طول آزمایش، پودر هواژل ممکن است به‌صورت الکترواستاتیکی بارگیری شود و در نتیجه به‌نوعی تغییر کند [۶۸]. با این حال، این روش‌ها به بررسی مستقیم ساختار هواژل پرداخته تا اندازه ذره‌ها و اندازه منافذ تخمین زده شود. تصاویر معمولی SEM و TEM از یک هواژل نیکل در شکل ۸ نشان داده شده است [۶۹].

چگالی

انقباض حجمی هواژل‌ها از تغییر حجم رخ داده در طی تبدیل هیدروژل به هواژل محاسبه می‌شود. دو اصطلاح متفاوت «چگالی توده‌ای» و «چگالی اسکلتی» برای توصیف چگالی هواژل‌های سیلیکایی به‌کارگرفته می‌شوند. چگالی توده‌ای (ρ_b) به‌عنوان نسبت جرم هواژل به حجم آن تعریف می‌شود. بافت جامد هواژل‌ها از ذره‌های بسیار ریز تشکیل

قابل توجهی افزایش می‌یابد. هنگامی که هوای مرطوب به هواژل نفوذ می‌کند، مولکول‌های آب به‌شدت با گروه‌های Si-OH واکنش نداده، برهم‌کنش می‌کنند. از طرف دیگر جرم یک هواژل آب‌گریز باید با قرار گرفتن در معرض هوای مرطوب بدون تغییر باقی بماند. همان‌طور که در شکل ۷ قابل مشاهده است، این مطالعه‌ها را می‌توان با قراردادن هواژل‌ها در محیطی مرطوب با رطوبت کنترل‌شده (به‌طور معمول رطوبت بیش از ۹۶٪) یا با اجازه دادن به هواژل‌ها برای شناور شدن مستقیم بر روی آب برای مدتی معین انجام داد. مطالعه‌های جذب آب به‌طور معمول در یک دوره یک تا شش ماهه انجام می‌شود. شورت‌فرگر^۱ و همکارانش [۶۳] رفتارهای هواژل آب‌دوست و آب‌گریز را در محیطی با دمای °C ۲۰ و رطوبت ۹۶٪ به مدت ۴۰ روز نظارت کردند که هواژل‌های آب‌دوست در پنج روز اول ۱۰ تا ۶۰٪ افزایش جرم نشان دادند.



شکل ۷ هواژل‌های شناور بر آب [۶۴]

ویژگی هواژل‌ها

توجه گسترده به هواژل‌ها به‌دلیل ویژگی جالب و غیرعادی آن‌ها است. از این رو، در این بخش ویژگی هواژل سیلیکا به‌طور ویژه مورد بحث قرار گرفته است.

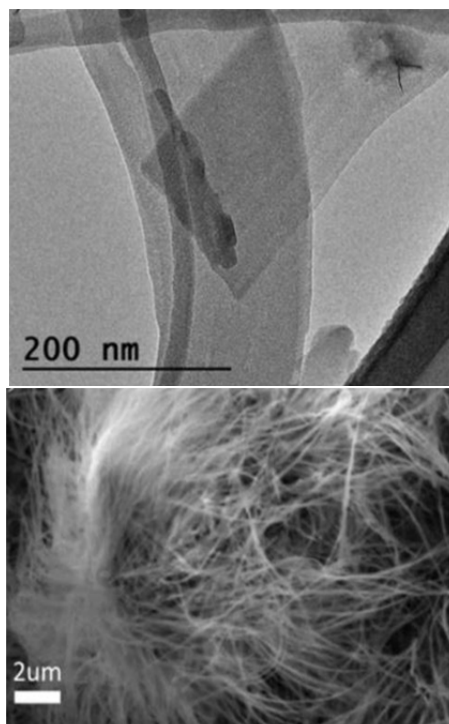
شده است. چگالی اسکلتی این ذره‌ها قرار است بسیار نزدیک به چگالی توده‌ای باشد.

رسانندگی گرمایی

به دلیل تخلخل و اندازه منافذ نانومتری، هواژل‌های سیلیکا مواد بسیار عایق با رسانندگی گرمایی کمتر از هوای ساکن هستند. کیستلر نشان داد که رسانندگی گرمایی یک هواژل در فشار محیط در هوا 0.702 W/mK است [۲۱]. از آنجایی که هواژل‌های سیلیکا کسر بسیار کوچکی از سیلیکا جامد را دارند، رسانندگی کمتری از خود نشان می‌دهند و از این رو، انرژی گرمایی کمتری را منتقل می‌کنند. حالت نهایی انتقال گرمایی از راه هواژل‌های سیلیکا شامل تابش پرتوهای فروسرخ است و عامل مهمی که بر این مسیر انتقال تأثیر می‌گذارد، ضخامت نوری است. در دماهای پایین، مؤلفه تابشی انتقال گرما کم است ولی در دماهای بالاتر انتقال تابشی به یک حالت غالب رسانندگی گرمایی تبدیل می‌شود [۷۱ و ۷۲].

آب‌گیری

هواژل‌های سیلیکا بسته به شرایط در حین سنتز می‌توانند آب‌دوست یا آب‌گریز باشند. گروه‌های قطبی سیلانول Si-OH موجود در ساختار هواژل منبع اصلی آب‌دوستی هستند، چون می‌توانند جذب آب را افزایش دهند. به‌طور کلی، هواژل‌هایی که با آب‌کافت اصلاح‌نشده و چگالش آلکیل‌اورتوسیلیکات‌ها^۱ سنتز می‌شوند و در فشار ابربحرانی در دمای بالا خشک می‌شوند، آب‌گریز هستند و آن‌هایی که با CO_2 خشک می‌شوند آب‌دوست هستند. این تفاوت به دلیل گروه‌های متفاوت سطحی است که در طی فرایند خشک کردن در دما و فشار ابربحرانی تشکیل شده‌اند. خشک کردن ابربحرانی در دمای پایین موجب ایجاد گروه‌های هیدوکسیل (-OH) بر سطح می‌شود که موجب ایجاد هواژل‌های آب‌دوست می‌شود. خشک کردن ابربحرانی در دمای بالا اجازه می‌دهد تا واکنش گروه‌های هیدروکسیل سطحی با حلال برای تشکیل گروه‌های متوکسی X



شکل ۸ تصویرهای TEM (الف) و SEM (ب) از هواژل نیکل [۶۹]

درصد انقباض حجمی، حجم منافذ و تخلخل هواژل‌ها با معادله‌های ۷ تا ۹ تعیین می‌شود [۷۰].

$$V_s \% = (1 - V_a/V_g) \times 100 \quad (7)$$

$$V_p = (1/\rho_b - 1/\rho_s) \quad (8)$$

$$\text{درصد تخلخل} = (1 - \rho_b/\rho_s) \times 100 \quad (9)$$

که در آن‌ها V_a ، V_g و V_p به ترتیب حجم هواژل، حجم آلکوزل و حجم حفره‌ها هستند و ρ_b و ρ_s به ترتیب چگالی اسکلتی و چگالی توده‌ای هواژل سیلیکا است.

هیبریدشدگی^۲ است. برای مثال، هواژل‌های هیبریدی سیلیکا را می‌توان برای اهداف تقویتی با مخلوط کردن یک آلکوکسید سیلیکا با پیش‌سازهای هیبریدی مانند پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) ساخت [۷۵]. برخی از هواژل‌های سیلیکا انعطاف‌پذیر با ویژگی ابرآب‌گریز نیز از متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (MTMS) توسط راتو^۳ و همکارانش [۷۵] ساخته شد. در نهایت، می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای عرضی بسیار اسکلت سیلیکا نیز می‌تواند به افزایش شدید ویژگی مکانیکی کمک کند. افزون‌براین، ویژگی مکانیکی به شیمی سنتز ژل، محیط و زمان پیرش حساس است که با افزایش پیرش، استحکام فشاری و مدول الاستیک افزایش می‌یابد درحالی‌که کرنش در هنگام شکست کاهش می‌یابد [۷۶ و ۷۷].

ویژگی نوری

ویژگی عبور و پراکندگی نوری، از دیگر ویژگی‌های مهم هواژل‌های سیلیکا است که همراه با ویژگی گرمایی آن‌ها هنگامی که یک عایق گرمایی شفاف مانند پنجره‌ها در نظر باشد، به کار می‌آیند. نخستین بررسی این موضوع توسط پاچونک^۴ منتشر شد. شفافیت و عبور نور مرئی هواژل‌های سیلیکا می‌تواند زیاد باشد، ولی تمایل دارند نور عبوری را تا حد زیادی پراکنده کنند که کیفیت نوری را کاهش می‌دهد. پراکندگی ریلی به دلیل ناهمگونی شبکه ژل جامد در گستره نانومتری دلیل رنگ زرد سیلیکا در هنگام انتقال و رنگ مایل به آبی در حالت انعکاس در پس‌زمینه تاریک است [۷۸].

در بسیاری از کاربردها، شفافیت نقش مهمی را ایفا می‌کند که به همین دلیل ویژگی عایق گرمایی بسیار بالا و شفافیت نوری هواژل‌ها در ناحیه مرئی، آن‌ها برای پنجره‌های دوجداره پیشنهاد شده‌اند [۷۹]. بنابراین، تلاش‌های بسیاری مانند تأثیرهای روش‌های متفاوت

(-OCH₃) انجام شود و در نتیجه منجر به هواژل‌های آب‌گریز شود.

دو مسیر متفاوت برای افزایش آب‌گریزی یک هواژل وجود دارد:

۱. ویژگی آب‌گریزی را می‌توان با افزودن یک عامل سیلاتین^۱ در مرحله سل-ژل افزایش داد. این اصل در روش‌های خشک کردن در فشار محیط استفاده می‌شود.

۲. اصلاح سطح هواژل پس از خشک شدن است. سطح هواژل‌های آب‌دوست را می‌توان با متانول گازی اصلاح کرد. آب‌گریزی هواژل‌ها با اندازه‌گیری زاویه تماس (θ) قطره آب با سطح هواژل با معادله ۱۰ به دست می‌آید.

$$\theta = 2 \tan^{-1} (2h / w) \quad (10)$$

که در آن h ارتفاع و w عرض قطره آب در تماس با سطح هواژل است. از میکروسکوپ‌های متحرک برای اندازه‌گیری h و w استفاده می‌شود. اصلاح سطح با طیف‌سنجی FTIR ارزیابی شد.

پایداری گرمایی هواژل‌ها از نظر حفظ آب‌گریزی از تجزیه‌های گرمایی وزن‌سنجی و تفاضلی گرمایی (-TGA DTA) و همچنین، با گرمادهی هواژل‌ها در کوره و سپس قراردادن نمونه‌های گرمادهی شده بر سطح آب برآورد می‌شود [۷۳]. ژل‌های آب‌گریز فقط برای مدت معینی آب‌گریزی را نشان می‌دهند. همچنین، قرار گرفتن در معرض هوا برای مدت طولانی منجر به جذب آب می‌شود [۶۰ و ۷۴].

ویژگی مکانیکی

استحکام فشاری، استحکام کششی و مدول الاستیک هواژل‌ها بسیار کم است و تا حد زیادی به پیوند شبکه و چگالی هواژل بستگی دارد. همان‌طور که پیش‌ازین اشاره شد، بسیاری از مسیرهای ترکیبی با هدف تقویت هواژل‌های سیلیکا بررسی شدند که محبوب‌ترین آن‌ها پیرش و

1. Silylating

2. Hybridization

3. Rao

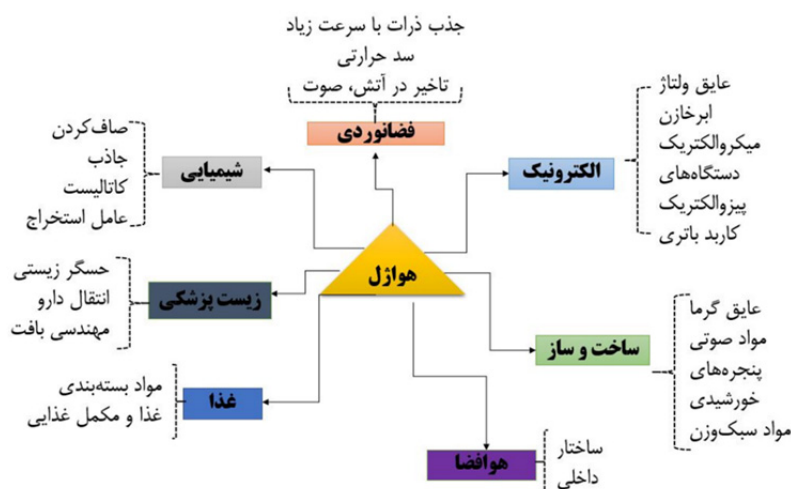
4. Pajonk

نوری تا ۹۳٪ (برای هواژل‌های با ضخامت در حدود ۱ سانتی‌متر) در طول موج ۹۰۰ نانومتر به‌دست آورد [۸۱]. کاربرد هواژل‌ها

به‌طور کلی کاربردهای هواژل‌ها در دهه‌های اخیر برای اهداف ویژه‌ای که در شکل ۹ نشان داده شده‌اند، بررسی شدند.

خشک‌کردن و همچنین، تأثیرهای مقدار آب‌گیری و آب‌دوستی هواژل برای بهبود این ویژگی هواژل‌های سیلیکا انجام شده است. گرم‌کردن هواژل‌ها شفافیت آن‌ها را به دلیل دفع آب و سوزاندن اجزای آلی بهبود می‌بخشد. همچنین، عامل‌های فرایند سل-ژل تا حد زیادی بر ویژگی نوری هواژل‌ها تأثیر می‌گذارد [۸۰].

به‌طور معمول، هواژل‌های تهیه‌شده از تترامتیل اورتوسیلیکات (TMOS) در متانول را می‌توان با نسبت عبور



شکل ۹ طیف گسترده‌ای از کاربرد هواژل‌ها در زمینه‌های فنی متفاوت (باز طراحی‌شده از مرجع [۸۲])

بیشترین مقدار انرژی در ساختمان‌ها مصرف می‌شود که این مقدار فقط برای گرمایش و سرمایش ساختمان‌های مسکونی و تجاری است [۸۳]. در این شرایط، عایق گرمایی مورد توجه بیشتری قرار گرفته است و تلاش‌ها در توسعه دستگاه‌های جدید با ویژگی عایق گرمایی پیشرفته متمرکز شده است [۸۴]. رسانندگی گرمایی چندین ماده مورد استفاده برای عایق گرمایی در جدول ۲ آورده شده است که نشان می‌دهد هواژل‌ها رسانندگی گرمایی بسیار پایین‌تری نسبت به مواد عایق معمولی دارند.

هواژل به‌عنوان عایق گرمایی

نرخ رشد بالای جمعیت همراه با افزایش مصرف سرانه انرژی در کشورهای در حال توسعه موجب افزایش مستمر تقاضای جهانی برای انرژی شده است. افزایش تولید انرژی برای پاسخگویی به این تقاضا منجر به افزایش قیمت انرژی، افزایش گازهای گلخانه‌ای و بدتر شدن محیط‌زیست به دلیل افزایش استفاده از سوخت‌های فسیلی می‌شود. این مشکل‌ها را می‌توان با به‌کارگیری منابع انرژی تجدیدپذیر، کاهش مصرف انرژی یا هردو برطرف کرد.

جدول ۲ ویژگی گرمایی مواد عایق در دمای اتاق [۸۵]

| مواد | رسانندگی گرمایی (W/m.K) |
|---------------------|----------------------------|
| پلی‌استیرن قالبی* | ۰/۰۳۴ |
| پلی‌استیرن تزریقی** | ۰/۰۳۴ |
| تخته پلی‌اورتان** | ۰/۰۲۳ |
| الیاف شیشه**** | ۰/۰۲۵ |
| پشم سنگ***** | ۰/۰۴۲ |
| بتن سبک | ۰/۱۲۰ |
| هواژل سیلیکا | ۰/۰۱۶ |

* Molded polystyrene
 ** Injected polystyrene
 *** Polyurethane board
 **** Glass fiber
 ***** Rock wool

شکل ۱۰ نمایش طرحواره سازوکارهایی را نشان می‌دهد که با آن‌ها گرما می‌تواند در یک ماده متخلخل منتقل شود که شامل رسانایی، همرفت و تابش هستند. رسانندگی، انتقال گرما از راه رسانش الکترونیکی همراه با رسانش فنونی ماتریس جامد و با رسانایی فاز گاز که به دلیل حضور مولکول‌های گاز در منافذ رخ می‌دهد، به‌دست آمد.

اعتقاد بر این است که هواژل‌ها به دلیل چگالی کم و بازده عایق گرمایی بالا بیشترین پتانسیل را برای جایگزینی عایق‌های چندلایه در فضاپیماها دارند. هنوز پژوهش‌های بیشتری برای توسعه سامانه‌های عایق برپایه هواژل مورد نیاز است که بتواند از ویژگی عایق برتر استفاده و همچنین، امکان استفاده گسترده از آن‌ها را فراهم کند. یکی از کاربردهای هواژل‌های عایق، به‌کارگیری آن در پنجره‌های عایق است [۸۶].

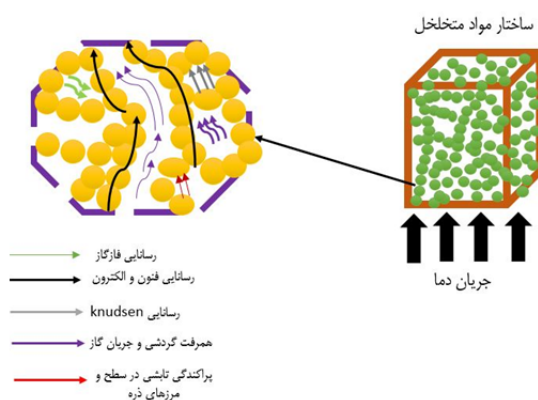
هواژل به‌عنوان کاتالیست

مساحت سطح بالای هواژل منجر به کاربردهای زیادی مانند جذب شیمیایی برای تمیزکردن لکه‌ها را به دنبال دارد. برای مثال، هواژل‌های کربنی به‌عنوان کاتالیست برای واپایش انتشار هیدروژن سولفید (H_2S) از پالایشگاه‌های نفت خام، گاز طبیعی و جریان‌های صنعتی استفاده شده‌اند. هواژل‌های کربنی با اندازه منافذ بزرگ انتقال آسان‌تر واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها را امکان‌پذیر می‌سازد، با این حال حجم مزومتخلخل بالا، ذخیره‌سازی برای عنصر گوگرد را فراهم می‌کند [۸۷ و ۸۸].

هواژل به‌عنوان دستگاه‌های ذخیره انرژی

با توجه به اینکه انرژی بیشتری از منابع متناوب به‌دست می‌آید و شبکه برق به‌سرعت در حال تغییر برای مدیریت نوسان‌های بزرگ در تقاضا و عرضه انرژی است، ذخیره انرژی اهمیت فزاینده‌ای پیدا می‌کند. خازن‌ها وسایلی هستند که برای ذخیره انرژی استفاده می‌شوند.

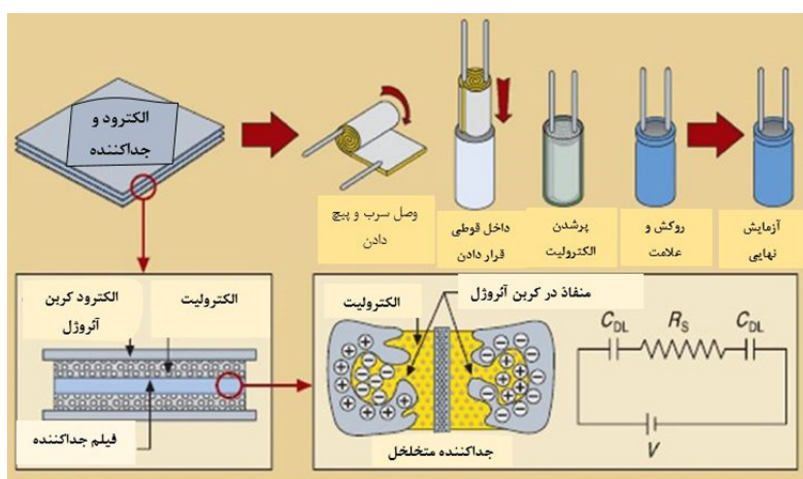
عملکرد عایق گرمایی این مواد نانوساختار سبک وزن بسیار متخلخل به‌شدت به ساختار متخلخل آن‌ها بستگی دارد که به نوبه خود با شرایط سنتز، نوع و مقدار اجزای مورد استفاده در فرایند و به‌ویژه روش خشک‌کردن تعیین می‌شود. درک انتقال گرما در محیط متخلخل برای توسعه مواد عایق گرمایی بسیار مهم است.



شکل ۱۰ سازوکار انتقال گرما در یک ماده متخلخل (باز طراحی شده از مرجع [۸۵])

جلوگیری و بنابراین، یک عایق الکترونیکی ایجاد می‌کند. تخلخل زیاد الکترودها مساحت سطح بالایی را برای تشکیل یک لایه دوگانه فراهم می‌کند. سرب امکان شارژ و تخلیه انرژی ذخیره شده را در خازن فراهم می‌کند. هواژل‌ها با سطح ویژه بالا، تخلخل بالا و ساختار بسیار مزومتخلخل، ویژگی ابرخازنی بی‌مانندی به مقدار ۶۲۳ فاراد بر گرم ایجاد می‌کند [۸۹].

هواژل‌های کربنی به دلیل سطح ویژه بالا، چگالی کم و رسانندگی الکتریکی بالا به‌عنوان مواد الکترودها بالقوه جذاب هستند. افزون بر این، آن‌ها را می‌توان به‌طور مستقیم بدون مواد چسبنده اضافی به دلیل شبکه پیوند شیمیایی پیوسته آن‌ها استفاده کرد. تهیه ابرخازن‌های مبتنی بر هواژل‌های کربنی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. خازن بارگیری شده با الکترولیت حاوی دو ماده الکترودها با مساحت سطح بالا و یک جداکننده نازک متخلخل است که از تماس آن‌ها



شکل ۱۱ طرحواره یک ابرخازن مبتنی بر هواژل [۸۵]

گزینه‌پذیری کم و سینتیک کندی دارند. هواژل‌ها با سطوح آب‌گریز امکان بهبود جذب آلاینده‌ها را فراهم می‌کنند و هواژل‌های سیلیکا آب‌گریز ظرفیت بالایی برای جذب ترکیب‌های آلی غیرمحلول دارند درحالی‌که به‌نظر می‌رسد هواژل‌های سیلیکا آب‌دوست برای جذب ترکیب‌های آلی محلول در آب کارآمدتر هستند.

جداسازی اجزا در فاز گاز با سه سازوکار اصلی صافش در صورت جداسازی ذره‌ها، جذب گاز و تخریب ترکیب‌ها با به‌کارگیری واکنش‌های شیمیایی، امکان‌پذیر است. هواژل‌های سیلیکا مواد جاذب مناسبی برای این منظور هستند، زیرا ذره‌ها آلاینده موجود در جریان گاز هنگام عبور

هواژل‌ها به‌عنوان جاذب

هواژل‌ها به دلیل مساحت سطح زیاد، تخلخل بالا و ساختار قابل واپایش، ظرفیت جذب بالایی برای انواع مواد دارند. هواژل‌ها به‌عنوان جاذب برای پاک‌سازی نشت نفت، حذف یون‌های فلزهای سنگین، فنل و رنگ‌ها از محلول آبی، جذب کربن دی‌اکسید و جذب هیدروژن کاربرد دارند [۹۰ و ۹۱].

روش‌های زیادی برای جداسازی روغن و سایر ترکیب آلی‌های سمی از آب وجود دارد که روش‌های اصلی شامل جذب مستقیم از راه صافش با جذب آلودگی‌های شیمیایی و زیستی است [۹۲]. جاذب‌های صنعتی فعلی حذف و

ترکیب مؤثر داروها را ایجاد می‌کنند [۹۵]. ترکیب داروها در هواژل‌ها می‌تواند در طی فرایند سل-ژل در طی تبادل حلال‌های ژل‌ها یا با آغشته‌سازی در طول خشک‌کردن ابربحرانی کربن دی‌اکسید انجام شود. کیفیت بارگذاری به‌طور طبیعی به میل جذبی به سطح ژل، پایداری دارو در حلال‌های آلی یا کربن دی‌اکسید مورد استفاده به‌عنوان محیط، بستگی دارد.

مرتبط‌ترین کاربرد هواژل‌ها در مهندسی بافت به‌طور عمده بر توسعه مواد متخلخل قابل کاشت برای ترمیم بافت استخوان متمرکز است که ساختار پر از منافذ هواژل، ساختار متخلخل طبیعی در بافت استخوان اسفنجی را تقلید می‌کند. تخلخل موجود در هواژل‌ها می‌تواند پیوند سلولی را تقویت و پیوند متقابل منافذ می‌تواند تأمین مواد مغذی و اکسیژن را برای سلول‌ها فراهم کند و درعین حال فرآورده‌های جانبی دگرگشتی سلول‌ها را از بین ببرد [۹۶].

ویژگی مکانیکی هواژل‌ها به‌طور معمول برای تحمل تنش‌های مکانیکی مورد نیاز برای کاشتینه‌های استخوانی بزرگ کافی نیست. باین‌حال، تلاش‌های زیادی برای توسعه ویژگی مکانیکی هواژل‌ها انجام شده است. هواژل‌های تقویت‌شده به‌طور معمول مخلوطی از بسپارهای زیستی یا پرکننده‌های معدنی هستند که نه تنها استحکام بلکه شکل‌پذیری و درعین حال چگالی آن را افزایش می‌دهند. تقویت هواژل‌ها را می‌توان با خیساندن ژل مرطوب در محلول یا پراکندگی حاوی عامل تقویت‌کننده انجام داد. عامل تقویت‌کننده، بیشتر یک بسپار زیستی، بر ژل رسوب می‌کند و به دنبال آن می‌تواند خشک شود [۹۷].

هواژل برای حسگرها

مواد چندسازه‌ای مبتنی بر هواژل استحکام مکانیکی قوی، انعطاف‌پذیری عالی، تخلخل بالا، وزن پایین و دوام عالی دارند. این ویژگی‌ها علائق پژوهشگر را به خود جلب

از هواژل به دلیل منافذ کوچک هواژل به‌وسیله آن جذب می‌شوند. روش جذب برای جداسازی مولکولی در فازهای گازی به‌کارگرفته می‌شود و به‌وسیله هواژل‌ها با اصلاح سطح با گروه‌های عاملی مناسب به‌دست می‌آیند. ترکیب‌ها می‌توانند بر سطح جذب شوند و یا در منافذ هواژل به دام بیفتند و با گروه‌های عاملی بر سطح، واکنش شیمیایی بدهند [۹۳].

هواژل‌ها در زیست‌پزشکی

در سال‌های اخیر هواژل‌ها در زمینه زیست‌پزشکی به‌عنوان مواد زیستی اهمیت پیدا کرده‌اند. آن‌ها می‌توانند برای تجویز واپایش‌شده و موضعی داروها یا پروتئین‌ها، مهندسی بافت، پیوند استخوان و سنجش زیستی به‌کارگرفته شوند. همه مواد زیستی پیش از استفاده در یک اندام ویژه باید به‌منظور تشخیص پاسخ‌های زیستی نامطلوب مانند آلرژی، پاسخ التهابی و انعقاد که به دنبال آن می‌توانند موجب ایجاد آسیب به سلول شوند، آزمایش شوند. برخی از ترکیب‌های هواژل از راه یک سری از تجزیه‌های ویژه، زیست‌سازگاری زیادی را نشان داده‌اند. با این‌حال سامانه‌های توسعه یافته‌تر هنوز باید در روش‌ها و فن‌های پزشکی پیاده‌سازی شوند. حجم زیادی از پژوهش‌ها و مطالعه‌های انجام‌شده برای بهبود فرایند و فرمولاسیون آن‌ها می‌تواند هواژل‌ها را به مواد نسل بعدی برای کاربردهای تخصصی زیست‌پزشکی، تبدیل کند [۹۴].

هواژل‌ها به‌عنوان سامانه‌های انتقال دارو برپایه رهایش واپایش‌شده داروها یا مواد است. برای این منظور، ترکیب هواژل باید بتواند دارو را بدون تغییرهای عمده در طول نگهداری آن در داخل هواژل نگه دارد و سپس بتواند دارو را به‌صورت واپایش‌شده آزاد کند. تجویز واپایش‌شده این نوع دارو را می‌توان با هواژل‌ها بهبود بخشید، زیرا سطح ویژه بزرگ، تخلخل طراحی‌شده و طیف گسترده‌ای از گروه‌های عملکردی سطحی که می‌توانند در هواژل گنجانده شوند،

می‌کند و الزامات ساخت انواع متفاوت حسگرها مانند حسگرهای گاز، حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگرهای فشار و حسگرهای رطوبت را برآورده می‌کند. با پیشرفت علم و پژوهش، حسگرهای گاز در بسیاری از زمینه‌ها برای تشخیص گازهای انفجاری و سمی اهمیت قابل توجهی یافته‌اند.

انواع مقاومتی حسگرهای گاز به دلیل ساخت آسان، هزینه کم و کارکرد آسان، بیشتر به‌کارگرفته می‌شوند. در حسگرهای مقاومتی، عملیات سنسجش ربر سطح ماده حسگر فعال انجام می‌شود و رسانندگی در طول جذب مولکول‌های گاز بر سطح لایه حسگر فعال تغییر می‌کند. حسگرهای مبتنی بر هواژل دو مزیت عمده دارند. برای مثال، نخستین مزیت سطح ویژه بالا و نسبت سطح به حجم که سطوح کافی برای جذب مولکول‌های گاز را فراهم می‌کند. دومین مزیت یک شبکه ساختاری متخلخل سه‌بعدی به هم پیوسته که یک کانال انتقال پایدار و سریع برای انتشار مولکول‌های گاز فراهم می‌کند. بنابراین، حسگرهای برپایه هواژل نرخ بازیابی سریع، حد شناسایی پایین، حساسیت بالا و نرخ پاسخ سریع را نشان می‌دهند [۹۸].

هواژل‌ها به‌عنوان جاذب صدا

روش‌های متفاوتی برای واپایش اثر نامطلوب صدا یا جذب صدا با توجه به شرایط لازم برای به‌کارگیری نهایی وجود دارد. هنگامی که یک موج صوتی به یک ماده برخورد می‌کند تا حد زیادی منعکس، منتقل و جذب می‌شود. مواد جاذب صدا به‌طور معمول مواد متخلخل با چگالی کم، با مقاومت جریان هوای متوسطی هستند که می‌توانند بیشتر انرژی صوتی را جذب کنند و با اجازه‌دادن به صدا برای نفوذ در حفره‌ها یا کانال‌های باز، از بازتاب صدا جلوگیری کنند. جاذب‌های صوتی معمولی مانند پشم سنگ و فوم‌های سلول باز به‌طور سنتی برای جذب صدا و عایق در ساختمان‌ها استفاده می‌شوند، ولی صنعت و جامعه به دنبال مواد جایگزین

و سازگار با محیط‌زیست با ویژگی جذب صدا و عایق هستند. هواژل‌ها فرصتی برای ترکیب عملکرد عایق گرمایی خوب با ویژگی صوتی مفید هستند. جذب صدا و عایق به‌دست آمده با هواژل‌ها به‌شدت به روش تهیه مواد، چگالی هواژل و ساختار منافذ بستگی دارد. تضعیف صدا در یک هواژل به کسری از اتلاف انرژی امواج صوتی بستگی دارد زیرا آن‌ها به‌طور متوالی از فاز گاز به فاز جامد ساطع می‌شوند، این امر دامنه و سرعت امواج صوتی را کاهش می‌دهد و موجب کاهش سرعت و پراکندگی آن می‌شود. بنابراین، می‌توان هواژل‌ها را به مواد خوبی برای عایق صوتی تبدیل کند [۹۹].

چالش‌ها و روندهای آینده

مطالعه‌ها در دهه‌های اخیر با موفقیت به بررسی ویژگی ساختاری و عملکردی هواژل‌ها پرداخته است. دلیل اصلی اینکه چرا هواژل‌ها هنوز از نظر تجاری قابل‌دوام نیستند، ویژگی مکانیکی آن‌ها است. ماهیت شکننده هواژل‌ها آن‌ها را محدود می‌کند. افزون بر این ماهیت نم‌گیر هواژل هم استفاده از آن را به محیط خشک محدود می‌کند. از جنبه اقتصادی، خشک‌کردن ابربحرانی گران‌ترین روش برای جایگزینی حلال داخل هواژل است.

تولید اقتصادی و عمده هواژل‌های باکیفیت هنوز یک مسئله است که باید حل شود. تلاش‌هایی برای ساده‌سازی سازوکار سنتز به‌منظور افزایش مقیاس و کاهش هزینه انجام شده است. بنابراین، از روش‌های خشک‌کردن انجمادی، خشک‌کردن ابربحرانی اصلاح‌شده و خشک‌کردن محیطی استفاده شده است. باین‌حال، در طول شرایط خشک‌کردن، حفظ کامل ریزساختار ژل آسان نیست. بنابراین، آسیب بیشتر رخ می‌دهد.

روش‌های اصلاح سطح به‌کاررفته برای خشک‌کردن در فشار محیط به‌طور اجتناب‌ناپذیری بر عملکرد هواژل‌ها تأثیر منفی می‌گذارد. ویژگی کلی هواژل‌ها در طول اصلاح سطح مختل می‌شود. بنابراین، هواژل‌هایی که هیچ‌گونه تغییر

ترکیب‌ها بیش از پیش در حال گسترش هستند. از این رو، گنجاندن همه آن‌ها در این مقاله امکان‌پذیر نبود. با این حال می‌توان گفت که هواژل‌ها نقش اقتصادی و فناوری مهمی در کاربردهای اخیر مانند عایق‌کاری ساختمان‌ها و سامانه‌های گرمایش و سرمایش داشته‌اند. فرآورده‌های تجاری به‌دست‌آمده با فناوری‌های مبتنی بر هواژل‌ها با هدف استفاده معقول از منابع انرژی و در نتیجه به کمینه‌رساندن تأثیرهای محیطی ناشی از انسان در طول تولید برق و بهره‌برداری از منابعی مانند آب آشامیدنی برای مصرف است. جذب، خنثی‌سازی و حذف ترکیب‌های به‌دست آمده از فرایندهای صنعتی با سامانه‌های جذب امکان‌پذیر و بسیار انتخابی است.

برپایه کاربردهای هواژل‌ها مبتنی بر توسعه سایر فناوری‌ها، می‌توان به سامانه‌های تشخیص با استفاده از هواژل‌ها اشاره کرد که با به‌کارگیری آن‌ها می‌توان گازها یا ترکیب‌های آلی را با گزینش‌پذیری بالا به راحتی تشخیص داد. سایر زمینه‌های کاربردی مهم هواژل‌ها در زمینه زیست‌پزشکی به‌عنوان داربست‌های زیست‌سازگار و تجزیه‌پذیر برپایه سلول بسیار متخلخل در بازسازی بافت، زمینه دارویی، انتقال دارو و حسگرهای عملیاتی با توان عملیاتی بالا هستند. به‌کارگیری هواژل‌ها برای تولید بافت‌های مصنوعی که در آن بافت‌های طبیعی می‌توانند بازسازی شوند، موضوعی جذاب در زمینه نانوپزشکی و مهندسی بافت است. در اروپا تولید فناوری‌های مبتنی بر هواژل‌ها برپایه سامانه‌های عایق گرمایی به‌طور عمده به شکل پودر یا دانه‌ای است که بر میله‌های ایافی برای تشکیل صفحه‌ها نصب می‌شوند.

ساختار ندارند، ویژگی‌های برتر دارند و تولید هواژل‌های ارزان‌قیمت در مقیاس بزرگ با کیفیت برتر حیاتی است و باید محقق شود.

در سال‌های اخیر مواد خام ارزان، غیرسمی با دسترس‌پذیری راحت، علاقه زیادی را از نظر کاهش هزینه‌های پیش‌سازهای گران‌قیمت برای تولید هواژل به خود جلب کرده‌اند. برای مثال، بسیاری از پسماندهای صنعتی حاوی مواد با ارزشی مانند سیلیکا، آلومینیم، آهن و ... هستند که به مقدار انبوهی در کارخانه‌ها جمع‌آوری شده است.

نتیجه‌گیری

هواژل‌ها گروه جذابی از مواد متخلخل جامد هستند که با فرایند سل-ژل و همراه با روش خشک‌کردن به‌طور عمده از طریق فشار و دمای ابربحرانی به‌دست می‌آیند. کاربردهای فنی هواژل‌ها برپایه بهره‌برداری از مشخص‌ترین ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری است که می‌تواند مرتب با مسیرهای مصنوعی تنظیم شود. مساحت سطح ویژه بزرگ، تخلخل زیاد (۹۰ درصد هوا و فقط ۱۰ درصد جامد) و چگالی بسیار پایین با تنها چند میلی‌گرم بر سانتی‌متر و به دنبال آن یک ریزساختار به شکل منافذ و کانال‌های به‌هم‌پیوسته این مواد را برای بیشتر برنامه‌های کاربردی با کارایی بالا، بسیار جذاب ساخته است.

ترکیب نهایی هواژل‌ها و همچنین، ریزساختارها به‌شدت به نوع پیش‌ساز مورد استفاده برای تولید آن‌ها، فرایندهای شیمیایی در تشکیل ژل، اصلاح شیمیایی سطح و خشک‌کردن بستگی دارد. انواع متفاوتی از ترکیب‌ها یا مواد وجود دارد که می‌توانند به هواژل تبدیل شوند. امروزه این

مراجع

[1] Fricke, J.; Journal of Non-Crystalline Solids 100, 169-173, 1988.

[2] Fricke, J.; Emmerling, A.; Journal of Sol-Gel Science and Technology 13, 299-303, 1998.

- [3] Namvar, M.; Mahinroosta, M.; Allahverdi, A.; Mohammadzadeh, K.; Journal of Non-Crystalline Solids 586, 121561, 2022.
- [4] Pierre, A.C.; Pajonk, G.M.; Chemical Reviews 102, 4243-4266, 2002.
- [5] Gesser, H.D.; Goswami P.C.; Chemical Reviews 89,765-788, 1989.
- [6] Wu, X.; Zhou, J.; Xing, W.; Wang, G.; Cui, H.; Zhuo, S.; Xue, Q.; Yan, Z.; Qiao, S. Z.; Journal of Materials Chemistry 43, 23186-23193, 2012.
- [7] Lin, Y.; Ehlert, G.J.; Bukowsky, C.; Sodano, H.A.; ACS Applied Materials & Interfaces 7, 2200-2203, 2011.
- [8] Leventis, N.; Sadekar, A.; Chandrasekaran, N.; Sotiriou-Leventis, C.; Chemistry of Materials 22, 2790-2803, 2010.
- [9] Namvar, M.; Mahinroosta, M.; Allahverdi, A.; Ceramics International 47, 2222-2229, 2021.
- [10] Mahinroosta, M.; Allahverdi, A.; "Production of High Purity α - and γ -Alumina from Aluminum Dross", Elsevier, Netherlands, 2020.
- [11] Allahverdi, A.; Mahinroosta, M.; "Recycling Aluminosilicate Industrial Wastes Into Geopolymer: A Review", Elsevier, Netherlands, 2020.
- [12] Mahinroosta, M.; Allahverdi, A.; Dong, P.; Bassim, N.; Journal of Alloys and Compounds 792, 161-169, 2019.
- [13] Maghsoodloord, H.; Allahverdi, A.; Journal of Materials in Civil Engineering 29, 04017006, 2017.
- [14] McNaught, A.D.; Wilkinson, A.; "Compendium of Chemical Terminology", Blackwell Science Oxford, United Kingdom, 1997.
- [15] Aegerter, M.A.; Leventis, N.; Koebel, M.M.; Aerogels Handbook, Springer Science & Business Media, New York, 2011.
- [16] Lin, Y.L.; Y, X.W.; Yu, Z.W.; Polymer 10, 623, 2018.
- [17] Tang, S.; Zhang, X.; Fan, J.; Li, B.; Li, Z.; Wang, C.; Li, H.; Zhang, P.; Zhou.; J. Applied Materials Today 26, 101399, 2022.
- [18] Tafreshi, O.A.; Mosanenzadeh, S.G.; Karamikamkar, S.; Saadatnia, Z.; Park, C.B.; Naguib, H.E.; Materials Today Chemistry 23, 100736. 2022.
- [19] Dong, K.; Xu, K.; Wei, N.; Fang, Y.; Qin, Z.; Chemical Engineering Research and Design 179, 227-236. 2022.
- [20] Karamikamkar, S.; Naguib, H.E.; Park, C.B.; Advances in Colloid and Interface Science 276, 102101, 2020.
- [21] Kistler, S.; Rubber Chemistry and Technology 5, 600-603, 1932.
- [22] Alemán, J.V.; Chadwick, A.V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R.G.; Kratochvíl, P.; Meisel, I.; Mita, I.; Moad, G.; Penczek, S.; Stepto, R.F.T.; Pure and Applied Chemistry 79, 1801-1829, 2007.
- [23] Teichner, S.; "Aerogels of inorganic oxides" in: "Aerogels", Springer, Berlin, Heidelberg 22-30, 1986.
- [24] Brinker, C.; Ward, K.; Keefer, K.; Holupka, E.; Bray, P.; Pearson, R.; "Synthesis and structure of borate based aerogels" in: "Aerogels", Springer, Berlin, Heidelberg 57-67, 1986.
- [25] Broecker, F.; Heckmann, W.; Fischer, F.; Mielke, M.; Schroeder, J.; Stange, A.; "Structural analysis of granular silica aerogels" in: "Aerogels", Springer, Berlin, Heidelberg 160-166. 1986.
- [26] Gash, A.E.; Tillotson, T.M.; Satcher Jr, J.H.; Hrubesh, L.W.; Simpson, R.L. Journal of Non-Crystalline Solids 285, 22-28, 2001.
- [27] Peri, J.B.; The Journal of Physical Chemistry 70, 2937-2945, 1966.
- [28] Teichner, S.J.; Aerogels of Inorganic Oxides, in: J. Fricke (Ed.) "Aerogels", Springer, Berlin Heidelberg, 22-30, 1986.
- [29] Woignier, T.; Phalippou, J.; Quinson, J.; Pauthe, M.; Laveissiere, F.; Journal of Non-Crystalline Solids 145, 25-32, 1992.
- [30] Brinker, C.; Keefer, K.; Schaefer, D.; Ashley, C.; Journal of Non-Crystalline Solids 48, 47-64, 1982.
- [31] Tillotson, T.M.; Hrubesh, L.W.; Journal of Non-Crystalline Solids 145, 44-50, 1992.

- [32] Lemay, J.; Tillotson, T.; Hrubesh, L.; Pekala, R.; MRS Online Proceedings Library 180, 321-324, 1990.
- [33] Tsou, P.; Journal of Non-crystalline Solids 186, 415-427, 1995.
- [34] Mena, B.; Mena, F.; Guimaraes, C.; Sharts, O.; International Journal of Nanotechnology 7, 1-45, 2010.
- [35] Mohammadzadeh, K.; Mahinroosta, M.; Allahverdi, A.; Dong, P.; Bassim, N.; Ceramics International 48, 13154-13162, 2022.
- [36] Du, A.; Zhou, B.; Zhang, Z.; Shen, J.; Materials (Basel) 6, 941-968, 2013.
- [37] Mahinroosta, M.; Allahverdi, A.; International Conference/Workshop of Inter-islamic Network on Nanotechnology, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran, Feb. 2018.
- [38] Mahinroosta, M.M.; Jomeh Farsangi, Z.; Allahverdi, A.; Shakoobi, Z.; Materials Today Chemistry 8, 42-55, 2018.
- [39] Hench, L.L.; West, J.K.; Chemical Reviews 90, 33-72, 1990.
- [40] Jafari, V.; Allahverdi, A. Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials 47, 105-112, 2014.
- [41] Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. Progress in Solid State Chemistry 18, 259-341, 1988.
- [42] Tamon H.; Kitamura, T.; Okazaki, M.; Journal of Colloid and Interface Science 197, 353-359, 1998.
- [43] Wu, X.; Zhong, K.; Ding, J.; Shen, X.; Cui, S.; Zhong, Y.; Ma, J.; Chen, X.; Journal of Non-Crystalline Solids 530, 119826, 2020.
- [44] Sert Çok, S.; Gizli, N.; International Journal of Heat and Mass Transfer 188, 122618, 2022.
- [45] Poco, J. F.; Satcher Jr, J.H.; Hrubesh, L.W.; Journal of Non-Crystalline Solids 285, 57-63, 2001.
- [46] Mahinroosta, M.; Allahverdi, A.; Journal of Cleaner Production 179, 93-102, 2018.
- [47] Mo, L.; Shen, Y.; Tan, Y.; Zhang, S.; International Journal of Biological Macromolecules 193, 1488-1498, 2021.
- [48] Lermontov, S.A.; Malkova, A.N.; Sipyagina, N.A.; Baranchikov, A.E.; Kopitsa, G.P.; Bepalov, A.S.; Journal of Fluorine Chemistry 109742, 2021.
- [49] Sun, M.; Bu, Y.; Feng, J.; Li, C.; Han, S.; Ji, X.; Fan, J.; Microchemical Journal 159, 105573, 2020.
- [50] Mekonnen, B.T.; Ding, W.; Liu, H.; Guo, S.; Pang, X.; Ding, Z.; Seid, M.; Journal of Leather Science and Engineering 3, 1-16, 2021.
- [51] Zha, J.; Roggendorf, H.; Advanced Materials 3, 522-522, 1991.
- [52] Tarameshloo, A.; Kani, E.N.; Allahverdi, A.; Canadian Journal of Civil Engineering 44, 893-898, 2017.
- [53] Najafi Kani, E.; Allahverdi, A.; Iranian Journal of Materials Science & Engineering 8, 50-60, 2011.
- [54] Bhaduri, S.; Materials and Manufacturing Processes 8, 391-392, 1993.
- [55] Maleki, H.; Durães, L.; A. García-González C.; del Gaudio, P.; Portugal, A.; Mahmoudi, M.; Advances in Colloid and Interface Science 236, 1-27, 2016.
- [56] García-González, C.A.; Camino-Rey, M.C.; Alnaief, M.; Zetzl, C.; Smirnova, I.; The Journal of Supercritical Fluids 66, 297-306, 2012.
- [57] Matson, D.W.; Smith, R.D.; Journal of the American Ceramic Society 72, 871-881, 1989.
- [58] Pajonk, G.M. "A Short History of the Preparation of Aerogels and Carbogels", Sol-Gel Processing and Applications", Springer, Boston, 1994.
- [59] Bisson, A.; Rigacci, A.; Lecomte, D.; Rodier, E.; Achard, P.; Drying Technology 21, 593-628, 2003.
- [60] Dorcheh, A.S.; Abbasi, M.; Journal of Materials Processing Technology 199, 10-26, 2008.
- [61] Salem, S.; Jazayeri, S.; Bondioli, F.; Allahverdi, A.; Shirvani, M.; Journal of Color Science and Technology 5, 345-352, 2012.

- [62] Vafaei, M.; Allahverdi, A.; *Advanced Powder Technology* 28, 215-222, 2017.
- [63] Schwertfeger, F.; Glaubitt, W.; Schubert, U.S.; *Journal of Non-Crystalline Solids* 145, 85-89, 1992.
- [64] Zhanga, T.; Yuana, H.; Wang, S.; Guoa, X.; logoa, R.H.; Li, Yi.; Yang, G.; *RSC Adv.* 7, 32861-32865, 2017.
- [65] Hüsing, N.; Schwertfeger, F.; Tappert, W.; Schubert, U.; *Journal of Non-Crystalline Solids* 186, 37-43, 1995.
- [66] Salem, S.; Jazayeri, S.H.; Bondioli, F.; Allahverdi, A.; Shirvani, M.; Ferrari, A.M.; *International Journal of Applied Ceramic Technology* 9, 968-978, 2012.
- [67] Allahverdi, A.; Pourzade, F.; *Iranian Chemical Engineering Journal* 11, 48-54, 2012.
- [68] Salem, S.; Jazayeri, S.H.; Bondioli, F.; Allahverdi, A.; Shirvani, M.; *Thermochimica Acta* 521, 191-196, 2011.
- [69] Yong, X.G.; Jeremy, B.G.; *Journal of Composites Science* 4(73), 1-40, 2020.
- [70] Woignier, T.; Phalippou, J.; *Journal of Non-Crystalline Solids* 93, 17-21, 1987.
- [71] Yang, W.; Liu, J.; Wang, Y.; Gao, S.; *Energy and Buildings* 206, 109583, 2020.
- [72] Allahverdi, A.; Mahinroosta, M.; Pilehvar, S.; "The First Conference on New Approaches to Energy Conservation, University of Tehran, Tehran, March 2012.
- [73] Bakhtiyari, S.; Allahverdi, A.; Ramezaniipoor, A.A.; Parhizkar, T.; Rais-Ghasemi, M.; *Iranian Chemical Engineering Journal* 10, 62-80, 2011.
- [74] Wu, S.; Ning, D.; Xu, D.; Cheng, Y.; Mondal, A.K.; Zou, Q.; Zhu, H.; Huang, F.; *Carbohydrate Research* 511, 108488, 2022.
- [75] Kramer, S.J.; Rubio-Alonso, F.; Mackenzie, J.D.; *MRS Proceedings* 435, 295, 1996.
- [76] Marszewski, M.; Dashti, A.; McNeil, P.E.; Fox, M.; Wall, V.; Butts, D.M.; King, S.C.; Kashanchi, G.N.; Tolbert, S.H.; Dunn, B.; Pilon, L.; *Microporous and Mesoporous Materials* 330, 111569, 2022.
- [77] Bakhtiyari, S.; Allahverdi, A.; Rais-Ghasemi, M.; Ramezaniipoor, A.A.; Parhizkar, T.; Zarrabi, B.A.; *International Journal of Civil Engineering* 9, 215-222, 2011.
- [78] Hüsing, N.; Schubert, U.; *Angewandte Chemie International Edition* 37, 22-45, 1998.
- [79] Kim, C.; Kim, K.; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 230, 111224, 2021.
- [80] Rao, A.; Nilsen, E.; Einarsrud, M.-A.; *Journal of Non-Crystalline Solids* 296, 165-171, 2001.
- [81] Tajiri, K.; Igarashi, K.; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 54, 189-195, 1998.
- [82] Y. Kumar, D. Saxena, 8th International Conference on Advancements in Engineering and Technology, Sangrur, India, March 2020.
- [83] Lu, Y.; Liu, Z.; Li, X.; Jiang Yin, X.; Djati Utomo, H.; *Energy and Buildings* 259, 111866, 2022.
- [84] Mahinroosta, M. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3(47), 1-6, 2013.
- [85] Ülker, Z.; Sanli, D.; Erkey, C.; Elsevier. 157-180, 2014.
- [86] Umberto, B.; *Energy Procedia* 78, 394-399, 2015.
- [87] Smirnova, A.; Dong, X.; Hara, H.; Vasiliev, A.; Sammesa, N.; *International Journal of Hydrogen Energy* 30, 149-158, 2005.
- [88] Allahverdi, A.; Mahdavan, M.; *Ceramics – Silikaty* 57, 305-312, 2013.
- [89] Wei, T.-Y.; Chen, C.-H.; Chang, K.-H.; Lu, S.-Y.; Hu, C.-C.; *Chemistry of Materials* 21, 3228-3233, 2009.
- [90] Štandeker, S.; Novak, Z.; Knez, Ž.; *Journal of Colloid and Interface Science* 310, 362-368, 2007.
- [91] Mahinroosta, M.; Allahverdi, A.; *Environmental Technology & Innovation* 23, 101549, 2021.
- [92] Ganji, N.; Allahverdi, A.; Naeimpoor, F.; Mahinroosta, M.; *Research on Chemical Intermediates* 42, 5395-5412, 2016.

- [93] Hartmann, M.; Kullmann, S.; Keller, H. *Journal of Materials Chemistry* 20, 9002-9017, 2010.
- [94] Ferreira-Gonçalves, T.; Constantin, C.; Neagu, M.; Reis, C.P.; Sabri, F.; Simón-Vázquez, R. *Biomedicine & Pharmacotherapy* 144, 112356, 2021.
- [95] Singh, N.; Vinjamur, M.; Mukhopadhyay, M.; *The Journal of Supercritical Fluids* 181, 105510, 2022.
- [96] Iglesias-Mejuto, A.; García-González, C.A.; *Materials Science and Engineering: C* 131, 112525, 2021.
- [97] Pircher, N.; Veigel, S.; Aigner, N.; Nedelec, J.M.; Rosenau, T.; Liebner, F. *Carbohydrate Polymers* 111, 505-513, 2014.
- [98] Qin, Z.; Lv, Y.; Fang, X.; Zhao, B.; Niu, F.; Min, L.; Pan, K.; *Chemical Engineering Journal* 427, 131650, 2022.
- [99] Pu, H.; Ding, X.; Chen, H.; Dai, R.; Shan, Z. *Environmental Technology & Innovation* 24, 101874, 2021.

سنتز نانوساختارهای هیدروکسید لایه‌ای دوگانه برای جذب رنگ بلور ویولت از محلول‌های آبی

احمد رئیسی وانانی^۱، سعید اسدپور^{۲*}، نرگس سرمست^۳ و معصومه کوراوند^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

۲. استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

۳. دکتری شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

۴. دکتری شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۰ بازنگری: مرداد ۱۴۰۱ پذیرش: شهریور ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1951080.2015



20.1001.1.17359937.1401.16.3.2.8

چکیده

وجود رنگ بلور ویولت در پساب صنایع متفاوت، افزون بر آلودگی محیط زیست، می‌تواند موجب بروز بیماری‌های متفاوتی در انسان و سایر موجودات شود. براین پایه، پژوهش در زمینه حذف و یا تخریب این آلاینده لازم به نظر می‌رسد. در پژوهش حاضر، کارایی هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات (LDH/SDS) به عنوان جاذب در حذف این آلاینده مطالعه شد. پس از سنتز جاذب و شناسایی آن با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، تأثیر عامل‌هایی مانند pH، زمان تماس و غلظت اولیه آلاینده با استفاده از طراحی آزمایش بررسی شد. برای یافتن بهترین مدل هم‌دمای داده‌های جذب، معادله‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین ارزیابی شدند. برازش داده‌ها با مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول، شبه‌درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای صورت گرفت و پس از استخراج عامل‌های سینتیکی، بهترین مدل سینتیکی معرفی شد. نتیجه‌های به دست آمده از طراحی آزمایش و تحلیل آماری آن‌ها، اعتبار معادله درجه دوم به دست آمده را تأیید کرد. بررسی داده‌ها با استفاده از مدل‌های هم‌دمای سینتیکی نشان داد جذب بلور ویولت بر جاذب (LDH/SDS) از مدل هم‌دمای لانگمویر و مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم پیروی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسید لایه‌ای دوگانه کلسیم-آلومینیم-سدیم دودسیل سولفات، بلور ویولت، طراحی آزمایش

مقدمه

آریل‌متان از رنگ‌های پرکاربرد در صنایع متفاوت هستند [۱] و [۲]. بلور ویولت، از دسته رنگ‌های تری‌آریل‌متان است که به‌طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذ، چرم، لوازم‌آرایی و

خانواده رنگ‌های آریل‌متان مشتق شده از ترکیب متان، شامل دی‌آریل‌متان، آمینوتری‌آریل‌متان و هیدروکسی‌تری-

بلور ویولت و مالاشیت گرین از محلول‌های آبی بهره گرفتند [۱۳]. فعالیت فتوکاتالیستی چندسازه هیدروکسید لایه دوگانه روی-آلومینیم-کربن فعال و روی-کروم-کربن فعال در زمینه تخریب آلاینده‌های آکریلین نارنجی، مالاشیت گرین، بلور ویولت، قرمز کنگو و متیل اورانژ از محلول‌های آبی در سال ۲۰۱۶ توسط علی‌خان و همکارانش گزارش شد. عملکرد این چندسازه، تخریب ۹۰ درصدی آلاینده‌های مذکور بود [۱۴]. با توجه به تنوع کاتیون‌های دو و سه‌ظرفیتی در ساختار لایه‌ها و همچنین، قابلیت تعویض آنیون‌های بین-لایه‌ای، این ترکیب‌ها می‌توانند به‌عنوان جاذب‌هایی ارزان و در دسترس با تنوع ساختاری بالا در حذف آلاینده‌ها استفاده شوند. براین پایه، در پژوهش حاضر از هیدروکسید لایه‌ای دوگانه کلسیم-آلومینیم اصلاح‌شده با ترکیب سدیم‌دودسیل سولفات به‌عنوان جاذب در حذف رنگ بلور ویولت از محلول‌های آبی استفاده شد.

بخش تجربی

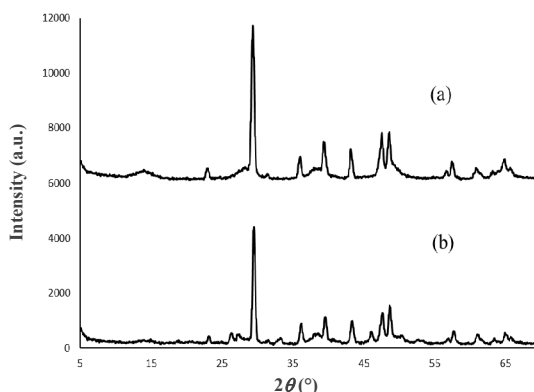
جاذب هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه به سادگی و با استفاده از روش‌های متنوعی در آزمایشگاه سنتز می‌شوند. عمومی‌ترین روش سنتز این جاذب‌ها در آزمایشگاه، روش هم‌رسوبی شیمیایی است [۱۰ و ۱۳]. در این روش محلولی از کاتیون‌های موردنظر و آنیون بین‌لایه‌ای، در محیط قلیایی تحت هم‌زدن قرار می‌گیرد. قرارگیری کاتیون‌ها در ساختار لایه‌ای به همراه مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل و امکان استفاده از آنیون‌های متفاوت در فضای بین‌لایه‌ای، منجر به ساخت جاذبی با سطح ویژه به‌نسبت بالا با ویژگی فیزیکی و شیمیایی متنوع می‌شود [۱۳]. در این پژوهش به‌منظور تهیه جاذب، دو محلول A و B تهیه شدند. محلول A شامل ۰/۰۳ مول کلسیم نیترات به همراه ۰/۰۱ مول آلومینیوم نیترات (نسبت ۱:۳) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده و محلول B شامل ۰/۰۰۲ مول سدیم‌دودسیل سولفات در

بهداشتی و صنایع دارویی استفاده می‌شود. این رنگ زیست‌تخریب‌پذیر نیست و برای مدت طولانی در محیط‌زیست باقی می‌ماند. وجود این آلاینده در پساب صنایع، افزون‌بر آلودگی محیط‌زیست، می‌تواند موجب بروز اثرهای جهش‌زایی و سرطان در انسان و سایر موجودات شود [۳]. حذف رنگ از محلول‌های آبی با روش‌های متفاوتی انجام می‌شود. روش جذب به‌عنوان روشی ساده، مقرون به‌صرفه و انعطاف‌پذیر یکی از متداول‌ترین روش‌های حذف آلاینده از محلول‌ها است، به‌ویژه اگر جاذب ارزان و در دسترس باشد [۴]. حذف رنگ بلور ویولت با جاذب‌های متفاوتی گزارش شده است. برای مثال، می‌توان به نانولوله‌های کربنی چنددیواره اصلاح‌شده [۵]، نانومیله‌های اکسید روی بارگذاری‌شده بر کربن فعال [۶]، زیست چندسازه هسته انبه [۷]، چندسازه بتونیت-آلژینات [۸]، نانوذره‌های نقره تثبیت‌شده بر کربن فعال [۹] و نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4/SiO_2 [۱۰] اشاره کرد. هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه ترکیب‌هایی با ویژگی فیزیکی و شیمیایی متنوع هستند. ساختار لایه‌ای بی‌همتای این ترکیب‌ها آن‌ها را آماده داشتن ویژگی‌های مفیدی چون چگالی بار متغیر، قابلیت تورم در آب و تغییر فضای بین‌لایه‌ای با استفاده از تبدلات یونی بین‌لایه‌ای می‌کند. فرمول کلی این ترکیب‌ها به صورت $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2(A^{n-})_{x/n}]^{x+} \cdot mH_2O$ است که در آن M^{2+} کاتیونی دو ظرفیتی، M^{3+} کاتیون‌های سه‌ظرفیتی و A^{n-} آنیون‌های بین‌لایه‌ای هستند [۱۱]. در سال ۲۰۱۶ تان و همکارانش هیدروکسید لایه‌ای دوگانه منیزیم-آلومینیم نشانده‌شده بر بایوچار^۱های گیاهی را به‌عنوان جاذب در حذف رنگ بلور ویولت از محلول‌های آبی به‌کار بردند [۱۲]. در سال ۲۰۱۸ جورج و همکارانش از چندسازه هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه روی-آلومینیم-نانوکربن برای حذف رنگ‌های

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی جاذب

الگوی XRD ساختار بلوری جاذب LDH با کرنات بین- لایه‌ای^۳ و LDH با دودسیل سولفات بین‌لایه‌ای^۴ در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود الگوی Ca-Al-CO₃ پیک‌هایی در زوایای ۱۴، ۲۹ و ۳۶ نشان می‌دهد که با صفحه‌های ۰۰۳، ۰۰۶ و ۰۰۹ همخوانی دارد. LDH با دودسیل سولفات بین‌لایه‌ای پیک‌هایی در زوایای کوچک‌تر نشان می‌دهد که نشان‌دهنده افزایش فاصله بین‌لایه‌ای با وارد شدن دودسیل سولفات است. برپایه معادله براگ با افزایش فاصله بین‌لایه‌ای، زاویه نمایان‌شده در الگوی پرتو ایکس کاهش می‌یابد.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس (a) Ca/Al/CO₃-LDH و (b) Ca/Al/SDS-LDH

طیف‌های FTIR ساختار بلوری جاذب LDH با کرنات بین‌لایه‌ای^۱ و LDH با دودسیل سولفات بین‌لایه‌ای^۲ در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف FTIR جاذب Ca-Al-CO₃ دارای پیکی در 1423 cm^{-1} است که مربوط به ارتعاش کرنات بین‌لایه‌ای است. همچنین، پیک پهن در 3421 cm^{-1}

۱۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده بود. سپس محلول A به‌صورت قطره‌قطره به محلول B که روی همزن مغناطیسی با سرعت ملایم هم‌زده می‌شد، افزوده شد. سپس محلول سدیم هیدروکسید یک مولار و سدیم کرنات ۰/۳ مولار به‌صورت قطره‌قطره به محلول حاوی A و B که با دور شدید هم‌زده می‌شد، افزوده شد، تا جایی که pH محلول برابر با ۱۰ شد و عمل رسوب‌کردن اتفاق افتاد. تعلیق به‌دست‌آمده به مدت ۱۸ ساعت در دمای $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ هم‌زده شد. رسوب به‌دست‌آمده پس از جداسازی و شستشو به‌گونه‌ای که pH محلول زیر صافی خنثی شود، به مدت ۱۸ ساعت در آون با دمای $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ خشک شد.

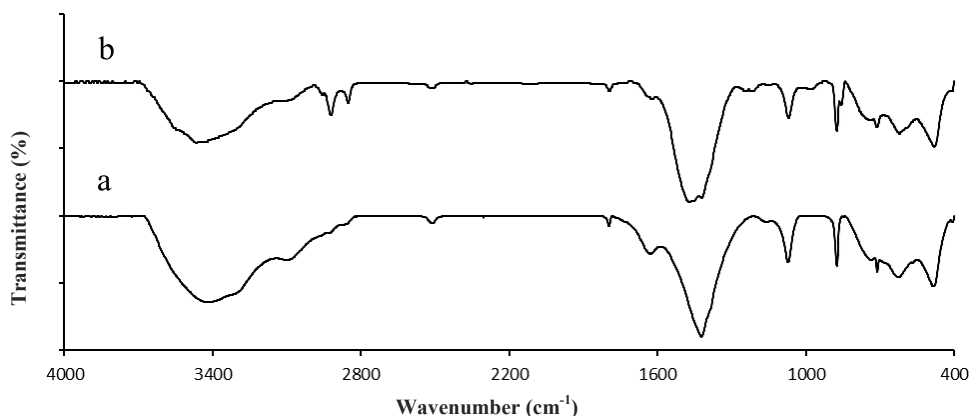
برای طراحی آزمایش از بهینه‌سازی به روش سطح پاسخ^۱ با طرح فاکتوریل مرکزی^۲ استفاده شد. سه عامل غلظت آلاینده، مدت‌زمان تماس و pH بررسی شدند.

همه آزمایش‌ها در دما و حجم ثابت ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ و 50 میلی‌لیتر) انجام شد. جداسازی جاذب از نمونه با دستگاه گریزان (مدل Armaghan Teb Iranian) با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه انجام شد. برای تنظیم pH، از محلول‌های هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید استفاده شد و pH با دستگاه pH متر (ZAG CHEME PTR79) اندازه‌گیری شد.

غلظت رنگ بلور ویولت با داده‌های دستگاه طیف‌نورسنج (مدل Ultrospec3100) در طول‌موج 590 نانومتر ارزیابی شد. مقدار همخوانی داده‌ها با مدل‌های هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین و همچنین، مدل‌های سینتیکی شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم و نیز نفوذ بین‌ذره‌ای بررسی شد. با رسم نمودار بازده حذف در دماهای متفاوت، ترمودینامیک فرایند حذف بررسی و عامل‌های ترمودینامیکی آن استخراج شد.

مربوط به پیوند O-H است. طیف FTIR نمونه Ca-Al-SDS پیکی در 1472 cm^{-1} دارد که به ارتعاش‌های کربنات مربوط است. دو پیک پدیدار شده در 1069 cm^{-1} و در حدود 1217 cm^{-1} به ترتیب به فرکانس‌های نامتقارن و متقارن CH_2 نیز مربوط به ارتعاش‌های گروه هیدروکربنی است که در زنجیره دودسیل سولفات وجود دارد.

مربوط به پیوند S=O می‌شود. دو پیک پدیدار شده در 2852 cm^{-1} و 2922 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش‌های گروه هیدروکربنی CH_2 است که در زنجیره دودسیل سولفات وجود دارد.



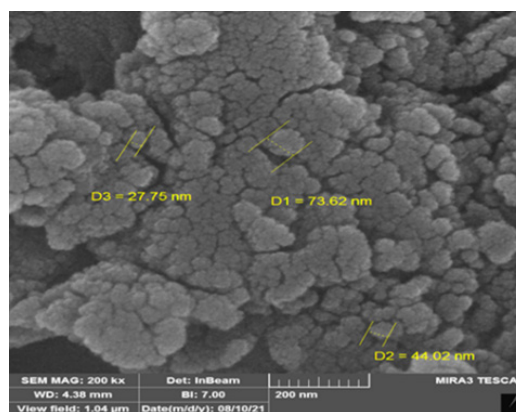
شکل ۲ طیف‌های FTIR نمونه‌های Ca-Al-SDS و Ca-Al-CO_3

این تصویر به خوبی نشان می‌دهد که ساختار بلوری هیدروکسید لایه‌ای دوگانه تشکیل شده است. ولی به دلیل روش سنتز مورد استفاده در این پژوهش که روش هم‌رسوبی بوده است ساختار از ریخت‌شناسی ویژه‌ای پیروی نمی‌کند. در این تصویر، اندازه ذره‌ها به صورت میانگین 48 nm تخمین زده شده است.

ریخت‌شناسی و ویژگی‌های سطحی جاذب Ca/Al/SDS-LDH با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. تصویر به دست آمده از سطح جاذب در شکل ۳ نشان داده شده است.

بهینه‌سازی عامل‌ها به کمک طراحی آزمایش

بررسی جذب رنگ بلور ویولت با جاذب Ca/Al/SDS-LDH به کمک طراحی آزمایش به روش طراحی مکعب مرکزی با در نظر گرفتن سه متغیر pH محلول (X_1)، غلظت اولیه رنگ (X_2) (ppm) و زمان تماس (X_3) (min) به عنوان متغیرهای مستقل و درصد حذف ($R\%$) به عنوان متغیر وابسته انجام شد. عامل‌ها و سطوح تعیین شده آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است. بر این پایه، ۲۰ آزمایش با شرایط ارائه شده در جدول ۲ طراحی و اجرا شد. افزون بر مقایسه مقادیر



شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی Ca-Al-SDS

جدول ۲ ماتریس طراحی آزمایش به‌دست‌آمده از روش طراحی مکعب مرکزی

| آزمایش | pH | غلظت آنالیت (ppm) | زمان تماس (دقیقه) | درصد جذب |
|--------|----|-------------------|-------------------|----------|
| ۱ | ۴ | ۱۰۰ | ۹۰ | ۹۶٫۳ |
| ۲ | ۴ | ۲۰۰ | ۹۰ | ۶۸٫۱ |
| ۳ | ۶ | ۵۰ | ۱۲۰ | ۹۸٫۰ |
| ۴ | ۶ | ۱۵۰ | ۶۰ | ۸۵٫۶ |
| ۵ | ۱۰ | ۱۵۰ | ۱۲۰ | ۸۶٫۷ |
| ۶ | ۶ | ۱۵۰ | ۱۲۰ | ۹۴٫۹ |
| ۷ | ۸ | ۱۰۰ | ۱۵۰ | ۹۷٫۱ |
| ۸ | ۶ | ۱۵۰ | ۱۲۰ | ۹۵٫۷ |
| ۹ | ۸ | ۲۰۰ | ۱۵۰ | ۷۸٫۱ |
| ۱۰ | ۶ | ۱۵۰ | ۱۲۰ | ۹۵٫۵ |
| ۱۱ | ۶ | ۱۵۰ | ۱۲۰ | ۹۵٫۶ |
| ۱۲ | ۴ | ۱۰۰ | ۱۵۰ | ۹۶٫۶ |
| ۱۳ | ۲ | ۱۵۰ | ۱۲۰ | ۸۳٫۷ |
| ۱۴ | ۸ | ۱۰۰ | ۹۰ | ۹۶٫۹ |
| ۱۵ | ۶ | ۱۵۰ | ۱۲۰ | ۹۷٫۲ |
| ۱۶ | ۸ | ۲۰۰ | ۹۰ | ۶۹٫۵ |
| ۱۷ | ۶ | ۲۵۰ | ۱۲۰ | ۵۰٫۲۲ |
| ۱۸ | ۶ | ۱۵۰ | ۱۸۰ | ۹۳٫۷ |
| ۱۹ | ۶ | ۱۵۰ | ۱۲۰ | ۹۵٫۶ |
| ۲۰ | ۴ | ۲۰۰ | ۱۵۰ | ۷۵٫۲ |

پیش‌بینی شده با نتیجه‌های تجربی، هم‌دما، سینتیک و عامل‌های ترمودینامیکی فرایند جذب نیز بررسی شدند.

جدول ۱ عامل‌ها و سطوح تعیین شده آن‌ها

| عامل‌ها | کلید | سطح متغیرها | | | | |
|-------------|----------------|-------------|-----|-----|-----|----|
| | | +α | ۱ | ۰ | -۱ | -α |
| pH | X ₁ | ۱۰ | ۸ | ۶ | ۴ | ۲ |
| غلظت آنالیت | X ₂ | ۲۵۰ | ۲۰۰ | ۱۵۰ | ۱۰۰ | ۵۰ |
| زمان تماس | X ₃ | ۱۸۰ | ۱۵۰ | ۱۲۰ | ۹۰ | ۶۰ |

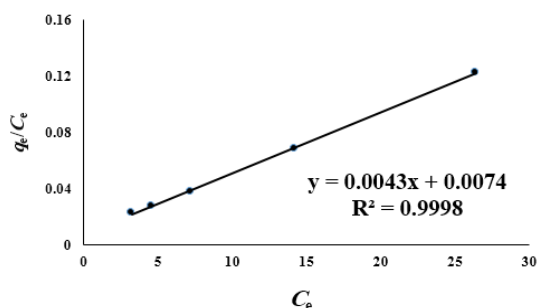
معادله زیر پیش‌بینی درصد حذف رنگ بلور ویولت با جذب Ca-Al-SDS منتج شده از طراحی آزمایش است.

$$Y = 95.46 + 0.7173X_1 - 11.96X_2 + 2.02X_3 + 0.3984X_1X_2 + 0.1746X_1X_3 + 1.9X_2X_3 - 2.76X_1^2 - 5.54X_2^2 - 1.66X_3^2$$
 در این معادله، Y درصد حذف رنگ بلور ویولت، X_3, X_2, X_1 به ترتیب pH، غلظت رنگ و زمان تماس هستند. برای معرفی بهترین مدل هم‌دما در جذب رنگ بلور ویولت بر Ca-Al-SDS، هم‌دماهای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین بررسی شدند. معادله‌های این هم‌دماها و عامل‌های آن‌ها در جدول ۳ آورده شده است [۱۵].

جدول ۳ معادله‌های هم‌دماهای بررسی شده و عامل‌های مربوط به آن‌ها

| نوع ایزوترم | معادله ایزوترم | عامل‌های مربوط |
|-------------|--|--|
| لانگمویر | $C_e/q_e = (1/q_{max}) C_e + (1/bq_{max})$ | C_e : مقدار آنالیت باقی‌مانده در محلول پس از جذب q_e : مقدار آنالیت جذب شده در شرایط تعادل q_{max} : بیشینه ظرفیت جذب به‌وسیله جاذب b : ثابت لانگمویر |
| فروندلیچ | $\ln q_e = \ln k_f + (1/n) \ln C_e$ | K_f : شاخص ظرفیت جذب n : شاخص شدت جذب |
| تمکین | $q_e = B \ln A + B \ln C_e$ | B : ثابت تمکین A : ثابت پیوندی، نشان‌دهنده بیشینه انرژی پیوندی |

نمودار هم‌دما لانگمویر به همراه معادله خط و ضریب تعیین در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴ نمودار هم‌دما لانگمویر در جذب بلور ویولت بر Ca/Al/SDS-LDH

سینتیک فرایند جذب از دیگر عوامل مورد توجه در فرایند جذب است. بر این پایه، سینتیک فرایند جذب رنگ بلور ویولت بر جاذب Ca/Al/SDS-LDH، با استفاده از محلولی از رنگ با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH برابر ۶ در مدت ۱۲۵ دقیقه بررسی شد. برای معرفی بهترین مدل سینتیکی، مقادیر به‌دست‌آمده از آزمایش، با مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول، شبه‌درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای انطباق داده شد. معادله‌های این مدل‌ها و عامل‌های مربوط به آن‌ها در جدول ۵ آورده شده است [۱۶].

مقادیر ضرایب تعیین (R^2) برای مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه‌درجه دوم و نفوذ بین‌ذره‌ای به ترتیب برابر با ۰٫۹۹۸۹، ۰٫۷۷ و ۰٫۹۹۸۹ به‌دست آمد (جدول ۶). بر این اساس همخوانی داده‌ها با مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم نسبت به سایر مدل‌های مورد بررسی بیشتر بود و این مدل، به‌عنوان مدل سینتیکی غالب در فرایند جذب در نظر گرفته شد. نمودار این مدل سینتیکی به همراه معادله خط و ضریب تعیین در شکل ۵ آورده شده است.

نتیجه‌های استخراج‌شده از بررسی هم‌دماهای فرایند جذب که در جدول ۴ آورده شده است نشان می‌دهد ضریب تعیین نمودار به‌دست آمده از داده‌های تجربی برای مدل هم‌دما لانگمویر به یک نزدیک‌تر است. بر این پایه، این مدل هم‌دما به‌عنوان مدل هم‌دما غالب در فرایند جذب رنگ بلور ویولت بر جاذب Ca-Al-SDS معرفی شد.

جدول ۴ مقادیر به‌دست آمده از بررسی هم‌دماهای جذب بلور ویولت بر Ca/Al/SDS-LDH

| جاذب | عامل | ایزوترم |
|-----------|----------------------|----------|
| Ca-Al-SDS | | |
| ۲۳۲٫۵۶ | $q_{max}(mg/g)$ | لانگمویر |
| ۰٫۹۹۹۸ | R^2 | |
| ۰٫۰۲۴ | R_L | |
| ۰٫۲۰۷ | $b(l/mg)$ | |
| ۱۲۶ | $K_F((mg/g)/(mg/l))$ | فروندلیچ |
| ۰٫۴۷۴ | $1/n$ | |
| ۲٫۱۱ | n | |
| ۰٫۸۹۴۳ | R^2 | |
| ۰٫۹۹ | a | تمکین |
| -۲٫۶۷ | b | |
| ۰٫۹۲۴۴ | R^2 | |

بررسی‌ها نشان می‌دهد مقدار همخوانی این داده‌ها با مدل هم‌دما لانگمویر بیشتر از سایر مدل‌های مورد بررسی است. مشابه این نتیجه در پژوهش‌های دیگری در حذف بلور ویولت با جاذب هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه گزارش شده است [۱۳ و ۱۸]. این نتیجه به‌منزله رد کردن مدل هم‌دما فروندلیچ نیست. برای مثال، نتیجه‌های پژوهستان و همکارانش در جذب بلور ویولت بر جاذب هیدروکسید لایه‌ای دوگانه نشان داد داده‌های تجربی جذب با هم‌دما فروندلیچ همخوانی بیشتری دارد که با نتیجه‌های به‌دست آمده از پژوهش حاضر، مغایرت نشان می‌دهد [۱۲].

جدول ۵ معادله‌ها و عامل‌های مدل‌های سینتیکی مورد بررسی

| نوع مدل | معادله | عامل‌های مربوطه |
|-----------------|--|--|
| شبه مرتبه اول | $\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_{p1}/2.303)t$ | q_e = مقدار آنالیت جذب شده در زمان تعادل (mg/g) q_t = مقدار آنالیت جذب شده در زمان t (mg/g) k_{p1} = ثابت سرعت شبه مرتبه اول (min^{-1}) |
| شبه مرتبه دوم | $t/q_t = 1/k_{p2}q_e^2 + (1/q_e)t$ | k_{p2} = ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (min^{-1}) |
| نفوذ بین ذره‌ای | $q_t = k_{int}t^{1/2}$ | k_{int} = ثابت سرعت نفوذ درون ذره است |

حذف بلور ویولت با جاذب هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات نشان داد اثر افزایش دما بر مقدار جذب، یک اثر افزایشی است. با استفاده از داده‌های مقدار جذب رنگ با افزایش دما و رسم نمودار وانت هوف، عامل‌های ترمودینامیکی فرایند حذف محاسبه شد که نتیجه‌های آن در جدول ۷ آورده شده است.

بررسی عامل‌های ترمودینامیکی فرایند جذب نشان داد فرایند جذب بلور ویولت بر جاذب Ca/Al/SDS-LDH خودبخودی، گرماگیر و با کاهش بی‌نظمی همراه است (تغییرهای انرژی آزاد گیبس منفی و تغییرهای آنتالپی و آنتروپی مثبت).

جدول ۷ عامل‌های ترمودینامیکی جذب بلور ویولت بر جاذب

| Ca/Al/SDS-LDH | | | | |
|---------------|--|--|--|-------------------------------|
| R^2 | ΔS ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) | ΔH (kJ mol^{-1}) | $\Delta G \times 10^3$ (kJ mol^{-1}) | T ($^{\circ}\text{C}$) |
| ۰.۹۹۳۴ | ۱۹۸.۱۵۵۹ | ۲۹.۲۳۵۱ | -۵۸.۱۰۶۰۰ | ۲۰ |
| | | | -۶۰.۰۴۱۶ | ۳۰ |
| | | | -۶۲.۰۲۳۲ | ۴۰ |
| | | | -۶۴.۰۵۰۰ | ۵۰ |

نتیجه‌های تحلیل وردایی (ANOVA)

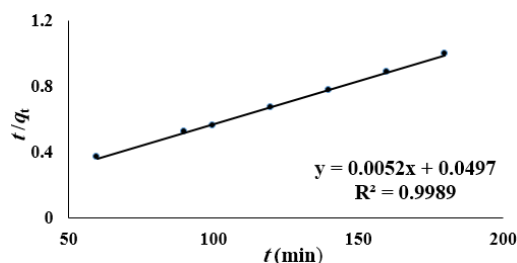
نتیجه‌های تحلیل وردایی (ANOVA) برای الگوی طراحی شده در جدول ۸ آورده شده است. درجه اهمیت هر متغیر با دو عامل F و P تعیین می‌شود. عامل P نشان‌دهنده

سال شانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

بررسی سینتیک فرایند جذب نشان داد سینتیک جذب رنگ بلور ویولت بر جاذب Ca/Al/SDS-LDH با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم ($R^2 = 0.999$) همخوانی بهتری دارد. این نتیجه برای جذب بلور ویولت بر انواع جاذب‌ها در پژوهش‌های دیگری نیز گزارش شده است [۱۹ و ۲۰].

جدول ۶ عامل‌های مرتبط با سینتیک جذب بلور ویولت با جاذب Ca-Al-SDS

| جاذب | شبه مرتبه اول | | | شبه مرتبه دوم | | | نفوذ بین ذره | |
|-----------|---------------|-----------|-------|---------------|-----------|--------|--------------|----------|
| | R^2 | k_1 | q_e | R^2 | k_2 | q_e | R^2 | C |
| Ca-Al-SDS | ۰.۹۹۹ | ۰.۰۴۱۲۲۱۹ | ۰.۹۶ | ۰.۹۹۸۹ | ۰.۰۰۵۱۹۲۳ | ۰.۰۰۰۵ | ۰.۷۷ | ۱۴۱.۳۷۳۳ |



شکل ۵ نمودار مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم در جذب بلور ویولت بر جاذب Ca/Al/SDS-LDH

در آزمایش‌های جذب وابسته به دما، ΔH ، ΔS و ΔG با معادله وانت هوف محاسبه می‌شود [۱۷]. ΔH و ΔS به ترتیب با شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln k$ نسبت به $1/T$ قابل محاسبه است [۱۸]. بررسی اثر افزایش دما بر درصد

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

حذف بلور ویولت در پژوهش حاضر، نشان‌دهنده معتبر بودن معادله درجه دوم به‌دست‌آمده است. از دیگر عامل‌های آماری در برازش یک مدل R^2 و R^2 Adj. است. مقادیر به‌دست‌آمده برای این عامل‌ها در مدل طراحی‌شده به ترتیب برابر با ۰/۹۹۶ و ۰/۹۹۳ است که نشان‌دهنده دقت بالا برای این مدل است.

مقدار معناداری یک متغیر است. براین‌پایه، عبارت‌هایی که مقدار P آن‌ها کمتر از ۰/۰۵ باشند، معنادار هستند. همچنین، عامل F نشان‌دهنده انحراف داده از مقدار میانگین است. در این طراحی همه عبارات موجود مقادیر P کمتر از ۰/۰۵ را نشان دادند که گویای معنادار بودن آن‌ها است. نقص برازش یکی دیگر از عامل‌های مهم است که مجموع مربع‌های باقی‌مانده است [۱۹]. بی‌معنی بودن مقدار عدم‌تناسب برای

جدول ۸ نتیجه‌های تحلیل وردایی

| منبع | مجموع مربع‌ها | درجه آزادی | میانگین مربع‌ها | مقدار F | مقدار P |
|------------|---------------|------------|-----------------|---------|----------|
| مدل | ۳۲۳۱/۹۸ | ۹ | ۳۵۹/۱۱ | ۲۹۰/۷۷ | > ۰/۰۰۰۱ |
| X_1 | ۸/۲۳ | ۱ | ۸/۲۳ | ۶/۶۷ | ۰/۰۲۷۳ |
| X_2 | ۲۲۸۹/۹۸ | ۱ | ۲۲۸۹/۹۸ | ۱۸۵۴/۱۹ | > ۰/۰۰۰۱ |
| X_3 | ۶۵/۵۲ | ۱ | ۶۵/۵۲ | ۵۳/۰۶ | > ۰/۰۰۰۱ |
| X_1X_2 | ۱/۲۷ | ۱ | ۱/۲۷ | ۱/۰۳ | ۰/۳۳۴۵ |
| X_1X_3 | ۰/۲۴۴ | ۱ | ۰/۲۴۴ | ۰/۱۹۷۵ | ۰/۶۶۶۲ |
| X_2X_3 | ۲۸/۷۴ | ۱ | ۲۸/۷۴ | ۲۳/۲۷ | ۰/۰۰۰۷ |
| X_1^2 | ۱۹۲/۰۴ | ۱ | ۱۹۲/۰۴ | ۱۵۵/۴۹ | > ۰/۰۰۰۱ |
| X_2^2 | ۷۷۱/۴۸ | ۱ | ۷۷۱/۴۸ | ۶۲۴/۶۶ | > ۰/۰۰۰۱ |
| X_3^2 | ۶۹ | ۱ | ۱/۲۴ | ۵۵/۸۷ | > ۰/۰۰۰۱ |
| باقی‌مانده | ۱۲/۳۵ | ۱۰ | ۱/۸۷ | | |
| نقص برازش | ۹/۳۵ | ۵ | ۰/۵۹۹۹ | ۳/۱۲ | ۰/۱۱۸۹ |
| خطای خاص | ۳ | ۵ | | | |
| مجموع | ۳۲۴۴/۳۳ | ۱۹ | | | |

نمودارها نشان می‌دهد با افزایش pH و زمان تماس، درصد حذف افزایش می‌یابد درحالی‌که اثر افزایش غلظت رنگ بر درصد حذف، یک اثر کاهشی است. برپایه این نمودارها، بالاترین درصد حذف رنگ در pH ۶ غلظت ۵۰ppm و زمان ۱۲۰min به‌دست می‌آید. تأثیر مثبت افزایش pH بر درصد حذف بلور ویولت در پژوهش‌های مشابه دیگر نیز گزارش شده است.

نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ

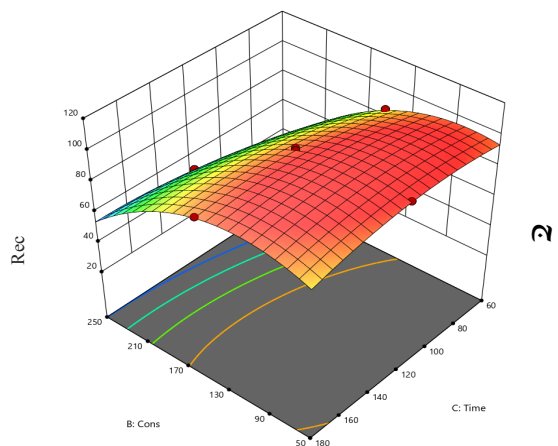
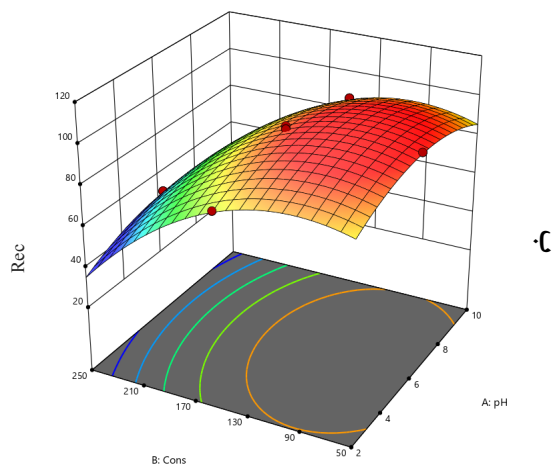
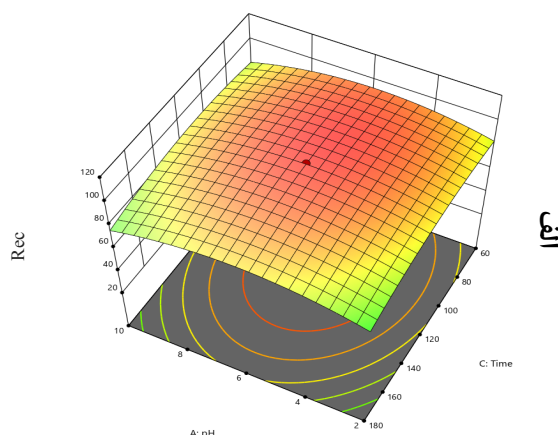
از دیگر منابع کاربردی در توصیف آزمایش‌های طراحی‌شده با طرح فاکتوریل مرکزی، نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ است که برای تحلیل تأثیر عامل‌های متفاوت بر واکنش استفاده می‌شود.

شکل ۶ نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ در بالاترین درصد برای توصیف واکنش جذب بلور ویولت بر هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه اصلاح‌شده با سدیم دودسیل سولفات را نشان می‌دهد.

در پژوهش مالکی و همکارانش، pH بهینه در جذب بلور ویولت با استفاده از ریشاله‌های سدیم دودسیل سولفات پوشش داده شده با نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4/SiO_2 ، برابر با pH ۶ گزارش شد [۱۰]. تان و همکارانش بدون گزارش دادن یک pH ویژه، این اثر افزایشی را تأیید کرده‌اند [۱۲] درحالی که جورج و همکارانش، pH برابر با ۹ را به عنوان pH بهینه در جذب بلور ویولت بر Zn/Al-LDH پوشش داده شده با کربن گزارش کردند [۱۳]. اثر افزایشی بالا رفتن زمان تماس بر درصد حذف و اثر کاهشی در نتیجه افزایش غلظت آلاینده نیز در این پژوهش‌ها تأیید شده است.

نتیجه‌گیری

با توجه به تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از طراحی آزمایش و بررسی عامل‌های مؤثر بر حذف رنگ بلور ویولت با جاذب Ca/Al/SDS-LDH به طور کلی با تنظیم pH بر ۶ و مدت ۱۲۰ دقیقه مقدار درصد جذب بسیار خوبی را مشاهده کردیم. با کاهش غلظت اولیه به ۵۰ ppm مقدار درصد جذب ۹۸ درصد به دست آمد و غلظت حدود ۱۰۰ ppm نیز ۹۶ درصد جذب به همراه داشت. این جاذب در شرایط بهینه pH برابر با ۶ دمای محیط و مدت ۱۲۵ دقیقه توانست در غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگ، ۹۴ درصد رنگ را از محلول آبی حذف کند که بیشینه مقدار ظرفیت جذب به دست آمده در مدل هم-دمای لانگمویر برای جاذب هیدروکسید لایه‌ای دوگانه اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات، ۲۳۲/۵۶ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. قرار گرفتن سدیم دودسیل سولفات در بین لایه‌های هیدروکسید لایه‌ای دوگانه موجب افزایش فاصله بین لایه‌ای و بالابردن ظرفیت جذب شد. بررسی سینتیک و ترمودینامیک واکنش جذب نشان داد افزون‌براینکه داده‌ها از مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم پیروی بیشتری دارند، جاذب Ca/Al/SDS-LDH می‌تواند در یک فرایند جذب خودبه‌خودی در تصفیه پساب حاوی رنگ بلور ویولت به کار گرفته شود.



شکل ۶ تأثیر عامل‌های pH و غلظت (الف)، تأثیر عامل‌های pH و زمان (ب) و تأثیر عامل‌های زمان و غلظت (ج) بر فرایند جذب بلور ویولت در حضور جاذب Ca/Al/SDS-LDH

است و لازم است از دانشگاه شهرکرد به دلیل کمک‌های مادی و معنوی برای انجام این مطالعه کمال تشکر و قدردانی را داشته باشیم.

سپاسگزاری

اطلاعات ارائه‌شده از کار پژوهشی صورت‌گرفته در گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه شهرکرد به‌دست آمده

مراجع

- [1] Chaudhary, B.; Violet, T.E.; J. Interdiscipl. Cycle Res. 12, 390–396, 2020.
- [2] Bonin, A.M.; Farquharson, J.B.; Baker, R.S.U.; Mutat. Res. Toxicol. 89, 21–34, 1981.
- [3] Muthukumar, C.; Sivakumar, V.M.; Thirumarimurugan, M.; J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 63, 354–362, 2016.
- [4] Brião, G.V.; Jahn, S.L.; Foletto, E.L.; Dotto, G.L.; J. Colloid Interface Sci. 508, 313–322, 2017.
- [5] Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F.Z.; Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Abdennouri, M.; Sadiq, M.; Qourzal, S.; A, Zouhri, A.; Barka, N.; J. Mater. Res. Technol. 6, 271–283, 2017.
- [6] Dil, E.A.; M, Ghaedi.; Ghaedi, A.; Asfaram, A.; Jamshidi, M.; Purkait, M.K.; J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 59, 210–220, 2016.
- [7] Shoukat, S.; Bhatti, H.N.; Iqbal, M.; Noreen, S.; Microporous Mesoporous Mater. 239, 180–189, 2017.
- [8] Fabryanty, R.; J. Environ. Chem. Eng. 5, 5677–5687, 2017.
- [9] AbdEl-Salam, A.H.; Ewais, H.A.; Basaleh, A.S.; J. Mol. Liq. 248, 833–841, 2017.
- [10] Maleki, S.; Falaki, F.; Karimi, M.; J. Nanostructure Chem. 9, 129–139, 2019.
- [11] Sabna, V.; Thampi, S.G.; Chandrakaran, S.; Ecotoxicol. Environ. Saf. 134, 390–397, 2016.
- [12] Tan, X.; J. Environ. Manage. 184, 85–93, 2016.
- [13] George, G.; Saravanakumar, M.P.; Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 30236–30254, 2018.
- [14] Khan, S.A.; Khan, S.B.; Asiri, A.M.; RSC Adv. 6, 83196–83208, 2016.
- [15] Foo, K.Y.; Hameed, B.H.; Chem. Eng. J. 156, 2–10, 2010.
- [16] Qiu, H.; Lv, L.; Pan, B.; Zhang, Q.-J.; Zhang, W.; Zhang, Q.-X.; J. Zhejiang Univ. A 10, 716–724, 2009.
- [17] Palapa, N.R.; Taher, T.; Rahayu, B.R.; Mohadi, R.; Rachmat, A.; Lesbani, A.; Bull. Chem. React. Eng. Catal. 15, 525–537, 2020.
- [18] Das, S.; Dash, S.K.; Parida, K.M.; ACS Omega. 3, 2532–2545, 2018.
- [19] Dean, A.; Voss, D.; Draguljić, D.; "Design and Analysis of Experiments", Springer, New York, 1999.
- [20] Puri, C.; Sumana, G.; Appl. Clay Sci. 166, 102–112, 2018.
- [21] Marco-Brown, J.L.; Chem. Eng. J. 333, 495–504, 2018.
- [22] Kulkarni, M.R.; Revanth, T.; Acharya, A.; Bhat, P.; Resour. Technol. 3, 71–77, 2017.

بررسی اثر دما در ساخت غشاء مرکب با رشد نانوذره‌های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ به روش نهشت بخار شیمیایی

حسین حسن نیا گلسفید^۱، امید علیزاده^{۲*} و فاطره درستی^۳

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی و مهندسی شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

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

۳. استادیار گروه شیمی و مهندسی شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

دریافت: مرداد ۱۴۰۰ بازنگری: آبان ۱۴۰۰ پذیرش: آبان ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.1937099.1967



20.1001.1.17359937.1401.16.3.3.9

چکیده

در این پژوهش، غشاهای پلی‌اترایمید با روش وارونگی فاز خشک/تر با غیرحلال آب ساخته شدند. اثر دمای صفحه فیلم‌کشی بر ساختار غشاء و مقدار جداسازی کربن دی‌اکسید از متان بررسی شد. سپس، روی غشاء با بالاترین تراوایی کربن دی‌اکسید، بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ با روش نهشت بخار شیمیایی بین کمپلکس‌های روی و بخار ۲-متیل ایمیدازول تولید شد و غشاء مرکب به‌دست آمد. اثر دمای نهشت بر تشکیل چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸، ریخت غشاء مرکب و مقدار جداسازی کربن دی‌اکسید از متان بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد، افزایش دمای صفحه فیلم‌کشی موجب افزایش تراوایی کربن دی‌اکسید، ایجاد ساختار انگشتی، کاهش ضخامت لایه‌گزینش‌پذیر و قطر حفره‌های متخلخل سطحی غشاء پلی‌اترایمید شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی غشاهای بسیار و مرکب تولیدشده با روش‌های شناسایی مواد مشخص شدند. تصاویر به‌دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی و پراش پرتو ایکس نشان داد چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ بر سطح گزینش‌پذیر غشاء پلی‌اترایمید در 50°C به خوبی رشد کرده است. غشاهای مرکبی که سطح گزینش‌پذیر آن‌ها (چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸) از روش نهشت بخار شیمیایی اتمسفری در دماهای 40°C ، 50°C و 70°C ساخته شدند، نسبت به غشاء پلی‌اترایمید بین ۲۱ تا ۷۸ درصد گزینش‌پذیری بیشتری داشتند. گزینش‌پذیری و تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان غشایی که دمای نهشت بخار شیمیایی آن 100°C بود به شدت کاهش یافت. با افزایش دما به 130°C ساختار غشاء بسیار تخریب شد.

واژه‌های کلیدی: نهشت بخار شیمیایی، پلی‌اترایمید، چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸، کربن دی‌اکسید

مقدمه

رشد فناوری غشاهای بسیار در فرایندهای گوناگون صنعتی مانند جداسازی گاز کربن دی‌اکسید از مخلوط گازی کربن دی‌اکسید/متان به دلیل ارزانی و آسانی تولید آن‌ها موجب شده است که پژوهش‌های زیادی با هدف بهبود ساختار و افزایش عملکرد جداسازی غشاهای بسیار، مانند بهبود مشخصه‌های لایه گزینش‌پذیر بسیار و یا افزودن مواد آلی- معدنی مانند چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (ویژگی غربال مولکولی) به غشاء بسیار انجام پذیرد. بنابراین، شناخت بیشتر روش‌های ساخت غشاء بسیار و تولید چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ از راه مطالعه عمیق‌تر متغیرهای فیزیکی و شیمیایی مؤثر می‌تواند در رسیدن به اهداف مذکور نقش بسزایی داشته باشد.

در یک پژوهش، اثر ضخامت فیلم تر غشاء پلی‌اترایمید به‌دست‌آمده از روش وارونگی فاز خشک/تر (انعقاد غیرحلال آب-ایزوپروپانول) بر ریخت‌شناسی و عملکرد جداسازی کربن دی‌اکسید از مخلوط کربن دی‌اکسید/نیتروژن بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که با افزایش ضخامت فیلم تر، تراوایی گاز کربن دی‌اکسید کاهش می‌یابد و حفره‌های بزرگ تشکیل می‌شود [۱]. همچنین، در پژوهشی دیگر ریخت‌شناسی غشاء پلی‌اترایمید نامتقارن با حلال نرمال متیل-۲-پیرولیدون^۱ و چندین غیرحلال شامل آب و اتانول با نسبت‌های نزدیک‌شوندگی^۲ متفاوت در روش وارونگی فازتر بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که برای غیرحلال آب-گلیسرین نسبت نزدیک‌شوندگی بحرانی پیدا نشد و حفره‌های بزرگ انگشتی از بین نرفتند. درحالی‌که، برای غیرحلال اتانول-پلی‌اتیلن گلیکول ۲۰۰ با افزایش نسبت نزدیک‌شوندگی و رسیدن به مقدار بحرانی نسبت نزدیک‌شوندگی ساختار غشاء از انگشتی به اسفنجی تغییر شکل داد [۲].

از روش نفوذ متقابل، برای تولید پلی‌اترایمید اصلاح‌شده با گروه‌های آمینی (برای پیوند کووالانسی بسیار با بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸) به‌عنوان پایه رشد بلورهای چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ استفاده شد. با بررسی اثر دمای نفوذ متقابل و زمان واکنش، مشخص شد بالاترین گزینش‌پذیری گاز هیدروژن از مخلوط گازی هیدروژن/ پروپان برابر با ۱۸۱۶ در دمای °C ۱۵ و ۲۴ ساعت واکنش تولید چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ به‌دست می‌آید [۳]. دای^۳ و همکارانش با روش جت خشک - خشک‌سازی تر^۴ غشاء ترکیب آمیخته رشته‌ای تو خالی نامتقارن متشکل از پلی‌اترایمید و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ تولید کردند. گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید از مخلوط کربن دی‌اکسید/ نیتروژن از ۳۰ برای غشاء الیاف توخالی پلی‌اترایمید به ۳۶ برای غشاء ترکیبی مذکور افزایش یافت [۴]. غشاء صفحه‌ای ترکیب آمیخته متشکل از پلی‌اترایمید و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ از روش اختلاط و وارونگی فاز خشک در محیط اشباع از متیلن کلرید تولید شد. گزینش‌پذیری ایده‌ال جداسازی کربن دی‌اکسید از مخلوط کربن دی‌اکسید/متان و مخلوط کربن دی‌اکسید/نیتروژن به ترتیب از ۳۷/۸ به ۴۰/۴ و ۲۶/۵۲ به ۳۱/۱۱ افزایش یافت [۵]. اثر دو چارچوب فلزی-آلی، چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۶۷ در افزایش مقدار جداسازی کربن دی‌اکسید از مخلوط گازی کربن دی‌اکسید/نیتروژن در غشاء هیبریدی صفحه‌ای با فاز همگن ماتریسی پلی‌اترایمید مطالعه شد. گزینش‌پذیری به کربن دی‌اکسید برای غشاء هیبریدی شامل چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ برابر با ۳۹/۶، برای غشاء هیبریدی محتوی چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۶۷ برابر با ۲۷/۵، برای غشاء هیبریدی حاوی هر چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۶۷ برابر با ۱۰/۳

1. N-methyl-2-pyrrolidone

2. Approaching ratio

3. Dai

4. Dry jet-wet quench method

(ساخت ایران با خلوص بیشتر از ۹۰٪) نیز استفاده شد. همه مواد بدون تصفیه یا آماده‌سازی بیشتر استفاده شدند.

تولید غشاء پلی‌اترایمید

غشاء پلی‌اترایمید برپایه روش گزارش‌شده [۹] با تغییراتی در مراحل ساخت مانند کاهش دمای اختلاط به 70°C ، کاهش زمان حباب‌زدایی به ۳ ساعت تهیه و در دو دمای متفاوت بر سطح شیشه فیلم‌کشی شد که به‌طور خلاصه به شرح آن پرداخته می‌شود. ابتدا یک محلول شفاف شامل ۲۰٪ وزنی پلی‌اترایمید در نرمال متیل پیرولیدون با واپایش دما در $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ، با زمان اختلاط ۲۰ ساعت و دور آهسته همزن تولید شد. برای حباب‌زدایی، محلول به‌دست‌آمده ۳ ساعت در شرایط آزمایشگاهی نگه داشته شد. برای بررسی اثر دمای سطح ریخته‌گری بر ریخت‌شناسی غشاء پلی‌اترایمید، ریخته‌گری فیلم تر با ضخامت $250\ \mu\text{m}$ بر صفحه شیشه‌ای با دمای 25°C به‌عنوان نمونه ۱ و 70°C به‌عنوان نمونه ۲ انجام پذیرفت. نمونه‌های ۱ و ۲ به مدت ۴ دقیقه در آن اتمسفریک با دمای 90°C و بی‌درنگ در حمام غیرحلال آب در دمای 25°C قرار گرفتند. پس از ۲۴ ساعت غشاهای به‌دست‌آمده از حمام آب خارج و در دمای 25°C به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند.

تولید ژل کمپلکس روی

تولید ژل کمپلکس‌های روی برپایه دستورالعمل [۱۰] با تغییراتی شامل کاهش دمای واکنش تولید کمپلکس به 58°C و افزایش مدت اختلاط به ۱ ساعت انجام شد. ابتدا، یک محلول تعلیق شیرین رنگ از روی استات دو آبه در اتانول به نسبت ۱:۳ با هم‌زدن در دمای $58 \pm 3^{\circ}\text{C}$ تهیه شد. به‌تدریج در مدت نیم ساعت چند قطره اتانول آمین به محلول تهیه‌شده، افزوده شد تا رنگ محلول نیم شفاف شد. اختلاط در دمای $58 \pm 3^{\circ}\text{C}$ تا مشاهده محلول به‌نسبت شفاف ادامه یافت. محلول به‌دست آمده در ظرف شیشه‌ای دردار ریخته شد. پس از تبخیر اتانول و کاهش دما تا دمای محیط، برای

و برای غشاء پلی‌اترایمید برابر با ۲۴ (در دمای 35°C) به‌دست آمد [۶]. از روش نهشت بخار شیمیایی برای تولید و رسوب نانوبلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ بر رشته‌های توخالی پلی‌وینیلیدن فلورید^۱ استفاده شد. تراوایی گاز هیدروژن نسبت به غشاء الیاف توخالی تا ۳ برابر افزایش پیدا کرد [۷].

تاکنون پژوهش‌ها زیادی در زمینه روش‌های ساخت غشاء بسیار نامتقارن به‌ویژه روش وارونگی فاز خشک/تر و متغیرهای مؤثر بر بهبود ساختار یا عملکرد جداسازی غشاء، انجام شده است، ولی اثر عامل‌های ریخته‌گری مانند دمای سطح ریخته‌گری بر ساختار غشاء چندان موردتوجه نبوده است. همچنین، در تولید غشاهای مرکب پایه بسیار اگر چه روش‌های متفاوتی مانند نهشت بخار شیمیایی استفاده شده است، ولی بیشتر شامل مراحل بسیار و پیچیده در دمای بالا هستند که موجب تخریب غشاء بسیار می‌شود [۸]. استفاده از روش نهشت بخار شیمیایی در دمای پایین و فشار اتمسفریک می‌تواند افزون بر ساخت ساده و ارزان غشاهای مرکب از بسیار و مواد آلی-معدنی، گامی مؤثر در تولید آن‌ها در مقیاس صنعتی باشد، ولی در این زمینه نیز پژوهش‌های اندکی انجام گرفته است.

بخش تجربی

مواد اولیه

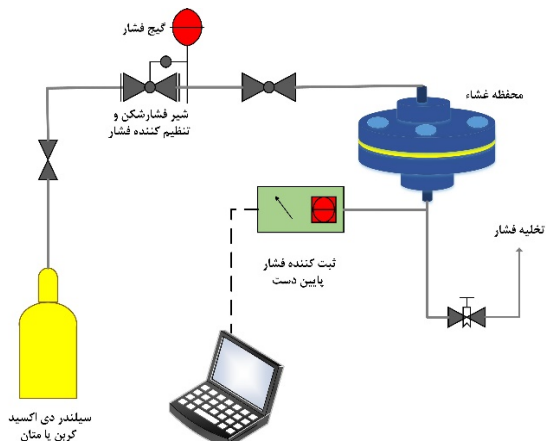
استات روی دو آبه، ۲-متیل ایمیدازول، نرمال متیل-۲-پیرولیدون و اتانول همه با خلوص بیشتر از ۹۹٪ از شرکت مرک خریداری شدند. همچنین، از پلی‌اترایمید (شرکت ساییک^۲ با نام تجاری Ultem™ 1000)، اتانول آمین (ساخت مرک با خلوص بیشتر از ۹۹/۵٪)، متانول

1. Polyvinylidene fluoride

2. SABIC

اندازه‌گیری تراوایی گاز

تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان از غشاء پلی‌اترایمید و غشاهای مرکب تهیه‌شده در دستگاه آزمایشگاهی حجم ثابت/فشار متغیر در فشار ۲ بار اندازه‌گیری شد. طرحواره دستگاه آزمایشگاهی در شکل ۱ نشان داده شده است. ابتدا محفظه آزمایش با گاز کربن دی‌اکسید یا متان عاری از هوا شد. سپس، غشاء داخل محفظه گذاشته شد و فشار گاز ورودی با تنظیم‌کننده فشار در ۲ بار واپایش شد. شیر ورودی باز و مقدار فشار خروجی که با گذشت زمان افزایش می‌یافت با یک حسگر فشار به ثبت‌کننده مقادیر فشار منتقل و از آن‌جا به کامپیوتر ارسال می‌شد.



شکل ۱ سامانه آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری تراوایی غشایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان

تراوایی گاز با واحد GPU از معادله ۱ به‌دست آمد [۱۱].

$$P(\text{GPU}) = (273.15 \times 10^6 \text{ V}) / (76 \times ATp_0) (dp/dt) \quad (1)$$

که در آن، P تراوایی گاز (GPU)، V حجم محفظه آزمایش عملکرد غشاء (cm^3)، A سطح مقطع عبوری غشاء (cm^2)، T دمای محیط آزمایشگاه (K)، p_0 فشار ورودی به محفظه آزمایش عملکرد غشاء (cmHg) برابر با ۷۵، dp/dt

استفاده در مرحله ژل‌کشی در ظرف بسته و در دمای محیط نگهداری شد.

نهشت بخار شیمیایی نانوبلورهای چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ بر لایه‌گزینش‌پذیر غشاء پلی‌اترایمید

برای بررسی اثر دمای واکنش نهشت بخار شیمیایی بر اندازه و توزیع نانوبلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸، ۲۰ گرم از ذره‌های آسیاب‌شده ۲-متیل ایمیدازول در ۵ ظرف واکنش جداگانه ریخته و تا دمای 130°C گرما داده شدند. ۲ غشاء صفحه‌ای به‌دست‌آمده از ریخته‌گری گرم به‌عنوان نمونه‌های شماره ۳ و ۴ به در ظروف چسبانده و با قلم مو سطح رویه غشاهای مذکور ژل‌کشی شدند. سپس، در ظروف بی‌درنگ بسته شد. نمونه شماره ۳ در دمای 50°C به مدت ۲۴ ساعت در آون اتمسفریک تحت نهشت شیمیایی قرار گرفت، ولی نهشت بخار شیمیایی برای نمونه شماره ۴، با سرعت گرمادهی $1^\circ\text{C}/\text{min}$ در آون اتمسفریک از 50°C تا 130°C انجام پذیرفت. ۳ نمونه غشاء صفحه‌ای دیگر به‌دست‌آمده از ریخته‌گری گرم، به مدت ۲۴ ساعت تحت نهشت شیمیایی بخار در 70°C و 100°C قرار گرفتند.

روش‌های شناسایی

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

اطلاعات ریخت‌شناسی سطح رویه و مقطع غشاء مرکب با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (مدل Nova NanoSem 450، ساخت آمریکا) به‌دست آمد. برای کاهش اثر بار منفی / مثبت، نمونه‌ها با لایه نازکی از پلاتین روکش و در دمای نیتروژن مایع برش داده شدند.

پراش پرتو ایکس (XRD)

ساختار بلوری چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ با روش پراش پرتو ایکس بررسی شد. نتیجه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل Philips PW17) ثبت شد.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال شانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

نتیجه‌ها و بحث

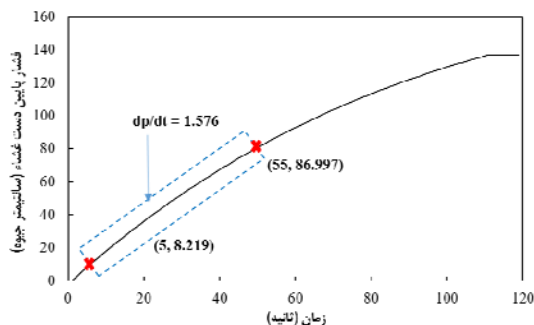
ریخت‌شناسی سطح غشاء

شکل‌های ۳-a و ۳-b به ترتیب سطح مقطع غشاء نامتقارن پلی‌اترایمید به دست آمده از ریخته‌گری سرد (نمونه ۱) و ریخته‌گری گرم (نمونه ۲) در فرایند وارونگی فار خشک-تر با غیرحلال آب را نشان می‌دهد.

ریخته‌گری گرم موجب تشکیل غشایی نامتقارن با لایه گزینش‌پذیر نازک‌تر نسبت به غشاء تهیه شده با ریخته‌گری سرد می‌شود. علت نازک‌تر بودن لایه گزینش‌پذیر در نمونه ۲، می‌تواند دمای بالاتر سطح شیشه ریخته‌گری باشد که موجب کاهش تمایل جدایی فازهای غنی از بسیار و رقیق از بسیار در مرحله تبخیر (وارونگی فاز خشک) شده است. بنابراین، لایه نازک‌تری از فیلم بسیار تشکیل شد. نازک‌تر بودن لایه رویی نمونه ۲ موجب شد در وارونگی فازتر (حمام غیرحلال) مقاومت کمتری نسبت به نمونه ۱ در برابر جابه‌جایی حلال با غیرحلال آب از خود نشان بدهد. در نتیجه، برای نمونه ۱ جدایی آهسته با ساختار اسفنجی و برای نمونه ۲ جدایی آنی با ساختار زیرلایه انگشتی شکل گرفت [۹]. شکل‌های ۳-c و ۳-d سطح لایه متراکم گزینش‌پذیر غشاهای نامتقارن به ترتیب نمونه ۱ و ۲ را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، تعداد حفره‌هایی با قطر کمتر در سطح رویی لایه گزینش‌پذیر نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ افزایش یافته است. دلیل این پدیده می‌تواند سرعت بیشتر جابه‌جایی حلال با غیرحلال آب در غشاء ریخته‌گری گرم (زمان تأخیر کوتاه) باشد. این نتیجه‌ها با گزارش‌های ارائه شده [۱۲ و ۱۳] در توافق است.

تغییرهای فشار خروجی غشاء با زمان (cmHg/s) است. در این پژوهش، V برابر با 2 cm^3 ، A برابر با $3/14 \text{ cm}^2$ و P_0 برابر با 75 cmHg بودند. فشار پایین دست غشاء (mbar) هر ۱ ثانیه با حسگر فشار اندازه‌گیری و به دستگاه ثبت‌کننده فشار ارسال شد. برای محاسبه تراوایی گاز تغییرهای ثابت فشار بر حسب زمان در نظر گرفته شد که در بیشتر موارد در ۲ دقیقه نخست بود. برای مثال، در شکل ۲ تغییرهای فشار متان در پایین دست غشاء پلی‌اترایمید از ثانیه ۵ تا ثانیه ۵۵ بر حسب زمان، $1/58$ است.



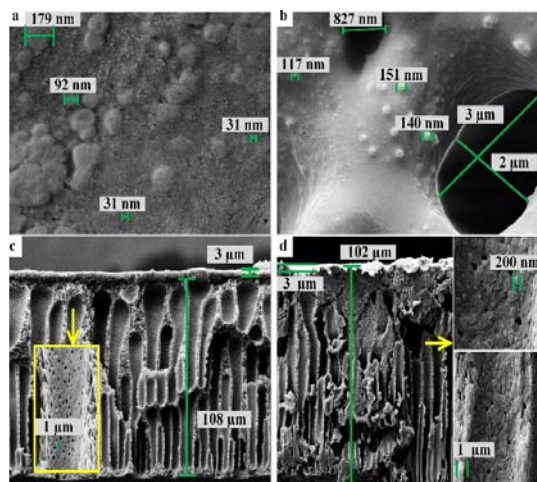
شکل ۲ نمودار تغییرهای فشار متان در پایین دست غشاء پلی‌اترایمید بر حسب زمان

گزینش‌پذیری ایده‌آل مخلوط متان / کربن دی‌اکسید از معادله ۲ به دست آمد.

$$\alpha_{AB} = P_A/P_B \quad (2)$$

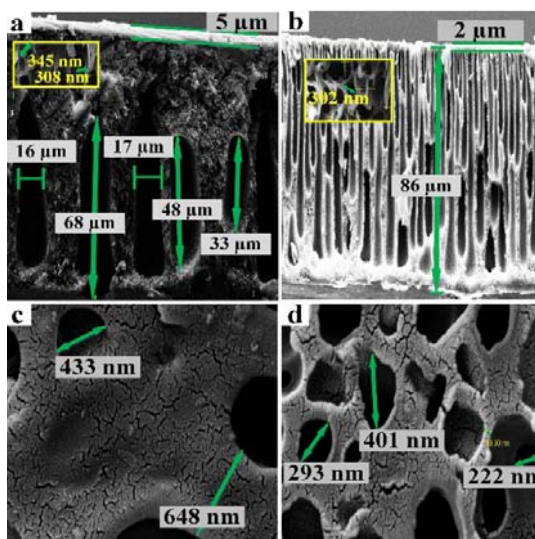
P_A و P_B به ترتیب تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان هستند.

های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ در ساختار انگشتی زیرلایه پلی‌اترایمیدی حضور ندارند) در حالی که شکل ۴-d نشان می‌دهد افزایش دمای واکنش نهشت بخار شیمیایی تا 130°C موجب تخریب لایه رویه نمونه ۴ شده است و ذره‌های موجود در حفره‌های انگشتی می‌تواند محتوی بلورهای چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ باشد. شکل ظاهری نمونه (شکل ۴-c) زرد کم رنگ و منعطف بود در حالی که رنگ نمونه مربوط به شکل ۴-d قهوه‌ای سوخته و بسیار خشک و شکننده شده بود.



شکل ۴ تصویرهای FESEM سطح رویی غشاء پلی‌اترایمید پوشیده شده از ذره‌های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (دمای واکنش 50°C) (a)، سطح رویی غشاء پلی‌اترایمید با ذرات جدا از هم چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (حداکثر دمای واکنش 130°C) (b)، سطح مقطع غشاء مرکب پلی‌اترایمید و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (دمای واکنش 50°C) (c) و سطح مقطع غشاء مرکب پلی‌اترایمید و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (حداکثر دمای واکنش 130°C) (d)

ساختار بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ غشاء مرکب شناسایی ساختار بلوری سطح رویه غشاء مرکب با روش پراش پرتو ایکس انجام پذیرفت. الگوی این نمونه در شکل



شکل ۳ تصویرهای FESEM سطح مقطع غشاء با ریخته‌گری سرد (a)، سطح مقطع غشاء با ریخته‌گری گرم (b)، سطح رویه غشاء با ریخته‌گری سرد (c) و سطح رویه غشاء با ریخته‌گری گرم (d)

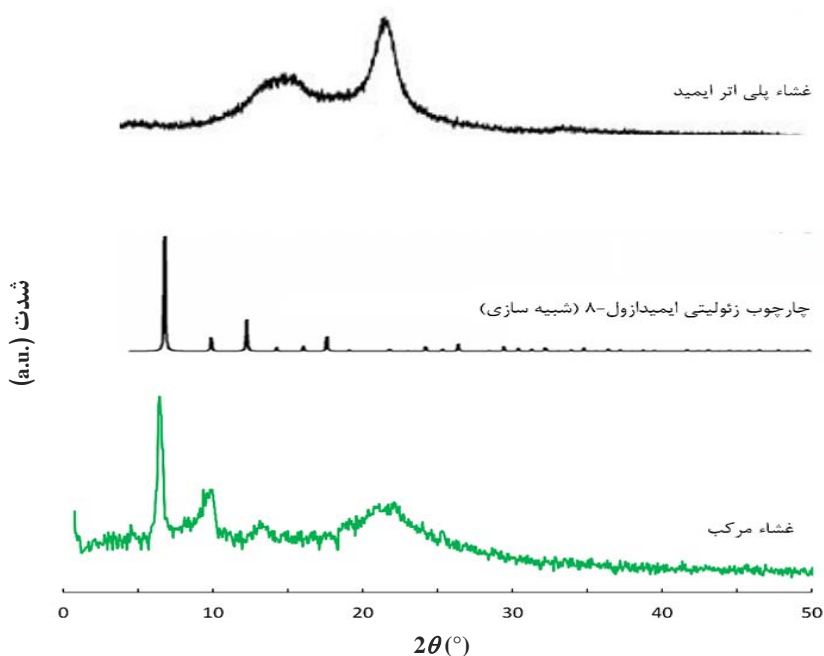
اثر دمای نهشت بخار شیمیایی

شکل‌های ۴-a و ۴-b به ترتیب سطح رویی نمونه‌های ۳ و ۴ پس از نهشت بخار شیمیایی را نشان می‌دهند. در شکل ۴-a ذره‌های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ در اندازه‌هایی کوچکتر از 100 nm به صورت گسترده بر سطح گزینش‌پذیر غشاء پلی‌اترایمید رسوب کرده‌اند که با نتیجه‌های گزارش شده سازگاری دارد [۷، ۱۴ و ۱۵]. در شکل ۴-b فراوانی ذره‌های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ روی سطح گزینش‌پذیر نمونه شماره ۴ ناچیز است. دلیل آن مهاجرت کمپلکس روی به بافت داخلی غشاء به علت تخریب لایه رویه غشاء است که شرح آن در ادامه آمده است. شکل‌های ۴-c و ۴-d سطح مقطع نمونه‌های ۳ و ۴ را پس از نهشت شیمیایی بخار نشان می‌دهند.

از شکل ۴-c مشخص می‌شود نهشت بخار شیمیایی در لایه‌های داخلی غشاء پلی‌اترایمید انجام پذیرفته است (ذره-

است [۱۶]. با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس غشاء مرکب و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ خالص [۶] می‌توان نتیجه گرفت که احتمال حضور بلورهای روی استات یا روی اکسید وجود ندارد و کمپلکس‌های روی-آمینو اتانول به چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ تبدیل شده‌اند [۷].

۵ ارائه شده است. برای مقایسه با غشاء بسیار پلی‌اترایمید و بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ الگوهای آن‌ها نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. الگو پراش پرتو ایکس غشاء مرکب نسبت به چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ پهن شده است که به دلیل ساختار آریخت غشاء پلی‌اترایمید است و ضخامت ۲ تا ۳ μm لایه چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸



شکل ۵ الگوهای پراش پرتو ایکس غشاء مرکب، چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ [۴] و غشاء پلی‌اترایمید (Ultem™ 1000) [۶]

تراوایی به دست آمده در این پژوهش نسبت به غشاء ساده پلی‌اترایمید با تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان به ترتیب ۲۰۰ و ۰/۰۶۹ [۱۷]، رشد بسیار زیادی داشته است. همچنین، در تصویر ۶ از مقایسه مقادیر گزینش پذیری کربن دی‌اکسید/متان نمونه ۱ (۵/۴۶) با نمونه ۲ (۴/۸۵) مشخص شد گزینش پذیری نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ به میزان ۱۱٪ کاهش یافته است. علت آن می‌تواند کاهش ضخامت لایه گزینش پذیر نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ باشد که موجب

عملکرد جداسازی غشاها

غشاء پلی‌اترایمید

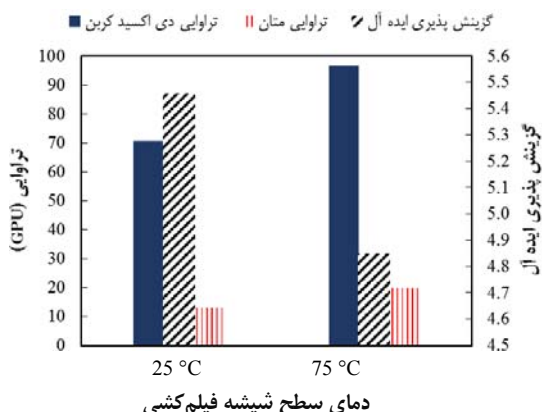
شکل ۶ تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان و گزینش پذیری ایده‌آل کربن دی‌اکسید نسبت به متان را در 25°C و فشار ۲ بار نشان می‌دهد. تراوایی دو گاز کربن دی‌اکسید و متان نمونه ۲ به ترتیب (GPU) ۹۶/۵۵ و (GPU) ۱۹/۹۱ به دست آمد که نسبت به مقادیر مشابه نمونه ۱ به ترتیب ۳۷ و ۵۴٪ افزایش یافته است. همچنین، مقادیر

جدول ۱ تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان غشاهای مرکب تولیدشده با روش نهشت بخار شیمیایی

| دمای نهشت بخار شیمیایی (°C) | تراوایی غشاء مرکب (GPU) | |
|-----------------------------|--|--|
| | کربن دی‌اکسید | متان |
| ۴۰ | ۸۰٫۸۳ | ۱۳٫۸۴ |
| ۵۰ | ۷۴٫۰۴ | ۱۰٫۸۷ |
| ۷۰ | ۶۰٫۱۲ | ۶٫۹۷ |
| ۱۰۰ | ۱٫۴۶ | ۱٫۴۰ |
| ۱۳۰ | غیرقابل اندازه‌گیری (به علت تخریب دمایی) | غیرقابل اندازه‌گیری (به علت تخریب دمایی) |

دلیل کاهش مقدار تراوایی با دما می‌تواند مقاومت بیشتر بلورهای بزرگتر در عبور گاز کربن دی‌اکسید و متان باشد، زیرا تراوایی نارس^۳ گاز کربن دی‌اکسید و متان با ضخامت لایه گزینش‌پذیر رابطه عکس دارد [۱۹]. به هر حال، به دلیل افزایش بلورهای چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ با دمای واکنش نهشت بخار شیمیایی [۱۴] (امکان استفاده بیشتر از ویژگی غربال مولکولی بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸)، گزینش‌پذیری ایده‌آل با افزایش دما، افزایش یافت که در شکل ۷ نشان داده شده است. شکل ۷ نشان می‌دهد تا ۷۰ °C زمان نهشت بخار شیمیایی برای هسته‌زایی، رشد بلورها و تشکیل لایه گزینش‌پذیر مناسب بوده است. با افزایش دما به ۱۰۰ °C اگرچه چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ تشکیل شده است، ولی ساختار مکانیکی غشاء بسیار تخریب شده است و به دلیل ایجاد احتمالی شکاف یا حفره‌های بزرگ، کربن دی‌اکسید و متان از آن عبور می‌کنند [۱۹ و ۲۰]. بنابراین، به دلیل شکنندگی، بافت بسیار ترد با ظاهر سوخته و

می‌شود مولکول‌های گاز متان با سهولت بیشتری از غشاء عبور کنند. این نتیجه‌ها با یافته‌های احمد^۱ و همکارانش [۱] همخوانی دارد. با مقایسه تصاویر FESEM سطح مقطع غشاهای تولیدشده و غشاء ساخته‌شده توسط ما^۲ و همکارانش [۱۷] می‌توان گفت علت این اختلاف به فشردگی بسیار زیاد لایه گزینش‌پذیر و تراکم ساختار داخلی غشاء ساخته‌شده توسط ما و همکارانش [۱۷] نسبت به غشاهای تولیدشده در این پژوهش مربوط است.



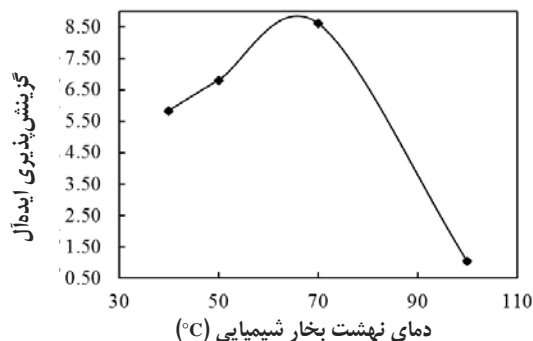
شکل ۶ تأثیر دمای سطح ریخته‌گری بر تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان و گزینش‌پذیری ایده‌آل

غشاء مرکب پلی‌اترایمید/چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان غشاهای مرکب که در ۵ دمای متفاوت واکنش نهشت بخار شیمیایی به‌دست آمده‌اند در جدول ۱ ارائه شده است. برپایه این جدول، با افزایش دمای واکنش نهشت، هسته‌زایی و رشد نانوبلورهای چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ افزایش پیدا کرده است تا سامانه از نظر ترمودینامیکی به تعادل برسد [۱۴ و ۱۸].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ به روش نهشت بخار شیمیایی بر غشاء نامتقارن صفحه‌ای پلی‌اترایمید تولید و رسوب‌گذاری شد و اثر دمای صفحه ریخته‌گری بر ریخت‌شناسی غشاء پلی‌اترایمید و دمای نهشت بخار شیمیایی بر تولید بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ بررسی و بحث شد. نتیجه‌ها نشان داد افزایش دمای فیلم‌کشی موجب کاهش ضخامت لایه گزینش‌پذیر و پیدایش ساختار انگشتی غشاء پلی‌اترایمید شد. همچنین، تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان افزایش یافته و گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید/متان قدری کاهش یافت. تصاویر میکروسکوپی از سطح گزینش‌پذیر و سطح مقطع غشاء مرکب و پراش پرتو ایکس وجود چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ را به خوبی نشان داد. گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید/متان غشاهای مرکبی که سطح رویه آن‌ها (چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸) از روش نهشت بخار شیمیایی در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۷۰ °C و فشار اتمسفر ساخته شد نسبت به غشاء بسیار افزایش داشت. سادگی، امکان کنترل آسان فرایند و مقرون به صرفه بودن روش تولید در این پژوهش، مزیت بشمار می‌آید. با افزایش دمای نهشت بخار شیمیایی از ۷۰ تا ۱۳۰ °C، اگرچه ممکن است چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ تولید شده باشد، ولی این افزایش دما موجب کاهش مقاومت مکانیکی و شکنندگی غشاء شد.

تخریب‌شده (شکل ۴-d)، اندازه‌گیری تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان انجام نشد.



شکل ۷ تغییرهای گزینش‌پذیری ایده‌آل غشای اصلاح‌شده نسبت به دمای نهشت بخار شیمیایی

افزایش گزینش‌پذیری ایده‌آل نمونه‌های غشاء مرکب تولیدشده در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۷۰ °C نسبت به نمونه ۲، با گزینش‌پذیری ایده‌آل ۴/۸۵، به ترتیب ۲۱، ۴۰ و ۷۸٪ است. در مقایسه با غشاء صفحه‌ای ترکیب آمیخته شامل پلی‌اترایمید (Ultem™ 1000) و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (۳۰ درصد وزنی) [۵]، غشاء الیاف توخالی هیبریدی پلی‌اترایمید (Ultem™ 1000) و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (با ۱۷ درصد حجمی) [۴] و غشاء صفحه‌ای ترکیب آمیخته شامل پلی‌اترایمید (Ultem™ 1000) و غربال مولکولی کربنی (۱۶ درصد وزنی) [۲۱] که به ترتیب ۲۲، ۷ و ۱۱٪ نسبت به نمونه غشاء پایه پلی‌اترایمید، گزینش‌پذیری بیشتری داشتند، می‌توان نتیجه گرفت غشاء مرکب ساخته‌شده در این پژوهش، برای جداسازی کربن دی‌اکسید از مخلوط کربن دی‌اکسید/متان، گزینه مناسب‌تری است.

۱ برای غشاهای مذکور دما و فشار آزمون تراوایی مشابه پژوهش حاضر و گاز کربن دی‌اکسید و متان بود.

- [1] Ahmad, A.L.; Olatunji, S.Y.; Jawad, Z.A.; J. Phy. Sci. 28, 201-213, 2017.
- [2] Ren, J.; Zhou, J.; Deng, M.; Sep. Purif. Technol. 74, 119-129, 2010.
- [3] Barankova, E.; PhD Thesis, King Abdullah University of Science and Technology, 2017.
- [4] Dai, Y.; Johnson, J.R.; Karvan, O.; Sholl, D.S.; Koros, W.J.; J. Membr. Sci. 401-402, 76-82, 2012.
- [5] Eiras, D.; Labreche, Y.; Pessan, L.A.; Mater. Res. 19, 220-228, 2016.
- [6] Vega, J.; Andrio, A.; Lemus, A.A.; Diaz, J.A.I.; del Castillo, L.F.; Gavara, R.; Compan, V.; Sep. Purif. Technol. 212, 474-482, 2019.
- [7] Li, W.; Su, P.; Li, Zh.; Xu, Z.; Wang, F.; Ou, H.; Zhang, J.; Zhang, G.; Zeng, E.; Nat. Commun. 8, 406-414, 2017.
- [8] Fauzan, N.A.B.; Mannan, H.A.; Nasir, R.; Mohshim, D.F.B.; Mukhtar, H.; Chem. Eng. Technol. 42, 1-14, 2019.
- [9] Kim, S.-G.; Lee, K.-H.; Curr. Appl. Phys. 9, e51-e55, 2009.
- [10] Su, P.; Li, W.; Zhang, C.; Meng, Q.; Shen, Ch.; Zhang, G.; J. Mater. Chem. A 3, 20345-20351, 2015.
- [11] Dorosti, F.; Alizadehdakhel, A.; Chem. Eng. Res. Des. 136, 119-128, 2018.
- [12] Ali, A.S.M.; Fadl, E.A.; Soliman, M.M.; Kandil, Sh.H.; Desalin. Water Treat. 174, 63-70, 2020.
- [13] Zadhoush, A.; Hosseini, S.S.; Mousavi, S.M.; Iran J. Polym. Sci. Technol. 28, 351-371, 2015.
- [14] Stassen, I.; Styles, M.; Greci, G.; Gorp, H.V.; Vanderlinden, W.; Feyter, S.D.; Falcaro, P.; Vos, D.D.; Vereecken, Ph.; Ameloot, R.; Nat. Mater. 15, 304-310, 2015.
- [15] Tsai, Ch.-W.; Langner, E.H.G.; Microporous Mesoporous Mater. 221, 8-13, 2016.
- [16] Larasati, Z.S.; Wijiyanti, R.; Karim, Z.A.; Ismail, A.F.; Widiastuti, N.; IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 546, 042020, 2019.
- [17] Ma, Y.Y.; Liu, M.; Wang, J.T.; Zhu, B.; Li, Y.F.; Chinese J. Polym. Sci. 39, 355-364, 2020.
- [18] Beh, J.J.; Lim, J.K.; Ng, E.P.; Ooi, B.S.; Mater. Chem. Phys. 216, 393-401, 2018.
- [19] Isaeva, V.I.; Barkova, M.I.; Kustov, L.M.; Syrtsova, D.A.; Efimova, E.A.; Teplyakov, V.V.; J. Mater. Chem. A 3, 7469-7476, 2015.
- [20] Cacho-Bailo, F.; Seoane, B.; Téllez, C.; Coronas, J.; J. Membr. Sci. 464, 119-126, 2014.
- [21] Vu, D.Q.; Koros, W.J.; Miller, S.J.; J. Membr. Sci. 211, 311-334, 2003.

بررسی تخریب زیستی لاستیک SMR پخت‌شده با هدف کاهش پسماندهای زیست محیطی: نقش سامانه پخت، پرکننده و روغن

سمیه محمدیان گزاز*

دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵.

دریافت: فروردین ۱۴۰۱ بازنگری: مرداد ۱۴۰۱ پذیرش: شهریور ۱۴۰۱

doi 10.30495/JACR.2022.1956238.2030

20.1001.1.17359937.1401.16.3.4.0

چکیده

در این کار پژوهشی، اثر متغیرهای نوع سامانه پخت، مقدار و اندازه پرکننده و نوع روغن بر بازیافت و مقدار تخریب زیستی آمیزه‌های متفاوت بر پایه لاستیک طبیعی بررسی شد. مقدار تخریب آمیزه‌ها بر حسب سامانه پخت به ترتیب کارآمد، نیم‌کارآمد و معمولی افزایش یافت. با بالا رفتن مقدار ناخالصی، مقدار تخریب به صورت $SMR50 > SMR20 > SMR10$ افزایش پیدا کرد. با افزایش مقدار پرکننده دوده، تخریب آمیزه‌ها روند کاهشی نشان داد. همچنین، آمیزه حاوی دوده ریزتر (N330) نسبت به دوده درشت‌تر (N550)، در مقدار یکسان، تخریب کمتری داشت. کمینه مقدار سل در سامانه کارآمد دیده شد. همچنین، ترتیب مقدار سل در نمونه‌ها به صورت $SMR50 > SMR20 > SMR10$ بود. نمونه بدون دوده، بیشترین تخریب نهایی و بیشترین درصد سل را داشت.

واژه‌های کلیدی: لاستیک طبیعی، SMR، تخریب زیستی، سامانه پخت، دوده، روغن، بخش سل.

مقدمه

در این روش، ابتدا مواد پسماندی جمع‌آوری و سپس انواع متفاوت این مواد از هم جدا می‌شوند و پس از جدا کردن انواع آلودگی‌ها از آن‌ها، فرایند ادامه می‌یابد. برای بازیافت ضایعات لاستیکی سه روش عمده وجود دارد که شامل پودر کردن، تف‌کافت و واولکانش^۱ ضایعات لاستیکی است. نخستین مرحله فرایند بازیافت، خرد کردن لاستیک ضایعاتی است، زیرا

برای مدیریت لاستیک‌های پسماندی به‌طور عمده چند روش به‌کارگرفته شده است که شامل استفاده دوباره از تایرها، دفن کردن، سوزاندن و بازیافت است [۱]. در این میان، بازیافت بهترین شیوه است که نه تنها از نظر زیست‌محیطی روش بهتری از دو گزینه دیگر است، بلکه از نظر اقتصادی هم به‌دلیل حفظ منابع محدود فسیلی، مقرون به‌صرفه است.

1. Devulcanization

شیمیایی - مکانیکی - گرمایی [۱۰ و ۱۱]. در این روش‌ها از انرژی مکانیکی، انرژی گرمایی و یا عوامل واوولکانش برای واوولکانش ضایعات لاستیک استفاده می‌شود. با انجام فرایند واوولکانش، زنجیرهای آزاد کشپار^۱ دوباره ایجاد می‌شوند و قابلیت پخت دوباره لاستیک احیا شده وجود دارد. نتیجه‌های مشابه توسط پژوهشگران دیگری نیز به دست آمده است [۱۲ و ۱۳]. لاستیک طبیعی (NR^۳) با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، کاربرد گسترده‌ای در صنایع متفاوت دارد و درجه بندی آن بر مبنای ویژگی‌های کیفی و فنی به SMR^۴ معروف است. برخی از انواع SMR شامل SMR 10, 20, 50 است که تفاوت آن‌ها خلوص لاستیک و آلودگی مجاز در آن‌هاست که به ترتیب ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ درصد هستند [۱۴]. لاستیک در حالت خام^۵ نرم است و برای تبدیل آن به فرآورده نهایی که مدول و قابلیت ارتجاعی مناسبی داشته باشد، لازم است که در بین زنجیرهای اصلی آن پیوندهای عرضی^۶ ایجاد شود. این عملیات طی فرایند ولکانش یا پخت^۷ با سامانه گوگردی یا غیرگوگردی انجام می‌شود.

سامانه پخت گوگردی شامل عامل پخت گوگرد، فعال کننده^۸ و شتاب دهنده است و بسته به نسبت گوگرد به شتاب دهنده (S/Acc)، شامل سه نوع کارآمد^۹ (S/Acc < 1)، نیم کارآمد^{۱۰} (S/Acc ≈ 1) و معمولی^{۱۱} (S/Acc > 1) است که تاثیرات متفاوتی بر ویژگی نهایی فرآورده خواهند داشت [۱۵ و ۱۶]. همان طور که اشاره شد، برای بازیافت پسماندهای لاستیکی نیاز است که پیوندهای عرضی بین زنجیرها تخریب شود. پس از انجام واوولکانش، با قراردادن نمونه

با کاهش اندازه ذره‌ها، سطح افزایش می‌یابد و واکنش‌ها در حین فرایند بازیافت کامل تر انجام می‌شود. در ضمن از لاستیک پودر شده می‌توان در تهیه سایر فرآورده‌ها استفاده کرد. روش‌های متفاوتی برای خرد کردن لاستیک و کاهش اندازه ذره‌ها وجود دارد که شامل خرد کردن در دمای محیط [۲]، خرد کردن در محیط خیس [۳]، خرد کردن در محیط سرد [۴ و ۵] و خرد کردن با برش ازونی [۴] است. در روش پیرولیز، ضایعات لاستیک در معرض گرما زیاد قرار می‌گیرند و فرآورده‌های دیگر به دست می‌آید. روغن به دست آمده اجزای زیادی دارد که می‌توان با پالایش آن فرآورده‌هایی مانند روغن‌های دیزل، روان کننده‌ها و سایر روغن‌ها را تهیه کرد. این روغن درصد بالایی از هیدروکربن‌های آروماتیک بنزن، تولوئن و زایلن را دارد. به همین دلیل به آن روغن BTX^۱ گفته می‌شود. در فرایند واوولکانش شبکه‌های سه بعدی نامحلول و غیر قابل ذوب لاستیک به ساختار دو بعدی محلول، فرایندپذیر، نرم، قابل پخت دوباره و با مدول پایین تبدیل می‌شود که بسیاری از ویژگی لاستیک خام را دارد. واوولکانش لاستیک را به سه روش فیزیکی، شیمیایی و فیزیکی - شیمیایی می‌توان انجام داد. بیشتر پیوندهای عرضی در این فرایند شکسته می‌شود بدون اینکه زنجیر اصلی دچار تخریب شود [۶]. در واوولکانش به روش فیزیکی با اعمال یک انرژی، ساختار شبکه‌ای شکسته می‌شود و در صورتی که بتوان مقدار ویژه‌ای از انرژی را به شبکه لاستیک اعمال کرد، این امکان وجود خواهد داشت که تنها پیوندهای عرضی شکسته شود. روش‌های فیزیکی خود به چهار گروه قابل تقسیم هستند که شامل روش‌های مکانیکی، روش‌های گرمایی، روش فراصوت و روش مکانیکی - گرمایی هستند. روش‌های فیزیکی - شیمیایی نسبت به روش فیزیکی کامل تر و به سه شیوه متفاوت قابل انجام است: شیمیایی - مکانیکی [۷]، شیمیایی - گرمایی [۸ و ۹]،

1. Benzene-Toluene-Xylene 2. Elastomer 3. Natural Rubber 4. Standard Malaysian Rubber 5. Gum
6. Cross links 7. Curing 8. Activator 9. Efficient 10. Semi-Efficient 11. Conventional

لاستیکی در حلال مناسب، این دو بخش قابل حل (سُل) و غیر قابل حل (ژل) را می‌توان از یکدیگر جدا کرد. هرچه مقدار سل بیشتر باشد، بدین مفهوم است که پیوندهای عرضی بیشتری شکسته است [۱۷].

انجام پژوهش در زمینه بازیافت لاستیک، لازم و اجتناب‌ناپذیر است. در پژوهش پیشین نویسندگان این مقاله [۱۷]، واولکانش آمیزه لاستیکی EPDM با یک رانشگر^۱ به روش مکانیکی - گرمایی انجام شد و نتیجه‌های جالبی به‌دست آمد. لاستیک بازیافتی برای تهیه آمیزه جدید استفاده شد و اثر شرایط فرایند بر مقدار واولکانش در نمونه‌های متفاوت لاستیک بازیافتی از آزمون تورم و محاسبه درصد واولکانش و کسر وزنی سل بررسی شد. پیش‌ازاین نیز در یک مطالعه اثر نوعی باکتری بر بازیابی لاستیک فرسوده توسط پژوهشگران بررسی و اثرگذاری آن مشاهده شده است [۱۸]. با توجه به مسائل زیست‌محیطی، بررسی تخریب‌زیستی لاستیک و ساده‌تر کردن فرایند بازیافت یا تخریب بدون استفاده از فرایندهای انرژی‌بر و دستگاه‌ها، به‌عنوان رویکردی جدید در این پژوهش، محیط زیستی به‌عنوان بستری برای تخریب‌زیستی لاستیک به‌کارگرفته شده است. لاستیک موردنظر نیز لاستیک طبیعی انتخاب شده است که با توجه به آنکه منبع طبیعی دارد، آماده تخریب زیستی است. عوامل مهم در آمیزه لاستیکی به‌عنوان متغیرهای مورد مطالعه، در نظر گرفته شدند. محیط لجن فعال که حاوی مواد زیستی و باکتریایی متفاوت است، در برخی پژوهش‌ها برای بررسی زیست‌تخریب‌پذیری بسپارها به‌کارگرفته شده که شامل پلی پروپیلن/نشاسته/نانو خاک رس [۱۹] و آمیخته پلی (استیرن-اتیلن-پروپیلن-استیرن)/نشاسته [۲۰] بوده و اثر تخریب زیستی مناسبی داشته است. همچنین، در فعالیت پیشین [۲۱]، از همین محیط برای تخریب زیستی آمیخته‌های پلی‌آمید ۶/نشاسته گرم‌انرم استفاده شد که اثرگذاری آن

دوباره تأیید شد.

با توجه به عملکردی که در فعالیت‌های پیشین دیده شد، در این مطالعه نیز محیط لجن فعال برای تخریب آمیزه‌ها استفاده شد. تخریب آمیزه‌های متفاوت بر پایه انواع لاستیک طبیعی، در لجن فعال بررسی شد. متغیرهای نوع سامانه پخت، مقدار و اندازه ماده پرکننده و نوع نرم‌کننده بر مقدار تخریب زیستی این آمیزه‌ها مطالعه شد.

بخش تجربی

آمیزه‌سازی

جدول زیر فرمولاسیون و چگونگی نامگذاری نمونه‌ها را نشان می‌دهد. C، S و E به ترتیب نشان‌دهنده نوع سامانه پخت معمولی، نیم‌کارآمد و کارآمد است و اعداد ۱۰، ۲۰ و ۵۰، نماینده نوع SMR هستند. در چهار نمونه هم، اثر نوع و مقدار دوده^۲ در چند نمونه بررسی شده است. برای بررسی اثر نوع روان‌ساز مصنوعی و طبیعی در سه نمونه از انواع متفاوت SMR، حاوی سامانه پخت نیم‌کارآمد، روغن طبیعی ذرت (پسوند N) جایگزین روغن سنتزی در نمونه‌های نیم‌کارآمد (پسوند S) بدون دوده شد. آمیزه‌ها با غلطک polymix200L ساخت شرکت Schwabenthan تهیه شدند. عملیات آمیزه‌سازی به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه در دور ۱۵ rpm انجام شد.

آزمون‌ها

پخت

فرایند موفق لاستیک‌ها وابسته به فرایند پخت و واپایش آن است. بنابراین، مطالعه ویژگی پخت (زمان برشتگی، زمان پخت، گشتاور پخت و سرعت پخت) برای پیش‌بینی رفتار پخت آمیزه در حین فرایند امری اجتناب‌ناپذیر است. آزمون پخت در دمای ۱۵۰ °C، کرنش ۷٪ و فرکانس ۱ هرتز با رئومتر RPA 2000 ساخت شرکت α-

1. Extruder

2. Carbon black

technologies انجام شد. نمونه‌ها پیش از آزمون تخریب، پخت شدند. برای پخت آمیزه‌ها و تهیه ورق از آن‌ها، روش قالب‌گیری فشاری به‌کارگرفته شد. برای این منظور در دمای ۱۶۰ ° C به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه، یک پرس ۲۵ تنی ساخت شرکت Davenport به‌کارگرفته شد.

نمونه‌ها پیش از آزمون تخریب، پخت شدند. برای پخت آمیزه‌ها و تهیه ورق از آن‌ها، روش قالب‌گیری فشاری به‌کارگرفته شد. برای این منظور در دمای

جدول ۱ فرمول‌بندی* آمیزه‌های تهیه‌شده

| مواد** | | | | | | | | | | سامانه پخت | نمونه |
|------------|----------|------------|---------------|----------|----------|------|------|--------|---------|------------|---------|
| شتاب-دهنده | عامل پخت | فعال کننده | | روان ساز | | دوده | | لاستیک | | | |
| CBS | گوگرد | روی اکسید | استتاریک اسید | روغن ذرت | روغن ۲۵۰ | N550 | N330 | مقدار | نوع SMR | | |
| ۱ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | - | ۱۰۰ | ۱۰ | معمولی | ۱۰C |
| ۲ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | - | ۱۰۰ | ۱۰ | نیم کارآمد | ۱۰S |
| ۲ | ۱ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | - | ۱۰۰ | ۱۰ | کارآمد | ۱۰E |
| ۱ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | - | ۱۰۰ | ۲۰ | معمولی | ۲۰C |
| ۲ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | - | ۱۰۰ | ۲۰ | نیم کارآمد | ۲۰S |
| ۲ | ۱ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | - | ۱۰۰ | ۲۰ | کارآمد | ۲۰E |
| ۱ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | - | ۱۰۰ | ۵۰ | معمولی | ۵۰C |
| ۲ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | - | ۱۰۰ | ۵۰ | نیم کارآمد | ۵۰S |
| ۲ | ۱ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | - | ۱۰۰ | ۵۰ | کارآمد | ۵۰E |
| ۲ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | ۱۰ | ۱۰۰ | ۲۰ | نیم کارآمد | ۲۰S-۳۱۰ |
| ۲ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | ۲۰ | ۱۰۰ | ۲۰ | نیم کارآمد | ۲۰S-۳۲۰ |
| ۲ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | - | ۳۰ | ۱۰۰ | ۲۰ | نیم کارآمد | ۲۰S-۳۳۰ |
| ۲ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | - | ۱۰ | ۲۰ | - | ۱۰۰ | ۲۰ | نیم کارآمد | ۲۰S-۵۲۰ |
| ۲ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | ۱۰ | - | - | - | ۱۰۰ | ۱۰ | نیم کارآمد | ۱۰N |
| ۲ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | ۱۰ | - | - | - | ۱۰۰ | ۲۰ | نیم کارآمد | ۲۰N |
| ۲ | ۲ | ۵ | ۲٫۵ | ۱۰ | - | - | - | ۱۰۰ | ۵۰ | نیم کارآمد | ۵۰N |

* نمونه‌ها برپایه مقدار از ۱۰۰ قسمت لاستیک (phr) فرموله شدند.

** لاستیک ساخت Malaysian Rubber، دوده ساخت پارس، روغن ۲۵۰ ساخت بهران، استتاریک اسید ساخت

Unichema، روی اکسید و گوگرد ساخت رنگینه پارس و شتاب‌دهنده ساخت شرکت بایر بودند.

ژل نمونه‌های تخریب‌شده، با حلال نفتا انجام و درصد وزنی سُل محاسبه شد. با محاسبه مقدار سل - ژل می‌توان مقدار تخریب پیوندهای عرضی را مقایسه کرد [۱۷].

زیست‌تخریب‌پذیری

برای بررسی مقدار تخریب، مقدار کاهش وزنی نمونه‌ها با زمان، به مدت ۹۰ روز، در محیط لجن فعال بر حسب تغییرهای درصد وزنی محاسبه شد. افزون‌برآن، در این پژوهش، پس از پایان زمان تخریب، جداسازی فازهای سل و

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی پخت

فرایند موفق لاستیک‌ها به زمان، دما و سایر شرایط پخت در قالب بستگی دارد تا شکل‌گیری آمیزه لاستیکی به گونه‌ای مطلوب صورت پذیرد و ویژگی نهایی موردنظر به‌دست آید. از طرف دیگر پخت بایستی با سرعت مناسبی انجام شود تا فرایند از نظر اقتصادی نیز به‌صرفه باشد. بنابراین، مطالعه ویژگی پخت برای پیش‌بینی رفتار فراورده نهایی از اهمیت قابل‌توجهی برخوردار است. در این مطالعه، آمیزه‌های متفاوت بر مبنای نوع SMR (ناخالصی در لاستیک)، نوع سامانه پخت (معمولی، نیم‌کارآمد، کارآمد)، اندازه و مقدار پرکننده دوده و نوع نرم‌کننده تهیه شدند. جدول ۲ نتیجه‌های مربوط به آزمون پخت این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود، با تغییر سامانه پخت از معمولی به نیم‌کارآمد تا کارآمد، در همه آمیزه‌ها، گشتاور پخت و سرعت پخت افزایش یافته و زمان پخت کم‌تر شده است که به معنای تسریع واکنش پخت است. در سامانه پخت یکسان، با تغییر نوع لاستیک طبیعی از SMR10 به SMR20 و SMR50، گشتاور و سرعت پخت کاهش و زمان پخت افزایش یافته است. به احتمال وجود ناخالصی‌ها و مقدار مواد طبیعی مانند پروتئین‌ها، بر واکنش پخت اثرهای جانبی منفی داشته و چنین نتیجه‌ای به‌دست آمده است. در جدول مربوط، چهار ردیف آخر، اثر اندازه و مقدار دوده را بر فرایند پخت نشان می‌دهد. در نوع یکسان دوده (N330)، با افزایش مقدار دوده، مقدار گشتاور بالا می‌رود که این موضوع به‌دلیل آن است که ماده پرکننده به‌خودی‌خود مدول بالایی دارد و افزودن آن به لاستیک، موجب سفت‌تر شدن آمیزه و بالا رفتن گشتاور می‌شود. در دوده ریزتر، این افزایش چشمگیرتر است. با افزایش مقدار دوده و همچنین، ریزتر شدن آن (از N550 به N330)، سرعت پخت افزایش و زمان پخت کاهش یافته است. این موضوع می‌تواند به اثر سرعت‌بخشی دوده و کمک

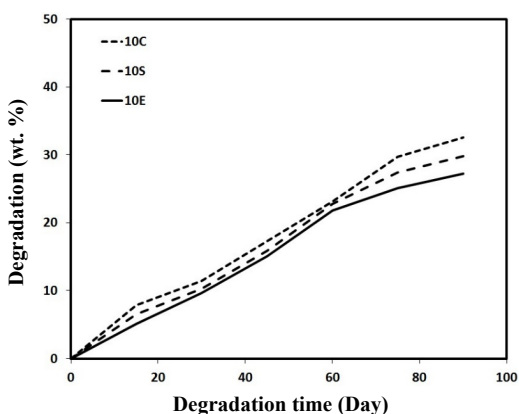
آن به پدیده انتقال گرما از دستگاه به آمیزه مربوط باشد.

جدول ۲ ویژگی‌های پخت آمیزه‌ها

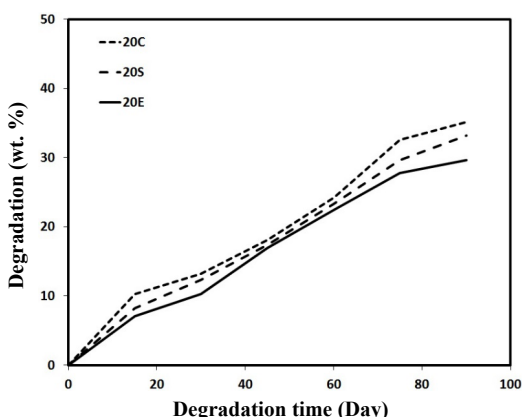
| نمونه | گشتاور نهایی (dN.m) | زمان پخت (دقیقه) | سرعت پخت (dN.m/min) |
|---------|---------------------|------------------|---------------------|
| ۱۰C | ۶٫۸ | ۷٫۹۲ | ۱٫۸۳ |
| ۱۰S | ۷٫۱ | ۶٫۸۷ | ۲٫۱۲ |
| ۱۰E | ۸٫۳ | ۶٫۱۲ | ۲٫۷۳ |
| ۲۰C | ۵٫۷ | ۸٫۱۴ | ۱٫۷۰ |
| ۲۰S | ۶٫۵ | ۷٫۱۰ | ۱٫۸۵ |
| ۲۰E | ۷٫۹ | ۶٫۳۳ | ۲٫۶۱ |
| ۵۰C | ۴٫۵ | ۹٫۲۰ | ۱٫۴۱ |
| ۵۰S | ۵٫۲ | ۸٫۱۰ | ۱٫۷۶ |
| ۵۰E | ۶٫۴ | ۶٫۹۰ | ۱٫۹۲ |
| ۲۰S-۳۱۰ | ۶٫۶ | ۶٫۵۵ | ۱٫۸۱ |
| ۲۰S-۳۲۰ | ۹٫۳ | ۶٫۲۷ | ۲٫۳۰ |
| ۲۰S-۳۳۰ | ۱۱٫۰ | ۶٫۱۲ | ۲٫۴۴ |
| ۲۰S-۵۲۰ | ۸٫۲ | ۶٫۴۱ | ۲٫۰۵ |
| ۱۰N | ۷٫۳ | ۶٫۳۲ | ۲٫۳۴ |
| ۲۰N | ۶٫۴ | ۷٫۷۲ | ۱٫۸۶ |
| ۵۰N | ۵٫۳ | ۷٫۸۷ | ۱٫۸۸ |

تخریب زیستی با زمان

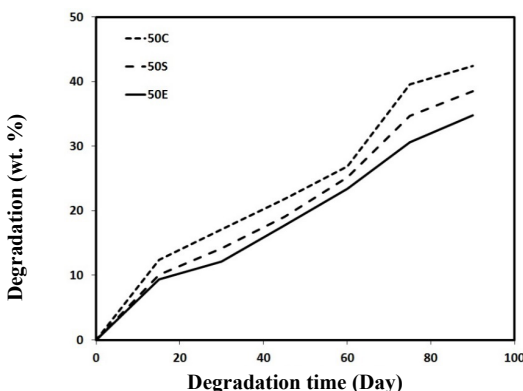
در شکل‌های ۱ تا ۳، مقدار تخریب وزنی نمونه‌ها (درصد افت وزنی) بر حسب زمان، به ترتیب برای SMR10، SMR20 و SMR50 آورده شده است که هر شکل حاوی سامانه پخت‌های متفاوت است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هر سه شکل، مقدار تخریب آمیزه‌ها بر حسب سامانه پخت به ترتیب کارآمد، نیم‌کارآمد و معمولی افزایش می‌یابد. نکته جالب آن است که تفاوت مشاهده شده در زمان‌های طولانی‌تر، بیشتر است. همان‌طور که پیش از این اشاره شد، در سامانه پخت‌های متفاوت، نوع یا طول پیوندهای عرضی گوگردی ایجادشده با هم متفاوت است که می‌تواند بیشتر پلی‌سولفیدی (سامانه معمولی)، دی‌سولفیدی



شکل ۱ مقدار تخریب آمیزه‌ها با زمان برای لاستیک طبیعی نوع SMR10



شکل ۲ مقدار تخریب آمیزه‌ها با زمان برای لاستیک طبیعی نوع SMR20



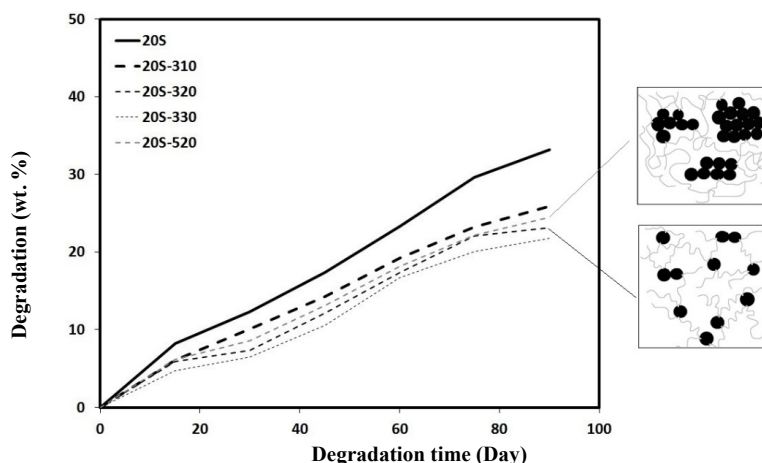
شکل ۳ مقدار تخریب آمیزه‌ها با زمان برای لاستیک طبیعی نوع SMR50

(سامانه نیم کارآمد) و مونوسولفیدی (سامانه کارآمد) باشد. رفتار تخریبی این سه نوع پیوندهای عرضی با همدیگر متفاوت هستند. امکان تخریب پیوندها به ترتیب مونو، دی و پلی سولفیدی بالاتر می‌رود. بنابراین، مطابق آنچه که در نمودارها مشاهده می‌شود، سامانه پخت معمولی بیشترین تخریب و سامانه پخت کارآمد کمترین تخریب را دارد. با افزایش ناخالصی به‌ویژه در SMR50، حساسیت تخریبی آمیزه به نوع سامانه پخت، مشخص‌تر می‌شود. با افزایش مقدار ناخالصی، مقدار تخریب افزایش می‌یابد و این تفاوت در مقدار تخریب زیستی، در زمان‌های بالاتر، بیشتر می‌شود. به احتمال، با توجه به آنکه ناخالصی‌های لاستیک طبیعی از جنس پروتئین، چربی، ریزه‌چوب و مواد طبیعی هستند، در لاستیک دارای ناخالصی بیشتر، تخریب زیستی بالاتری دیده می‌شود، چرا که باکتری‌های موجود در لجن فعال، راحت‌تر می‌توانند آن‌ها را هضم و تخریب کنند. هرچه زمان بالاتر می‌رود، با توجه به تحلیل تدریجی آمیزه و خردتر شدن آن، دسترسی به این ناخالصی‌ها بیشتر و در نتیجه اثر نوع SMR، مشخص‌تر است. از سوی دیگر با مقایسه این سه شکل، مشخص می‌شود که مقدار اثرگذاری نوع لاستیک طبیعی، در نوع سامانه معمولی (پلی سولفیدی) و دو نوع سامانه پخت دیگر، نیم کارآمد (دی سولفیدی) و کارآمد (مونوسولفیدی)، متغیر است. تأثیر نوع SMR و مقدار ناخالصی آن، به ترتیب از معمولی، نیم کارآمد و کارآمد رو به کاهش است. این مساله به احتمال به دلیل نوع پیوندهای عرضی در این ساختارها است.

لاستیک جذب‌شده بر سطح دوده، امکان تخریب به‌دلیل جلوگیری این پیوندها، کاهش می‌یابد. هرچه مقدار دوده بیشتر شود یا دوده ریزتری استفاده شود، مقدار این پیوندها و برهم‌کنش‌ها نیز بیشتر می‌شود، بنابراین، همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده شد، مقدار تخریب افت می‌کند.

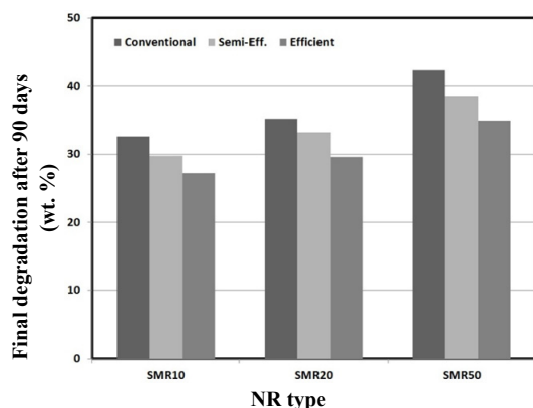
برای بررسی اثر نوع روان‌ساز مصنوعی و طبیعی در نمونه‌های حاوی سامانه پخت نیم‌کارآمد، روغن طبیعی ذرت (پسوند N) جایگزین روغن سنتزی در نمونه‌های نیم‌کارآمد (پسوند S) فاقد دوده شد که نتیجه‌های مشخص‌تری دیده شود. در شکل ۵، اثر روغن مصنوعی و طبیعی برای انواع متفاوت SMR بر تخریب زیستی نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودارهای نمونه‌های متفاوت معلوم است، نمونه‌های حاوی روغن طبیعی، سرعت و مقدار بالاتری از بازیافت زیستی را دارند. می‌توان نتیجه گرفت که روغن طبیعی که منشأ زیستی دارد، نسبت به روغن سنتزی، ویژگی زیست‌تخریب‌پذیری بهتری دارد.

هرچه تعداد گوگرد در این پل‌های عرضی بیشتر شود، هم فضای بیشتری برای نفوذ باکتری‌ها موجود است و هم به‌دلیل تخریب راحت‌تر پیوند عرضی، دسترسی به ناخالصی‌ها ساده‌تر می‌شود. برای بررسی اثر مقدار و نوع پرکننده دوده، یکی از نمونه‌ها (نمونه حد متوسط، 20S)، انتخاب شد و با افزودن مقادیر متفاوت دوده و استفاده از دو نوع متفاوت دوده N330 و N550 اثر این پرکننده بر رفتار تخریب‌زیستی آمیزه بررسی شد. شکل ۴، اثر نوع و مقدار دوده را بر مقدار تخریب آمیزه 20S با زمان نشان می‌دهد. با افزایش مقدار پرکننده دوده، مقدار تخریب کاهش می‌یابد. همچنین، آمیزه حاوی دوده ریزتر (N330) نسبت به دوده درشت‌تر (N550)، در مقدار دوده یکسان ۲۰phr، تخریب کمتری نشان می‌دهد. این مشاهده را می‌توان با توجه به برهم‌کنش‌های دوده-لاستیک، تحلیل کرد که به‌طور طرحواره در حالت تجمع‌یافته و پراکنده دوده در لاستیک، در شکل نشان داده شده است. با افزایش مقدار این برهم‌کنش‌ها و مقدار



شکل ۴ اثر مقدار و نوع دوده بر مقدار تخریب آمیزه‌ها با زمان در نمونه 20S (سامانه پخت نیم‌کارآمد) SMR20

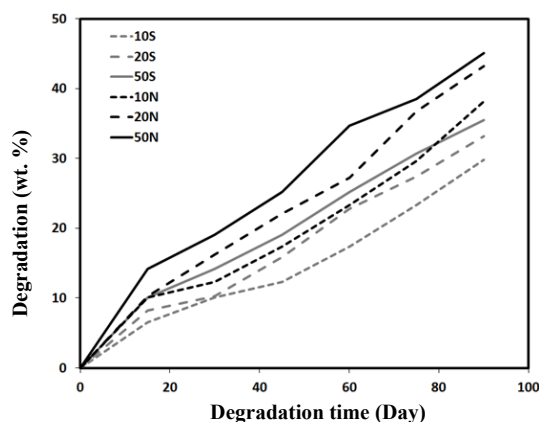
افزایش می‌یابد، که با توجه به پایه زیستی این ناخالصی‌ها، قابل توجه است.



شکل ۶ اثر سامانه پخت و نوع لاستیک طبیعی بر تخریب نهایی آمیزه‌ها پس از ۹۰ روز

درصد مقدار سل استخراج شده از باقی مانده نمونه‌ها پس از تخریب، محاسبه و در شکل ۷ بر حسب سامانه پخت و نوع لاستیک طبیعی ترسیم شده است. کمینه مقدار درصد سل در سامانه کارآمد دیده می‌شود. به دلیل اینکه در این سامانه پیوندهای عرضی به‌طور عمده از نوع مونوسولفیدی یا تک گوگردی هستند، دسترسی به پیوند عرضی مشکل‌تر و همچنین، شکستن پیوند عرضی دشوارتر است. حال آنکه در سامانه معمولی، عکس این مطلب صادق است و با وجود پیوندهای پلی‌سولفیدی یا چندگوگردی، بیشترین شکست پیوندهای عرضی اتفاق می‌افتد و بالاترین درصد سل به دست می‌آید.

با افزایش ناخالصی در لاستیک، امکان تخریب به‌طور عمومی بالاتر می‌رود و در نتیجه، پیوندهای عرضی بیشتری نیز می‌شکنند. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، درصد سل به ترتیب از SMR10، SMR20 تا SMR50، افزایش دارد.

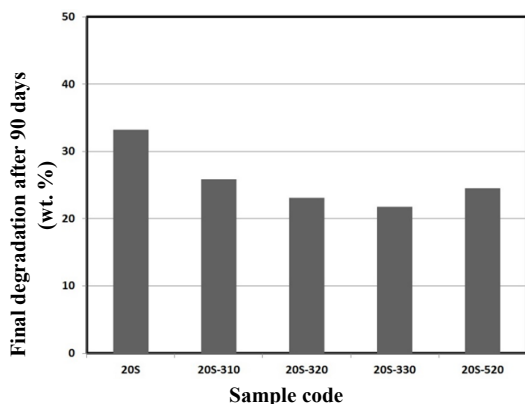


شکل ۵ درصد وزنی تخریب زیستی نمونه‌ها با زمان؛ مقایسه روغن مصنوعی و طبیعی

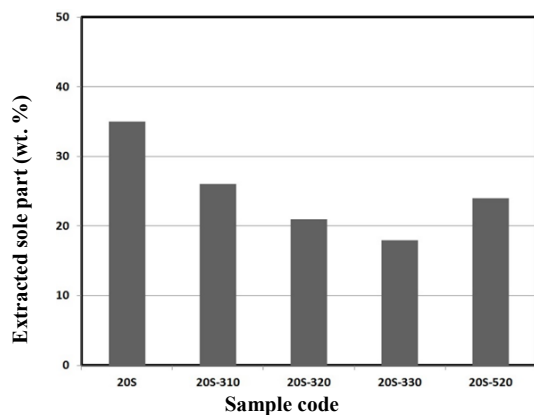
مقدار بازیابی

لاستیک شبکه‌ای شده، قابلیت انحلال در حلال را نداشته و فقط با جذب مقداری حلال متورم می‌شود، در حالی که لاستیک خطی، در حلال مناسب قابل حل است. پس از تخریب لاستیک، وقتی باقی مانده آن را در حلال قرار دهیم، بخشی که پیوندهای عرضی آن تخریب نشده است، در حلال حل نشده و به صورت نرم و متورم درمی‌آید که به بخش ژل معروف است، در حالی که بخشی که پیوندهای عرضی آن شکسته شده، در حلال حل می‌شود که به آن بخش سل می‌گویند. پس از قرارگیری در حلال، با محاسبه مقدار نسبت وزنی نمونه که در حلال حل شده است، می‌توان درصد وزنی سل را به دست آورد. در اینجا این کمیت محاسبه و به همراه مقدار تخریب نهایی نمونه‌ها پس از ۹۰ روز، ارائه شده است. شکل ۶ اثر سامانه پخت و نوع لاستیک طبیعی را بر تخریب نهایی آمیزه‌ها پس از ۹۰ روز نشان می‌دهد. با تغییر سامانه پخت به ترتیب کارآمد، نیم کارآمد و معمولی مقدار تخریب نهایی بالا می‌رود. این موضوع مرتبط با طول‌تر شدن پیوندهای عرضی گوگردی به ترتیب ذکر شده است. همچنین، با افزایش ناخالصی در گرید لاستیک طبیعی از SMR10، SMR20 تا SMR50، مقدار تخریب نهایی،

است. همان‌طور که در شکل ۹ مشهود است، درصد سل به‌ترتیب با افزایش مقدار دوده از ۱۰ phr تا ۳۰ phr، و با تغییر دوده از N550 به N330 (در ۲۰phr) کاهش یافته است.

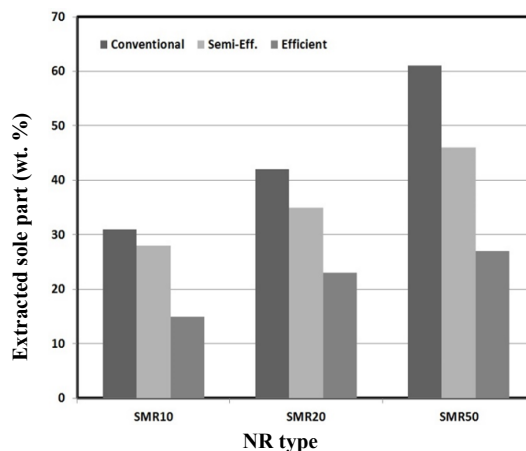


شکل ۸ اثر نوع و مقدار دوده بر مقدار تخریب نهایی آمیزه‌ها پس از ۹۰ روز



شکل ۹ اثر نوع و مقدار دوده بر درصد سل باقی‌مانده در نمونه به‌جای‌مانده پس از تخریب طی ۹۰ روز

در شکل‌های ۱۰ و ۱۱، اثر روغن مصنوعی و طبیعی برای انواع متفاوت SMR به‌ترتیب بر تخریب نهایی آمیزه‌ها پس از ۹۰ روز و درصد مقدار سل استخراج شده از باقیمانده نمونه‌ها پس از تخریب را نشان می‌دهد. همان‌طور که



شکل ۷ اثر سامانه پخت و نوع لاستیک طبیعی بر درصد سل باقی‌مانده در نمونه به‌جای‌مانده پس از تخریب طی ۹۰ روز

شکل‌های ۸ و ۹ به‌ترتیب تخریب نهایی آمیزه‌ها پس از ۹۰ روز و درصد مقدار سل استخراج شده از باقی‌مانده نمونه‌ها پس از تخریب را برحسب نوع و مقدار دوده برای آمیزه 20S نشان می‌دهد. با افزایش مقدار پرکننده دوده، تخریب نهایی کاهش می‌یابد. همچنین، آمیزه حاوی دوده ریزتر (N330) نسبت به دوده درشت‌تر (N550)، تخریب نهایی کمتری دارد. این روند به علت افزایش مقدار برهم‌کنش‌های دوده-لاستیک و مقدار لاستیک جذب‌شده روی دوده، به‌ترتیب یادشده است. چون هرچه مقدار دوده بیشتر شود یا دوده ریزتری استفاده شود، مقدار این پیوندها و برهم‌کنش‌ها بیشتر می‌شود. روند به‌نسبت مشابهی برای درصد سل مشاهده می‌شود. نمونه فاقد دوده، بیشترین تخریب نهایی و بیشترین درصد سل را دارد. درحالی‌که کمترین مقدار درصد سل در بیشترین مقدار از دوده ریز N330 دیده می‌شود. در آمیزه‌های حاوی دوده، در مقدار یکسان دوده، نوع دوده ریزتر نسبت به نوع درشت‌تر (نمونه 20S-320 نسبت به نمونه 20S-520)، درصد سل کمتری دارد. همان‌طور که امکان تخریب به‌طورعمومی با تغییر در مقدار و اندازه ذره دوده تغییر می‌کند، تخریب پیوندهای عرضی نیز تابع روند مشابهی

شد. انواع متفاوت لاستیک طبیعی SMR، حاوی مقدار ناخالصی متفاوت در نظر گرفته شدند و متغیرهای نوع سامانه پخت گوگردی، زمان تخریب و حضور ماده پرکننده دوده بر مقدار تخریب زیستی این آمیزه‌ها مطالعه شد و نتیجه‌های زیر به دست آمد:

- با تغییر سامانه پخت از معمولی به نیم‌کارآمد تا کارآمد، در همه موارد، گشتاور و سرعت ولکانش بالا رفت و زمان پخت کم شد. در سامانه پخت یکسان، با تغییر نوع لاستیک طبیعی از SMR10 به SMR20 و SMR50، پخت‌ها به نسبت کندتر شد. افزایش مقدار دوده و همچنین، ریزتر شدن آن، موجب پخت سریع‌تری شد.

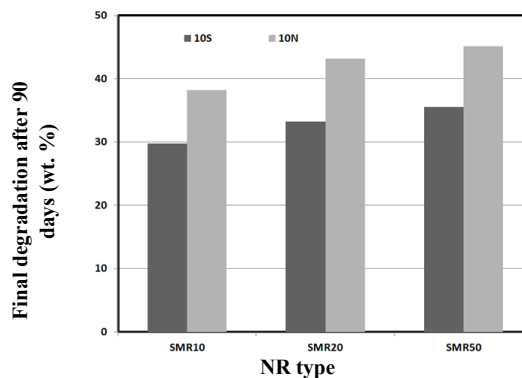
- مقدار تخریب زیستی برای سامانه‌های پخت متفاوت به ترتیب کارآمد، نیم‌کارآمد و مکارآمدی افزایش نشان داد. این تفاوت در زمان‌های طولانی‌تر، مشخص‌تر بود. در ناخالصی بیشتر، حساسیت تخریبی آمیزه به نوع سامانه پخت، بیشتر بود. با افزایش مقدار ناخالصی، درصد تخریب بالا رفت که در زمان‌های بالاتر، چشمگیرتر بود. در مقدار بیشتر پرکننده دوده، مقدار تخریب کاهش یافت. در ضمن، آمیزه دارای دوده ریزتر در مقایسه با دوده درشت‌تر، دچار تخریب کمتری شد.

- کمترین مقدار درصد سل در سامانه کارآمد دیده شد. همچنین، درصد سل با افزایش مقدار ناخالصی در لاستیک طبیعی، افزایش داشت. نمونه فاقد دوده، بالاترین تخریب نهایی و بیشترین درصد سل را داشت. در حالی که در آمیزه‌های حاوی دوده، کمترین درصد سل در مقدار بیشینه دوده مشاهده شد. در درصد ثابت دوده، دوده ریزتر نسبت به درشت‌تر، درصد سل کمتر داشت.

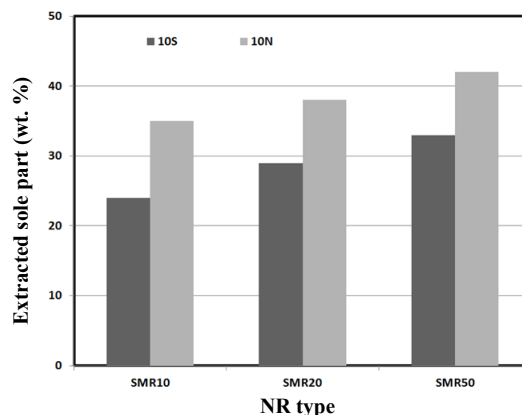
- جایگزین کردن روغن سنتزی با روغن طبیعی، موجب بهبود تخریب زیستی آمیزه‌ها شد. نمونه‌های حاوی روغن طبیعی، مقدار و سرعت تخریب بالاتری داشتند و درصد سل و تخریب نهایی آن‌ها بالاتر بود.

سال شانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

به‌طور کامل مشهود است، با استفاده از روغن طبیعی، هر دوی این کمیت‌های بازیافتی در بازیافت زیستی، افزایش مشخصی داشته‌اند. این نتیجه به دلیل آن است که روغن طبیعی که منشاء زیستی دارد، نسبت به روغن سنتزی، ویژگی زیست‌تخریب‌پذیری بهتری دارد.



شکل ۱۰ مقایسه اثر روغن مصنوعی و طبیعی بر تخریب نهایی آمیزه‌ها پس از ۹۰ روز



شکل ۱۱ مقایسه اثر روغن مصنوعی و طبیعی بر درصد سل باقی‌مانده پس از تخریب طی ۹۰ روز

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، بازیافت آمیزه‌های متفاوتی بر پایه لاستیک طبیعی، در محیط زیستی شبیه‌سازی‌شده، بررسی

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

مراجع

- [1] Ramezani, E.; "Rubber recycling and using of recycled rubber", RIERCO Pub., Iran, 2001.
- [2] Lee, T.; Millns, W.; U.S. Patent 4049588, 1997.
- [3] Klingensmith, W.; Rubber World 203, 16-21, 1991.
- [4] Myhre, M.; MacKillop, D.A.; Rubber Chemistry and Technology 75, 429-474, 2002.
- [5] Leyden, J.J.; Rubber World 203, 28-29, 1991.
- [6] Nicholas, P.; Rubber Chemistry and Technology 55, 1493-1499, 1992.
- [7] Martiznes, D.F.; U.S. Patent 5304576, 1994.
- [8] Banbury, F.H.; Comes, D.A.; Chmuck, C.S.; U.S. Patent 2461192, 1999.
- [9] Mouri, M.; Okamoto, H.; Matsushita, M.; Honda, H.; Owaki, M.; International Polymer Science and Technology 27, 23-28, 2002.
- [10] Maridass, B.; Gupta, B.R.; Polymer Testing 23, 377-385, 2004.
- [11] Karrabi, M.; Mohammadian, S.; Iran Rub. Mag. 59, 143-147, 2000.
- [12] Sutanto, P.; Picchioni, F.; Janssen, L.P.B.M.; Dijkhuis, K.A.J.; Dierkes, W.K.; Noordermeer, J.W.M.; Journal of Applied Polymer Science 102, 5948-5957, 2006.
- [13] Motiei, F.; Malekzade, M.; J. Appl. Res. Chem. 8, 25-32, 2014.
- [14] Mohammadian, S.; "Rubber Engineering", PNU Pub., Iran, 2017.
- [15] Karrabi, M.; Mohammadian, S.; Iranian J. Pol. Sci. Tech. 19, 483-475, 2006.
- [16] Mohammadian, S.; Iran Rub. Mag. 85, 47-51, 2017.
- [17] Karrabi, M.; Mohammadian, S.; Pashaei, F.; J. Appl. Res. Chem. 11, 35-40, 2017.
- [18] Mansoori Rad, M.; Razzaghi Kashani, M.; Moosavi, S.M.; Iranian J. Pol. Sci. Tech. 27, 395-407, 2014.
- [19] Hanifi, S.; Ahmadi, Sh.; Oroomiei, A.; Iranian J. Pol. Sci. Tech. 26, 139-148, 2013.
- [20] Rahmi, S.; ehsani, P.; Ghasemi, I.; Azizi, H.; Karrabi, M.; Iranian J. Pol. Sci. Tech. 29, 311-321, 2016.
- [21] Mohammadian, S.; Khoshhal, A.; Malek, A.; Iranian J. Chem. Eng. 37, 237-250, 2018.

نانوساختارهای تهیه‌شده از کانی طبیعی ایلمنیت برای تخریب سریع آلاینده دارویی فورازولیدون با فرایند فنتون ناهمگن

حمیده حقیقت^{۱*}، مهرانگیز فتحی‌نیا^۱ و سیاوش فتحی‌نیا^۲

۱. استادیار گروه شیمی، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران.

۲. دانشجوی دکتری مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

دریافت: خرداد ۱۴۰۱ بازنگری: شهریور ۱۴۰۱ پذیرش: شهریور ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1959753.2044



20.1001.1.17359937.1401.16.3.5.1

چکیده

در این مطالعه برای نخستین بار نانوساختارهای ایلمن-هماتن از کانی طبیعی ایلمنیت با روش لایه‌برداری فیزیکی در فاز مایع در حضور امواج فراصوت برای تخریب سریع آلاینده دارویی فورازولیدون تهیه شدند. هدف از پژوهش حاضر افزایش بازده کاهش آهن (II) در فرایند فنتون ناهمگن با تهیه نانوساختارهای ایلمن-هماتن از کانی طبیعی آن بود. کارایی حلال‌های آلی مانند دی‌متیل‌فرمامید، N-متیل-۲-پیرولیدین، ایزوپروپیل و تولوئن برای تولید نانوساختارهای مربوط طی فرایند لایه‌برداری در حضور امواج فراصوت و همچنین، کارایی نانوکاتالیست به‌دست‌آمده در فرایند فنتون ناهمگن برای تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون بررسی شد. مطالعه‌ها نشان داد فرایند لایه‌برداری در فاز مایع با امواج فراصوت در حضور حلال دی‌متیل‌فرمامید موفقیت‌آمیز بوده و شکاف باند نوار به‌ترتیب از ۳/۵۷ در کانی طبیعی ایلمنیت به ۲/۲ الکترون‌ولت در نانوکاتالیست تهیه‌شده از آن کاهش یافت، به‌گونه‌ای که قابلیت جذب نور و بازده تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون تحت نور مرئی افزایش و پس از ۶۰ دقیقه به بیشینه ۹۵/۵٪ رسید. مقادیر بهینه عامل‌های مؤثر برای تخریب فورازولیدون از راه طراحی آزمایش با روش سطح پاسخ (RSM) در نرم‌افزار Design-Expert7 مدل‌سازی شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیست تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، نقشه‌برداری نقطه‌ای، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، BET و طیف‌سنجی بازتابی پخششی (DRS) و تکرارپذیری نانوکاتالیست تهیه‌شده در طول ۶ چرخه از فرایند، بررسی شد. ویژگی‌های کاتالیست به‌کارگرفته‌شده در چرخه تکرارپذیری نیز با روش‌های XRD و FTIR بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: لایه‌برداری فاز مایع، امواج فراصوت، فرایند فنتون ناهمگن، کانی طبیعی ایلمنیت، فورازولیدون

مقدمه

این مشکل‌ها، پژوهشگران را بر آن داشته است که پژوهش بر فرایند فنتون ناهمگن را آغاز کنند. این فرایند شامل سنتز انواع متفاوت کاتالیست‌ها بر پایه آهن و یا استفاده از کانی‌های طبیعی آهن‌دار است. [۴]. فرایند فنتون ناهمگن به‌عنوان یک فرایند اکسایش پیشرفته مطمئن در حذف انواع آلاینده‌ها در حضور کاتالیست‌های جامد حاوی یون‌های آهن بررسی شد [۳]. در مطالعه‌های اخیر و برای افزایش کارایی کانی‌های آهن‌دار طبیعی در حذف آلاینده‌های متفاوت از محیط، استفاده از فرایند اصلاح کانی طبیعی آهن‌دار دیده شده است. برای این منظور روش‌های متفاوتی برای اصلاح سطح و یا کاهش اندازه ذره‌های کانی‌های طبیعی آهن‌دار در اندازه نانو برای استفاده در فرایند فنتون هتروژن توسعه یافته است [۴ و ۵]. لایه‌برداری در فاز مایع با امواج فراصوت یکی از فناوری‌های تولید نانومواد در مقیاس صنعتی است. در مقایسه با روش‌های دیگر، این روش ساده، کم هزینه، در دسترس و برای تولید انواع نانومواد کاربرد دارد. با این حال در این روش بازده لایه‌برداری پایین است. برای حل این مشکل از حلال‌های آلی و یا برخی از نمک‌ها مانند سدیم کلرید، سدیم هیدروکسید استفاده می‌شود. در روش لایه-برداری در فاز مایع در حضور امواج فراصوت، ماده موردنظر به صورت پودری داخل حلال مشخصی پخش می‌شود [۶ و ۷]. برای دستیابی به تولید انبوه نانومواد در این روش، از تجهیزاتی مانند دستگاه تولیدکننده امواج فراصوت استفاده می‌شود. برخورد امواج فراصوت به ماده موردنظر، موجب شکستن نیروی بین لایه‌ها و جدا شدن صفحه‌ها یا لایه‌ها از هم می‌شوند. در سال‌های اخیر مطالعه‌های بسیار زیادی در زمینه لایه‌ای کردن مواد و یا به عبارتی تبدیل آن‌ها از حالت توده‌ای و میکرو به نانومواد، به دلیل افزایش چشم‌گیر ویژگی فیزیکی و شیمیایی آن‌ها در زمینه‌های متفاوت مانند محیط‌زیست، انرژی و ... صورت گرفته است [۸ تا ۱۲].

امروزه موضوعات زیست‌محیطی مانند آلودگی آب و هوا اهمیت روز افزونی پیدا کرده است. فرایندهای اکسایش پیشرفته برای از بین بردن یا کاهش مشکل‌های زیست‌محیطی با به‌کارگیری کاتالیست‌ها و نانوکاتالیست‌های متنوع توسعه یافته‌اند. مفهوم فرایند اکسایش پیشرفته نخستین بار در سال ۱۹۸۷ به کار برده شد [۱]. ویژگی عمده این فرایند قابلیت انجام آن در دما و فشار محیط است. گرچه فرایندهای اکسایش پیشرفته به گروه‌های بسیاری تقسیم می‌شوند ولی ویژگی مشابه همه آن‌ها تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل است. رادیکال‌های هیدروکسیل، اکسیدکننده‌های ($E^{\circ}(\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.80 \text{ eV}$) بسیار فعالی هستند که با ثابت سرعت بالا به ترکیب‌های آلی حمله می‌کنند و در نهایت موجب تخریب مواد آلی و تبدیل آن‌ها به H_2O و CO_2 و تجزیه معدنی^۱ آن‌ها می‌شوند. این عمل می‌تواند با اکسیدکننده‌های متفاوتی مانند معرف فنتون^۲ (هیدروژن پراکسید فعال شده با نمک‌های آهن (II))، ازن و یا کلرین) انجام گیرد. به‌طور کلی فرایند فنتون به دو صورت همگن و ناهمگن صورت می‌گیرد. در فرایند فنتون همگن اکسایش مواد آلی با رادیکال‌های هیدروکسیل که از واکنش یون‌های آهن و هیدروژن پراکسید، تولید می‌شود (شیمی فنتون)، انجام می‌گیرد. سادگی واپایش، راهبری آسان آن و کاهش مصرف انرژی به‌علت ویژگی کاتالیستی یون‌های آهن از مزایای فرایند فنتون همگن است [۲]. ولی با توجه به معایبی مانند استفاده از نمک‌های آهن به مقدار زیاد، ضرورت داشتن مرحله خنثی‌سازی، غیرفعال شدن کاتالیست با بعضی معرف‌ها مانند یون‌های فسفات و محدود شدن به pH برابر با ۲/۵ تا ۴ کاربرد صنعتی این فرایند را محدود کرده است [۳].

و در نهایت ویژگی بلوری و ویژگی‌های سطح نمونه استفاده شده با روش‌های XRD و FTIR بررسی شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

حلال‌های آلی شامل دی‌متیل‌فرامید (DMF)، تولوئن، ایزوپروپیل الکل و *N*-متیل-۲-پیرولیدین و همچنین، هیدروژن پراکسید ۳۰٪ از شرکت مرک آلمان و فورازولیدون به‌عنوان مدل آلاینده دارویی مقاوم از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد. همه مواد شیمیایی بدون خلص‌سازی بیشتر استفاده شدند. محلول مادر فورازولیدون با حل کردن ۰/۵ گرم پودر آن در مقدار معینی آب مقطر تهیه و سپس حجم محلول در یک بالن به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد تا محلولی با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شود.

روش‌های شناسایی و دستگاه‌ها

بازده تخریب فورازولیدون با دستگاه طیف‌نورسنج (Analytik Jena، Specord 250، آلمان) برپایه معادله ۱ محاسبه شد که در آن C_0 ، C_e به ترتیب غلظت اولیه آلاینده و غلظت آن در حالت تعادل است.

$$RE\% = [1 - C_e / C_0] \times 100 \quad (1)$$

ساختار بلوری ایلمنیت اولیه و نمونه لایه‌برداری شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. برای این منظور، دستگاه پراش پرتو ایکس مدل D5000 ساخت شرکت زیمنس آلمان (SIEMENS D 5000) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۴۰ کیلوولت، تابش مس تک‌رنگ با شدت بالا $K\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)، و جریان انتشار ۳۰ میلی‌آمپر و طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Bruker-Tensor 27 برای مطالعه گروه‌های عاملی به کار گرفته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Mira 3 PEG-SEM Tescan (ساخت چک)، مجهز به سامانه EDS و نقشه‌برداری نقطه‌ای برای ریخت‌شناسی ایلمنیت اولیه و نانوساختارهای به‌دست آمده و

در کار پژوهشی حاضر، تهیه نانوساختارهای ایلمن-هماتن از کانی طبیعی آن با فناوری سبز و مقرون به‌صرفه لایه‌برداری فیزیکی در فاز مایع در حضور امواج فراصوت مطالعه شد. هدف از این مطالعه تولید انبوه نانومواد دوبعدی از کانی طبیعی ایلمنیت و به‌کارگیری نانوکاتالیست تولیدشده در فرایند فنتون ناهمگن برای حذف آلاینده دارویی فورازولیدون^۱ است. اثر حلال‌های آلی مانند دی‌متیل‌فرامید، *N*-متیل-۲-پیرولیدین، ایزوپروپیل و تولوئن بر فرایند لایه‌ای شدن با تعیین مقدار تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون بررسی شد. آلاینده دارویی فورازولیدون یک داروی پادباکتری مشتق از نیتروفوران و مهارکننده آنزیم مونوآمین اکسیداز است که در درمان اسهال ناشی از باکتری یا پروتوزوا استفاده می‌شود. همچنین، از آن به‌طور گسترده به‌عنوان افزودنی برای واپایش باکتری و قارچ خوراک دام و طیور استفاده می‌شود [۱۳ و ۱۴]. از آنجایی که نشان داده شده است فورازولیدون ویژگی جهش‌زایی، ژنوتوکسیک و بالقوه سرطان‌زا در هنگام آزمایش در سامانه‌های متفاوت دارد، استفاده از این دارو در بسیاری از کشورها ممنوع شده است [۱۵ تا ۱۷]. بنابراین، نیاز فزاینده‌ای برای یافتن راهی برای حذف آن از محیط‌های آلوده وجود دارد در کار پژوهشی حاضر برای نخستین بار میکروذره‌های کانی ایلمنیت طبیعی (FeTiO_3) با استفاده از امواج فراصوت در حضور حلال‌های آلی متفاوت لایه‌برداری و تبدیل به نانوساختارهای ایلمن-هماتن شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوساختارهای تهیه شده و کانی اولیه با روش‌های XRD، SEM، EDS، نقشه‌برداری نقطه‌ای^۲، FTIR، XRF، BET و DRS تحلیل و بررسی شد. تأثیر عامل‌های عملیاتی با نرم افزار Design-Expert بر متغیر پاسخ (بازده تخریب آلاینده دارویی) تحلیل

تأمین کننده نور مرئی (Osram Ultra Vitalux 300 W) با یک صافی قطع کننده نور UV (420 > λ نانومتر) در بالای آن به طور پیوسته تابش دهی شد. از مخلوط در دمای اتاق در فواصل زمانی مشخص، نمونه برداری انجام و سپس، جذب نمونه‌ها بر دستگاه طیف نورسنج مشاهده و بازه تخریب محاسبه شد. لازم به ذکر است برای توقف واکنش از اتانول استفاده شد.

بهینه‌سازی فرایند تخریب فورازولیدون با نرم‌افزار Design-Expert 7

آزمایش‌های فتوکاتالیستی برای حذف آلاینده دارویی فورازولیدون با هدف بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در تخریب آلاینده مانند pH، مقدار کاتالیست، غلظت اولیه آلاینده در محلول و زمان انجام واکنش در حضور کاتالیست تهیه شده با روش سطح پاسخ (RSM³) و طراحی ترکیب مرکزی در نرم افزار Design-Expert 7 مدل‌سازی و انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

اثر حلال

حلال می‌تواند نقش مهمی در ریخت‌شناسی و اندازه نانوساختارهای تهیه شده در فرایند لایه‌برداری داشته باشد و از عوامل تأثیرگذار بر کارایی کاتالیست در فرایند فتوناهمگن باشد. برای بررسی این موضوع در حضور حلال‌های متفاوت اقدام به تهیه نانوساختارهای ایلمن-هماتن از کانی طبیعی ایلمنیت شد و عملکرد نانوکاتالیست تهیه شده در تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون در نور مرئی در فرایند فتوناهمگن بررسی شد. بازه تخریب فورازولیدون با کاتالیست تهیه شده از فرایند لایه‌برداری در حضور چهار حلال آلی دی‌متیل فرمامید (a)، N-متیل-2-پیرولیدون (b)، ایزوپروپیل الکل (c) و تولوئن (d) در شکل ۱ و مشخصه‌های آن‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

بررسی درصد شیمیایی نسبی عناصر و به کار گرفته شد. طیف‌سنج بازتابی پخشیده¹ (DRS) (UV-1700 Pharma Spec, Shimadzu ژاپن) برای تجزیه و تحلیل و محاسبه شکاف‌های نوار ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای تهیه شده، استفاده شد. برای لایه‌برداری از کانی ایلمنیت، حمام فراصوت مدل Sonica.2200 EP S3 ساخت ایتالیا و برای تعیین سطح ویژه با روش BET²، دستگاه Atrahlein-Aramat II به کار گرفته شد.

روش تهیه نانوکاتالیست

در این پژوهش، کانی طبیعی ایلمنیت از معدن ایلمنیت کهنوج در ۳۵۰ کیلومتری جنوب کرمان تهیه شد. نانوساختارهای ایلمن-هماتن با روش لایه‌برداری در فاز مایع در حضور امواج فراصوت از میکروذره‌های کانی اولیه ایلمنیت تهیه شدند. برای این منظور در یک بالن شیشه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۰/۵ گرم پودر ایلمنیت اولیه FeTiO₃ در ۵۰ میلی‌لیتر حلال آلی موردنظر پراکنده شد. مخلوط به دست آمده در توان ۶۰ وات به مدت ۱۸ ساعت به طور متناوب در دمای محیط درون حمام فراصوت قرار گرفت. مخلوط ناهمگن به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در دور ۱۵۰۰ دور در دقیقه در دستگاه گریزانه قرار داده شد. سپس، ۳/۴ مایع بالای مخلوط، با پیپت جمع‌آوری و برای به دست آوردن ایلمن-هماتن لایه‌ای شده و خشک، پودر به دست آمده به مدت ۲ تا ۳ ساعت در آن در دمای ۱۰۰ °C قرار داده شد.

فرایند فتوناهمگن مبتنی بر نور مرئی

فرایند فتوناهمگن یک فرایند اکسایش پیشرفته قابل اعتماد برای حذف انواع آلاینده‌ها است. در این مطالعه فرایند آزمایش در یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری با محلول حاوی نانوکاتالیست انجام شد. محتویات بشر با قراردادن یک لامپ

1. Diffuse reflection spectroscopy (DRS)

2. Brunauer-Emmett-Teller

3. Response surface method (RSM)

مشخص می‌کند. بنابراین، با افزایش ثابت دی‌الکتریک حلال، نیروی جاذبه بین لایه‌ها کاهش یافته و از انباشتگی دوباره لایه‌ها جلوگیری می‌کند و به دنبال آن با تبدیل جسم انباشته به لایه‌های جدا از هم، تعداد مکان‌های فعال در سطح کاتالیست افزایش می‌یابد و در نهایت موجب افزایش کارایی آن در فرایند فنتون ناهمگن می‌شود.

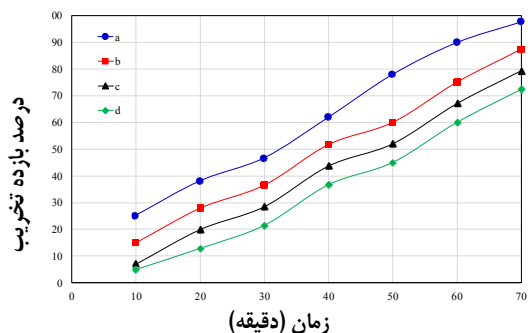
بررسی‌ها نشان داد که نانوکاتالیست تهیه‌شده در حضور حلال دی‌متیل‌فرمامید با ثابت دی‌الکتریک بالاتر، بازده تخریب بیشتری در فرایند فنتون ناهمگن از خود نشان می‌دهد، اما با کاهش ثابت دی‌الکتریک حلال در فرایند لایه‌برداری، کاهش در بازده تخریب در فرایند فنتون ناهمگن مشاهده شد. ثابت دی‌الکتریک یک حلال (یا ثابت گذردی‌نسبی) کمی است که توانایی یک حلال را در جداسازی زوج یون‌های مثبت و منفی از یکدیگر در فرایند لایه‌برداری

جدول ۱ مشخصه‌های چهار حلال مورد استفاده در فرایند لایه‌برداری از کانی طبیعی ایلمنیت

| حلال | فرمول شیمیایی | ثابت دی‌الکتریک | قطبیت لحظه‌ای | نوع حلال |
|----------------------------|-------------------|-----------------|---------------|-----------------|
| تولون | $C_6H_5CH_3$ | ۲٫۴ | D ۰٫۳۶ | غیرقطبی |
| ایزوپروپیل‌الکل (IPA) | $(CH_3)_2CH(OH)$ | ۱۸٫۰ | D ۱٫۶۶ | پروتونی قطبی |
| <i>N</i> -متیل-۲-پیرولیدون | $CH_3NC(O)C_3H_6$ | ۳۲٫۲ | D ۴٫۱۰ | غیرپروتونی قطبی |
| دی‌متیل‌فرمامید (DMF) | $HC(O)N(CH_3)_2$ | ۳۸٫۰ | D ۳٫۸۲ | غیرپروتونی قطبی |

اندازه‌گیری مساحت سطح با روش (BET)

نظریه بی‌ای تی (BET) به‌طور معمول برای توضیح هم‌دما جذب فیزیکی مولکول‌های گاز بر سطح جامد و برای تعیین مساحت سطح ویژه جامدها استفاده می‌شود. با افزایش اندازه منافذ و مساحت سطح، جذب گاز در فشارهای متفاوت اعمال‌شده بالاتر می‌رود [۱۸]. در جدول ۲ مساحت سطح ویژه ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای تهیه‌شده از آن آورده شده است. با توجه به این جدول، لایه‌برداری، سطح فعال نانوساختار تهیه‌شده از ایلمنیت طبیعی را افزایش می‌دهد و در نتیجه نقاط فعال بیشتری را برای واکنش بین آلاینده‌ها و واکنش‌دهنده‌ها فراهم می‌کند که موجب افزایش بازده تخریب آلاینده دارویی طی فرایند فنتون ناهمگن می‌شود.



شکل ۱ اثر حلال‌های دی‌متیل‌فرمامید (a)، *N*-متیل-۲-پیرولیدون (b)، ایزوپروپیل‌الکل (c) و تولون (d) بر بازده تخریب فورازولیدون در مقابل زمان در حضور نانوکاتالیست ایلمنیت-همان تهیه‌شده (شرایط اجرای فرایند: $[FZN]_0 = [Catalyst]_0 = 0.5 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mmol/l}$, 20 mg/l)

در طیف‌های هر سه نمونه از جمله نمونه ایلمنیت پیش و پس از فرایند لایه‌برداری و نمونه نانوساختارهای ایلمن-هماتن پس از به‌کارگیری در فرایند فتوفتوتون ناهمگن، دو نوار جذبی در گستره‌های 1601 تا 1605 cm^{-1} و 3429 تا 3450 cm^{-1} به‌ترتیب مربوط به ارتعاش‌های خمشی و کششی گروه OH- است.

این دو نوار نشان‌دهنده حضور مولکول‌های آب در اثر هیدراته‌شدن نمونه‌ها به‌دلیل قرارگرفتن در معرض مولکول‌های آب است [۲۲]. نوار مشاهده‌شده در گستره 2850 تا 2925 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی CH_2 - ترکیب‌های غیر حلقوی نسبت داده می‌شود [۲۳ تا ۲۶]. نوارهای پدیدار شده در گستره 995 تا 998 cm^{-1} و 691 تا 693 cm^{-1} به‌ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای Fe-O-Fe و Ti-O-Ti است [۲۳ تا ۲۶].

همان‌گونه که در طیف FTIR کانی ایلمنیت اولیه و نانوساختارهای ایلمن-هماتن اولیه و به‌کارگرفته‌شده در فرایند فتوفتوتون ناهمگن مشاهده می‌شود گروه‌های عاملی موجود در سطح نمونه در هر دو حالت تبدیل به نانوساختارهای ایلمن-هماتن و پس از به‌کارگیری در فرایند فتوتون ناهمگن دچار تغییر قاب‌توجهی نشده‌اند.

با توجه به عدم تغییر در نوارهای مشاهده‌شده می‌توان نتیجه گرفت که فرایند لایه‌برداری فیزیکی در فاز مایع تغییری در گروه‌های عاملی سطحی و تخریب در پیوندهای گروه‌های عاملی اصلی سطح کاتالیست به‌وجود نیاورده است. به‌بیان‌دیگر، فرایند لایه‌برداری نمونه ایلمنیت را دستخوش تغییرهای پایه‌ای از نظر ساختار و ویژگی شیمیایی نکرده است.

جدول ۲ مساحت سطح اندازه‌گیری‌شده با روش BET برای ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای تولیدشده در حضور حلال

DMF

| نمونه | مساحت سطح (m^2/g) |
|------------------------|-------------------------------------|
| ایلمنیت طبیعی | ۰ |
| نانوساختار ایلمن-هماتن | ۱۱ |

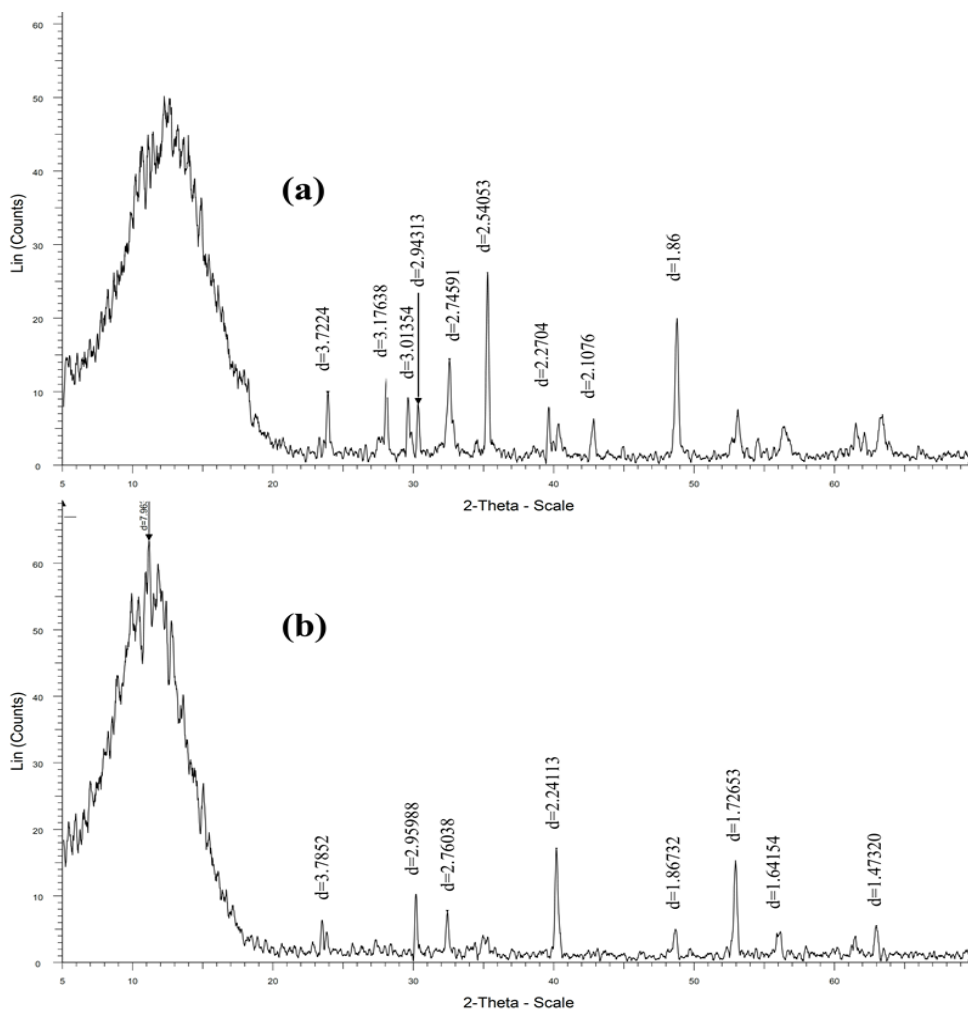
الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

ساختار بلوری میکروذره‌های ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای مربوط تهیه‌شده در حضور حلال دی‌متیل-فرمامید و امواج فراصوت و نانوساختارهای به‌کارگرفته‌شده در فرایند فتوفتوتون ناهمگن برای تخریب آلایندة فورازولیدون با پراش پرتو ایکس (XRD) مطالعه شد. الگوهای پراش پرتو ایکس میکروذره‌های ایلمنیت اولیه و نانوساختارهای ایلمن-هماتن در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. شکل ۲-a الگوی ایلمنیت طبیعی و شکل ۲-b الگوی نانوساختار تهیه‌شده ایلمن-هماتن را نشان می‌دهد.

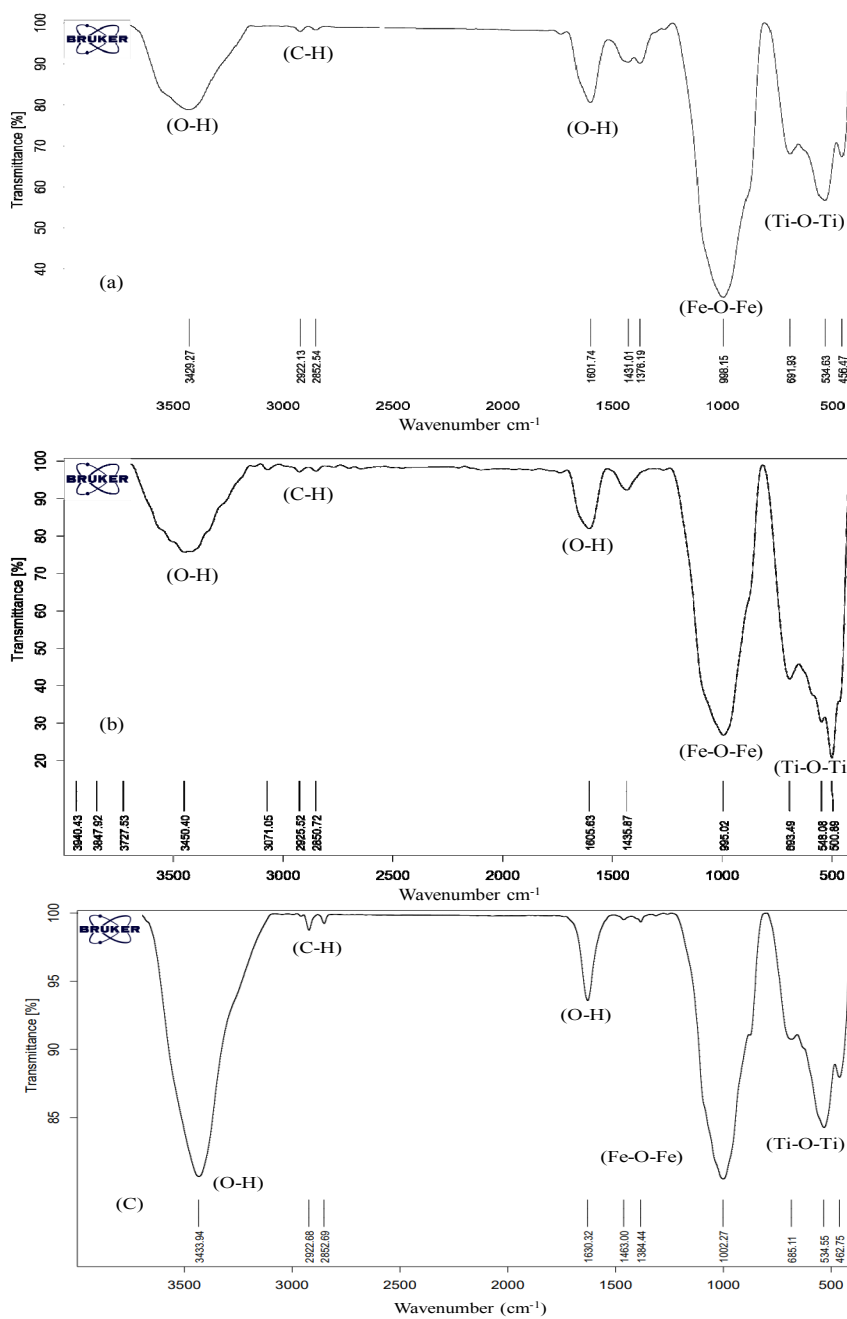
پراش پرتو ایکس نمونه اولیه نشان می‌دهد که در نمونه اولیه دو فاز بلوری هماتیت (JCPDS No: 33-0664) و ایلمنیت (JCPDS No: 29-0733) حضور دارند. به‌دلیل حضور همزمان هر دو فاز بلوری هماتیت و ایلمنیت در نمونه اولیه، طی فرایند لایه‌برداری هر دو فاز بلوری لایه‌برداری و موجب تولید نانولایه‌های ایلمن-هماتن شد [۱۹ تا ۲۱].

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

طیف‌های FTIR ایلمنیت پیش و پس از فرایند لایه‌برداری و پس از به‌کارگیری در فرایند فتوفتوتون ناهمگن به‌ترتیب در شکل‌های ۳-a، ۳-b و ۳-c نشان داده شده است.



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) ایلمنیت طبیعی (a) و نانو ساختار ایلمن-هماتن به دست آمده پس از فرایند لایه برداری در حضور حلال بهینه دی متیل فرمامید (b)

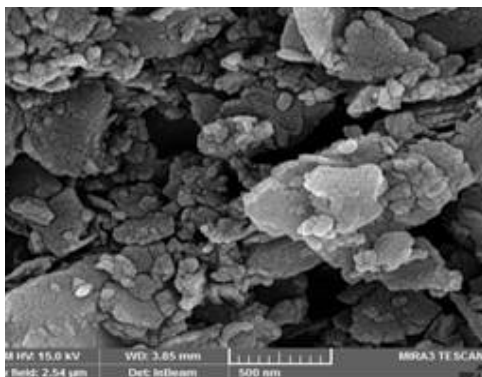


شکل ۳ طیف‌های FTIR میکروزره‌های ایلمنیت طبیعی (b)، نانوساختار ایلمن-هماتن به دست آمده پس از فرایند لایه‌برداری در حضور حلال بهینه دی‌متیل فرمامید (b) و نانوساختار ایلمن-هماتن به کارگرفته شده در فرایند فتوفنتون ناهمگن برای تخریب آلایندہ دارویی فورازولیدن (c)

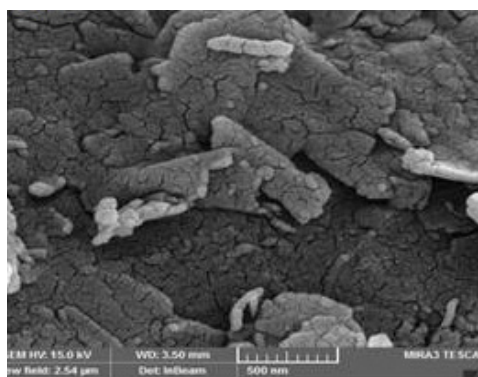
شکل ۴-ب لایه‌برداری موفقیت آمیز ایلمنیت طبیعی را به نانوساختارهای ایلمن-هماتن پس از قرار گرفتن در معرض امواج فراصوت و مولکول‌های حلال مذکور تأیید می‌کند. افزون بر پراکندگی و توزیع نانوساختارهای ایلمن-هماتن که در تصاویر SEM تأیید شد، با تجزیه و تحلیل BET نمونه‌ها مشخص شد، مساحت سطح ویژه میکروذره‌ها از ۰ مترمربع/گرم در ایلمنیت طبیعی به ۱۱ مترمربع/گرم در نانوساختار به‌دست آمده افزایش یافته است. سازوکار لایه‌برداری به طور دقیق گزارش نشده است، ولی همان‌طور که پیش از این توضیح داده شد، سازوکار فرایند لایه‌برداری را می‌توان به نیروی وارده ناشی از تابش امواج فراصوت و برهم‌کنش نانوساختارها با مولکول‌های حلال نسبت داد. به‌بیان دیگر، در اثر برخورد امواج پر انرژی فراصوت، نیروهای واندروالسی بین مولکول‌های ماده موردنظر گسسته و میکروذره‌های ماده در فرایند لایه‌برداری به نانوساختارهای متناظرشان تبدیل می‌شوند.

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

در شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی (SEM) پودر ایلمنیت پیش و پس از فرایند لایه‌برداری برای بررسی ریخت ذره‌ها ارائه شده است. همان‌طور که در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود سطح میکروذره‌های کانی طبیعی ایلمنیت به‌طور کامل یکپارچه است و در آن پراکندگی میکروذره‌ها بسیار کم مشاهده می‌شود. درحالی‌که، پس از اجرای فرایند لایه‌برداری بر ایلمنیت طبیعی و تشکیل نانوساختارهای ایلمن-هماتن، پراکندگی و توزیع یکنواخت و کاهش ابعاد ذره‌ها به‌طور گسترده رخ می‌دهد. تشکیل نانوساختارهای مربوط در حضور امواج فراصوت و مولکول‌های حلال که خود را به‌عنوان مولکول‌های واسطه بین نانوساختارهای مذکور قرار می‌دهند موجب پراکندگی ذره‌ها در محلول می‌شوند. به بیان دیگر، نانوساختارها در اثر نیروهای واردشده به‌وسیله امواج فراصوت ایجاد می‌شوند. در ادامه مولکول‌های حلال بین این نانوساختارها قرار می‌گیرند که از تجمع ثانویه نانوساختارها جلوگیری می‌شود. تصاویر در



ب



الف

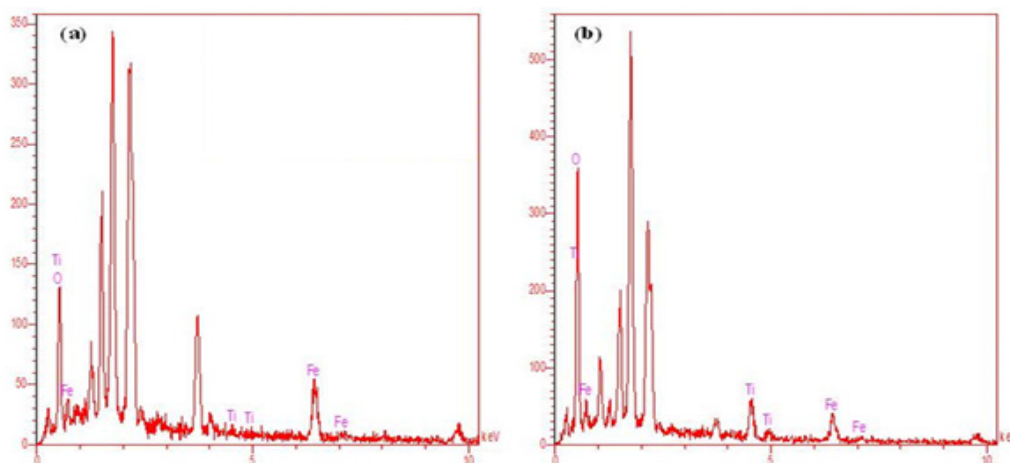
شکل ۴ تصویرهای SEM مربوط به ایلمنیت پیش (الف) و پس (ب) از فرایند لایه‌برداری

صفحه‌های مربوط برای جلوگیری از به هم پیوستگی نانوساختارهای ایجادشده وارد عمل می‌شود و از انباشته‌شدن و به هم پیوستگی نانوساختارهای به‌دست‌آمده جلوگیری می‌کند. طیف‌های EDS برای پودر ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای

تصویرهای SEM نمونه‌ها پیش و پس از فرایند لایه‌برداری به‌روشنی تولید نانوصفحه‌های موردنظر را در حضور حلال بهینه‌دی‌متیل‌فرمامید تأیید می‌کنند. حلال پس از تأثیر برهم‌کنش امواج با بلورهای ایلمنیت اولیه و ایجاد نانو

ایلمنیت طبیعی و نانوساختار تهیه شده در جدول ۳ ارائه شده است که نشان می‌دهد درصد نسبی Ti و Fe در این دو نمونه تغییر قابل توجهی نداشته است.

طرح ایلمن-هماتن، وجود عناصر O، Fe، Ti در ساختار ایلمنیت (پیش و پس از فرایند لایه برداری) را تأیید می‌کند (شکل ۵). نتیجه تجزیه عنصری با روش XRF نیز برای نمونه‌های



شکل ۵ طیف‌های EDS ایلمنیت طبیعی (a) و نانوساختارهای ایلمن-هماتن به دست آمده پس از فرایند لایه برداری در حضور حلال بهینه دی‌متیل فرمامید (b)

جدول ۳ تجزیه عنصری (با روش XRF) برای ایلمنیت طبیعی و نانوساختار تهیه شده

| Al ₂ O ₃ % | SiO ₂ % | Fe ₂ O ₃ % | TiO ₂ % | CaO% | MgO% | Na ₂ O% | L.O.I% | نمونه |
|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|------|------|--------------------|--------|---------------|
| ۳٫۵۹ | ۱۱٫۱۴ | ۴۰٫۲۱ | ۴۰٫۲۳ | ۳٫۲۱ | ۱٫۱۰ | ۰٫۱۹ | ۰٫۰۰ | ایلمنیت |
| ۲٫۹۲ | ۱۰٫۳۳ | ۴۱٫۰۶ | ۴۱٫۱۲ | ۳٫۱۷ | ۱٫۰۸ | ۰٫۲۳ | ۰٫۰۰ | نانو کاتالیست |

طیف‌سنجی بازتابی/ عبوری پخشیده (DRS/DTS^1) با استفاده از طیف‌سنجی بازتابی پخشیده (DRS) مقدار نور بازتابی در ناحیه UV-Vis برای محاسبه شکاف نوار (Band Gap) یا شکاف انرژی ایلمنیت طبیعی و نانوساختارهای تهیه شده، نمودار $(Ah\nu)^2$ در مقابل انرژی فوتون ($h\nu$) برپایه معادله ۲ رسم شد که در آن انرژی یک فوتون (eV)، A جذب، k ثابت و E_g شکاف انرژی است.

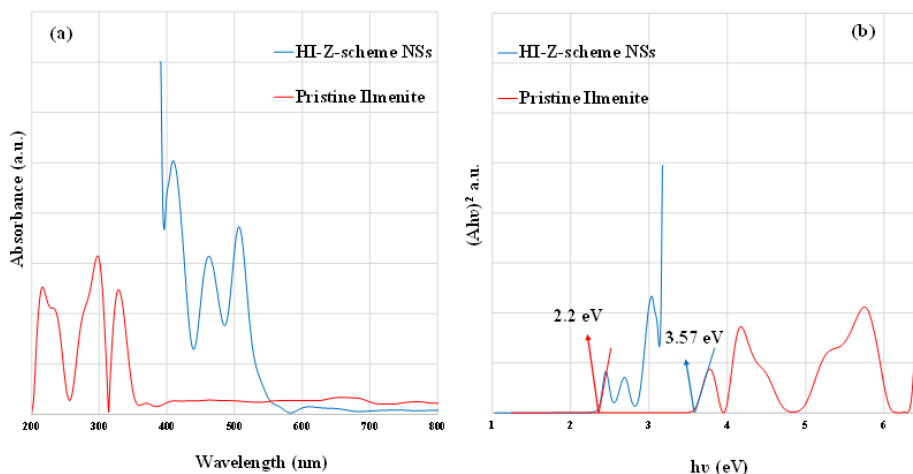
$$(Ah\nu)^2 = k(h\nu - E_g) \quad (2)$$

در فرایند لایه برداری نام ماده اولیه پس از فرایند لایه برداری تغییر می‌کند. برای مثال، اگر نمونه اولیه‌ای که در معرض لایه برداری قرار گرفته ایلمنیت ($FeTiO_3$) باشد به ایلمن تغییر نام می‌دهد که نشان‌دهنده لایه‌ای شدن این ماده است و اگر نمونه اولیه هماتیت (Fe_2O_3) باشد به هماتن تغییر نام می‌دهد. الگوهای XRD وجود هر دو فاز بلوری هماتیت و ایلمنیت در نمونه اولیه مورد استفاده را تأیید کرد. بنابراین، در طی فرایند لایه برداری به دلیل حضور هر دو فاز بلوری ایلمنیت و هماتیت در نمونه اولیه در فرایند لایه برداری، دو فاز بلوری ایلمن و هماتن از نمونه اولیه ایجاد شد.

1. Diffuse Reflection/transmittance Spectroscopy (DRS /DTS)

تحریک شود، ولی نمونه تولیدشده پس از فرایند لایه‌برداری به دلیل کاهش شکاف انرژی به $2/2$ الکترون‌ولت می‌تواند در زیر نور مرئی نیز فعالیت فتوکاتالیستی داشته باشد. نانوساختارهای ایلمن-هماتن در فرایند فتوفتوتون-ناهمگن زیر نور مرئی برای تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون به کار گرفته شدند.

مقادیر شکاف انرژی به دست آمده برای ایلمنیت طبیعی و نانوساختار تهیه شده به ترتیب $3/57$ و $2/2$ الکترون‌ولت (شکل ۶-b) است. طیف‌های شکل ۶-a نشان‌دهنده جذب نمونه‌هاست. همان‌طور که مشاهده می‌شود شکاف انرژی نمونه پس از فرایند لایه‌برداری کاهش یافته است. به بیان دیگر، نمونه اولیه اگر به عنوان فتوکاتالیست مورد استفاده قرار بگیرد به دلیل شکاف انرژی زیاد باید زیر نور فرابنفش



شکل ۶ طیف‌های UV-Vis/DRS از ایلمنیت طبیعی و نانوساختار تهیه شده (a) و انرژی شکاف نواری به دست آمده از معادله ۲ برای ایلمنیت طبیعی و نانوساختار تهیه شده (b)

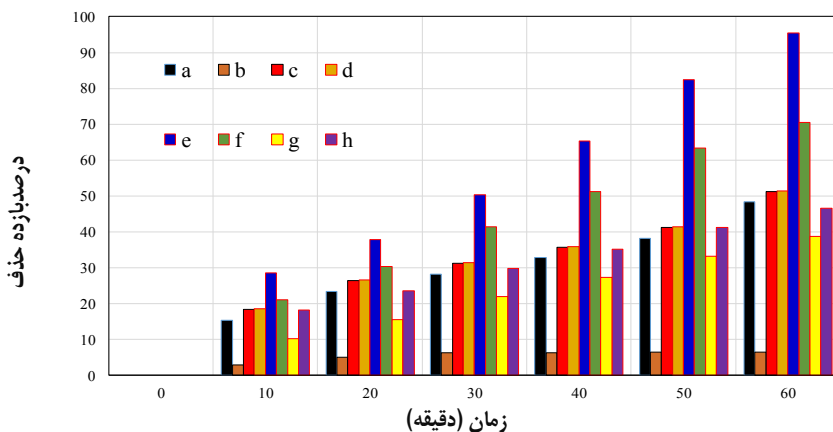
نور مرئی و «فرایند بر جذب» به ترتیب بیشترین و کمترین بازده را داشتند. با توجه به مساحت سطح ویژه کم نانوکاتالیست، نانوکاتالیست توانایی کمی در فرایند بر جذب آلاینده دارد و تنها موفق به جذب $3/12\%$ از فورازولیدون شد که نشان‌دهنده محدودیت فرایند بر جذب است. سامانه H_2O_2 و نور مرئی بدون حضور کاتالیست، توانایی حذف تنها $3/48\%$ از فورازولیدون را داشت. علت تخریب آلاینده دارویی در فرایند اکسایش این است که هیدروژن پراکسید در آب در حضور نور، تخریب و به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل می‌شود. این رادیکال‌ها موجب حذف آلاینده دارویی می‌شود. همچنین، هیدروژن پراکسید با داشتن قابلیت اکسایشی

فرایند فتوفتوتون مبتنی بر نور مرئی

نمودارهای تخریب فورازولیدون تحت فرایندهای اکسایش پیشرفته متفاوت (H_2O_2 و نور مرئی)، فرایند جذب سطحی، فرایند فتوتون ناهمگن در حضور نمونه ایلمنیت طبیعی، فرایند فتوفتوتون ناهمگن تحت نور مرئی در حضور ایلمنیت طبیعی، فرایند فتوتون ناهمگن تحت نور مرئی در حضور نانوساختارهای ایلمن-هماتن، فرایند فتوفتوتون ناهمگن در حضور نانوساختارهای ایلمن-هماتن و فرایند فتوکاتالیستی در حضور ایلمنیت طبیعی و ایلمنیت نانوساختار در شکل ۷ نشان داده شده است. برپایه این شکل، تخریب فورازولیدون تحت «فرایند فتوفتوتون ناهمگن تحت

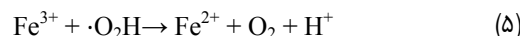
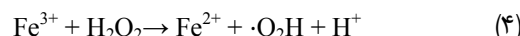
به Fe^{3+} و سپس بازیابی Fe^{2+} در فرایند فنتون ناهمگن در واکنش‌های ۳ تا ۵ نشان داده شده است. به‌طور کلی، کارایی فرایند فنتون ناهمگن، در حضور نور مرئی و نانوساختارهای ایلمن-هماتن بالاتر از بازده این فرایند در تاریکی است [۲۹].

می‌تواند افزون بر تبدیل شدن به رادیکال‌های هیدروکسیل، به‌طور مستقیم نیز با آلاینده وارد واکنش و موجب افزایش بازده تخریب شود. در حضور نور ۶۳،۶ و ۸۸،۵٪ از فورازولیدون به‌ترتیب با فرایند فنتون ناهمگن و فرایند فنتون ناهمگن مبتنی بر نور مرئی حذف شدند. فرایند تبدیل Fe^{2+}



شکل ۷ بازده تخریب فورازولیدون در حضور ایلمنیت طبیعی و نانوکاتالیست‌های تهیه شده در سامانه‌های اکسایش متفاوت (H_2O_2 و نور مرئی (a)، فرایند جذب سطحی (b)، فرایند فنتون ناهمگن در حضور نمونه ایلمنیت طبیعی (c)، فرایند فتوفنتون ناهمگن تحت نور مرئی در حضور ایلمنیت طبیعی (d)، فرایند فنتون ناهمگن تحت نور مرئی در حضور نانوساختارهای ایلمن-هماتن (e)، فرایند فتوفنتون ناهمگن در حضور نانوساختارهای ایلمن-هماتن (f) و فرایند فتوکاتالیستی در حضور ایلمنیت طبیعی و ایلمنیت نانوساختار (به ترتیب g و h))

موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در تخریب فورازولیدون در ناحیه مرئی می‌شود. افزون‌براین، به‌دلیل سامانه هم‌افزایی دوگانه یونی (Fe/Ti)، Fe^{3+} می‌تواند الکترون‌ها را از Ti در حالت اکسایش پایین‌تر دریافت کند و به Fe^{2+} تبدیل شود، زیرا پتانسیل استاندارد زوج $Ti^{3+}(aq)/Ti^{2+}(aq)$ برابر با $-0.37 eV$ بوده و کمتر از پتانسیل استاندارد زوج Fe^{3+}/Fe^{2+} ($0.77 eV$) است و به کاتالیست توان بازیابی و امکان تشکیل یک سامانه هم‌افزایی دوگانه یونی Fe/Ti برای محافظت از Fe^{3+} را می‌دهد. سازوکار پیشنهاد شده برای پیوند ناهمگون برپایه



به دلیل کاهش شکاف انرژی در نانوساختار تهیه شده، این ترکیب به‌آسانی با نور مرئی برانگیخته می‌شود و پیوندهای ناهمگون شامل پیوندهای نیم‌رسانای نوع n (ایلمنیت) و نیم‌رسانای نوع p (هماتیت) را تشکیل می‌دهد که به‌دلیل نقل و انتقال الکترون در این دو نیم‌رسانا، از بازترکیب دوباره الکترون-حفره تولید شده، جلوگیری می‌کند. این سازوکار

بهینه‌سازی فرایند تخریب فورازولیدون با نرم‌افزار Design-Expert7

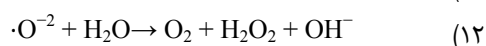
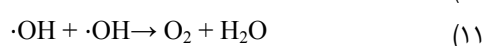
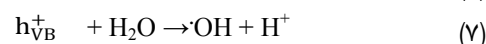
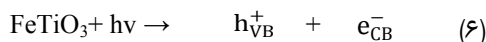
با اطمینان به کارایی فرایند فتوفنتون ناهمگن مبتنی بر نور مرئی در مقایسه با سایر سامانه‌ها در تخریب فورازولیدون، این سامانه با توجه به عامل‌های فهرست شده در جدول ۴ برای بهینه‌سازی در حضور نانوکاتالیست تهیه‌شده با روش سطح پاسخ RSM در نرم‌افزار Design-Expert 7 انتخاب شد. شکل ۸ (a تا d) معادله بین عامل‌های بررسی‌شده و بازده تخریب را نشان می‌دهد.

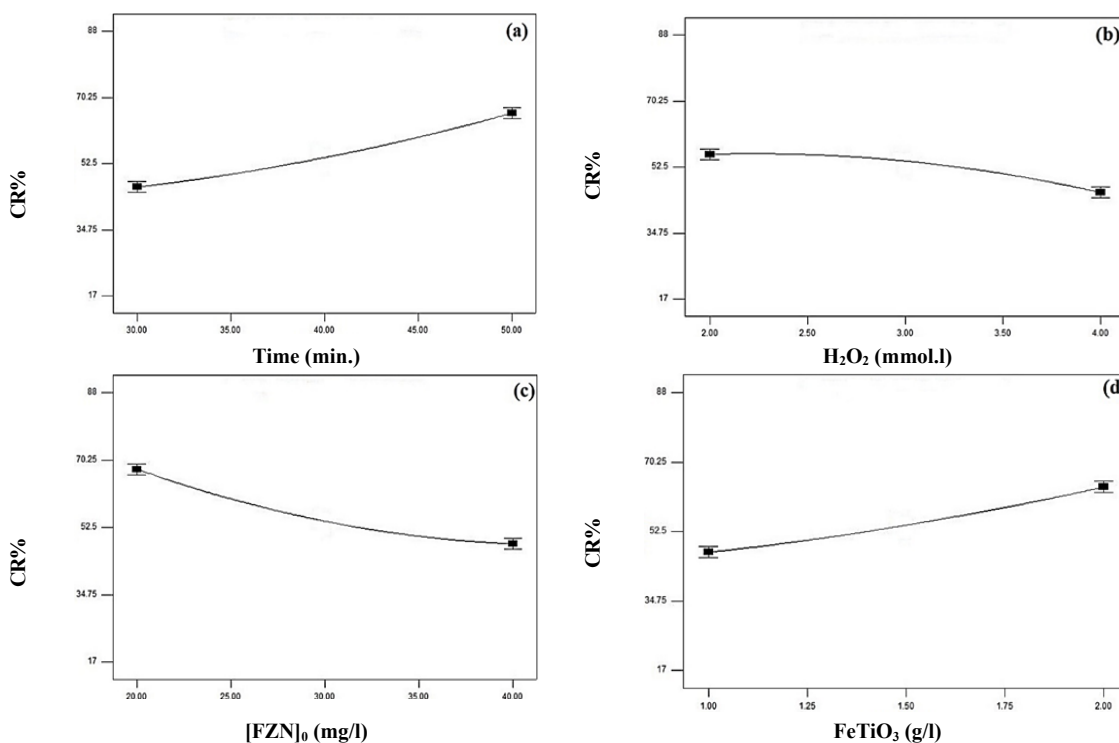
جدول ۴ شرایط آزمایش

| عامل‌ها | واحد | گستره |
|-------------------------------|--------|----------|
| زمان | min | ۶۰-۲۰ |
| مقدار آلاینده | mg/l | ۵۰-۱۰ |
| H ₂ O ₂ | mmol/l | ۵-۱ |
| مقدار کاتالیست | g/l | ۰٫۵-۰٫۲۵ |

شکل ۸ (a و d) نشان می‌دهد که بازده تخریب با افزایش زمان (از حدود ۴۶٪ در ۳۰ دقیقه به ۶۶٪ در ۵۰ دقیقه) و افزایش مقدار نانوساختار (از حدود ۴۷٪ برای ۱ گرم در لیتر تا ۶۴٪ برای ۲ گرم در لیتر) افزایش یافته است، چون یون‌های Fe و Ti بر سطح نانوساختار بیشتر در معرض آلاینده فورازولیدون هستند. بنابراین، افزایش زمان موجب افزایش بازده تخریب می‌شود. همچنین، با افزایش مقدار نانوساختار تهیه‌شده با توجه به اینکه تعداد بیشتری از این دو نوع یون در سطح آن وجود دارد با کمک سامانه هم‌افزایی دوگانه یونی، توان بازیابی کاتالیست بیشتر و این عمل موجب افزایش بازده تخریب آلاینده می‌شود.

معادله‌های ۶ الی ۱۲ است. در نهایت بازده تخریب آلاینده دارویی با فرایند فتوکاتالیستی در حضور نور و ایلمینیت طبیعی و نانوساختار بررسی شد. نتیجه‌ها به ترتیب در نمودارهای g و h نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود بازده تخریب فتوکاتالیستی فورازولیدون کمتر از فرایند فتون و فتوفنتون است. علت این نتیجه، این است که سرعت فرایند فتوکاتالیستی به دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل فقط از واکنش‌های ۶ تا ۸ کمتر از سرعت فرایند فتون ناهمگن در شرایط یکسان آزمایشی است، ولی در فرایند فتوفنتون ناهمگن همان‌طور که در واکنش‌های بالا نشان داده شده است از مراحل متفاوتی رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شود که موجب ایجاد اثر هم‌افزایی است. این اثر هم‌افزایی موجب افزایش سرعت تخریب آلاینده می‌شود. از مزایای به‌کارگیری کاتالیست‌های برپایه آهن در فرایند فتون ناهمگن، امکان انجام فرایند تصفیه در گستره pH برابر با ۵ تا ۷ [۳۰ تا ۳۲]، سرعت بالای فرایند تخریب و پایداری فعالیت کاتالیست پس از چندین بار استفاده و امکان استفاده دوباره از کاتالیست است [۳۱ تا ۳۴]. به‌کارگیری نانوکاتالیست‌ها منجر به توزیع بهتر، افزایش فعالیت در دماهای پایین‌تر، پایداری بیشتر و همچنین افزایش قابل توجه کارایی این فرایندها در حذف آلاینده‌های محیطی شده است [۳۰ تا ۳۵].



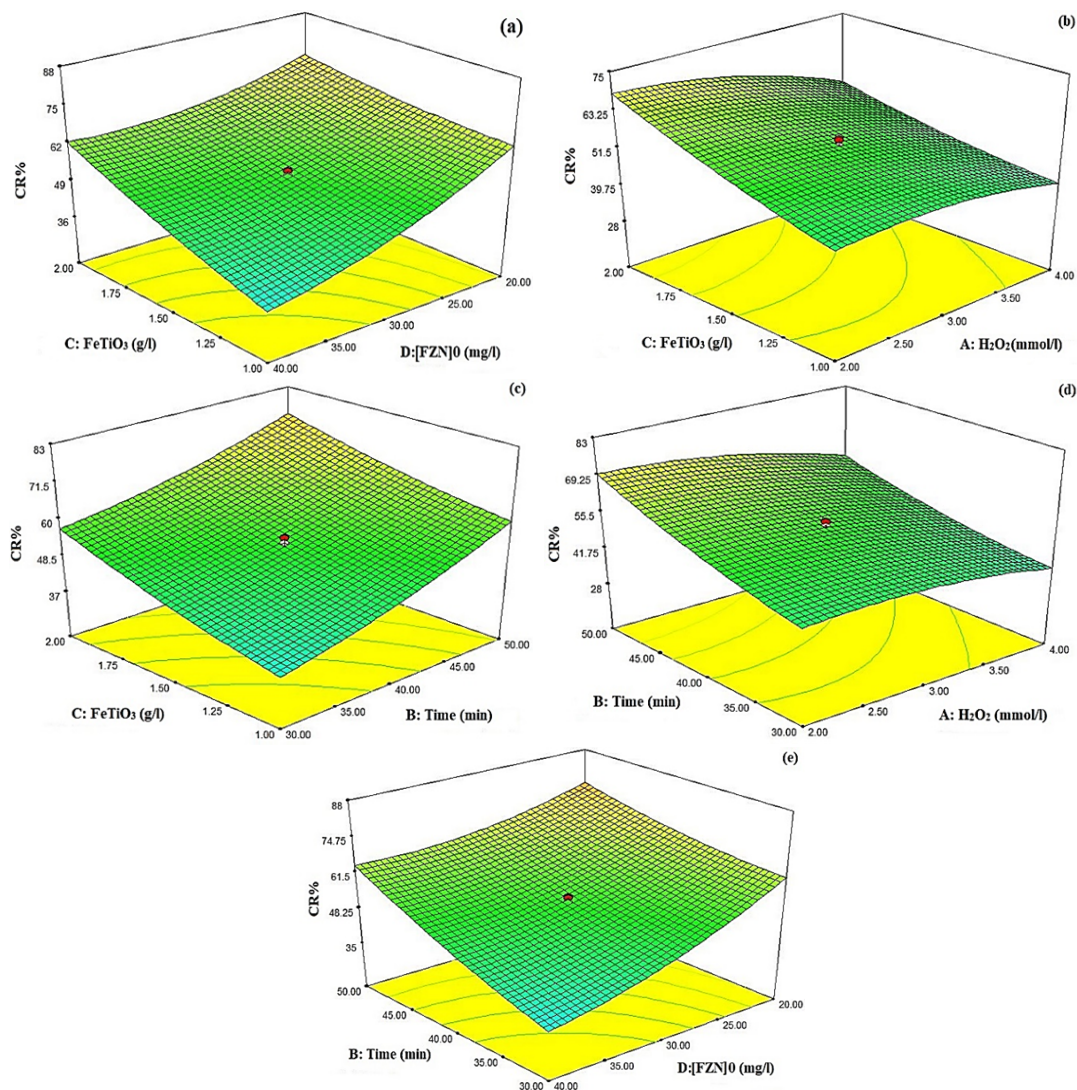


شکل ۸ رابطه بین عامل‌های عملیاتی بررسی شده و بازده تخریب

غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش نیافته است و تحت شرایط عملیاتی یکسان غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل ثابت است. در غلظت رادیکالی ثابت با افزایش مقدار آلاینده در عمل بازده تخریب کاهش می‌یابد. برای مثال، با افزایش مقدار آلاینده از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به ۴۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده تخریب آن از ۶۸٪ به ۴۸٪ کاهش یافته است.

تأثیر هم‌زمان عامل‌های یادشده در این مطالعه بر بازده تخریب در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، هم‌افزایی به‌طور مستقل در هر یک از شرایط به‌طور هم‌زمان برای افزایش بازده تخریب، رخ داده است. این هم‌افزایی‌ها شامل افزایش در نانوکاتالیست و زمان، افزایش نانوکاتالیست و کاهش H₂O₂، افزایش نانوکاتالیست و کاهش مقدار آلاینده، افزایش زمان و کاهش H₂O₂ و افزایش زمان و کاهش مقدار آلاینده است.

نتیجه‌های تغییرها در بازده تخریب با حجم‌های متفاوت H₂O₂ در شکل ۸-b نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار H₂O₂ از ۲ به ۲/۵ mmol/l، بازده تخریب به‌طور تقریبی در حدود ۵۶٪ ثابت است. در حالی که با افزایش مقدار H₂O₂ به ۴ mmol/l، بازده تخریب به آرامی از حدود ۵۶٪ به ۴۶٪ کاهش پیدا می‌کند. H₂O₂ می‌تواند با مکان‌های فعال بر سطح کاتالیست واکنش نشان دهد [۳۶]. بنابراین، حضور اکسیدان در گستره ۲ تا ۲/۵ mmol/l می‌تواند موجب تخریب فورازولیدون شود، در حالی که با افزایش مقدار H₂O₂، رادیکال‌های OH[•] و به‌دنبال آن pH محیط افزایش می‌یابد و موجب می‌شود تا قدرت اکسایش رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش یابد که موجب کاهش تخریب فورازولیدون می‌شود. از سوی دیگر، افزایش مقدار آلاینده برپایه شکل ۸-c، بازده تخریب را کاهش داده است، چون با افزایش مقدار آلاینده



شکل ۹ نمودارهای تعامل عامل‌ها و رابطه آن‌ها با بازده تخریب

جدول ۵ شرایط بهینه عامل‌های مورد مطالعه در تجزیه آلاینده

فورازولیدون

| زمان (دقیقه) | H ₂ O ₂ (mmol/l) | کاتالیست (g/l) | آلاینده فورازولیدون (mg/l) | RE (%) |
|--------------|--|----------------|----------------------------|--------|
| ۵۰ | ۲٫۰۱ | ۱٫۹۹ | ۳۹٫۹۷ | ۸۸٫۰۸ |

شرایط بهینه به دست آمده از نرم افزار Design-Expert

۷ برای هر یک از عامل‌ها در جدول ۵ آورده شده و برای

پیش‌بینی بازده تخریب بر حسب عامل‌های واقعی، معادله ۲۰

ارائه شده است.

$$RE = 54.10 - 5.15 A + 9.92 B + 8.36 C - 9.83 D - 2.05 AB - 2.74 AC - 4.26 AD - 1.28 BC + 4.49 BD + 4.72 CD - 3.31 A^2 + 2.03 B^2 + 1.40 C^2 + 3.90 D^2 \quad (20)$$

نتیجه گیری

در کار پژوهشی حاضر برای نخستین بار از کانی طبیعی ایلمنیت در حضور امواج فراصوت و حلال دی‌متیل‌فرمامید اقدام به تهیه نانوساختارهای ایلمن-هماتن شد و تخریب آلاینده دارویی فورازولیدون تحت سامانه‌های متفاوت اکسایش مطالعه شد. امواج فراصوت موجب شکستن نیروهای بین لایه‌ای و جداسدن لایه‌ها شد و حضور حلال دی‌متیل‌فرمامید در این فرایند کمک مناسبی به جداسازی و عدم انباشتگی دوباره آن‌ها کرد. نتیجه‌های DRS نشان داد که فاصله نوار ایلمنیت طبیعی از ۳/۵ به ۲/۲ الکترون‌ولت در نانوساختار تهیه شده پس از لایه‌برداری کاهش یافت، که یکی از دلایل افزایش فعالیت کاتالیستی تحت نور مرئی در فرایند فتوفنتون ناهمگن بود. ۹۵/۵٪ از بازده تخریب برای فورازولیدون در فرایند ناهمگن فتوفنتون مبتنی بر نور مرئی به دست آمد که بالاتر از سایر سامانه‌های یاد شده در این مطالعه بود. بررسی پراش پرتو ایکس به خوبی نشان داد که این فرایند موجب تخریب حالت بلوری نمونه اولیه نشد و پودر به دست آمده از فرایند لایه‌برداری حالت بلوری خود را حفظ کرد. با توجه به طیف FTIR هیچ‌گونه تغییری در ساختار شیمیایی مشاهده نشد. برای اثبات تولید نانو صفحه‌های لایه‌ای، ریخت‌شناسی نمونه با تصویرهای

SEM، پیش و پس از فرایند لایه‌برداری انجام شد. مقایسه تصویرهای SEM در پیش و پس از فرایند لایه‌برداری به خوبی تشکیل لایه‌های پراکنده را نشان داد. نانوساختارهای تهیه شده تحت فرایند فتوفنتون ناهمگن مبتنی بر نور مرئی با روش سطح پاسخ RSM (چندسازه مرکزی) بر عامل‌های زمان (دقیقه)، مقدار کاتالیست (g/l)، مقدار H_2O_2 (mmol/l) و مقدار آلاینده (mg/l) بهینه شدند و مقادیر بهینه به‌عنوان زمان برابر با ۵۰ دقیقه، مقدار کاتالیست برابر با ۱/۹۹ گرم بر لیتر، مقدار آلاینده فورازولیدون برابر با ۳۹/۹۷ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار اکسیدان برابر با ۲/۰۱ میلی‌مول بر لیتر با بازده تخریب ۸۸/۰۸٪ به دست آمد. بنابراین، در کل می‌توان نتیجه گرفت روش لایه‌برداری فیزیکی در فاز مایع در حضور امواج فراصوت و حلال آلی دی‌متیل‌فرمامید روشی غیرتخریبی، سبز و ارزان برای تولید نانوساختارهای ایلمن-هماتن در سطح وسیع به حساب می‌آید و کارایی آن برای حذف آلاینده‌ی فورازولیدون در فرایند فتوفنتون ناهمگن در حضور نور مرئی موفقیت آمیز بود. روش پیشنهادی در این کار پژوهشی می‌تواند به‌عنوان روشی بالقوه با کارایی زیاد برای تولید انبوه سایر مواد دوبعدی از مواد اولیه آن‌ها به کار گرفته شود [۳۷].

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه فرهنگیان برای حمایت مالی از این طرح پژوهشی (۵۰۱۰۰/۳۰)، و پردیس فاطمه‌الزهررا (س) تبریز که زمینه اجرای این پژوهش را فراهم کردند، سپاسگزارند.

مراجع

- [1] Neyens, E.; Baeyens, J.; Journal of Hazardous Materials 98, 33-50, 2003.
 [2] Gotvajn, A.Z.; Konean, Z.J.; Research Chemistry 40, 463-474, 2005.
 [3] Carriazo, J.; Guelou, E.; Barrault, J.; Tatibouet, J.M.; Molina, R.; Moreno, S.; Catalysis Today 107, 126-132, 2005.
 [4] Soon, A.N.; Hameed, B.H.; Desalination 269, 1-16, 2011.

- [5] Liu, C.J.; Vissokov, G.P.; Jang, B.W.L.; *Catalysis Today* 72 173-184, 2002.
- [6] Sun, J.H.; Shi, S.H.; Lee, Y.F.; Sun, S.P.; *Chemical Engineering Journal* 155, 680-683, 2009.
- [7] Ghanbari, H.; Shafikhani, M.A.; Daryalaal, M.; *Ceram. Int.* 45, 20051-20057, 2019.
- [8] Masoumi, Z.; Tayebi, M.; Lee, B.K.; *Ultrasonics sonochemistry* 72, 105403, 2021.
- [9] Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M.G.; Strano, M.S.; Coleman, J.N.; *Science* 340, 1226419-18, 2013.
- [10] Tyurnina, A.V.; Tzanakis, I.; Morton, J.; Mi, J.; Porfyrakis, K.; Maciejewska, B.M.; Grobert, N.; Eskin, D. G.; *Carbon* 168, 737-747, 2020.
- [11] Zhou, Z.; Li, L.; Liu, X.; Lei, H.; Wang, W.; Yang, Y.; Wang, J.; Cao, Y.; *Journal of Molecular Liquids* 324, 115116, 2021.
- [12] Munonde, T.S.; Zheng, H.; Nomngongo, P.N.; *Ultrason. Sonochem.* 59, 104716, 2019.
- [13] Hu, X.Z.; Xu, Y.; Yediler, A.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 1144-1149, 2007.
- [14] Ali, B.H.; *General Pharmacology: The Vascular System* 20, 557-563, 1989.
- [15] Babulal, S.M.; Chen, T.W.; Chen, S.M.; Al-Onazi, W.A.; Al-Mohaimed, A.M.; *Catalysts* 11, 1397, 2021.
- [16] Timperio, A.M.; Kuiper, H.A.; Zolla, L.; *Xenobiotica* 33, 153-167, 2003.
- [17] Aronson, J.K.; "Furazolidone, in *Meyler's Side Effects of Drugs*", Sixteenth Edition, Elsevier, Oxford, 465, 2016.
- [18] Zolfaghari, R.; Rezai, B.; Bahri, Z.; Mahmoudian, M.; *Journal of Sustainable Metallurgy* 6, 643-658, 2020.
- [19] Parapari, P.S.; Irannajad, M.; Mehdilo, A.; *Minerals Engineering* 92, 160- 167, 2016.
- [20] García-Muñoz, P.; Pliego, G.; Zazo, J.A.; Bahamonde, A.; Casas, J.A.; *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 542-548, 2016.
- [21] Gao, B.; Yang, C.; Chen, J.; Ma, Y.; Xie, J.; Zhang, H.; Wei, L.; Li, Q.; Du, J.; Xu, Q.; *RSC Advances* 7, 54594-54602, 2017.
- [22] Thistlethwaite, P.J.; Hook, M.S.; *Langmuir* 16, 4993-4998, 2000.
- [23] Peck, A.S.; Raby, L.H.; Wadsworth, M.E.; *AIME* 235, 301-307, 1966.
- [24] Prakash, S., Das, B.; Mohanty, J.K.; Venugopal, R.; *International Journal of Mineral Processing* 57, 87-103, 1999.
- [25] Wang, Y.H.; Yu, F.S.; *Journal of China University of Mining and Technology* 17, 35-39, 2007.
- [26] Zhu, Y.-G.; Zhang, G.-F.; Feng, Q.-M.; Yan, D.-C.; Wang, W.-Q.; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21, 1149-1154. 2011.
- [27] Ghamami, Sh.; Kazemi, A.; Bagheri, N.; *Journal of Applied Chemistry* 55, 189-206, 2019.
- [28] Yao, Z.-M.; Li, Z.-H.; Zhang, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* 266, 382-389, 2003.
- [29] Chen, Y.H.; *Synthesis* 357, 136-139, 2011.
- [30] Kasiri, M.B.; Aleboye, H.; Aleboye, A.; *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 9-15, 2008.
- [31] Tekbaş, M.; Yatmaz, H.C.; Bektaş, N.; *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 594-602, 2008.
- [32] Chen, A.; Ma, X.; Sun, H.; *Journal of Hazardous Materials* 156, 568-575, 2008.
- [33] Lam, F.L.Y.; Hu, X.; *Catalysis Communications* 8, 2125-2129, 2007.
- [34] Neamtu, M.; Zaharia, C.; Catrinescu, C.; Yediler, A.; Macoveanu, M.; Ketrup, A.; *Applied Catalysis B: Environmental* 48, 287-294, 2004.
- [35] Liu, Ch.-J.; Zou, J.; Yu, K.; Cheng, D.; Han, Y.; Zhan, J.; Ratanatawanate Ch.; Jang B.W.-L.; *Pure and Applied Chemistry* 78, 1227-1238, 2006.
- [36] Liu, Y.; Wang, X.; Sun, Q.; Yuan, M.; Sun, Zh.; Xia, S.; Zhao, J.; *Journal of Hazardous Materials* 424, 127387, 2022.
- [37] Gu, X.; Zhao, Y.; Sun, K.; Vieira, C.L.Z.; Jia, Z.; Cui, C.; Wang, Z.; Walsh, A.; Huang, S.; *Sonochem* 58, 104630, 2019.

حسگر بخار اتانول دما پایین بر پایه نانوجندسازه H-CeO₂/Fe کارایی فراحساس، انتخابی و قابل تکرار

الناز یوسفیان^۱، سوسن صمدی^{۲*}، خدیجه کلاته^۳، محمد یوسفی^۴ و علی پارسا^۲

۱. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۲. استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۳. استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۴. دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: مهر ۱۴۰۰ بازنگری: آذر ۱۴۰۰ پذیرش: دی ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.697395



20.1001.1.17359937.1401.16.3.6.2

چکیده

در این پژوهش، نانوجندسازه H-CeO₂/Fe به روش سل-ژل با کمک آب گرمایی سنتز و حساسیت این حسگر گازی نسبت به اتانول، ۲-پروپانول و متانول، بررسی شد. روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و BET برای بررسی ویژگی ساختاری و ریخت‌شناسی نانوجندسازه H-CeO₂/Fe استفاده شد. با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی در دمای ۲۹ °C و رطوبت نسبی (RH) ۴۵٪ حساسیت حسگر ساخته شده به اتانول نسبت به سایر ترکیب‌های آلی فرار، بالاتر بود. عامل‌های حساسیت، تکرارپذیری و زمان‌های پاسخ و بازیابی به‌عنوان ویژگی‌های عملکردی و عامل‌های انحراف استاندارد نسبی (RSD)، حد تشخیص (LOD) و ضریب تعیین نیز مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان داد که می‌توان از حسگر H-CeO₂/Fe برای اندازه‌گیری کمی و کیفی اتانول استفاده کرد. سازوکار پاسخ‌دهی حسگر نسبت به اتانول نیز بحث و بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: نانوجندسازه، سریا توخالی، ترکیب‌های آلی فرار (VOCs)، حسگر گازی.

مقدمه

ویژگی‌های این مواد، ناپایداری گرمایی، اشتعال‌پذیری و سمیت است [۳ و ۴]. از این رو، تشخیص به‌هنگام و زود هنگام این ترکیب‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۵]. راه‌های بسیاری برای تشخیص و تعیین آن‌ها ارائه شده است، ولی

اتانول از جمله پرکاربردترین ترکیب‌های آلی فرار (VOCs) در صنایع متفاوت است [۱ و ۲]. مهم‌ترین

۲۹ C° و RH ۴۵٪ ثابت در نظر گرفته شدند. مقدار حساسیت نسبت به مواد متفاوت، زمان‌های پاسخ و بازیابی، انحراف استاندارد نسبی و حد تشخیص به‌عنوان ویژگی‌های عملکردی حسگرها اندازه‌گیری شد. در پایان، سازوکار پاسخ‌دهی حسگرها برپایه نظریه پیوند سد ناهمگن p-n مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

سیریم نیترات (Ce(NO₃)₃.6H₂O)، (+)D-گلوکز مونوهیدرات، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG^۱)، پلی‌وینیل الکل (PVA^۲)، آهن (III) نیترات (Fe(NO₃)₃)، سدیم بورهیدرات (NaBH₄)، آمونیم استات NH₄Ac.2H₂O، و اتانول از شرکت مرک تهیه و بدون خالص‌سازی، استفاده شدند.

برای ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های سنتز شده و تجزیه عنصری آن‌ها با روش طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Tescan, MIRA3, Hitachi4160) به‌کارگرفته شد. برای مشخصه‌یابی ساختار بلوری و خلوص فاز نمونه‌ها، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) آن‌ها با دستگاه (Germany 3003 PTSSEIERT) با تابش CuKα در گستره ۲θ برابر با ۱۰ تا ۸۰° و سرعت روبش ۴°/min به‌دست آمد. ریزساختار ذره‌ها با یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (CM30, Philips) بررسی شد. افزون‌براین، مساحت سطح ویژه نمونه‌ها با روش BET^۳ (Japan, Belsorp, Mini (II)) اندازه‌گیری شد.

روش سنتز قالب (ذره‌های شبه کروی کربن)

برپایه روش یوسفی و همکارانش [۲۰] قالب سنتز شد. مطابق روش ۸ g (+)D-گلوکز مونوهیدرات در ۳۰ میلی‌لیتر

پرکاربردترین آن‌ها حسگرهای گازی هستند که باید از حساسیت بالا، گزینش‌پذیری، زمان‌های پاسخ و بازیابی سریع نسبت به آلاینده هدف، برخوردار باشند. در این زمینه می‌توان به حسگرهای گازی برپایه نانوذره‌های اکسید فلزی نیم‌رسانا اشاره کرد که توسط پژوهشگران بسیاری بررسی و مطالعه شده‌اند. از ویژگی‌های این مواد می‌توان به استحکام مکانیکی، در دسترس بودن، روش‌های ساخت آسان و متنوع، هزینه ساخت و نگهداری پایین و دقت بالا اشاره کرد. برای رفع نقاط ضعف این حسگرها لازم است راهکارهایی برای بهبود شرایط عملیاتی و کارکرد این حسگرها ارائه شود [۶ تا ۹]. حسگرهای ساخته‌شده بر مبنای چندسازه، نسبت به مواد خالص از حساسیت و انتخاب‌پذیری بالاتری برخوردار هستند. در چند دهه اخیر، ساخت حسگرهای گازی نانوجندسازه بر مبنای اکسید فلزی نیم‌رسانا مورد توجه قرار گرفته است. در این زمینه ریخت‌شناسی‌های متفاوتی مانند نانومیله، نانولوله، نانوکره و ترکیب‌های توخالی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۰ تا ۱۳]. در این میان، ترکیب‌های توخالی به‌دلیل چگالی کم، سطح ویژه بالا، و قابلیت عملکردی متفاوت در زمینه‌های گوناگون بسیار مورد توجه هستند [۱۴ تا ۱۷]. ساختارهای توخالی با توجه به آنکه نفوذپذیری بالایی از گاز هدف را فراهم می‌کنند، امکان انتشار مولکول‌های گاز در لایه حسگر را آسان می‌سازند. افزون‌براین، توسعه ساختارهای ناهمگن هسته/پوسته اکسیدهای فلزی موجب بهبود چشمگیری حساسیت حسگرهای گازی شده است [۱۸ و ۱۹].

در این مقاله نانوجندسازه H-CeO₂/Fe طی فرایند سل-ژل با کمک آب‌گرمایی سنتز و قابلیت حسگری آن در تجزیه اتانول، ۲-پروپانول و متانول، در سامانه سنجش از پیش‌طراحی‌شده، بررسی شد. از عامل‌های مؤثر بر حساسیت حسگر دما، رطوبت محیط و غلظت ماده موردسنجش بود. بنابراین، به‌منظور بررسی اثر نوع ماده و غلظت آن، دو عامل دما و رطوبت نسبی به عنوان شرایط پایدار به ترتیب در مقادیر

1. Polyethylene glycol (PEG)

2. Polyvinyl alcohol (PVA)

3. Brunauer-Emmett-Teller

ساختار حسگر گاز و مدار الکتریکی اندازه‌گیری را نشان می‌دهد.

آزمایش‌های گازسنجی با دستگاه طراحی شده انجام شد. ولتاژ کل مدار بر مقدار 5 V تنظیم شد. افت ولتاژ (V_s) در مقاومت R_{air} (مقاومت ثابت) به صورت معادله ۱ تعریف می‌شود.

$$V_s = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{air}} + R_{\text{gas}}} \times V \quad (1)$$

پاسخ حسگر (S) به گاز هدف به صورتی تعریف شده که در آن R_{air} مقاومت حسگر در هوا و R_{gas} مقاومت حسگر در مخلوط گاز و هوا است. بنابراین، با بازآرایی معادله ۱، معادله ۲ به دست می‌آید.

$$S = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{gas}}} = \frac{V_s}{V - V_s} \quad (2)$$

از عامل‌های عملکردی حسگرها می‌توان به زمان‌های پاسخ و بازیابی اشاره کرد. زمان مورد نیاز برای رسیدن مقاومت حسگر به ۹۰٪ مقاومت اولیه، هنگامی که در معرض گاز هدف (VOC) قرار می‌گیرد را زمان پاسخ می‌نامند. زمانی که حساسیت بالاتر از ۹۰٪ مقدار سیر شده باقی می‌ماند، به‌عنوان زمان استراحت در نظر گرفته می‌شود. هنگام خروج گاز هدف، زمانی که حسگر از ۹۰٪ حالت سیر شده تغییرهایی را نشان می‌دهد و به سطح پایه باز می‌گردد، به‌عنوان زمان بازیابی تعریف شده است [۲۹ و ۳۰]. بنابراین، اندازه‌گیری در دمای 25°C و تحت رطوبت نسبی ۴۵٪، در سامانه با شرایط پایدار انجام و عملکرد حسگر با سامانه آزمون حسگر گاز، برپایه گزارش‌های پیشین [۱۸ و ۲۱] بررسی شد.

آب مقطر حل و به دم‌فشار^۱ با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل شد. سپس نمونه به مدت ۲۲ ساعت تحت دمای 160°C قرار گرفت. رسوب سیاه رنگ به دست آمده با گریزانه جدا و با آب مقطر و اتانول شسته و در دمای 80°C خشک شد.

سنتر نانوذره‌های $H\text{-CeO}_2$

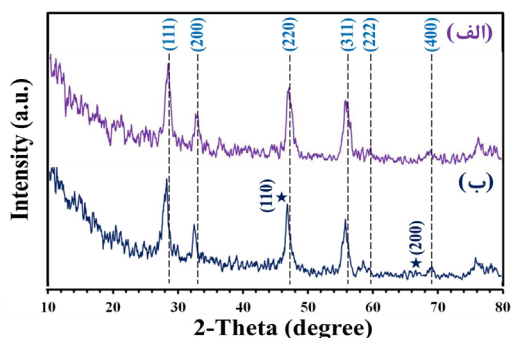
آمونیم استات و سریم نیترات با نسبت مولی ۱:۶ در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول مطلق حل شدند. پس از افزودن ۲ میلی‌لیتر PEG و اختلاط، ۰٫۲ گرم ذره‌های شبه‌کروی کربن به آن افزوده و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. مخلوط به دم‌فشار منتقل و در دمای 180°C به مدت ۶ ساعت قرار گرفت. در این مرحله رسوب به دست آمده (C-) $\text{Ce}(\text{OH})_3$ با گریزانه جدا و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته شد. پس از خشک کردن رسوب در مدت ۶ ساعت در دمای 100°C ، نمونه به مدت ۶ ساعت دیگر تحت دمای 150°C قرار گرفت. در این مرحله پودر لیمویی رنگ نانوذره‌های توخالی سریا به دست آمد.

سنتر ساختار $H\text{-CeO}_2/\text{Fe}$

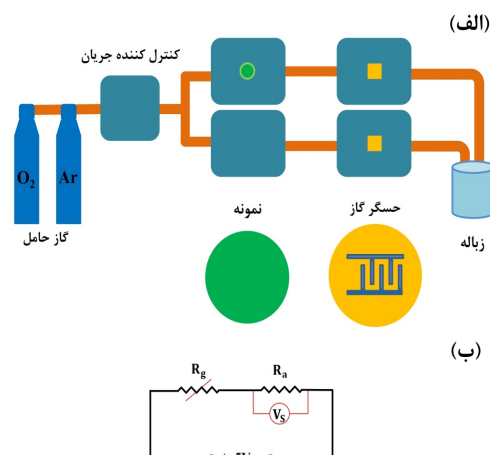
به ۰٫۲ گرم سریا توخالی، $12/6$ میلی‌لیتر آهن (III) نیترات با ۰٫۷۵ میلی‌لیتر PVA (۱٪w/w) افزوده و تا حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق شد. سپس، $1/5$ میلی‌لیتر NaBH_4 تحت اتمسفر N_2 به آن افزوده و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. هم‌زدن تا ۱۲ ساعت ادامه یافت. پس از جداسازی، شستشو و خشک کردن نمونه، پودر $H\text{-CeO}_2/\text{Fe}$ به دست آمد.

ساخت حسگر و سنجش گاز

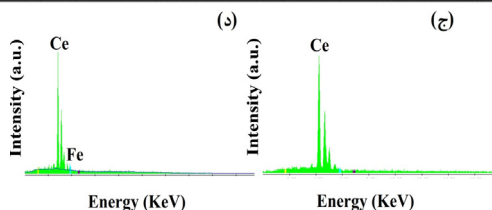
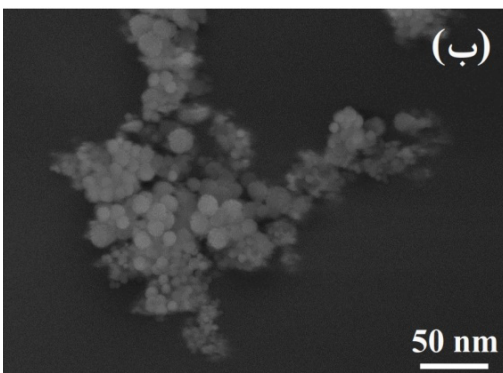
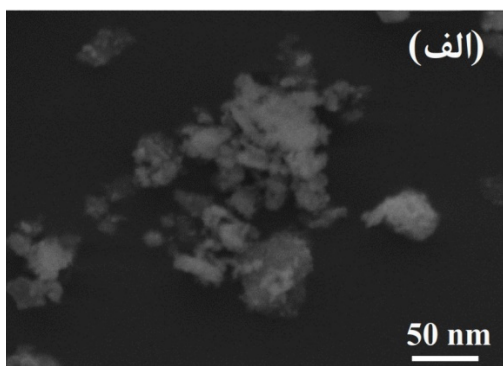
حسگرها با روش ذکرها و همکارانش [۱۸] و با الکتروود بین‌رقمی^۲ (IDE) ساخته شدند. بدین منظور، مقدار مناسبی از مواد پودری با چند قطره اتانول مخلوط شد تا دوغاب شکل بگیرد. دوغاب بر روی دو الکتروود بین‌رقمی قرار گرفت و نمونه در دمای محیط خشک شد. شکل ۱ طرحواره



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس H-CeO₂، (الف) و H-CeO₂/Fe (ب)



شکل ۱ طرحواره محفظه سنجش گاز با حسگر ساخته شده (الف) و مدار اندازه‌گیری حسگر گازی (ب)



شکل ۳ تصویرهای SEM نمونه‌های H-CeO₂ (الف) و H-CeO₂/Fe (ب) و طیف‌های EDS نمونه‌های H-CeO₂ (ج) و H-CeO₂/Fe (د)

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی

الگوهای XRD نانوذره‌های سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. شکل ۲-الف الگوی XRD نانوذره‌های سریا است. پیک‌های موجود در 2θ های برابر با 28.35° ، 33.7° ، 47.15° ، 55.95° ، 59.2° و 69.45° را می‌توان به ترتیب به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲) و (۴۰۰) نسبت داد [۱۱ و ۲۲]. تمام قله‌های موجود با ساختار فلوریت سریا (JCPDS No.: 34-349) همخوانی دارند. برپایه شکل ۲-ب افزون بر قله‌های مربوط به سریا دو پیک با شدت کمتر در 2θ های برابر با 46.76° و 66.61° وجود دارد که می‌توان آن‌ها را به صفحه‌های (۱۱۰) و (۲۰۰) ذره‌های Fe نسبت داد. همچنین، جابه‌جایی بسیار کم قله‌های مرتبط با سریا را می‌توان به قرارگرفتن نانوذره‌های آهن بر سریای توخالی نسبت داد. ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. در شکل ۳-الف نقاط شبه‌کروی را می‌توان به H-CeO₂ با میانگین اندازه 7 ± 1 نانومتر نسبت داد. البته تا حدودی کلوخه‌شدن دیده می‌شود. ریخت‌شناسی سطح نانوذره‌ها H-CeO₂/Fe در شکل ۳-ب نشان داده شده است.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال شانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

شده است. کاهش جزئی V_m و $a_{s,BET}$ در نمونه $H-CeO_2/Fe$ نسبت به $H-CeO_2$ می‌تواند مربوط به قرار گرفتن نانوذره‌های آهن بر سریای توخالی باشد. در ضمن نتیجه‌ها نشان‌دهنده توزیع اندازه مزومتخلخل نانوذره‌ها است. قطر متوسط حفره‌های حسگر $H-CeO_2/Fe$ حدود 12.3 نانومتر است. برپایه اطلاعات داده‌شده در شکل‌های ۶-الف و ۶-ب می‌توان شکل حفره‌ها را به‌صورت گلوگاه-E در نظر گرفت.

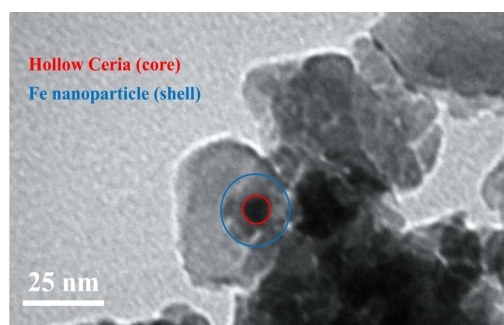
جدول ۱ نتیجه‌های آنالیز BET نمونه‌های سنتز شده

| حسگر | حجم منافذ ($cm^3 \cdot g^{-1}$) | سطح ویژه ($m^2 \cdot g^{-1}$) | میانگین قطر منافذ (nm) |
|------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| H-CeO ₂ | ۱۷,۲۷۸ | ۷۵ | ۱۰,۴۰ |
| H-CeO ₂ /Fe | ۱۴,۶۷۹ | ۶۴ | ۱۲,۳۵ |

ویژگی‌های سنجش گاز نانوحسگر $H-CeO_2/Fe$

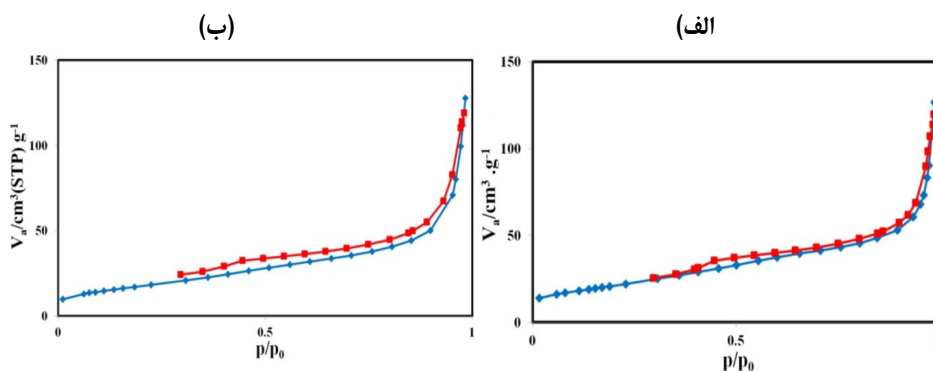
اتانول یک ماده بی‌رنگ و قابل اشتعال است. بنابراین، نظارت بر غلظت آن به‌صورت پیوسته، ضروری است. در این پژوهش، حساسیت و تکرارپذیری حسگر نانوحسگر $H-CeO_2/Fe$ در دمای $(29^\circ C)$ و رطوبت نسبی (۴۵٪ RH) نسبت به متانول، اتانول و ۲-پروپانول بررسی شده است. شکل ۶ حساسیت حسگر نسبت به VOC ها در غلظت ۵۰۰ ppm را نشان می‌دهد. برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، $H-CeO_2$ در میان VOC ها نسبت به متانول، کمترین پاسخ (۲/۸ واحد حساسیت) و نسبت به اتانول، بیشترین پاسخ (حدود ۸۴ واحد حساسیت) را دارد. برپایه شکل ۶-ب با قرارگیری ذره‌های آهن بر حسگر $H-CeO_2$ ، حساسیت برای هر سه ماده موردسنجش، افزایش یافته است، ولی افزایش حساسیت نسبت به اتانول بیشتر از سایر ترکیب‌های آلی فرار است. لازم به ذکر است، در این مرحله فقط حساسیت حسگرها با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفته‌اند. بنابراین، نمی‌توان تحلیل درستی از قابلیت یا نقاط ضعف حسگرها نسبت به یکدیگر ارائه داد و لازم است سایر عامل‌های مؤثر بررسی شوند.

حالت کروی در این نمونه تا حدودی حفظ شده و میانگین اندازه ذره‌های آن در حدود 15 ± 1 نانومتر است. افزایش میانگین اندازه ذره‌ها را می‌توان به قرارگیری نانو ذره‌های Fe بر ساختار پایه $H-CeO_2$ مرتبط دانست. همچنین، طیف‌های EDS در شکل‌های ۳-ج و ۳-د، نشان‌دهنده حضور سریم و آهن در ساختار نانوحسگر است. تصویر TEM نانوحسگر $H-CeO_2/Fe$ در شکل ۴ نشان داده شده است. در تصویر بزرگ‌شده ذره هسته/پوسته با گستره مشخص شده هسته $H-CeO_2$ و پوسته نانوذره‌های Fe نشان داده شده است. اندازه هسته و پوسته (به صورت میانگین بخش‌های ضخیم‌تر و نازک‌تر) به ترتیب برابر با 8 ± 1 و 12 ± 2 نانومتر اندازه‌گیری شده است.

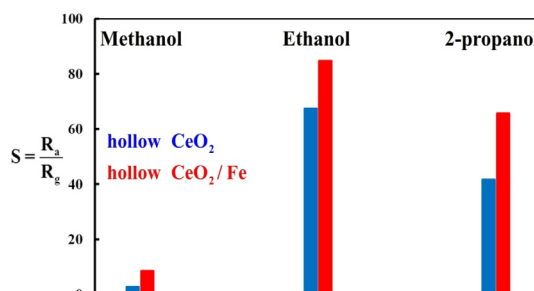


شکل ۴ تصویر TEM نمونه $H-CeO_2/Fe$

با توجه به روند رشد کاربرد نانوذره‌ها طی چند دهه اخیر، به‌ویژه در ساخت حسگرهای گازی، ویژگی نسبت سطح به حجم بالا همیشه مورد توجه بوده است و موجب بهبود عملکرد مطلوب سنجش گاز می‌شود. تحلیل جذب-واجذب گاز N_2 با روش BET برای بررسی سطح ویژه و توزیع اندازه منافذ نانوذره‌های سنتز شده به‌کارگرفته شد. نتیجه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. برپایه شکل نمودار هر دو نمونه از هم‌دما جذب نوع IV پیروی می‌کنند. همچنین، نتیجه‌های مربوط به V_m (مکان‌های پر شده از گاز)، $a_{s,BET}$ (سطح ویژه)، حجم کل تخلخل نمونه و میانگین قطر منافذ نمونه‌ها در جدول ۱ ارائه



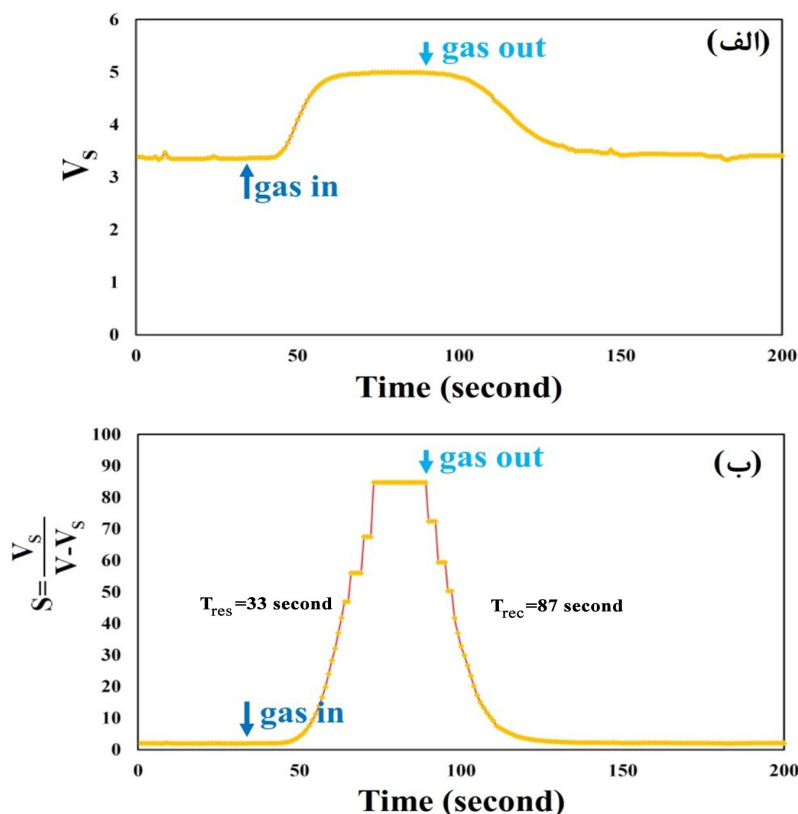
شکل ۵ همدماهای جذب-واجذب گاز نیتروژن H-CeO₂ (الف) و H-CeO₂/Fe (ب)



شکل ۶ حساسیت حسگرهای سنتز شده نسبت به ترکیب‌های آلی فرار (VOC) در غلظت ۵۰۰ ppm و تحت شرایط پایدار (۲۹ C° و ۴۵ RH%)

اتانول مقاومت حسگر کاهش و رسانندگی آن افزایش می‌یابد. این تغییرها به‌صورت نمودار رو به بالا ثبت شد (الف). در مرحله بعد با معادله ۲ حساسیت حسگر نسبت به آلایندة محاسبه شد (شکل ۷-ب). در این اندازه‌گیری از رابطه تقسیم ولتاژ استفاده شد. بنابراین، از خطای اندازه‌گیری مقاومت جلوگیری شد و دقت اندازه‌گیری تا حد چشمگیری افزایش یافت.

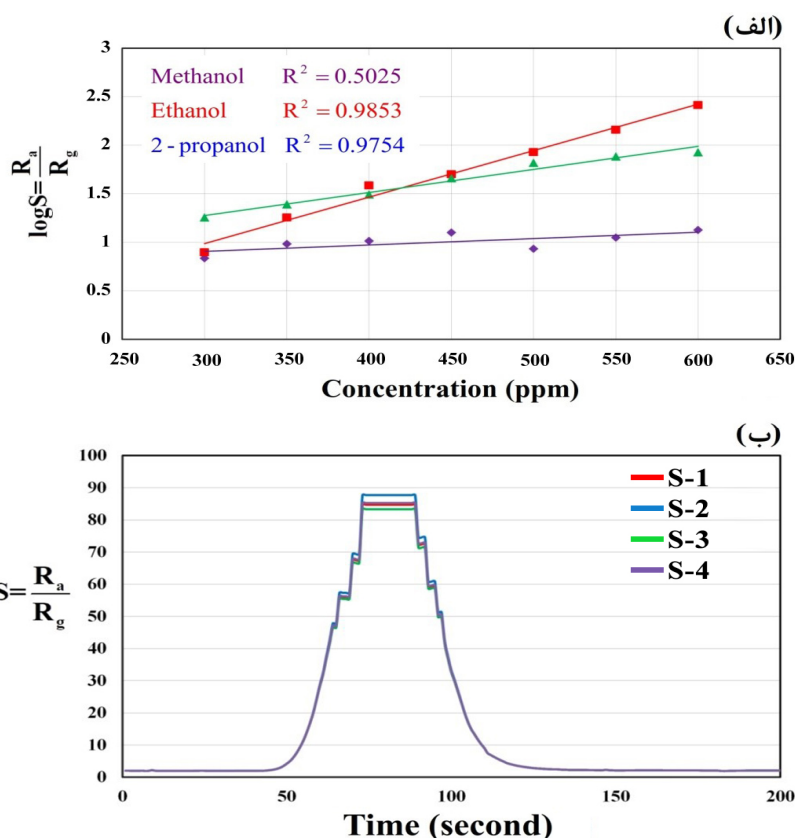
پاسخ حسگر H-CeO₂/Fe برپایه ولتاژ اندازه‌گیری‌شده و منحنی حساسیت نسبت به اتانول در دمای محیط و رطوبت پایدار به ترتیب در شکل‌های ۷-الف و ۷-ب است. برای اطمینان از پایداری داده‌ها، ثبت اطلاعات، ۳۰ ثانیه پیش از تزریق نمونه آغاز شد. با تزریق گاز به درون محفظه سنجش پس از ۳۰ ثانیه و به‌محض تماس آلایندة با سطح حسگر، تغییرهای ولتاژ با دستگاه ثبت می‌شد. با ماهیت نوع-n نیم‌رسانا مورد استفاده و تجزیه گاز کاهنده



شکل ۷ نمودار اندازه‌گیری ولتاژ نسبت به اتانول در غلظت ۵۰۰ ppm (الف) و نمودار اندازه‌گیری حساسیت نسبت به اتانول در غلظت ۵۰۰ ppm (ب)

حسگر (حساسیت) است. از سوی دیگر در زمینه سنجش گاز، بیشتر کاربرد تجزیه‌ای آن موردنظر است. بنابراین، ضریب بالای ۰/۹ موردنیاز است و مقادیر کمیتر را فقط با توجه به ماهیت ماده سنتز شده می‌توان پذیرفت. بر پایه نتیجه‌ها، بیشترین رابطه خطی بین حساسیت حسگر $H-CeO_2/Fe$ و غلظت، در نمونه اتانول مشاهده می‌شود. از این رو، می‌توان از حسگر $H-CeO_2/Fe$ برای اندازه‌گیری کمی اتانول استفاده کرد [۲۳].

نمودار رابطه خطی لگاریتم حساسیت حسگر $H-CeO_2/Fe$ نسبت به متانول، اتانول و ۲-پروپانول به همراه مقادیر ضریب تعیین (R^2) و معادله خط در شکل ۸-الف و تکرارپذیری اندازه‌گیری اتانول با آن در شکل ۸-ب نشان داده شده است. ضریب تعیین بیانگر رابطه بین متغیرهای مستقل و وابسته بر مقدار پاسخ است. بنابراین، هر چه مقدار این ضریب به یک نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده وابستگی متغیرهای مستقل و وابسته است. در حسگر $H-CeO_2/Fe$ ، ضریب تعیین ۰/۹۸ بیانگر رابطه بین متغیرهای مستقل (عوامل تاثیرگذار) و پاسخ



شکل ۸ نمودار لگاریتم حساسیت در غلظت‌های ۳۰۰ تا ۶۰۰ ppm از VOCs (الف) و نمودار تکرارپذیری حسگر نسبت به اتانول در غلظت ۵۰۰ ppm (ب) تحت شرایط پایدار (۲۹ C° و ۴۵ RH%)

حسگرهای ساخته‌شده، برپایه نوع آنالیت بر حسب ppm گزارش شده است.

برپایه نتیجه‌ها، حد تشخیص حسگر H-CeO₂/Fe نسبت به اتانول بسیار پایین و نسبت زمان پاسخ به بازیابی آن بسیار خوب است. تکرارپذیری بسیار عالی همراه با رابطه خطی بسیار مناسب بین غلظت اتانول و پاسخ این حسگر، نشان می‌دهد که نه تنها در تجزیه‌های کیفی، بلکه در اندازه‌گیری‌های کمی اتانول، می‌توان از این حسگر استفاده کرد. به‌منظور ارزیابی قابلیت‌های عملکردی حسگر سنتز شده، نتیجه‌های پژوهش‌های مرتبط پیرامون سنجش و اندازه‌گیری ترکیب‌های آلی فرار با مواد مبتنی بر مواد متفاوت به‌صورت

حد تشخیص (LOD) حسگرها با معادله ۳ محاسبه شد.

$$LOD = \frac{3S_a}{b} \quad (3)$$

در معادله ۳، S_a و b به ترتیب انحراف استاندارد و شیب نمودار واسنجی هستند [۲۴]. حد تشخیص، RSD%، زمان‌های پاسخ و بازیابی حسگرها برای غلظت ۵۰۰ ppm اتانول تحت شرایط پایدار آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است بررسی حساسیت حسگرهای ساخته‌شده در غلظت‌های متفاوت آنالیت بر حسب ppm انجام و گزارش شده است. همچنین، حد تشخیص هر یک از

خلاصه در جدول ۳ ارائه شده است. برپایه نتیجه‌ها، نانوچندسازه H-CeO₂/Fe در مقایسه با سایر مواد گزارش شده از حساسیت مناسبی تحت شرایط محیطی برخوردار است. این بهبود پاسخ را می‌توان در نتیجه اثر هم‌افزایی ذره‌های آهن بر سریا توخالی در نظر گرفت.

جدول ۲ ویژگی‌های حسگرهای ساخته شده نسبت به ترکیب‌های آلی فرار در غلظت ppm ۵۰۰ تحت شرایط پایدار آزمایش (۲۹ C° و ۴۵ RH %)

| حسگر | VOC | معادله خط | R ² | RSD (%) | T _{res} /T _{rec} [*] (ثانیه) | LOD (ppm) |
|------------------------|------------|------------------------|----------------|---------|---|-----------|
| H-CeO ₂ | متانول | $y = 0.0951x + 0.0687$ | ۰.۸۰۶۶ | ۰.۵۱۸ | -/- | ۳ |
| | اتانول | $y = 0.0621x + 1.4795$ | ۰.۶۰۰۸ | ۱.۸۶۷ | ۵۷-۱۳۹ | ۵۴ |
| | ۲-پروپانول | $y = 0.0148x + 1.5562$ | ۰.۸۸۶۸ | ۰.۰۲۹ | ۳۳-۸۷ | ۳ |
| H-CeO ₂ /Fe | متانول | $y = 0.0239x + 0.8740$ | ۰.۵۰۲۵ | ۰.۶۱۱ | ۲۵-۹۳ | ۴۰ |
| | اتانول | $y = 0.2393x + 0.7485$ | ۰.۹۸۵۳ | ۱.۴۹۶ | ۳۳-۸۷ | ۵ |
| | ۲-پروپانول | $y = 0.0024x + 0.5617$ | ۰.۹۷۵۴ | ۱.۰۰۲ | ۵۴-۱۰۶ | ۸ |

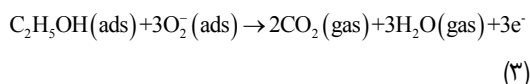
* T_{res}/T_{rec}: زمان پاسخ/زمان بازیابی

جدول ۳ مقایسه سنجش ترکیب‌های آلی فرار با حسگرهای متفاوت

| ماده حسگر | نمونه | غلظت (ppm) | حساسیت (R _a /R _g) | دما (°C) | مرجع |
|---|--------------|------------|--|----------|------------|
| میکروالیاف SnO ₂ توخالی | اتانول | ۱۰۰ | ۱۶۰ | ۲۷۰ | [۶] |
| | ایزوپروپانول | ۱۰۰ | ۱۰۰ | ۲۷۰ | |
| ZnO:Pt نانوساختار | اتانول | ۵۰ | ۵/۲ | ۴۵۰ | [۷] |
| کره‌های توخالی SnO ₂ تزئین شده با CeO ₂ نانوذره‌های | اتانول | ۱۰۰ | ۳۷۰ | ۲۲۵ | [۱۱] |
| V ₁ %-CeO ₂ /Zr ₁ %-TiO ₂ | اتانول | ۳۴۰ | ۳۷.۶ | R.T. | [۱۸] |
| | متانول | ۳۴۰ | ۳۲.۶ | R.T. | |
| نانوالیاف CeO ₂ -SnO ₂ | اتانول | ۱۰۰ | ۴۴۰ | ۳۴۰ | [۲۲] |
| H-CeO ₂ | متانول | ۵۰۰ | ۲/۸ | ۲۹ | پژوهش حاضر |
| | اتانول | | ۶۷.۵ | | |
| | ۲-پروپانول | | ۴۱.۷ | | |
| H-CeO ₂ /Fe | متانول | ۵۰۰ | ۸/۶ | ۲۹ | پژوهش حاضر |
| | اتانول | | ۸۴.۶ | | |
| | ۲-پروپانول | | ۶۵.۷ | | |

پیوندی را از هسته سریا استخراج می‌کند [۱۸]، در هسته کمبود الکترون یا حفره ایجاد خواهد شد (ساختار حفره-الکترون) و در نتیجه ضخامت لایه تخلیه افزایش می‌یابد [۱۳ و ۲۲].

وقتی حسگر در معرض گاز کاهنده مانند اتانول قرار می‌گیرد، اکسیژن بر جذب می‌شود و با مولکول‌های گاز هدف واکنش می‌دهد و CO_2 ، H_2O و الکترون تولید می‌شود (واکنش‌های ۲ و ۳) [۲۶]. الکترون‌های تولیدشده و الکترون‌های درگیر در مرحله اول (ارسال شده از نوار ظرفیت سریا) آزاد و به نوار رسانندگی ذرات آهن بر می‌گردند. با بازگشت الکترون‌ها ضخامت لایه تخلیه کمتر می‌شود که نتیجه آن افزایش رسانندگی و کاهش مقاومت حسگر نیم‌رسانا است.



نانوذره‌های آهن در حسگر سنتز شده نقش موثری داشته و به عنوان عامل هم‌افزایی عمل می‌کند. بدین صورت که سرعت و شدت انتقال‌ها را دستخوش تغییر قرار می‌دهند. نانوذره‌های آهن با به تعادل‌رسانی تراز فرمی و دادن الکترون‌های پیوندی بیشتر، افزون‌بر الکترون پیوندی از نوار ظرفیت سریا، استفاده از ظرفیت بر جذب جاذب را تا سطح چشمگیری افزایش می‌دهند. در این رویکرد نانوذره‌های هالو سریا توخالی با داشتن نسبت سطح به حجم بالا موجب جذب مولکول‌های اکسیژن در مقادیر بالاتر می‌شوند. به بیان دیگر، جایگاه‌های جذب اکسیژن در سطح حسگر ساخته شده، افزایش می‌یابد و مولکول‌های اکسیژن بیشتری بر جذب می‌شوند که پیامد آن، افزایش بیشتر ضخامت لایه تخلیه حسگر است. از طرف دیگر، نانوذره‌های آهن نقل و انتقال الکترون‌ها را آسان می‌کنند و حسگر توانایی بالایی در

آلاینده‌های آلی فرار با توجه به زنجیره کربنی می‌توانند وارد واکنش‌های متفاوتی شوند. در این زمینه دو مسیر واکنش تجزیه‌ای آب‌زدایی و هیدروژن‌زدایی مورد توجه هستند. فرآورده نهایی شامل آب، کربن دی‌اکسید و الکترون است. با طولانی‌تر شدن زنجیره کربنی، مقدار و نوع فرآورده تولیدی در مرحله اولیه دچار تغییر و تحول می‌شود و در پایان بر مقدار الکترون تولیدی و در نتیجه بر مقدار حساسیت حسگر تاثیرگذار خواهد بود. از سوی دیگر طولانی‌تر شدن زنجیره کربنی موجب تفاوت در زمان مورد نیاز برای انجام واکنش و به تعادل‌رسیدن، می‌شود. بنابراین، تفاوت موجود در ظاهر نمودارهای حساسیت را می‌توان بر پایه نوع آلاینده از یکدیگر تفکیک کرد و برای تجزیه کیفی مورد استفاده قرار داد.

ویژگی سنجش حسگرهای نوع-n و نوع-p به جایگاه‌های جذب اکسیژن یا ظرفیت جذب اکسیژن سطح مرتبط است. به بیان دیگر، هرچه سطح ویژه بیشتر و ظرفیت بیشتری برای جذب اکسیژن در اختیار باشد، شدت و مقدار تغییر مقاومت نیز بیشتر خواهد بود. با قرارگیری ساختار هسته/پوسته سنتز شده در معرض هوا، مولکول‌های اکسیژن جذب سطحی می‌شوند (واکنش ۱). فرایند جذب سطحی اکسیژن شامل تولید سه گونه O_2^- ، O^- و O^{2-} است. تشکیل رادیکال‌ها تحت شرایط دمایی متفاوت رخ می‌دهد به طوری که گونه اول (O_2^-) در دمای 140°C ، گونه دوم O^- در دمای 140°C تا 250°C و گونه سوم (O^{2-}) در دمای 250°C تشکیل می‌شوند [۲۵].



دمای کار حسگر ساخته شده، دمای محیط است. بنابراین، پس از تماس مولکول‌های اکسیژن با سطح حسگر و بر جذب آن‌ها بر سطح نیم‌رسانا، تا حدودی به یون‌های O_2^- تبدیل می‌شوند. نتیجه این فرایند افزایش مقاومت و تغییر بار سطحی است [۱۲]. از آنجاکه اکسیژن برای بر جذب، الکترون

دیگر ترکیب‌های فرار مورد آزمایش بود. همچنین، حساسیت حسگر $H-CeO_2/Fe$ در مقایسه با $H-CeO_2$ ، نسبت به متانول، اتانول و ۲-پروپانول به ترتیب حدود ۶، ۱۷ و ۲۳ واحد افزایش و زمان پاسخ و بازیابی سنسور اتانول در حضور ذره‌های آهن نیز تا حدود ۵۰٪ مقدار اولیه کاهش یافت. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن ذره‌های آهن و تشکیل ساختار هسته/پوسته موجب بهبود حساسیت حسگر $H-CeO_2/Fe$ می‌شود. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، حسگر $H-CeO_2/Fe$ برای تجزیه‌های کمی و کیفی اتانول مناسب است.

سپاسگزاری

نویسندگان از زحمات و همکاری بی‌دریغ مسئولان و همکاران مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام (ره) شهرری در به دست آوردن نتیجه‌های پژوهش حاضر، تشکر و قدردانی می‌کنند.

به اشتراک گذاری الکترون با مولکول‌های بر جذب شده خواهد داشت. مجموع این دو عامل موجب می‌شود که در مرحله سنسور، تغییرهای مقاومت و رسانندگی حسگر با قرارگیری در معرض آلاینده، با شدت بیشتری نسبت به حالت برهنه انجام شود. نتیجه این فرایند، افزایش حجم الکترون‌های برگشتی است که موجب ایجاد آشبار الکترونی و افزایش بیشتر رسانندگی و کاهش بیشتر مقاومت است. در نتیجه حساسیت حسگر بیشتر می‌شود.

نتیجه گیری

حسگر اتانول مبتنی بر نانوحندسازه $H-CeO_2/Fe$ به روش سل-ژل با کمک آب گرمایی سنتز شد. ریخت و ویژگی ساختاری آن با روش‌های SEM، TEM، EDS، XRD و BET بررسی شد. نانوحندسازه ساخته شده برای سنسور اتانول و سایر ترکیب‌های آلی فرار به کار گرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که حساسیت هر دو حسگر نسبت به اتانول بیش از

مراجع

- [1] Righettoni, M.; Tricoli, A.; Pratsinis, S.E.; Anal. Chem. 82, 3581–3587, 2010.
- [2] Li, G.; Cheng, Z.; Xiang, Q.; Yan, L.; Wang, X.; Xu, J.Q.; Sens. Actuat. B: Chem. 283, 590–601, 2019.
- [3] Hunter, G.W.; Akbar, S.; Bhansali, S.; Daniele, M.; Erb, P.D.; Johnson, K.; Liu, C.C.; Miller, D.; Oralkan, O.; Hesketh, P.J.; Manickam, P.; Vander Wal, R.L.; J. Electrochem. Soc. 167, 037570, 2020.
- [4] Amiri, V.; Roshan, H.; Mirzaei, A.; Neri, G.; Ayesh, A.I.; Chemosensors 89(4), 105, 2020.
- [5] Zito, C.A.; Perfecto, T.M.; Dippel, A.C.; Volanti, D.P.; Koziej, D.; ACS Appl. Mater. Interfaces 12(15), 17745–17751, 2020.
- [6] Zou, Y.; Chen, S.; Sun, J.; Liu, J.; Che, Y.; Liu, X.; Zhang, J.; Yang, D.; ACS Sens. 2(7), 897–902, 2017.
- [7] Wongrat, E.; Chanlek, N.; Chueaiarrom, C.; Thupthimchun, W.; Samransuksamer, B.; Choopun, S.; Ceram. Int. 43(1), 557-566, 2017.
- [8] Vuong, N.M.; Hieu, N.M.; Hieu, H.N.; Yi, H.; Kim, D.; Han, Y.S.; Kim, M.; Sens. Actuat. B Chem. 192, 327–333, 2014.
- [9] Wang, P.; Sui, L.; Yu, H.; Zhang, X.; Cheng, X.; Gao, S.; Zhao, H.; Huo, L.; Xu, Y.; Wu, H.; Sens. Actuat. B Chem. 326, 128796, 2021.
- [10] Majhi, S.M.; Rai, P.; Yu, Y.; ACS Appl. Mater. Interfaces 7(18), 9462–9468, 2015.
- [11] Liu, J.; Dai, M.; Wang, T.; Sun, P.; Liang, X.; Lu, G.; Shimano, K.; Yamazoe, N.; ACS Appl. Mater. Interfaces 8(10), 6669–6677, 2016.
- [12] Su, C.; Zhang, L.; Han, Y.; Ren, C.; Zeng, M.; Zhou, Z.; Su, Y.; Hu, N.; Wei, H.; Yang,

- Z.; Sens. Actuat. B. Chem. 304, 127347, 2020.
- [13] Cao, P.; Yang, Z.; Navale, S.T.; Han, S.; Liu, X.; Liu, W.; Lu, Y.; Stadler, F.J.; Zhu, D.; Sens. Actuat. B Chem. 298, 126850, 2019.
- [14] Deng, W.; Chen, D.; Hu, J.; Chen, L.; RSC Adv. 98(5), 80158-80169, 2015.
- [15] Caruso, R.; Susha, A.; Caruso, F.; Chem. Mater. 13(2), 400-409, 2001.
- [16] Hu, J.; Chen, M.; Fang, X.; Wu, L.; Chem. Soc. Rev. 11(40), 5472, 2011.
- [17] Zhang, J.; J. Phys. Chem. Lett. 1(4), 686-695, 2010.
- [18] Zakaria, S.A.; Samadi, S.; Cordshooli, G.A.; Sens. Actuat. A Phys. 318, 112226, 2021.
- [19] Hu, J.; Sun, Y.; Xue, Y.; Zhang, M.; Li, P.; Lian, K.; Zhuiykov, S.; Zhang, W.; Chen, Y.; Sens. Actuat. B Chem. 257, 124-135, 2018.
- [20] Rasouli, Z.; Yousefi, M.; Samadi, S.; Kalateh, K.; Torbati, M.B.; J. Nanoanalysis 4(4), 280-289, 2018.
- [21] Samadi, S.; Cordshooli, G.A.; Yousefi, M.; Kalateh, K.; Zakaria, S.A.; Sen. Review 38(4), 458-466, 2018.
- [22] Yan, S.; Liang, X.; Song, H.; Ma, S.; Lu, Y.; Ceram. Int. 44(1), 358-363, 2018.
- [23] Hosseinzadeh, H.; Tohidi, G.; J. Saudi Chem. Soc. 101371, 2021.
- [24] Burgués, J.; Jiménez-Soto, J.M.; Marco, S.; Anal. Chim. Acta. 1013, 13-25, 2018.
- [25] Song, Y.; Zhang, Y.; Ma, M.; Ren, J.; Liu, C.; Tan, J.; Ceram. Int. 46, 16337-16344, 2020.
- [26] Xu, J.; Han, J.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Xie, B.; Sens. Actuat. B Chem. 132, 334-339, 2008.

بهبود کارایی سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه N719 با به کارگیری بسپارهای رسانای پلی پیرول/پلی آنیلین به عنوان الکتروود مقابل

مهسا مهدوی نیا^۱، غلامرضا کیانی^{۲*} و ایوب کریمزاد قویدل^۳

۱. دانشوی دکتر گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۲. دانشیار شیمی آلی گروه شیمی آلی و بیوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۳. مربی گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.

دریافت: تیر ۱۴۰۱ بازنگری: مهر ۱۴۰۱ پذیرش: آبان ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1963489.2048



20.1001.1.17359937.1401.16.3.7.3

چکیده

هدف از این پژوهش، ساخت سلول خورشیدی بر پایه نانوساختار تیتانیم دی‌اکسید حساس شده با رنگدانه N719 و بهبود کارایی آن با به کارگیری ساختار هسته-پوسته پلی پیرول/پلی آنیلین به عنوان الکتروود مقابل است. سلول‌های خورشیدی تهیه شده با الکتروود مقابل بسپار با دو روش لایه‌نشانی چرخشی و قطره‌ای در ضخامت‌های متغیر، ساخته و ارزیابی شدند. افزون‌براین، تأثیر غلظت نانوسیم و نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید، حاضر در فوتوآند بر کارایی سلول خورشیدی بررسی شد. مقدار جذب رنگدانه N719 با طیف‌نورسنج بررسی شد و بیشینه جذب در طول موج‌های ۳۸۰ و ۵۳۰ نانومتر به دست آمد. واکاوی ساختار فوتوآند و الکتروود مقابل، با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که ترکیب نانوذره‌ها و نانوسیم‌های تیتانیم دی‌اکسید با نسبت ۱ به ۹، موجب ایجاد ساختاری متخلخل با نسبت سطح به حجم بالا می‌شود که تأثیر بسزایی در مقدار جذب رنگدانه و بازده سلول خورشیدی دارد. با توجه به اینکه سلول خورشیدی تهیه شده با روش لایه‌نشانی قطره‌ای، کارایی مطلوبی نداشت، تمرکز پژوهش در راستای نمونه تهیه شده با روش لایه‌نشانی چرخشی معطوف شد. نمونه سلول خورشیدی ساخته شده با الکتروود مقابل پلی-پیرول/پلی آنیلین با روش لایه‌نشانی چرخشی، ولتاژ مدار باز ۰/۷۱ ولت و عامل پرشدگی ۵۷/۳۸ را نشان می‌دهد که ولتاژ مدار باز و عامل پرشدگی نسبت به نمونه‌های مشابه، به ترتیب به مقدار ۷/۶ و ۳۵ برابر بهبود یافته‌اند.

واژه‌های کلیدی: سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه، پلی آنیلین، پلی پیرول، بسپار رسانا، الکتروود مقابل بسپار

پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی (۳،۴-تیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PEDOT) و غیره ویژگی‌های الکترونیکی و کاتالیستی مناسبی را از خود نشان داده‌اند [۱۱].

بسپارهای رسانا به دلیل ویژگی‌های بی‌همتا همچون ارزان بودن، رسانایی بالا، پایداری خوب، ساختار متخلخل و فعالیت کاتالیستی مطلوب، گزینه مناسبی برای استفاده در الکتروود مقابل DSSC بشمار می‌آیند [۱۱، ۱۲]. پلی‌آنیلین در بین بسپارهای رسانا بیشتر در تولید DSSC مورد توجه بوده است که دلیل آن مربوط به ویژگی‌های مطلوب این بسپار است. سایر بسپارهای رسانا مانند پلی‌پیرول به دلیل پایداری کم و PEDOT نیز به دلیل عدم صرفه اقتصادی چندان مورد استقبال قرار نگرفته است [۱۳ تا ۱۵].

تاکنون مطالعه‌های زیادی برای بهبود کارایی سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه انجام شده است. گروهی از پژوهشگران توانستند از نانوذره‌های پلی‌آنیلین در الکتروود مقابل استفاده کنند و به بازده کلی تبدیل انرژی ۷۱/۵٪ دست یابند که در مقایسه با بازده الکتروود مقابل پلاتینی مقدار چشمگیری بود [۱۱]. در تداوم تلاش پژوهشگران، پنگ^۵ و همکارانش، یک غشای جدید نانولوله پلی‌پیرول با روش خودآرایی^۶ تهیه کردند که این غشاهای پلی‌پیرول، فعالیت کاتالیستی مطلوبی را برای احیای الکتروولیت داشته و بازده تبدیل انرژی ۵۲۷٪ را نشان داد [۱۶]. در بررسی دیگر، تأثیر افزودن طلا به همراه بسپار رسانا بر کارایی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای مطالعه شد. در این پژوهش، از فیلم ترکیبی طلا و پلی‌آنیلین که با روش الکترولايه‌نشانی بر زیرلایه فولاد زنگ‌نزن لایه‌نشانی شده بود، به عنوان الکتروود مقابل در سلول خورشیدی رنگدانه‌ای استفاده شد. بازده کلی به دست آمده ۶۷۱٪ گزارش شد که در مقایسه با الکتروود مقابل پلاتینی بهبود چشمگیری داشت

در طی سال‌های اخیر، پژوهشگران در راستای حفظ منابع تجدیدناپذیر و بهره‌مندی از انرژی‌های پاک، مطالعه‌های گسترده‌ای را در زمینه سامانه‌های فتوولتائیک مانند سلول‌های خورشیدی انجام داده‌اند. این سامانه‌ها به‌طور مستقیم، در تبدیل نور خورشید به الکتريسته به کارگرفته می‌شوند [۱ تا ۳]. از جمله فناوری‌های جدید در ساخت سلول‌های خورشیدی نسل سوم، سلول‌های خورشیدی نانو ساختاری حساس شده به رنگدانه است که به دلیل مزایایی همچون، آسانی ساخت، بازده بالا، ارزان بودن، انعطاف‌پذیری و سازگاری با محیط‌زیست توجه زیادی را به خود جلب کرده است و می‌تواند به‌عنوان یک جایگزین اقتصادی به جای سلول‌های خورشیدی سیلیکونی در نظر گرفته شود [۴ و ۵].

ساختار سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه، متشکل از یک لایه نیم‌رسانا برای جمع‌آوری و برداشت نور، لایه حساس‌کننده (رنگ)، الکتروولیت و یک لایه کاتالیستی (به‌طور عمده پلاتین) است که بین دو بستر رسانا (به‌طور معمول شیشه‌ای با پوشش^۱ FTO) قرار گرفته است [۶ و ۷]. فلز کمیاب پلاتین مورد استفاده در ساختار الکتروود مقابل^۲، به‌عنوان مؤثرترین و کارآمدترین ماده کاتالیستی برای کاربرد در سلول خورشیدی سنتز شده با رنگ (DSSC^۳) به حساب می‌آید [۷]. الکتروود مقابل، وظیفه پذیرش الکترون‌ها از مدار بیرونی و بازسازی الکتروولیت‌ها را عهده‌دار است [۸]. محدود بودن و ماهیت گران‌قیمت پلاتین، امکان به‌کارگیری آن را در DSSC محدود می‌کند و به‌عنوان یکی از موانع اصلی در تجاری‌سازی این فناوری تلقی می‌شود [۹ و ۱۰]. پژوهش‌های گسترده‌ای برای استفاده از ترکیب‌های متفاوت به‌عنوان جایگزین مناسب، به جای فلز پلاتین انجام شده است [۹]. در این راستا، بسپارهای رسانایی مانند

1. Fluorine doped tin oxide

2. Counter electrode

3. Dye-sensitized solar cell (DSSC)

4. Poly 3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT)

5. Peng

6. Self-assembly

[۱۷]. همچنین، گزارشی مبنی بر به کارگیری فیلم‌های ترکیبی نانوگرافیت/پلی‌پیرول بر زیرلایه FTO به عنوان الکتروود مقابل ارایه شد. یافته‌های این پژوهش نشان داد که فعالیت کاهندگی الکتروولت با این فیلم‌ها مطلوب بود و بازده تبدیل انرژی معادل ۷٫۴٪ برای آن‌ها به دست آمد [۱۸]. در مطالعه‌ای دیگر، رشد فیلم پلی‌اتیلن دی‌اکسی تیوفن بر شبکه‌های تیتانیوم دی‌اکسید با روش ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای بررسی شد. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که استفاده از این الکتروود مقابل، سبب بهبود فعالیت احیای الکتروولت شد و بازده تبدیل انرژی ۶٫۳۳٪ را به همراه داشت [۱۹].

بر پایه مطالعه‌هایی که در منابع علمی در زمینه بهبود کارایی سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه صورت گرفته است، رفع محدودیت استفاده از فلز گران قیمت پلاتین در الکتروود مقابل یک ضرورت بشمار می‌رود. این پژوهش در تلاش بود تا برای رفع محدودیت یادشده از ساختار هسته پوسته پلی‌پیرول/پلی‌اتیلن در الکتروود مقابل و رنگدانه N719 بهره برد. به کارگیری این ساختار و نیز بررسی تأثیر روش‌های متفاوت لایه‌نشانی بر ضخامت لایه در الکتروود، به کارگیری درصدهای مناسبی از نانوسیم و نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید در فوتوآنود برای بهبود کارایی سلول خورشیدی از دیگر هدف‌های این پژوهش بود.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش، بستر شیشه رسانای شفاف FTO (ساخت شرکت ایرانی شریف سولار) به عنوان زیرلایه و خمیر پلاتینیوم (ساخت مرک) برای استفاده در الکتروود مقابل به کار گرفته شد. همچنین، از پودر نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید (فاز آناتاز با اندازه ذره‌های ۲۰ نانومتر)، تریتون

X100، استیک اسید، پلی‌اتیلن گلیکول، دی‌متیل - سولفوکسید، اتانول، سدیم هیدروکسید و تیتانیوم تتراکلرید (ساخت مرک)، برای ساخت فوتوآنود بهره گرفته شد. برای تهیه الکتروولت از پودر پتاسیم یدید، محلول استونیتریل و ید (ساخت مرک) استفاده شد. از پودر رنگدانه تجاری N719 خریداری شده از شرکت ایرانی سان لب) به عنوان رنگدانه و از مونومر پیرول، متیل اورانژ و آهن کلرید (ساخت مرک)، برای تهیه نانولوله‌های پلی‌پیرول استفاده شد. برای تهیه پلی‌اتیلن نیز از مونومر آنیلین، ساخت شرکت Scharlau اسپانیا بهره گرفته شد. برای آب‌بندی سلول خورشیدی، از بسپار سرلین (ساخت شرکت ایرانی سان لب) و از سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید ۳۷٪ (ساخت مرک) برای تهیه و شستشوی نانوسیم‌ها استفاده شد. برای مشخصه‌یابی و بررسی کارایی سلول خورشیدی تهیه‌شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN MIRA3، طیف‌نورسنج ساخت شرکت طیف‌سنج پیشرو پژوهش مدل Photonix AR 2015 و دستگاه شبیه‌ساز طیف خورشید، ساخت شرکت ایرانی شریف سولار به کار گرفته شدند. نمودار جریان-ولتاژ سلول خورشیدی با دستگاه رقمی شرکت شریف سولار به دست آمد. توان نور شبیه‌سازی شده تا ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتی‌مترمربع با سلول خورشیدی سیلیکونی به عنوان مرجع، کالیبره شد.

تهیه سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه N719

برای آماده‌سازی زیرلایه‌ها برای تهیه فوتوآنود، از شیشه‌های رسانای FTO در ابعاد ۱۵×۲۰ mm و ضخامت mm ۲/۲ استفاده شد. برای استفاده از این شیشه‌ها به عنوان الکتروود مقابل، روی تعدادی از آن‌ها سوراخ ایجاد شد. همچنین، برای رفع آلودگی و ناخالصی از زیرلایه‌های FTO، شیشه‌ها به ترتیب درون محلول آب یون‌زدوده و اتانول با دماهای °C ۶۵ و ۴۰ به مدت ۱۵ دقیقه شسته و سپس، در دمای اتاق خشک شدند.

دقیقه)، ۳۲۰ (۲۰ دقیقه) و ۵۰۰ °C (۳۰ دقیقه) گرمادهی شدند. پس از پایان مراحل گرمادهی، شیشه‌های لایه نشانی شده به مدت ۳۰ دقیقه درون محلول $TiCl_4$ قرار گرفتند. سپس با آب مقطر و اتانول شسته و در دمای اتاق خشک شدند. به منظور تثبیت خمیر لایه‌نشانی شده بر FTO، دوباره گرمادهی در داخل کوره با دمای ۵۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد.

در این پژوهش با توجه به ویژگی جذب نوری و بازده بالا از رنگدانه N719 برای حساس‌سازی فوتوناندا استفاده شد. برای تهیه محلول رنگدانه نخست، ۰/۳ mmol/l از پودر رنگدانه به ۱۰۰ میلی‌لیتر از اتانول افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه، برای دستیابی به محلول همگن، در شرایط بدون نور با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. برای حساس‌سازی، فوتوناندا به آرامی در داخل بشر حاوی محلول رنگدانه قرار گرفتند و در مکانی تاریک به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شدند. پس از این مدت، به منظور حذف رنگدانه‌های اضافی از سطح لایه تیتانیوم دی‌اکسید و جلوگیری از تأثیر منفی بر جریان سلول، ۱۵ دقیقه در داخل اتانول نگهداری شدند و با آب یون‌زدوده شسته شدند [۶۳].

برای تهیه محلول الکترولیت، ۰/۸۳ گرم از پتاسیم یدید و ۰/۱۲۷ گرم از ید به همراه ۱۰ میلی‌لیتر استونیتریل مخلوط شدند. برای یکنواخت‌شدن، این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. از آنجایی که سرعت حل شدن پتاسیم یدید در حلال استونیتریل کند است، برای تسریع در این روند در حین هم‌زدن چند قطره آب یون‌زدوده نیز افزوده شد [۲۰].

در تهیه ساختار هسته-پوسته پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین به عنوان الکترود مقابل، ابتدا برای سنتز نانولوله‌های پلی‌پیرول، پس از تهیه محلول ۳۰ میلی‌لیتر از متیل اوراتر، ۰/۲۴۳ گرم از آهن (III) کلرید را به محلول الکترولیت تهیه‌شده افزوده و پس از ۱۵ دقیقه رسوبی پرمانند در ته

برای تهیه نانوسیم‌های تیتانیوم دی‌اکسید برای استفاده در فوتوناندا، نخست ۶ گرم از نانوذره‌های تیتانیوم دی‌اکسید به ۳۳ میلی‌لیتر محلول ۱۶ مولار از سدیم هیدروکسید افزوده شد. سپس، این محلول به داخل دم‌فشار^۱ ریخته شد و به مدت ۳ روز در کوره با دمای ۱۷۰ °C نگهداری شد. پس از ۳ روز، دم‌فشار از درون آن خارج و برای سرد شدن سریع داخل یخچال قرار داده شد. پس از سرد شدن کامل دم‌فشار، برای جداسازی رسوب‌های حاوی نانوسیم‌های تیتانیوم دی‌اکسید، فراورده به دست‌آمده گریزانه شد. برای خالص‌سازی نانوسیم‌ها و حذف سود از آن‌ها و نیز ایجاد محیط اسیدی، فراورده چندین بار با محلول ۵۰ مولار هیدروکلریک اسید به مدت ۳ دقیقه و با دور ۱۸۰۰ r.p.m گریزانه شد. رسوب به‌جای‌مانده، در داخل کوره با دمای ۶۰ °C به مدت ۳ روز قرار داده شد تا نانوسیم‌ها به‌طور کامل خشک شوند.

برای تهیه فوتوناندا، از یک لایه ترکیبی متشکل از نانوذره‌ها و نانوسیم‌های TiO_2 با نسبت ۱ به ۹ استفاده شد. برای تهیه این لایه، نخست ۰/۴۵ گرم از نانوذره‌های TiO_2 به همراه ۰/۰۵ گرم از نانوسیم‌های TiO_2 ، به ۰/۲ گرم پلی‌اتیلن گلیکول (برای ایجاد تخلخل مورد نیاز در لایه تیتانیوم دی‌اکسید) افزوده شدند. برای ایجاد ویژگی چسبندگی در خمیر به دست‌آمده، ۱۰۰ میکرولیتر از تریتون X100 به همراه ۳ میلی‌لیتر از استیک اسید ۰/۱ مولار به مخلوط افزوده و به مدت ۹۰ دقیقه هم‌زده شدند. در پایان خمیر به دست‌آمده، به مدت ۲۴ ساعت در بخش ایزوله آزمایشگاه نگهداری شد. لایه‌نشانی تیتانیوم دی‌اکسید بر فوتوناندا، با روش دکتر بلید^۲ انجام شد. بدین ترتیب که اطراف شیشه‌ها با چسب احاطه شدند و مقداری از خمیر TiO_2 تهیه‌شده با میله شیشه‌ای به فضای خالی باقی‌مانده در وسط شیشه، لایه‌نشانی شد و پس از ۲۰ دقیقه چسب‌ها جدا و در کوره با دماهای ۱۵۰ (۱۵)

داده شد و ۱۵ قطره از محلول بسیار تهیه شده با قطره چکان به آرامی در وسط شیشه چکانده شد و دستگاه با سرعت مناسبی تحت چرخش قرار گرفت تا بسیار به صورت پوششی کامل و یکنواخت در کل بستر پخش شود. سپس بستر شیشه‌ای پوشش داده شده به مدت ۳ روز در دمای 50°C در داخل آون قرار گرفت تا حلال آن تبخیر شود. ضخامت لایه به دست آمده با این روش لایه‌نشانی ۱۱ میکرومتر اندازه‌گیری شد.

لایه نشانی به روش لایه‌نشانی قطره‌ای^۳

در این روش لایه نشانی، بستر شیشه‌ای FTO پس از شستشو، در داخل یک بشر در حالت زاویه‌دار قرار گرفت و قطره‌ای از محلول بسیار بر شیشه چکانده شد. این عمل به منظور پوشش کامل سطح FTO با بسیار، ۴ بار تکرار شد. سپس نمونه به دست آمده، به مدت ۳ روز در دمای 60°C در داخل آون قرار گرفت تا حلال از بسیار تبخیر شود. اندازه ضخامت لایه به دست آمده با این روش، ۱۹ میکرومتر بود.

برای اتصال فوتوآند و الکترود مقابل به یکدیگر، چندین روش برای درزگیری و تزریق الکترولیت مورد آزمایش قرار گرفت و در پایان، از بسیار سرلین به منظور بستن سلول تهیه شده، استفاده شد. این بسیار در ابعادی کمتر از ابعاد شیشه FTO برش داده شد و وسط آن به اندازه لایه FTO با تیغه‌ای تیز خالی گشت. پس از برش، به کمک یک پنس بر الکترود مقابل گذاشته شد و فوتوآند بر الکترود مقابل قرار گرفت. بدون اینکه دو الکترود روی هم بلغزند، از سمت الکترود مقابل بر روی صفحه داغ در دمای 120°C به مدت ۱۰ ثانیه قرار گرفتند و قسمت‌های دارای سرلین با دست فشار داده شدند تا موجب اتصال الکترودها به یکدیگر شوند. پس از اتصال، الکترولیت از سوراخ موجود در سمت الکترود مقابل تزریق شد و سوراخ با دو تکه سرلین عایق‌بندی شد. شکل

بشر تشکیل شد. در این هنگام، 0.105 میلی‌لیتر از تکپار پیرول قطره‌قطره به این مخلوط افزوده و ۲۴ ساعت هم‌زده شد. سپس، به منظور جمع‌آوری رسوب نانولوله‌های پلی‌پیرول، مخلوط به دست آمده گریزانه و پس از جداسازی چندین بار با آب و اتانول شسته شد تا نانولوله‌های پلی‌پیرول خالص به دست آمد [۲۱]. در ادامه، 50 میلی‌لیتر محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید تهیه و 101 میلی‌گرم از تکپار آنیلین به آن افزوده شد. باتوجه به اکسایش بهتر آنیلین در دمای پایین، محلول در حمام یخ هم‌زده شد. پس از آن، نانولوله‌های تهیه شده از پلی‌پیرول به داخل مخلوط ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شدند. سپس، برای تشکیل پوسته پلی‌آنیلین در اطراف نانولوله‌های پلی‌پیرول، مقدار معینی ماده اکسنده آهن کلرید به مخلوط افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شدند. برای جداسازی رسوب‌های هسته-پوسته پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین، مخلوط به دست آمده گریزانه شد و برای خالص‌سازی، رسوب‌ها چندین مرتبه با اتانول و آب یون‌زدوده شسته شدند. در پایان رسوب‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای 60°C در داخل آون خشک شدند [۲۲].

لایه نشانی الکترود مقابل با ساختار هسته-پوسته بسیار رسانا برای مقایسه کارایی سلول خورشیدی، سه الکترود مقابل تهیه شد، که دو عدد از این الکترودها از ساختار هسته-پوسته پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین به ترتیب با روش لایه‌نشانی پوشش‌دهی چرخشی و پوشش‌دهی قطره‌ای تهیه شدند و الکترود دیگر، الکترود مقابل متداول پلاتینی به عنوان مرجع بود.

لایه‌نشانی به روش پوشش‌دهی چرخشی^۱

در این روش ابتدا، 5 میلی‌لیتر از حلال دی‌متیل سولفوکسید^۲ با 0.127 g از پودر هسته-پوسته تهیه شده مخلوط و برای دستیابی به محلول یکنواخت، ۱۵ دقیقه با فراصوت پراکنده شد. پس از آن، محلول به نسبت غلیظی به دست آمد. بستر FTO بر دستگاه پوشش‌دهی چرخشی قرار

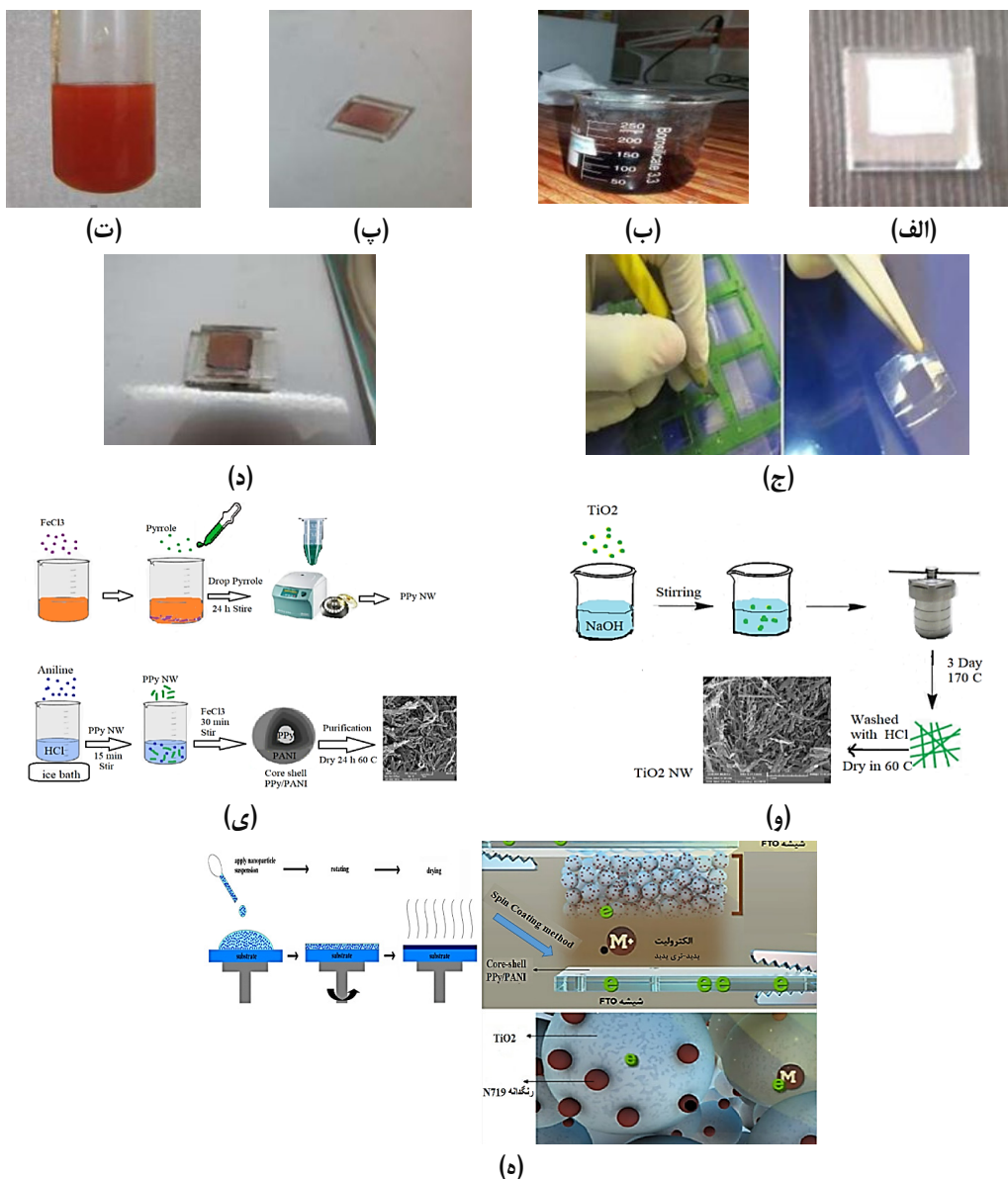
1. Spin coating

2. Dimethyl sulfoxide

3. Drop casting

خورشیدی تهیه شده در پژوهش حاضر است.

۱، نشان دهنده تصاویری از مراحل متفاوت آماده سازی سلول

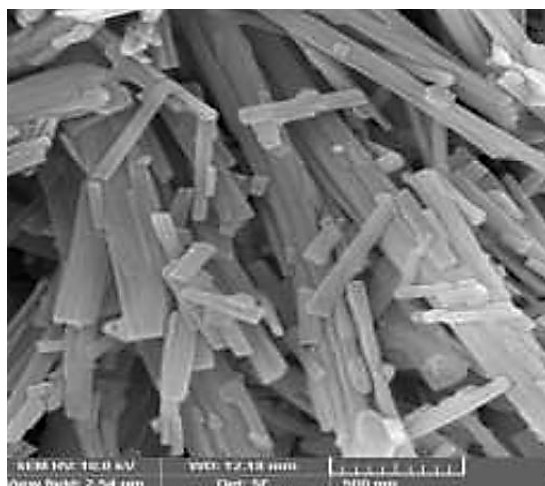


شکل ۱ مراحل آماده سازی سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه: فوتوآند تیتانیوم دی اکسید لایه نشانی شده (الف)، رنگدانه مبتنی بر روتنیم استفاده شده (ب)، فوتوآند حساس شده با رنگدانه (پ)، الکترولیت اکسایش-کاهش تهیه شده (ت)، برش بسیار سربلین (ج)، سلول خورشیدی نهایی تهیه شده (د)، طرحواره سنتز نانوسیم تیتانیوم دی اکسید برای استفاده در فوتوآند (و)، طرحواره سنتز ساختار هسته-پوسته پلی پیرول/پلی آنیلین (ی) و طرحواره کلی سلول خورشیدی (ه)

نتیجه‌ها و بحث

تصویرهای SEM و طیف‌های EDS^۱

در شکل ۲، تصویر SEM نانوسیم‌های تیتانیوم دی‌اکسید سنتز شده، نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، شکل هندسی ذره‌ها، میله‌ای و توزیع اندازه قطر آن‌ها در حدود ۶۰ تا ۲۲۰ نانومتر است.



شکل ۲ تصویر SEM نانوسیم‌های تیتانیوم دی‌اکسید سنتز شده

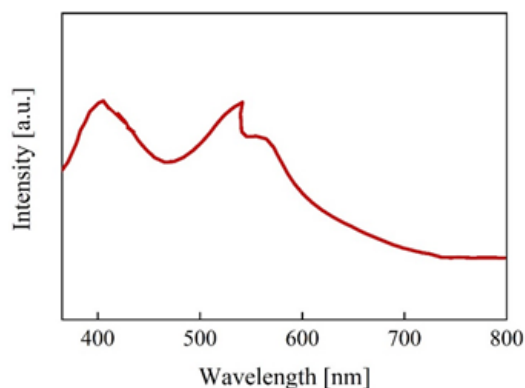
سنتز شده تیتانیوم دی‌اکسید از ناخالصی‌های دیگر است. شکل ۴-ب، نیز طیف EDS پودر هسته-پوسته پلی‌پیرول/ پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد. در این طیف نیز پیک‌های مشخصه برای عناصر کربن، اکسیژن و نیتروژن پدیدار شده است که عناصر سازنده بسپارهای رسانای استفاده شده در این پژوهش است. پیک دیگری که معرف وجود عناصر مزاحم در ترکیب باشد مشاهده نمی‌شود و این دلیلی بر خلوص پودر هسته-پوسته سنتز شده است.



شکل ۳ تصویرهای SEM ساختار هسته-پوسته پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین تهیه شده

شکل ۳، تصویر SEM پودر هسته-پوسته پلی‌پیرول/ پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، این ساختار می‌تواند مسیر مستقیمی را برای گذر الکترون به درون الکترولیت ایجاد کند که موجب کاهش سریع الکترولیت شود. همچنین، ایجاد ساختار متخلخل در الکتروود مقابل، موجب نفوذ بهتر الکترولیت به داخل لایه می‌شود و در نتیجه، الکترولیت سریع‌تر کاهش می‌یابد [۲۲]. شکل ۴-الف، طیف EDS پودر نانوسیم‌های تیتانیوم دی‌اکسید تهیه شده را نشان می‌دهد. برپایه انتظار اولیه، پیک‌های مشخصه تیتانیوم و اکسیژن قابل مشاهده است و پیک دیگری دیده نمی‌شود که بیانگر خلوص نانوسیم‌های

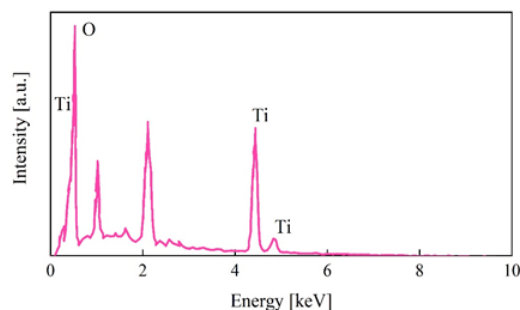
در ساختار پیوند مستحکمی را با سطح TiO_2 برقرار می‌کند و برهم‌کنش الکترونی بزرگی بین لیگاند و نوار رسانش TiO_2 فراهم می‌شود که به تزریق مؤثرتر الکترون از ترکیب روتنیم به TiO_2 کمک می‌کند [۲۷].



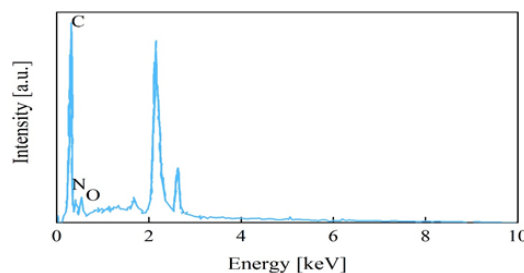
شکل ۵ نمودار طیف جذبی محلول رنگدانه N719

بررسی تأثیر درصد نانوذره‌ها و نانوسیم‌های تیتانیوم دی‌اکسید بر کارایی سلول خورشیدی

در این پژوهش از یک لایه ترکیبی برای تهیه فوتوآند بهره گرفته شد. برای دستیابی به مقادیر بهینه ترکیب نانو-ذره‌ها و نانوسیم‌ها از درصد‌های متفاوتی از نانومواد استفاده شده است. لایه اول شامل ۱۰٪ نانوسیم و ۹۰٪ نانوذره‌ها، لایه دوم شامل ۲۰٪ نانوسیم و ۸۰٪ نانوذره‌ها و لایه سوم شامل ۶۰٪ نانوسیم و ۴۰٪ نانوذره‌ها است. از میان این ترکیب‌ها، سلول خورشیدی که فوتوآند آن از ۴۰٪ نانوذره‌ها و ۶۰٪ نانوسیم تیتانیوم دی‌اکسید تشکیل شده بود، بیشترین بازده تبدیل انرژی را از خود نشان داد. بهینه‌بودن مقدار ترکیب نانوسیم‌ها ضروری است چون مشارکت درصد بالایی از مقدار نانوسیم در ترکیب، موجب افزایش بیش از حد تخلخل لایه می‌شود که به پیروی آن نرخ بازترکیب افزایش می‌یابد و مقدار زیادی الکترولیت وارد لایه می‌شود. در نتیجه افزایش ضخامت لایه را در پی خواهد داشت که موجب



(الف)



(ب)

شکل ۴ طیف‌های EDS پودر نانوسیم‌های تیتانیوم دی‌اکسید (الف) و پودر هسته-پوسته پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین (ب)

طیف جذبی رنگدانه

در شکل ۵، طیف جذبی فرابنفش-مرئی محلول رنگدانه N719 آورده شده است. همان‌طور که مشخص است، طیف جذبی رنگدانه N719 استفاده‌شده، به تقریب دامنه گسترده‌ای از منطقه مرئی نور (۴۰۰ تا ۷۵۰ nm) را پوشش داده و پیک‌های جذبی به‌طور تقریبی در نواحی ۳۸۰ و ۵۳۰ نانومتر رخ داده است [۲۵]. از میان رنگدانه‌های موجود، ترکیب‌های شامل روتنیم پلی‌پیریدین به‌عنوان حساس‌کننده نور موردتوجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۲۵ و ۲۷]. N719 یکی از مؤثرترین حساس‌کننده‌های TiO_2 است که به دلیل بازده تبدیل بالای انرژی به‌عنوان رنگ شاهد در DSSC استفاده می‌شود. جذب در نواحی فرورسرخ نزدیک و مرئی در این رنگ، به انتقال بار از فلز به لیگاند کمک می‌کند [۲۶]. همچنین، در ترکیب‌های روتنیم، گروه‌های کربوکسیل موجود

است. همچنین، مشخصه‌های مهم به‌دست آمده از این نمودارها در جدول ۱ به‌طور خلاصه آورده شده است. داده‌های نمودار جریان-ولتاژ نشان می‌دهد که بیشترین مقدار ضریب پرشدگی به‌ترتیب متعلق به سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته‌شده از الکتروود مقابل پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین لایه‌نشانی‌شده با روش پوشش‌دهی چرخشی، الکتروود مقابل پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین لایه‌نشانی‌شده با روش پوشش‌دهی قطره‌ای و الکتروود مقابل پلاتینی است.

ضریب پرشدگی به حاصل‌ضرب بیشینه ولتاژ با بیشینه جریان وابسته است. هر چه مقدار این حاصل‌ضرب نزدیک‌تر به حاصل‌ضرب ولتاژ مدار باز با جریان اتصال کوتاه باشد، به همان اندازه ضریب پرشدگی افزایش خواهد یافت [۲۹]. در مورد الکتروود مقابل هسته-پوسته‌ی پلی-پیرول/پلی‌آنیلین، این افزایش را می‌توان به فعالیت کاتالیستی خوب نسبت داد. همچنین، دلیل بزرگتر بودن فاکتور پرشدگی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته‌شده با الکتروود مقابل پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین لایه‌نشانی‌شده با روش پوشش‌دهی چرخشی نسبت به روش پوشش‌دهی قطره‌ای، کمتر بودن ضخامت لایه در روش پوشش‌دهی چرخشی (۱۱ میکرومتر) است. با افزایش ضخامت، الکترون مسافت طولانی‌تری را طی می‌کند که منجر به افزایش مقدار نوترکیبی در سطح مشترک بسیار رسانا/زیرلایه و یا بسیار رسانا/الکتروود می‌شود و کاهش طول عمر الکترون در لایه نیم‌رسانا را در پی خواهد داشت [۳۲ و ۳۳].

همان‌طور که در نتیجه‌های به‌دست آمده مشخص است، سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته‌شده از الکتروود مقابل هسته-پوسته پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین لایه‌نشانی‌شده با روش پوشش‌دهی قطره‌ای و الکتروود مقابل پلاتینی بازده تقریب یکسانی دارند، ولی بازده سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته‌شده از الکتروود هسته-پوسته پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین لایه‌نشانی‌شده با روش پوشش‌دهی چرخشی، به‌طور

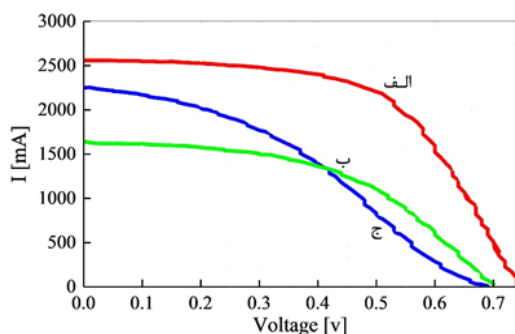
می‌شود، الکترون مسیر طولانی‌تری را برای رسیدن به زیرلایه طی کند [۲۳]. همچنین، نسبت سطح به حجم کاهش می‌یابد و مقدار جذب رنگدانه افت می‌کند. در سوی مقابل، در صورت استفاده از نانوسیم‌ها به مقدار اندک در ترکیب، مقدار تخلخل لایه و نفوذ الکتروولیت کاهش می‌یابد و موجب کاهش دیرتر رنگدانه می‌شود [۲۴].

به‌کارگیری درصد مناسبی از نانوذره‌ها و نانوسیم‌های تیتانیوم دی‌اکسید در فوتوآند، سطح موثر بالایی برای بارگذاری رنگدانه ایجاد می‌کند و تخلخل‌های موجود در ساختار، ویژگی پخش‌کنندگی نور را در لایه فوتوآند بهبود می‌بخشد و در نتیجه بازده کل سلول خورشیدی رنگدانه‌ای افزایش می‌یابد. همچنین، ایجاد مسیر انتقال الکترون کوتاه‌تر و تسهیل انتقال الکترون به نوار رسانش نیم‌رسانا، کاهش واکنش‌های نوترکیبی و بهبود پخش‌کنندگی نور در لایه فوتوآند، از مزایای این ساختار است.

استفاده از هسته-پوسته پلی‌پیرول/پلی‌آنیلین با ضخامت مناسب به جای پلاتین، با ایجاد ساختار ناهموار و متخلخل در لایه الکتروود مقابل، موجب افزایش سطح الکتروود و فعالیت کاتالیستی می‌شود و به‌دام‌انداختن الکتروولیت مایع در سلول خورشیدی را بهبود می‌بخشد که نفوذ بهتر الکتروولیت به داخل لایه الکتروود مقابل را در پی دارد. در نتیجه الکتروولیت در زمان کمتری کاهش و بازده کل سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بهبود می‌یابد.

مشخصه‌یابی سلول خورشیدی

برای بررسی کارایی سلول خورشیدی، نمودار جریان-ولتاژ سلول خورشیدی به‌کارگرفته شد. از نمودار جریان-ولتاژ می‌توان به عامل‌هایی همچون جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازده تبدیل کل انرژی دست یافت که از عامل‌های مؤثر برای تعیین کارایی سلول‌های خورشیدی هستند [۲۸]. این نمودار برای سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده در این پژوهش، در شکل ۶ آورده شده



شکل ۶ نمودار جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگدانه ساخته شده با الکتروود مقابل پلی پیرول/پلی آنیلین لایه‌نشانی شده با روش پوشش دهی چرخشی با ضخامت لایه ۱۱ میکرومتر (الف)، الکتروود مقابل پلی پیرول/پلی آنیلین لایه‌نشانی شده با روش پوشش دهی قطره‌ای با ضخامت لایه تقریبی ۱۹ میکرومتر (ب) و الکتروود مقابل پلاتین (ج)

چشمگیری افزایش یافته است که دلیل آن را می‌توان به فعالیت کاتالیستی عالی لایه هسته-پوسته پلی پیرول/ پلی آنیلین با ضخامت کم نسبت داد [۳۴ و ۳۵]. همچنین، در جدول ۲، مشخصه‌های سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده در این پژوهش با پژوهش‌های دیگر مقایسه شده است. برپایه جدول ۲، باوجود پایین بودن درصد بازده در پژوهش حاضر، مقدارهای عامل پرشدگی و ولتاژ مدار باز در مقایسه با نمونه پلی آنیلین خالص روند افزایشی داشته است که این نکته دست‌آورد مثبت پژوهش کنونی بشمار می‌رود. تقلیل بازده نمونه‌های تولیدشده در این پژوهش را می‌توان به فعالیت کاتالیستی عالی لایه هسته-پوسته پلی پیرول/پلی آنیلین با ضخامت کم نسبت داد. از سویی دیگر، روند افزایشی بازده سلول خورشیدی تهیه شده در نمونه پلی آنیلین خالص در مرجع [۱۲] به احتمال می‌تواند ناشی از بازده بالای تبدیل انرژی رنگدانه D179 نسبت به N719 باشد.

جدول ۱ مقایسه عامل‌های به دست آمده از نمودار جریان-ولتاژ سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه با الکتروود مقابل لایه‌نشانی شده به روش‌های متفاوت

| بازده (%) | عامل پرشدگی | بیشینه توان خروجی (mW) | توان ورودی (mW) | بیشینه شدت جریان (mA) | جریان اتصال کوتاه (mA) | بیشینه ولتاژ (v) | ولتاژ مدار باز (v) | الکتروود مقابل |
|-----------|-------------|------------------------|-----------------|-----------------------|------------------------|------------------|--------------------|--------------------------------|
| ۱،۰۵ | ۵۷،۳۸ | ۱،۰۶ | ۱۰۰ | ۱،۹۶ | ۲،۵۹ | ۰،۵۴ | ۰،۷۱ | لایه‌نشانی با پوشش دهی چرخشی |
| ۰،۵۷۶ | ۴۹،۴۰ | ۰،۵۸ | ۱۰۰ | ۱،۲۰ | ۱،۷۰ | ۰،۴۸ | ۰،۶۹ | لایه‌نشانی با پوشش دهی قطره‌ای |
| ۰،۵۸۸ | ۳۶،۸۶ | ۰،۵۹ | ۱۰۰ | ۱،۴۰ | ۲،۳۱ | ۰،۴۲ | ۰،۶۹ | الکتروود مرجع پلاتین |

جدول ۲ جدول مقایسه مشخصه‌های سلول خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده با پژوهش‌های دیگر

| بازده (%) | عامل پرتشدگی | بیشینه توان خروجی (mV) | توان ورودی (mW) | بیشینه شدت جریان (mA) | جریان اتصال کوتاه (mA) | بیشینه ولتاژ (V) | ولتاژ مدارباز (V) | نوع رنگدانه | ساختار الکتروود مقابل | مرجع |
|-----------|--------------|------------------------|-----------------|-----------------------|------------------------|------------------|-------------------|--------------|--|------------|
| ۱۰.۵ | ۵۷/۳۸ | ۱۰۵۸ | ۱۰۰ | ۱۹۶ | ۲.۵۹ | ۰.۵۴ | ۰.۷۱ | رنگدانه N719 | ساختار هسته-پوسته پی‌پی‌یرول/پی‌آنیلین | پژوهش حاضر |
| ۱۱.۴ | ۰.۴۵ | عدم گزارش | - | عدم گزارش | ۴.۷۱ | عدم گزارش | ۰.۴۸ | رنگدانه D179 | پی‌آنیلین خالص | [۱۲] |
| ۱۳.۰ | ۰.۱۷ | عدم گزارش | - | عدم گزارش | ۱.۲۰ | عدم گزارش | ۰.۶۵ | رنگدانه N719 | پی‌آنیلین/گرافن | [۳۱] |
| ۷.۴۰ | ۰.۶۵ | عدم گزارش | - | عدم گزارش | ۱۴.۸۳ | عدم گزارش | ۰.۷۷ | رنگدانه N719 | نانوگرافیت/پی‌پی‌یرول | [۱۸] |

نتیجه گیری

- به کارگیری درصد مناسبی از نانوذره‌ها و نانوسیم‌های تیتانیم دی‌اکسید در فوتوآنود، به مقدار چشمگیری بازده سلول خورشیدی را بهبود بخشید. همچنین، استفاده از ساختار هسته-پوسته پی‌پی‌یرول/پی‌آنیلین با ضخامت مناسب به جای پلاتین اثر مثبتی در بازده کارایی سلول خورشیدی داشت و هزینه تمام شده را به مقدار چشمگیری تقلیل داد.

- سلول خورشیدی تهیه شده با الکتروود مقابل پی‌پی‌یرول/پی‌آنیلین به روش پوشش دهی چرخشی، به ترتیب مقادیر ولتاژ مدار باز و جریان اتصال کوتاه ۰.۷۱۳ و ۲.۵۸ را ارائه کرد و توانست بازده سلول خورشیدی را تا مقدار ۱۰.۵٪ نسبت به الکتروود مقابل پلاتینی بهبود ببخشد.

- سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای ساخته شده از الکتروود مقابل هسته-پوسته پی‌پی‌یرول/پی‌آنیلین لایه‌نشانی شده به روش پوشش دهی قطره‌ای و الکتروود مقابل پلاتینی به ترتیب بازده‌های ۰.۵۷ و ۰.۵۸ داشتند که نشانگر کارایی نزدیک به هم دیگر است.

در این پژوهش، سلول خورشیدی حساس شده با رنگدانه N719 بر پایه الکتروود مقابل نانو ساختار هسته-پوسته پی‌پی‌یرول/پی‌آنیلین برای نخستین بار ساخته شد و تاثیر روش‌های متفاوت لایه‌نشانی بر ضخامت لایه در الکتروود، و بهبود کارایی سلول خورشیدی ارزیابی شد. افزون بر بررسی تاثیر روش لایه‌نشانی بر ضخامت، بررسی تاثیر درصدهای متفاوتی از لایه ترکیبی تشکیل شده از نانوسیم و نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید در فوتوآنود بر کارایی سلول خورشیدی مذکور انجام شد. مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ سلول خورشیدی تهیه شده با سلول خورشیدی رنگدانه‌ای دارای الکتروود مقابل مرجع پلاتینی مقایسه شد. نتیجه‌های ارزیابی‌های می‌تواند به دست آمده از تاثیر مواد استفاده شده در سلول خورشیدی را می‌توان به شرح زیر خلاصه کرد:

مراجع

- [1] Mohiuddin, O.; Obaidullah, M.; Sabah, C.; Opt. Quantum Electron 50, 1-28, 2018.
- [2] Saranya, K.; Rameez, M.; Subramania, A.; Eur. Polym. J. 66, 207-227, 2015.
- [3] Bahramian, A.; Kerami, A.; Vashai, D.; J. Appl. Chem. 13, 73-84, 2019.
- [4] Sharma, S.; Siwach, B.; Ghoshal, S.; Mohan, D.; Renew. Sust. Energ. Rev. 70, 529-537, 2017.
- [5] Kumara, N.; Lim, A.; Lim, C. M.; Petra, M. I.; Ekanayake, P.; Renew. Sust. Energ. Rev. 78, 301-317, 2017.

- [6] Ahmad, M.S.; Pandey, A.K.; Abd Rahim, N.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* 77, 89–108, 2017.
- [7] Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* 68, 234-246, 2017.
- [8] Azimi, J.; Kiani, G.; Karimzad Ghavidel, A.; Mahdavinia, M.; *Karafan Quarterly Scientific Journal* 2022. (In press)
- [9] Tomar, N.; Dhaka, V.S.; Surolia, P.K.; *Mater. Today: Proc.* 43, 2975-2978, 2021.
- [10] Pei, J.; Guo, F.; Zhang, J.; Zhou, B.; Bi, Y.; Li, R.; *J. Clean. Prod.* 288, 125-338, 2021.
- [11] Xia, J.; Chen, L.; Yanagida, S.; *J. Mater. Chem.* 21, 4644-4649, 2011.
- [12] Farooq, S.; Tahir, A.A.; Krewer, U.; Bilal, S.; *Electrochim. Acta* 320, 134544, 2019.
- [13] Li, Q.; Wu, J.; Tang, Q.; Lan, Z.; Li, P.; Lin, J.; Fan, L.; *Electrochem. Commun.* 10, 1299-1302, 2008.
- [14] Ghafoor, U.; Aqeel, A.B.; Zaman, U.K.U.; Zahid, T.; Noman, M.; Ahmad, M.S.; *Energies* 14, 3786, 2021.
- [15] Tas, R.; Can, M.; Sonmezoglu, S.; *IEEE J. Photovolt.* 7, 792-801, 2017.
- [16] Li, Q.; Wu, J.; Tang, Q.; Lan, Z.; Li, P.; Lin, J.; Fan, L.; *Electrochem. commun.* 10, 1299-1302, 2008.
- [17] Pan, L.; Qiu, H.; Dou, C.; Li, Y.; Pu, L.; Xu, J.; Shi, Y.; *Int. J. Mol. Sci.* 11, 2636-2657, 2010.
- [18] Rahman, M.S.; Hamed, W.A.; Yahya, R.B.; Mahmud, H.N.M.E.; *J. Polym. Res.* 23, 1-13, 2016.
- [19] Ghani, S.; Sharif, R.; Bashir, S.; Ashraf, A.; Shahzadi, S.; Zaidi, A.A.; Kamboh, A.H.; *Mater Sci Semicond* 31, 588-592, 2015.
- [20] Yue, G.; Zhang, X.A.; Wang, L.; Tan, F.; Wu, J.; Jiang, Q.; Lan, Z.; *Electrochim. Acta* 129, 229-236, 2014.
- [21] Xiao, Y.; Wu, J.; Yue, G.; Lin, J.; Huang, M.; Lan, Z.; Fan, L.; *Electrochim. Acta.* 85, 432-437, 2012.
- [22] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H.; *Chem. Rev.* 110, 6595-6663, 2010.
- [23] Upadhyay, J.; Kumar, A.; Gogoi, B.; Buragohain, A.K.; *Mater. Sci. Eng. C.* 54, 8-13, 2015.
- [24] Liang, B.; Qin, Z.; Zhao, J.; Zhang, Y.; Zhou, Z.; Lu, Y.; *J. Mater. Chem.* 2, 2129-2135, 2014.
- [25] Selvapriya, R.; Mayandi, J.; Ragavendran, V.; Sasirekha, V.; Vinodhini, J.; Pearce, J. M.; *Ceram. Int.* 45, 7268-7277, 2019.
- [26] Selvaraj, P.; Roy, A.; Ullah, H.; Sujatha Devi, P.; Tahir, A.A.; Mallick, T.K.; Sundaram, S.; *Int. J. Energy Res.* 43, 523-534, 2019.
- [27] Rodrigues, D.F.; Santos, F.; Abreu, C.M.; Coelho, J.F.; Serra, A.C.; Ivanou, D.; Mendes, A.; *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9, 5981-5990, 2021.
- [28] Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; *Mater. Lett.* 4, 88-90, 2009.
- [29] Hardani, H.; Ridwan Harahap, M.; Suhada, A.; *Int. J. Thin Film Sci. Technol.* 11, 6, 2022.
- [30] Chikate, B.V.; Sadawarte, Y.; Sewagram, B.; *Int. J. Comput. Appl.* 1, 0975-8887, 2015.
- [31] Zhang, X.; Wang, S.T.; Wang, Z.S.; *Appl. Phys. Lett.* 99, 113503, 2011.
- [32] Mi, H.; Zhang, X.; Ye, X.; Yang, S.; *J. Power Sources* 176, 403-409, 2008.
- [33] Cogal, S.; Ali, A.K.; Erten-Ela, S.; Celik Cogal, G.; Kulicek, J.; Micusik, M.; Oksuz, A.U.; *J. Macromol. Sci. A* 55, 317-323, 2018.
- [34] Pradhan, S.C.; Soman, S.; *Surf. Interfaces.* 5, 100030, 2021.
- [35] Theerthagiri, J.; Senthil, A.R.; Madhavan, J.; Maiyalagan, T.; *Chem Electro Chem.* 2, 928-945, 2015.

تعیین شرایط تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی اتان و هیدرات گازی پروپان با روش سریع و مستقیم

اکبر ایراندوخت^{۱*} و حسین بریجانیان^۲

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

۲. مربی مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: مرداد ۱۴۰۱ بازنگری: مهر ۱۴۰۱ پذیرش: آذر ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1964583.2051



20.1001.1.17359937.1401.16.3.8.4

چکیده

در این پژوهش، یک روش سریع و مستقیم برای تعیین شرایط تعادلی هیدرات گازی ارائه شده است. آزمایش‌ها با گاز اتان و پروپان و آب مقطر در یک سامانه واکنشگاهی فشار بالا PARR انجام شد. فشار تعادلی تشکیل هیدرات گازی اتان در دماهای ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۴ °C و برای فشار تعادلی هیدرات گازی پروپان در ۲، ۴ و ۵ °C به صورت تجربی به دست آمد. مقدار عددی درصد انحراف مطلق نتیجه‌های به دست آمده از این روش با نتیجه‌های تجربی Deaton-Frost و سایر پژوهشگران و نیز با نتیجه‌های به دست آمده از پیش‌بینی نرم‌افزار AQUAlibrium برای هیدرات گازی اتان به ترتیب معادل ۴/۵۶، ۴/۷۹ و ۳/۲۷ است. همچنین، مقدار عددی درصد انحراف مطلق نتیجه‌های به دست آمده از این روش با نتیجه‌های Deaton-Frost و نتیجه‌های پیش‌بینی نرم‌افزار HWU برای هیدرات گازی پروپان به ترتیب ۱۰/۱۷ و ۱۳/۳۱ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: هیدرات گازی اتان، هیدرات گازی پروپان، تعادل ترمودینامیکی سه فازی، شرایط تعادلی تشکیل هیدرات

مقدمه

دی‌اکسید را در دمای ۷ °C مطالعه کرد [۱ و ۲]. پس از وی، تا ۱۵۰ سال هنوز هیدرات گازی تنها یک موضوع علمی و پژوهشی به حساب می‌آمد. در دهه ۱۹۲۰ خطوط لوله گازی زیادی در ایالات متحده آمریکا ساخته و بهره‌برداری شد. در فصل سرما یکی از خطوط لوله در مناطق سرد، دچار گرفتگی شد و عبور گاز از میان خط لوله متوقف شد. عامل توقف عبور

هیدرات‌های گازی جامدهای بلوری تشکیل شده از آب و گاز هستند. از حبس شدن مولکول‌های سبک گازی در بین حفره‌های مولکولی شبکه H₂O، ماده جامدی تشکیل می‌شود که به آن هیدرات گازی می‌گویند. دانشمند انگلیسی ژوزف پریستلی^۱ در زمستان ۱۷۷۸ نخستین بار هیدرات گازی کربن

مرور شده است [۴، ۱۶ و ۱۷]. بررسی یافته‌های پژوهشگران نشان می‌دهد که تعیین نقاط تعادلی تشکیل و یا تجزیه هیدرات‌های گازی کاری بسیار زمان‌بر است و گاهی تعیین یک نقطه تعادلی ترمودینامیکی بیش از ۲ تا ۳ روز زمان نیاز دارد [۱۶ تا ۱۹]. پیش از این، یک روش مستقیم سریع برای تعیین شرایط تعادل ترمودینامیکی هیدرات گاز متان ارایه شده است که این زمان را به حدود ۴ تا ۷ ساعت کاهش می‌دهد [۱۹]. در این پژوهش، کاربرد روش مستقیم سریع برای تعیین شرایط تعادلی تشکیل هیدرات‌های گازی اتان و هیدرات‌های گازی پروپان بررسی شد. همچنین، مقدار عددی درصد انحراف مطلق نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این روش با نتیجه‌های تجربی Deaton-Frost و سایر پژوهشگران و نیز با نتیجه‌های به دست‌آمده از پیش‌بینی نرم‌افزارهای^۱ HWU و AQUAlibrium مقایسه شدند.

بخش تجربی

مواد

مواد به‌کاررفته در آزمایش‌ها آب مقطر و گازهای اتان و پروپان بود. سیلندر گاز اتان از شرکت Linde Gas UK Ltd و سیلندر گاز پروپان از شرکت Air Products تهیه شدند.

دستگاه‌ها و سامانه واکنشگاهی

سامانه واکنشگاهی به‌کاررفته یک دم‌فشار همزن‌دار PARR مدل Series 4560 Mini Reactor با حجم ۳۰۰ سانتی‌مترمکعب است. این واکنشگاه مجهز به یک همزن مغناطیسی (Magnetic drive) مدل A1120HC است. این همزن توسط یک موتور الکتریکی از نوع RW 20 S15 ساخت شرکت Janke & Kunel که قادر به تامین ۶۰ تا ۲۰۰۰ دور در دقیقه است به چرخش در می‌آید. همچنین، این

جریان گاز، تشکیل بلوک هیدرات جامد گازی در داخل خط لوله تشخیص داده شد. پس از این واقعه پژوهش‌های هیدرات‌های گازی به‌حوزه صنعت نفت و گاز وارد شد و شتاب بیشتری یافت. یافته‌های دانشمندان و پژوهشگران در زمینه ویژگی هیدرات‌های گازی، شرایط لازم برای تشکیل آن، ساختار هیدرات‌های گازی، نمودارهای سه فاز آب-هیدروکربن-هیدرات جامد و کاربردهای هیدرات‌های گازی موضوع کتاب‌های چندی در این باره شده است [۳ تا ۵]. پژوهشگران روسی در سبیری غربی در اعماق ۲۱۶۴ متری به رگه‌هایی از معادن هیدرات‌های گازی متان دست یافتند [۶]. از این پس بررسی هیدرات‌های گازی به‌عنوان منبعی عظیم برای انرژی آینده موردتوجه پژوهشگران قرار گرفت. معادن هیدرات‌های گازی هم در نواحی قطب شمال [۶ و ۷] و هم در رسوب‌های اعماق اقیانوس‌ها [۸ و ۹] یافت می‌شود. تشکیل هیدرات‌های گازی در خطوط انتقال گاز طبیعی و خطوط انتقال نفت در زیر آب‌ها و نواحی سرد از مسایل جاری مهندسی گاز و نفت است [۱۲ و ۱۳]. امروزه تولید هیدرات‌های گازی و انتقال گاز طبیعی به‌شبهه هیدرات‌های گازی موردتوجه شرکت‌های مهندسی بزرگ در زمینه نفت و گاز قرار گرفته است [۵ و ۷]. پژوهشگران زیادی که در زمینه‌های متفاوت نظری و عملی فیزیک شیمی، شیمی فیزیک، مهندسی شیمی، حفاری و بهره‌برداری نفت و گاز طبیعی، زمین‌شناسی، زیست‌شناسی، هوافضا و مکانیک کار می‌کنند به انجام پژوهش‌ها درباره هیدرات‌های گازی مشغول هستند [۱، ۳، ۸ و ۹]. یکی از موارد مهم در پژوهش‌های هیدرات‌های گازی، تخمین و تعیین شرایط ترمودینامیکی تشکیل و یا تجزیه هیدرات‌های گازی است. هیدرات‌های گازی در زیر دمای انجماد آب نیز تشکیل می‌شوند [۱۴ و ۱۵]. برای بررسی شرایط تعادلی تشکیل و تجزیه هیدرات‌های گازی پژوهشگران از انواع واکنشگاه‌های تحت فشار استفاده می‌کنند. سابقه تاریخی توسعه انواع واکنش‌گاه‌های مطالعه‌های هیدرات‌های گازی توسط اسلون

1. Heriot-Watt University (HWU)

در شکل ۱ سامانه واکنشگاهی و اتاقک واپایش به همراه سیرکولاتور به کاررفته برای انجام آزمایش‌های هیدرات‌های گازی اتان و پروپان نشان داده شده است. طرحواره سامانه واکنشگاهی و سیرکولاتور به همراه اتصال‌های نصب شده پیش‌ازین ارائه شده است [۱۹].

روش انجام آزمایش‌ها

برای نشت‌یابی واکنشگاه از گاز نیتروژن استفاده شد. پس از اطمینان از عدم وجود نشتی، گاز نیتروژن تخلیه و گاز اتان یا پروپان جایگزین آن شد. سپس، چند بار واکنشگاه با گاز مورد نظر پر و خالی شد تا از خروج کامل نیتروژن اطمینان حاصل شود. پس‌از آن، ۱۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در آن ریخته شد. سپس، واکنشگاه در حمام اتیلن گلیکول قرار گرفت و همزن در ۲۰۰ دور بر دقیقه و دمای حمام در 40°C تنظیم شد. سامانه واکنشگاهی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 40°C نگه داشته شد. سپس، دمای حمام در مقداری که قرار بود در آن تشکیل هیدرات بررسی شود، تنظیم و اجازه داده شد تا حمام با بیشینه توان خود واکنشگاه را خنک کند. تغییرهای فشار و دما برحسب زمان ثبت می‌شد. حالتی که فشار با تغییر زمان ثابت ماند، در واقع حالت تعادل سه فازی آب مایع- هیدرات- گاز بود. بدون خارج کردن آب و گاز از واکنشگاه، مشابه همین آزمایش برای دماهای متفاوت انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

داده‌های آزمایشگاهی برای هیدرات گازی اتان

چون با تغییر دمای محیط، فشار محیط نیز تغییر می‌کند، از این رو، با داشتن فشار محیط، فشار مطلق در هر حالت به آسانی محاسبه می‌شود. در شکل ۲ داده‌های فشار- زمان در دماهای متفاوت برای بررسی تشکیل هیدرات اتان نشان داده شده است. فشاری که با گذشت زمان به صورت

سامانه واکنشگاهی مجهز به یک عدد کوپل برای عبور مایع خنک‌کننده یا گرم‌کننده کمکی از درون واکنشگاه است.

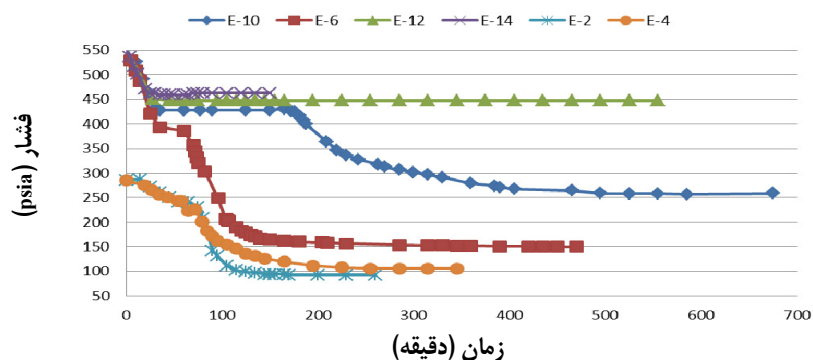
سامانه واکنشگاهی مجهز به یک فشارسنج مدل ASHCROFT بود که در گستره صفر تا ۲۰۰۰ psi فشار را نشان می‌داد. از سوی دیگر یک عدد گرم‌اجفت از نوع J برای نشان دادن رقمی دما درون واکنشگاه مورد استفاده، قرار داشت. سه عدد شیر سوزنی هم برای ورود و خروج مواد، روی واکنشگاه نصب شده بود که برای ورود و خروج گاز و مایع به درون واکنشگاه از آن‌ها استفاده می‌شد. برای ورود آب به واکنشگاه هم از یک عدد پمپ استفاده می‌شد که با یک لوله رابط به یکی دیگر از شیرهای ورودی واکنشگاه متصل گشته بود. در اتاقک واپایش که مدل 4842 بود متغیرهای سامانه شامل دما، فشار و دور همزن به صورت رقمی قابل مشاهده بود. در بخش دیگر اتاقک واپایش می‌شد در هنگام گرم کردن واکنشگاه شیب افزایش دما را در آن تعیین کرد. برای سرد کردن و گرم کردن محتوای واکنشگاه از یک دستگاه سیرکولاتور LAUDA مدل RC6 به همراه سامانه واپایش LAUDA مدل RCS استفاده شد.



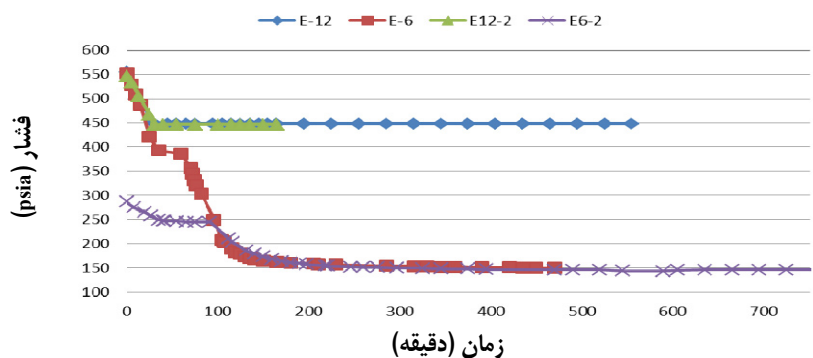
شکل ۱ واکنشگاه PARR و اتاقک واپایش مدل ۴۸۴۲ با سیرکولاتور LAUDA مدل RC6 با سامانه واپایش LAUDA مدل RCS برای انجام مطالعه‌های هیدرات‌های گازی

در فشار اولیه یکسان است. لیکن برای دمای 6°C (E-6) و (E-6-2) آزمایش‌ها در فشارهای اولیه متفاوت انجام شده است، ولی مشاهده می‌شود که فشارهای تعادلی ترمودینامیکی برای هر دو دما یکسان می‌شود.

افقی مشاهده می‌شود، در واقع فشار تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات گازی در دمای معین شده است. در شکل ۳ آزمایش‌های انجام شده در دماهای ۶ و 12°C که در هر دما دو بار تکرار شده، نشان داده شده است. آزمایش‌های تکراری برای دمای 12°C (E-12 و E-12-2)



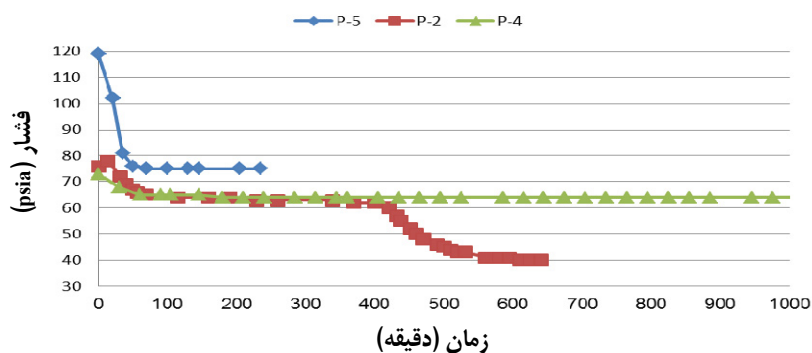
شکل ۲ تغییرهای فشار سامانه واکنشگاهی در برابر زمان در دماهای ۲، ۴، ۶، ۱۰، ۱۲ و 14°C (به ترتیب E-2، E-4، E-6، E-10، E-12، E-14) برای تعیین فشارهای تعادلی تشکیل هیدرات گازی اتان



شکل ۳ آزمایش‌های تکراری تعیین شرایط تعادلی تشکیل هیدرات گازی اتان در دماهای ۶ (E-6 و E-6-2) و 12°C (E-12 و E-12-2)

فشار تعادل ترمودینامیکی تشکیل هیدرات پروپان در دمای معین در جایی است که نمودار به صورت افقی در می‌آید.

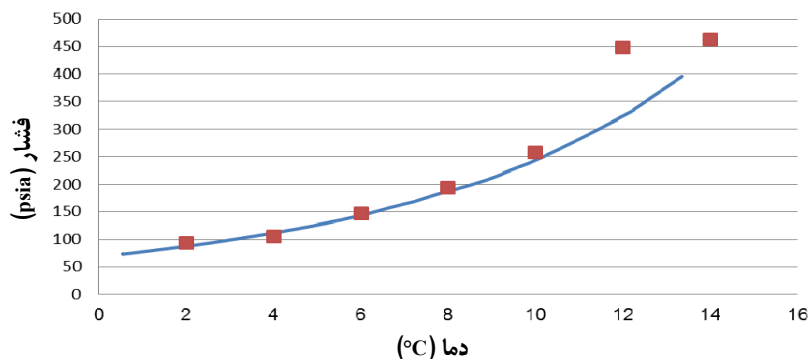
داده‌های آزمایشگاهی برای هیدرات گازی پروپان داده‌های فشار-زمان در دماهای متفاوت برای بررسی تشکیل هیدرات پروپان در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴ تغییرهای فشار - زمان در دماهای ۲ (P-2)، ۴ (P-4) و ۵ C° (P-5) برای تعیین فشارهای تعادلی تشکیل هیدرات گازی پروپان

بین یافته‌های این پژوهش و داده‌های Deaton-Frost درباره شرایط تشکیل هیدرات‌های گازی اتان و پروپان [۱۶ و ۱۷] انجام شده است. تفاوت اندک در فشارها به احتمال زیاد می‌تواند به دلیل تفاوت در ترکیب گاز پژوهش حاضر با ترکیب گاز پژوهش Deaton-Frost باشد.

مقایسه کیفی داده‌های آزمایشگاهی با داده‌های تجربی سایر پژوهشگران در این بخش داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در این پژوهش برای هیدرات‌های اتان و پروپان با داده‌های تجربی پژوهشگران مقایسه شده است. در شکل‌های ۵ و ۶ مقایسه

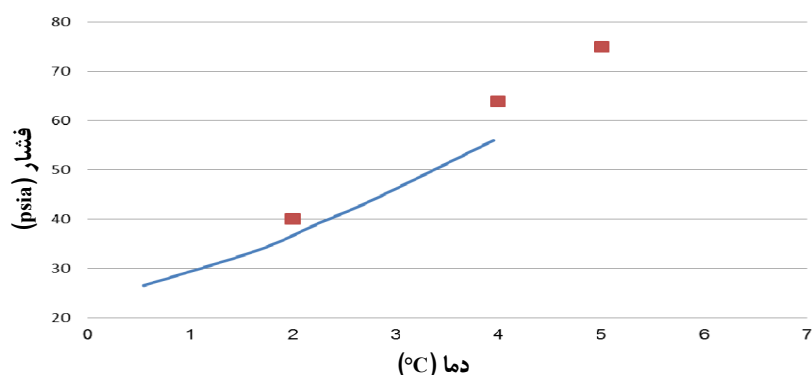


شکل ۵ مقایسه یافته‌های پژوهش حاضر (مربع‌ها) با نتیجه‌های Deaton-Frost (خط پر) در شرایط تعادل برای تشکیل هیدرات گازی اتان

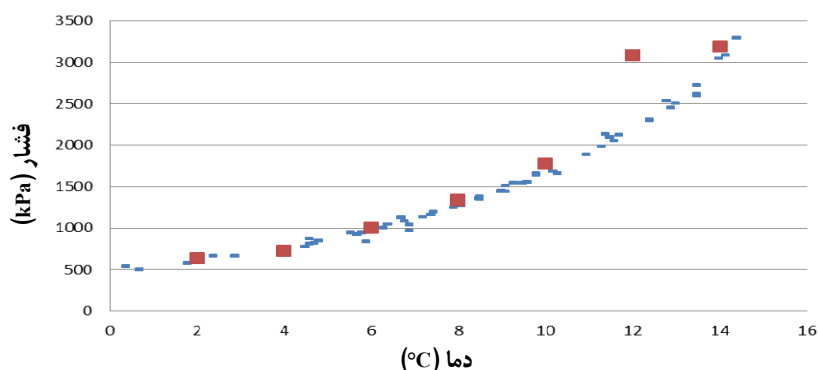
است. برپایه این شکل، بین داده‌های پژوهش حاضر و داده‌های منابع علمی دیگر مورد مقایسه، همخوانی بسیار خوبی وجود دارد.

در شکل ۷ داده‌های پژوهش حاضر و داده‌های منابع علمی دیگر^۱ [۱۶ و ۱۷] درباره شرایط تشکیل هیدرات گازی اتان مقایسه شده است. در این شکل دما و فشار به ترتیب بر حسب درجه سانتی‌گراد و کیلو پاسکال (kPa) بیان شده

1. Roberts (1940), Deaton-Frost (1946), Reamer (1962), Galloway (1970), Hand-Holder (1980), Holder-Grigoriou (1980) and Alvonitis (1988).



شکل ۶ مقایسه یافته‌های پژوهش حاضر (مربع‌ها) با نتیجه‌های Deaton-Frost (خط پر) در شرایط تعادل برای تشکیل هیدرات گازی پروپان

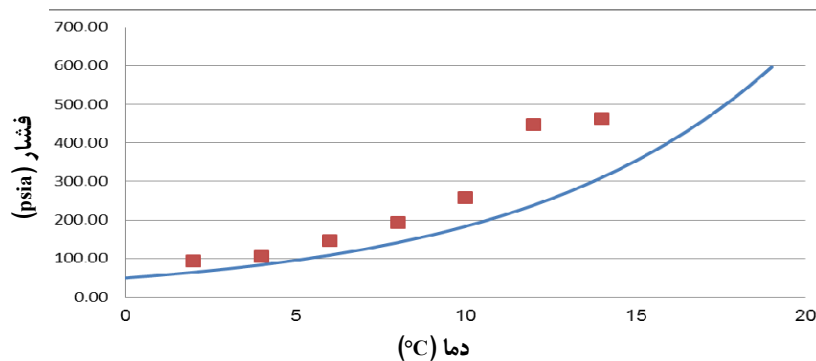


شکل ۷ مقایسه شرایط آزمایشگاهی تشکیل هیدرات گازی اتان در پژوهش حاضر (مربع‌ها) با داده‌های منابع علمی (نقاط آبی‌رنگ) [۱۶ و ۱۷]

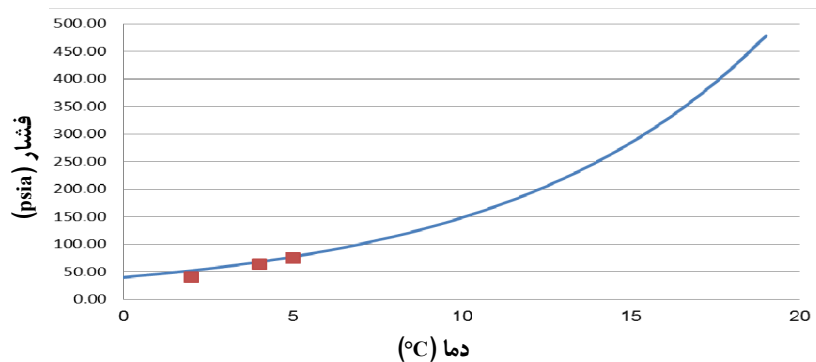
می‌شود. از این رو، برای هیدرات گازی اتان نرم‌افزار AQUALibrium نیز به کار گرفته شد. نرم‌افزار AQUALibrium در شرکت Gas Liquids Engineering توسعه یافته است [۲۱]. در این نرم‌افزار پایه کار نمودارهای تعادلی گاز-جامد کنتز^۱ است.

مقایسه کیفی داده‌های آزمایشگاهی در این پژوهش با نتیجه‌های نرم‌افزارهای HWU و AQUALibrium نرم‌افزار HWU در دانشکده مهندسی نفت دانشگاه هریوت-وات توسعه داده شده است [۲۰]. در شکل‌های ۸ و ۹ نتیجه‌های تجربی این پژوهش با نتیجه‌های نرم‌افزار یادشده مقایسه شده‌اند. می‌توان مشاهده کرد که شرایط تعادل هیدرات گازهای اتان و پروپان همخوانی خیلی خوبی با نتیجه‌های به دست آمده از این نرم‌افزار دارند. هرچند که برای تشکیل هیدرات گازی اتان در دماهای بالاتر از ۱۰ °C، انحراف پیش‌بینی این نرم‌افزار از داده‌های تجربی چشمگیر

1. Katz



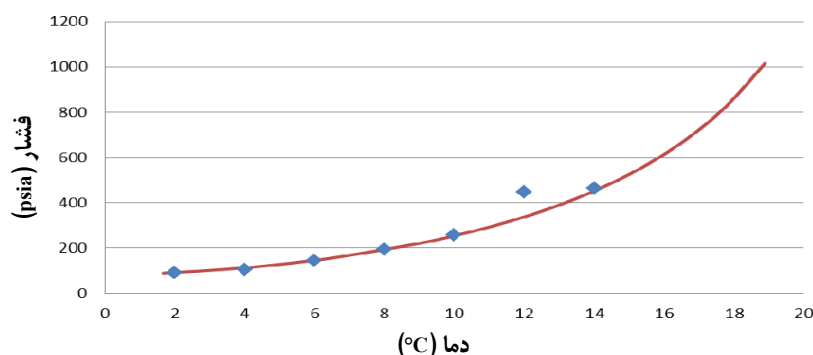
شکل ۸ مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی پژوهش حاضر برای تشکیل هیدرات گازی اتان (مربع‌ها) و نتیجه‌های به‌دست آمده از پیش‌بینی نرم‌افزار HWU (خط پر)



شکل ۹ مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی پژوهش حاضر برای تشکیل هیدرات گازی پروپان (مربع‌ها) و نتیجه‌های به‌دست آمده از پیش‌بینی نرم‌افزار HWU (خط پر)

نرم‌افزار AQUALibrium در هنگام اجرا برای گاز پروپان در گستره دمایی آزمایش‌های پژوهش حاضر، هیچ‌گونه خروجی از خود نشان نداد. به‌بیان‌دیگر، در گستره دمایی آزمایش‌های این پژوهش برای گاز پروپان، به‌کارگیری این نرم‌افزار امکان‌پذیر نبود.

در شکل ۱۰ مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمایش‌های پژوهش حاضر برای تشکیل هیدرات گازی اتان با نتیجه‌های به‌دست آمده از پیش‌بینی نرم‌افزار AQUALibrium، آورده شده است. لازم به یادآوری است که فشارها با واحد psia بیان شده‌اند. همان‌گونه که این شکل نشان می‌دهد، همخوانی خیلی خوبی بین داده‌های پژوهش حاضر و تخمین فشارهای تشکیل هیدرات با این نرم‌افزار وجود دارد.



شکل ۱۰ مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی پژوهش حاضر برای تشکیل هیدرات گازی اتان (مربع‌ها) و نتیجه‌های به‌دست آمده از پیش‌بینی نرم افزار AQUALibrium (خط پر)

به‌دست آمد. از آنجایی که این مقدار از مقدار بحرانی با در نظر گرفتن ۵٪ احتمال خطر که برابر با ۲ است، بزرگتر است، فشار هیدرات اتان برای دمای 12°C به‌عنوان داده‌ای مشکوک از محاسبه‌ها حذف شد. مقایسه درصد انحراف داده‌های فشار هیدرات اتان و پروپان نسبت به نتیجه‌های سایر پژوهشگران و نرم‌افزارها به‌ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است.

مقایسه کمی داده‌های آزمایشگاهی اتان و پروپان در این پژوهش با نتیجه‌های سایر پژوهشگران و نرم‌افزارها مشاهده شکل‌های ۵ و ۷ و ۸ و ۱۰ برای مقایسه داده‌های فشار تشکیل هیدرات اتان نشان می‌دهد که نتیجه آزمایش مربوط به دمای 12°C با سایر داده‌ها در دماهای دیگر سازگار نیست. مقدار عددی انحراف معیار استانداردشده برای فشار دمای 12°C که در واقع نسبت انحراف از بهترین نمودار برازش‌شده به انحراف معیار تخمین است، معادل $2/15$

جدول ۱ درصد انحراف داده‌های فشار هیدرات گازی اتان

| درصد انحراف | | | | فشار تجربی (psia) | دما ($^{\circ}\text{C}$) |
|-------------|-------|--------------|----------------|-------------------|----------------------------|
| نرم‌افزار | | Deaton-Frost | پژوهش‌های دیگر | | |
| AQUALibrium | HWU | | | | |
| ۸,۰۱ | ۳۰,۷۶ | ۵,۵۸ | ۱۲,۰۳ | ۹۳ | ۲ |
| -۷,۰۰ | ۲۱,۰۸ | -۵,۸۷ | -۱,۸۳ | ۱۰۶ | ۴ |
| -۰,۲۵ | ۲۷,۵۳ | ۴,۴۷ | ۵,۰۶ | ۱۵۰ | ۶ |
| -۲,۷۶ | ۲۷,۱۹ | ۳,۳۷ | ۳,۱۵ | ۱۹۴ | ۸ |
| ۰,۸۴ | ۲۸,۵۸ | ۵,۳۰ | ۳,۵۴ | ۲۵۷ | ۱۰ |
| -۰,۳۴ | ۳۳,۰۷ | ۶,۷۱ | ۶,۸۰ | ۴۶۳ | ۱۴ |
| -۳,۹۳ | ۳۰,۶۷ | ۳,۳۷ | ۳,۴۷ | ۴۴۷ | تکرار ۱۴ |
| ۳,۰۰ | ۲۵,۵۴ | ۱,۸۵ | ۲,۴۶ | ۱۴۶ | تکرار ۶ |

نتیجه‌گیری

یافتن شرایط دما- فشار تعادل ترمودینامیک هیدرات به‌طور معمول با برون‌یابی نمودار گرم‌شدن و یافتن نقطه تلاقی آن با نمودار سردشدن صورت می‌گیرد که این عملیات نیازمند زمان خیلی زیادی است. در روش ابداعی در این پژوهش شرایط تعادل ترمودینامیکی هیدرات اتان و پروپان به‌صورت مستقیم به‌دست می‌آید و نیازمند برون‌یابی نیست. در این روش نمودار گرم‌شدن و نیز برون‌یابی حذف می‌شود و زمان موردنیاز نیز خیلی کوتاهتر است. شرایط تعادلی با این روش برای تشکیل هیدرات گازی اتان در دماهای متفاوت ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۴°C برای هیدرات گازی پروپان در دماهای ۲، ۴ و ۵°C به‌دست آمد. مقایسه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این پژوهش با نتیجه‌های Deaton-Frost و نیز نتیجه‌های تجربی ارایه شده توسط سایر پژوهشگران همخوانی خیلی خوبی از خود نشان داد. همچنین، مقایسه نتیجه‌های تجربی این پژوهش با پیش‌بینی نرم افزارهای HWU و AQUAlibrium نشان می‌دهد که همخوانی خیلی خوبی بین آن‌ها وجود دارد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده، روش ارایه‌شده در این پژوهش برای مطالعه‌های هیدرات گازی به‌طور کامل قابل اعتماد است.

جدول ۲ درصد انحراف داده‌های فشار هیدرات گازی پروپان

| درصد انحراف | | فشار تجربی (psia) | دما (°C) |
|---------------|--------------|----------------------|-------------|
| نرم‌افزار HWU | Deaton-Frost | | |
| -۳۰٫۸۰ | ۷٫۸۴ | ۴۰ | ۲ |
| -۶٫۰۶ | ۱۱٫۷۲ | ۶۴ | ۴ |
| -۳٫۰۹ | ۱۰٫۹۷ | ۷۵ | ۵ |

میانگین درصد انحراف مطلق داده‌های فشار هیدرات گازی اتان برای پژوهش‌های دیگر، Deaton-Frost، نرم‌افزار HWU و AQUAlibrium به‌ترتیب برابر با ۴٫۷۹، ۴٫۵۶، ۲۸٫۰۵ و ۳٫۲۷ است. همچنین، میانگین درصد انحراف مطلق داده‌های فشار هیدرات گازی پروپان برای Deaton-Frost و نرم‌افزار HWU به‌ترتیب برابر با ۱۰٫۱۸ و ۱۳٫۳۲ است. این مقادیر (به غیر از مقدار مربوط به نرم‌افزار HWU برای فشار هیدرات گازی اتان) نشان‌دهنده همخوانی خوب داده‌های این پژوهش در مقایسه با نتیجه‌های سایر پژوهشگران و نرم‌افزارها است.

مراجع

- [1] Bereces, E.M.; Aches, B.; "Gas Hydrate", Translated by Paksy, L., Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1983.
- [2] Kianfar, E.; Hajimirzaee, S.; Faghii, S.M.; Applications, Structure, Formation, Separation Process and Thermodynamics (Chapter 8) in "Advances in Chemistry Research" Volume 62, Edited by Taylor, James C., Nova Science Publishers, 8, 233-262, 2020.
- [3] Waite, W.; Boswell, R.; Dallimore, S.; "Frozen Heat a Global Outlook on Methane Gas Hydrates", Volume 1, United Nations Environment Program, U.S., 2014.
- [4] Sloan, E.D.; "Hydrate Engineering", Edited by Bloys, J.B., Society of Petroleum Engineers Inc., Texas, 2000.
- [5] Ruppel, C.; "Gas Hydrate in Nature"; Department of the Interior; U.S. Geological Survey, Fact Sheet, 2017-3080, 2018.
- [6] Makogon, Y.F.; "Hydrates of Hydrocarbons", 2nd Ed., Penn Well Publishing Co., Oklahoma, 1997.
- [7] Demirbas Ayhan; Green Energy and Technology, Methane Gas Hydrate; Springer-Verlag London Limited 2010.

- [8] Zhang, B.; Yu, C.; IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 300, 1-6, 2019.
- [9] Bai, C.; Su, P.; Su, X.; Guo, J.; Cui, H.; Han, S.; Zhang, G.; Frontiers in Earth Science 10, 876134, 2022.
- [10] Tinivella, U.; Accaino, F.; Vedova, D.B.; Geo-Marine Letters 28(2), 97-106, 2008.
- [11] Asaoka, T.; Higashi, N.; Ono, M.; Matsuo, T.; Kumano, H.; Cho, H.; Okada M.; Transactions of the JSME, 80(820), 1-10, 2014
- [12] Sloan, E. Dendy; Natural Gas Hydrates; SPE 23562, 1991.
- [13] Dalmazzone, C.; Herzhaft, B.; Rousseau, L.; Le Parlouer, P.; SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE-84315-MS, 2003.
- [14] Kayode, I.; Deering, C.E.; Marriott, R.A.; Energies 13, 6295-6304, 2020.
- [15] Podenko, L.S.; Nesterov, A.N.; Drachuk, A.O.; Molokitina, N.S.; Reshetnikov, A.M.; Russian Journal of Applied Chemistry 86(10), 1509-1514, 2013.
- [16] Sloan, E. Dendy; "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- [17] Sloan, E. Dendy; Carolyn, A. Koh, "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 3rd Ed., CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [18] Tohidi, B.; Burgass, R.W.; Danesh, A.; Østergaard K.K.; Todd A.C.; Improving the Accuracy of Gas Hydrate Dissociation Point Measurements, in "Gas Hydrates: Challenges for the Future"; Annals of the New York Academy of Sciences, New York, 2000.
- [19] Irandoukht, A.; Brijanian, H.; Dehghani-Mobarakeh, M.; Journal of Applied Research in Chemistry 8(2), 27-35, 1393.
- [20] Østergaard, K.K.; Tohidi, B., Danesh, A.; Todd, A.C.; Burgass, R.W.; SPE Production & Facilities 15(4), 228-233, 2000.
- [21] Carroll, John J.; "Natural Gas Hydrates A Guide for Engineers", 2nd Ed., Gulf Professional Publishing, Texas, 2002.

بررسی حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) از محلول‌های آبی در حضور نانورس اصلاح‌شده در سامانه شویس پیوسته با به‌کارگیری روش سطح‌پاسخ (RSM)

آرمین گرونیان^۱، علی نیازی^{۲*} و الهه کنوز^۳

۱. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد اراک، دانشگاه آزاد اسلامی، اراک، ایران.
۲. استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۳. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۰ بازنگری: آذر ۱۴۰۰ پذیرش: آذر ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.698061



20.1001.1.17359937.1401.16.3.9.5

چکیده

در پژوهش حاضر، حذف رنگ بازی نارنجی ۲ (BO2) و نیکل (II) از محلول‌های آبی با نانورس مونتوریلونیت (MMT) اصلاح‌شده مطالعه شد. برای تعیین ویژگی‌های جاذب، روش‌های FESEM و EDS-Mapping به‌کاربرده شد. فرایند حذف آلاینده‌ها از راه طراحی و ساخت ستون شویس پیوسته بررسی شد و اثر متغیرهای مؤثر بر فرایند شامل غلظت رنگ و نیکل (II)، pH، طول ستون و تعداد دفعه‌های شویس ارزیابی شد. روش طراحی آزمایش سطح‌پاسخ (RSM) با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) برای بررسی اثر عامل‌های آزمایشگاهی بر فرایند حذف هم‌زمان BO2 و نیکل (II) در سامانه پیوسته به‌کاربرده شد و برهم‌کنش متغیرها با نمودارهای سطح‌پاسخ مطالعه شد. با توجه به نتیجه‌های RSM و بهینه‌سازی حذف هم‌زمان حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) با به‌کارگیری تابع مطلوب‌بودن، مقادیر بهینه برای پنج متغیر غلظت رنگ، غلظت فلز، pH، طول ستون و تعداد چرخه‌های شویس به‌ترتیب برابر با 12.07 mg l^{-1} ، 12.97 mg l^{-1} ، 8.18 ، 12.97 cm و ۲ بار شویس به‌دست آمده است. نتیجه‌های حذف رنگزای BO2 و نیکل (II) در سامانه شویس پیوسته با نانورس مونتوریلونیت اصلاح‌شده نشان داد که این روش می‌تواند برای جذب آلاینده‌ها از محلول‌های آبی کارآمد باشد.

واژه‌های کلیدی: نانورس مونتوریلونیت، بازی نارنجی ۲، نیکل (II)، روش سطح‌پاسخ، سامانه شویس پیوسته

سازگار با محیط‌زیست به دلیل ویژگی‌هایی همچون ظرفیت جذب بالا، پایداری مکانیکی و شیمیایی بالا، ساختار خاص بلوری و سطح ویژه بالا و همچنین، قیمت پایین، به‌طورگسترده برای حذف فلزهای سنگین و آلاینده‌های آلی استفاده می‌شوند و به دلیل فراوانی، از گزینه‌های مطلوب برای استفاده به‌عنوان جاذب صنعتی و یا پایه هستند [۱۴] تا [۱۶]. از میان انواع متفاوت رس، نانورس مونت‌موریلونیت^۴ (MMT) به دلیل ساختار لایه‌ای، مساحت سطح ویژه بالا، ظرفیت تبادل کاتیون بالا و حضور فراوان در بیشتر خاک‌ها کاربرد بیشتری پیدا کرده است. این جاذب‌های رسی می‌توانند با موفقیت در مقیاس صنعتی برای پاکسازی پساب فرایندهای رنگ‌دار به‌کار روند، چون مولکول‌های رنگزا و فلزهای سنگین تمایل زیادی برای جذب بر سطوح این جاذب‌ها نشان می‌دهند [۱۴ و ۱۷ تا ۱۹]. نتیجه‌های مطالعه‌های گوناگون در حذف رنگ و فلزهای سنگین نشان داد که MMT حتی از ظرفیت جذب بالاتری نسبت به سایر جاذب‌ها برخوردار است. همچنین، فرایند اصلاح سطح و فعال‌سازی آن آسان‌تر و در مقابل بسیاری از جاذب‌ها مانند کربن فعال بسیار کم‌هزینه‌تر است [۱۷ و ۱۹ تا ۲۲]. روش طراحی آزمایش سطح‌پاسخ^۵ (RSM) از جمله روش‌های بهینه‌سازی است که شامل مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی و آماری برای مدل‌سازی یک فرایند است که در آن بین پاسخ و متغیرهایی که خروجی فرایند را تحت تأثیر قرار می‌دهند، ارتباط برقرار می‌شود [۲۳ و ۲۴]. از طرح‌های روش RSM می‌توان به طرح مرکب مرکزی^۶ (CCD) اشاره کرد [۲۵ و ۲۶]. به کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش می‌یابد و کلیه ضرایب مدل و ابازش^۷ و اثر عامل‌ها قابل برآورد هستند. RSM با طرح مرکب مرکزی در مطالعه‌های بسیاری برای ارزیابی و بهینه‌سازی

صنعت نساجی از جمله صنایع فعال در دنیا است که به‌عنوان یک بخش پرمصرف آب؛ در گروه آلوده‌ترین پساب‌های صنعتی گروه‌بندی می‌شود. پساب نساجی حاوی مواد شیمیایی گوناگون مانند رنگ‌ها، فلزهای سنگین، سطح‌فعال‌ها، کلریدها و سولفات هستند که تأثیر منفی بر کیفیت آب می‌گذارند. سالانه بیش از ۱۰۰۰۰۰ تن رنگ تجاری با تولید بالغ بر 7×10^5 تن به بازار عرضه می‌شود که کاربرد وسیعی در صنایع متفاوت به‌خود اختصاص می‌دهند [۱ و ۲]. رنگزاهای گوناگون که به‌صورت پساب وارد محیط‌زیست می‌شوند به دلیل پایداری گرمایی و نوری بالا، برای دوره‌های زمانی به‌نسبت طولانی در محیط باقی مانده و سبب ایجاد مشکل‌های زیست‌محیطی می‌شوند. فلزهای سنگین موجود در این پساب‌ها مانند Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb و Zn نیز جزء آلاینده‌های پایدار و غیرقابل‌تجزیه زیستی هستند که در مقادیر بالاتر از حد مجاز می‌توانند سمی و خطرناک باشند. بنابراین، واپایش این پساب‌ها و کاهش میزان آلاینده‌ها همواره موردتوجه است [۳ تا ۵]. رنگزای بازی نارنجی^۲ (BO_2) که با نام کریسودین^۳ نیز شناخته می‌شود؛ یک رنگ بازی است که دارای یک گروه آزو ($-N=N-$) در ساختار خود است و با توجه به کاربرد آن به‌ویژه در صنایع نساجی، سبب بروز آلودگی و ایجاد سمیت می‌شود [۶ و ۷]. روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی متفاوتی از جمله تصفیه زیستی، اسمز معکوس، رسوب‌دهی، صافش^۳، فرایندهای غشایی، تبادل یون، فرایندهای الکتروشیمیایی و فرایند جذب برای حذف آلاینده‌های رنگی و فلزهای سنگین از پساب وجود دارند [۸ تا ۱۲] که در این میان فرایند جذب به‌عنوان روشی کارآمد و اقتصادی شناخته می‌شود [۱۳ و ۱۴]. جاذب‌های رسی به‌عنوان مواد طبیعی

1. Basic Orange 2

2. Chrysoidine

3. Filtration

4. Montmorillonite (MMT) nanocla

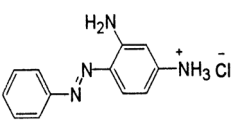
5. Response surface method (RSM)

6. Central Composite Design (CCD)

7. Regression

برای همه محلول‌ها، از آب مقطر به‌عنوان حلال استفاده شده است.

جدول ۱ ویژگی‌های رنگزای بازی نارنجی ۲

| ساختار شیمیایی | فرمول شیمیایی | λ_{max} (nm) | وزن مولکولی (g mol ⁻¹) |
|---|--|----------------------|------------------------------------|
|  | C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄ | ۴۵۳ | ۲۴۸٫۷۱ |

دستگاه‌ها

دستگاه گریزانه مدل Hettich, Universal 320 برای جداسازی و ته‌نشینی ذره‌های معلق در محلول، آن مدل XY-1400S برای خشک‌کردن جاذب، ترازوی رقمی مدل AEA با دقت ± 0.0001 g برای اندازه‌گیری وزن نمونه رنگ و pH متر مدل Metrohm 713، برای اندازه‌گیری pH محلول به‌کارگرفته شدند. برای بررسی نمونه‌های رنگزا، دستگاه طیف‌نورسنج (UV-Visible) مدل Lambda 25, Perkin Elmer و برای بررسی نمونه‌های حاوی Ni(II)، دستگاه طیف‌نورسنج جذب اتمی مدل PG 990 به‌کارگرفته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل TESCAN, MIRA3، ساخت چک‌مجهز به دستگاه SAMx ساخت کشور فرانسه برای تجزیه عنصری با روش EDX-Mapping برای شناسایی و بررسی فرایند جذب آلاینده‌ها بر نمونه‌های نانورس اصلاح‌شده به‌کارگرفته شدند.

اصلاح سطح نانورس مونت‌موریلونیت

اصلاح سطح MMT با هدف افزایش کارایی آن به‌عنوان جاذب برای حذف رنگزای آزوی بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) انجام شد. برای اصلاح سطح قلیایی نانورس

فرایند حذف رنگ و فلزهای سنگین از پساب به‌کار گرفته شده است [۲۵].

در این پژوهش، حذف همزمان رنگزای آزوی بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) به‌عنوان آلاینده، با استفاده از جاذب نانومونت‌موریلونیت اصلاح‌شده و به‌کارگیری یک سامانه شویش پیوسته مطالعه شد. ساختار و عملکرد جاذب با روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM^۱) و تجزیه عنصری با روش نقشه‌نگاری-- طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS-Mapping^۲) بررسی شد. برای بهینه‌سازی فرایند حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) در سامانه شویش پیوسته از روش RSM و طرح CCD استفاده شد و کارایی جذب و حذف آلاینده‌ها در ستون شویش ارزیابی شد.

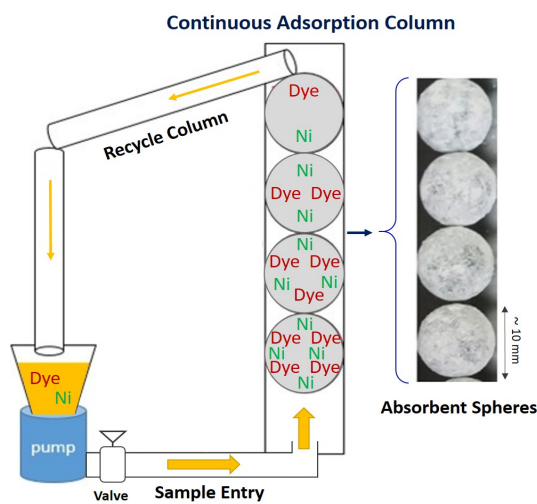
بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده

جاذب نانورس مونت‌موریلونیت از شرکت تمداکالا تهیه شد. رنگزای بازی نارنجی ۲ (BO2) با خلوص بالای آزمایشگاهی از شرکت الوان ثابت تهیه شد که ویژگی‌های آن در جدول ۱ نشان داده شده است. از نمک نیکل (II) نیترات (Ni(NO₃)₂·10H₂O)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و هیدروکلریک اسید (HCl) برای تنظیم pH محلول‌ها، همچنین، از سدیم هیدروکسید (NaOH) در فرایند اصلاح سطح نانورس مونت‌موریلونیت استفاده شد که همگی ساخت شرکت مرک آلمان بودند. برای تهیه محلول‌های مورد نظر با غلظت‌های متفاوت از آلاینده‌ها، در ابتدا محلول‌های ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) تهیه شد. سپس، از محلول مادر برای تهیه سایر غلظت‌های موردنظر پساب مصنوعی استفاده شد. شایان ذکر است که

1. Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

2. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)-mapping



شکل ۲ طرحواره ستون فرایند شویش پیوسته

روش کار در سامانه شویش پیوسته

برای شویش پیوسته نمونه حاوی آنالیت رنگ و یون نیکل (II)، فرایند پیوسته‌ای طراحی شد به گونه‌ای که نمونه حاوی آنالیت‌های رنگ و یون فلز با پمپ مستقر در زیر ظرف نمونه از پایین به درون ستون استخراج وارد و پس از برخورد با گوی‌های پوشش‌انداود جذب از بالای ستون خارج و دوباره وارد ظرف نمونه می‌شدند (شکل ۲). این چرخه به‌طور پیوسته دو بار تکرار شد. در طی برخورد نمونه و گوی‌های جذب-انداود، آنالیت‌های رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) موجود در نمونه، جذب جذب می‌شدند. برای بررسی بازده حذف آنالیت‌های موردنظر، نمونه پس از هر شویش با طیف-سنجی UV-Vis برای تعیین گونه آنالیت رنگزا در طول موج بیشینه و همچنین، طیف‌سنجی جذب اتمی برای تعیین مقدار آنالیت نیکل به‌کار گرفته شدند. درصد حذف آنالیت‌ها با معادله ۱ تعیین شدند.

$$\text{درصد حذف (رنگ یا فلز)} = (C_0 - C_t / C_0) \times 100 \quad (1)$$

مونت‌موریلونیت، مقدار ۲۵ گرم از نانورس به ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید افزوده و به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ °C بازروانی شد. سپس، این محلول دوغابی به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خنک شد و سپس عمل صافش برای جداسازی نانوجاذب از محلول انجام شد. نانورس فراوری شده سه بار با آب یون‌زدوده شسته و در مدت ۴ ساعت در داخل آون با دمای ۱۲۰ °C خشک شد. فراورده نهایی به‌عنوان نانورس اصلاح‌شده در مرحله بعد برای به‌کارگیری در ستون شویش برای حذف رنگزای آزوی بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) به‌کار گرفته شد.

طراحی ستون شویش پیوسته

ستون استخراج شیشه‌ای که فرایند بر جذب (حذف) آنالیت‌های رنگ و فلز در آن صورت می‌گیرد به‌صورت عمودی طراحی و توسط کارگاه شیشه‌گری ساخته شد. برای تهیه بستر جذب، از گوی‌های شیشه‌ای کوچک (کره‌های شیشه‌ای) به قطر ۱۰ میلی‌متر استفاده شد و سطح آن‌ها با جذب نانومونت‌موریلونیت اصلاح‌شده پوشش داده شد، به گونه‌ای که همه بستر کروی گوی‌ها با جذب مربوط پوشیده شد. سپس گوی‌های جذب‌انداود داخل ستون قرار گرفتند. بدین ترتیب ستون شویش با طول ۱۵ سانتی‌متر با کارکرد پیوسته آماده‌سازی شد. در شکل ۱ گوی‌های جذب‌انداود نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نمونه‌های حاوی آلایندوها با پمپ به درون ستون حاوی گوی‌های جذب‌انداود وارد و فرایند شویش به‌صورت پیوسته صورت می‌پذیرفت.



شکل ۱ گوی‌های جذب‌انداودشده در پژوهش حاضر

طرح مرکب مرکزی نشان داده شده است. همچنین، بررسی - های متفاوت برپایه روش CCD از قبیل تحلیل وردایی (ANOVA)، مدل سازی و ترسیم نمودارهای سطح پاسخ در نرم افزار Design Expert ارزیابی شد.

جدول ۲ تعریف عاملها و سطوح آنها برای طراحی آزمایش به روش CCD

| سطح متغیر کدگذاری شده | | | نماد | متغیر |
|-----------------------|------|-------|-------|---------------------------------------|
| -۱ | ۰ | +۱ | | |
| ۷,۰۲ | ۹,۹۹ | ۱۲,۹۷ | X_1 | غلظت رنگزا (mg l^{-1}) |
| ۷,۰۲ | ۹,۹۹ | ۱۲,۹۷ | X_2 | غلظت نیکل (II) (mg l^{-1}) |
| ۵,۸۱ | ۶,۹۹ | ۸,۱۸ | X_3 | pH |
| ۷,۰۲ | ۹,۹۹ | ۱۲,۹۷ | X_4 | طول ستون شویش (cm) |
| - | - | - | X_5 | تعداد چرخه های انجام فرایند شویش |

نتیجه ها و بحث

اثر اصلاح سطح جاذب

برای افزایش کارایی جاذب در حذف آلاینده ها و افزایش برهم کنش های مؤثر میان جاذب و آنالیت ها، از یک روش آسان و بدون نیاز به مواد و روش های پیچیده برای اصلاح سطح قلیایی نانوجاذب مونتوریلونیت به عنوان یک جاذب معدنی برای حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) استفاده شد. با اصلاح سطح در محیط بازی، یون های هیدروکسیل (OH^-) بر سطوح فعال جاذب قرار می گیرند. با افزایش بار منفی سطح از راه جاذبه الکترواستاتیک، جذب رنگزای کاتیونی بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) افزایش می یابد.

بررسی و شناسایی ویژگی های جاذب و فرایند جذب آلاینده ها بر آن

برای ریخت شناسی سطح جاذب پس از جذب آلاینده ها، تصویرهای FESEM از نانورس اصلاح شده پیش و پس از حذف آلاینده ها تهیه شد. تصویر FESEM برای نانورس اصلاح شده نشان می دهد که جاذب تخلخلی ناهمگن

که در آن، C_0 غلظت آنالیت (رنگ یا نیکل (II)) در نمونه اولیه و C_t غلظت آنالیت (رنگ یا نیکل (II)) در نمونه پس از هر شویش است.

طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ

برای کاهش تعداد آزمایش ها و بالا بردن بازده حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) روش طراحی آزمایش به شیوه سطح پاسخ (RSM) و نرم افزار Design Expert 10 به کار گرفته شدند. در این طراحی آزمایش با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD)، ۴۲ آزمایش طراحی شد (جدول ۳). تعداد آزمایش ها از معادله ۲ به دست آمد.

$$N = 2^k + 2k + C_p \quad (2)$$

که در آن، N تعداد آزمایش ها، k تعداد عاملها و C_p تعداد تکرار در نقطه مرکزی است.

عامل های مورد نظر در این طراحی شامل غلظت رنگزا (X_1) برحسب میلی گرم بر لیتر، غلظت فلز (X_2) برحسب میلی گرم بر لیتر، pH (X_3)، طول ستون شویش (X_4) برحسب سانتی متر و تعداد چرخه های انجام فرایند شویش (X_5) بودند که به عنوان عامل های اصلی (متغیرهای مستقل) در طراحی آزمایش ها ارزیابی شدند. لازم به ذکر است که چهار متغیر اول شامل عامل های کمی و تعداد چرخه های شویش به عنوان متغیر کیفی در نرم افزار معرفی شدند. هر یک از متغیرهای پاسخ برای درصد حذف رنگ (Y_1) و درصد حذف نیکل (Y_2) در قالب مدل وایزش چند جمله ای به صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه شدند.

متغیرها به صورت کدهای ± 1 و صفر مطابق طراحی مرکب مرکزی نمادگذاری شدند. جدول ۲ سطوح واقعی و کد شده متغیرها یا عامل های مورد نظر برای طراحی آزمایش حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) را نشان می دهد. در جدول ۳ آزمایش های طراحی شده برپایه روش

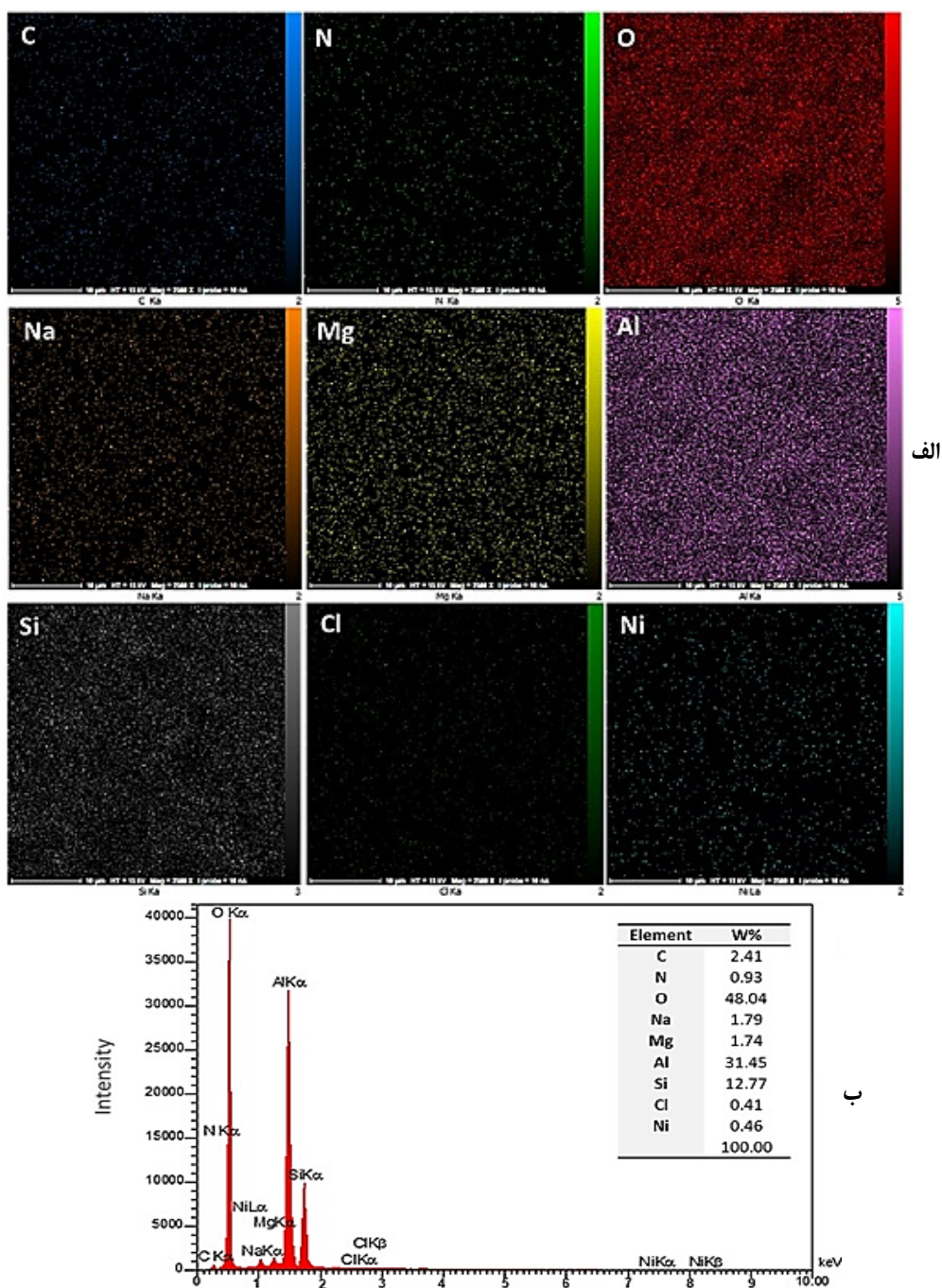
عناصر کربن (C)، نیتروژن (N) و کلر (Cl) پس از فرایند جذب رنگزای بازی نارنجی ۲ بر نانورس اصلاح شده به خوبی جذب رنگزا بر سطح جاذب را تأیید می‌کند. همچنین، جذب یون‌های نیکل (II) بر سطح جاذب نانورس اصلاح شده نیز با نمایان شدن عنصر Ni در طیف EDS و نقشه‌نگار عنصری نمونه تأیید شده است.

بهینه‌سازی فرایند حذف هم‌زمان در ستون شویش و اجرای طرح مرکب مرکزی

در این مطالعه از یکی از متداول‌ترین روش‌های طراحی آزمایش سطح پاسخ مبتنی بر طرح مرکب مرکزی (CCD) برای بهینه‌سازی فرایند حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) استفاده شد. پنج عامل مورد بررسی در فرایند حذف هم‌زمان آنالیت‌های مورد نظر شامل غلظت رنگ (۱۵-۵ میلی‌گرم بر لیتر)، غلظت فلز (۵ تا ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۵ تا ۹)، طول ستون شویش (۵ تا ۱۵ سانتی‌متر) و تعداد چرخه‌های انجام فرایند شویش (۱ و ۲) هستند که برای طراحی انتخاب شدند. ۴۲ آزمایش برپایه طراحی مذکور در جدول ۳ انجام شد و نتیجه‌ها برحسب بازده حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) ارائه شده است.

و سطح ناهمواری دارد [۲۷] و بیانگر این است که جاذب می‌تواند با فرایند انتشار، مولکول‌های رنگزا را جذب کند. همچنین، در تصاویر FESEM جاذب نانومونتموریلونیت اصلاح شده پس از جذب رنگزا و فلز نیکل (II)، عدم یکنواختی سطح جاذب پس از جذب مشاهده می‌شود و نشان می‌دهد که ماهیت متخلخل نانورس اصلاح شده؛ پتانسیل جذب برای هر دو آنالیت رنگ و فلز را افزایش داده است [۲۷].

با روش EDS، ترکیب عنصری جاذب نانورس مونتموریلونیت اصلاح شده پس از انجام فرایند جذب رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II)، ارزیابی و مشخص شد [۲۸ و ۲۹]. طیف EDS نمونه به همراه نقشه‌نگاری عنصری از نمونه که چگونگی پراکندگی عناصر در بزرگنمایی بالا را نشان می‌دهد، در شکل ۳ ارائه شده است. در این شکل، جذب هم‌زمان مخلوط رنگ و نیکل (II) بر نانورس اصلاح شده به خوبی قابل مشاهده است. با توجه به طیف EDS و جدول حاوی درصد هر یک از عناصر که پیوسته شکل است؛ می‌توان دریافت که افزون بر عناصر اصلی تشکیل دهنده نانورس مونتموریلونیت شامل سیلیکون (Si)، اکسیژن (O) و آلومینیم (Al)، پیک‌های پدیدار شده برای



شکل ۳ نقشه‌نگار عنصری (الف) و طیف EDS نانورس اصلاح‌شده پس از جذب همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II)

جدول ۳ متغیرهای ورودی و پاسخهای مربوط بر پایه طراحی CCD

| درصد حذف | غلظت نیکل (II) | | تعداد چرخه‌های شویش (X ₅) | طول ستون شویش (cm) (X ₄) | pH (X ₃) | غلظت رنگ BO2 (mg l ⁻¹) (X ₁) | غلظت نیکل (II) (mg l ⁻¹) (X ₂) | آزمایش |
|----------|----------------|-----------|--|--|-------------------------|--|--|--------|
| | رنگ BO2 | نیکل (II) | | | | | | |
| ۶۳ | ۸۵ | ۱ | ۱۰ | ۹ | ۱۰ | ۱۰ | ۱ | |
| ۴۳ | ۵۵ | ۱ | ۷ | ۶ | ۱۳ | ۱۳ | ۲ | |
| ۹۰ | ۷۵ | ۱ | ۱۰ | ۷ | ۵ | ۱۰ | ۳ | |
| ۸۰ | ۹۳ | ۲ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۴ | |
| ۷۳ | ۷۹ | ۲ | ۷ | ۶ | ۱۳ | ۱۳ | ۵ | |
| ۸۲ | ۹۰ | ۲ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۶ | |
| ۵۸ | ۶۶ | ۱ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۷ | |
| ۷۰ | ۹۰ | ۱ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۵ | ۸ | |
| ۴۸ | ۵۶ | ۱ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۹ | |
| ۹۵ | ۹۸ | ۲ | ۷ | ۸ | ۷ | ۷ | ۱۰ | |
| ۷۵ | ۹۱ | ۱ | ۱۳ | ۸ | ۱۳ | ۷ | ۱۱ | |
| ۶۶ | ۶۹ | ۲ | ۱۰ | ۵ | ۱۰ | ۱۰ | ۱۲ | |
| ۴۱ | ۶۱ | ۱ | ۱۰ | ۷ | ۱۵ | ۱۰ | ۱۳ | |
| ۴۸ | ۵۶ | ۱ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۱۴ | |
| ۸۵ | ۷۰ | ۱ | ۱۳ | ۶ | ۷ | ۱۳ | ۱۵ | |
| ۷۰ | ۸۴ | ۱ | ۱۳ | ۶ | ۱۳ | ۷ | ۱۶ | |
| ۸۰ | ۸۹ | ۱ | ۷ | ۶ | ۷ | ۷ | ۱۷ | |
| ۱۰۰ | ۱۰۰ | ۲ | ۱۳ | ۶ | ۷ | ۱۳ | ۱۸ | |
| ۵۷ | ۶۹ | ۲ | ۱۰ | ۷ | ۱۵ | ۱۰ | ۱۹ | |
| ۸۲ | ۹۰ | ۲ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۲۰ | |
| ۹۱ | ۱۰۰ | ۲ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۵ | ۲۱ | |
| ۱۰۰ | ۱۰۰ | ۲ | ۱۵ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۲۲ | |
| ۶۰ | ۷۱ | ۱ | ۱۰ | ۵ | ۱۰ | ۱۰ | ۲۳ | |
| ۹۲ | ۱۰۰ | ۱ | ۷ | ۸ | ۷ | ۷ | ۲۴ | |
| ۶۳ | ۷۸ | ۲ | ۷ | ۸ | ۱۳ | ۱۳ | ۲۵ | |
| ۵۷ | ۸۸ | ۲ | ۱۳ | ۶ | ۱۳ | ۷ | ۲۶ | |
| ۷۵ | ۹۰ | ۲ | ۱۳ | ۸ | ۱۳ | ۷ | ۲۷ | |
| ۹۷ | ۸۶ | ۱ | ۱۳ | ۸ | ۷ | ۱۳ | ۲۸ | |
| ۸۲ | ۹۰ | ۲ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۲۹ | |
| ۷۹ | ۸۵ | ۱ | ۱۵ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۳۰ | |
| ۹۰ | ۹۵ | ۲ | ۷ | ۶ | ۷ | ۷ | ۳۱ | |
| ۴۵ | ۶۲ | ۱ | ۵ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۳۲ | |

ادامه جدول ۳ متغیرهای ورودی و پاسخهای مربوط برپایه طراحی CCD

| درصد حذف | غلظت نیکل (II) | | تعداد چرخه‌های شویش (X ₅) | طول ستون شویش (cm) (X ₄) | pH (X ₃) | غلظت رنگ BO2 (mg l ⁻¹) (X ₁) | غلظت نیکل (II) (mg l ⁻¹) (X ₂) | آزمایش |
|----------|----------------|-----------|--|--|-------------------------|--|--|--------|
| | رنگ BO2 | نیکل (II) | | | | | | |
| ۵۱ | ۶۴ | ۲ | ۵ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۳۳ | |
| ۱۰۰ | ۸۷ | ۲ | ۱۰ | ۷ | ۵ | ۱۰ | ۳۴ | |
| ۴۱ | ۵۰ | ۱ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۵ | ۳۵ | |
| ۶۸ | ۹۰ | ۲ | ۱۰ | ۹ | ۱۰ | ۱۰ | ۳۶ | |
| ۸۴ | ۷۹ | ۲ | ۱۳ | ۸ | ۷ | ۱۳ | ۳۷ | |
| ۵۸ | ۶۶ | ۱ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۳۸ | |
| ۴۰ | ۵۲ | ۱ | ۷ | ۸ | ۱۳ | ۱۳ | ۳۹ | |
| ۸۰ | ۹۳ | ۲ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۴۰ | |
| ۸۰ | ۷۶ | ۲ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۵ | ۴۱ | |
| ۵۴ | ۶۲ | ۱ | ۱۰ | ۷ | ۱۰ | ۱۰ | ۴۲ | |

ارایه مدل مناسب و اعتبارسنجی آن

در معادله ۳، Y₁ پاسخ درصد حذف رنگزای بازی نارنجی ۲، ۷۱/۲۶+ مقدار عددی ثابت معادله، X₁ مربوط به متغیر غلظت رنگزای بازی نارنجی ۲ و ۱۳/۹۰- مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₂ مربوط به متغیر غلظت نیکل (II) و ۴/۲۳- مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₃ مربوط به متغیر pH و ۱/۲۳+ مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₄ مربوط به متغیر طول ستون شویش و ۷/۵۱+ مقدار عددی ضریب ثابت آن و X₅ مربوط به متغیر تعداد سیکل‌های شویش و ۷/۶۰+ مقدار عددی ضریب ثابت آن است.

در معادله ۴، Y₂ پاسخ درصد حذف فلز نیکل (II)، ۷۹/۲۹+ مقدار عددی ثابت معادله، X₁ مربوط به متغیر غلظت رنگزای بازی نارنجی ۲ و ۵/۶۰- مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₂ مربوط به متغیر غلظت نیکل (II) و ۸/۸۷- مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₃ مربوط به متغیر pH و ۳/۱۲+ مقدار عددی ضریب ثابت آن، X₄ مربوط به متغیر طول ستون شویش و ۵/۱۳+ مقدار عددی ضریب ثابت آن و X₅ مربوط به متغیر تعداد سیکل‌های شویش و ۷/۲۹+ مقدار عددی ضریب ثابت آن است.

در روش CCD می‌توان با داده‌های به دست آمده از آزمایش‌های طراحی شده، مدل‌سازی ریاضی را انجام داد. در این روش یک معادله چندجمله‌ای ارتباط بین پاسخ و متغیرها را برقرار می‌کند. بنابراین، با توجه به نتیجه‌ها و پیشنهاد نرم‌افزار، با انجام تحلیل وایزشی، داده‌های حذف همزمان با معادله‌های چندجمله‌ای مقایسه شد و معادله‌های ۳ و ۴ به دست آمد که مدل‌های چندجمله‌ای برای پیش‌بینی بازده حذف به دست آمده برای هر یک از آنالیت‌ها در فرایند حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) در سامانه شویش پیوسته را ارایه می‌دهند.

$$Y_1 = + 71.26 - 13.90 X_1 - 4.23 X_2 + 1.23 X_3 + 7.51 X_4 + 7.60 X_5 \quad (3)$$

$(R^2 = 0.73)$

$$Y_2 = + 79.29 - 5.60 X_1 - 8.87 X_2 + 3.12 X_3 + 5.13 X_4 + 7.29 X_5 \quad (4)$$

$(R^2 = 0.66)$

تحلیل وردایی (ANOVA)

میانگین مربع‌های مربوط به مدل و خطا) دارای بالاترین تأثیر بوده و در سطح اطمینان ۹۵ درصد، معنی‌دار است، متغیر pH با مقدار F پایین، تأثیر کمتری را از خود نشان می‌دهد و ضعف بر برآزش مدل پیشنهادی در سطح اطمینان ۹۵٪ بی‌معنی است. متغیر طول ستون با توجه به مقدار F برای آن تأثیری بیشتری نسبت به متغیرهای غلظت نیکل و pH دارد. متغیر تعداد شویش با توجه به مقدار F برابر با ۲۴/۰۴ و مقدار P در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار است.

برای ارزیابی اعتبار مدل‌ها تحلیل وردایی انجام شد. نتیجه‌های تحلیل وردایی برای پاسخ درصد حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni (II) به ترتیب در جدول‌های ۴ و ۵ ارائه شده است. معنی‌داری هر عامل با مقدارهای F و P تعیین شده است. مقدارهای P کوچکتر و F بزرگتر بیانگر معنی‌داری بیشتر هستند. برپایه جدول ۴ و نتیجه‌های تحلیل وردایی، حذف رنگزای در سطح اطمینان ۹۵ درصد ($P < 0.05$) معنی‌دار است. متغیر غلظت رنگ با بالاترین مقدار F (نسبت

جدول ۴ نتیجه‌های تحلیل وردایی در مدل پیش‌بینی‌کننده بازده حذف رنگزای بازی نارنجی ۲

| منبع | مقدار F | P-احتمال | مجموع مربعات | درجه آزادی |
|---------------------|---------|------------|--------------|------------|
| مدل | ۱۹,۵۲ | > 0.0001 | ۹۸۴۱,۱۲ | ۵ |
| غلظت رنگ | ۵۲,۹۳ | > 0.0001 | ۵۳۳۵,۵۸ | ۱ |
| غلظت نیکل (II) | ۴,۹۰ | ۰,۰۳۳۴ | ۴۹۳,۴۸ | ۱ |
| pH | ۰,۳۴ | ۰,۵۶۴۸ | ۳۴,۰۳ | ۱ |
| طول ستون شویش | ۱۵,۴۳ | ۰,۰۰۰۴ | ۱۵۵۵,۱۵ | ۱ |
| تعداد چرخه‌های شویش | ۲۴,۰۴ | > 0.0001 | ۲۴۲۲,۸۸ | ۱ |
| باقی‌مانده خطا* | - | - | ۶۰۵۱,۸۸ | ۳۷ |
| نبود برآزش** | ۰,۶۹ | ۰,۷۴۴۵ | ۱۵۰۷,۷۸ | ۱۲ |

* Residual error

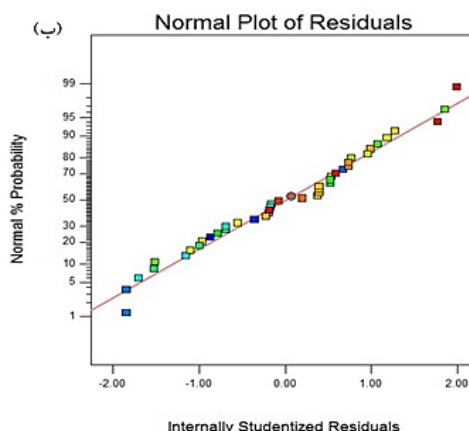
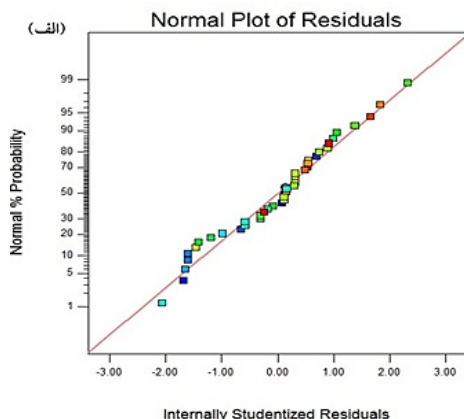
** Lack-of-fit

جدول ۵ نتیجه‌های تحلیل وردایی و متغیرها در مدل پیش‌بینی‌کننده بازده حذف فلز نیکل (II)

| منبع | مقدار F | P مقدار | مجموع مربعات | درجه آزادی |
|---------------------|---------|------------|--------------|------------|
| مدل | ۱۵,۶۸ | > 0.0001 | ۶۲۱۵,۶۰ | ۵ |
| غلظت رنگ | ۱۰,۹۴ | ۰,۰۰۲۱ | ۸۶۷,۲۱ | ۱ |
| غلظت نیکل (II) | ۲۷,۳۹ | > 0.0001 | ۲۱۷۲,۰۷ | ۱ |
| pH | ۲,۷۸ | ۰,۱۰۴۱ | ۲۲۰,۵۰ | ۱ |
| طول ستون شویش | ۹,۱۶ | ۰,۰۰۴۵ | ۷۲۶,۴۰ | ۱ |
| تعداد چرخه‌های شویش | ۲۸,۱۱ | > 0.0001 | ۲۲۳۹,۴۳ | ۱ |
| باقی‌مانده خطا | - | - | ۵۰۸۴,۴۰ | ۳۷ |
| نبود برآزش | ۰,۴۹ | ۰,۸۹۹۶ | ۹۷۲,۸۰ | ۱۲ |

داده‌های آزمایشگاهی است. لازم به ذکر است که مقدار R^2 نشان‌دهنده درصدی از وردایی پاسخ است که از وردایی متغیرهای مستقل ناشی می‌شود. برای مدل‌های به‌دست‌آمده (معادله‌های ۲ و ۳)، مقدار R^2 برای پاسخ‌های درصد حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) به ترتیب برابر با ۰/۷۳ و ۰/۶۶ است. افزون‌براین، مقدار R^2 تعدیل‌یافته (R^2_{adj}) نیز برای هر دو پاسخ حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) به ترتیب برابر با ۰/۷۰ و ۰/۶۴ به‌دست آمد که نشان‌دهنده همخوانی خوب مدل با داده‌های تجربی است. تحلیل مقدار باقی‌مانده‌ها برای اطمینان از کفایت مدل لازم است. نمودارهای مربوط در شکل ۴ نشان داده شده است.

برپایه جدول ۵، از نظر آماری برای مدل، حذف فلز نیکل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار است. معنی‌دار نبودن مقدار ضعف بر برازش ($p > 0.05$) نشان‌دهنده برازش خوب مدل پیش‌بینی شده است. متغیر غلظت نیکل (II) با مقدار F برابر ۲۷/۳۹ و مقدار P کمتر از ۰/۰۰۰۱ دارای تأثیر بوده در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. همچنین، متغیر تعداد شویش با توجه به مقدار F برابر با ۲۸/۱۱ و مقدار P کمتر از ۰/۰۰۰۱ معنی‌دار است. متغیر طول ستون شویش نیز با توجه به مقدار F برای آن، تأثیر کمتری نسبت به متغیرهای غلظت نیکل و تعداد چرخه‌های شویش دارد. مقایسه مدل با داده‌های تجربی با ضریب R^2 نیز قابل تشخیص است. به عبارت دیگر، مقدارهای بالای R^2 نشان‌دهنده همخوانی خوب مدل با



شکل ۴ تحلیل باقی‌مانده‌ها با توجه به پاسخ به‌دست‌آمده از درصد حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ (الف) و نیکل (II) (ب)

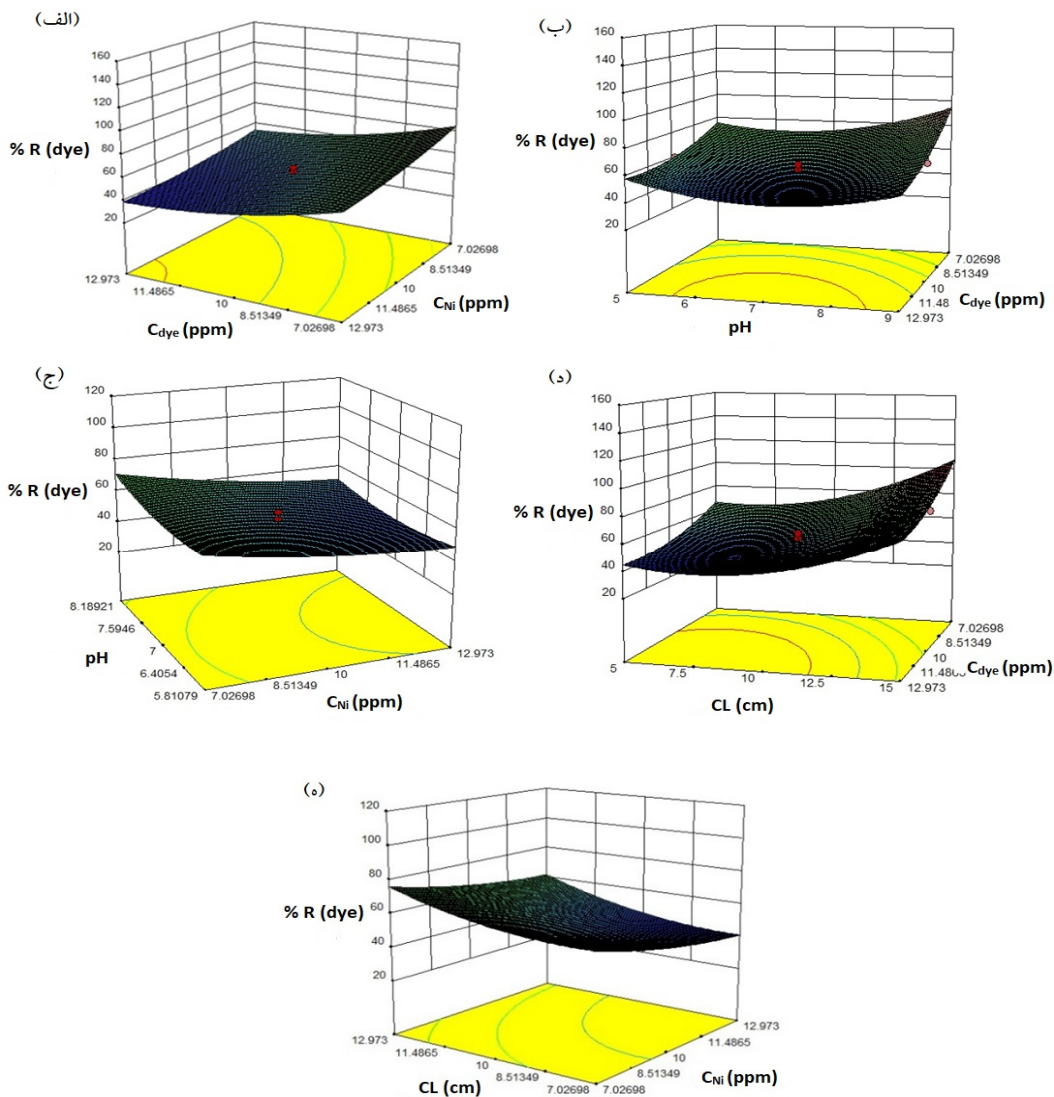
(سطح مرکزی) برای درک دقیق اثرات مستقیم و برهم‌کنشی متغیرها بسیار مؤثراند. نتیجه‌های تحلیل وردایی و نمودارهای سطح پاسخ نشان می‌دهد که اثراتی که مقدار P آنها کمتر از ۰/۰۵ باشد، معنی‌دار هستند و از روی سطوح می‌توان تشخیص داد که کدام عوامل در حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni(II) نسبت به هم برهم‌کنش شدیدتری دارند. با توجه به مدل، می‌توان دریافت که افزایش

بررسی تأثیر عامل‌های مؤثر بر فرایند حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II) با نمودارهای سطح پاسخ سطوح سه‌بعدی (۳D) توضیحات نموداری معادله وایزش برای بهینه‌سازی شرایط حذف همزمان آنالیت‌ها را ارائه می‌دهد و مفیدترین ابزار برای تحلیل هر متغیر و تغییر پاسخ هستند. نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ به‌عنوان تابعی از دو متغیر با ثابت نگه‌داشتن سایر متغیرها در سطوح ثابت

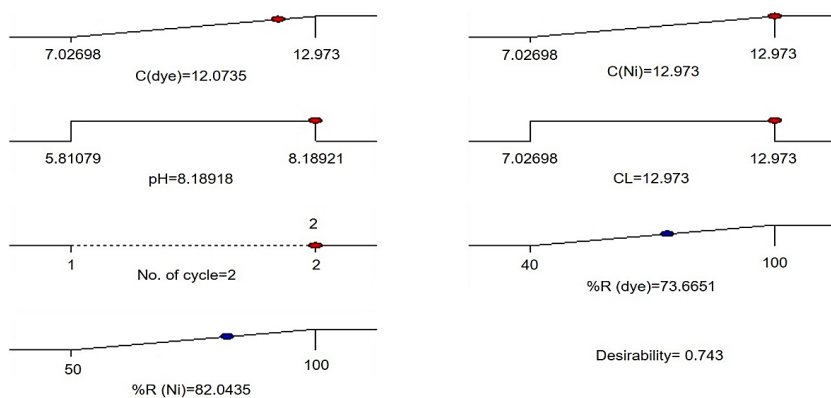
نارنجی ۲ به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. با افزایش طول ستون جداسازی و در پی آن، افزایش تعداد گوی‌های جاذب‌اندود در ستون شیشه‌ای جذب، مکان‌های فعال جذب برای جذب مولکول‌های رنگزا بر جاذب افزایش می‌یابد که موجب افزایش بازده حذف می‌شود. با بررسی اثر هم‌زمان غلظت نیکل (II) و افزایش طول ستون شویش (شکل ۵-۵) می‌توان مشاهده کرد که افزایش بازده حذف با افزایش غلظت نیکل (II) با شیب ملایم‌تری رخ داده است.

بهینه‌سازی هم‌زمان چند پاسخ با استفاده از تابع مطلوب‌بودن تابع مطلوبیت رایج‌ترین روش برای مواردی است که در آن‌ها چند پاسخ متفاوت وجود دارد و لازم است شرایط به‌گونه‌ای انتخاب شود که هم‌زمان همه پاسخ‌ها بهینه شوند. مقدار مطلوب‌بودن به دست آمده از فرایند بهینه‌سازی نشان‌دهنده مدل تجربی و شرایط مورد نظر است و کستره آن از صفر تا یک است که هر چه به یک نزدیک‌تر باشد، نشان‌دهنده نزدیکی پاسخ به مقدار ایده‌آل و مناسب بودن فرایند بهینه‌سازی است. هدف اصلی این مطالعه پیدا کردن شرایط بهینه متغیرهای درگیر در فرایند برای به بیشینه‌رساندن کارایی حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni (II) با مدل‌های ریاضی است. با توجه به توضیحات، بیشینه بازده حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni(II) با جاذب نانورس اصلاح‌شده در سامانه شویش پیوسته به ترتیب ۷۳/۶۶٪ و ۸۲/۰۴٪ در شرایط غلظت رنگ mg l^{-1} ۱۲/۰۷، غلظت یون فلز mg l^{-1} ۱۲/۹۷، pH برابر ۸/۱۸، طول ستون شویش ۱۲/۹۷ cm و اجرای ۲ چرخه شویش با مقدار مطلوب‌بودن ۰/۷۴۳ است که در شکل ۶ نشان داده شده است. نمودار مطلوب‌بودن سطح‌پاسخ و همچنین، نمودارهای دو بعدی کانتور (contour) مربوط به مقدار کارایی حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni (II) در شکل ۷ ارایه شده است.

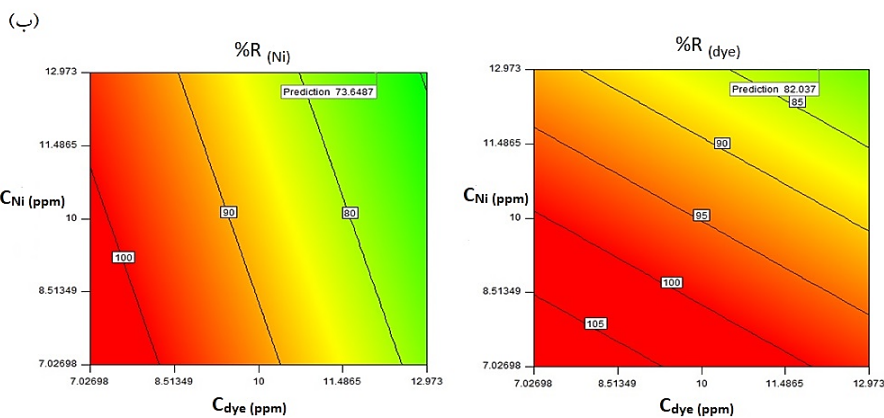
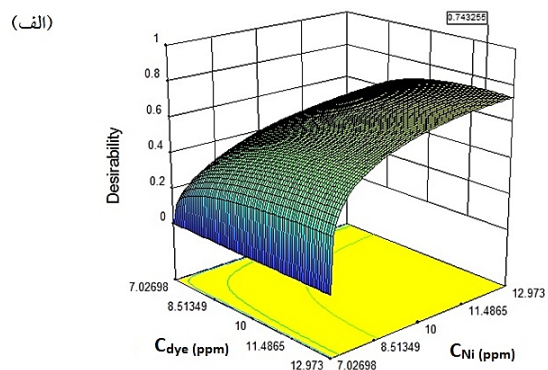
غلظت رنگزا و Ni (II) اثر منفی بر بازده حذف دارد. به عبارت دیگر، درصد حذف رنگ با مقدار هر دو متغیر غلظت رنگزای بازی نارنجی ۲ و غلظت Ni (II) رابطه معکوس دارد. زمانی که غلظت هر دو آنالیت در بالاترین سطح است؛ کمترین حذف صورت می‌گیرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زمانی که در نمودار سطح‌پاسخ شکل ۶-الف به صورت قطری در سطح نمودار حرکت کنیم، با یک شیب از بازده ۴۰٪ به حدود ۸۰٪ می‌رسیم که دلیل این روند هم‌زمان بودن فرایند حذف آنالیت‌ها است، چرا که نقش رقابتی بین دو آنالیت برای جذب بر جاذب نانورس اصلاح‌شده با اهمیت است و در زمان غلظت بیشینه، توان ظرفیت جذب جاذب کاهش می‌یابد ولی با کاهش غلظت یکی از آنالیت‌ها به‌عنوان متغیر، ظرفیت جذب جاذب بیشینه می‌شود. با توجه به شکل ۵-ب با حرکت بر نمودار سطح‌پاسخ به سمت pHهای بازی، درصد حذف رنگزا تا حدودی افزایش می‌یابد و این افزایش به دلیل توان بالای کارایی جاذب اصلاح‌شده در حالت قلیایی است. به‌طوری که با افزایش ویژگی بازی و افزایش یون‌های OH^- ، برهم‌کنش الکترواستاتیک میان نانوجاذب مونتموریلونیت اصلاح‌شده و گونه رنگزای بازی قوی‌تر و موجب افزایش بازده حذف می‌شود. به‌طور کلی، بالاترین منطقه حذف رنگ در pHهای قلیایی و در کمترین غلظت رنگزا است. این نتیجه برای حذف غلظت نیکل (II) نیز قابل مشاهده است (شکل ۵-ج). با توجه به نمودار می‌توان دریافت که بازده حذف نیکل در pHهای بالاتر نیز افزایش یافته است، ولی در مقایسه با رنگزا، این افزایش با شیب ملایم‌تر و درصد حذف کمتری اتفاق می‌افتد. به بیان دیگر، می‌توان گفت که در حذف هم‌زمان رنگزا و نیکل (II) در ستون شویش، در رقابت بین مولکول‌های با بار مثبت برای جذب بر سطح جاذب، مولکول‌های رنگ سریع‌تر مکان‌های جذب را اشغال کرده‌اند. همان‌طور که در نمودار سطح‌پاسخ شکل ۵-د مشاهده می‌شود، با افزایش طول ستون بازده حذف رنگزای بازی



شکل ۵ نمودارهای سطح پاسخ تأثیر متغیرهای مستقل بر حذف همزمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و نیکل (II): غلظت رنگزا در مقابل غلظت Ni(II) (الف)، غلظت رنگزا در مقابل pH (ب)، غلظت Ni(II) در مقابل pH (ج)، غلظت رنگزا در مقابل طول ستون شویش (د) و غلظت Ni(II) در مقابل طول ستون شویش (ه)



شکل ۶ نمودارهای مطلوب بودن برای بهینه‌سازی متغیرهای مؤثر بر حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni (II)



شکل ۷ نمودارهای مطلوب بودن سطح پاسخ (سه بعدی) (الف) و طرح کانتور (دو بعدی) (ب) برای بررسی مقدار کارایی حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و Ni (II) در سامانه پیوسته برای نشان دادن اثر متقابل غلظت رنگزا در مقابل غلظت Ni (II)

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، بهینه‌سازی و مدل‌سازی فرایند حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) با استفاده از نانوجاذب مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده در سامانه پیوسته با به‌کارگیری و طراحی یک ستون شویش با کارکرد پیوسته بررسی شد. با به‌کارگیری طراحی آزمایش به شیوه سطح پاسخ (RSM) و با اجرای طرح مرکب مرکزی (CCD)، ۴۲ آزمایش با در نظر گرفتن پنج عامل مؤثر بر بازده حذف شامل غلظت رنگزا، غلظت نیکل (II)، pH، طول ستون شویش و تعداد چرخه‌های انجام فرایند شویش به‌عنوان متغیرهای مستقل، طراحی شد. نتیجه‌ها با تحلیل وردایی (ANOVA)، مدل‌سازی و رسم نمودارهای سطح پاسخ ارزیابی شدند. مدل‌های به‌دست‌آمده برای پیش‌بینی بازده حذف هر یک از آنالیت‌ها در فرایند حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) در سامانه پیوسته مقدارهای بالای R^2 را نشان داد که بیانگر همخوانی خوب مدل با داده‌های آزمایشگاهی و کارایی مفید روش سطح پاسخ در بهینه‌سازی فرایند جذب هم‌زمان آنالیت‌ها بر جاذب است. با توجه به مدل‌های ارایه‌شده و نمودارهای سطح پاسخ، مشاهده شد که درصد حذف رنگ با مقدار هر دو متغیر غلظت رنگزای بازی نارنجی ۲ و غلظت (II) نیکل رابطه معکوس دارد. همچنین، افزایش pH، طول ستون شویش و افزایش دفعات شویش با بازده حذف آلاینده‌ها نسبت مستقیم دارد. افزون‌بر آن، با افزایش طول ستون، بازده حذف رنگزای بازی

نارنجی ۲ افزایش می‌یابد. بازده حذف نیکل در pHهای بالاتر نیز افزایش یافته است، ولی در مقایسه با رنگزا، این افزایش با شیب ملایم‌تر و درصد حذف کمتری اتفاق می‌افتد. با توجه به نتیجه‌ها، مقدار بهینه برای پنج متغیر غلظت رنگ، غلظت فلز، pH، طول ستون شویش و تعداد چرخه‌های انجام فرایند شویش به ترتیب برابر با 12.07 mg l^{-1} ، 12.97 mg l^{-1} ، 8.18 cm و 2 بار شویش بود. بیشینه بازده حذف هم‌زمان رنگزای بازی نارنجی ۲ و (II) Ni با جاذب نانورس اصلاح‌شده با شرایط بهینه عامل‌ها به ترتیب برابر با 73.66% و 82.04% بوده و مقدار مطلوب بودن در فرایند بهینه‌سازی 0.743 به‌دست آمد.

برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش، فرایند حذف رنگزای بازی نارنجی ۲ و فلز نیکل (II) در سامانه شویش پیوسته با به‌کارگیری نانوجاذب مونت‌موریلونیت اصلاح‌شده می‌تواند به‌طور مؤثری برای جذب آلاینده‌ها در محیط‌های آبی کارآمد باشد و در نهایت اجرای صنعتی و تلفیق آن با سایر روش‌های تصفیه آب برای بازگردانی به چرخه تولید پیشنهاد می‌شود.

سپاسگزاری

این پژوهش با مساعدت و همکاری شرکت میکس نسج تهران صورت گرفته است و بدین وسیله از این شرکت قدردانی می‌شود. همچنین، از دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] Gamoudi, S.; Srasra, E.; J. Mol. Struct. 1193, 522-531, 2019.
- [2] Berradi, M.; Hsissou, R.; Khudhair, M.; Assouag, M.; Cherkaoui, O.; El Bachiri, A.; El Harfi, A.; Heliyon 5, e02711 2019.
- [3] Pimol, P.; Khanidtha, M.; Prasert, P.; J. Environ. Sci. 20, 760-768, 2008.
- [4] Salleh, M.A.M.; Mahmoud, D.K.; Karim, W.A.W.A.; Idris, A.; Desalination 280, 1-13, 2011.
- [5] Vieira, R.M.; Vilela, P.B.; Becegato, V.A.; Paulino, A.T.; J. Environ. Chem. Eng. 6, 2713-2723, 2018.

- [6] Hisada, M.; Tomizawa, Y.; Kawase, Y.; J. Environ. Chem. Eng. 7, 103157, 2019.
- [7] Hajiaghababaei, L.; Abozari, S.; Badiei, A.; Zarabadi Poor, P.; Dehghan Abkenar, S.; Ganjali, M.R.; Mohammadi Ziarani, G.; Iran. J. Chem. Chem. Eng. 36, 97-108, 2017.
- [8] Gunatilake, S.; Methods 1, 14, 2015.
- [9] Li, F.; Huang, J.; Xia, Q.; Lou, M.; Yang, B.; Tian, Q.; Liu, Y.; Sep. Purif. Technol. 195, 83-91, 2018.
- [10] Rodrigues Pires da Silva, J.; Merçon, F.; Guimarães Costa, C.M.; Radoman Benjo, D.; Desalin. Water Treat. 57, 19466-19474, 2016.
- [11] Shen, C.; Pan, Y.; Wu, D.; Liu, Y.; Ma, C.; Li, F.; Ma, H.; Zhang, Y.; Chem. Eng. J. 374, 904-913, 2019.
- [12] Hassan, M.M.; Carr, C.M.; Chemosphere 209, 201-219, 2018.
- [13] Yagub, M.T.; Sen, T.K.; Afroze, S.; Ang, H.M.; Adv. Colloid Interface Sci. 209, 172-184, 2014.
- [14] Adeyemo, A.A.; Adeoye, I.O.; Bello, O.S.; Appl. Water Sci. 7, 543-568, 2017.
- [15] Uddin, F.; Metall. Mater. Trans. A 39, 2804-2814, 2008.
- [16] Mukherjee, S.; "The Science of Clays", Springer, Dordrecht, 2013.
- [17] Uddin, M.K.; Chem. Eng. J. 308, 438-462, 2017.
- [18] Murray, H.H.; Appl. Clay Sci. 17, 207-221, 2000.
- [19] Kausar, A.; Iqbal, M.; Javed, A.; Aftab, K.; Bhatti, H.N.; Nouren, S.; J. Mol. Liq. 256, 395-407, 2018.
- [20] Mahvi, A.H.; Dalvand, A.; Water Qual. Res. J. 55, 132-144, 2020.
- [21] Almeida, C.; Debacher, N.; Downs, A.; Cottet, L.; Mello, C.; J. Colloid Interface Sci. 332, 46-53, 2009.
- [22] Xu, D.; Zhou, X.; Wang, X.; Appl. Clay Sci. 39, 133-141, 2008.
- [23] Bezerra, M.A.; Santelli, R.E.; Oliveira, E.P.; Villar, L.S.; Escalera, L.A.; Talanta 76, 965-977, 2008.
- [24] Chelladurai, S.J.S.; Murugan, K.; Ray, A.P.; Upadhyaya, M.; Narasimharaj, V.; Mater. Today: Proc. 37, 1301-1304, 2021.
- [25] Karimifard, S.; Moghaddam, M.R.A.; Sci. Total Environ. 640, 772-797, 2018.
- [26] Nair, A.T.; Makwana, A.R.; Ahammed, M.M.; Water Sci. Technol. 69, 464-478, 2014.
- [27] Geroeeyan, A.; Niazi, A.; Konoz, E.; Water Sci. Technol. 83, 2271- 2286, 2021.
- [28] Batista, A.; Melo, V.; Gilkes, R.; Appl. Clay Sci. 135, 447-456, 2017.
- [29] Rao, R.A.K.; Kashifuddin, M.; Arabian J. Chem. 9, S1233-S1241, 2016.

بررسی همبستگی بین مقدار پالمیتیک اسید متیل استر به دست آمده از ترانس استری شدن لیبدهای استخراجی از کائوچوی طبیعی و ویژگی پخت آمیزه‌های لاستیکی با سوانگاری گازی - طیف‌سنجی جرمی

فرشته ایلداری^۱، مرسده ملک زاده^{۲*}، ماندانا مریم صابر تهرانی^۲ و فرشته مطیعی^۲

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

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

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



10.30495/JACR.2022.1946198.1996



20.1001.1.17359937.1401.16.3.10.6

چکیده

در این پژوهش، همبستگی میان ویژگی پخت آمیزه‌های لاستیکی بر پایه کائوچوی طبیعی با مقدار پالمیتیک اسید متیل استر به دست آمده از ترانس استری شدن لیبدهای استخراجی از کائوچوی طبیعی بررسی شد. به این منظور، در مرحله اول لیبدهای موجود در کائوچوی طبیعی استخراج و مشتق‌های متیل استر آن‌ها تهیه شد. در مرحله دوم، پالمیتیک اسید متیل استر به دست آمده از انواع متفاوت کائوچوی طبیعی با روش سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی شناسایی و تعیین مقدار شد. همچنین، همبستگی بین مقدار این ماده و ویژگی پخت آمیزه‌های لاستیکی بررسی شد و مدل‌های خطی به دست آمده در مطالعه موردی به کار گرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که پیش‌بینی زمان برستگی، زمان پخت بهینه و اندیس سرعت پخت با کمتر از ۶٪ خطا و تخمین تفاوت گشتاور پخت با کمتر از ۱۳٪ خطا امکان‌پذیر است. این رویکرد جدید می‌تواند به گونه‌ای مطلوب برای پیش‌بینی ویژگی پخت آمیزه پیش از تهیه آن، به کار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: آمیزه لاستیکی، لاستیک طبیعی، پالمیتیک اسید متیل استر، سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی، ویژگی پخت

مقدمه

به دست می‌آید. این ماده به دلیل ویژگی بی‌همتا، به‌طور گسترده برای تولید فراورده‌های متفاوت لاستیکی استفاده می‌شود [۱]. بخش اعظم کائوچوی طبیعی از زنجیره‌های سیس ۱ و ۴ پلی‌ایزوپرن تشکیل می‌شود و

کائوچوی طبیعی، قدیمی‌ترین الاستومر تجاری است که به‌طور عمده از لاتکس درخت هیوا برازیلینسیس^۱

1. Hevea brasiliensis

[۱۵]. پالمیتیک اسید یا هگزادکانوئیک اسید، یکی از متداولترین اسیدهای چرب سیرشده است که در حیوانها، گیاهان و ریزاندامگانها یافت می‌شود [۱۶]. فرمول شیمیایی آن $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ و نسبت C:D (تعداد کل اتم‌های کربن به تعداد پیوندهای دوگانه کربن-کربن) در آن ۱۶:۰ است. در این کار پژوهشی، اثر پالمیتیک اسید متیل استر به‌دست‌آمده از ترانس استری شدن لیپیدهای استخراجی از کائوچوی طبیعی بر ویژگی پخت آمیزه لاستیکی مطالعه شد. با این رویکرد جدید و استفاده از همبستگی‌های به‌دست‌آمده، می‌توان به‌طور مناسبی به پیشگویی ویژگی پخت آمیزه‌های لاستیکی بر پایه کائوچوی طبیعی پیش از تهیه آنها پرداخت.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

مواد استفاده شده در این شامل متانول (سوانگاری)، سدیم کلرید (۹۹/۵٪)، سدیم متوکسید (۹۵٪)، فنل فتالین، دی‌کلرومتان (۹۹/۸٪) همه از مرک؛ هگزان (۹۹/۵٪) و متانول هیدروکلرید (سوانگاری) از سیگما-آلدریج؛ پالمیتیک اسید متیل استر (استاندارد برای سوانگاری) از شرکت Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd هند، 20 SMR^۱ از شرکت Deligon Sdn Bhd مالزی، 20 SMR از کارخانه Tiong Huat Rubber مالزی، 20 SMR از JV Southland Tatt Win Rubber Sdn Bhd مالزی، 20 SIR^۳ از شرکت Barena Group مالزی، 4 RSS1^۴ از شرکت Thomson Rubbers, PVT Ltd هند، 20 ISNR^۵ از شرکت Palappillil Techno Rubbers هند، 20 STR^۶ از شرکت Rubberland Products تایلند، دوده

ترکیب‌های غیرایزوپرن نیز در ساختار آن وجود دارد. پژوهش‌ها نشان داده که وجود مولکول‌های غیرایزوپرونی موجب بروز خواص ویژه‌ای مانند استحکام کششی بالا و مقاومت در برابر خستگی ناشی از سایش، بریدگی یا پارگی در کائوچوی طبیعی در مقایسه با نمونه‌های ساخته‌شده است [۲]. لیپیدها یکی از مهم‌ترین مواد غیرایزوپرونی هستند که ۲/۵ تا ۳/۸٪ از ترکیب کائوچوی طبیعی را در شیرابه^۱ تشکیل می‌دهند [۳ و ۴]. این میکروزیست‌مولکول‌های هیدروکربنی، به سه گروه خنثی، گلیکولپید و فسفولپید تقسیم می‌شوند [۵]. لیپیدهای خنثی ۵۰ تا ۵۵٪ از کل لیپیدها را تشکیل داده و شامل استرول‌ها، اسیدهای چرب آزاد، گلیسیریدها، توکوترینول‌ها و ترکیب‌های فنلی است. گلیکو لیپیدها ۲۱ تا ۳۶٪ از لیپیدها را تشکیل داده و به‌طور عمده حاوی استریل‌گلیکوزید و گالاتوزیل دی‌آسیل‌گلیسرول‌ها هستند. فسفولیپیدها نیز ۱۸ تا ۲۵٪ از لیپیدهای موجود در لاستیک طبیعی را تشکیل داده و مهم‌ترین آنها فسفاتیدیل‌کولین و فسفاتیدیل‌اینوزیتول هستند [۴، ۶ و ۷]. مقدار این اجزا با توجه به نوع گونه و فصل، منطقه و فرایند کشت گیاه، متغیر است [۴].

مهم‌ترین اسیدهای چرب موجود در کائوچوی طبیعی، پالمیتیک اسید، استتاریک اسید، اولئیک اسید و لینولئیک اسید است [۴]. پژوهش‌های اخیر نشان داده که این اسیدهای چرب، می‌توانند بر برخی از ویژگی کائوچوی طبیعی اثر بگذارند. اسیدهای چرب سیر بر بلوری شدن با تشکیل عوامل هسته‌زایی تاثیر دارند. افزون‌براین، قادر هستند که به‌عنوان نرم‌کننده [۸] عمل کرده و برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های بسپار را کاهش دهند [۹]. اسیدهای چرب آزاد نیز می‌توانند نقش فعال‌کننده را در آمیزه‌های دارای کائوچوی طبیعی ایفا کنند [۱۰ و ۱۱]. تخریب اکسایشی این نوع کائوچو نیز تحت اثر اسیدهای چرب آزاد قرار می‌گیرد [۱۲ تا

1. Latex

2. Standard Malaysian rubber (SMR)

3. Standard Indonesian rubber (SIR)

4. Ribbed smoked sheet 1 (RSS1)

5. Indian standard natural rubber (ISNR)

6. Standard Thai rubber (STR)

دمای محیط، در دستگاه تبخیرکن چرخان با سرعت ۱۶۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. نمونه به‌دست‌آمده، صاف و در خشک‌کن چرخان غلیظ شد. جداسازی اجزای غیرلیپیدی با روش فلج^۴ و همکارانش [۱۷] انجام شد. فاز استخراج و غلیظ‌شده در ۴ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان/متانول با نسبت ۲ به ۱ حجمی حل و یک میلی‌لیتر از نمک سدیم کلرید با غلظت ۹ گرم در لیتر به آن افزوده شد. پس از اختلاط، نمونه در حالت سکون قرار داده شد تا دو فاز ایجاد شود. فاز پایین شامل لیپیدهای استخراج شده بود که جداسازی و خشک شد.

تهیه متیل استر/اسیدهای چرب

اسیدهای چرب موجود در نمونه لیپیدها با واکنش ترانس استری شدن به گونه فرارتر متیل استرهای اسید چرب تبدیل شد. به این منظور، محلول ۰/۰۵ مولار سدیم متوکسید در متانول تهیه و چند قطره فنل فتالئین به آن افزوده شد. به ۱۰۰ میلی‌گرم از نمونه لیپید مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم متوکسید افزوده شد و مخلوط در دمای ۸۰°C به مدت ۱۰ دقیقه بازروانی شد. پس از آن، ۱۰ میلی‌لیتر از محلول متانول هیدروکلرید به مخلوط افزوده و نمونه دوباره به مدت ۱۰ دقیقه بازروانی شد. پس از خنک‌شدن مخلوط تا دمای محیط، ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر به آن افزوده و متیل استرهای اسیدهای چرب سه بار و هر بار با ۱۰ میلی‌لیتر هگزان استخراج و حلال تبخیر شد [۱۸].

تهیه آمیزه‌ها

تهیه آمیزه‌ها با به‌کارگیری میل دو غلتکی در دمای ۷۰°C به‌ترتیب زیر انجام شد: در ابتدا کائوچوی طبیعی بر غلتک ریخته شد. در دقیقه ۱/۵، استتاریک اسید و روی اکسید و در دقیقه ۳، پرکننده (مخلوط دوده و سیلیکا) و روغن آروماتیک افزوده شد. در دقیقه ۷/۵، TMQ و در دقیقه ۱۰، عامل‌های پخت نیز افزوده

از شرکت دوده صنعتی پارس ایران، سیلیکا از شرکت Weifang Changs Chemical Industry Co. چین، روغن آروماتیک از شرکت ایرانول ایران، روی اکسید (۹۹/۰٪) از شرکت شکوهیه ایران، استتاریک اسید (۹۵/۰٪)، گوگرد (۹۹/۷٪) و شتاب‌دهنده (۹۸/۵٪) CBS^۱ هر سه از Taizhou Chemical چین و پاداکسند TMQ^۲ از شرکت Rongcheng چین بودند.

دستگاه‌های مورد استفاده

آنالیز مشتق پالمیتیک اسید متیل استر تهیه‌شده از لیپیدهای استخراجی از کائوچوی طبیعی با دستگاه سوانگاری گازی Agilent 6890 GC مجهز به طیف‌سنج جرمی 5973 MSD انجام شد. ستون مورد‌استفاده از نوع سیلیکای ذوب‌شده با طول ۳۰ متر و قطر ۰/۲۵ میلی‌متر بود. هلیوم به‌عنوان گاز حامل از شرکت رهام گاز ایران خریداری شد. طیف‌های جرمی در گستره m/z برابر با ۴۰ تا ۵۲۰ به‌دست آمد. شناسایی پالمیتیک اسید متیل استر نیز با مقایسه طیف جرمی به‌دست‌آمده با طیف‌های مرجع NIST 98 انجام شد. نمودار واسنجی با استفاده از استاندارد پالمیتیک اسید متیل استر رسم شد. برای هر نمونه سه تزریق انجام و مقادیر میانگین در نظر گرفته شد. ویژگی پخت نمونه در ۱۶۰°C با دستگاه شارش‌سنج MDR 900 شرکت Hiwa با روش ASTM D 5289 تعیین شد. برای تهیه آمیزه‌ها، غلتک ۲۰"×۸" Well Shyang به‌کار گرفته شد.

استخراج لیپیدها از کائوچوی طبیعی

استخراج لیپید با استفاده از روش لینگریون^۳ و همکارانش [۳] با اعمال تغییرات انجام شد. در ابتدا قطعه‌های کائوچوی طبیعی در اندازه‌های ۱×۱×۲ میلی‌متر بریده شد. ۲/۵ گرم از هر نمونه به ۵۰ میلی‌لیتر محلول دی‌کلرومتان/متانول با نسبت ۲ به ۱ حجمی افزوده و به‌مدت ۶ ساعت در

1. N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulphenamide (CBS)

2. 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ)

3. Liengprayoon

4. Folch et al.

این ترکیب با R^2 برابر با ۰٫۹۹۳۳ (معادله ۱) مشاهده می‌شود. این نمودار، برای تعیین مقدار پالمیتیک اسید متیل استر شده از نمونه‌های متفاوت کائوچوی طبیعی به کار گرفته شد و مقدارهای به دست آمده در جدول ۲ نشان داده شده است.

شدند. در دقیقه ۱۲، تخلیه انجام شد. جدول ۱ فرموله شدن آمیزه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.

نتیجه‌ها و بحث

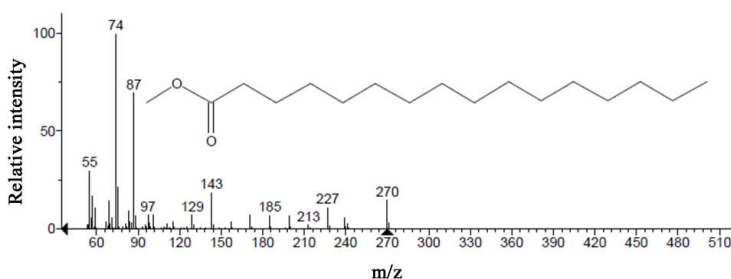
آنالیز سوانگاری گازی - طیف‌سنجی جرمی

شکل ۱ طیف جرمی مربوط به پالمیتیک اسید متیل استر را نشان می‌دهد. در شکل ۲ نمودار خطی واسنجی برای

جدول ۱ فرموله شدن آمیزه‌های تهیه شده (مقادیر اجزا بر حسب phr* است)

| شماره آمیزه | | | | | | | اجزاء |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|
| ۷ | ۶ | ۵ | ۴ | ۳ | ۲ | ۱ | |
| | | | | | | ۱۰۰ | SMR 20 |
| | | | | | ۱۰۰ | | SMR 20 CR |
| | | | | ۱۰۰ | | | SMR 20 JV |
| | | | ۱۰۰ | | | | SIR 20 |
| | | ۱۰۰ | | | | | RSS1 |
| | ۱۰۰ | | | | | | STR 20 |
| ۱۰۰ | | | | | | | ISNR 20 |
| ۳۰ | ۳۰ | ۳۰ | ۳۰ | ۳۰ | ۳۰ | ۳۰ | دوده N-330 |
| ۲۰ | ۲۰ | ۲۰ | ۲۰ | ۲۰ | ۲۰ | ۲۰ | سیلیکا |
| ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | روغن آروماتیک |
| ۴ | ۴ | ۴ | ۴ | ۴ | ۴ | ۴ | اکسید روی |
| ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | استتاریک اسید |
| ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | TMQ |
| ۱٫۵ | ۱٫۵ | ۱٫۵ | ۱٫۵ | ۱٫۵ | ۱٫۵ | ۱٫۵ | CBS |
| ۱٫۵ | ۱٫۵ | ۱٫۵ | ۱٫۵ | ۱٫۵ | ۱٫۵ | ۱٫۵ | گوگرد |

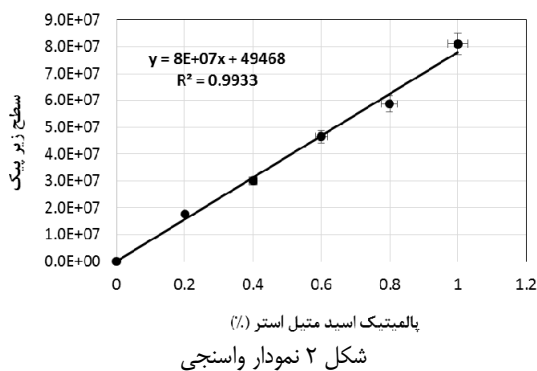
* Parts per hundred rubber



شکل ۱ طیف جرمی پالمیتیک اسید متیل استر

بررسی همبستگی بین تفاوت گشتاور پخت و مقدار پالمیتیک اسید متیل استر

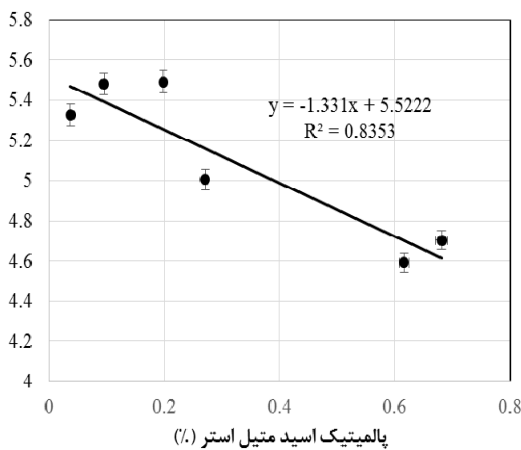
تفاوت بین گشتاور بیشینه و کمینه ($M_H - M_L$) در پخت یک آمیزه لاستیکی بیانگر مقدار سختی و مقاومت آن در برابر چرخش در اثر نیرو است. شکل ۳ نمودار تغییرهای تفاوت این گشتاور را با مقدار پالمیتیک اسید متیل استر نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، یک ارتباط خطی نزولی (معادله ۲ با R^2 برابر با ۰/۸۳۵۳) وجود دارد. کاهش تفاوت گشتاور با افزایش مقدار پالمیتیک اسید به‌علت ویژگی نرم‌کنندگی این ترکیب است [۸].



شکل ۲ نمودار واسنجی

$$y = 8 \times 10^7 x + 49468 \quad (1)$$

در معادله ۱، y سطح زیر پیک و x درصد پالمیتیک اسید متیل استر است.



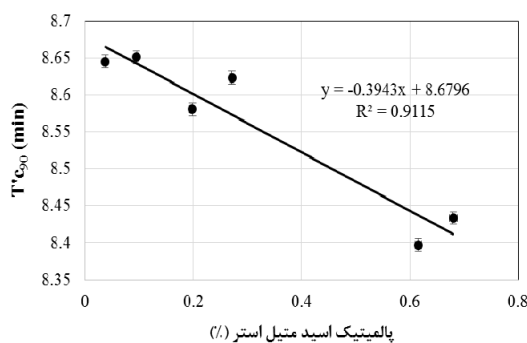
شکل ۳ تغییرهای تفاوت گشتاور پخت با مقدار پالمیتیک اسید متیل استر

$$y = -1.331 x + 5.5222 \quad (2)$$

جدول ۲ درصد پالمیتیک اسید متیل استر به‌دست‌آمده از تجزیه سوانگاری گازی نمونه‌ها

| مقدار پالمیتیک اسید متیل استر (%) | نام نمونه |
|-----------------------------------|-----------|
| ۰/۱۹۸ | SMR 20 |
| ۰/۶۱۶ | SMR 20 CR |
| ۰/۶۸۱ | SMR 20 JV |
| ۰/۲۷۱ | SIR 20 |
| ۰/۰۹۵ | RSS1 |
| ۰/۰۳۷ | STR 20 |
| ۰/۲۱۲ | ISNR 20 |

را با مقدار پالمیتیک اسید متیل استر نشان می‌دهد. ارتباط خطی نزولی مشابه رفتار Ts_2 (معادله ۴ با R^2 برابر با ۰/۹۱۱۵) است. این رفتار نیز می‌تواند ناشی از ویژگی فعال‌کنندگی پالمیتیک اسید باشد [۱۰ و ۱۱].



شکل ۵ تغییرهای زمان پخت بهینه با مقدار پالمیتیک اسید متیل استر

$$y = -0.3943x + 8.6796 \quad (۴)$$

در معادله ۴، y برابر با Tc_{90} و x درصد پالمیتیک اسید متیل استر است.

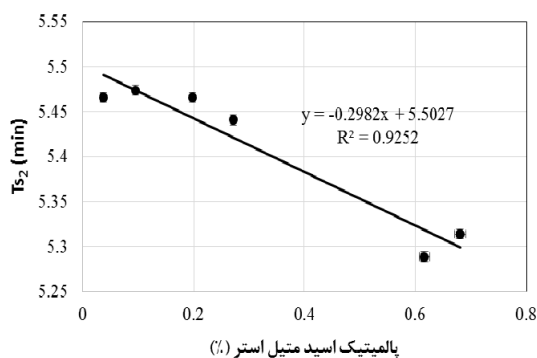
بررسی همبستگی بین اندیس سرعت پخت^۳ و مقدار پالمیتیک اسید متیل استر

اندیس سرعت پخت (CRI) برپایه تفاوت بین زمان پخت بهینه و زمان برشته‌گی تعیین می‌شود. شکل ۶ نمودار تغییرهای اندیس سرعت پخت را با مقدار پالمیتیک اسید متیل استر نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، به دلیل ویژگی فعال‌کنندگی پالمیتیک اسید، یک ارتباط خطی صعودی با معادله ۵ و R^2 برابر با ۰/۸۶۷ وجود دارد [۱۰ و ۱۱].

در معادله ۲، y برابر با $M_H - M_L$ و x درصد پالمیتیک اسید متیل استر است.

بررسی همبستگی بین زمان برشته‌گی^۱ و مقدار پالمیتیک اسید متیل استر

زمان برشته‌گی (Ts_2)، زمان رسیدن مقدار پخت به مقدار ۲٪ بیشتر از کمینه پخت است. شکل ۴ نمودار تغییرهای این زمان را با مقدار پالمیتیک اسید متیل استر نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این ارتباط خطی نزولی (معادله ۳ و با R^2 برابر با ۰/۹۲۵۲) است. این رفتار می‌تواند ناشی از ویژگی فعال‌کنندگی پالمیتیک اسید و کاهش زمان پخت باشد [۱۰ و ۱۱].



شکل ۴ تغییرهای زمان برشته‌گی با مقدار پالمیتیک اسید متیل استر

$$y = -0.2982x + 5.5027 \quad (۳)$$

در معادله ۳، y برابر با Ts_2 و x درصد پالمیتیک اسید متیل استر است.

بررسی همبستگی بین زمان پخت بهینه^۲ و مقدار پالمیتیک اسید متیل استر

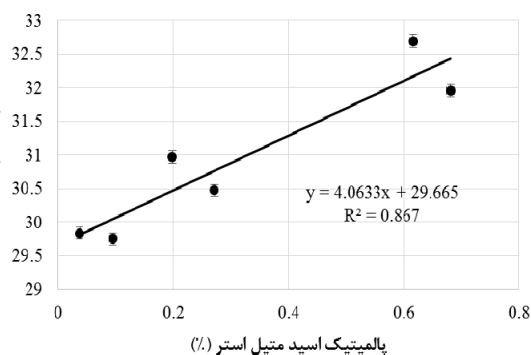
زمان پخت بهینه (Tc_{90})، زمان رسیدن به ۹۰٪ از پخت کامل است. شکل ۵ نمودار تغییرهای زمان پخت بهینه

ارزیابی مدل‌های همبستگی

درصد خطا برای اندازه‌گیری‌ها در معادله‌های همبستگی به‌دست آمده، با معادله ۶ محاسبه و مقادیر آن در جدول‌های ۳ تا ۶ آورده شده است. درصد خطای میانگین نیز با معادله ۷ محاسبه و نتیجه‌های آن در جدول ۷ آورده شده است. مقادیر به‌دست آمده کمتر از ۵ درصد است.

$$\text{درصد خطا} = \left| \frac{\text{مقدار محاسبه‌شده} - \text{مقدار اندازه‌گیری}}{\text{مقدار اندازه‌گیری}} \right| \times 100 \quad (۶)$$

$$\text{در معادله ۵، } y \text{ برابر با CRI و } x \text{ درصد پالمیتیک اسید متیل استر است.} \quad (۷)$$



شکل ۶ تغییرهای اندیس سرعت پخت با مقدار پالمیتیک اسید متیل استر

$$y = 4.0633 x + 29.665 \quad (۵)$$

در معادله ۵، y برابر با CRI و x درصد پالمیتیک اسید متیل استر است.

جدول ۳ مقایسه تفاوت‌های گشتاور پخت اندازه‌گیری و محاسبه‌شده آمیزه‌ها

| خطای نسبی (%) | تفاوت گشتاور پخت (dN.m) | | پالمیتیک اسید متیل استر (%) | پایه کائوچو در آمیزه |
|---------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------------|
| | محاسبه‌شده* | اندازه‌گیری‌شده | | |
| ۴,۱۹ | ۵,۲۶ | ۵,۴۹ | ۰,۱۹۸ | SMR 20 |
| ۲,۴۰ | ۴,۷۰ | ۴,۵۹ | ۰,۶۱۶ | SMR 20 CR |
| ۱,۷۰ | ۴,۶۲ | ۴,۷۰ | ۰,۶۸۱ | SMR 20 JV |
| ۲,۹۹ | ۵,۱۶ | ۵,۰۱ | ۰,۲۷۱ | SIR 20 |
| ۱,۴۶ | ۵,۴۰ | ۵,۴۸ | ۰,۰۹۵ | RSS1 |
| ۲,۶۳ | ۵,۴۷ | ۵,۳۳ | ۰,۰۳۷ | STR 20 |

* محاسبه‌ها با معادله ۲ انجام شده است.

جدول ۴ مقایسه زمان‌های برشتگی اندازه‌گیری و محاسبه‌شده آمیزه‌ها

| خطای نسبی (%) | زمان برشتگی (min) | | پالمیتیک اسید متیل استر (%) | پایه کائوچو در آمیزه |
|---------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|----------------------|
| | محاسبه‌شده* | اندازه‌گیری شده | | |
| ۰.۵۵ | ۵.۴۴ | ۵.۴۷ | ۰.۱۹۸ | SMR 20 |
| ۰.۵۷ | ۵.۳۲ | ۵.۲۹ | ۰.۶۱۶ | SMR 20 CR |
| ۰.۱۸ | ۵.۳۰ | ۵.۳۱ | ۰.۶۸۱ | SMR 20 JV |
| ۰.۲۷ | ۵.۴۲ | ۵.۴۴ | ۰.۲۷۱ | SIR 20 |
| ۰.۱۰۰ | ۵.۴۷ | ۵.۴۷ | ۰.۰۹۵ | RSS1 |
| ۰.۳۶ | ۵.۴۹ | ۵.۴۷ | ۰.۰۳۷ | STR 20 |

* محاسبه‌ها با معادله ۳ انجام شده است.

جدول ۵ مقایسه زمان‌های پخت بهینه اندازه‌گیری و محاسبه‌شده برای آمیزه‌ها

| خطای نسبی (%) | زمان پخت بهینه (min) | | پالمیتیک اسید متیل استر (%) | پایه کائوچو در آمیزه |
|---------------|----------------------|-----------------|-----------------------------|----------------------|
| | محاسبه‌شده* | اندازه‌گیری شده | | |
| ۰.۲۳ | ۸.۶۰ | ۸.۵۸ | ۰.۱۹۸ | SMR 20 |
| ۰.۴۸ | ۸.۴۴ | ۸.۴۰ | ۰.۶۱۶ | SMR 20 CR |
| ۰.۲۴ | ۸.۴۱ | ۸.۴۳ | ۰.۶۸۱ | SMR 20 JV |
| ۰.۵۸ | ۸.۵۷ | ۸.۶۲ | ۰.۲۷۱ | SIR 20 |
| ۰.۱۱ | ۸.۶۴ | ۸.۶۵ | ۰.۰۹۵ | RSS1 |
| ۰.۲۳ | ۸.۶۶ | ۸.۶۴ | ۰.۰۳۷ | STR 20 |

* محاسبه‌ها با معادله ۴ انجام شده است.

جدول ۶ مقایسه اندیس‌های سرعت پخت اندازه‌گیری و محاسبه‌شده برای آمیزه‌ها

| خطای نسبی (%) | اندیس سرعت پخت (min^{-1}) | | پالمیتیک اسید متیل استر (%) | پایه کائوچو در آمیزه |
|---------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------------|
| | محاسبه‌شده* | اندازه‌گیری شده | | |
| ۱.۶۵ | ۳۰.۴۶ | ۳۰.۹۷ | ۰.۱۹۸ | SMR 20 |
| ۱.۶۲ | ۳۲.۱۷ | ۳۲.۷۰ | ۰.۶۱۶ | SMR 20 CR |
| ۱.۴۷ | ۳۲.۴۳ | ۳۱.۹۶ | ۰.۶۸۱ | SMR 20 JV |
| ۰.۹۵ | ۳۰.۷۶ | ۳۰.۴۷ | ۰.۲۷۱ | SIR 20 |
| ۱.۰۱ | ۳۰.۰۵ | ۲۹.۷۵ | ۰.۰۹۵ | RSS1 |
| ۰.۱۰ | ۲۹.۸۱ | ۲۹.۸۴ | ۰.۰۳۷ | STR 20 |

* محاسبه‌ها با معادله ۳ انجام شده است.

مطالعه موردی

کائوچوی طبیعی ISNR 20 به عنوان پایه بسپار برای مطالعه موردی، در تهیه آمیزه استفاده شد. با استفاده از نمودار ۱ مقدار این ماده معادل با ۰/۲۱۲٪ می شود. مدل های همبستگی معرفی شده، برای پیش بینی ویژگی پخت این آمیزه به کار گرفته شد. نتیجه های به دست آمده در جدول ۷ نشان داده شده است.

نتیجه گیری

در این مطالعه، همبستگی مقدار پالمیتیک اسید متیل استر به دست آمده از ترانس استری شدن لیپیدهای استخراجی از کائوچوی طبیعی با ویژگی پخت آمیزه های لاستیکی بر پایه کائوچوی طبیعی بررسی شد و نتیجه های زیر به دست آمد:

پالمیتیک اسید، اثرات متفاوتی بر روی کائوچوی طبیعی و آمیزه های به دست آمده از آن دارد. این اسید چرب می تواند به عنوان فعال کننده طبیعی بر ویژگی پخت آمیزه های لاستیکی تأثیرگذار باشد و زمان برشتگی و زمان پخت بهینه را کاهش و اندیس سرعت پخت را افزایش دهد. افزون بر این، با عمل به عنوان نرم کننده می تواند موجب کاهش گران روی و سختی آمیزه ها و کاهش گشتاور مورد نیاز برای چرخش آمیزه به دور محور منتخب شود.

همبستگی خطی بین مقدار پالمیتیک اسید متیل استر تهیه شده و زمان برشتگی و زمان پخت بهینه با R^2 بالای ۰/۸ وجود دارد.

همبستگی خطی بین مقدار پالمیتیک اسید متیل استر تهیه شده با تفاوت گشتاور پخت و اندیس سرعت پخت بهینه با R^2 بالای ۰/۸ وجود دارد.

ویژگی تفاوت گشتاور پخت، زمان برشتگی، زمان پخت بهینه و اندیس سرعت پخت در آمیزه لاستیکی معرفی شده به عنوان مطالعه موردی، به ترتیب با خطاهای ۱۲/۰۸، ۵/۳۹، ۵/۰۸ و ۱/۳۹٪ با به کارگیری نتیجه های به دست آمده از سوانگاری گازی، پیش از تهیه آمیزه، پیش بینی شد که برای تخمین زمان برشتگی، زمان پخت بهینه و اندیس سرعت پخت پیش از تهیه آمیزه به طور کامل مناسب است.

جدول ۷ مقادیر درصد خطای میانگین

| نام کمیت | خطای میانگین |
|------------------|--------------|
| تفاوت گشتاور پخت | ۲/۵۶ |
| زمان برشتگی | ۰/۳۴ |
| زمان پخت بهینه | ۰/۳۱ |
| اندیس سرعت پخت | ۱/۱۳ |

جدول ۷ عامل های اندازه گیری و محاسبه شده در مطالعه موردی آمیزه بر پایه ISNR 20

| عامل | اندازه گیری - محاسبه شده | خطای نسبی (%) |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------|
| تفاوت گشتاور پخت (dN.m) | ۵/۹۶ | ۱۲/۰۸ |
| زمان برشتگی (min) | ۵/۷۵ | ۵/۳۹ |
| زمان پخت بهینه (min) | ۹/۰۶ | ۵/۰۸ |
| اندیس سرعت پخت (min^{-1}) | ۳۰/۱۹ | ۱/۰۹ |

با توجه به مقدار خطاهای به دست آمده، نتیجه های زمان برشتگی، زمان پخت بهینه و اندیس سرعت پخت و نیز نتیجه های تفاوت گشتاور پخت بسته به نوع فرایند قابل قبول است [۱۹].

- [1] Rolere, S.; Bottier, C.; Vaysse, L.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F.; *Express Polym. Lett.* 10(5), 408–419, 2016.
- [2] Sriring, M.; Nimpai boon, A.; Kumarn, S.; Sirisinha, C.; Sakdapipanich, J.; Toki, S.; *Polym. Test.* 70, 127-134, 2018.
- [3] Liengprayoon, S.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Sriroth, K.; Dubreucq, E.; Vaysee, L.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110, 563-569, 2008.
- [4] Hasma, H.; Subramaniam, S.; *J. Nat. Rub. Res.* 1, 30–40, 1986.
- [5] Rolere, S.; Liengprayoon, S.; Vaysse, L.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F.; *Polym. Test.* 43, 83– 93, 2015.
- [6] Woo Bae, S.; Jung, S.; Chul Choi, S.; Young Kim, M.; Beungtae Ryu, S.; *Molecules.* 25, 5110-5123, 2020.
- [7] Bottier, C.; *Adv. Bot. Res.* 93, 201-203, 2020.
- [8] Lienprayoon, S.; Chaiyut, J.; Sriroth, K.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Debreucq, E.; Vaysee, L.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 115, 1021-1031, 2013.
- [9] Kawahara, S.; Kakubo, T.; *Polymer* 41, 7483-7488, 2000.
- [10] Liengprayoon, S.; Ph.D. Thesis, University of Montpellier SupAgro, Montpellier, France, 2008.
- [11] Junkong, P.; Morimoto, R.; Miyaji, K.; Tohsan, A.; Sakakia, Y.; Ikeda, Y.; *RSC Adv.* 10, 4772-4785, 2020.
- [12] Tuampoemsab, S.; Sakdapipanich, J.; *Pruffen und Messen Testing and Measuring, KGK,* 10, 674-684, 2007.
- [13] Salomez, M.; Subileau, M.; Intapun, J.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Vaysse, L.; Dubreucq, E.; *J. Appl. Microbiol.* 117, 921-929, 2014.
- [14] Arnold, A.R.; Evans, P.; *J. Nat. Rub. Res.* 6(2), 75-78, 1991.
- [15] Payungwong, N.; Tuampoemsab, S.; Rojruthai, P.; Sakdapipanich, J.; *J. Rub. Res.*, 24, 543-553, 2021.
- [16] Loften, J.R.; Linn, J.G.; Drackley, J.K.; Jenkins, T.C.; Soderholm, C.G.; Kertz, A.F.; *J. Dairy Sci.* 97, 4661-4674, 2014.
- [17] Folch, J.; Lees, M.; Sloane Stanley, G.H.; *J. Biol. Chem.* 226, 497-509, 1957.
- [18] Musigamart, N.; Ph.D. Thesis, University of Kasetsart, Bangkok, Thailand, 2015.
- [19] Motiee, F.; Taghvaei-Ganjali, S.; Malekzadeh, M.; *Int. J. Ind. Chem.* 4, 1-8, 2013.

سپیده به‌نام^۱ و مرتضی قلی‌زاده^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. استادیار دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۱ بازنگری: شهریور ۱۴۰۱ پذیرش: شهریور ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1956008.2027



20.1001.1.17359937.1401.16.3.11.7

چکیده

در این پژوهش، تأثیر کاتالیست زئولیت بر فرایند تف‌کافت مخلوط چوب صنوبر و پلی‌اتیلن سبک بررسی شد. بدین منظور، در یک واکنشگاه با ابعاد آزمایشگاهی، ۱۵ گرم از این مخلوط بارگذاری شد و تف‌کافت مخلوط در دمای ۵۰۰ °C، در فشار اتمسفریک و در جو گاز نیتروژن انجام پذیرفت. افزودن کاتالیست زئولیت A4 به مخلوط تف‌کافت موجب افزایش مقدار قطران تولیدی شد. قطران تولیدی دارای دو گروه ترکیب‌های آلیفاتیکی و آروماتیکی بود. کاتالیست، مقدار مواد آروماتیک موجود در قطران را نیز افزایش داد و با اکسیژن‌زدایی موجب بهبود کیفیت قطران شد. با توجه به تصاویرهای SEM مشخص شد که ساختار زغال‌های تولیدشده از فرایند تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی، مشابه با ساختار چوب صنوبر بود با این تفاوت که زغال کاتالیستی تخلخل بیشتری داشت. طیف‌های FTIR نشان داد که افزودن کاتالیست موجب اکسیژن‌زدایی اندکی از سطح موم به‌دست آمده از تف‌کافت کاتالیستی می‌شود و مقدار موم تولیدشده را کاهش می‌دهد. این نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست زئولیت A4 تمایل به اکسیژن‌زدایی از سطح فراورده دارد. با توجه به الگوهای XRD و تجزیه عنصری، مشخص شد به مقدار خیلی کمی کک پس از واکنش، بر کاتالیست تشکیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: تف‌کافت، چوب صنوبر، زئولیت، پلی‌اتیلن سبک

مقدمه

تجزیه‌پذیری ضعیف بسپارها، دفع زباله در محل‌های دفع پسماند رو به نامطلوب‌شدن است و باید روشی کارآمدتر برای بازیافت این زباله‌های پلاستیکی اندیشیده شود [۱]. مشکل‌های زیست‌محیطی ناشی از انتشار آلاینده‌های اولیه (گوگرد دی‌اکسید، کربن مونوکسید، نیتروژن اکسیدها و

طی دهه‌های گذشته، افزایش روز افزون جمعیت به همراه نیاز مردم به اتخاذ شرایط بهتر برای زندگی، منجر به افزایش چشمگیر مصرف بسپارها (به‌طور عمده پلاستیک‌ها) شده است. به دلیل فشارهای قانونی، افزایش هزینه‌ها و

خوردگی، ناپایداری، ارزش گرمایی پایین و عدم سازگاری با سوخت فسیلی، استفاده از آن را در موتورهای معمولی و دیگ‌های بخار محدود می‌کند [۸]. این نواقص باید برای استفاده از آن به‌عنوان یک سوخت معمولی برطرف شود. برای بهبود بخشیدن سوخت روغن زیستی، باید هم‌تفکافت زیست‌توده و مواد آلی حاوی هیدروژن بالا انجام شود. بنابراین، پلاستیک‌ها به‌دلیل داشتن هیدروژن بیشتر و مقدار کم آب موجود در روغن به‌دست‌آمده از تفکافت آن‌ها، می‌توانند به‌عنوان واکنشگر مناسب باشند [۴]. در تفکافت، وجود پلاستیک می‌تواند موجب بهبود خاصیت مایع و بازده آن به‌عنوان سوخت شود. از این رو، مخلوطی از پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌استایرن و اجزای اصلی پلاستیک پسماندهای جامد شهری و یا یکی از آن‌ها در مخلوط با زیست‌توده استفاده می‌شود [۹]. در میان انواع پلاستیک‌ها، پلی‌اتیلن بیش از ۳۰ درصد از کل زباله پلاستیک در جهان را تشکیل می‌دهد. از این رو، استفاده از آن در فرایندهای هم‌تفکافت زیست‌توده، در کاهش آلودگی به‌دست‌آمده از زباله‌های پلاستیکی می‌تواند مفید باشد [۱۰].

همچنین، روغن زیستی با وجود بزرگترین مزیت آن، یعنی دوستدار محیط‌زیست بودن، به‌دلیل محتوای بالای آب (۱۵ تا ۳۰ درصد وزنی) و ترکیب‌های اکسیژن‌دار (۳۵ تا ۶۰ درصد وزنی) مانند اسیدها، کتون‌ها، اترها، آلدهیدها و الکل‌ها با چالش‌های فنی زیادی برای تجاری‌سازی مواجه است. بنابراین، کیفیت روغن زیستی باید با حذف اکسیژن از راه فرایند گرمایی جدید و یا روش‌های جدید پیش‌تصفیه، بهبود یابد. هم‌تفکافت کاتالیستی به‌عنوان روشی جایگزین برای بهبود کیفیت روغن‌های زیستی استفاده می‌شود [۱۱]. تفکافت کاتالیستی یک رویکردی است که طی آن، زیست‌توده را پیش از اینکه بخارها چگالنده شوند، اکسیژن‌زدایی می‌کند [۱۲]. طی سالیان طولانی مواد کاتالیستی متفاوتی مانند کاتالیست‌های همگن، مواد مزوپور

هیدروکربن‌ها) مانند باران‌های اسیدی، کاهش لایه ازن و تغییرهای آب و هوایی جهان به‌طور عمده با احتراق سوخت‌های فسیلی ایجاد شده‌اند [۲]. اگرچه انواع متفاوتی از انرژی طبیعی، مانند نور خورشید، زمین گرمایی، انرژی آب، انرژی باد و زیست‌توده به‌عنوان منبع انرژی تجدیدپذیر در نظر گرفته می‌شوند، ولی بیشتر آن‌ها برای تولید برق استفاده می‌شود. فقط زیست‌توده یک منبع کربن تجدیدپذیر است که می‌تواند برای تولید سوخت‌های زیستی یا مواد اولیه شیمیایی استفاده شود [۳]. بنابراین، زیست‌توده به‌عنوان منبع انرژی تجدیدپذیر عمده جهان، برای کاهش منابع سوخت فسیلی شناخته شده است [۴].

تفکافت یک فرایند تجزیه گرمایی است که در غیاب اکسیژن رخ می‌دهد و در دهه‌های گذشته به‌دلیل پتانسیل تبدیل پسماند آلی مانند لاستیک‌های فرسوده، خاک اره، بامبو، زباله‌های پلاستیکی، سایر مواد زائد کشاورزی به بقایای کربنی، هیدروکربن‌های مایع و گازها به‌طور گسترده مطالعه شده است [۵]. با تفکافت، زیست‌توده لیگنوسلولوزی به مواد جامد کربنی و مایع‌ها و گاز تبدیل می‌شوند [۶]. فرآورده به‌دست‌آمده شامل گاز (هیدروژن، کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید، متان و هیدروکربن‌های سبک)، هیدروکربن‌های مایع (قطران^۱ یا روغن زیستی^۲)، مواد کربنی (زغال^۳) و موم^۴ (در صورت استفاده از واکنشگرهای پلی‌فینی^۵ مانند پلی‌اتیلن) است [۷].

روغن به‌دست‌آمده از تفکافت زیست‌توده در مقایسه با نفت‌های معمولی، ویژگی سوختی ناپایداری دارد. مقدار آب زیست‌توده نیز به‌دلیل داشتن اکسیژن و ترکیب‌های اسیدی بسیار بالا است (بیش از ۲۰ درصد) [۴]. روغن زیستی به دست‌آمده از آن به‌دلیل داشتن برخی ویژگی‌های نامطلوب مانند

اسیدی، مواد مزوپور غیراسیدی، کاتالیست‌های FCC^1 ، زئولیت‌ها و اکسیدهای فلزی برای تف کافت کاتالیستی زیست‌توده و پلاستیک به کار گرفته شده‌اند. مشخص شده است که زئولیت‌ها کاتالیست‌های کارآمد و مؤثری در تخریب پلی‌اتیلن هستند [۱۳]. مزایای استفاده از زئولیت‌ها، به قیمت پایین آن‌ها و دانش به‌دست‌آمده طی دهه‌ها استفاده از آن‌ها در صنایع شیمیایی نسبت داده می‌شود [۱۴]. فن و همکارانش^۲، در سال ۲۰۱۷، هم‌تف کافت کاتالیستی لیگنین و پلی‌اتیلن سبک با زئولیت H-ZSM5 و MgO را انجام دادند. ثابت شد که پلی‌اتیلن سبک یک هیدروژن‌دهنده خوب برای بهبود کیفیت روغن زیستی است. آن‌ها مشاهده کردند که هم‌افزایی آشکاری بین لیگنین و پلی‌اتیلن سبک، برای بالا بردن بازده روغن زیستی به‌دست آمد. زئولیت H-ZSM5 نسبت به MgO تولید مواد آروماتیک را بهبود بخشید [۱۵].

همان‌گونه که در بالا اشاره شد برای افزایش کیفیت روغن زیستی و حذف اکسیژن موجود در آن، چوب صنوبر با پلی‌اتیلن سبک (که یک ماده پلی‌الفینی با مقدار هیدروژن بالا است) و در حضور زئولیت A4 (که یک کاتالیست زئولیتی میکروپور و ارزان قیمت است) تف کافت شد. این فرایند در یک واکنشگاه نیم‌پیوسته، در دمای $500^\circ C$ ، فشار اتمسفریک و در جو نیتروژن انجام شد.

بخش تجربی

مواد اولیه

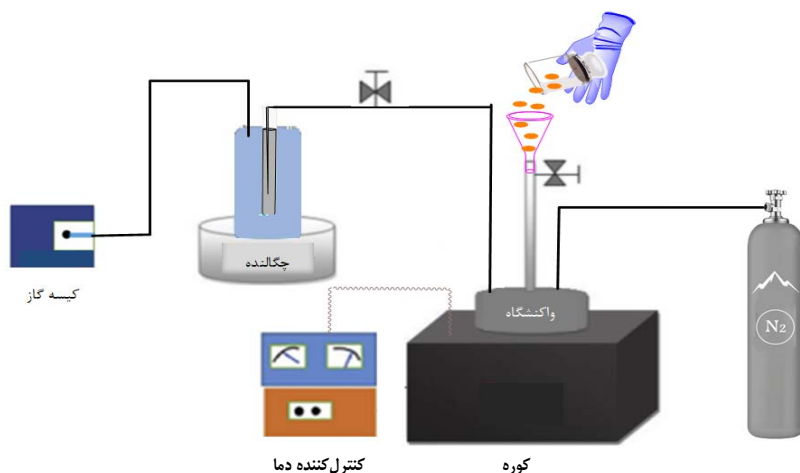
پسماندهای چوب صنوبر که در منطقه تبریز به خوبی یافت می‌شوند، به‌عنوان واکنشگر با ابعاد به طول ۱ cm، عرض ۱ mm و ضخامت ۱ mm تهیه شدند. گرانول‌های پلی‌اتیلن سبک از شرکت پتروشیمی آریا ساسول خریداری شدند. ذره‌های پلی‌اتیلن سبک به شکل قرص، به قطر ۵ mm و ارتفاع ۲ mm و چگالی

چگالنده استفاده شد. سامانه استفاده‌شده در فرایند تف کافت برای انجام این فرایند از یک واکنشگاه فولادی بستر ثابت و نیم‌پیوسته به ارتفاع ۱۹ cm و قطر ۱۲ cm استفاده شد (شکل ۱) که جنس آن فولاد ضد زنگ بود. واکنشگاه مورد استفاده دو عدد شیر سوزنی استیل ۳۱۶ و نیز یک عدد شیر تویی ۳۱۶ داشت. برای ورودی واکنشگاه دو لوله $1/4$ اینچی و $1/2$ اینچی استفاده شد و نیز برای ورودی گاز خنثی نیز یک لوله $1/4$ اینچی استفاده شده بود. برای شروع آزمایش دمای واکنشگاه با استفاده از یک کوره قابل برنامه‌ریزی تا $500^\circ C$ افزایش یافت که این دما همان دمای تف کافت و انجام آزمایش بود. پس از عاری‌سازی محیط از گاز اکسیژن با گاز نیتروژن، خوراک که مخلوطی مساوی از چوب صنوبر خرد شده و تایر زائد بود در دمای $500^\circ C$ ، فشار اتمسفریک و جو نیتروژن به واکنشگاه وارد شد و ۲۰ دقیقه زمان برای انجام واکنش در نظر گرفته شد. در صورت انجام فرایند تف کافت کاتالیستی، زئولیت A4، به‌منظور فعال‌سازی، پیش از مواد اولیه به واکنشگاه وارد شد و مقدار مورد استفاده یک چهارم خوراک ورودی بود. در حین فرایند، گازهای تولیدشده وارد چگالنده شدند که حاوی ترکیب کلروفرم و متانول بودند و گازهای تراکم‌پذیر به‌صورت فراورده مایع (قطران) تولیدی و گازهای سبک‌تر و غیرقابل تراکم به صورت فراورده گاز از چگالنده خارج شدند. باقی‌مانده مواد جامد در داخل واکنشگاه، در پایان فرایند به‌عنوان فراورده جامد (زغال) جمع‌آوری شد. در نهایت قطران به‌دست‌آمده برای جداسازی حلال و ترکیب‌های سبک آن، در داخل آن قرار گرفت تا فراورده نهایی روغن به‌دست آید. در این فرایند عامل‌های دبی گاز نیتروژن و سرعت گرمایش ثابت در نظر گرفته شد. روش‌های تجزیه‌ای

1. Fluid catalytic cracking

2. Fan et al.

دستگاه‌های تجزیه‌گر متفاوت انجام شد. متفاوتی نیز بر فراورده‌های جامد، قطران و نیز گاز تولیدی با



شکل ۱ طرحواره سامانه و واکنشگاه به کارگرفته شده در فرایند تفکافت

۳۵ حفظ شد و سپس دما با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از 35°C تا 250°C افزایش پیدا کرد. ستون برای ۵ دقیقه در دمای 250°C نگه داشته شد. هلیوم با دبی $4\text{ ml}/\text{min}$ به عنوان گاز حامل استفاده شد. شناسایی پیکها در طیف MS برپایه مقایسه با طیف استاندارد ترکیب‌های موجود در مرکز داده GC-MS یا با توجه به نسبت طیف/ زمان ماند برای گونه‌های مشخص تزریق شده، انجام شد [۲۰ و ۲۱].

تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA^1)

این روش برای اندازه‌گیری مقدار فراربودن ترکیب‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد. نمودارهای مربوط به کاهش وزن و مشتق وزن‌سنجی گرمایی با دستگاه TGA Henven HCT-1 انجام شد. در ابتدا نمونه‌ها از دمای اتاق تا 105°C گرمادهی شدند و این دما برای حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه حفظ شد. سپس نمونه‌ها برای رسیدن به دمای 500°C با سرعت گرمایی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در حضور جریان نیتروژن، گرمادهی شدند.

روش‌های شناسایی

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

برای به دست آوردن طیف FTIR هر نمونه، دستگاه Nicolet iS50 به کارگرفته شد. در ابتدا، نمونه‌ها در دمای 35°C و در یک اجاق خلأ به مدت ۴ ساعت گرمادهی شدند. گستره طیف در بازه 250 تا 450 cm^{-1} بود [۱۶].

پراش پرتو ایکس (XRD)

دستگاه Ultima IV X-ray مجهز به منبع پرتو ایکس $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) برای بررسی و مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های زغال به کارگرفته شد. [۱۷ تا ۱۹].

سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)

تجزیه فراورده مایع با دستگاه Shimadzu GC-MS با یک ستون موینگی (DB-Wax) به طول ۳۰ متر، قطر داخلی 0.25 میلی‌متر، ضخامت فیلم 0.25 میلی‌متر انجام گرفت. 0.5 میکرومتر از نمونه با نسبت انشعاب ۵۰ به ۱، به درگاه تزریق شد. در ابتدا دمای ستون برای ۳ دقیقه در دمای

میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

برای ریخت‌شناسی واکنشگرها، نمونه زغال‌های تولیدشده و همچنین برای کاتالیست پیش و پس از واکنش، میکروسکوپ الکترونی روبشی MIRA3 FEG-SEM (Tescan) ساخت کشور چک به کار گرفته شد.

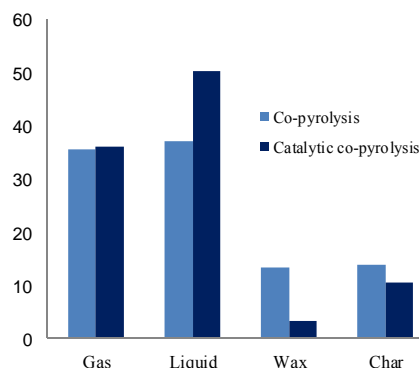
تجزیه عنصری

تعیین عناصر مربوط به نمونه‌ها با روش طیف‌سنجی جذب اتمی و به کارگیری دستگاه EuroEA3000-Single instrument انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

بازده فراورده

مقدار بازده فراورده تولیدشده از تف کافت گرمایی و کاتالیستی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ مقدار فراورده‌های گازی، زغال، قطران و موم تولیدشده در تف کافت گرمایی و کاتالیستی

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودن کاتالیست زئولیت، بازده زغال و موم را به ترتیب از ۱۳/۸۸ و ۱۳/۳۸ به ۱۰/۴۰ و ۳/۱۹٪ کاهش و در مقابل، بازده قطران و گاز را به ترتیب از ۳۷/۰۶ و ۳۵/۶۸ به ۵۰/۳۴ و ۳۶/۰۷ افزایش داده که این نتیجه به دلیل افزایش کراکینگ و تولید مواد سبک در تف کافت کاتالیستی است. به بیان دیگر، کاتالیست در افزایش

بازده قطران که به‌عنوان فراورده اصلی تف کافت است، مؤثر بوده است. همچنین، کاتالیست موجب شده مقدار خیلی کمی (کمتر از ۱ درصد) به فراورده گازی افزوده شود که به معنی اتلاف خیلی کم مواد آلی به شکل گاز است. ترکیب‌های متفاوت در فاز گاز در تف کافت گرمایی و کاتالیستی

تجزیه فراورده‌های گازی به دست آمده از هم‌تف کافت گرمایی و کاتالیستی چوب صنوبر و LDPE با سوانگاری گازی در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به نمودار مشخص می‌شود که مقدار گازهای CO و CO₂ در تف کافت کاتالیستی افزایش یافته است.

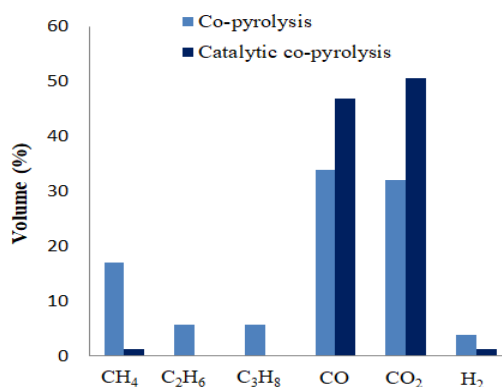
این گازها به دلیل وجود مواد اکسیژن‌دار در چوب صنوبر و پلی اتیلن و واکنش‌های کربونیل‌زدایی و کربوکسیل‌زدایی تولید شده است. در تف کافت گرمایی مقدار گاز CH₄ بیشتر از تف کافت کاتالیستی است. همچنین، گازهای C₂H₆ و C₃H₈ در تف کافت گرمایی تولید شد در حالی که مقدار این گازها در تف کافت کاتالیستی به‌طور تقریبی صفر بود. یعنی در تف کافت گرمایی مقدار هیدروکربن‌های سبک بیشتر تولید شد. درصد تولید گاز H₂ نیز در تف کافت گرمایی بیشتر از تف کافت کاتالیستی بود که به دلیل بسپارش رادیکال‌های فعال هیدروژن، تولید شد.

به‌طور کلی نتیجه‌ها نشان‌دهنده این است که کاتالیست موجب افزایش سرعت اکسیژن‌زدایی شده است، ولی سرعت واکنش بسپارش ترکیب‌های سبک هیدروکربنی بیشتر از سرعت کراکینگ آن‌ها بود. ترکیب‌های CH₄، C₂H₆ و C₃H₈ به احتمال بر اثر بسپارش در حضور کاتالیست، تبدیل به هیدروکربن‌های سبک مایع در داخل آن شده‌اند.

و می‌تواند به مواد شیمیایی مفیدی تبدیل شود، فقط در مایع به‌دست آمده از تف‌کافت کاتالیستی مشاهده شد که در اثر آب‌زدایی قندهای به‌دست‌آمده از تف‌کافت سلولز تولید شده بود. اسیدهای تولید شده در تف‌کافت کاتالیستی کاهش چشمگیری یافته بود. پژوهش‌ها نشان داده است که مراکز اسید لوئیس و برونستد^۱ موجود در کاتالیست‌های زئولیتی واکنش‌های آب‌زدایی را افزایش می‌دهد.

به‌دلیل انجام واکنش‌های کتون‌شدن حول کاتالیست که گروه‌های کربوکسیل را حذف و اسیدها را به کتون تبدیل می‌کند، بازده اسید کاهش یافته و کتون‌ها تولید شدند که این خود موجب افزایش ارزش گرمایی و پایداری فرآورده‌های مایع می‌شود. همچنین، با افزودن کاتالیست، مقدار مواد با ارزش آروماتیکی نیز افزایش یافت. برای مثال، بیشترین مقدار آروماتیک را دی‌۲-تیل‌هگزیل فتالات (۳٫۲۲٪) داشت [۲۳].

مشاهده شد که تولوئن و زایلین با افزودن کاتالیست افزایش و بنزن کاهش یافت؛ این پدیده به‌دلیل افزایش واکنش‌های آلکیل‌دارشدن بنزن بود؛ زیرا ترکیب‌های آروماتیک تک حلقه چندجایگزینی مانند تری‌متیل‌بنزن و دی‌متیل‌بنزن با واکنش‌های تسهیم نامتناسب^۲ تبدیل به تولوئن و زایلین می‌شوند [۲۲]. مقادیر الکل نیز در حضور کاتالیست افزایش یافت که بیانگر کراکنگ بیشتر واکنشگرها بود که تأثیر آن در کاهش مقدار زغال و موم تف‌کافت کاتالیستی مشاهده شد. برای مثال، متانول و اتانول با افزودن کاتالیست تولید شدند.



شکل ۳ درصد حجمی ترکیب‌های متفاوت موجود در فاز گازی (تعیین شده با GC)

نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه GC-MS فرآورده مایع در جدول ۱ درصد مواد فرار موجود در مایع به‌دست‌آمده از تف‌کافت گرمایی و تف‌کافت کاتالیستی LDPE و چوب صنوبر نشان داده شده است. مواد موجود در مایع‌های تولیدشده شامل مواد آلیفاتیک (هیدروکربن‌های راست زنجیر و حلقوی)، آروماتیک‌ها، الکل‌ها و مقداری مواد اسیدی، مواد گوگردار و نیتروژن‌دار بود. ترکیب‌های خطی سبک مانند آلکان‌ها و آروماتیک‌های سبک مانند بنزن و زایلین در مایع وجود داشت. فرآورده‌های آروماتیک به‌طورعمده از تجزیه لیگنین موجود در چوب به‌دست آمد. الکل‌ها و اسیدها از تجزیه گرمایی سلولز و همی‌سلولز ایجاد شد [۲۲].

مواد آلیفاتیک شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها، اسیدها و ... بود که از تجزیه چوب و پلی‌اتیلن به‌دست آمدند. آلکان‌ها مانند پنتان، هگزان و اکتان بیشترین مقدار را در این گروه داشتند. نتیجه‌ها نشان داد که مقادیر آلکان مانند هگزان و دکان در تف‌کافت گرمایی زیاد بود. مقداری الکل و اسید نیز در مایع وجود داشت.

با افزودن کاتالیست به فرایند هم‌تف‌کافت، تغییراتی در مقادیر ترکیب‌های به‌وجود آمد. مقدار آلکان‌ها کاهش یافت که این می‌تواند به دلیل شکست مولکولی آن‌ها و همچنین، تبدیل به مواد آروماتیکی باشد. فوران که ماده با ارزشی است

1. Lewis and Brønsted

2. Disproportionation reactions

جدول ۱ درصد ترکیبات سبک قطران به دست آمده از فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی (تعیین شده با GC-MS)

| تف کافت | | ترکیبها | تف کافت | | ترکیبها |
|-----------|--------|----------------------------|-----------|--------|----------------------------|
| کاتالیستی | گرمایی | | کاتالیستی | گرمایی | |
| ۰/۰۸ | - | ۱و۱-دی متوکسی پروپان | - | ۲/۲۴ | متان |
| ۶/۸۹ | ۶/۸۳ | ۲-متیل پنتان | ۰/۰۶ | - | بوتان |
| ۱۱/۳۸ | - | ۳-متیل سیکلو پنتان | - | ۸/۹۹ | ۳-متیل پنتان |
| ۰/۰۶ | - | ۳-پروپیل-۱و۴-پنتادین | ۰/۰۶ | - | ۱-اتیل-۱-متیل سیکلو پنتان |
| ۳/۰۸ | ۱۷/۳۴ | سیکلو هگزان | ۸/۴۶ | ۱۴/۶۹ | هگزان |
| ۰/۳۱ | - | متیل سیکلو هگزان | ۰/۱۰ | - | سیکلو هگزانون |
| ۰/۷۸ | ۱/۶۷ | هپتان | ۰/۲۴ | - | ۴-متیل سیکلو هگزان |
| - | ۰/۰۲ | ۳و۳-دی متیل هگزان | - | ۰/۱۱ | ۲و۴-دی متیل هگزان |
| - | ۰/۱۰ | ۲-متیل هپتان | - | ۱/۷۷ | ۳-متیل هپتان |
| ۰/۰۷ | - | ۲و۴-دی متیل هپتن | ۰/۶۰ | - | ۱-هپتن |
| - | ۱/۰۲ | ۱-اتیل-۳-متیل سیکلو پنتان | - | ۰/۲۳ | ۳-کلرو-۳-متیل پنتان |
| ۰/۹۰ | - | ۱-اکتن | ۲/۹۶ | ۷/۵۱ | اکتان |
| - | ۰/۱۲ | ۱۱-پروپیل سیکلو پنتان | ۰/۹۰ | - | ۲-اکتن |
| ۰/۰۴ | - | ۳-اتیل-۱-سیکلو هگزان | ۰/۰۹ | - | ۱-بوتیل-۲-متیل سیکلو پنتان |
| - | ۰/۱۴ | ۴-هیدروکسی-۱-پیرولین اکسید | ۰/۰۹ | - | ۱و۲-دی متیل سیکلو هگزان |
| ۰/۱۰ | - | ۳-متیل نونان | ۰/۵۰ | ۰/۴۳ | نونان |
| - | ۰/۰۹ | ۱و۱و۳-تری متوکسی بوتان | ۰/۶۳ | - | نونن |
| ۰/۰۸ | - | ۲و۶-دی متیل-۳-اکتن | - | ۰/۱۹ | ۴-اتیل اکتان |
| ۱/۴۰ | ۳/۷۴ | دکان | - | ۰/۳۴ | ۳-متیل نونان |
| ۰/۱۷ | - | E-۲-اکتادکان | ۰/۰۹ | - | سیکلودکان |
| - | ۰/۰۸ | سیکلو پنتان | - | ۰/۱۶ | سیس-۳-دکان |
| ۰/۱۱ | - | ۲-دکن | ۰/۹۰ | - | دکن |
| ۰/۸۸ | - | ۱-اون دکن | ۰/۶۴ | ۰/۸۵ | اون دکان |
| - | ۰/۰۷ | سیس-۵-اون دکان | ۰/۰۴ | - | ۱-کلرو-۷-هپتادکن |
| - | ۰/۲۴ | ۳-متیل اون دکان | - | ۰/۱۷ | ۵-اتیل اون دکان |
| ۰/۲۵ | ۰/۱۹ | ۱و۱۱-دودکادین | - | ۰/۱۱ | بی سیکلو هپتان |
| ۰/۱۸ | - | ۸-دودکن | ۰/۷۷ | ۰/۵۹ | ۱-دودکن |
| ۰/۱۲ | ۰/۱۹ | ۳-دودکن | ۰/۷۸ | ۱/۰۹ | دودکان |
| ۰/۲۳ | - | ۲و۶-اکتادین | ۰/۰۴ | ۰/۱۹ | E و Z-۲و۱۳-اکتادکادین |
| ۰/۹۳ | ۰/۵۳ | ۱-تری دکن | ۰/۲۷ | - | ۱و۱۲-تری دکادین |
| ۰/۰۷ | - | سیکلودودکان | ۰/۵۰ | ۰/۴۰ | تری دکان |
| ۰/۰۸ | - | ۱۳-تترادکن | ۰/۸۸ | - | تترادکن |

ادامه جدول ۱ درصد ترکیبات سبک قطران به دست آمده از فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی (تعیین شده با GC-MS)

| تف کافت | | ترکیبها | تف کافت | | ترکیبها |
|-----------|--------|--------------------------|-----------|--------|---------------------------|
| کاتالیستی | گرمايي | | کاتالیستی | گرمايي | |
| ۰/۰۹ | - | ۱۱و۱۳-دی متیل-۱۲-تترادکن | ۰/۰۲ | - | Z-۱۱-تترادکن |
| - | ۰/۱۲ | ۶-تری دکن | - | ۰/۱۰ | ۱-کلروهپتادکن |
| ۰/۵۷ | - | تترادکان | ۰/۱۰ | ۰/۱۱ | ۳-تترادکن |
| - | ۰/۰۴ | ۲-متیل هگزادکانال | - | ۰/۰۵ | ۱۰و۱۲-دی متیل اون دکان |
| - | ۰/۴۴ | تتراتتراکونتان | - | ۰/۰۶ | ۲-بیوتیل-۱-دکن |
| - | ۰/۱۹ | ۱و۱۳-تترادکادین | - | ۰/۵۷ | ۲-تترادکادین |
| - | ۰/۶۸ | تترادکادین | - | ۰/۰۶ | ترنس-۴-دکن |
| ۰/۰۷ | ۰/۰۸ | سیکلوتترادکان | - | ۰/۰۴ | ۱۱و۱۳-دی متیل-۱۲-تترادکان |
| - | ۰/۰۴ | ۱۴-متیل دوتریاکونتانال | ۰/۲۰ | - | ۱-دوتریاکونتانال |
| - | ۰/۱۷ | ۹-تترادکن | ۰/۰۷ | ۰/۳۵ | ۱-پنتادکن |
| ۰/۰۷ | ۰/۳۵ | پنتادکن | ۰/۵۰ | - | پنتادکان |
| ۰/۰۴ | ۰/۰۵ | سیکلودودکان | - | ۰/۰۴ | سیکلوپنتادکان |
| - | ۰/۱۲ | ۳و۷-دی متیل-۶-نونان | - | ۰/۰۷ | ۱و۱-اوکسی بیس دودکان |
| - | ۰/۱۵ | ۱و۱۳-تترادکادین | ۰/۵۷ | ۰/۸۲ | هگزادکان |
| ۰/۸۱ | - | ۱-هگزادکن | - | ۰/۱۱ | سیکلوتتراکوزان |
| - | ۰/۱۳ | بی سیکلوایکوزان | ۰/۲۵ | - | ۳-ایکوزن |
| ۰/۷۸ | ۰/۲۵ | هپتادکن | ۰/۷۳ | - | E-۱۵-هپتادکنال |
| - | ۰/۲۳ | هپتادکان | ۳/۵۲ | ۰/۰۴ | ۹-تری کوزن |
| - | ۰/۰۳ | ۱۴-هگزادکنال | - | ۰/۱۵ | سیس-۹-اکتادکن |
| ۱/۲۶ | ۰/۵۵ | اکتادکن | ۲/۶۸ | ۰/۲۷ | سیکلوتتراکوزان |
| - | ۰/۰۵ | Z-۱۱-تترادکن | ۱/۵۲ | ۰/۱۰ | ۱و۱۹-ایکوزادین |
| ۴/۲۳ | ۰/۲۵ | ۱-نونادکن | ۰/۰۶ | - | ۲-متیل-۷-نونادکن |
| ۰/۴۴ | - | نونادکان | - | ۰/۱۶ | تتراکوزان |
| ۰/۵۳ | ۰/۳۱ | ۳-ایکوزن | - | ۰/۱۳ | Z-۸-هگزادکن |
| ۰/۱۰ | - | ۵-ایکوزن | - | ۰/۰۹ | ۱و۱۹-ایکوزادین |
| - | ۰/۱۹ | آلفا اکتادین | ۰/۰۵ | - | اتیل سیکلودوکوزان |
| - | ۰/۱۴ | هنی کوزان | - | ۰/۰۴ | نونادکن |
| ۰/۶۴ | - | Z-۵-نونادکن | ۰/۱۰ | ۰/۰۴ | ۳-اکتادکن |
| ۰/۰۶ | - | Z-۲-اکتادکن | ۰/۰۲ | - | آلفا-اکتادکن |
| ۰/۲۰ | ۰/۱۰ | سیس-۱-کلرو-۹-اکتادکن | - | ۰/۲۰ | سیکلواکتاکوزان |
| ۰/۴۲ | - | اکتاکوزان | - | ۰/۴۱ | تری کوزان |
| - | ۰/۲۳ | ۹-تری کوزان | - | ۰/۹۷ | ۹-اکتادکنامید |
| - | ۰/۴۰ | ۹-تری کوزن | - | ۰/۳۰ | نونادکن |

ادامه جدول ۱ درصد ترکیبات سبک قطران به دست آمده از فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی (تعیین شده با GC-MS)

| ترکیبها | تف کافت | | ترکیبها | تف کافت | |
|---------------------------------|---------|-----------|-------------------------------------|---------|-----------|
| | گرمایی | کاتالیستی | | گرمایی | کاتالیستی |
| تریاکوتنان | - | ۱٫۰۵ | هیپتاکوزان | ۰٫۱۹ | - |
| ایکوزان | ۰٫۰۶ | ۰٫۵۳ | هنتریاکوتنان | ۰٫۱۵ | - |
| ۱- (۲-متیل پروپیل) سیکلو هگزین | - | ۰٫۰۴ | کولستا-۳ و ۵-دین | ۰٫۰۵ | - |
| ۱-دوکوزن | - | ۰٫۵۸ | دوکوزان | - | ۰٫۴۴ |
| سیکلو هگزادکان | - | ۰٫۱۰ | ۱ و ۳-دی اوکسان | - | ۰٫۰۴ |
| سیکلو ایکوزان | - | ۰٫۰۷ | ۱-هنیکوسیل فرمات | - | ۰٫۱۴ |
| نوناکوزان | - | ۰٫۴۸ | ۱۳-متیل-Z-۱۷-نوناکوزن | - | ۱٫۹۸ |
| تولوئن | ۰٫۹۵ | ۱٫۸۹ | ۱۳-متیل-Z-۱۴-نوناکوزن | - | ۰٫۰۷ |
| اتیل بنزن | ۰٫۳۵ | ۰٫۱۹ | متیل بنزن | - | ۰٫۰۵ |
| ۱-دی متوکسی متیل بنزن | - | ۰٫۱۳ | ۱ و ۳-دی متیل بنزن | ۰٫۲۳ | - |
| ۲ و ۵-دی متوکسی تتراهیدرو فوران | - | ۰٫۲۰ | زایلین | ۰٫۲۷ | ۰٫۳۴ |
| دکاهیدرو ۲-متیل نفتالین | ۰٫۰۷ | - | نفتالون | ۰٫۰۷ | - |
| ۳-دودسیل ۲ و ۵-فوران دیون | ۰٫۰۵ | - | ۲ و ۶ بیس (۱ و ۱۰-دی متیل اتیل) فنل | ۰٫۰۷ | - |
| دی ۲-اتیل هگزیل فتالات | ۲٫۸۱ | ۳٫۲۲ | ۱-بوتیل اکتیل بنزن | ۰٫۰۳ | - |
| ترت هگزادکان تیول | - | ۰٫۰۴ | ۲-او کسای سیکلو-۸ و ۱-سینول | - | ۰٫۳۴ |
| اتانول | - | ۱٫۲۸ | متانول | - | ۴٫۰۵ |
| هگزاکوزانول | ۰٫۰۳ | - | ۱-دوتریا کونتانول | - | ۰٫۰۴ |
| دودکانول | ۰٫۰۴ | - | اکتاکوزانول | - | ۱٫۶۷ |
| پنتانوتیک اسید | - | ۰٫۰۹ | اولیل الکل | - | ۰٫۲۷ |
| هگزادکانوتیک اسید | ۰٫۸۱ | ۰٫۷۳ | هگزادکانوتیک اسید | ۰٫۳۰ | - |
| تری کلرو استیک اسید | - | ۰٫۰۸ | استیک اسید | ۰٫۰۴ | - |
| ۹-اکتادکانوتیک اسید | ۰٫۷۴ | ۰٫۶۸ | اکتادکانوتیک اسید | ۰٫۴۴ | - |

طیف FTIR نمونه های قطران تولید شده

در شکل ۴ طیف FTIR مایع (قطران) به دست آمده از تف کافت گرمایی و کاتالیستی نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، در طیف ترکیب های دارای ارتعاش های کششی O-H مانند فنل ها، الکل ها و کربوکسیلیک اسید، نوار با شدت بسیار زیادی در گستره 3200 تا 3400 cm^{-1} دارند که نشان می دهد این ترکیب ها به مقدار زیاد در قطران وجود داشته اند [۲۵]. کاتالیست

موجب کاهش شدت O-H شده که به خاطر شدت اکسیژن زدایی بالا در حضور کاتالیست است. نشانه هایی از نوارهای 2924 cm^{-1} در طیف قطران گرمایی و 2968 cm^{-1} در طیف قطران کاتالیستی وجود دارد که نشان از کشش آروماتیک C-H و ارتعاش های کششی C-H در N- هتروسیکلیک هایی مانند پیریدین ها، کینولین ها و پیریمیدین ها است [۲۶]. شدت این نوار در طیف نمونه به دست آمده در حضور کاتالیست بیشتر است که به دلیل

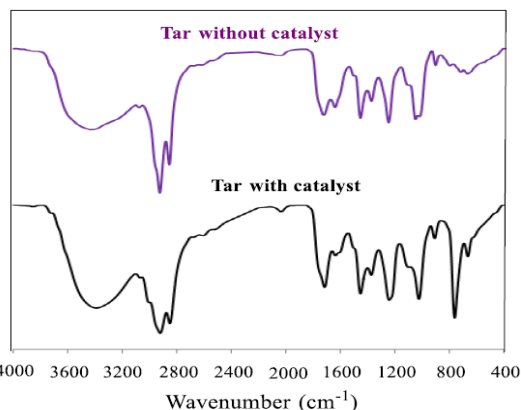
مقدار بالای آروماتیک‌ها در قطران کاتالیستی است.

بنابراین، کاتالیست موجب افزایش سرعت واکنش اکسیژن‌زدایی شده است.

نمودار TGA نمونه‌های قطران تولیدشده

در شکل ۵ نمودارهای TGA و DTG برای هر دو مایع به‌دست‌آمده از هم‌تف‌کافت چوب صنوبر و پلی‌اتیلن بدون کاتالیست و در حضور کاتالیست آورده شده است. مشخص شد که هر دو قطران از مواد متفاوتی تشکیل شده بود. با مشاهده نتیجه‌های به‌دست‌آمده مشخص شد که ساختار هر دو نمونه قطران از دماهای پایین شروع به تخریب شدن کرده بودند که این خود بیانگر وجود مواد بسیار سبک و رطوبت در قطران بود. در دمای 850°C ، حدود ۲۵٪ از قطران به‌دست‌آمده از تف‌کافت کاتالیستی و ۲۰٪ از قطران به‌دست‌آمده از تف‌کافت گرمایی باقی‌مانده بود که نشان می‌داد قطران به‌دست‌آمده از تف‌کافت کاتالیستی سنگین‌تر بود یا اینکه مقدار رطوبت داخل قطران به‌دست‌آمده از فرایند تف‌کافت گرمایی بیشتر بود چرا که تا 100°C مقدار بیشتری از قطران تف‌کافت گرمایی تخریب و یا تخریب شد. از دمای حدود 300°C مقدار کاهش وزن برای هر دو نمونه مایع کاهش پیدا کرد که بیانگر شروع تخریب مواد سنگین‌تر در داخل هر دو نمونه قطران بود.

نمودارهای DTG مربوط به هر دو نمونه نیز وجود مواد متفاوت در قطران تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی را مشخص کرد. در نمودار DTG مربوط به هر دو قطران تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی در گستره 100°C و 650°C پیک‌هایی مشاهده شد که شدت پیک موجود در دمای 100°C نسبت به بقیه پیک‌ها بیشتر بود و شدت آن برای قطران تف‌کافت گرمایی بیشتر از تف‌کافت کاتالیستی بود که بیانگر وجود رطوبت و مواد سبک بیشتری در قطران گرمایی بود. پیک موجود در 300°C نیز بیانگر مواد با اندازه متوسط بود که شدت آن برای هر دو قطران به‌طور تقریبی یکسان بود. پیک خیلی کوچک موجود در 650°C نشان‌دهنده

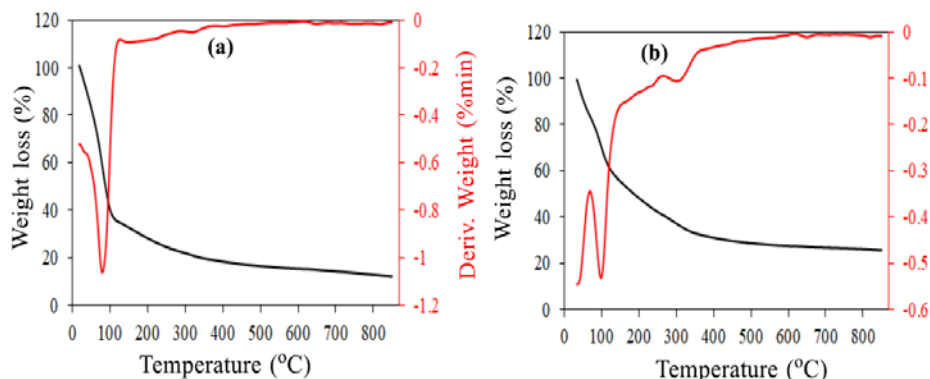


شکل ۴ طیف‌های FTIR نمونه‌های قطران تولیدشده در تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی

زئولیت موجب افزایش سرعت واکنش تبدیل ترکیب‌های خطی به آروماتیک‌ها شد. نوارهای 1726 cm^{-1} در طیف قطران گرمایی و 1720 cm^{-1} در طیف قطران کاتالیستی (کمی کشیده‌تر) نشانگر کشش $\text{C}=\text{O}$ آلدهیدهای سیرنشده، 1640 cm^{-1} در طیف هر دو قطران نشانگر کشش $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک و نوار 1458 cm^{-1} (قطران کاتالیستی کشیده‌تر) کشش $\text{C}-\text{C}$ آلکین است. پیک موجود در 1250 cm^{-1} بیانگر کشش $\text{C}-\text{O}$ استرها و اترها است [۲۶]. پیک موجود در 1720 cm^{-1} کشش $\text{C}=\text{O}$ دوگانه در ترکیب‌های آلدهید، کتون یا کربوکسیلیک اسید را نشان می‌دهد که شدت آن در طیف قطران کاتالیستی کمتر است که به‌دلیل سرعت بالای واکنش اکسیژن‌زدایی در حضور کاتالیست است. کربوکسیلیک اسیدها فرآورده‌های نامطلوب هستند؛ زیرا موجب خوردگی و تشکیل لجن^۱ (طی بسپارش که کربوکسیلیک اسیدها باهم ترکیب می‌شوند و گونه‌های مولکولی بزرگتری را تشکیل می‌دهند) می‌شوند [۲۵].

از تف کافت گرمایی بود.

ترکیب‌های سنگین‌تر به دست آمده از لیگنین و مواد سنگین پلی اتیلن بود که شدت آن در تف کافت کاتالیستی کمی بیشتر

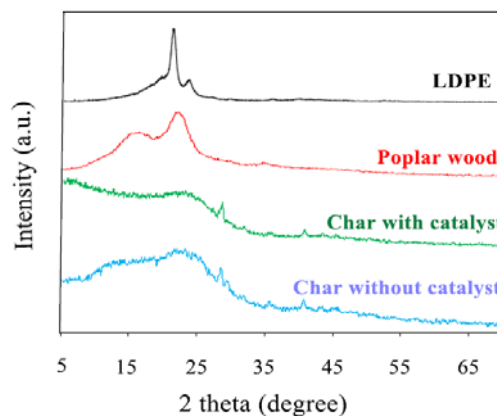


شکل ۵ نمودارهای TGA و DTG قطران در تف کافت گرمایی و کاتالیستی

پراش باریک تیز، تا حدی ساختار بلوری دارد. الگوی XRD پلی اتیلن سبک در 2θ برابر با $21/34^\circ$ و $23/70^\circ$ ساختار بلوری مربوط به سلول واحد اردورومبیک^۱ را نشان می‌دهد [۲۸ و ۲۹]. در الگوی XRD چوب صنوبر پیک‌های موجود در زاویه $16/27^\circ$ و $22/22^\circ$ بیانگر صفحه‌های بلوری آروماتیکی چوب است که به آروماتیکی‌های سبک و سنگین مربوط است [۳۰]. این پیک‌ها در زغال‌های تولیدشده گسترده‌تر و کمتر برجسته شده‌اند [۳۱]. در الگوهای نمونه‌های زغال، پیک زاویه 25° وجود ساختارهای گرافیتی را در ماده مورد مطالعه نشان می‌دهد. پیک واقع در $23/70^\circ$ مربوط به ساختار گرافیت است، که نشانه‌ای برای جمع شدن چند لایه شبه‌گرافن^۲ در کربن‌های به دست آمده است. کاتالیست موجب کاهش شدت پیک بلوری و زغال بیشتر آریخت شده است که نشان از اکسیژن زدایی بالای کاتالیست زئولیت دارد که شبکه‌ای نامنظم ایجاد کرده است [۳۲]. کربن آمورف طی تف کافت لیگنین، سلولز و همی سلولز تولید می‌شود [۲۴]. با مقایسه واکنشگرها و زغال‌های تولیدشده،

الگوهای XRD چوب صنوبر، پلی اتیلن سبک و نمونه‌های زغال تولیدشده

در شکل ۶ الگوهای XRD نمونه‌های پلی اتیلن سبک، چوب صنوبر و زغال‌های به دست آمده از فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی نشان داده شده است.



شکل ۶ الگوهای XRD چوب صنوبر، پلی اتیلن سبک و نمونه‌های زغال تف کافت گرمایی و کاتالیستی

دیده می‌شود که پلی اتیلن سبک به دلیل وجود پیک‌های

1. Orthorombic

2. Grapheme-like

¹ و ² ۱۱۲۰ و ۱۱۵۸، مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن C-O-C در سلولز، همی سلولز و لیگنین (وجود هر دو زیر واحد سیرینگیل^۲ و گواسیل^۳) است. نوار موجود در 1055 cm^{-1} ناشی از ارتعاش های خمشی الکل های درگیر در پیوند هیدروژنی ضعیف است.

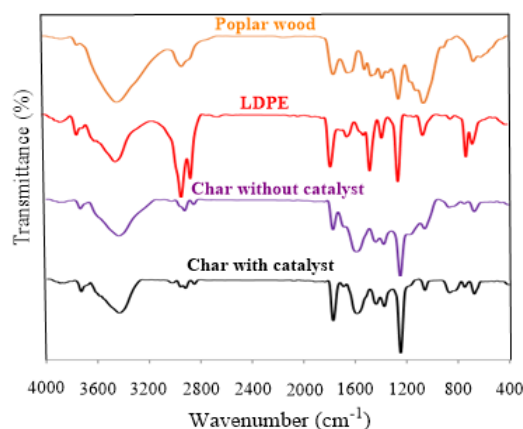
طیف زغال ها بیانگر ویژگی های مشابه آن ها است، ولی به دلیل متفاوت بودن شدت مشخصه نوارهای متفاوت، ویژگی متفاوتی را در زغال ها نشان می دهد. پس از تف کافت، پیک گستره 3200 تا 3500 cm^{-1} به کشش O-H (گروه هیدروکسیل) اختصاص دارد.

این گروه عاملی مربوط به الکل ها و بیانگر اکسیژن بالا است. از طرفی کاتالیست زئولیت تمایل به اکسیژن زدایی از زغال تولید شده را دارد [۲۳]. از این رو، زئولیت A4 نیز تمایل به اکسیژن زدایی از زغال را دارد. نوار موجود در گستره 3000 تا 3070 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H آروماتیک ها است که شدت آن در هر دو زغال تغییر محسوسی نداشته است. نوار موجود در گستره 2820 تا 2980 cm^{-1} مربوط به گروه های عاملی C-H آلیفاتیک ها است که شدت خیلی کمی برای هر دو نمونه زغال دارد. نوار موجود در 1600 cm^{-1} مربوط به گروه C=C حلقه های آروماتیک است که شدت به تقریب یکسانی دارند [۳۰]. پلی اتیلن سبک در زغال های تولیدی موجب ایجاد نوار 1375 cm^{-1} شد که بیانگر وجود گروه آلکیل است [۳۲]. نوار مشاهده شده در 1245 cm^{-1} بیانگر گروه عاملی هیدروکسیل فنلی است و شدت آن در زغال کاتالیستی بیشتر است که نشان می دهد کاتالیست موجب بسپارش بیشتر فنل ها شده است. نوارهای 866 cm^{-1} و 1438 cm^{-1} در هر دو زغال بیانگر وجود کربنات است (شدت آن ها در زغال تولید شده با کاتالیست بیشتر است). نوارهای موجود در 1000 تا 1200 cm^{-1} بیانگر پلی ساکاریدهای موجود در چوب صنوبر بودند که در طی تف کافت تجزیه شده و شدت پایینی دارند، ولی شدت آن ها در زغال گرمایی اندکی بیشتر است؛ یعنی پلی ساکاریدها در این فرایند به خوبی تجزیه

مشاهده می شود که ساختار هردو زغال متفاوت از واکنشگرها است. یعنی هم تف کافت موجب برهم کنش مولکول های واکنشگرها در حین تولید زغال شده است [۳۱].

طیف FTIR چوب صنوبر، پلی اتیلن و نمونه های زغال تولید شده

در شکل ۷ طیف FTIR چوب صنوبر، پلی اتیلن و نمونه زغال های تولید شده در تف کافت گرمایی و کاتالیستی نشان داده شده است.



شکل ۷ طیف های FTIR چوب صنوبر، پلی اتیلن سبک و نمونه های زغال تولید شده

در طیف چوب صنوبر، پیک موجود در 3425 cm^{-1} جذب (O-H) گروه هیدروکسیل در ساختار پلی ساکاریدها (سلولز، همی سلولز و لیگنین)، دو نوار موجود در 2887 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} کشش C-H مربوط به گروه متیل و متیلن متعلق به ساختار سلولز، همی سلولز و لیگنین، پیک 1794 cm^{-1} ارتعاش کششی C=O استر لیگنین و همی سلولز [۲۳]، 1457 cm^{-1} ارتعاش های چارچوب آروماتیک و 1055 cm^{-1} بیانگر ارتعاش های الکل نوع اول^۱ است [۲۳، ۲۹]. نوارهای موجود در 1247 cm^{-1} و 1373 cm^{-1} مربوط به ارتعاش C-O لیگنین و

گرمایی است. این نتیجه می‌تواند به دلیل تبدیل هیدروژن همراه اکسیژن به آب یا سایر ترکیبها باشد.

جدول ۲ شیوه‌های ارتعاشی گروه‌های متفاوت در زغالها [۳۳]

| عدد موج (cm ⁻¹) | شیوه‌های ارتعاشی |
|-----------------------------|---|
| ۳۵۰۰-۳۲۰۰ | ارتعاش کششی O-H |
| ۳۰۷۰-۳۰۰۰ | ارتعاش کششی C-H آروماتیک |
| ۲۹۸۰-۲۸۲۰ | ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک |
| ۱۷۷۰ | ارتعاش کششی ناشی از استرها (استیل استر چوب) |
| ۱۷۰۰ | ارتعاش کششی کربونیلی گروه‌های کربوکسیلیک، آلدهیدها، کتون‌ها (نوار مربوط در دمای بالای تف کافت ناپدید شده است) |
| ۱۶۰۰-۱۵۳۰ | ارتعاش کششی C=O، ارتعاش C=C آروماتیک |
| ۱۴۲۸ | ارتعاش چارچوب آروماتیک همراه با C-H در تغییر شکل سطحی یا کشش نامتقارن C-O ارتعاش‌های کششی C-O در کربنات‌ها |
| ۱۳۴۵ | ارتعاش کششی C-O (مانند استیل استر)، تغییر شکل سطحی OH |
| ۱۲۰۰-۱۰۰۰ | کشش ارتعاشی C-O کربوهیدرات‌ها |
| ۸۶۶ | C-H آروماتیک تغییر صفحه C-O تغییر صفحه کربنات‌ها |

جدول ۳ تجزیه عنصری چوب صنوبر، پلی اتیلن سبک و نمونه زغال‌های تولیدشده

| نمونه | کربن (درصد وزنی) | هیدروژن (درصد وزنی) |
|----------------|------------------|---------------------|
| چوب صنوبر | ۴۶٫۵۴ | ۴٫۹۴ |
| پلی اتیلن سبک | ۸۴٫۲۸ | ۱۵٫۷۱ |
| زغال گرمایی | ۷۹٫۳۴ | ۳٫۱۸ |
| زغال کاتالیستی | ۸۵٫۱۲ | ۳٫۰۶ |

نشده‌اند ولی در تف کافت کاتالیستی بیشتر تجزیه شده‌اند. نوارهای با شدت کم در بازه ۷۵۰ تا ۸۶۶ cm⁻¹ در هر دو زغال بیانگر گروه C-H آروماتیک است.

با مقایسه طیف‌های FTIR در نمونه زغال‌های تولیدشده، می‌توان نتیجه گرفت که گروه‌های عاملی موجود در زغال گرمایی بیانگر مقدار اکسیژن بالا در زغال گرمایی است. افزایش اندکی در مقدار آروماتیک‌ها در زغال کاتالیستی به دلیل افزایش سرعت واکنش تشکیل آروماتیک‌ها است. با مقایسه طیف‌های زغال‌ها با واکنشگرها، مشاهده می‌شود ساختار واکنشگرها در طی تف کافت تغییر یافته است. برای مثال، مقدار ترکیبات اکسیژن‌دار در واکنشگرها بیشتر است که در طی تف کافت کاهش یافته است. همچنین، ترکیب‌های آروماتیک در ساختار واکنشگرها بالا است. این نتیجه‌ها بیانگر حذف اکسیژن از واکنشگرها و سیرشدن آروماتیک‌ها است. در جدول ۲ گروه‌های متفاوت موجود در زغال‌ها آورده شده است.

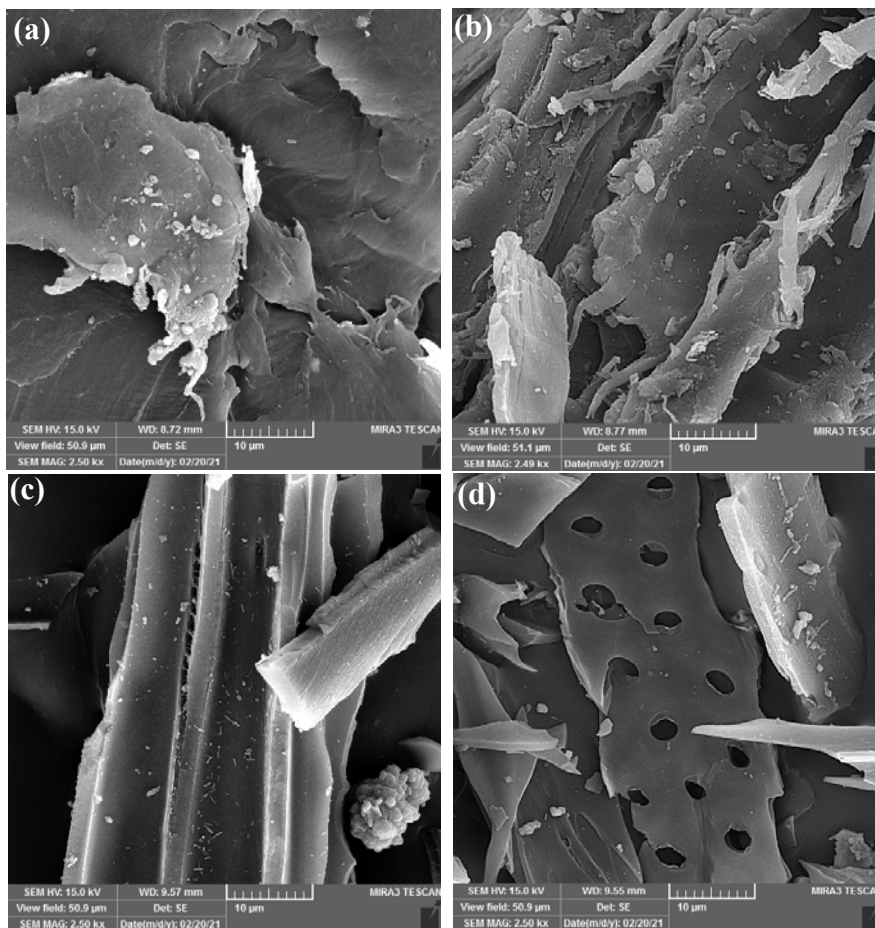
تجزیه عنصری واکنشگرها و نمونه زغال‌های تولیدشده

نتیجه‌های تجزیه عنصری برای واکنشگرها و زغال‌های تولیدشده (گرمایی و کاتالیستی)، در جدول ۳ آورده شده است. در واکنشگرها، فقط چوب صنوبر اکسیژن داشت (۴۲٫۲۵٪) که آن هم به دلیل وجود لیگنین در ساختار آن بود. پلی اتیلن سبک، بیشترین مقدار کربن یعنی ۸۴٫۲۸٪ را دارد. پس از انجام فرایند تف کافت، مقدار اکسیژن موجود در زغال به دلیل وجود واکنش‌های اکسیژن‌زدایی، کاهش و مقدار کربن آن افزایش یافته است. افزودن کاتالیست به محیط واکنش، موجب افزایش سرعت اکسیژن‌زدایی شده است به طوری که مقدار اکسیژن برای زغال تولیدشده از فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی به ترتیب ۱۴٫۴۸ و ۱۱٫۸۲٪ است. هر دو نمونه زغال، مقدار هیدروژن کمی دارند که مقدار آن در زغال تف کافت کاتالیستی کمتر از زغال

پلی اتیلن ساختاری لایه‌ای داشت و به‌طور عمده دارای C و O بود. زبری سطح چوب صنوبر بیشتر بود و عناصری مانند C، O، N و مقداری S، Si و Al داشت (شکل ۹). درصد بالای اکسیژن در چوب نسبت به پلی اتیلن به دلیل وجود لیگنین در ساختار چوب بود.

تصویرهای SEM و طیف‌های EDS چوب صنوبر، پلی اتیلن و زغال‌های تولیدشده

برای بررسی ویژگی‌های و تغییرهای سطحی زغال‌های تولیدشده از تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی پلی اتیلن و چوب صنوبر و همچنین، مقدار عناصر موجود در آن‌ها به ترتیب از SEM و EDS استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد (شکل ۸) که



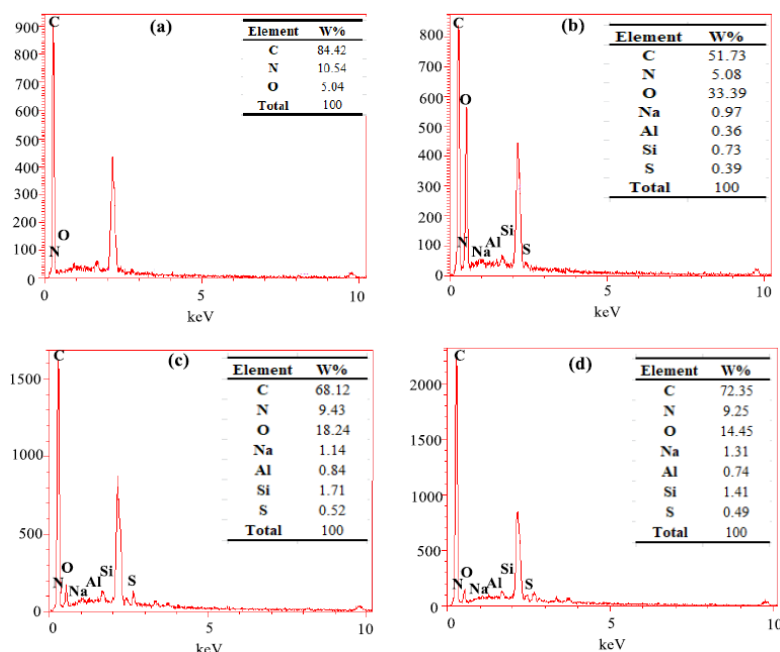
شکل ۸ تصویرهای SEM نمونه‌های LDPE (a)، چوب صنوبر (b)، زغال تولیدشده از فرایند تف‌کافت گرمایی (c) و زغال تولیدشده از فرایند تف‌کافت کاتالیستی (d)

چوب صنوبر را نشان داد در حالی که بر زغال‌های تف‌کافت کاتالیستی تخلخل‌هایی ایجاد شد که این خود می‌تواند به

کربن موجود در پلی اتیلن در مقایسه با چوب صنوبر بالاتر بود. زغال به‌دست آمده از تف‌کافت گرمایی ساختاری شبیه

کاتالیستی بیشتر از زغال گرمایی و مقدار اکسیژن آن به دلیل افزایش سرعت اکسیژن زدایی در تف کافت کاتالیستی، کمتر بود.

دلیل سرعت کراکینگ بالا رخ داده باشد و این زغال را برای به کارگیری به عنوان جاذب یا کاتالیست در کارهای آینده مناسب سازد. مقدار کربن در زغال‌های تولیدشده افزایش و مقدار اکسیژن کاهش یافته بود. مقدار کربن موجود در زغال



شکل ۹ طیف‌های EDS نمونه‌های LDPE (a)، چوب صنوبر (b)، زغال تولیدشده از فرایند تف کافت گرمایی (c) و زغال تولیدشده از فرایند تف کافت کاتالیستی (d)

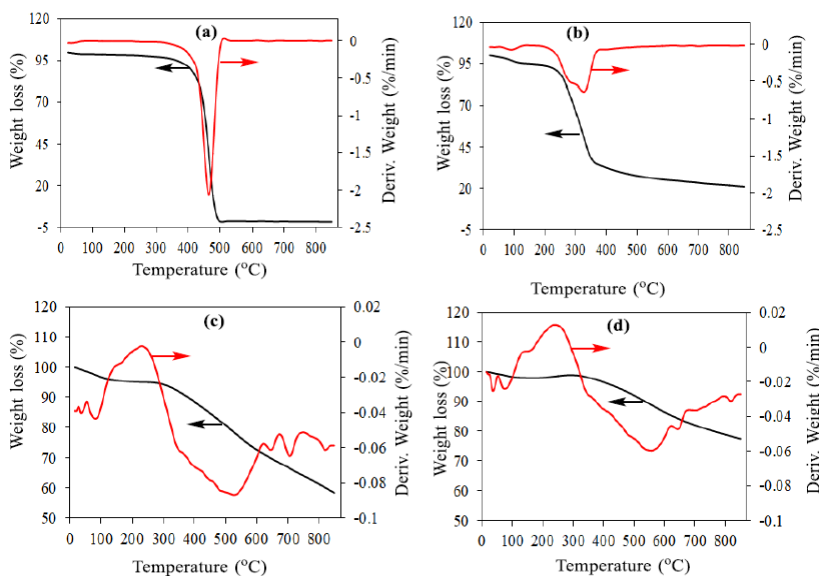
ثابت و ملایمی ادامه یافته است که این کاهش وزن به دلیل حذف رطوبت و تخریب مواد آلی سبک است. از 270°C به بعد شیب کاهش وزن به طور چشمگیری به دلیل تخریب همی سلولز و سلولز افزایش پیدا کرده است. از 370°C سرعت کاهش وزن به دلیل تخریب لیگنین کاهش یافته است. در 850°C حدود ۲۰ درصد وزنی آن باقی مانده که نشان دهنده تشکیل بسپارهای سنگین در طی گرمادهی نمونه چوب صنوبر است. همچنین، در شکل ۱۰ نمودارهای کاهش وزن بر حسب دما برای زغال‌های تف کافت گرمایی و کاتالیستی نشان داده شده است. عمده کاهش وزن در نمونه

نمودارهای TGA و DTG چوب صنوبر، پلی اتیلن سبک و نمونه‌های زغال تولیدشده

در شکل ۱۰ نمودارهای TGA و DTG برای چوب صنوبر و پلی اتیلن نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود شرایط کاهش وزن برای این دو نمونه به طور کامل متفاوت است. برای پلی اتیلن سبک، کاهش وزن به تقریب از دمای 350°C شروع شده و تا 500°C با شیب تندی ادامه یافته است که نشانگر تخریب مواد آلی در پلی اتیلن سبک است. کاهش وزن در چوب صنوبر از دمای زیر 100°C شروع شده و تا حدود 270°C با شیب به تقریب

پیک‌هایی در 100°C و 320°C ثبت شده که به دلیل حذف آب و ترکیب‌های سبک و تخریب همی سلولز و سلولز است. با مشاهده نمودار مربوط به زغال‌ها مشخص می‌شود که زغال به دست آمده از تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی پیک‌هایی در دماهای 40°C ، 137°C ، 216°C ، 615°C و 663°C دارند که نشان می‌دهد ۶ گروه از مواد با سنگینی‌های متفاوت آزاد شده‌اند. شدت این پیک‌ها در زغال به دست آمده از تف‌کافت کاتالیستی بیشتر است. دلیل نتیجه یادشده می‌تواند این باشد که کاتالیست شاخه‌های سبک از ساختار لیگنی زغال را شکسته و بسپارهای موجود دوباره با نیروهای فیزیکی و یا پیوندهای شیمیایی به هم چسبیده و متراکم شده‌اند.

زغال تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی از 300°C شروع و در آخر 42% از زغال تف‌کافت گرمایی و 23% از زغال تف‌کافت کاتالیستی تخریب شده است. تخریب زغال گرمایی بیشتر از زغال کاتالیستی اتفاق افتاد. مقدار مواد تخریب شده در زغال‌های تولیدشده در مقایسه با واکنشگرها خیلی کم است که این به دلیل وجود مواد سنگین‌تر در زغال است، زیرا مواد سبک‌تر طی فرایند تف‌کافت از واکنشگرها حذف می‌شود و فقط مواد سنگین در زغال باقی می‌ماند. نمودار DTG واکنشگرها حاکی از وجود مواد متفاوت در ساختار چوب صنوبر و LDPE است. در نمودار مربوط به پلی‌اتیلن فقط یک پیک در 460°C مشاهده می‌شود که به دلیل ساختار یکنواخت پلی‌اتیلن است. برای چوب صنوبر



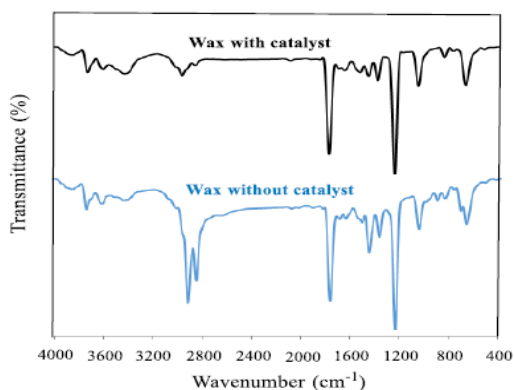
شکل ۱۰ نمودارهای TGA-DTG نمونه‌های LDPE (a)، چوب صنوبر (b)، زغال تولیدشده از فرایند تف‌کافت گرمایی (c) و زغال تولیدشده از فرایند تف‌کافت کاتالیستی (d)

موم، سطوح بلوری کربن را نشان می‌دهد [۳۴]. پیک موجود در $23/5^\circ$ ، به دلیل وجود ساختار حلقه‌ای آروماتیک است. همچنین، یک پیک ضعیف در 43° وجود ساختارهای گرافیت مانند را نشان می‌دهد [۱۰]. می‌توان گفت که

الگوهای XRD موم‌های تولیدشده

در شکل ۱۱ الگوهای XRD موم برای دو حالت تف‌کافت در حضور کاتالیست و بدون کاتالیست نشان داده شده است. پیک موجود در زاویه حدود 21° در هر دو نمونه

آلکان‌ها و یا آلکن‌های شاخه‌دار باشد. پیک موجود در cm^{-1} ۱۲۵۰ مربوط به هیدروکسیل فنلی است که در موم گرمایی شدت بیشتری دارد که نشان‌دهنده سرعت بیشتر اکسیژن‌زدایی در موم کاتالیستی است. نوارهای بین ۶۷۵ تا cm^{-1} ۹۰۰ نیز مربوط به آروماتیک‌ها است [۳۵]. با در نظر گرفتن این طیف‌ها می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست موجب اکسیژن‌زدایی اندکی در موم و افزایش اندک ترکیب‌های سیر شده، شده است. بنابراین، زئولیت تمایل به اکسیژن‌زدایی و سیر کردن ترکیب‌های سیر نشده در موم را دارد.

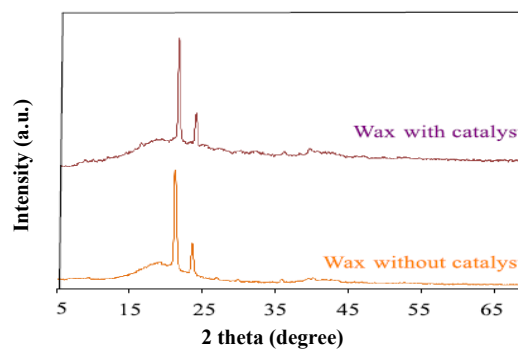


شکل ۱۲ طیف‌های FTIR نمونه‌های متفاوت موم

تجزیه عنصری موم گرمایی و کاتالیستی

نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه عنصری موم‌های تولید شده در فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی در جدول ۴ قابل مشاهده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مقدار اکسیژن موجود در موم کاتالیستی به‌طور چشمگیری از مقدار اکسیژن موم گرمایی کمتر است (۱۳/۸۶٪ در موم گرمایی و ۳/۹۷ درصد در موم کاتالیستی). همچنین، مقدار کربن موم کاتالیستی بیشتر از موم گرمایی بود. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که سرعت اکسیژن‌زدایی در حضور کاتالیست زئولیت افزایش یافته است.

کاتالیست تأثیری بر ساختار موم نداشته است، چون موم در مدت گرم شدن واکنشگرها تا دمای واکنش تشکیل و به‌طور سریع و بدون تماس با کاتالیست از واکنشگاه خارج شده بود.



شکل ۱۱ الگوهای XRD موم‌های به‌دست آمده از تف کافت گرمایی و کاتالیستی

طیف FTIR موم‌های تولید شده

طیف‌های FTIR دو نوع موم تف کافت گرمایی و کاتالیستی در شکل ۱۲ نشان داده شده‌اند. در این دو طیف، نوارهای متفاوت به‌طور تقریبی مشابه هستند که نشان می‌دهد کاتالیست زئولیت تأثیری بر موم نداشته است. گروه‌های آروماتیک با نوارهای بین cm^{-1} ۳۰۰۰ تا cm^{-1} ۳۱۰۰ قابل مشاهده‌اند. پیک موجود در cm^{-1} ۲۹۲۰ ~ برای هر دو موم مربوط به ارتعاش کششی C-H است که برای موم بدون کاتالیست شدت بیشتری دارد. این پیک وجود آلکان‌ها را در موم‌های به‌دست آمده از تف کافت پلی اتیلن نشان می‌دهد. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی C=C در گستره cm^{-1} ۱۶۷۰ تا cm^{-1} ۱۷۷۰ مربوط به حلقه‌های آروماتیک هستند. همچنین، وجود آلکن‌هایی را نشان می‌دهد که فرآورده‌ای از تخریب گرمایی پلی اتیلن هستند [۲۷]. نوار موجود در cm^{-1} ۱۵۰۰ مربوط به گروه متیل است که شدت آن در موم گرمایی اندکی بیشتر است [۲۷]. این گروه می‌تواند ناشی از

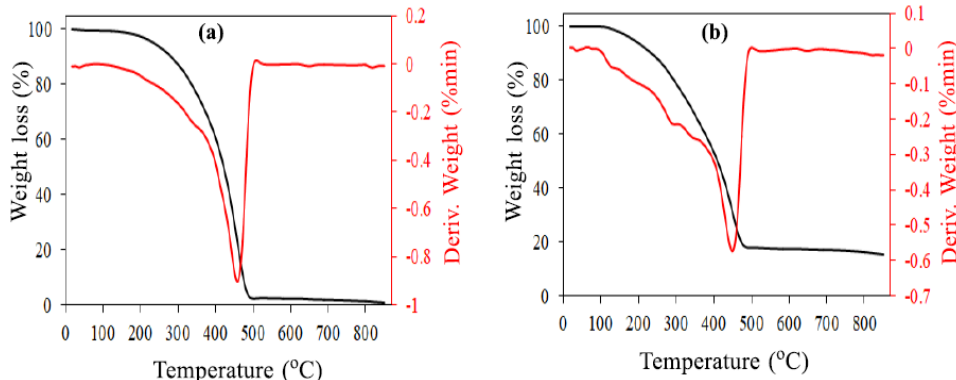
موم به دست آمده از تف کافت گرمایی بیشتر از کاهش وزن موم تف کافت کاتالیستی است و همه آن تخریب شده است، در حالی که حدود ۱۵٪ از موم کاتالیستی مانده است. این نیز می تواند به دلیل بسپارش و تجمع دوباره شاخه های سبک به دست آمده از تخریب مواد آلی موجود در موم کاتالیستی باشد. با مقایسه نمودار DTG مربوط به هر دو موم به دست آمده از تف کافت گرمایی و کاتالیستی که در شکل ۱۳ نشان داده شده است مشخص می شود که هر دو موم پیکی در ۴۵۰ °C دارند؛ پس ساختار یکسانی نیز دارند.

جدول ۴ تجزیه عنصری موم های تولید شده

| نمونه | کربن (درصد وزنی) | هیدروژن (درصد وزنی) |
|---------------|------------------|---------------------|
| موم گرمایی | ۷۳٫۰۶ | ۱۳٫۰۸ |
| موم کاتالیستی | ۸۱٫۸۷ | ۱۴٫۱۶ |

نمودارهای TGA و DTG موم های تولید شده

نمودار کاهش وزن بر حسب دما برای نمونه های موم تف کافت گرمایی و کاتالیستی در شکل ۱۳ نشان داده شده است. کاهش وزن برای موم به دست آمده از تف کافت گرمایی از ۱۵۰ °C و برای موم به دست آمده از تف کافت کاتالیستی از ۱۲۰ °C شروع شده است. مقدار کاهش وزن در ۸۵۰ °C برای



شکل ۱۳ نمودارهای TGA و DTG برای موم به دست آمده از (a) تف کافت گرمایی (b) تف کافت کاتالیستی

بر پایه الگوی استاندارد ژئولیت A4 (JCPDS¹ No.: 01-)، پیک های ژئولیت در 2θ برابر با 7.31° ، 10.3° ، 12.57° ، 16.27° ، 21.81° ، 24.14° ، 27.27° و 30.09° و 34.34° برای هر دو نمونه ژئولیت، پیش و پس از واکنش، با شدت های به تقریب یکسان به دست آمده است [۳۷].

الگوهای XRD کاتالیست ژئولیت A4

در شکل ۱۴ الگوهای XRD کاتالیست پیش و پس از واکنش نشان داده شده است. بر پایه نتیجه های به دست آمده، شاخص ترین پیک های پراش ژئولیت A4 خالص در گستره 2θ برابر با 5° تا 40° مشاهده می شود. پیک های موجود در گستره 2θ برابر با 20° تا 25° مشخصه سیلیکای آریخت است [۳۶].

A4 است. نوارهای ۵۵۷ و 671 cm^{-1} مربوط به حالت‌های لرزش چارچوب زئولیت A4 بود [۳۹]. این پیک‌ها در کاتالیست پیش و پس از واکنش به‌طور تقریبی شدت مشابهی را نشان می‌دهد.

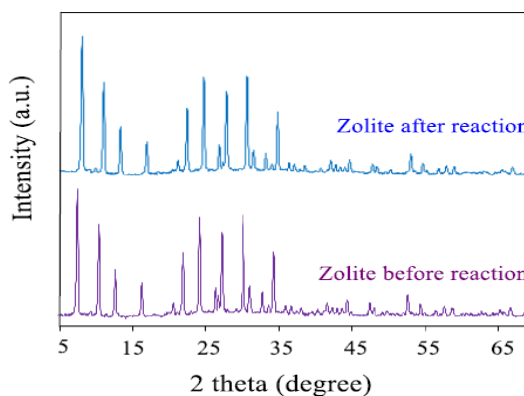
تجزیه عنصری کاتالیست زئولیت A4

نتیجه‌های تجزیه عنصری کاتالیست زئولیت، پیش و پس از واکنش در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به این نتیجه‌ها، مشاهده می‌شود که مقدار هیدروژن در کاتالیست پیش و پس از واکنش به‌طور تقریبی یکسان بود. مقدار اکسیژن موجود در دو نمونه کاتالیست به‌تقریب باهم برابر و به‌طور قابل توجهی زیاد است فقط مقدار جزئی اکسیژن‌زدایی از سطح کاتالیست در طی فرایند تف‌کافت رخ داده است (۹۷٫۴۴ درصد در کاتالیست پیش از واکنش ۹۶٫۷۵ درصد پس از واکنش) و در نتیجه کربن موجود در کاتالیست پس از واکنش به مقدار ۰٫۸۶ درصد افزایش یافته است. کاهش اکسیژن و افزایش خیلی کم در مقدار کربن، تشکیل مقدار خیلی جزئی کک بر کاتالیست را نشان می‌دهد. به دلیل اینکه مقدار این کربن خیلی کم است (۰٫۸۶ درصد)، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار خیلی کمی کک بر کاتالیست ایجاد شده بود.

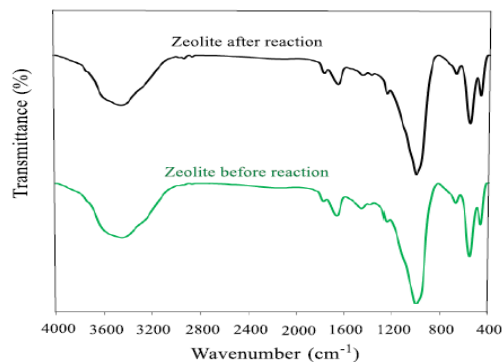
جدول ۵ تجزیه عنصری کاتالیست پیش و پس از واکنش

| نمونه | کربن (درصد وزنی) | هیدروژن (درصد وزنی) |
|-----------------------|------------------|---------------------|
| کاتالیست پیش از واکنش | ۰٫۸۳ | ۱٫۸۳ |
| کاتالیست پس از واکنش | ۱٫۵۹ | ۱٫۶۶ |

تصویرهای SEM و طیف‌های EDS کاتالیست زئولیت A4 نشان داده شده است. با توجه به این تصویرها می‌توان نتیجه گرفت که مقداری کک بر کاتالیست تشکیل شده است. با توجه به طیف‌های EDS این کاتالیست (شکل ۱۷)، مقدار اکسیژن کاتالیست پس از واکنش، اندکی کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل اکسیژن‌زدایی جزئی، از سطح



شکل ۱۴ الگوهای XRD کاتالیست پیش و پس از فرایند تف‌کافت



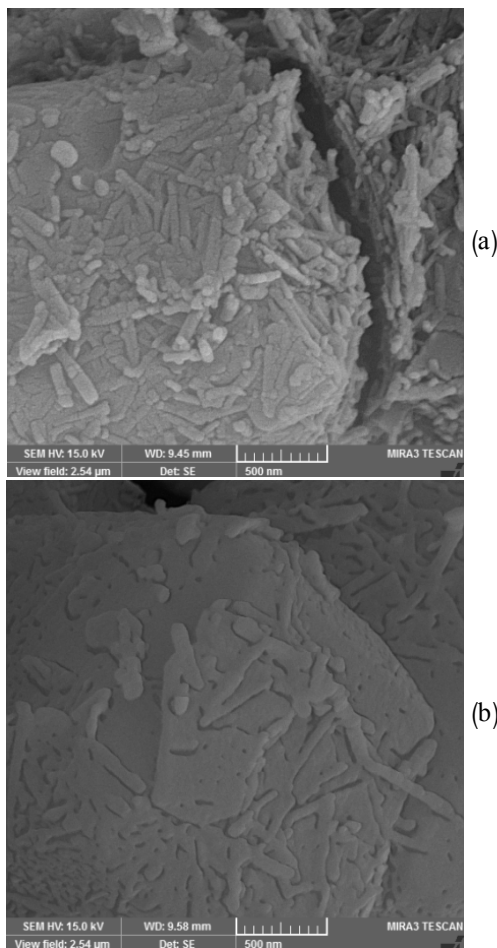
شکل ۱۵ طیف‌های FTIR کاتالیست پیش و پس از واکنش

طیف‌های FTIR کاتالیست

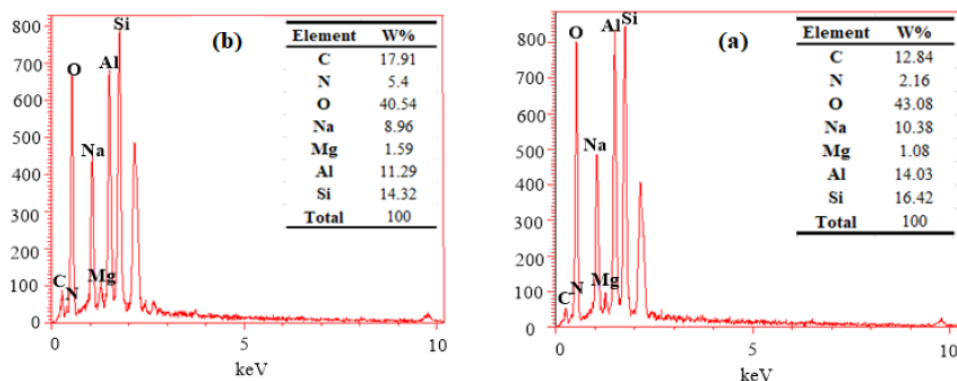
در شکل ۱۵، طیف‌های FTIR برای کاتالیست پیش و پس از واکنش نشان داده شده است. طیف به‌دست‌آمده از نمونه‌های کاتالیست ویژگی‌های یکسانی را نشان می‌دهد. پیک موجود در 3440 cm^{-1} ارتعاش کششی پیوند -OH هیدروژن را نشان می‌دهد. پیک 1654 cm^{-1} ارتعاش خمشی پیوند -OH هیدروژن در زئولیت A4 را نشان می‌دهد که نشانگر پیوند زئولیت A4 به آب است [۳۸]. نوارهای ارتعاش در 1000 و 470 cm^{-1} به ترتیب بیانگر کشش واحدهای Si-O یا Si-O-Al و ارتعاش واحدهای Si-O-Al در زئولیت

نمودارهای *TGA* و *DTG* کاتالیست پس از فرایند تف کافت در شکل ۱۸ نمودار *TGA* مربوط به کاتالیست زئولیت پیش و پس از واکنش نشان داده شده است. با توجه به این نمودارها کاهش وزن برای هر دو نمونه در 100°C شروع شده و پس از 200°C مقدار کاهش، کم شده است که این می‌تواند به دلیل تبخیر رطوبت موجود در کاتالیست و همچنین به دلیل آلوده شدن احتمالی کاتالیست به مواد آلی در حین حمل و نقل و یا انجام واکنش بوده باشد. همچنین، کاهش اندکی در دمای 610°C مشاهده می‌شود که این کاهش در نمودار مربوط به کاتالیست پس از واکنش، چشمگیرتر است. این کاهش وزن به احتمال به دلیل نشست مقدار اندکی کک بر کاتالیست است. مقدار کاهش وزن نهایی برای کاتالیست پیش و پس از واکنش به ترتیب حدود ۲۲ و ۲۶ درصد است که نشان از وجود مقدار کم کک بر کاتالیست است. همچنین، در نمودارهای *DTG* موجود در شکل ۱۸ نیز دو پیک در 160°C و 660°C مشاهده می‌شود که بیانگر آزاد شدن دو گروه از مواد با سنگینی متفاوت است. پیک موجود در دمای 660°C که در کاتالیست پس از واکنش شدت بیشتری نسبت به کاتالیست پیش از واکنش دارد، می‌تواند نشانگر وجود مواد سنگین و یا کک بر کاتالیست باشد. درحالی‌که پیک اول مربوط به رطوبت و آلودگی احتمالی کاتالیست به مواد آلی سبک است.

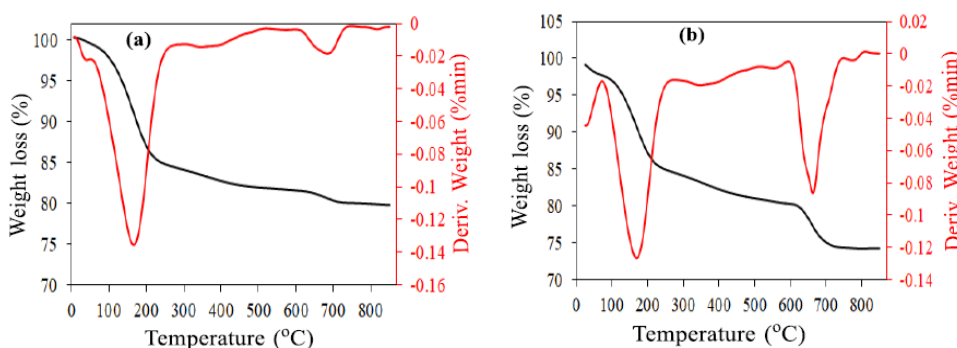
کاتالیست و تبخیر رطوبت موجود در کاتالیست باشد. مقدار کربن کاتالیست نیز پس از واکنش حدود ۵٪ افزایش یافته است که بیانگر تشکیل اندکی کک روی کاتالیست است. هر یک از عناصر سیلیکون، آلومینیم و سدیم موجود در کاتالیست پس از واکنش حدود ۲٪ کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل کراکینگ جزئی کاتالیست در فرایند تف کافت باشد.



شکل ۱۶ تصویرهای SEM کاتالیست پیش (a) و پس (b) از واکنش



شکل ۱۷ طیف‌های EDS کاتالیست پیش (a) و پس (b) از واکنش



شکل ۱۸ نمودارهای TGA-DTG برای کاتالیست پیش (a) و پس (b) از واکنش

و مقداری مواد اسیدی، مواد گوگرددار و نیتروژن‌دار بودند. ترکیب‌های خطی سبک مانند آلکان‌ها و آروماتیک‌های سبک مانند بنزن و زایلن در مایع وجود داشت. مواد آلیفاتیک شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها، اسیدها و ... بودند. آلکان‌هایی مانند پنتان، هگزان و اکتان بیشترین مقدار را داشتند. مقدار آلکان مانند هگزان و دکان در تف کافت گرمایی زیاد بود. مقدار آروماتیک‌ها با افزودن کاتالیست بیشتر و مقدار ترکیب‌های اکسیژن‌دار کمتر شد. با افزودن کاتالیست به فرایند هم تف کافت، تغییرهایی در مقدارهای ترکیب‌ها به وجود آمد و مقدار آلکان‌ها کاهش یافت. فوران که ماده بارز است و می‌تواند به مواد شیمیایی مفیدی تبدیل شود، فقط در مایع به دست آمده از تف کافت کاتالیستی مشاهده شد. اسیدهای

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر کاتالیست زئولیت A4 بر فرایند هم تف کافت چوب صنوبر و پلی اتیلن سبک بررسی شد. افزودن کاتالیست زئولیت A4 موجب کاهش مقدار موم از ۱۳/۳۸ درصد به ۳/۱۹ درصد شد. همچنین، مقدار زغال نیز در تف کافت کاتالیستی از ۱۳/۸۸ درصد به ۱۰/۴ درصد کاهش یافت. سوانگاری گازی نشان داد که فرآورده گاز شامل CO و CO₂ بود که از ترکیب‌های اکسیژن‌دار موجود در چوب صنوبر و پلی اتیلن سبک تولید شده‌اند. مقدار این گازها در تف کافت کاتالیستی بیشتر بود.

مواد موجود در مایع‌های تولیدشده شامل مواد آلیفاتیک (هیدروکربن‌های راست زنجیر و حلقوی)، آروماتیک‌ها، الکل‌ها

صنوبر، پلی اتیلن سبک و زغال‌های تولیدشده در فرایند تفکافت گرمایی و کاتالیستی، ویژگی‌های هر دو نمونه زغال تولیدشده مشابه بود. نمودارهای TGA نشان داد که روند کاهش وزن برای زغال به‌دست‌آمده از فرایند کاتالیستی به‌تقریب مشابه با کاهش وزن زغال فرایند تفکافت غیرکاتالیستی بود، ولی مقدار مواد سبک بیشتری در زغال تفکافت گرمایی وجود داشت.

نتایج نشان داد که زقولیت A4 موجب اکسین‌زدایی جزئی از سطح موم می‌شود و مقدار موم تولیدشده را کاهش می‌دهد. با مقایسه طیف‌های FTIR نیز تغییرهای جزئی در گروه‌های عاملی موجود بر سطح کاتالیست مشاهده شد. افزون‌برآن، با توجه به طیف‌های EDS و نتایج تجزیه عنصری، مقدار عنصر کربن در کاتالیست پس از واکنش، اندکی افزایش یافته بود. تصویرهای SEM تشکیل جزئی کک بر کاتالیست را نشان دهد. این تفاوت اندک را نمودارهای TGA و DTG نیز تایید کردند.

تولیدشده در تفکافت کاتالیستی کاهش چشمگیری یافته بود. با انجام واکنش‌های کتون‌شدن حول کاتالیست، گروه‌های کربوکسیل حذف و اسیدها به کتون تبدیل شدند که این خود موجب افزایش ارزش گرمایی و پایداری فراورده‌های مایع می‌شود. طیف‌های FTIR، گروه‌های عاملی شیمیایی متفاوتی را در قطران‌های تفکافت گرمایی و کاتالیستی نشان داد. شدت نوارهای مربوط به حلقه‌های آروماتیک‌ها در قطران کاتالیستی بیشتر بود.

مقایسه الگوهای XRD زغال و واکنشگرها (چوب صنوبر و پلی اتیلن سبک) نشان داد که ساختار هر دو فراورده زغال، مشابه با ساختار چوب صنوبر بود؛ فقط شدت پیک صفحات بلوری کم شده بود که نشان از آریخت‌بودن بیشتر زغال کاتالیستی بود. تصویرهای SEM نیز نشان داد که ساختار زغال‌های تولیدشده از فرایند تفکافت گرمایی و کاتالیستی متفاوت بودند و تخلخل بیشتری بر زغال تفکافت کاتالیستی مشخص شد. با توجه به طیف‌های FTIR چوب

مراجع

- [1] Achilias, D.S.; Roupakias, C.; Megalokonomos, P.; Lappas, A.A.; Antonakou, E.V.; J. Hazard. Mater. 149, 536–542, 2007.
- [2] Abnisa, F.; Daud, W.; Energy Convers. Manag. 87, 71–85, 2014.
- [3] Park, Y.K.; Jung, J.; Ryu, S.; Lee, H.W.; Siddiqui, M.Z.; Jae, J.; Watanabe, A.; Kim, Y.M.; Appl. Energy, 250, 1706–1718, 2019.
- [4] Önal, E.; Uzun, B.B.; Pütün, A.E.; Energy Convers. Manag. 78, 704–710, 2014.
- [5] Oyedun, A.O.; Gebreegziabher, T.; Denny, K.S. Ng; Hui, C.W.; Energy 1, 1–9, 2014.
- [6] Ryua, H.W.; Tsang, Y.F.; Lee, H.W.; Jae, J.; Jung, S.C.; Lam, S.S.; Park, E.D.; Park, Y.K.; Chem. Eng. Sci. 373, 375–381, 2019.
- [7] Ephraim, A.; Minh, D.P.; Lebonnois, D.; Peregrina, C.; Sharrock, P.; Nzihou, A.; Fuel 231, 110–117, 2018.
- [8] Lin, X.; Kong, L.; Zhang, D.; Cai, H.; Lei, H.; Renew. Energy 164, 87–95, 2021.
- [9] Paradelo, F.; Pinto, F.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I.; Lapa, N.; Clean Technol. Environ. Policy 11, 115–122, 2009.
- [10] Li, C.; Zhang, C.; Gholizadeh, M.; Hu, X.; J. Hazard. Mater. 339, 1–15, 2020.
- [11] Hassan, H.; Lim, J.K.; Hameed, B.H.; Bioresour. Technol. 221, 645–655, 2016.
- [12] Xue, Y.; Kelkar, A.; Bai, X.; Fuel 166, 227–236, 2016.
- [13] López, A.; de Marcoa, I.; Caballero, B.M.; Laresgoiti, M.F.; Adrados, A.; Aranzabal, A.; Appl. Catal. B: Environ. 104, 211–219, 2011.
- [14] Imran, A.; Bramer, E.A.; Seshan, K.; Brem, G.; Biofuel Res. J. 20, 872–885, 2018.
- [15] Fan, L.; Chen, P.; Zhang, Y.; Liu, S.; Liu, Y.; Wang, Y.; Dai, L.; Ruan, R.; Bioresour. Technol. 225, 199–205, 2017.

- [16] Prabir, B.; "Biomass Gasification and Pyrolysis", Elsevier, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, 2010.
- [17] Gašparovič, L.; Koreňová, Z.; Jelemenský, L.; Chemical Papers 64, 174-181, 2010.
- [18] Alcock, C.B.; "Thermochemical Processes.", 1th Edition, University of Norte Dame, USA, 2000.
- [19] Scott, D.S.; Piskorz, J.; Radlein, D.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24, 581-588, 1985.
- [20] Fagbemi, L.; Khezami, L.; Capart, R.; Appl. Energy 69, 293-306, 2001.
- [21] Onay, O.; Kockar, O.M.; Renew. Energy 28, 2417-2433, 2003.
- [22] Zheng, Y.; Tao, L.; Yang, X.; Huang, Y.; Liu, C.; Zheng, Z.; J. Anal. Appl. Pyrolysis, 133, 185-197, 2018.
- [23] Chi, Y.; Xue, J.; Zhuo, J.; Zhang, D.; Liu, M.; Yao, K.; Sci. Total Environ. 633, 1105-1113, 2018.
- [24] Janković, B.; Manić, N.; Dodevski, V.; Popović, J.; Rusmirović, J.D.; Tošić, M.; Fuel 238, 111-128, 2019.
- [25] Lam, S.; Russell, A.D.; Lee, C.; Chase, H.A.; Fuel 92, 327-339, 2012.
- [26] Schnitzer, M.I.; Monreal, C.M.; Facey, G.; Fransham, P.B.; J. Environ. Sci. Health B 42, 71-77, 2007.
- [27] Sophonrat, N.; Yang, W.; Energy Procedia 142, 315-320, 2017.
- [28] Hamouya, M.; Mahir, A.; EL Idrissi, M.C.; Int. J. Eng. Res. Technol. 3, 210-215, 2014.
- [29] Bahoria, B.V.; Parbat, D.K.; Nagarnaik, P.B.; Mater. Today: Proc. 5, 1432-1438, 2018.
- [30] Dong, Y.; Yan, Y.; Wang, K.; Li, J.; Zhang, S.; Xia, C.; Shi, S.Q.; Cai, L.; Eur. J. Wood Wood Prod. 74, 177-184, 2016.
- [31] Kloss, S.; Zehetner, F.; Dellantonio, A.; Hamid, R.; Ottner, F.; Liedtke, V.; Schwanninger, M.; Gerzabek, M.H.; Soja, G.; J. Environ. Qual. 41, 990-1000, 2012.
- [32] Chen, H.; Bahmani, M.; Humar, M.; Cheng, D.; Forests 11, 1-14, 2020.
- [33] Amini, E.; Safdari, M.S.; DeYoung, J.T.; Weise, D.R.; Fletcher, T.H.; Fuel 235, 1475-1491, 2019.
- [34] Sogancioglu, M.; Yel, E.; Ahmetli, G.; J. Clean. Prod. 165, 369-381, 2017.
- [35] Williams, P.T.; Williams, E.A.; J. Anal. Appl. Pyrolysis 51, 107-126, 1991.
- [36] Fraijo, P.H.; Smolentseva, E.; Simakov, A.; José-Yacaman, M.; Acosta, B.; Micropor. Mesopor. Mat. 312, 1-50, 2020.
- [37] Klaimy, S.; Ciotonea, C.; Dhainaut, J.; Royer, S.; Casetta, M.; Duquesne, S.; Tricot, G.; Lamonier, J.F.; ChemCatChem 12, 1109-1116, 2020.
- [38] Wang, P.; Sun, Q.; Zhang, Y.; Cao, J.; Materials 12, 1-12, 2019.
- [39] Yang, L.; Qian, X.; Yuan, P.; Bai, H.; Miki, T.; Men, F.; Li, H.; Nagasaka, T.; J. Clean. Prod. 212, 250-260, 2019.

Aerogels, three-dimensional nanostructures: Synthesis methods, characterization and applications

M. Namvar¹, M. Mahinroosta², A. Allahverdi^{3,*}

1. M.Sc. Student of Chemical Engineering, Research Laboratory of Inorganic Chemical Process Technologies, faculty of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

2. Ph.D. of Chemical Engineering, Research Laboratory of Inorganic Chemical Process Technologies, faculty of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

3. Professor of Chemical Engineering, Research Laboratory of Inorganic Chemical Process Technologies, Faculty of Chemical Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In recent years, aerogels attracted more attention due to their outstanding properties and potential applications in a wide variety of technological fields. Aerogels are three-dimensional porous networks or materials with a porous structure obtained from wet gels, where the solvents are replaced by air. A critical step in aerogel formation is the drying of the hydrogel. Many methods have been used to dry aerogel, the most common, safest, and cheapest method among the methods is ambient pressure drying. Due to the high-cost synthesis of monolithic aerogels, in recent years, researchers focused on the preparation of porous aerogels with modern drying methods on a large scale. In this article, aerogel, its types, history, characteristics, classification, preparation methods, properties, and applications of this interesting material are introduced. Aerogels are used in new technical applications as efficient thermal insulation, catalyst, energy storage material, water treatment adsorbent, and sound absorbent. Aerogels are also used in biomedicine and sensors. A discussion on the challenges, limitations, and urgent need to develop new technologies for aerogel production is presented.

Keywords: Aerogels, Synthesis, Drying, Characterization, Applications

Synthesis of layered double hydroxide nanostructures for adsorption of crystal violet dye from aqueous solutions

Ahmad Raeisi¹, Saeid Asadpour^{2,*}, Narges Sarmast³, Masoumeh Kooravand⁴

1. M.Sc. Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran.
2. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran.
3. PhD of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran.
4. PhD of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran.

Abstract: The presence of crystal violet dye in various industries wastewater causes environmental pollution and various diseases in humans and other organisms. Therefore, research about the elimination or destruction of this pollutant is necessary. In present study, the efficiency of layer double hydroxides modified with sodium dodecyl sulfate (LDH/SDS) as adsorbent was studied to remove this pollutant from wastewater. After synthesis of the adsorbent, it was characterized with instrumental techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transformation of infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM). The effect of parameters such as pH, contact time, and initial concentration was studied with experimental design. Langmuir, Freundlich, and Tamkin's equations were estimated in order to find the best isotherm model for absorption data. Experimental data were fitted with Pseudo-First-Order, Pseudo-Second-Order, and interparticle diffusion kinetic models, and the best kinetic model was presented. The validity of equation was confirmed with the results of experimental design and their statistical analysis. Analysis of the data showed that the adsorption of crystal violet on LDH/SDS follows Langmuir isotherm model and Pseudo-Second-Order kinetic model.

Keywords: Ca/Al/SDS Layered double hydroxide, Crystal Violet, Experimental design

Investigation of temperature effect on composite membrane synthesis with the growth of nanoparticles of zeolitic imidazolate framework-8 via chemical vapor deposition

H. Hassannia Golsefid¹, O. Alizadeh^{2,*}, F. Dorosti³

1. Ph.D Student of Department of Chemistry and Chemical Engineering, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemistry and Chemical Engineering, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.
3. Assistant Prof. of Department of Chemistry and Chemical Engineering, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.

Abstract: In this research, polyetherimide (PEI) membranes were made via dry/wet phase inversion with non-solvent water. The effect of the temperature of the casting surface on membrane morphology and CO₂ separation from CH₄ were studied. Zeolitic imidazolate framework-8 crystals (ZIF-8) were deposited on the PEI membrane with highest selectivity by the chemical vapor deposition (CVD) method to obtain the composite membranes (CM) via a reaction between a complex of zinc and 2-methyl imidazole. The effects of CVD temperature on the fabrication of ZIF-8, CM morphology, and CO₂ separation from CH₄ were surveyed. The results indicated that an increase in the film casting temperature enhanced CO₂ permeation and created a finger-like membrane. Also, this temperature rising reduced the selective layer thickness and surface pores diameters of the PEI membranes. Physical and chemical characteristics of polymeric and the CM were determined using characterization methods. FESEM images and XRD pattern confirmed that ZIF-8 was grown sufficiently on the selective layer of PEI membranes at 50 °C. The fabricated CM, which their selective layer (ZIF-8) was made using atmospheric CVD method at 40, 50, and 70 °C, has higher selectivities of about 21 to 78 percent in comparison with PEI membrane. Selectivity and permeability of the CM fabricated at 100 °C were dramatically reduced. By increasing the temperature to 130 °C, the membrane structure was destructed.

Keywords: chemical vapor deposition, polyetherimide, zeolitic imidazolate framework-8, CO

Study on the biodegradation of SMR rubber to reduce the environmental wastes: The effects of curing system, filler and oil

S. Mohammadian-Gezaz*

Associate professor, Department of Chemical Engineering, Payame Noor University, Tehran, Iran, P.O. Box 19395-3697.

Abstract: In this work, the effects of the various parameters such as type of curing system, amount of filler, and type of oil were studied on the biodegradation of natural rubber (NR). The amount of degradation increased in the order of the efficient, semi-efficient and conventional curing system. NR degradation with the NR grade (based on the SMR types) was changed as $SMR50 > SMR20 > SMR10$ due to the higher impurity. By increasing the carbon black level, degradation decreased. The negative effect of the carbon black on the degradation was more obvious for the finer carbon black (N330) with respect to the coarser one (N550), at the same level. The lowest sole fraction was achieved for efficient curing system. Moreover, the sole fraction increased by NR type as $SMR50 > SMR20 > SMR10$. Unfilled NR had the higher degradation amount and the higher sole fraction.

Keywords: Natural rubber, SMR, Biodegradation, Curing system, Carbon black, Oil, Sole fraction.

Nanostructures prepared from natural ilmenite mineral for rapid degradation of furazolidone in heterogeneous Fenton process

H. Haghight^{1,*}, M. Fathinia¹, S. Fathinia²

1. Assistant Professor of Department of Chemistry, Farhangian University, Tehran, Iran.

2. PhD Student of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, for the first time, ilmenite-hematite nanostructures were prepared from natural ilmenite mineral by the exfoliation process in the presence of ultrasound wave for rapid degradation of furazolidone contaminant. The aim of the present study was to increase the reduction efficiency of iron (II) in the heterogeneous Fenton process by preparing ilmenite-hematite nanostructures from its natural mineral. The effect of organic solvents such as dimethylformamide, N-methyl-2-pyrrolidone, isopropyl, and toluene to produce relevant nanostructures during the exfoliation process in the presence of ultrasound waves and as well as the effect of the obtained nanocatalyst in the heterogeneous Fenton process to degrade the pharmaceutical pollutant furazolidone, were investigated. The obtained results showed that the exfoliation process in the liquid phase by ultrasound wave in the presence of dimethylformamide solvent was successful and the band gap is reduced from 3.57 eV in the natural mineral ilmenite to 2.2 eV in the prepared nanocatalyst from it. The ability to absorb light and the degradation efficiency of furazolidone drug under visible light increased and after 60 minutes reached to a maximum of 95.5%. Optimal values of effective parameters for furazolidone degradation were modeled by experimental design using the response surface method (RSM) and Design-Expert7 software. The physical and chemical characteristics of the prepared nanocatalyst were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), dot mapping, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), Brunauer–Emmett–Teller (BET), and Diffuse reflection spectroscopy (DRS) methods and the reproducibility of the prepared nanocatalyst was investigated during 6 cycles of the process. Also, the characteristics of the catalyst used in the reproducibility cycle were studied using XRD and FTIR techniques.

Keywords: Exfoliation process, Ultrasound wave, Heterogeneous Fenton process, Ilmenite natural mineral, Furazolidone

Low temperature ethanol vapor sensor based on H-CeO₂/Fe nanocomposite: Ultra-sensitive, selective and repeatable performance

E. Yosefian¹, S. Samadi², Kh. Kalateh³, M. Yousefi⁴, A. Parsa²

1. PhD Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Assistant Professor of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Associate Professor of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In this paper, hollow-CeO₂/Fe (H-CeO₂/Fe) nanocomposite was synthesized by hydrothermal assisted sol-gel method and the sensitivity of this gas sensor to ethanol, 2-propanol, and methanol was investigated. The structural properties and morphology of H-CeO₂/Fe nanocomposite were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), BET, and transmission electron microscopy (TEM). The synthesized sensor sensitivity to ethanol was higher than the other volatile organic compounds at 29 °C and relative humidity (RH) of 45%. The sensitivity, reproducibility, response, and recovery times as performance characteristics and relative standard deviation (RSD), limit of detection (LOD), and determination coefficient were also evaluated. The results showed that the H-CeO₂/Fe sensor could be used to quantitative and qualitative analysis of ethanol. The response mechanism of the sensor to ethanol was also discussed.

Keywords: Nanocomposite, Hollow ceria (H-CeO₂), Volatile organic compounds (VOCs), Gas sensor.

Improving the Performance of N719 Based Dye-Sensitized Solar Cell by Application of Polypyrrole/Polyaniline Conductive Polymers as a Counter Electrode

M. Mahdavinia¹, G. Kiani^{2,*}, A. Karimzad Ghavidel³

1. Ph.D Student of Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. Associate Prof. of Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
3. Instructor of Department of Mechanical Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

Abstract: The aim of this research is the fabrication of a titanium dioxide nanostructure-based solar cell sensitized with N719 dye, and improving its efficiency with the application of a core-shell structure of polypyrrole/polyaniline as a counter electrode. The solar cells with polymeric counter electrode were fabricated, in variable thicknesses by two spin coating and drop coating methods, and evaluated. In addition, the effect of nanowires and titanium dioxide nanoparticles concentration, present in photo-anode, was investigated on the performance of solar cell. The absorption amount of N719 dye was studied by spectrophotometer, and the maximum absorption was obtained at the wavelengths of 380 and 530 nm. The structural investigation of photo-anode and counter electrode by scanning electron microscope showed that the combination of nanoparticles and titanium dioxide nanowires with 1:9 ratio leads to a porous structure with a high surface-to-volume ratio that has a significant effect on the absorption of the dye and solar cell efficiency. The prepared solar cell by the drop coating method did not have appropriate performance. So, the focus of the research was directed towards the sample prepared by spin coating method. The solar cell sample with the counter electrode, containing polypyrrole/polyaniline, fabricated by spin coating method offers the open circuit voltage of 0.71 V, short circuit current of 2.58 mA, fill factor of 57.38, and efficiency of 1.05, which open circuit voltage and fill factor have been improved by 7.6 and 35 times compared to similar samples, respectively.

Keywords: Dye-Sensitized solar cell, Polyaniline, Polypyrrole, Conductive polymer, Polymer counter electrode.

Determination of thermodynamic equilibrium conditions of ethane and propane gas hydrates using a direct and fast empirical method

A. Irandoukht^{1,*}, H. Brijanian²

1. Assistan Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
2. Instructor of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Abstract: In this article, a direct and fast method was developed for determination of thermodynamic equilibrium conditions. The thermodynamic equilibrium pressure for ethane hydrate formation at 2, 4, 6, 8, 10, 12, and 14 °C and for propane hydrate formation at 2, 4 and 5 °C were experimentally determined. Comparison of the obtained data for ethane hydrate pressure to that of Deaton-Frost and also to those predicted by AQUAlibrium software showed the average absolute deviation percent of 4.56, 4.79, and 3.27, respectively. In addition, comparison of the obtained data for propane hydrate pressure to that of Deaton-Frost and HWU software, showed the average absolute deviation percent of 10.17, and 13.31, respectively.

Keywords: Ethane gas hydrate, Propane gas hydrate, Three- phase equilibrium, Hydrate formation equilibrium conditions

Investigation of simultaneous removal of Basic Orange 2 dye and Ni (II) from aqueous solutions by modified nanoclay in a continuous washing system using response surface methodology (RSM)

A. Geroeeyan¹, A. Niazi^{2,*}, E. Konoz³

1. PhD Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran.
2. Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In the present study, the removal of Basic Orange 2 (BO2) dye and Ni (II) from aqueous solutions was studied using modified montmorillonite nanoclay (MMT). To characterize the adsorbent, FESEM and EDS-Mapping analyses were performed. The removal of pollutants was investigated through the designing and fabrication of a continuous washing system. The effect of important variables influencing the process such as concentration of the dye and Ni (II), pH, length of column, and the number of washing cycles was evaluated. Response surface methodology (RSM) using central composite design (CCD) was applied to study the influence of experimental factors on the simultaneous removal of BO2 dye and Ni (II) in the continuous system. The interaction of the variables were scrutinized through response surface curves. According to RSM results and optimization of simultaneous removal of BO2 dye and Ni (II) using desirability function, the optimal values for the five variables of dye concentration, Ni (II) concentration, pH, length of column, and number of washing cycles were found as 12.07 mg l⁻¹, 12.97 mg l⁻¹, 8.18, 12.97 cm, and 2, respectively. The results of the removal of BO2 dye and Ni (II) in the continuous washing system using modified montmorillonite nanoclay showed that this method could be efficient for the adsorption of pollutants from aqueous solutions.

Keywords: Montmorillonite nanoclay, Basic Orange 2, Ni (II), Response surface methodology, Continuous washing system.

Investigation on correlation between the content of palmitic acid methyl ester obtained by transesterification of natural rubber's extracted lipids and cure characteristics of rubber compounds using gas chromatography – mass spectroscopy

F. Eildari¹, M. Malekzadeh^{2,*}, M.-M. Saber Tehrani², F. Motiee²

1. Ph.D Student of Applied Chemistry, Chemistry Faculty, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Chemistry Faculty, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, the correlation between the curing properties of natural rubber based compounds with the content of palmitic acid methyl ester obtained by transesterification of natural rubber's extracted lipids was investigated. For this purpose, at the first step, the lipids in natural rubber were extracted and methyl ester derivatives were prepared. At the second step, the obtained palmitic acid methyl esters from different natural rubbers were identified and quantified by gas chromatography-mass spectrometry. In addition, the correlations between the amount of palmitic acid methyl ester and curing properties of rubber compounds were investigated and linear models were obtained for prediction of cure properties in a case study. The results showed that scorch time, optimum cure time, and cure rate index could be predicted by less than 6% error and torque difference could be estimated by lower than 13% error. This new approach can be used to predict the cure properties of the compound before preparation of it.

Keywords: Rubber compound, Natural rubber, Lipid, Palmitic acid methyl ester, Gas chromatography-mass spectrometry, Cure properties.

Investigating the effect of zeolite catalyst in the co-pyrolysis of low density polyethylene and poplar wood

S. Behnam¹, M. Gholizadeh^{2,*}

1. M.Sc. Student of Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. Assistant Prof. of Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract: In this study, the effect of zeolite on the process of mixing poplar wood and low density polyethylene (LDPE) was investigated. For this purpose, in a laboratory-sized reactor, 15 g of this mixture was loaded and pyrolysis of the mixture was performed at 500 °C, atmospheric pressure, and in the atmosphere of nitrogen gas. Addition of A4 zeolite catalyst to the pyrolysis of poplar wood and LDPE increased the amount of tar. The produced tar had two groups of aliphatic and aromatic compounds. The catalyst also increased the amount of aromatic substances in the tar and improved the quality of the tar by deoxygenation. According to the results of SEM analysis, it was found that the structure of the solutions produced by thermal and catalytic pyrolysis was similar to the structure of poplar wood. However, the catalytic products had more porosity. The results of FTIR analysis showed that the addition of catalyst caused a slight deoxygenation of wax surface obtained from catalytic pyrolysis and also reduced the amount of wax produced. These results showed that A4 zeolite catalyst tended to deoxygenate the surface of the products. According to the XRD patterns and elemental analysis of the catalyst, it was determined that a very small amount of coke was formed on the catalyst after the reaction.

Keywords: Pyrolysis, Poplar wood, Zeolite, Low density polyethylene

Editorial Board

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

Advisory Board

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

- Aerogels, three-dimensional nanostructures: Synthesis methods, characterization and applications..... 158**
M. Namvar, M. Mahinroosta, A. Allahverdi
- Synthesis of layered double hydroxide nanostructures for adsorption of crystal violet dye from aqueous solutions..... 159**
Ahmad Raeisi, Saeid Asadpour, Narges Sarmast, Masoumeh Kooravand
- Investigation of temperature effect on composite membrane synthesis with the growth of nanoparticles of zeolitic imidazolate framework-8 via chemical vapor deposition 160**
H. Hassannia Golsefid, O. Alizadeh, F. Dorosti
- Study on the biodegradation of SMR rubber to reduce the environmental wastes: The effects of curing system, filler and oil..... 161**
S. Mohammadian-Geza
- Nanostructures prepared from natural ilmenite mineral for rapid degradation of furazolidone in heterogeneous Fenton process..... 162**
H. Haghighat, M. Fathinia, S. Fathinia
- Low temperature ethanol vapor sensor based on H-CeO₂/Fe nanocomposite: Ultra-sensitive, selective and repeatable performance..... 163**
E. Yosefian, S. Samadi, Kh. Kalateh, M. Yousefi, A. Parsa
- Improving the Performance of N719 Based Dye-Sensitized Solar Cell by Application of Polypyrrole/Polyaniline Conductive Polymers as a Counter Electrode 164**
M. Mahdavinia, G. Kiani, A. Karimzad Ghavidel
- Determination of thermodynamic equilibrium conditions of ethane and propane gas hydrates using a direct and fast empirical method 165**
A. Irandoukht, H. Brijanian

Investigation of simultaneous removal of Basic Orange 2 dye and Ni (II) from aqueous solutions by modified nanoclay in a continuous washing system using response surface methodology (RSM) 166

A. Geroeeyan, A. Niazi, E. Konoz

Investigation on correlation between the content of palmitic acid methyl ester obtained by transesterification of natural rubber's extracted lipids and cure characteristics of rubber compounds using gas chromatography – mass spectroscopy 167

F. Eildari, M. Malekzadeh, M.-M. Saber Tehrani, F. Motiee

Investigating the effect of zeolite catalyst in the co-pyrolysis of low density polyethylene and poplar wood168

S. Behnam , M. Gholizadeh

JARC

Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 16, No. 3, Autumn 2022

Copyright and Publisher:
Islamic Azad University, North Tehran Branch

Scientific Rank Certificate

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

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

Editors:

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

Head of Secretariat:

M. Alem (Ph. D)

Designer:

M. Saki Entezami

Address:

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

Tel-Fax: 021-77009848

Email: jacr@iau-tnb.ac.ir

www.jacr.ir

JARC

Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 16, No. 3, Autumn 2022

ISSN: 1735-9937



Islamic Azad University

- **Aerogels, three-dimensional nanostructures: Synthesis methods, characterization and applications** 158
M. Namvar, M. Mahinroosta, A. Allahverdi
- **Synthesis of layered double hydroxide nanostructures for adsorption of crystal violet dye from aqueous solutions** 159
Ahmad Raeisi, Saeid Asadpour, Narges Sarmast, Masoumeh Kooravand
- **Investigation of temperature effect on composite membrane synthesis with the growth of nanoparticles of zeolitic imidazolate framework-8 via chemical vapor deposition** 160
H. Hassannia Golesefid, O. Alizadeh, F. Dorosti
- **Study on the biodegradation of SMR rubber to reduce the environmental wastes: The effects of curing system, filler and oil** 161
S. Mohammadian-Geza
- **Nanostructures prepared from natural ilmenite mineral for rapid degradation of furazolidone in heterogeneous Fenton process** 162
H. Haghighat, M. Fathinia, S. Fathinia
- **Low temperature ethanol vapor sensor based on H-CeO₂/Fe nanocomposite: Ultra-sensitive, selective and repeatable performance** 163
E. Yosefian, S. Samadi, Kh. Kalateh, M. Yousefi, A. Parsa
- **Improving the Performance of N719 Based Dye-Sensitized Solar Cell by Application of Polypyrrole/Polyaniline Conductive Polymers as a Counter Electrode** 164
M. Mahdavinia, G. Kiani, A. Karimzad Ghavidel
- **Determination of thermodynamic equilibrium conditions of ethane and propane gas hydrates using a direct and fast empirical method** 165
A. Irandoukht, H. Brijanian
- **Investigation of simultaneous removal of Basic Orange 2 dye and Ni (II) from aqueous solutions by modified nanoclay in a continuous washing system using response surface methodology (RSM)** 166
A. Geroeeyan, A. Niazi, E. Konoz
- **Investigation on correlation between the content of palmitic acid methyl ester obtained by transesterification of natural rubber's extracted lipids and cure characteristics of rubber compounds using gas chromatography – mass spectroscopy** 167
F. Eildari, M. Malekzadeh, M.-M. Saber Tehrani, F. Motiee
- **Investigating the effect of zeolite catalyst in the co-pyrolysis of low density polyethylene and poplar wood** 168
S. Behnam, M. Gholizadeh