



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی-پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

- ۱ **ویژگی‌ها، روش‌های اصلاح و کاربردهای کیتوسان، نانو-کیتوسان و مشتق‌های آن‌ها**
فاطمه محمدی و جواد صفری
- ۲۰ **ارائه یک روش ساده برای اندازه‌گیری یون‌های دیدید درجا با ثبت تغییرهای شدت فلورسانس رودامین B با یک فلورسانس سنج دست‌ساز**
لیلا خوشمرام، مریم محمدی هرگلان و عادل ناظمی بابادی
- ۲۹ **ارزیابی عملکرد جاذب نانوساختار گرافن اکسید در حذف آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی**
پیام بهار، امیرحسام حسنی، همایون احمدپناهی و الهام منیری
- ۴۳ **بررسی ویژگی پادقارچی و پادباکتریایی کمپلکس شیفباز پالادیم (II) بر علیه سویه‌های بیماری‌زا مشترک میان انسانها و آبزیان**
محمدرضا مقدم منش، سمیه شهریاری و سارا حسین زادگان
- ۵۲ **ارزیابی فنی و اقتصادی تولید ماده پفزا آزودی کربن آمید**
زهره طاهرخانی، امید شجاع، الهه بهلول‌بندی، هادی مؤمنی و محمود اکبری
- ۶۴ **بررسی رفتار گرمایی و خوردگی رزین اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید و نانوذره‌های آهن عامل‌دارشده**
قاسم راه پیما
- ۷۶ **ساخت نانو الیاف دولایه برپایه هیدروژل، نانوذره‌های نقره، و اسید چرب با روش الکتروروسی**
انسپه قاسمیان لمراسکی، سحر یاری و الهه خواجه علی
- ۸۸ **بررسی روش‌های فعال سازی کاتولن در تهیه زئولیت A به روش آب گرمایی با امواج فراصوت**
محبوبه اجتماعی، سپهر صدیقی، علیقلی نیائی، مهدی رشیدزاده و داریوش سالاری
- ۱۰۲ **به‌کارگیری عصاره آبی برگ درخت گردو در تهیه نانوذره‌های نقره و شناسایی نانوذره‌ها**
مسعود بیات، رضا مرادی و علی بدایعی
- ۱۱۲ **تأثیر هیدرازین هیدرات بر ویژگی‌های هم‌بسیار (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید): پایداری گرمایی، شفافیت و بازدارندگی خوردگی**
فریبرز اتابکی و غلامعلی کوهمره و سمیرا ساری‌خانی
- ۱۲۶ **بررسی بازیابی آلفا‌امیلاز با سامانه دو فازی آبی در ابعاد میکرو**
فرشاد راجی و احمد رهبر کلیشمی
- ۱۳۶ **اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تریپتوفان با الکتروکود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوگل قاصدک‌مانند C_0_3O_4**
نجمه شیبانی، شهره جهانی و محمدمهدی فروغی



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی - پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

صاحب امتیاز:
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

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

مدیر مسؤؤل: دکتر حمیدرضا آقابرگ

سردبیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محجوب

مسؤؤل 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: ۰۲۱-۷۷۰۰۹۸۴۸

پست الکترونیک: jacr@iau-tnb.ac.ir

وب گاه: www.jacr.ir

JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی
(علمی - پژوهشی)

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

خلاصه مقاله‌های این نشریه در پایگاه‌های زیر نمایه می‌شود:

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

(اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

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

مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

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

- ۱ ویژگی‌ها، روش‌های اصلاح و کاربردهای کیتوسان، نانو-کیتوسان و مشتق‌های آن‌ها
فاطمه محمدی و جواد صفری
- ۲۰ ارائه یک روش ساده برای اندازه‌گیری یون‌های یدید درجا با ثبت تغییرهای شدت فلورسانس رودامین B با یک فلورسانس‌سنج دست‌ساز
لیلا خوشمرام، مریم محمدی هرگلان و عادل ناظمی بابادی
- ۲۹ ارزیابی عملکرد جاذب نانوساختار گرافن اکسید در حذف آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی
پیام بهار، امیرحسام حسنی، همایون احمدپناهی و الهام منیری
- ۴۳ بررسی ویژگی پادقارچی و پادباکتریایی کمپلکس شیفباز پالادیم (II) بر علیه سویه‌های بیماری‌زا مشترک میان انسانها و آبزیان
محمدرضا مقدم منش، سمیه شهریاری و سارا حسین زادگان
- ۵۲ ارزیابی فنی و اقتصادی تولید ماده پفزا آزودی کربن آمید
زهره طاهرخانی، امید شجاع، الهه بهلول‌بندی، هادی مؤمنی و محمود اکبری
- ۶۴ بررسی رفتار گرمایی و خوردگی رزین اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید و نانوذره‌های آهن عامل‌دارشده
قاسم راه پیما
- ۷۶ ساخت نانو الیاف دولایه بر پایه هیدروژل، نانوذره‌های نقره، و اسید چرب با روش الکتروریسی
انسبیه قاسمیان لمراسکی، سحر یاری و الهه خواجه علی
- ۸۸ بررسی روش‌های فعال سازی کاتولن در تهیه زئولیت A به روش آب گرمایی با امواج فراصوت
محبوبه اجتماعی، سپهر صدیقی، علیقلی نیائی، مهدی رشیدزاده و داریوش سالاری
- ۱۰۲ به کارگیری عصاره آبی برگ درخت گردو در تهیه نانوذره‌های نقره و شناسایی نانوذره‌ها
مسعود بیات، رضا مرادی و علی بدایغی

- تأثیر هیدرازین هیدرات بر ویژگی‌های هم‌بسیار (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید): پایداری گرمایی، شفافیت و بازدارندگی خوردگی
۱۱۲
فریبرز اتابکی و غلامعلی کوهمره و سمیرا ساری‌خانی
- بررسی بازیابی آلفا‌میلان با سامانه دو فازي آبی در ابعاد میکرو
۱۲۶
فرشاد راجی و احمد رهبر کلیشمی
- اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تریپتوفان با الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوگل قاصدک‌مانند
۱۳۶
نجمه شبانی، شهره جهانی و محمدمهدی فروغی

ویژگی‌ها، روش‌های اصلاح و کاربردهای کیتوسان، نانو-کیتوسان و مشتق‌های آن‌ها

فاطمه محمدی^۱ و جواد صفری^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

۲. استاد تمام گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۰ بازنگری: بهمن ۱۴۰۰ پذیرش: اسفند ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.1947563.2005



20.1001.1.17359937.1401.16.1.1.3

چکیده

تقاضای فزاینده برای مواد بسیاری زیستی در دهه‌های اخیر موجب استفاده از تعداد زیادی پلی‌ساکارید شده است. کیتوسان مشتق استیل‌زدایی شده کیتین است که دومین پلی‌ساکارید فراوان پس از سلولز است. کیتوسان و مشتق‌های آن به موجب داشتن ویژگی‌های بسیار مانند زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری، غیرسمی بودن، دستواره بودن، واکنش‌پذیری شیمیایی بالا، کی‌لیت‌کنندگی و ویژگی پادمیکروبی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند. این ترکیب به‌عنوان یک پلی‌ساکارید زیستی عملکردی با توان بسیار زیاد برای کاربرد در زمینه‌های متفاوت مانند مواد غذایی، آرایشی، دارویی و زیست‌پزشکی دارد. با این حال کاربرد آن به دلیل حلالیت آن‌ها در بسیاری از حلال‌های قطبی و آب محدود است. بنابراین، اصلاح کیتوسان برای استفاده در مهندسی بافت، سامانه‌های انتقال، ترمیم زخم‌ها، صنعت کشاورزی و رهایش دارو و به‌طور کلی برای اعمال مزیت بیشتر، انجام می‌شود. این پژوهش درصدد ایجاد چشم‌انداز کلی در راستای معرفی ویژگی‌ها، روش‌های اصلاح و کاربردهای کیتوسان، نانوکیتوسان و مشتق‌های آن است.

واژه‌های کلیدی: کیتوسان، نانوکیتوسان، زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌بسپار

مقدمه

همچنین، دیواره‌های سلولی قارچ‌ها است. برای اینکه کیتین در زیست‌پزشکی مورد استفاده قرار گیرد، به‌طور معمول به مشتق‌های استیل‌زدایی شده آن یعنی کیتوسان، تبدیل می‌شود [۱]. کیتین نخستین بار در سال ۱۸۱۱ توسط دانشمند فرانسوی به نام براکونوت^۲ از قارچ استخراج شد.

کیتین دومین پلی‌ساکارید فراوان پس از سلولز بوده و به‌طور وسیع در طبیعت توزیع شده است. کیتین که در طبیعت به‌عنوان درشت‌الیاف‌های^۱ منظم یافت می‌شود، جزء ساختاری اصلی در اسکلت بیرونی سخت‌پوستان، میگوها و خرچنگ‌ها و

1. Macro fibrils

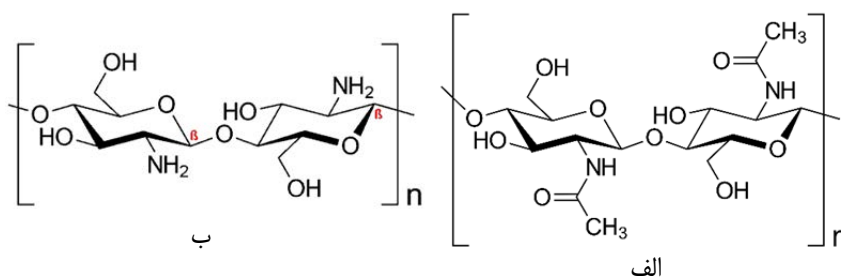
2. Braconnot

بسیارهای زیست‌سازگار، زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی هستند. آن‌ها همچنین، عوامل پادمیکروبی و آبرسان هستند [۵].

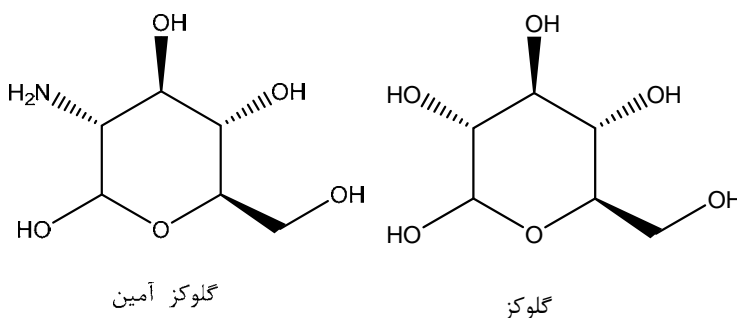
ساختار کیتین و کیتوسان

ساختار کیتین با فرمول شیمیایی $(C_8H_{13}O_5N)_n$ مشابه سلولز است اما با واحدهای تکپاری ۲-استامیدو ۲-دی اکسی- β -D-گلوکوز (NAG) N-acetylglucosamine است که به یکدیگر با پیوندهای $(1 \rightarrow 4)$ مرتبط گشته‌اند (شکل ۱-الف). کیتوسان مشتق استیل‌زدایی‌شده کیتین با فرمول شیمیایی $(C_6H_{11}O_4N)_n$ است که می‌تواند درجه‌های استیل‌زدایی (DD) زیادی داشته باشد، از واحدهای ساختاری پلی- β -(۱-۴)-۲-آمینو ۲-دی-اکسی-D-گلوکو پیرانوز تشکیل شده است (شکل ۱-ب) [۶ و ۷]. در واقع ساختار آن شبیه به سلولز است به جز این‌که گروه هیدروکسید (OH) در موقعیت کربن شماره ۲ در سلولز با گروه عاملی آمین (NH_2) در کیتوسان جایگزین شده است (شکل ۲).

سپس در سال ۱۸۵۹، روگت کیتوسان را از استیل‌زدایی کیتین در حضور پتاسیم هیدروکسید تهیه کرد. کیتین به دلیل ساختار بلوری سفت و سخت و پیوندهای هیدروژنی درون و بین‌مولکولی آن نامحلول در آب است، این در حالی است که کیتوسان در نتیجه تشکیل نمک با گروه عاملی آمین C-2 باقی‌مانده گلوکز آمین آن با اسیدهای گوناگون به راحتی در آب حل می‌شود [۲]. کیتوسان به دلیل آب‌دوستی، زیست‌تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری، غیرسمی بودن، دست‌وازه بودن، واکنش‌پذیری شیمیایی بالا، کی‌لیت‌کنندگی و جذب و میل ترکیبی بالا برای آلاینده‌های محیطی، به‌طور گسترده‌ای برای پاک‌سازی آلاینده‌ها در آرایه‌های گوناگون محیطی مورد بررسی قرار گرفته است [۳]. جدای از ویژگی‌های بالا که کیتوسان را به‌طور گسترده‌ای قابل‌قبول می‌کند، به دلیل وجود میگو و پوسته خرچنگ که فراروده‌های جانبی ضروری صنایع غذایی دریایی هستند، ارزان و به راحتی قابل دسترس است. کیتوسان، به‌طور گسترده‌ای در صنایع گوناگون مانند داروسازی، مواد غذایی، کشاورزی، صنایع آرایشی، دارو رسانی، زیست‌فناوری، زیست پزشکی، صنعتی و غیره استفاده شده است [۴]. کیتین و کیتوسان هر دو زیست-



شکل ۱ ساختار زیست‌بسیار کیتین (الف) و کیتوسان (ب)



شکل ۲ ساختار گلوکز (واحد تکپاری سلولز) و گلوکز آمین (واحد تکپاری کیتوسان)

بلورینگی، وزن مولکولی و روش‌های تجزیه آن است [۹]. منظور از درجه استیل‌زدایی در واقع همان درصد تبدیل گروه‌های استیل در کیتین به گروه‌های آمین در کیتوسان است. مشخص شد که سرعت تجزیه کیتوسان با DD نسبت وارونی دارد و به ترتیب و توزیع گروه‌های استیل نیز بستگی دارد. DD بالاتر، به‌طور قابل توجهی نرخ تخریب کمتری را نشان می‌دهد، درحالی‌که DD پایین‌تر نرخ تخریب سریع‌تری را نشان می‌دهد. بسته به وزن مولکولی آن، کیتوسان تجاری موجود را می‌توان به‌عنوان کیتوسان با وزن مولکولی بالا و کیتوسان با وزن مولکولی پایین گروه‌بندی کرد. کیتوسان با وزن مولکولی بالا بین ۱۹۰ تا ۳۷۵ کیلوالتون (kDa) با ۷۵٪ > DD است، درحالی‌که کیتوسان با وزن مولکولی پایین بین ۲۰ تا ۱۹۰ کیلو دالتون با ۷۵٪ < DD است [۱۰ و ۱۱]. ماهیت فرایند انحلال کیتوسان در اسید رقیق این است که گروه عاملی آمین موجود در زنجیره مولکولی آن با پروتون‌های هیدروژن موجود در محلول آبی ترکیب می‌شود و آن را به یک پلی‌الکترولیت با بار مثبت تبدیل می‌کند. از این‌رو، وجود کاتیون‌ها، پیوندهای هیدروژنی اصلی بین مولکول‌های کیتوسان را از بین می‌برد و موجب حل شدن آن‌ها در آب می‌شود. افزون‌برآن، حلالیت کیتوسان تحت تأثیر وزن مولکولی و DD آن است. به‌طور کلی، هرچه DD کیتوسان بالاتر باشد، درجه پروتون‌دار شدن گروه‌های عاملی

ویژگی‌های کیتوسان

کیتوسان به دلیل ویژگی کاتیونی بی‌همتا آن در محیط اسیدی که به آن میل ترکیبی با رنگ‌ها و یون‌های فلزی می‌دهد در پاک‌سازی آلاینده‌های سامانه‌های آبی، به دیگر بسپارهای زیستی مانند سلولز، دکستروز، پکتین، آگار، کاراگینان و آگارز ترجیح داده می‌شود. افزون‌برآن، کیتوسان به‌دلیل تبادل یونی و جاذبه الکترواستاتیکی می‌تواند با رنگ‌ها و فلزها کی‌لیت شود [۸]. در ادامه به برخی از ویژگی‌های کیتوسان اشاره می‌شود.

ویژگی‌های شیمی‌فیزیکی

کیتوسان به‌دلیل طیف گسترده‌ای از ویژگی‌های متمایز خود مانند کی‌لیت شونده‌گی، گران‌روی، حلالیت در مواد گوناگون، تشکیل فیلم و چسبندگی مخاطی، رفتار پلی‌الکترولیت و تشکیل پلی‌اکسی نمک، شناخته شده است. گران‌روی کیتوسان را می‌توان با تغییر شرایط استیل‌زدایی تغییر داد. ساختار کیتوسان از اهمیت زیادی برخوردار است زیرا بر ویژگی‌های شیمی‌فیزیکی آن تأثیر می‌گذارد. ویژگی متمایز کیتوسان درجه بالای استیل‌زدایی و محتوای کم نواحی بلوری آن است. این ویژگی آن را به یک نامزد جذاب برای چندین کاربرد عملی، مانند داروسازی و زیست‌فناوری، تبدیل می‌کند. ویژگی‌های شیمی‌فیزیکی کیتوسان تحت تأثیر عوامل بسیاری مانند درجه استیل‌زدایی (DD)،

1. 1 kilogram = 6.0221366516752E+23 kDa

آن در بخش پزشکی و دارویی به سرعت رشد کرده است و در حال حاضر به دلیل ویژگی‌های غیرسمی بودن، زیست‌تخریب‌پذیری، عملکرد^۲، زیست‌سازگاری، ویژگی‌های پادمیکروبی بسیار [۱]، پاداکسنده و پادسرطان از سوی پژوهشگران در سراسر جهان مورد توجه قرار گرفته است. به دلیل این ویژگی‌های بی‌همتا، کیتوسان به‌عنوان یک ماده بسته‌بندی برای نگهداری مواد غذایی برای حفظ کیفیت غذا و ایمنی میکروشناسی قابلیت دارد. با وجود این مزایا، حالیت ضعیف در آب، کاربرد کیتوسان را محدود می‌کند [۱۶].

ویژگی‌های نانوساختارهای کیتوسان

نانوساختارهای کیتوسان ویژگی‌های آب‌دوستی و زیست‌تخریب‌پذیری، ماهیت غیرسمی و توانایی بالایی در حذف پساب‌های رنگ‌زا دارند. جاذب‌های در اندازه نانو در مقایسه با جاذب‌های در اندازه میکرو عملکرد بهتری برای فرایند جداسازی دارند [۱۷].

روش‌های تهیه کیتوسان از کیتین

کیتین به‌دست‌آمده از سخت‌پوستان، نرم‌تنان، اسکلت بیرونی حشرها و دیواره سلولی قارچ به دلیل سطوح بالای گروه‌های استیل، ساختارهای بلوری سفت و سخت و حالیت ضعیف در محلول‌های آبی، کاربرد محدودی دارد [۱۸]. با حذف جزئی گروه‌های استیل کیتین، حالیت در آب افزایش می‌یابد و زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، کیتین با DD بیش از ۵۰٪ را می‌توان کیتوسان نامید.

روش شیمیایی

تهیه شیمیایی کیتوسان رایج‌ترین روش مورد استفاده در تولید صنعتی است. مواد خام (مانند پوسته میگو و خرچنگ)

آمین در زنجیره مولکولی بالاتر است و راحت‌تر حل می‌شود. هر چه وزن مولکولی کیتوسان بزرگ‌تر باشد، تعداد زیادی پیوند هیدروژنی درون و بین مولکولی در زنجیره بسیاری آن تشکیل می‌شود و زنجیره‌های مولکولی آن با یکدیگر درهم‌پیچیده می‌شوند و حل شدن آن‌ها دشوار است [۱۲]. جانگ^۱ و همکارانش دریافتند که α ، β و γ سه ساختار بلوری متفاوت در کیتین و کیتوسان وجود دارد [۱۳]. در میان آن‌ها ساختار α به‌صورت پاد موازی با پیوند هیدروژنی درون و بین زنجیره مجاور پیچیده شده است، درحالی‌که β -کیتین به‌صورت موازی با پیوندهای هیدروژنی درون زنجیره‌ای تشکیل می‌شود. β -کیتین به دلیل برهم‌کنش بین مولکولی شکننده‌اش می‌تواند به‌عنوان یک بسپار زیستی مفید باشد. جهت‌گیری زنجیره‌ها در مورد ساختار γ -کیتین به‌صورت تصادفی است [۱۴]. جدول زیر منابع اصلی، پیکربندی و میزان فراوانی α ، β و γ -کیتین گردآوری شده است.

جدول ۱ منابع اصلی، پیکربندی و میزان فراوانی α ، β و γ -کیتین [۱۵]

نوع کیتین	منبع اصلی	پیکربندی	میزان فراوانی
α -کیتین	شاخه بندپایان، مخمر، قارچ‌ها، پوست میگو، جلبک، پوریفرا، صدف، تاندون خرچنگ، تک‌یاخته‌ها	پادموازی	فراوان‌ترین
β -کیتین	قلم ماهی مرکب، دیاتوم‌ها، سرپایان، خارهای آئلید، جلبک، تک‌یاخته	موازی	فراوانی کم
γ -کیتین	قارچ‌ها، سوسک پتینوس، دیاتوم‌ها، نرم‌تنان	موازی و پادموازی	فراوانی کم تا متوسط

ویژگی‌های زیستی

کیتوسان دارای برخی خاصیت‌های ویژه است که آن را برای کاربردهای چند منظوره مناسب می‌کند؛ ولی استفاده از

همکارانش با روش ژل‌سازی یونی کیتوسان با آنیون‌های سدیم تری‌پلی‌فسفات (TPP) تهیه شد [۲۰]. امروزه افزون بر ژل‌سازی یونی، روش‌های دیگری مانند پیوند عرضی^۳ نامیزه‌ای، ریشال‌های معکوس، روش غربال‌گری و روش خشک‌کردن با افشانه برای تهیه نانوکیتوسان مورد استفاده قرار می‌گیرند. انتخاب روش به‌طور عمده وابسته به اندازه ذره‌های ویژه، شکل، سطح پایین سمیت، پایداری گرمایی و سینتیک آزادسازی مواد فعال فراورده نهایی است [۲۱].

روش ژل‌سازی یونی

در مقایسه با سایر روش‌ها، روش ژل‌سازی یونی برپایه برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین گروه‌های عاملی آمین کیتوسان و گروه فسفات با بار منفی سدیم تری‌پلی‌فسفات (STPP) از شرایط ملایم‌تری استفاده می‌کند. به‌طور معمول، تهیه نانوذره‌های کیتوسان با ژل‌سازی یونی شامل افزودن قطره‌ای STPP به محلول بسیاری کیتوسان با ترکیب توده‌ای آهسته و واپایش نشده است. این روش، اگرچه ایمن و سازگار با محیط‌زیست است، ولی نانوذره‌های با اندازه‌های ۲۵۰ تا ۴۰۰ نانومتر) و بار متغیر ۲۵+ تا ۵۴+ میلی ولت تولید می‌کند [۲۲]. STPP در واقع یک نمک سدیم با بار منفی است که در آن تمام گروه‌های یونی در برهم‌کنش با گروه‌های عاملی آمین کیتوسان شرکت می‌کنند. جفت‌یونی، کیتوسان را به یک مولکول دوخصلتی تبدیل می‌کند که چسبندگی پروتئین و ویژگی لنگرانداختن نانوذره‌ها را افزایش می‌دهد [۲۱].

روش ریشال معکوس

این روش در مقایسه با روش‌های دیگر، به تشکیل نانوذره‌های با اندازه بسیار کوچک (کوچک‌تر از ۱۰ نانومتر) کمک می‌کند. این روش شامل استفاده از مخلوط پایدار ترمودینامیکی آب، روغن و ماده سطح‌فعال چربی‌دوست

برای به‌دست‌آوردن کیتین، کلسیم‌زدایی، پروتئین‌زدایی و رنگ‌زدایی و سپس با NaOH ۴۰ تا ۵۰ درصد مخلوط می‌شوند تا استیل حذف شود و کیتوسان به‌دست آید. کیتوسان با درجه‌های گوناگون استیل‌زدایی شده را می‌توان با توجه به غلظت محلول قلیایی، زمان واکنش، دما و نسبت محلول کیتین به باز به‌دست آورد. روش تخریب شیمیایی، روشی ساده و با به‌کارگیری آسان و بازده بالا است. افزون‌براین، واپایش فرایند تولید آسان است. با این‌حال، استیل‌زدایی شیمیایی موجب مصرف انرژی زیاد و آلودگی زیست‌محیطی جدی می‌شود. بنابراین، روش آنزیمی به‌عنوان روشی کارآمدتر می‌تواند جایگزین روش شیمیایی برای رفع این معایب شود [۱۹].

روش آنزیمی

روش استیل‌زدایی آنزیمی روشی برای تبدیل کیتین به کیتوسان با آنزیم کیتین دی‌استیلاز است. این روش نه‌تنها در مصرف انرژی صرفه‌جویی می‌کند، بلکه از محیط‌زیست نیز محافظت می‌کند. با این‌حال، سختی‌های انتخاب، پرورش، استخراج و کشت باکتری‌های عالی تولیدکننده آنزیم، کاربرد روش‌های آنزیمی را محدود می‌کند. بنابراین، انتخاب سویه‌های^۱ مناسب که تولید کیتین دی‌استیلاز بسیار بادوام را افزایش می‌دهد، کاربرد ارزشمندتری است. برای مثال، جست‌وجوی باکتری‌های تولیدکننده کیتین داستیلاز جایگزین سویه‌های قارچی فعلی می‌شوند. در سامانه‌های تخمیر بزرگ، باکتری‌ها سریع‌تر از قارچ‌ها رشد می‌کنند. بنابراین، سویه‌های باکتریایی ممکن است توان بیشتری داشته باشند [۱۹].

روش‌های تهیه نانوکیتوسان

تعدادی روش برای تهیه نانوذره‌های بر پایه کیتوسان وجود دارد. نانوذره‌های کیتوسان نخستین بار توسط آلونسو^۲ و

1. Strain

2. Alonso

3. Cross-linking

4. Micelle

می‌شود که منجر به تشکیل نانوذره‌های آزاد می‌شود. اندازه ذره‌ها به‌طور عمده به درجه پیوند و دمای هوا بستگی دارد [۲۱].

اصلاح مواد مبتنی بر کیتوسان

کیتوسان به‌عنوان یک پلی‌ساکارید زیست عملکردی با توان بسیار زیاد برای کاربرد در زمینه‌های گوناگون در نظر گرفته می‌شود. ویژگی‌های استثنایی و فعالیت‌های زیستی آن موجب محبوبیت آن در بخش‌های گوناگون مانند مواد غذایی، آرایشی، دارویی و زیست پزشکی شده است. با این حال، کاربرد آن‌ها به دلیل حلالیت آن‌ها در بسیاری از حلال‌های قطبی و آب محدود است [۲۵]. کیتوسان خام برای جذب رنگ‌ها و سایر آلاینده‌ها مناسب است، ولی به‌طور معمول به‌دلیل استحکام مکانیکی نسبی کم و پروتون‌دار شدن گروه عاملی آمین موجود برای کاربردهای عملی مناسب نیست. بنابراین، اصلاح کیتوسان میل آن را نسبت به آلاینده‌ها، مقاومت شیمیایی، مقاومت گرمایی و استحکام مکانیکی بهبود می‌بخشد و در واقع برای اعمال مزیت بیشتر انجام می‌شود. اصلاح کیتوسان با یک فرایند شیمیایی یا فیزیکی انجام می‌گیرد. به‌طور معمول این اصلاح با زنجیره‌های بسپاری، مانند افزایش زنجیره‌های بسپاری و کاهش حالت بلوری آن برای دسترسی بهتر به مکان‌های جذب انجام می‌شود تا شکل آن برای کاربرد موردنظر تغییر کند. افزون‌براین، کیتوسان ویژگی‌های مطلوب‌تری برای کاربردهای گسترده‌تر از طریق زنجیره‌های جانبی گوناگون پس از اصلاح‌های مربوطه، دارد. بنابراین، به‌طور معمول از طریق آماده‌سازی چندسازه‌ها، ترکیب سایر جایگزین‌ها، پیوندزدن و یا پیوند عرضی گروه‌های عاملی -NH₂ و -OH دگرگونی‌هایی به‌دست می‌آیند. ترکیب کیتوسان با موادی مانند Fe₃O₄، γ-Fe₂O₃، گرافن، خاک‌رس و کربن فعال برای تهیه چندسازه‌ها یک روش فیزیکی فوری برای غنی‌سازی مولکول کیتوسان برای

است. یک محلول ماده سطح‌فعال (سدیم بیس(اتیل‌هگزیل) سولفوسوکسینات یا ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برومید) در یک حلال آلی (n-هگزان) تهیه می‌شود که در آن محلول کیتوسان به همراه سایر مواد فعال تحت هم‌زدن ثابت در طول شب قرار می‌گیرد و سپس با تشکیل ریزنامیزه شفاف دنبال می‌شود. حلال آلی تبخیر می‌شود و در نتیجه توده خشک شفاف تشکیل می‌شود. سپس این توده در آب پراکنده و به دنبال آن نمک مناسبی افزوده می‌شود که به فرایند ترسیب ماده سطح‌فعال کمک کند [۲۱ و ۲۳].

روش غربال‌گری (الک‌کردن)

این روش کاربرد عمده‌ای در پژوهش‌های گوناگون ندارد. در اینجا، محلول اسیدی آبی کیتوسان با استفاده از گلو تار آلدهید با تشکیل یک توده‌ی ژله‌ای ضخیم به هم پیوند می‌خورند. پس از پیوند عرضی، توده غیرچسبیده از الک با مش مناسب برای به‌دست‌آوردن ریزذره‌ها عبور داده می‌شود. با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال، ریزذره‌های به‌دست‌آمده شسته می‌شوند تا گلو تار آلدهید اضافی که بدون واکنش باقی‌مانده است، جدا شود. ریزذره‌ها به مدت یک شب در دمای ۴۰ °C خشک می‌شوند. این روش به دلیل تشکیل ریزذره‌های با اندازه نامنظم از ۵۴۳ تا ۶۹۸ میکرومتر کارآمد نیست [۲۴].

روش خشک‌کردن با افشانه

این روش به‌طور گسترده‌ای برای تولید پودر، توده، گلوله و گرانول از محلول و تعلیق کیتوسان استفاده می‌شود. این یک روش همه‌کاره است که از داروهایی با حساسیت بالا یا پایین گرما و حلالیت بالا یا پایین در آب استفاده می‌کند. در این روش محلول کیتوسان در استیک اسید با گلو تار آلدهید یا STPP به‌صورت عرضی پیوند می‌خورند و به دنبال آن سایر مواد فعال افزوده می‌شوند. برای ذره‌سازی محلول به دست‌آمده از جریان هوای گرم استفاده می‌شود. با این ذره‌سازی، قطره‌های کوچکی تشکیل شده و حلال تبخیر

روش آمیختن^۳

اصلاح فیزیکی ساده‌ترین راه برای اصلاح بسپارها است. به‌طور معمول با آمیختن یا ترکیب دو بسپار، مواد جدیدی با ویژگی‌های فیزیکی متفاوت و متمایز ایجاد می‌شود. آمیختن کیتوسان یک روش امیدوارکننده برای ساخت جاذب زیستی کیتوسان با ویژگی‌های مطلوب برای کاربردهای زیست‌محیطی است. آمیختن سایر بسپارها با آرایه کیتوسان می‌تواند ویژگی‌های جدیدی مانند تخلخل بالا، مساحت سطح بزرگ، استحکام مکانیکی، افزایش ظرفیت جذب و انتخاب پذیری جذب را در ترکیب بسپاری ایجاد کند. کیتوسان با سرامیک‌ها و سایر بسپارها مانند کربن فعال، گرافن، مگنتیت، آلژینات، پلی‌وینیل کلرید (PVC)، PVA، سلولز، دیاتومیت و غیره برای افزایش استحکام مکانیکی و ظرفیت جذب آن ترکیب شده است. با این حال، پلی‌ساکاریدهایی مانند سلولز و بسپار آلژینات به دلیل زیست‌سازگاری، تجزیه‌پذیری زیستی و ویژگی‌های دو عملکردی، توجه بسیاری را از سوی پژوهشگران برای این منظور به خود جلب کرده‌اند. برای مثال، ترکیب کیتوسان و آلژینات می‌تواند با برهم‌کنش‌های یونی گروه‌های کربوکسیل (-COOH) و -NH_2 آلژینات و کیتوسان، کمپلکس پلی‌الکترولیت تشکیل دهد. این ترکیب‌ها خاصیت جذب عالی دارند و برای حذف آرسنیک از سامانه آب استفاده می‌شوند [۳۰].

آسیاب مکانیکی

آسیاب مکانیکی می‌تواند مواد نانوساختار بسیار یکنواختی تولید کند، یک پارچگی ساختاری را بهبود بخشد و بر ویژگی‌های مکانیکی تأثیر مثبت بگذارد. ماهیت آسیاب مکانیکی با انرژی بالا، امکان ساخت مواد چندسازه‌ای بسیار همگن را در مدت‌زمان کوتاهی فراهم می‌کند که موجب بهبود ویژگی‌های مواد و درعین حال حفظ کیفیت ماده

استحکام فیزیکی بهتر، عملکرد جذب، مغناطیس و مشخصه‌های حساسیت گرمایی است [۲۶]. همان‌طور که گفته شد پژوهشگران کیتوسان را با روش‌های فیزیکی یا شیمیایی اصلاح می‌کنند که در ادامه هرکدام تشریح می‌شوند.

روش‌های فیزیکی اصلاح کیتوسان

در حال حاضر، متداول‌ترین روش اصلاح کیتوسان، اصلاح شیمیایی است. با این حال، با پیشرفت علم، تغییر فیزیکی کیتوسان به‌طور فزاینده‌ای لازم به نظر می‌رسد. اصلاح فیزیکی با تبدیل پودر کیتوسان به شکل‌های دیگر مانند لیاف، فیلم، غشاء، هیدروژل و مهره انجام می‌شود که ویژگی‌های مکانیکی، مساحت سطح، موقعیت‌های جذب و تخلخل آن را بهبود می‌بخشد [۲۷]. عامل‌های زیادی وجود دارد که باید برای انتخاب بین روش‌های بسیار موجود برای تهیه جاذب‌های مبتنی بر کیتوسان، ارزیابی شوند. هزینه تهیه، روش تهیه و ویژگی‌های جاذب تهیه‌شده، مهم‌ترین عامل‌ها هستند. روش الکتروریسی به دلیل واپایش عامل‌های گوناگون بر اندازه لیاف، سهولت و سادگی به‌عنوان روشی کارآمد برای تهیه لیاف کیتوسان شناخته شده است. مشخص شد که حلالیت کیتوسان به شکل لیاف یا فیلم در محلول‌های آلی کمتر از کیتوسان به‌صورت پودر است [۲۸]. کیتوسان را می‌توان از طریق آسیای مکانیکی، پرتوهای یوننده^۲ و به‌کارگیری فراصوت برای تهیه شکل‌های گوناگون مانند مواد اسفنجی، نانوذره‌ها، ذره‌های ژل و غیره به‌گونه‌ای اصلاح کرد که نیازهای کاربردهای گوناگون را برآورده کند [۲۹].

کیتوسان داشت. کلایپرادیت^۳ و همکارانش از یک ذره‌ساز^۴ فراصوت برای به‌دست آوردن روغن ماهی ریزپوشینه‌شده^۵ با کیتوسان استفاده کردند [۳۳].

تشعشع‌های یونی

اصلاح تشعشع‌های یونی به فرایند یونش و برانگیختگی مواد بسیاری تحت تأثیر پرتوهای یونی، پیوندهای عرضی، واکنش‌های ترک‌خوردگی و سایر دگرگونی‌ها اطلاق می‌شود که در نتیجه، ویژگی‌های ذاتی آن‌ها تغییر می‌کند. بسپارش پیوند ناشی از تشعشع، یک فن راحت و مؤثر است که مزایای زیادی نسبت به سایر روش‌های متداول مانند پیوند شیمیایی و فتوشیمیایی دارد. برای مثال، روشی ساده است و برای شروع واکنش نیازی به کاتالیست یا مواد افزودنی ندارد. آکرلیک اسید با تابش γ به کیتوسان پیوند می‌شود تا نوع جدیدی از لخته‌ساز تولید شود، توانایی لخته‌سازی هم‌بسیار بهتر از لخته‌کننده کیتوسان است [۳۴]. وانگ^۶ و همکارانش دریافتند که پرتو ^{60}Co می‌تواند پیوند استایرن را به کیتین و پودر کیتوسان در دمای اتاق القا کند. پیوند ناشی از تشعشع بسیار کارآمد است و موجب آلودگی بیشتر با آغازگرهای شیمیایی نمی‌شود [۳۵]. افزون‌براین، کیتوسان می‌تواند به‌طور مؤثر و سریع با کاربرد اوزون همراه با پرتو فرابنفش به‌عنوان یک ماده کمکی تجزیه شود. ترکیبی از تصفیه اوزون و تابش فرابنفش یک فناوری بسیار امیدوارکننده برای تخریب کیتوسان است و می‌تواند با موفقیت در تولید صنعتی در مقیاس بزرگ کیتوسان با وزن مولکولی کم استفاده شود [۳۶].

روش‌های شیمیایی اصلاح کیتوسان

کیتوسان نوعی ماده بسپاری سبز است که به‌طور گسترده در طبیعت توزیع شده است. متأسفانه کیتوسان در آب

می‌شود. در روش آسیاب مکانیکی، با آسیاب کردن ذره‌های پودر کیتوسان تحت اثر نیروی خارجی مکانیکی با تغییر ساختار بلوری، ویژگی‌های شیمی‌فیزیکی و ترکیب ساختاری کیتوسان اصلاح انجام می‌شود. گزارش‌ها حاکی از آن است که نانوجندسازه کیتوسان / HAp به‌عنوان ماده جایگزین استخوان می‌تواند توسط یک آسیاب گلوله‌ای معمولی تهیه شود [۳۱]. فرایند ترکیبی آسیاب مرطوب و همگن‌سازی فشار بالا می‌تواند برهم‌کنش‌های پیوند بین الیاف بلوری کیتوسان را تنها با نیروی مکانیکی قوی از بین ببرد و در نتیجه ذره‌های کیتوسان را به‌طور مؤثر به نانوالیاف تجزیه کند [۳۲].

به‌کارگیری فراصوت

فراصوت به‌عنوان علم و فناوری استفاده از امواج صوتی تعریف می‌شود و فرکانس آن بالاتر از توانایی شنوایی انسان و به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از ۲۰ کیلوهرتز است. فراصوت به‌صورت دو نوع حمام فراصوت و کاوند^۱ فراصوت وجود دارد. یک حمام یا کاوشگر فراصوت موجب ایجاد حفره در محلول می‌شود و حباب‌ها به‌سرعت منبسط و منقبض می‌شوند که به ترتیب موجب افزایش دما و فشار و ایجاد تغییر شکل و لرزش می‌شود. اثر حفره‌زایی^۲ پدیده‌ای است که امواج فراصوت در یک محیط مایع منتقل و موجب تشکیل حباب‌ها، بزرگ‌شدن آن‌ها و ایجاد حفره می‌شود. انرژی موج فراصوت از راه اثر حفره ایجادشده به زنجیره بسپاری منتقل می‌شود و انرژی تولیدشده، مشابه انرژی پیوند در پیوند هیدروژنی است. بنابراین، اثر حفره ایجادشده می‌تواند به‌طور مؤثر پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی یا درون مولکولی بسپارهای پلی‌ساکارید را از بین ببرد. افزون‌براین، زنجیر بسپاری می‌تواند شکسته شود و وزن مولکولی کاهش یابد. گزارش شده است که اثر حفره فراصوت اثر تخریبی بر

1. Probe

2. Cavitation

3. Klaypradit

4. Atomizer

5. Microencapsulated

6. Wang

جذب یون فلزی و توان برآوردن نیازهای صنعتی با هزینه کم از خود نشان دادند [۳۰].

اصلاح با باز شیف

کیتوسان می‌تواند با آلدهیدهای چرب، آلدهیدها یا کتون‌های آروماتیک در یک محیط خنثی واکنش داده و بازهای شیف را تشکیل دهد. این واکنش برای پژوهش و کاربرد کیتوسان بسیار مفید است. از یک‌طرف می‌توان از این واکنش برای محافظت از گروه عاملی آمین روی کیتوسان استفاده کرد، به طوری که واکنش روی گروه هیدروکسیل انجام شود و پس از پایان، گروه محافظ آمین با اسید حذف می‌شود. از سوی دیگر، باز شیف که پس از واکنش آلدهید و کیتوسان تشکیل می‌شود، می‌تواند با سدیم بوروهیدرید برای تهیه برخی از مشتق‌های N کیتوسان با کاربرد ویژه کاهش یابد [۳۸]. برای مثال، فراورده نهایی واکنش بین گلیوکسیلیک اسید و کیتوسان، N-کربوکسی متیل کیتوسان است که به راحتی در محلول‌های اسیدی و قلیایی حل می‌شود [۳۹]. آن‌ها می‌توانند به یون‌های فلزهای واسطه در محلول آبی کی‌لیت کنند تا کی‌لیت‌های فلزی نامحلول تشکیل دهند که قابلیت جداسازی دارد.

نمک چهارتایی شدن

چهارتایی شدن کیتوسان با ترکیب یک گروه آمونیم چهارتایی در گروه هیدروکسیل یا آمینوکیتوسان انجام می‌شود. نمک‌های آمونیم چهارتایی کیتوسان قابلیت حلالیت و ویژگی‌های پادباکتریایی افزایش یافته‌ای دارند که آن‌ها را برای استفاده در زمینه‌های زیست‌پزشکی مطلوب می‌سازد. کیتوسان هیدروکسی پروپیل تری متیل آمونیم کلرید به طور گسترده در پزشکی و زیست‌مهندسی استفاده می‌شود زیرا می‌تواند ویژگی غشای میتوکندری را تغییر دهد و بر فعالیت تنفسی میتوکندری تأثیر بگذارد [۴۰].

نامحلول است، مقاوم به اسید نیست و از نظر مکانیکی مستحکم نیست. این معایب اغلب کاربرد آن را محدود می‌کند. اصلاح کیتوسان به گونه‌ای لازم است که از منابع کیتوسان استفاده معقول و دامنه کاربرد آن بیشتر شود. اصلاح شیمیایی یک روش مؤثر برای بهبود حلالیت کیتوسان است. در عین حال، می‌تواند ویژگی‌های شیمی فیزیکی کیتوسان مانند پایداری گرمایی، ویژگی‌های شارش‌شناختی، مقاومت در برابر اکسیدشدن و ویژگی‌های پادباکتریایی را نیز بهبود بخشد [۳۷]. کیتوسان با داشتن سه نوع مکان فعال در ساختار بسیاری خود شامل گروه‌های عاملی آمین، استامیدو (C-6) و هیدروکسیل (C-3)، برای اصلاح شیمیایی بسیار مناسب است که منجر به بهبود ویژگی‌هایی مانند ویژگی‌های شیمیایی و زیستی می‌شود. همچنین، سامانه‌های مکمل را فعال می‌کند و بسته به کاربرد نهایی، فعال‌سازی پلاکت را ارتقا می‌دهد. ویژگی‌های شیمی فیزیکی کیتوسان، مانند ویژگی‌های شارش‌شناختی، مقاومت در برابر اکسیدشدن، ویژگی‌های پادباکتریایی و پایداری گرمایی، می‌تواند به طور هم‌زمان توسعه یابد [۳۷]. در نتیجه، دامنه کاربردهای کیتوسان گسترش یافته است. اصلاح‌های اصلی کیتوسان در پژوهش‌ها شامل (الف) N-الکیل‌دارشدن، (ب) نمک چهارتایی شدن، (ج) سولفون‌دارشدن و (د) N-آسیل‌دارشدن هستند.

افزون بر این، کیتوسان را با سایر بسپارها یا مواد متخلخل، با پیوند گروه‌های عاملی بر آن و با پیوند عرضی اصلاح کرده‌اند، پژوهش‌ها همچنین، از فناوری نقش‌بست یون^۲ برای افزایش گزینش‌پذیری جاذب نسبت به یون‌های فلزی هدف استفاده کرده‌اند. پس از این نوع روش‌های اصلاح، جاذب‌های مبتنی بر کیتوسان عملکرد قابل توجهی در

آسیل‌دارشدن

می‌تواند با تغییر شرایط واکنش و معرف‌های گوناگون تهیه شود. واکنش کیتوسان O-کربوکسی‌متیل‌دارشده در حضور مونوکلرواستیک اسید و سدیم هیدروکسید با ایزوپروپانول / آب به‌عنوان حلال در دمای اتاق یا در حمام یخ رخ می‌دهد. N-کربوکسی‌متیل‌دارشدن و O-کربوکسی‌متیل‌دارشدن به‌طور عمده زمانی رخ می‌دهد که دما افزایش یابد. N-کربوکسی‌متیل‌دارشدن و N-کربوکسی‌متیل‌دارشدن را می‌توان از واکنش کیتوسان با گلیوکسیلیک اسید و با کاهش سدیم سیانوپرو هیدرید به‌دست آورد. افزون‌براین، فرآورده‌های N-کربوکسی‌متیله را می‌توان با آلکیل‌دارشدن مستقیم نیز به‌دست‌آورد [۳۹ و ۴۲]

پیوند عرضی

یکی از چالش‌های اساسی که کاربرد کیتوسان را محدود می‌کند، استحکام مکانیکی پایین و پایداری ضعیف آن است. در حالت بکر، کیتوسان در محیط اسیدی محلول است و بنابراین، برای تصفیه پساب‌هایی با مقادیر pH متفاوت بی‌اثر خواهد بود. افزون‌براین، به‌دلیل استحکام کم، بازسازی و استفاده دوباره از کیتوسان دشوار می‌شود [۴۳]. از این‌رو، برای بهبود استحکام آن، کیتوسان بکر باید به نوعی اصلاح شود. یکی از این اصلاح‌هایی که به کیتوسان استحکام می‌بخشد، پیوند عرضی است [۴۴]. فرایند پیوند عرضی یکی از پرکاربردترین روش‌های اصلاح برای بهبود استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی کیتوسان در محلول‌های اسیدی است که این روش به‌طور معمول در ترکیب با سایر روش‌های اصلاح انجام می‌شود و به‌تقریب در تهیه هر جاذب مبتنی بر کیتوسان استفاده می‌شود. یک پیوند عرضی زنجیره‌های کیتوسان را با پیوند یونی یا کووالانسی به هم پیوند می‌دهد. در واقع پیونددهنده‌ها با ترکیب خود با گروه‌های عاملی کیتوسان نقش پلی را بین زنجیره‌های بسیاری گوناگون ایفا می‌کنند و از این‌رو، یک پیوند عرضی به حداقل دو گروه عاملی برای هر مولکول خود نیاز دارد [۴۵ و ۴۶]. با این‌حال،

آسیل‌دارشدن کیتوسان به استفاده از مشتق‌های اسید آلی (مانند انیدریدها، اسید هالیدها و غیره) به‌عنوان عوامل آسیله‌کننده در یک محیط واکنش ویژه اشاره دارد. واکنش آسیل‌دارشدن را می‌توان بر (O-acylation) برای تشکیل یک استر یا بر (N-acylation) برای تشکیل یک آمید انجام داد. فرآورده واکنش به حلال واکنش، نوع معرف آسیله‌کننده، دمای واکنش و سایر عوامل وابسته است. گروه آمینوکیتوسان نسبت به گروه هیدروکسیل فعال‌تر است. بنابراین، واکنش آسیل‌دارشدن به‌طور ترجیحی بر گروه آمین رخ می‌دهد. گروه آمینوکیتوسان را می‌توان پیش از آسیل‌دارشدن محافظت و سپس گروه محافظ را می‌توان حذف کرد تا فقط کیتوسان O-acylated به‌دست آید. با این‌حال، به‌دست‌آوردن یک فرآورده آسیل‌دارشدن منفرد دشوار است. هنگامی که واکنش کیتوسان و انیدرید فتالیک در DMF حاوی ۵٪ آب انجام می‌شود، فقط N-acylation به‌صورت انتخابی رخ می‌دهد. افزون‌براین، مشتق کیتوسان پس از آسیل‌دارشدن، پیوندهای هیدروژنی را در بین مولکول‌های کیتوسان از بین می‌برد، ساختار بلوری اصلی کیتوسان را تغییر می‌دهد، در نتیجه حلالیت را تا حد زیادی بهبود می‌بخشد و دامنه کاربرد آن را افزایش می‌دهد [۴۱].

کربوکسیل‌دارشدن

کربوکسیل‌دارشدن کیتوسان برای وارد کردن گروه‌های اسیدی به زنجیره اصلی کیتوسان به‌منظور بهبود حلالیت، ویژگی‌های مرطوب‌کنندگی و تشکیل فیلم فرآورده و گسترش دامنه کاربرد کیتوسان است. در حال حاضر، واکنش‌های کربوکسیل‌دارشدن کیتوسان به‌طور عمده با کربوکسی‌متیل‌دارشدن مورد مطالعه قرار می‌گیرد. ترتیب جایگزینی کربوکسی‌متیل C6-OH > C3-OH > C2-NH₂ است. کیتوسان N-کربوکسی‌متیل‌دار شده، O-کربوکسی‌متیل‌دار شده، یا N، O-کربوکسی‌متیل‌دار شده

چنین تکپارهای عملکردی ممکن است شامل متیل متاکریلات، ایتاکونیک اسید، آنیلین آکریلیک اسید، آکریلیک آمید، اتر تاجی، ۴-وینیل پیریدین، N-وینیل کاپرولاکتام، N، N-دی متیل آکریل آمید، مالتیک اسید، n-بوتیل آکریلات، دی اتیلن تری آمین پنتااستیک اسید، اتیلن دی آمین تترااستیک اسید و غیره باشد [۵۱]. گروه‌های پیوندزنده کربوکسیل مانند آکریلیک اسید (AA)، سوکسینیک اسید (SA)، متاآکریلیک اسید (MAA) و ایتاکونیک اسید (IA) بر سطح کیتوسان می‌تواند ماهیت ساختار را به آمفوتریک تبدیل کند که دامنه کاربرد جاذب را افزایش می‌دهد [۵۲].

اصلاح آنزیمی

با پژوهش‌های بیشتر، اصلاح‌های فیزیکی و شیمیایی کیتوسان پربارتر شده است و کیتوسان تغییر یافته از نظر فیزیکی و شیمیایی به‌طور گسترده‌تر مورد استفاده قرار گرفته است. از طرف دیگر اصلاح‌های فیزیکی و شیمیایی به‌طور معمول استفاده از معرف‌ها و اعمال شرایط سخت را ضروری می‌کند. از سوی دیگر، اصلاح شیمیایی به‌طور معمول به تعداد زیادی اصلاح‌های فیزیکی نیاز دارد، درحالی‌که معرف‌های شیمیایی به شرایط آزمایشی سختی از جمله تشعشع، امواج فراصوت، فشار بالا و غیره نیاز دارند که هم برای مصرف انرژی و هم برای محیط زیست خطرناک هستند. با افزایش نگرانی‌های ایمنی و زیست‌محیطی، پیش‌بینی می‌شود که اصلاح آنزیمی کیتوسان یک رویکرد متداول برای اصلاح ایمن کیتوسان باشد. برای بهبود کاربرد و فعالیت زیستی، ماده واکنش‌دهنده را می‌توان به‌طور آنزیمی به کیتوسان متصل کرد. تیروزیناز^۱، پراکسیداز تریب کوهی^۲ و لاکاز^۳ متداول‌ترین آنزیم‌های مورد استفاده در واکنش‌ها هستند [۵۳].

پیوند عرضی ممکن است چگالی گروه‌های عاملی فعال در جذب مانند گروه‌های عاملی آمین برای به‌دام انداختن یون‌ها را کاهش دهد. در نتیجه، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد که می‌تواند با گروه‌های عاملی در عوامل پیوند عرضی جبران شود [۴۵ و ۴۷].

پیوندزندن گروه‌های عاملی

روش پیوندزندن اغلب برای اصلاح آرایه‌های مبتنی بر کیتوسان به‌منظور افزایش ویژگی‌های خاص آن‌ها مانند افزایش کی‌لیت‌شوندگی، فعالیت پاد باکتریایی یا قابلیت جذب استفاده می‌شود. هم‌بسپارهای پیوندی مواد مبتنی بر کیتوسان برای استفاده در کاربردهای زیست‌پزشکی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای شروع فرایند پیوندزنی ممکن است از یک روش آغازگر شیمیایی یا روش القای تشعشع استفاده شود. اثر عامل‌های گوناگون مانند مسیر پیوند، ماهیت تکپار، آغازگر و عامل‌های فرایند مانند دما و زمان واکنش بر بازده پیوند و در نهایت بر ظرفیت جذب جاذب به‌دست آمده بررسی شده است [۲۶]. پیوندزندن شامل پیوند کووالانسی گروه‌های عاملی (که توانایی خوبی در جذب یون‌های فلزی نشان می‌دهند) بر کیتوسان است که به‌نوبه خود ظرفیت جذب جاذب را افزایش می‌دهد. کیتوسان به دلیل داشتن تعداد بالای گروه‌های عاملی (مانند آمین و هیدروکسیل) در ساختار خود، به‌راحتی با گروه‌های پیوندزنده اصلاح می‌شود که این موجب بهبود ظرفیت جذب کیتوسان می‌شود [۴۸ و ۴۹]. بسته به نیاز، انواع گوناگونی از گروه‌های پیوند در دسترس برای انتخاب وجود دارد. پیوندزندن کیتوسان به‌طور معمول با فرایندهای آلکیل‌دار کردن، هیدروکسی آلکیل‌دار کردن، تیول‌دار کردن، سولفات‌دار کردن، فسفوریل‌دار کردن، اتری کردن، آسیل‌دار کردن و هم‌بسپار شدن انجام می‌شود [۵۰]. در میان آن‌ها، پیوند هم‌بسپار شدن راهی برای معرفی تکپارهای جدید با گروه‌های عاملی فعال به کیتوسان از مسیرهای آنزیمی، تشعشعی یا رادیکال‌های آزاد است.

1. Tyrosinase

2. horseradish peroxidase

3. Laccase

کاربردهای کیتوسان و مشتق‌های آن

همان‌طور که در بالا ذکر شد، کیتوسان و مشتق‌های آن به‌طور خاص زیست سازگار و تجزیه‌پذیر هستند به‌طوری‌که می‌توان از آن‌ها در زمینه‌های گوناگون استفاده کرد. برخی از کاربردهای کیتوسان و مشتق‌های آن در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند.

کاربرد کیتوسان در کشاورزی

نخستین بخشی که کیتین و کیتوسان می‌توانند در آن مورد استفاده قرار گیرند کشاورزی است. با این حال، پیاده‌سازی هر ماده با ماده دیگر متفاوت است. کیتوسان به‌عنوان یک محرک برای چندین گیاه مؤثر است. بسیاری از آزمایش‌ها از کیتوسان برای رشد گیاه استفاده کرده‌اند و نقش آن را در رشد چندین آنزیم کیتینولیتیک گیاهی نشان داده‌اند. بنابراین، بر تحمل آن‌ها نسبت به عناصر گوناگون عفونی، به‌ویژه با منشأ قارچی تأثیر مثبت می‌گذارند [۵۴]. چندین کشور در اروپا از اندامگان‌های اصلاح‌شده ژنتیکی استفاده می‌کنند که نسبت به آفت‌ها مقاوم هستند و برای ترویج استفاده از دفاع‌های طبیعی مانند محرک‌ها طراحی شده‌اند. این به‌دلیل قوانین فعلی یا پیشنهادی واپایش آفت‌کش‌ها، مانند محدودیت در کاربرد گلایفوسیت و مواد شیمیایی فعال، مرتبط است [۵۵]. پژوهش‌های کیتین و کیتوسان همچنین، ممکن است درمان‌های مؤثر و مطلوب‌تر برای واپایش آفت‌ها را نشان دهد. برای مثال، مقاله‌ای که به‌تازگی منتشر شده است نشان می‌دهد که دی‌آلیل‌تری‌سولفید (DAT)، یک ماده فعال مشتق‌شده از روغن ضروری سیر، می‌تواند در برابر آفت‌های حشره‌ها با نتیجه‌های مؤثر مورد استفاده قرار گیرد. پس از کاربرد DAT، پژوهشگران کیتین را از حشره‌ها جدا کردند و کاهش کلی در استحکام و پایداری کیتین را کشف کردند که سازوکار DAT را به‌عنوان یک آفت‌کش زیستی نشان داد [۵۶].

نگهداری بسته‌بندی مواد غذایی

کیتوسان و مشتق‌های آن ویژگی‌های بسیار عالی برای تشکیل فیلم و ویژگی پادباکتریایی دارند که آن‌ها را در بسته‌بندی و نگهداری مواد غذایی مفید می‌کند. فیلم کیتوسان غیرسمی، خوراکی، نامحلول در آب است و ویژگی‌های پادعفونی‌کنندگی، طراوت و مرطوب‌کنندگی بهتری نسبت به بسته‌بندی پلاستیکی معمولی بر روی مواد غذایی دارد [۵۷ و ۵۸]. فیلم کیتوسان تجزیه‌زیستی خوبی بوده دارد و بندرت موجب آلودگی محیط‌زیست می‌شود. حسینی و همکارانش دریافته‌اند که افزودن ذره‌های نانوکیتوسان با اندازه ذره‌های در گستره ۴۰ تا ۸۰ نانومتر به فیلم نانوجندسازه زیستی، موجب استحکام مکانیکی و توانایی جلوگیری از عبور فرابنفش می‌شود. این فیلم‌ها برای مواد لازم برای بسته‌بندی مواد غذایی اهمیت زیادی دارند [۵۹]. افزودن نانوذره‌های کیتوسان-ZnO به سدیم آلزینات موجب افزایش استحکام کششی فیلم چندسازه و مقاومت بهتر فیلم چندسازه در برابر بخار آب می‌شود و نیز فعالیت پادباکتری بی‌همتایی به آن می‌بخشد. این فیلم به‌طور مؤثر ماندگاری انگور را افزایش داد. این یافته‌ها امکان‌پذیری کیتوسان و مشتق‌های آن را برای بسته‌بندی مواد غذایی تأیید می‌کند [۶۰]. در پژوهشی دیگر، الکترورسی پراکندگی کیتوسان/PVA (۵۰:۵۰) با پکتین/PVA (۵۰:۵۰) منجر به تشکیل نانوالیاف نازک با کمترین تعداد دانه‌ها شد. برپایه نتیجه این مطالعه، فیلم جدید نانوالیاف کیتوسان/PVA-پکتین/PVA را می‌توان به‌عنوان یک فیلم پوششی جدید برای کاربرد امیدوارکننده در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی در نظر گرفت [۶۱].

افزودنی‌های مواد غذایی

کیتوسان و مشتق‌های آن به‌عنوان افزودنی‌های غذایی مانند غلیظ‌کننده، کلرزدا و تثبیت‌کننده در صنایع غذایی استفاده می‌شوند. کیتوسان و مشتق‌های آن می‌توانند

دهند. حامل داروی هسته-پوسته فولیک اسید همراه با کیتوسان برای تحویل هدفمند دوکسوروبیسین استفاده شد که ۳۰/۰۵٪ دوکسوروبیسین را در ۴ ساعت اول و به طور مداوم ۸۸/۲۶٪ دارو را در ۷۲ ساعت آزاد کرد. نانوذره‌های بارگذاری شده با دوکسوروبیسین به دلیل توانایی در کاهش عوارض جانبی سمی داروها با هدف‌گیری انتخابی و رهایش پایدار، حامل‌های دارویی امیدوارکننده‌ای برای درمان تومورهای جامد شدند [۶۳]. جین^۴ و همکاران یک فیلم ترکیبی کیتوسان/پلی‌اتیلن اکسید (PEO) با روش ریخته‌گری محلول برای آزادسازی پایدار داروی چینی Eleutherococcus Senticosus (ES) و ویتامین B12 تهیه کردند. هدف از افزودن PEO تنظیم مش فیلم بود. وزن مولکولی و مقدار PEO می‌تواند سرعت انتشار دارو را واپایش کند. سرعت رهاسازی ویتامین B12 با چگالی پیوند عرضی فیلم مخلوط، کاهش می‌یابد. سرعت انتشار ES با اندازه مش لایه و نیروی بین‌مولکولی کیتوسان و ES واپایش می‌شود [۶۴]. نانوذره‌های جدید کیتوسان پیوندی با کربوکسی متیل -β-سیکلودکسترین (CMCD-g-chitosan) بارگذاری شده با داروهای آلبومین سرم گاوی، ویژگی‌های رهش واپایش شده پایدار معمولی را نشان دادند. CMCD-g-CNP. توان استفاده به‌عنوان حامل داروهای پروتئینی داشت [۶۵]. افزون‌براین، نانوذره‌های کیتوسان به pH نیز پاسخ می‌دهند و می‌توانند برای دارورسانی مورد هدف قرار گیرند، و انتظار می‌رود که تبدیل به یک حامل داروی امیدوارکننده برای درمان سرطان شوند. از این‌رو، کیتوسان و مشتق‌های آن در زمینه حامل دارو فضای وسیعی دارند.

پانسمان زخم

بهبود زخم یک فرایند پویا و پیچیده است و جلوگیری از عفونت زخم در طول بهبود زخم اهمیت بالایی دارد. در روند بهبود زخم شش مرحله وجود دارد، از جمله التهاب، مهاجرت

رنگ‌دانه‌های موجود در غذا را جذب کنند و پس از مصرف کمپلکس‌هایی تشکیل می‌دهند که در بدن انسان جذب نمی‌شوند و در نتیجه سمیت رنگ‌دانه را کاهش می‌دهند. افزون‌براین، محلول کیتوسان که بار مثبت دارد، در واقع یک لخته‌کننده کاتیونی است که ذره‌های گوناگون کلوییدی و یون‌های فلزی کی‌لایت شده را لخته می‌کند. بنابراین، کیتوسان می‌تواند به‌طور مؤثر ترکیب‌های پلی‌فنولی را در محلول جذب کند و کل مواد جامد و فلزهای سنگین را در مابغ کاهش دهد. درعین حال، فعالیت باکتریواستاتیک خوب و اثر پاداکسیدانی دارد که به‌طور مؤثر از اکسیدشدن و تراشیدگی لیپیدهای مواد غذایی جلوگیری می‌کند، از رشد ریزاندامگان‌ها^۱ جلوگیری می‌کند، و به‌عنوان نگهدارنده مواد غذایی برای افزایش زمان نگهداری مواد غذایی استفاده می‌شود. برای مثال، محتوای پروتئین و پلی‌فنول‌ها در آب‌میوه‌های تیمار شده با کربوکسی‌متیل کیتوسان در طول فرآوری آب‌شاه‌توت کاهش می‌یابد و استفاده از کربوکسی-متیل کیتوسان تأثیر خوبی در جلوگیری از کدورت در هنگام ذخیره‌سازی یا ته‌نشینی دوباره دارد [۶۲].

تحویل دارو

کیتوسان غیرسمی است، به‌راحتی تشکیل فیلم می‌دهد، زیست‌سازگار است و می‌تواند به‌وسیله بدن انسان جذب شود. این‌ها ویژگی‌های یک حامل عالی دارو است. مزیت بارز کیتوسان به‌عنوان حامل دارو این است که پس از آزاد شدن دارو، حامل با لیزوزیم در بدن انسان تجزیه‌شده و به‌طور کامل به‌وسیله بافت جذب می‌شود و این مزیت آن را به کانون پژوهش‌هایی در این زمینه تبدیل کرده است. به‌طور کلی، داروها را می‌توان با انحلال، پوشش، یا جذب با کیتوسان مخلوط کرد تا ریزکره‌های پیوسته‌رهش^۲، قرص‌ها، ژل‌ها، ریزپوشینه‌ها^۳ و فیلم‌های پیوسته رهش را تشکیل

کیتوسان را به‌عنوان یک جزء اجباری در فناوری‌های حسگر نوآورانه می‌شناسند [۶۸].

حسگرهای ایمنی الکتروشیمیایی مبتنی بر کیتوسان

حسگرهای ایمنی، چه با راهبردهای تشخیص الکتروشیمیایی و چه با راهبردهای تشخیص جایگزین، از مولکول‌های پادگن و شناسایی دقیق آن‌ها از راه پادتنی‌های سازگار، بهره می‌برند. به‌تازگی، نشان‌گرهای زیستی برای هپاتیت B، سرطان، بارداری، کمبود آهن، سمیت غذایی و باکتری عامل اسهال با به‌کارگیری حسگرهای ایمنی الکتروشیمیایی کیتوسان مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند [۶۹].

تصفیه پساب

کیتوسان و مشتق‌های آن اثر جاذب و کی‌لیت‌کنندگی بر یون‌های فلزهای سنگین و مواد آلی دارند و می‌توانند یون‌های فلزهای سنگین مانند Cd^{2+} ، Hg^{2+} ، Co^{2+} ، Cu^{2+} ، Pb^{2+} و غیره را در پساب‌های صنعتی جذب کنند یا به دام اندازند. درعین حال، کیتوسان عناصر رادیواکتیو مانند ^{60}Co ، Pu و غیره را برای کاهش آلودگی آب جذب می‌کند. در پژوهشی، کیتوسان مخلوط با Cl یا کربن فعال برای تصفیه پساب صنعتی تولیدشده از راه چاپ و رنگریزی استفاده شد. کیتوسان مخلوط شده با کربن فعال و رزین تبادل یونی، باکتری‌ها، Fe^{2+} و Cl_2 را در آب آشامیدنی شهری حذف یا کاهش داد [۷۰]. افزون بر این، کیتوسان همچنین، یک لخته‌ساز بسپاری طبیعی است که مواد فعال موجود در پساب را برای استفاده دوباره لخته می‌کند. بنابراین، کیتوسان و مشتق‌های آن در تصفیه آب کاربرد فراوانی دارند. برای مثال، وانگ^۵ و همکارانش دریافتند که کیتوسان از طریق آزمایش‌های مزرعه‌ای اثر هم‌افزایی با تلقیح‌های میکروبی

سلولی، رگ‌زایی^۱، تهیه موقت بستر، رسوب کلاژن و اپی‌تلیال شدن دوباره^۲. تکرار تک زیر واحد N-acetylglucosamine (NAG) در کیتوسان بخش مهمی از بافت پوست است و برای ترمیم بافت زخم ضروری است. کیتوسان از راه بار مثبت بالای سطحی خود به‌طور مؤثری از رشد سلولی پشتیبانی می‌کند که منجر به ترومبوز و لخته‌شدن خون می‌شود. افزون‌براین، سطح فیلم کیتوسان گروه‌های عاملی آمین آزاد دارد که می‌تواند با گروه‌های اسیدی سلول‌های خونی کمپلکس تشکیل دهد. بنابراین، کیتوسان توانایی بهبود روند التیام زخم را دارد و به‌عنوان ماده‌ای برای پانسمان زخم مناسب است. پژوهش‌ها بر پانسمان زخم کیتوسان در سال‌های اخیر ادامه داشته است. درمان ترکیبی iPSC و هیدروژل CHC (iPSC/CHC hydrogel) موجب بهبود زخم در قرنیه ساییده شده با جراحی شد. در آسیب شدید قرنیه ناشی از مواد قلیایی، هیدروژل‌های iPSC/CHC ضخامت اپی‌تلیم قرنیه را با کاهش فشار اکسیداتیو و به‌کارگیری سلول‌های اپی‌تلیال درون‌زا بازیابی کردند و در نتیجه بازسازی قرنیه را افزایش دادند [۶۶].

کاربرد کیتوسان به‌عنوان حسگر زیستی الکتروشیمیایی

در سال ۲۰۰۵، پین^۳ کیتوسان اصلاح‌شده طبیعی با بیوشیمیایی را به‌عنوان یک حسگر تشخیصی با سازگاری سطحی فرایندهای طبیعی ادغام‌کننده سلول/پروتئین پیشنهاد کرد [۶۷]. پیش از این، کرایوسکا^۴ در سال ۲۰۰۴ مزایای بسپارهای مبتنی بر کیتین را نشان داد که می‌توان آن‌ها را در سامانه‌های سنجش پزشکی، پیاده‌سازی کرد. مقاله‌های نوین منتشرشده در مورد فناوری‌های تشخیصی، در حال حاضر

1. Angiogenesis

4. Krajewska

2. Re-epithelialization

5. Wang

3. Payne

تعداد باکتری‌ها را نشان داد. افزودن کیتوسان به خمیردندان و دهان‌شویه کاهش مجموعه‌های استرپتوکوک^۳ تغییر شکل یافته را نشان داد [۷۴].

کاربرد به‌عنوان کاتالیست

پژوهشگران دریافته‌اند که برخی از مشتق‌های کیتوسان اثر کاتالیستی دارند. کیتوسان به‌دلیل داشتن گروه‌های عاملی آمین مجاور و گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره مولکولی خود، به‌طور انتخابی برخی از فلزها، به‌ویژه فلزهای واسطه و فلزهای خاکی کمیاب را کی‌لیت می‌کند. از این‌رو، مشتق‌ها می‌توانند به‌عنوان کاتالیست استفاده شوند [۷۵]. کیتوسان شامل گروه‌های عاملی آمین نوع اول در موقعیت C-2، گروه‌های هیدروکسیل نوع اول در موقعیت C-6 و گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم در C-5 در غلظت‌های بالاتر است. بنابراین، کیتوسان می‌تواند اجزای الکترون‌دوست و هسته دوست واکنش‌ها را به ترتیب با پیوند هیدروژنی و جفت‌های تنها فعال کند [۷۶]. در سال‌های اخیر صفری و همکارانش موفق به تهیه نانوذره‌های Fe_3O_4 -کیتوسان با تثبیت کیتوسان بر سطح نانوذره‌های Fe_3O_4 شدند که به کمک آن ۵،۵- دی فنیل هیدانتوئین‌ها و ۵،۵- دی فنیل تیوهیدانتوئین‌ها [۷۷] و هیدانتوئین‌های جایگزین شده در موقعیت ۵ [۷۸] و ایمیدازول‌های ۲ و ۴ و ۵- سه استخلافی [۷۹] را در بازده بالا و زمان واکنش کوتاه با این کاتالیست قوی و قابل بازیافت مغناطیسی تهیه کردند. همچنین، با تثبیت کیتوسان بر نانوذره‌های Fe_3O_4 و تهیه یک کاتالیست مغناطیسی و ناهمگن تهیه تک‌ظرف و کارآمد ۲-آمینو-۴H-کرومن‌ها به کمک تراکم آلدییدها با مالونونیتریل و رزورسینول تحت تابش فراصوت به‌عنوان یک روش دوست‌دار محیط‌زیست محقق شد [۸۰]. بسیاری از مغناطیسی همچنین، به‌عنوان تثبیت‌کننده‌های مناسب برای تهیه نانوذره‌های گوناگون مورد استفاده قرار گرفتند. نانو

دارد که نه‌تنها بر رشد گیاه تأثیر می‌گذارد، بلکه جذب روی، سرب و کادمیم با گیاهان را افزایش می‌دهد [۷۱].

مواد شیمیایی روزانه

کیتوسان به مواد آرایشی افزوده می‌شود که ویژگی مرطوب‌کنندگی و تشکیل فیلم را بهبود بخشد. این به‌طور گسترده‌ای در صنعت آرایشی برای تهیه امولسیون‌های مرطوب‌کننده فرآورده‌های مراقبت از پوست و ماسک‌های صورت استفاده می‌شود، به‌ویژه هنگامی که به شامپوها و فرآورده‌های مراقبت‌کننده از مو افزوده می‌شود، به‌طور مؤثر موهای زرد را بهبود می‌بخشد، سهولت شانه‌کردن مو و رنگ مو را بهبود می‌بخشد. کیتوسان و مشتق‌های کاتیونی آن توانایی برهم‌کنش با کراتین را دارند که لایه کشسان شفاف روی الیاف مو تشکیل می‌دهد. این لایه‌ها موجب افزایش نرمی و استحکام مو شده و از آسیب‌رساندن به مو جلوگیری می‌کند. جدا از ویژگی تشکیل فیلم کیتوسان، گلیسرین کیتوسان موجب تشکیل کف شده و ویژگی نامیزه‌کنندگی دارد. بنابراین، می‌توان از آن به‌طور مستقیم در شامپو استفاده کرد. ماسکی که از جفت‌کردن کیتوسان با هیدروژل PNIPAAm/PU به دست می‌آید نه‌تنها می‌تواند حس و میل پوست را بهبود بخشد، بلکه ماسک را پادبakterی می‌کند [۷۲]. در پژوهشی، زمانی که کربوکسی‌متیل کیتوسان چهارتایی‌شده^۱ (QCMC) به فرمول‌های آرایشی برای ساخت کرم‌های آرایشی افزوده شد، QCOM^۲ نسبت به هیالورونیک اسید ویژگی جذب رطوبت و حفظ آب بهتر و اثر مرطوب‌کنندگی قابل‌توجهی بر کوتیکول انسان داشت [۷۳]. در پژوهشی دیگر، کیتوسان از زخم‌های پریدنتال جلوگیری کرد، بوی بد دهان را کاهش داد یا از بین برد و در بسیاری از فرآورده‌های بهداشت دهان و دندان استفاده شد. ژل کیتوسان حاوی عصاره‌های گیاهی کاهش ۷۰٪ پلاک و کاهش ۸۵٪

1. Quaternized carboxymethyl chitosan (QCMC)

2. Quaternized carboxymethyl organic montmorillonite (QCOM)

3. Streptococcal

تهیه ۱ و ۴-دی‌هیدروپیریدین‌ها به کار برد [۸۵]. نانوکیتوسان نیز ویژگی کاتالیستی فراوانی دارد. یک روش راحت و کارآمد برای تهیه ۲-آمینو تیزول با واکنش تک‌ظرف کتون و تیواوره با استفاده از نانوذره‌های کیتوسان در شرایط ملایم توسط این گروه پژوهشی توصیف شده است. نانوکیتوسان به‌عنوان یک کاتالیست زیست‌تخریب‌پذیر و سبز برای این واکنش در بازدهی رضایت‌بخش مورد استفاده قرار گرفت. از مزایای جذاب این فرایند می‌توان به جداسازی آسان فرآورده‌ها، شرایط ملایم‌تر و تمیزتر، خلوص و بازدهی بالاتر و روش آسان‌تر کار اشاره کرد [۸۶]. در پژوهش دیگری نانوذره‌های کیتوسان به کمک روش ژل‌سازی یونی کیتوسان با آنیون‌های هپتامولیدات به دست آمد و در تهیه ۱،۴-دی‌هیدروپیریدین در شرایط بدون حلال استفاده شد [۸۷].

نتیجه‌گیری

کیتوسان و مشتق‌های آن به دلیل ویژگی‌های ذاتی خود مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن و ویژگی‌های ساختاری و عملکردی بهبودیافته آن‌ها به کانون پژوهش‌های فشرده تبدیل شده‌اند. در این بررسی، ویژگی‌های برجسته و بی‌مانند، روش‌های اصلاح و روش‌های تولید کیتوسان و مشتق‌های آن، کاربردهای گوناگون آن در کشاورزی، صنایع غذایی، پزشکی، صنایع شیمیایی، الکتروشیمی و کاتالیست‌ها، مزایا و معایب آن‌ها به تفصیل فهرست شده است. در نهایت، این بررسی نتیجه می‌گیرد که ساختارهای مبتنی بر کیتوسان آینده‌ای قوی با ویژگی‌های بی‌همتای افزایش‌یافته مانند ویژگی مکانیکی، گرمایی، تبلور و نرخ تخریب دارند که نشان‌دهنده تخصیص آن‌ها در بخش‌های پزشکی، صنعتی، کشاورزی، تصفیه آب و غیره است.

ذره‌های تهیه‌شده با این روش در برابر تجمع بسیار مقاوم بوده و در کاربردهای متفاوت عملکرد بهتری داشته باشند. در پژوهشی، نانوجندسازه‌های بسپاری مغناطیسی مگنتیت-کیتوسان ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CS}$) از راه رسوب هم‌زمان یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} در محلول آبی کیتوسان تهیه شد. سپس نانوذره‌های نقره با کاهش شیمیایی AgNO_3 با NaBH_4 بر این نانوجندسازه تثبیت شدند [۸۱]. از طرفی تهیه یک نانوجندسازه کارآمد، قوی، قابل بازیافت و مغناطیسی حاوی ۱۲-فسفوتنگستیک اسید عامل‌دارشده با کیتوسان@نانو ذره‌های NiCo_2O_4 ($\text{PWA/CS/NiCo}_2\text{O}_4$) برای واکنش چند جزئی آلدئیدهای آروماتیک، ۶-آمینو اوراسیل یا ۶-آمینو-۱،۳-دی‌متیل اوراسیل با ۲-هیدروکسی-۱،۴-نفتوکینون در شرایط بازروانی گزارش شده است. روش حاضر چندین مزیت از جمله روش ساده، حلال سبز، تصفیه ساده، عملکرد عالی فرآورده‌ها و زمان واکنش کوتاه را ارائه می‌دهد [۸۲]. گروه پژوهشی صفری در پژوهش دیگری طی یک واکنش سه جزئی موفق به تهیه مشتق‌های پیریمیدین دیون در شرایط بازروانی به کمک کاتالیست $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{chitosan}/\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ شدند و تازگی کاتالیست، فعالیت کاتالیستی بالا، جداسازی آسان از واکنش با یک میدان مغناطیسی خارجی و قابلیت استفاده دوباره از کاتالیست در شش دوره متوالی از ویژگی‌های سازگار با محیط‌زیست این سامانه کاتالیستی معرفی شد [۸۳]. در پژوهش دیگری نیز یک نانوجندسازه جدید قابل بازیافت مغناطیسی شامل $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{chitosan}/\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CS}/\text{PWA}$) به عنوان یک کاتالیست ناهمگن با استفاده از روشی آسان تهیه شد و از آن برای تهیه ساده، کارآمد و سریع ایندنو [۵،۶؛ ۱، ۲] پیریدو [۲-۳، ۲] پیریمیدین‌ها با بازده عالی از راه واکنش سه جزئی تک‌ظرف ۱،۳-دی‌متیل-۶-آمینو اوراسیل مورد استفاده قرار گرفت [۸۴]. کیتوسان را می‌توان به سادگی با کلروسولفونیک اسید عامل‌دار کرد و در واکنش‌های

مراجع

1. Ke, C.-L.; Deng, F.-S.; Chuang, C.-Y. ; Lin, C.-H.; *Polymers* 13(904), 1-21, 2021.
2. Shigemasa, Y.; Minami, S.; *Biotechnol Genet Eng Rev.* 13, 383-420, 1996.
3. Chakraborty, M.; Ghosh, A.; Ghosh, U.U.; Dasgupta, S.; *Engineering Science Fundamentals* 1, 162-169, 2015.
4. Sadiq, A.C.; Olasupo, A.; Ngah, W.S.W.; Rahim, N.Y.; and Suah, F.B.M.; *International Journal of Biological Macromolecules* 191, 1151-1163, 2021.
5. Rinaudo, M.; *Progress in Polymer Science.* 31(7), 603-632, 2006.
6. Fereidoon Shahidi, J.K. Arachchi, V.; Jeon, a.Y.-J.; *Trends in Food Science & Technology* 10, 37-51, 1999.
7. Park, B.K.; Kim, M.M.; *Int J Mol Sci.* 11(12), 5152-64, 2010.
8. Qamar, S.A.; Ashiq, M.; Jahangeer, M.; Riasat, A.; and Bilal, M.; *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering.* 2, 100021, 2020.
9. Ghosh, A.; Ali, M.A.; *Journal of Materials Science* 47, 1196-1204, 2012.
10. Dash, M.; Chiellini, F.; Ottenbrite, R.M.; Chiellini, E.; *Progress in Polymer Science* 36(8), 981-1014, 2011.
11. Sarmiento, B.; das Neves, J.; "Targeting and Ppolymer Therapeutics", John Wiley & Sons, U.K., 2012.
12. Zargar, V.; Asghari, M.; Dashti, A.; *ChemBioEng Reviews* 2(3), 204-226, 2015.
13. Jang, M.-K.; Kong, B.-G.; Jeong, Y.-I.; Lee, C.H.; Nah, J.-W.; *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 42, 3423-3432, 2004.
14. Subhapradha, N.; Shanmugam, A.; *International Journal of Biological Macromolecules* 94, 194-201, 2017.
15. Ehrlich, H.; *International Geology Review.* 52(7-8), 661-699, 2010.
16. Zhou, W.; He, Y.; Liu, F.; Liao, L.; Huang, X.; Li, R.; Zou, Y.; Zhou, L.; Zou, L.; Liu, Y.; *Carbohydrate Polymers.* 256, 117579, 2021.
17. Bilal, M.; Zhao, Y.; Rasheed, T.; Ahmed, I.; Hassan, S.T.S.; Nawaz, M.Z.; Iqbal, H.M.N.; *Int J Environ Res Public Health.* 16(4), 1-14, 2019.
18. Sivaramakrishna, D.; Bhuvanachandra, B.; Mallakuntla, M.K.; Das, S.N.; Ramakrishna, B.; Podile, A.R.; *Carbohydr Polym.* 235, 115952, 2020.
19. Wang, W.; Xue, C.; Mao, X.; *International Journal of Biological Macromolecules* 164, 4532-4546, 2020.
20. Calvo, P.; Remuñan-López, C.; Vila-Jato, J.L.; Alonso, M.J.; *Pharmaceutical Research.* 4(10), 1431-1436, 1997.
21. Kashyap, P.L.; Xiang, X.; Heiden, P.; *Int J Biol Macromol.* 77, 36-51, 2015.
22. Kamat, V.; Marathe, I.; Ghormade, V.; Bodas, D.; Paknikar, K.; *ACS Appl Mater Interfaces* 7(41), 22839-47, 2015.
23. Sheikholeslami, Z.S.; Salimi-Kenari, H.; Imani, M.; Ata, M.; Nodehi, A.; *J Microencapsul* 34(3), 270-279, 2017.
24. Agnihotri, S.A.; Mallikarjuna, N.N.; Aminabhavi, T.M.; *J Control Release,* 100 (1), 5-28, 2004.
25. Drioli, E.; Giorno, L.; "Encyclopedia of Membranes", Springer, Berlin, 886-887, 2016.
26. Wang, J.; S. Zhuang, S.; *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47(23), 2331-2386, 2018.
27. Zhang, L.; Zeng, Y.; Cheng, Z.; *Journal of Molecular Liquids.* 214, 175-191, 2016.
28. Binette, A.; Gagnon, J.; *Biomacromolecules* 8(6), 1812-1815, 2007.
29. Rezaei, F.S.; Sharifianjazi, F.; Esmaeilkhani, A.; Salehi, E.; *Carbohydr Polym.* 273, 118631, 2021.
30. Upadhyay, U.; Sreedhar, I.; Singh, S.A.; Patel, C.M.; Anitha, K.L.; *Carbohydrate Polymers* 251, 117000, 2021.

31. Yoshida, A.; Miyazaki, T.; Ishida, E.; Ashizuka, M.; *Materials Transactions* 45(4), 994-998, 2004.
32. Liu, D.; Chang, R.; Chen, M.; Wu, Q.; *J Colloid Interface Sci.* 354(2), 637-43, 2011.
33. Klaypradit, W.; Huang, Y.-W.; *LWT - Food Science and Technology* 41(6), 1133-1139, 2008.
34. Benamer, S.; Mahlous, M.; Tahtat, D.; Nacer-Khodja, A.; Arabi, M.; Lounici, H.; Mameri, N.; *Radiation Physics and Chemistry* 80(12), 1391-1397, 2011.
35. Wang, J.P.; Chen, Y.Z.; Ge, X.W.; Yu, H.Q.; *Chemosphere* 66(9), 1752-7, 2007.
36. Yue, W.; He, R.; Yao, P.; Wei, Y.; *Carbohydrate Polymers* 77(3), 639-642, 2009.
37. Azmy, E.A.; Hashem, H.E.; Mohamed, E.A.; Negm, N.A.; *Journal of Molecular Liquids* 284, 748-754, 2019.
38. Baran, T.; *Journal of Molecular Structure* 1141, 535-541, 2017.
39. Jayakumar, R.; Prabakaran, M.; Nair, S.; Tokura, S.; Tamura, H.; Selvamurugan, N.; *Progress in Materials Science* 55(7), 675-709, 2010.
40. Xia, C.; Fu, B.; Zhang, X.; Qin, C.; Jin, J.C.; *Int J Biol Macromol.* 165(Pt A), 314-320, 2020.
41. Kurita, K.; Ikeda, H.; Yoshida, Y.; Shimojoh, M.; Harata, M.; *Biomacromolecules* 3(1), 1-4, 2002.
42. Fonseca-Santos, B.; Chorilli, M.; *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.* 77, 1349-1362, 2017.
43. Sutirman, Z.A.; Rahim, E.A.; Sanagi, M.M.; Abd Karim, K.J.; Wan Ibrahim, W.A.; *Int J Biol Macromol.* 153, 513-522, 2020.
44. He, J.; Lu, Y.; Luo, G.; *Chemical Engineering Journal* 244, 202-208, 2014.
45. Filipkowska, U.; Józwiak, T.; Szymczyk, P.; *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives* 19(1), 5-14, 2014.
46. Vakili, M.; Deng, S.; Li, T.; Wang, W.; Yu, G.; *Chemical Engineering Journal* 347, 782-790, 2018.
47. Arvand, M.; Pakseresht, M.A.; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 88(4), 572-578, 2013.
48. Radwan, A.A.; Alanazi, F.K.; Alsarra, I.A.; *Molecules* 15(9), 6257-68, 2010.
49. Rocha, L.S.; Almeida, Â.; Nunes, C.; Henriques, B.; Coimbra, M.A.; Lopes, C.B.; Silva, C.M.; Duarte, A.C.; Pereira, E.; *Chemical Engineering Journal* 300, 217-229, 2016.
50. Elsabee, M.Z.; Morsi, R.E.; Fathy, M.; *Chemical Modification of Chitin and Chitosan (chapter 36) in: "Encyclopedia of Marine Biotechnology", 1st Edition, Se-Kwon (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 2020.*
51. Tian, T.; Bai, Z.; Wang, B.; Zhao, S.; Zhang, Y.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 597, 124676, 2020.
52. Zheng, Y., Huang, D.; Wang, A.; *Anal Chim Acta.* 687(2), 193-200, 2011.
53. Wang, W.; Xue, C.; Mao, X.; *Int J Biol Macromol.* 164, 4532-4546, 2020.
54. Kumar, M., Brar, A.; Yadav, M.; Chawade, A.; Vivekanand, V.; Pareek, N.; *Agriculture.* 8(7), 2018.
55. Ma, J.; Faqir, Y.; Tan, C.; Khaliq, G.; *Food Chem.* 373(Pt A), 131407, 2021.
56. Shah, S.; Ma, M.; Ali, A.; Kaya, M.; Li, X.-G.; Wu, G.; Yang, F.-L.; *Pesticide Biochemistry and Physiology.* 172, 104765, 2021.
57. Porta, R.; Mariniello, L.; Pierro, P.Di.; Sorrentino, A.; Giosafatto, C.V.; *Crit Rev Food Sci Nutr.* 51(3), 223-38, 2011.
58. Romanazzi, G.; Feliziani, E.; Banos, S.B.; Sivakumar, D.; *Crit Rev Food Sci Nutr.* 57(3), 579-601, 2017.
59. Hosseini, S.F.; Rezaei, M.; Zandi, M.; Farahmandghavi, F.; *Food Hydrocolloids.* 44, 172-182, 2015.
60. Wang, H.; Gong, X.; Miao, Y.; Guo, X.; Liu, C.; Fan, Y.Y.; Zhang, J.; Niu, B.; Li, W.; *Food Chem.* 283, 397-403, 2019.

61. Safari, J.; Gong, X.; Miao, Y.; Guo, X.; Liu, C.; Fan, Y.Y.; Zhang, J.; Niu, B.; Li, W.; Nanoscience & Nanotechnology-Asia. 10(2), 134-141, 2020.
62. Li, P.; Tan, H.; Xu, D.; Yin, F.; Cheng, Y.; Zhang, X.; Liud, Y.; Wang, F.; Carbohydr Polym. 110, 446-55, 2014.
63. Liu, B.; Che, C.; Liu, J.; Si, M.; Gong, Z.; Li, Y.; Zhang, J.; Yang, G.; ChemistrySelect. 4(43), 12491-12502, 2019.
64. Jin, J.; Song, M.; Journal of Applied Polymer Science 102(1), 436-444, 2006.
65. Song, M.; Li, L.; Zhang, Y.; Chen, K.; Wang, H.; Gong, R; Reactive and Functional Polymers 117, 10-15, 2017.
66. Chien, Y.; Liao, Y.W.; Liu, D.M.; Lin, H.L.; Chen, S.J.; Chen, H.L.; Peng C.H.; Liang C.M.; Moug, C.Y.; Chiou, S.H.; Biomaterials. 33(32), 8003-16, 2012.
67. Yi, H.; Wu, L.-Q.; Bentley, W.E.; Ghodssi, R.; Rubloff, G.W.; Culver, J.N.; Payne, G.F.; Biomacromolecules. 6(6), 2881-2894, 2005.
68. Krajewska, B.; Enzyme and Microbial Technology 35(2-3), 126-139, 2004.
69. Karrat, A.; Amine, A.; Arabian Journal of Chemical and Environmental Research 7(2), 66-93, 2020.
70. Yang, R.; Li, H.; Huang, M.; Yang, H.; Li, A.; Water Res. 95, 59-89, 2016.
71. Wang, F.Y.; Lin, X.G.; Yin, R.; Environ Pollut. 147(1), 248-55, 2007.
72. Ho, J.; Liu, W.; B. Liu, B.; U.S. Patent 7,780,979 B2, 2010.
73. Chen, K.; Guo, B.; Luo, J.; Carbohydr Polym. 173, 100-106, 2017.
74. Achmad, H.; Ramadhany, Y.F.; Journal of International Dental and Medical Research 10(2), 358-363, 2017.
75. Song, C.E.; Shim, W.H.; Roh, E.J.; Leea, S.-G.; Choi, J.H.; Chem. Commun. (12), 1122-1123, 2001.
76. Zarnegar, Z.; Safari, J.; Int J Biol Macromol. 75, 21-31, 2015.
77. Safari, J.; Javadian, L.; RSC Adv. 4(90), 48973-48979, 2014.
78. Safari, J.; Javadian, L.; Iranian Journal of Catalysis 6(1), 57-64, 2016.
79. Zarnegar, Z.; Safari, J.; RSC Adv. 4(40), 20932-20939, 2014.
80. Safari, J.; Javadian, L.; Ultrason Sonochem. 22, 341-8, 2015.
81. Zarnegar, Z.; Safari, J.; Zahraei, Z.; Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC), 13(2), 75-82 2019.
82. Safari, J.; Tavakoli, M.; Ghasemzadeh, M.A.; Polyhedron 182, 1-7, 2020.
83. Safari, J.; Tavakoli, M.; Ghasemzadeh, M.A.; Applied Organometallic Chemistry 33(5), 1-12, 2019.
84. Safari, J.; Tavakoli, M.; Ghasemzadeh, M.A.; Journal of Organometallic Chemistry 880, 75-82, 2019.
85. Safari, J.; Zarnegar, Z.; Sadeghi, M.; Azizi, F.; Current Organic Chemistry 20, 2926-2932, 2016.
86. Safari, J.; Abedi-Jazini, Z.; Zarnegar, Z.; Sadeghi, M.; Catalysis Communications 77, 108-112, 2016.
87. Safari, J.; Azizi, F.; Sadeghi, M.; New Journal of Chemistry 39(3), 1905-1909, 2015.

به نام خدا

متأسفانه جناب آقای دکتر جواد صفری استاد تمام شیمی دانشگاه کاشان و عهده‌دار مکاتبات این مقاله مروری، دیگر در میان ما نیستند و به رحمت خدا رفتند. نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی فقدان شادروان دکتر صفری را به خانواده گرامی و بستگان ایشان و جامعه علمی کشور تسلیت می‌گوید و از خداوند متعال برای ایشان رحمت و برای بازماندگان صبر را خواهان است. روحش شاد و یادش گرامی باد.

مدیر مسئول

ارائه یک روش ساده برای اندازه‌گیری یون‌های یدید در جا با ثبت تغییرهای شدت فلورسانس رودامین B با یک فلورسانس سنج دست‌ساز

لیلا خوشمرام^{۱*}، مریم محمدی هرگلان^۲ و عادل ناظمی بابادی^۳

۱. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران.
۲. دانشجوی دکتری گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران.
۳. دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی برق، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹



10.30495/JACR.2022.1944210.1985



20.1001.1.17359937.1401.16.1.2.4

چکیده

در مطالعه حاضر، یک روش ساده و ارزان با قابلیت اجرا در جا، برای اندازه‌گیری یون‌های یدید در نمونه‌های آبی متفاوت ارائه شده است. روش پیشنهادی مبتنی بر فرایند خاموش‌سازی فلورسانس رودامین B و استفاده از یک فلورسانس سنج قابل حمل دست‌ساز است. در این فلورسانس سنج دست‌ساز، از دیودهای نشرکننده نور با طول موج نشری ۵۳۰ نانومتر (به‌عنوان منبع تحریک) و از یک گوشی تلفن همراه (به‌عنوان آشکارساز و پردازش‌کننده داده‌ها) استفاده شده است. آزمایش‌ها نشان دادند که در حضور یون یدید، شدت فلورسانس رودامین B کاهش می‌یابد. مقدار تغییرهای شدت فلورسانس رودامین B با تهیه تصاویر دیجیتالی از محلول‌های رودامین B و تجزیه و تحلیل این تصاویر مشخص شد. این تصاویر دیجیتالی نشان دادند که با تغییرهای شدت فلورسانس رودامین B، مقادیر کانال G و پس از بررسی تأثیر عامل‌های تجربی مؤثر بر فرایند خاموش‌سازی شدت فلورسانس رودامین B با یون‌های یدید و انتخاب شرایط بهینه، برپایه نشانک تجزیه‌ای ΔG ، حد تشخیص روش، 1.26×10^{-5} مول بر لیتر به‌دست آمد و نمودار معیارگیری در گستره 2.1×10^{-5} تا 2.3×10^{-3} مول بر لیتر یدید با ضریب تعیین ۰/۹۹۶ خطی شد. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ محلول یدید با غلظت 1.57×10^{-5} مول بر لیتر برابر با ۰/۸۳٪ به‌دست آمد. روش پیشنهادی با موفقیت (با درصد‌های بازیافت ۹۸/۶۲ - ۱۰۸/۶۵) برای اندازه‌گیری غلظت یدید در نمونه‌های آبی متفاوت به‌کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: یدید، خاموش‌سازی فلورسانس، فلورسانس سنج دست‌ساز، تجزیه و تحلیل تصویر، نمونه‌های آبی

مقدمه

هورمون‌های تیروئیدی برای کنترل سوخت و ساز سلولی، رشد، توسعه ساختارهای بدن و سامانه عصبی لازم هستند. بدن انسان نمی‌تواند ید را تهیه کند، بنابراین، ضروری است

ید یک عنصر لازم زیستی است که در تهیه دو هورمون تیروئیدی (تیروکسین و تری‌یدوتیرونین) مورد نیاز بدن است.

حسگرهای شیمیایی بر پایه فلورسانس شده است که در اندازه‌گیری مواد متفاوت از جمله یون‌های فلزی (مانند Cu^{2+} ، Hg^{2+} ، Zn^{2+} ، Pb^{2+} ، Cd^{2+} و...) مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۹]. در این حسگرها، حضور آنالیت موجب افزایش و یا کاهش شدت فلورسانس حسگر می‌شود.

در چند دهه اخیر توجه پژوهشگران به کوچک‌سازی دستگاه‌های تجزیه‌ای معطوف شده است. طراحی دستگاه‌های تجزیه‌ای در ابعاد کوچک افزون بر قابل‌حمل بودن آن و امکان نمونه‌برداری میدانی، برای تجزیه‌های دارویی، صنعتی و غذایی که نیاز به پاسخ زود هنگام دارند، بسیار مناسب است [۱۰ و ۱۱]. همچنین در چند سال اخیر، رنگ‌سنجی مبتنی بر پردازش تصاویر دیجیتال به‌عنوان یک روش تجزیه‌ای ساده، توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است. پیشرفت‌های اخیر در فناوری و تولید گسترده تلفن‌های هوشمند با دوربین‌های مبتنی بر حسگرهای CMOS یا CCD از یک طرف و توسعه نرم‌افزارهای پردازش رنگ از طرف دیگر، موجب محبوبیت تلفن‌های هوشمند در کاربردهای تجزیه‌ای شده است [۱۲]. در پردازش تصاویر، فضاهای رنگی متفاوتی می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند که پرکاربردترین آن‌ها، فضای رنگی قرمز- سبز- آبی (RGB^a) است. RGB از سه بخش Red (قرمز)، Green (سبز)، Blue (آبی) تشکیل شده است. با ترکیب رنگ‌های یادشده که به آن‌ها رنگ‌های ابتدایی گفته می‌شود رنگ‌های ثانویه به وجود می‌آیند. شدت هر یک از رنگ‌های قرمز، سبز و آبی ۲۵۶ سطح متفاوت (۰ تا ۲۵۵) دارند. بنابراین، این فضای رنگ دارای 16777216 (256^3) رنگ متفاوت است [۱۳].

با توجه به اینکه در میان همه گونه‌های یددار موجود، یدید یکی از و مهم‌ترین گونه‌های یددار در منابع آبی است. بنابراین، در این کار پژوهشی تلاش شد تا یک روش ساده و ارزان با قابلیت اجرا در محل، برای اندازه‌گیری یون‌های یدید

که آن را از منابع متفاوت به‌دست آورد که غذا و آب مهم‌ترین آن‌هاست. کمبود در دوران بارداری و نوزادی ممکن است منجر به آسیب‌های برگشت‌ناپذیر مغزی، اختلال در رشد و تکامل عصبی فرزندان و افزایش مرگ و میر نوزادان شود. در سراسر جهان، حدود ۷۴۰ میلیون نفر به اختلالات کمبود ید (IDD^1) مبتلا هستند و بیش از ۲ میلیارد نفر در معرض خطر ابتلا به IDD قرار دارند [۱ و ۲]. مقادیر زیادی نیز می‌تواند برای سلامتی مضر باشد. بنابراین، وجود روش‌های سریع، حساس و ارزان برای اندازه‌گیری مقادیر در منابع آبی متفاوت، بسیار مهم است.

چندین روش تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری گونه‌های متفاوت در محلول‌های آبی وجود دارد. نمونه‌هایی که دارید با غلظت‌های بالاتر هستند، می‌توانند با روش‌های تیتراژ و طیف‌نورسنجی تجزیه شوند. درحالی‌که، اندازه‌گیری غلظت‌های کمید بیشتر با روش‌های دستگاهی گران‌تر و پیچیده‌تر همانند سوانگاری گازی (GC) یا سوانگاری مایع با کارایی بالا (HPLC^2)، طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما جفت‌شده القایی (ICP^3)، تجزیه فعال‌سازی نوترونی (NAA^4) صورت می‌گیرد [۳ تا ۵]. به‌طور معمول این روش‌ها به یک مرحله پرهزینه آماده‌سازی نمونه نیاز دارند و یا شامل یک تبدیل شیمیایی یدید پیش از آشکارسازی برای بهبود حساسیت هستند [۶]. از جمله روش‌های تجزیه‌ای که در تجزیه یون‌های متفاوت مورد توجه پژوهشگران قرار می‌گیرد طیف‌سنجی فلورسانس است، زیرا طیف‌سنجی فلورسانس با مزیت‌هایی چون سرعت و حساسیت بالا، تجزیه مواد در مقادیر کم، حذف مرحله آماده‌سازی نمونه در بیشتر موارد که دارد، قابل استفاده برای نمونه‌های جامد و مایع است [۷ و ۸]. همین مزایای طیف‌سنجی فلورسانس موجب گسترش

1. Iodine deficiency disorders

2. High-performance liquid chromatography

3. Inductively coupled plasma

4. Neutron activation analysis

5. Red-Green- Blue

دستگاه‌ها

طیف‌سنج فلورسانس Jasco مدل Fp-6200 ساخت ژاپن با لامپ قوس زنون ۱۵۰ وات و سرعت اسکن ۴۰۰۰ دور در دقیقه که عامل‌های دستگاهی و پردازش داده‌های آن با نرم‌افزار Spectral Measurement واپایش می‌شد، برای ثبت طیف تحریک محلول رودامین B به‌کارگرفته‌شد. ترازوی دیجیتالی مدل Kern PFB-300-4 ساخت کشور آلمان با دقت ۰/۰۰۱ گرم برای توزین مواد و pH متر دیجیتالی Metrohm مدل ۸۲۷ ساخت سوئیس برای تنظیم pH محلول‌ها به‌کارگرفته-شدند. یک فلورسانس سنج قابل‌حمل دست‌ساز که پیش‌تر با این گروه پژوهشی در آزمایشگاه طراحی و ساخته شده بود برای اندازه‌گیری شدت فلورسانس محلول رودامین B مورد استفاده قرار گرفت. قطعه‌های به‌کاررفته در این فلورسانس-سنج دست‌ساز و چگونگی عملکرد آن به صورت مفصل در کار پیشین توضیح داده شده است [۱۴]. به‌طور خلاصه، در این فلورسانس‌سنج، ۵ نوع دیود نشرکننده نور (LED^۱) با طول‌موج‌های ۳۶۵، ۳۹۵، ۴۱۰، ۴۷۰، ۵۳۰ نانومتر به‌عنوان منبع تابش و یک گوشی هوشمند (دارای نرم‌افزار Color Grab) به‌عنوان آشکارساز به‌کارگرفته‌شدند. گوشی هوشمند با برند HTC مدل Wildfire S A510e بود که مقابل محل نگاه‌دارنده سل با زاویه ۹۰° نسبت به منبع تابش قرار گرفته بود.

روش اندازه‌گیری یدید

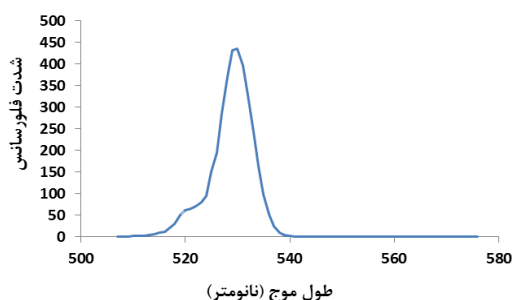
توانایی یون‌های یدید در خاموش‌سازی شدت فلورسانس رودامین B برای اندازه‌گیری غلظت یدید به‌کارگرفته‌شد. بدین منظور ۵ میلی‌لیتر محلول استاندارد یدید حاوی 10^{-5} تا $2/1 \times 10^{-3}$ مول در لیتر یا نمونه حقیقی در یک بالن حجم‌سنجی ۱۰ میلی‌لیتری قرار گرفت. سپس ۱ میلی‌لیتر محلول رودامین B با غلظت $10^{-5} \times 3/1$ مول بر لیتر و ۱ میلی‌لیتر محلول کلریدریک اسید با غلظت

در نمونه‌های متفاوت آبی ارائه شود. در روش ارائه شده از توانایی یون‌های یدید در خاموش‌سازی فلورسانس رودامین B و یک فلورسانس‌سنج قابل‌حمل و دست‌ساز برای بررسی شدت فلورسانس محلول‌ها استفاده شده است. در این فلورسانس‌سنج دست‌ساز، یک گوشی هوشمند (با نرم‌افزار Color Grab) به‌عنوان آشکارساز به‌کار گرفته شده که قابلیت پردازش تصاویر دیجیتالی به‌دست آمده از محلول‌های رودامین B که در حال نشر فلورسانس هستند، را دارد. پس از پردازش تصاویر دیجیتالی، مقدارهای کانال‌های R و G در به‌دست آوردن نشانک تجزیه‌ای مرتبط با غلظت یدید به‌کارگرفته شدند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

همه مواد مورد استفاده، از خلوص تجزیه‌ای برخوردار بودند. برای آماده‌سازی محلول‌های نمونه و استاندارد از آب دوبر تقطیرشده با درجه خلوص بالا استفاده شد. بوریک اسید، فسفریک اسید (۸۵٪) و استیک اسید (۹۶٪) که برای تهیه بافر رابینسون مورد نیاز بودند همراه با رودامین B، نمک پتاسیم یدید و کلریدریک اسید (۳۷٪) از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. محلول مادر رودامین B با غلظت $10^{-4} \times 2/1$ مول در لیتر و محلول مادر یدید با غلظت 10^{-4} مول در لیتر از انحلال ترکیب‌های مربوط در آب مقطر تهیه شدند. محلول‌های رقیق‌تر هر یک از معرف‌ها، به‌صورت روزانه از رقیق‌سازی محلول‌های مادر مربوط به‌وسیله آب مقطر به‌دست می‌آمدند. محلول کلریدریک اسید ۱۰ مول در لیتر از انحلال مقدار مشخصی از محلول تجاری آن تهیه شد. بافر بریتون-رابینسون از مخلوط فسفریک اسید، بوریک اسید و استیک اسید هریک با غلظت 10^{-4} مول در لیتر، تهیه شدند و pH آن با محلول سدیم هیدروکسید 10^{-2} مول در لیتر تنظیم شد.



شکل ۱ طیف تحریک رودامین B در طول موج نشری ۵۷۸ نانومتر

انتخاب نشانک تجزیه‌ای مناسب

برای انتخاب نشانک تجزیه‌ای مناسب برای اندازه‌گیری شدت فلورسانس محلول رودامین B، ابتدا محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از رودامین B تهیه شدند. سپس این محلول‌ها با فلورسانس‌سنج دست‌ساز مورد تجزیه قرار گرفتند. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، با افزایش غلظت رودامین B، شدت فلورسانس محلول‌ها افزایش می‌یابد. افزایش شدت فلورسانس محلول‌ها منجر به افزایش مقادیر کانال‌های R و G به‌دست آمده از پردازش تصاویر دیجیتالی می‌شود. در مرحله بعد، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت یون‌های یدید تهیه شد و سپس ۵ میلی‌لیتر از هر یک از این محلول‌ها، برپایه روش بیان شده در بخش روش اندازه‌گیری یدید، مورد تجزیه قرار گرفتند. نتیجه‌های به‌دست آمده، مشخص کرد که با افزایش غلظت یدید، شدت فلورسانس رودامین B کاهش می‌یابد و در نتیجه منجر به کاهش مقادیر کانال‌های R و G می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که هر چه غلظت یون‌های یدید بیشتر باشد مقادیر کانال R و G کمتر خواهند بود. بنابراین، مقدار تغییرهای کانال‌های R و G (ΔR و ΔG) به‌عنوان نشانک تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری غلظت یون‌های یدید با فلورسانس‌سنج دست‌ساز، انتخاب شدند.

$$\Delta R = R_0 - R \quad (1)$$

۱۰ مول بر لیتر به آن افزوده شد. پس از ۱۰ دقیقه، حجم نهایی محلول با آب مقطر به ۱۰ میلی‌لیتر رسانده شد. در نهایت ۳ میلی‌لیتر از این محلول داخل سل کوآرتزی ریخته شد و درجا نگهدارنده سل فلورسانس‌سنج دست‌ساز قرار گرفت تا با گرفتن عکس و پردازش تصاویر، شدت خاموش‌سازی رودامین B با یون‌های یدید مورد بررسی قرار گیرد.

نتیجه‌ها و بحث

انتخاب مناسب‌ترین دیود نشرکننده نور به‌عنوان منبع تحریک در فلورسانس‌سنج دست‌ساز

برای انتخاب مناسب‌ترین دیود نشرکننده نور به‌عنوان منبع تحریک در فلورسانس‌سنج دست‌ساز، ۳ میلی‌لیتر محلول رودامین B با غلظت $10^{-5} \times 3/1$ مول بر لیتر داخل سل کوآرتزی ریخته شد و درجا نگهدارنده سل قرار گرفت. سپس ۵ نوع LED به کار رفته در ساختار فلورسانس‌سنج دست‌ساز به ترتیب روشن و خاموش شدند تا مشخص شد، هنگام به‌کارگیری کدامیک از این LEDها، محلول رودامین B بیشترین شدت نشر فلورسانس را دارد. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، بیشترین شدت فلورسانس محلول رودامین B هنگام به‌کارگیری LED با طول موج ۵۳۰ نانومتر مشاهده شد. بنابراین LED با طول موج ۵۳۰ نانومتر به‌عنوان مناسب‌ترین منبع تحریک محلول رودامین B انتخاب شد. برای بررسی کارایی فلورسانس‌سنج دست‌ساز در تعیین مناسب‌ترین طول موج تحریک، طیف تحریک محلول رودامین B با یک طیف‌سنج فلورسانس تجاری رسم شد (شکل ۱). طیف تحریک به‌دست آمده، تأیید کننده کارایی بالای فلورسانس‌سنج دست‌ساز در انتخاب مناسب‌ترین منبع تحریک برای محلول رودامین B است.

$$\Delta G = G_0 - G \quad (2)$$

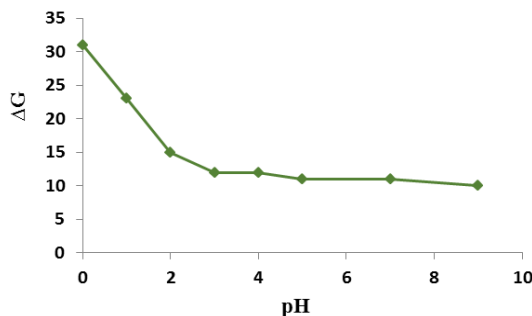
در معادله های ۱ و ۲، R و G مقادیر کانال های R و G برای محلول های دارای یدید و G_0 و R_0 مقادیر این کانال ها برای محلول های شاهد است.

بهینه سازی عوامل مؤثر در خاموش سازی رودامین B با یون های یدید

برای دستیابی به بهترین شرایط تجربی و به دست آوردن بیشینه حساسیت برای اندازه گیری یدید، اثر عامل های متفاوت بر مقدار خاموش سازی فلورسانس رودامین B در حضور یدید مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی تأثیر pH محلول

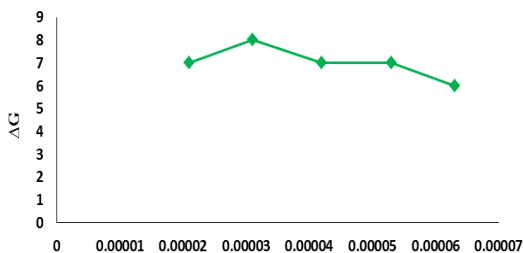
برای بررسی اثر pH محلول بر فرایند خاموش سازی رودامین B با یون های یدید، آزمایش ها در محلول هایی با pH های متفاوت (۰ تا ۹) انجام شد. از محلول کلریدریک اسید برای تنظیم pH در گستره ۰ تا ۱ و از بافر بریتون-رابینسون برای تنظیم pH در گستره ۲ تا ۹ استفاده شد. نتیجه های به دست آمده در شکل ۲ نشان می دهند که مقدار خاموش سازی در pH های پایین بیشترین مقدار است.



شکل ۲ اثر pH در میزان خاموش سازی شدت فلورسانس رودامین B در حضور یدید (شرایط آزمایش: رودامین B، ۱ میلی لیتر با غلظت $۲,۱ \times 10^{-5}$ مول بر لیتر؛ یدید، ۵ میلی لیتر با غلظت $۱,۵۷ \times 10^{-5}$ مول بر لیتر و آب مقطر، ۳ میلی لیتر و زمان واکنش ۱۰ دقیقه).

بررسی تأثیر غلظت رودامین

برای بررسی تأثیر غلظت رودامین B بر فرایند خاموش سازی، ابتدا محلول های متفاوتی از رودامین B در گستره غلظتی $۲,۱ \times 10^{-5}$ تا $۶,۳ \times 10^{-5}$ مول بر لیتر تهیه شدند و سپس برپایه روش پیشنهادی مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه های به دست آمده (شکل ۳) نشان داد که مقدار خاموش سازی رودامین در همه غلظت ها به تقریب برابر است. پس می توان نتیجه گرفت که توانایی یدید در خاموش سازی فلورسانس رودامین B وابسته به غلظت رودامین B نیست. بنابراین، غلظت $۳,۱ \times 10^{-5}$ مول بر لیتر رودامین B به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



غلظت رودامین B (مول بر لیتر)

شکل ۳ اثر غلظت رودامین B در میزان خاموش سازی شدت

فلورسانس رودامین B در حضور یدید (شرایط آزمایش: رودامین B، ۱ میلی لیتر با غلظت های متفاوت؛ محلول کلریدریک اسید، ۱ میلی لیتر با غلظت ۱۰ مول بر لیتر و سایر شرایط آزمایش همانند شرایط بیان شده در شکل ۲ هستند).

اثر زمان واکنش

برای اطمینان از کامل شدن برهم کنش بین رودامین B و یدید، اثر زمان بر شدت فلورسانس رودامین B در گستره ۵ تا ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتیجه های به دست آمده (شکل ۴)، پس از ۸ دقیقه واکنش کامل می شود. بنابراین، برای اطمینان زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

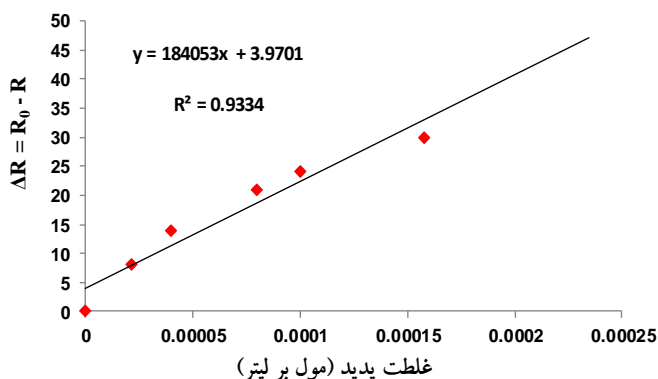
معیارگیری به دست آمده بر پایه ΔG از حالت خطی بهتری برخوردار است. بنابراین، بقیه عامل‌های تجزیه‌ای روش پیشنهادی بر پایه ΔG مورد ارزیابی قرار گرفتند. همچنین، در بررسی نمونه‌های حقیقی، ΔG به عنوان نشانک تجزیه‌ای مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به شکل ۵-ب گستره خطی نمودار معیارگیری به دست آمده بر پایه ΔG برابر با 10^{-5} $\times 2/1$ تا $10^{-3} \times 2/3$ مول بر لیتر یدید است. تکرارپذیری روش بر ۵ محلول یدید با غلظت $10^{-5} \times 1/57$ مول بر لیتر بررسی شد و بر پایه نتیجه‌های به دست آمده، انحراف استاندارد نسبی (% RSD) ۰/۸۳٪ به دست آمد. برای محاسبه حد تشخیص روش، ۵ محلول شاهد تهیه و مطابق با روش پیشنهادی مورد بررسی قرار گرفتند. سپس با استفاده از روابط $LOD=3S_b/m$ و $LOQ=10S_b/m$ (انحراف استاندارد محلول‌های شاهد و m ، شیب نمودار معیارگیری است) حد تشخیص و حد کمی روش به ترتیب برابر با $10^{-5} \times 1/62$ و $10^{-5} \times 4/86$ مول بر لیتر به دست آمدند.



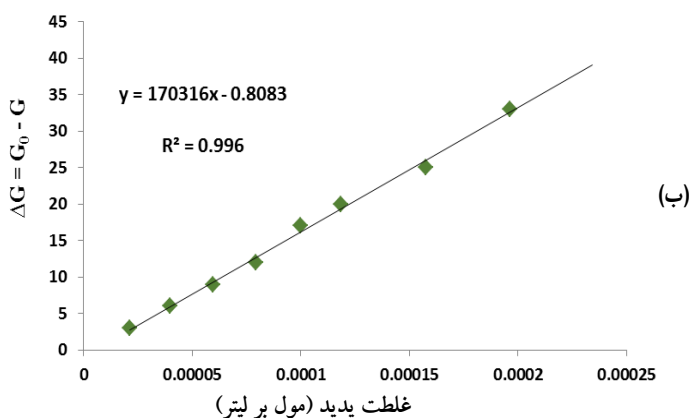
شکل ۴ اثر زمان واکنش در مقدار خاموش سازی شدت فلورسانس رودامین B در حضور یدید (شرایط آزمایش: رودامین B، ۱ میلی لیتر با غلظت $10^{-5} \times 3/1$ مول بر لیتر و سایر شرایط آزمایش همانند شرایط بیان شده در شکل ۳ است.)

بررسی ویژگی‌های تجزیه‌ای روش

پس از بهینه‌سازی تمام عامل‌های مؤثر، ویژگی‌های تجزیه‌ای روش پیشنهادی بررسی شد. ابتدا بر پایه هر دو نشانک ΔR و ΔG ، نمودارهای معیارگیری رسم شدند. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده (شکل ۵)، نمودار



شکل ۵ نمودار معیارگیری به دست آمده برای یدید از راه خاموش سازی مستقیم رودامین B در طول موج تحریک ۵۳۰ نانومتر، بر پایه تغییرهای مقادیر کانال R (الف) و G (ب)

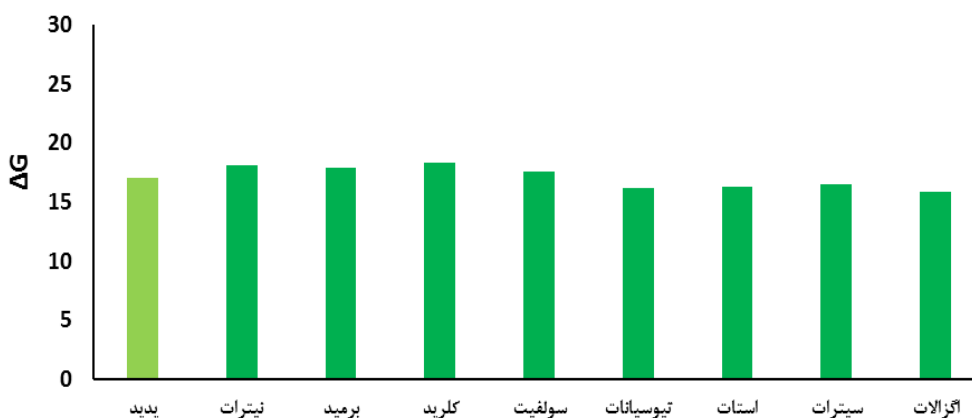


ادامه شکل ۵ نمودار معیارگیری به دست آمده برای یدید از راه خاموش سازی مستقیم رودامین B در طول موج تحریک ۵۳۰ نانومتر، بر پایه تغییرهای مقادیر کانال R (الف) و G (ب)

جداگانه هر کدام از این آنیون‌ها تا ده برابر مقدار آنیون یدید به محلول دارای رودامین B و آنیون یدید تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده (شکل ۶) نشان داد که آنیون‌های ذکر شده اثر مزاحمتی در اندازه‌گیری یون یدید نداشتند.

اثر یون‌های مزاحم

اثر مزاحمت آنیون‌ها بر اندازه‌گیری آنیون یدید مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا اندازه‌گیری شدت فلورسانس رودامین B با افزایش آنیون یدید به تنهایی ارزیابی شد و سپس اثر مزاحمت آنیون‌های برمید، کلرید، سولفیت، فلورید، نیترات، تیوسیانات، استات، سیترات، اگزالات با افزایش



شکل ۶ مقدار تغییرهای ΔG در حضور آنیون‌های متفاوت (اثر مزاحمت آنیون‌های متفاوت در حضور یدید با غلظت $10^{-4} \times 1/2$ مول بر لیتر تحت شرایط بهینه بررسی شده است).

مقادیر مشخصی دیدید افزوده و سپس درصد بازیابی مقادیر افزوده شده، محاسبه شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در جدول ۱ خلاصه شده است. بازیابی‌های مناسب به‌دست‌آمده حاکی از آن است که روش پیشنهادی می‌تواند با صحت بالا برای اندازه‌گیری دیدید در نمونه‌های آبی متفاوت مورد استفاده قرار گیرد.

اندازه‌گیری دیدید در نمونه‌های حقیقی

با توجه به اهمیت اندازه‌گیری دیدید در نمونه‌های آبی متفاوت، توانایی روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری دیدید در نمونه‌های آب آشامیدنی آذرشهر و آب معدنی مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا هر دو نمونه آب، دو مرتبه با آب مقطر رقیق‌سازی و سپس برپایه روش پیشنهادی تجزیه شدند. برای بررسی صحت نتیجه‌های به‌دست‌آمده، به هر یک از این نمونه‌ها

جدول ۱ نتیجه‌های به‌دست‌آمده در اندازه‌گیری دیدید در نمونه‌های آبی متفاوت با روش پیشنهادی

نمونه	غلظت دیدید افزوده شده (mol/l)	غلظت دیدید به‌دست‌آمده (mol/l)	بازیابی (%)
آب آشامیدنی آذرشهر	-	۰/۰۰۰۳۸۴* (۰/۰۰۰۱۲۸)	-
	۰/۰۰۰۰۴	۰/۰۰۰۱۷۰	۱۰۱/۱۹
	۰/۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲۲۵	۹۸/۶۸
آب معدنی	-	۰/۰۰۰۵۷۳* (۰/۰۰۰۱۹۱)	-
	۰/۰۰۰۰۴	۰/۰۰۰۲۵۱۰	۱۰۸/۶۵
	۰/۰۰۰۰۱	۰/۰۰۰۲۸۷	۹۸/۶۲

* غلظت دیدید در نمونه‌های آب با اعمال اثر رقیق‌سازی

دستخوش تغییر می‌شدند، مقادیر این دو کانال به‌عنوان نشانک تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری غلظت یون‌های دیدید مورد استفاده قرار گرفتند. گستره خطی خوب، حدتشخیص پایین و تکرارپذیری‌های بالا بیانگر توانایی بالای روش پیشنهادی در اندازه‌گیری مقادیر دیدید در نمونه‌های آبی متفاوت بود.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان و دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی قدردانی می‌نمایند.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، یک روش ساده و ارزان قیمت با قابلیت اجرا درجا برای اندازه‌گیری غلظت دیدید در نمونه‌های آبی ارائه شد. در این روش، فرایند خاموش‌سازی فلورسانس رودامین B با یون‌های دیدید و اندازه‌گیری شدت فلورسانس با یک فلورسانس‌سنج قابل‌حمل و دست‌ساز به‌کارگرفته‌شده است. در این فلورسانس‌سنج دست‌ساز، از یک گوشی هوشمند که نرم‌افزار Color Grab در آن نصب شده بود به‌عنوان آشکارساز و واحد تجزیه و تحلیل تصاویر دیجیتالی استفاده شد. تجزیه و تحلیل تصاویر دیجیتالی برپایه فضای رنگ RGB صورت گرفت. با توجه به اینکه مقادیر کانال G و R تصاویر دیجیتالی با تغییر شدت فلورسانس رودامین B،

مراجع

- [1] Zaruba, S.; Vishnikin, A.B.; Andruch, V.; Talanta 149, 110-116, 2016.
- [2] Gorbunova, M.O.; Baulina, A.A.; Kulyaginova, M.S.; Apyari, V.V.; Furletov, A.A.; Garshev, A.V.; Dmitrienko, S.G.; Microchem. J. 145, 729-736, 2019.
- [3] Gu, F.; Marchetti, A.A.; Straume, T.; Analyst 122, 535-537, 1997.
- [4] Eckhoff, K.M.; Maage, A.J.; Food Comp. Anal. 10, 270-282, 1997.
- [5] Gelinias, Y.; Iyengar, V.; Barnes, R.M.; Fresen, J.; Anal. Chem. 362, 483-488, 1998.
- [6] He, Q.; Fei, J.; Hu, S.; Anal. Sci. 19, 681-686, 2003.
- [7] Ingle, J.D.; Crouch, S.R.; "Spectrochemical Analysis, Prentice Hall International", Inc. New Jersey, USA, 1988.
- [8] Povrozin, Y.; Barbieri, B.; "Handbook of Measurement in Science and Engineering", John Wily & Sons, USA, 2016.
- [9] Jeong, Y.; Yoon, J.; Inorganica Chim. Acta. 381, 2-14, 2012.
- [10] Chen, P.; Pan, D.; Mao, Z.; Estuar. Coast. Shelf Sci. 146, 3-41, 2014.
- [11] Tate, J. J.; Gutierrez-Wing, M. T.; Rusch, K. A.; Benton, M. G.; J. Plant Growth Regul. 32, 417-428, 2013.
- [12] Morgenshtein, A.; Sudakov-Boreysha, L.; Dinnar., U.; G. Jakobson, C.; Nemirovsky, Y.; Sens. Actuators B.97, 122-131, 2004.
- [13] Firdaus, M.L.; Alwi, W.; Trinoveldi, F.; Rahayu, I.; Rahmidar, L.; Warsito, K.; Procedia Environ. Sci. 20, 298-304, 2014.
- [14] Khoshmaram, L.; Mohammadi Hergalan, M.; Babadi nazemi, A.; Microchem. J. 171, 106773, 2021.

ارزیابی عملکرد جاذب نانوساختار گرافن اکسید در حذف آموکسی سیلین و سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی

پیام بهار^۱، امیرحسام حسنی^{۲*}، همایون احمدپناهی^۳ و الهام منیری^۴

۱. دانشجوی دکتری مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.
۲. دانشیار دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.
۳. دانشیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی تهران مرکزی، تهران، ایران.
۴. دانشیار دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی ورامین-پیشوا، ورامین، ایران.

دریافت: اسفند ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۰ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.691397



20.1001.1.17359937.1401.16.1.3.5

چکیده

در مطالعه حاضر جاذب گرافن اکسید با استفاده از روش هم‌تهیه و برای جذب آموکسی سیلین و سیپروفلوکساسین استفاده شدند. اثر متغیرهای متفاوت مانند pH، دوز جاذب، غلظت ترکیب‌های دارویی و زمان واکنش در مقدار حذف ترکیب‌های دارویی بررسی شد. بررسی ویژگی‌های ساختاری گرافن اکسید تهیه‌شده نشان می‌دهد که سطح ویژه جاذب ۹۷ مترمربع به ازای هر گرم و میانگین اندازه حفره‌های موجود در جاذب گرافن اکسید ۱۶/۵ نانومتر است. برای pH_{zpc} جاذب تهیه‌شده هم بررسی شد که مقدار آن ۳/۸ به دست آمد. بررسی اثر pH نشان می‌دهد که جاذب گرافن اکسید بالاترین مقدار جذب آموکسی سیلین را در pH برابر ۳ و سیپروفلوکساسین را در pH برابر ۵ دارد. در شرایط بهینه آزمایش‌ها، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در مدت ۶۰ دقیقه و دوز ۵۰ mg/l از گرافن اکسید و ۱۰ mg/l از ترکیب‌های دارویی، ۷۹/۳ و ۸۴/۶٪ از آموکسی سیلین و سیپروفلوکساسین به ترتیب حذف می‌شوند. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که گرافن اکسید می‌تواند برای جداسازی‌های مولکولی پادزیست‌ها و حذف ترکیب‌های دارویی مؤثر و بسیار امیدوار کننده باشد.

واژه‌های کلیدی: آموکسی سیلین، ترکیبات دارویی، جذب سطحی، گرافن اکسید.

مقدمه

که به مقدار زیادی در سراسر جهان استفاده می‌شوند. این موضوع منجر به آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از داروها به‌عنوان مشکل جدی در محیط‌زیست شده است. بنابراین،

ترکیب‌های دارویی گروه بزرگی از ترکیب‌های مورد استفاده در خدمات درمانی برای انسان‌ها و حیوان‌ها هستند

موسوی و همکارانش در سال ۲۰۱۶ با گرافن اکسید دو بار اکسید شده جذب استامینوفن از آب‌های آلوده را بررسی کردند. گرافن اکسید تهیه شده در مطالعه آن‌ها دارای سطح ویژه $512 \text{ m}^2/\text{g}$ و میانگین قطر حفره‌ها 9.7 نانومتر بود. در سطح این گرافن اکسید، گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن مشاهده شد. بیشترین بازده حذف استامینوفن در pH های خنثی با این جاذب به دست آمد. نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد که حذف استامینوفن با این جاذب از سینتیک شبه درجه دوم پیروی می‌کند. همچنین، مدل هم‌دمای لانگمویر مدلی بود که جذب استامینوفن در این مطالعه از آن پیروی می‌کرد و بیشینه ظرفیت جاذب هم در این مطالعه mg/g 70.4 به دست آمد. در نهایت نتیجه‌های به دست آمده از این مطالعه نشان داد که گرافن اکسید تهیه شده می‌تواند به‌عنوان جاذبی مناسب برای جداسازی استامینوفن از محلول‌های آبی مطرح باشد [۱۱].

در این پژوهش، عملکرد جاذب نانوساختار گرافن اکسید تهیه شده به روش هم‌دمای حذف آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی بررسی شد. در این راستا، مشخصه‌های ریخت‌شناسی و ساختاری نانوجاذب گرافن، تعیین زمان تعادل جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین، تأثیر pH بر مقدار جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین، تأثیر مقدار جذب بر مقدار جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین، تأثیر غلظت اولیه آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین بر مقدار جذب و همچنین، بررسی هم‌دمای سینتیک جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین مطالعه شد.

بخش تجربی

ساخت نانوجاذب

در مطالعه حاضر، جذب پادزیست‌های آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین بر نانوذره گرافن اکسید ساخته شده به روش هم‌انجام یافت. ابتدا 5 گرم گرافیت طبیعی

استفاده از روش‌های کارآمد برای تجزیه و حذف این آلاینده‌ها اهمیت بسزایی دارد [۱ تا ۵]. پادزیست‌ها یکی از مهم‌ترین گروه‌های دارویی هستند که به‌طور فعال و گسترده برای حذف شیمیایی میکروب‌ها برای درمان بیماری‌های انسان‌ها، حیوان‌ها و گیاهان کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند و بیش از 90% آن‌ها پس از مصرف، از راه ادرار و مدفوع از بدن دفع می‌شوند [۶]. ورود پادزیست‌ها به محیط‌زیست می‌تواند برای موجودات محیط پذیرنده ویژگی سمی داشته باشد. همچنین، ممکن است برخی از این ترکیب‌ها سبب تغییر ژنتیکی ریزاندامگان‌ها شوند و آن‌ها را در برابر داروها مقاوم کنند [۷]. آموکسی‌سیلین (AMX) و سیپروفلوکساسین (CIP) از مهم‌ترین پادزیست‌های پر مصرف در ارائه خدمات درمانی هستند و به‌علت مصرف بالای این ترکیب‌ها در منازل و بیمارستان‌ها غلظت آن‌ها نیز در فاضلاب‌ها بالا است به‌طوری‌که غلظت آن در فاضلاب بیمارستان‌های آلمان بین 28 تا 82.7 میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است [۸].

حذف پادزیست‌ها از محیط‌های آبی با جاذب‌های متفاوت مانند کربن فعال به‌دست‌آمده از قارچ فیلامانتوس [۸]، کربن فعال شده با آمونیم کلرید، کربن فعال تجاری و بنتونیت، نانوحفره‌های کربن، سلولز، کربن فعال اصلاح شده با روی اکسید، آلومینا، ارگانوبنتونیت، نانوجندسازهای مغناطیسی و منگنز اکسید توسط پژوهشگران بررسی شده است [۸]. در سال‌های اخیر، گرافن به‌عنوان جاذبی جدید با کامل‌ترین ساختار بلوری، درجه تازه‌ای را در جذب آلاینده‌ها با به‌کارگیری نانوفناوری گشوده است [۹]. از مزیت‌های گرافن در تصفیه محیط‌های آبی بازده‌های جذب بالاتر و انتخاب‌پذیری بهتر، جذب سریع آلاینده‌ها و همچنین، عملکرد بهتر این ماده نسبت به جاذب‌های دیگر است [۱۰].

1. Amoxicillin (AMX)

2. Ciprofloxacin (CIP)

عاملی جاذب مورد استفاده، یک طیف‌سنج FTIR (طیف‌سنج ۴۰۰۰ cm⁻¹ تا ۴۰۰ در گستره Shimadzu-8400S) به کار گرفته شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, XL30 Philips)، مساحت سطح جاذب تهیه شده با روش BET و با دستگاه Micromeretic/Gemini-2372 surface area analyzer و توزیع اندازه منافذ با روش BJH^۱ به دست آمد. ریخت‌شناسی جاذب با یک میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips XL30 SEM انجام شد. برای تعیین عناصر جاذب طیف‌سنج پرتو ایکس متصل به میکروسکوپ الکترونی روبشی به کار گرفته شد.

اندازه‌گیری pH_{zpc} جاذب

از محلول نمک طعام ۰/۰۱ مولار به عنوان الکترولیت و از محلول‌های سود و کلریدریک اسید ۰/۱ مولار به عنوان عامل‌های واپایش و تنظیم‌کننده pH استفاده شده است. ابتدا مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از محلول الکترولیت در ۸ عدد ارلن ۵۰ میلی‌لیتر ریخته (در هر ارلن) و pH محلول‌ها با محلول‌های سود و کلریدریک اسید ۰/۱ مولار بر ۲ تا ۱۲ تنظیم شد. سپس، ۰/۱۵ گرم از گرافن اکسید به هر ارلن افزوده و ظروف به مدت ۴۸ ساعت روی لرزاننده (۱۲۰ دور در دقیقه و دمای ۲۵ °C) قرار داده شدند. پس از سپری شدن مدت مورد نیاز، pH نهایی محلول به دست آمده (پس از عبور دادن از کاغذ صافی) با دستگاه pH متر قرائت شد. در نهایت منحنی تغییرهای pH نسبت به pH اولیه رسم شد و برپایه آن pH_{zpc} به دست آمد.

اندازه‌گیری آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکسازین

اندازه‌گیری آموکسی‌سیلین (AMX) و سیپروفلوکسازین (CIP) با دستگاه HPLC مجهز به ستون C18 و آشکارساز UV انجام گرفت. اندازه‌گیری AMX با نسبت فاز متحرک بافر فسفات برابر با ۴۰/۶۰ و pH برابر با

(Graphite Fine Powder Extra Pure Merck) (Germany 104206) و ۲/۵ گرم سدیم نیترات با ۱۲۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۹۸٪ در یک بشر دو لیتری واقع در حمام یخ، به گونه‌ای که دما در حد ۰ °C نگه داشته شود مخلوط شد. در حین اختلاط ۱۵ گرم پتاسیم پرمنگنات را به تدریج به تعلیق افزوده شد و دما به حدود ۲۰ °C افزایش پیدا کرد. سپس مخلوط ۳۰ دقیقه در دمای اتاق قرار داده شد و دما به تدریج افزایش یافت تا به ۳۷ °C رسید. ۲۳۰ میلی‌لیتر آب به آهستگی افزوده شد و دما به سرعت تا ۹۸ °C افزایش یافت. پس از گذشت ۱۵ دقیقه به مخلوط قهوه‌ای رنگ به دست آمده، ۷۰۰ میلی‌لیتر آب افزوده شد و برای افزایش خلوص گرافن ۱۰ میلی‌لیتر از هیدروژن پراکسید ۳٪ افزوده تا محلول زرد کم‌رنگی تشکیل شد. بی‌درنگ مخلوط به دست آمده گریزانه و برای خالص‌سازی با آب یون‌زدوده چندین بار شسته و در نهایت خشک شد. در پایان گرافن به شکل پودری با رنگ قهوه‌ای تیره به دست آمد. این پودر را ۱۸۰ دقیقه با دستگاه فراصوت پراکنده و پس از خشک کردن به عنوان جاذب استفاده شد [۳۱ و ۳۲]. در این مطالعه نمونه مورد بررسی محلول حاوی پادزیست‌های آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکسازین با غلظت‌های مشخص بود که با حل کردن محتویات کپسول آموکسی‌سیلین ۵۰۰ میلی‌گرمی تولیدی کارخانه کوثر در آب مقطر، تهیه شد. برای تهیه محلول حاوی سیپروفلوکسازین نیز از قرص‌های سیپروفلوکسازین ۵۰۰ تولیدی کارخانه البرز دارو استفاده شد. همه مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش ساخت شرکت مرک و با خلوص آزمایشگاهی بودند.

تعیین مشخصه‌های نانوجاذب

جاذب تهیه شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) در یک سامانه پراش قدرت STOE در ۴۰ کیلوولت و ۴۰ میلی-آمپر مجهز به یک منبع تابش (Cu/Kα (λ=1.54060 Å) دامنه ۲θ برابر ۱۰ تا ۸۰° بررسی شد. برای تعیین گروه‌های

زمان بهینه‌سازی شد (جدول ۱). همه آزمایش‌ها در داخل بشر با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر که حاوی نمونه با حجم ۵۰ میلی‌لیتر و غلظت مشخص از پادزیست‌ها بود، انجام یافت. AMX و CIP باقی‌مانده در انتهای واکنش پس از صاف کردن با صافی‌های ۰/۲۲ میکرومتر (از نوع سر سرنگی) با دستگاه HPLC قرائت شد.

۴/۶ و استونیتریل با دبی جریان ۱ ml/min در طول موج ۱۹۰ نانومتر انجام گرفت. اندازه‌گیری CIP نیز با استفاده از فاز متحرک استونیتریل/آب با نسبت حجمی ۸۰/۲۰ با دبی جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه در طول موج ۲۷۸ نانومتر صورت گرفت.

مراحل انجام مطالعه

آزمایش‌های مربوط به اثر pH، غلظت جاذب، زمان واکنش و غلظت آلاینده‌ها بر پایه روش یک عامل در هر

جدول ۱ مراحل انجام مطالعه در بررسی عامل‌های مؤثر در جذب ترکیب دارویی

شرایط کاری					متغیر
دما (C°)	غلظت آلاینده (mg/l)	زمان واکنش (دقیقه)	غلظت جاذب (mg/l)	pH	
۲۰	۲۰	۶۰	۵۰	۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹	اثر pH
۲۰	۲۰	۶۰	-۱۵۰-۲۰۰ ۲۵ و ۵۰-۱۰۰	۳	اثر غلظت جاذب (mg/l)
۲۰	۲۰	۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۵۰	۵۰	۳	اثر زمان واکنش (دقیقه)
۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵ و ۴۰	۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰	۶۰	۵۰	۳	اثر غلظت آلاینده (mg/l)

نتیجه‌ها و بحث

پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه تهیه‌شده در شکل ۲ ارائه شده است. بررسی این الگو و مقایسه آن با الگوی ساختار بلوری گرافن اکسید، بیانگر تأیید تهیه گرافن اکسید است.

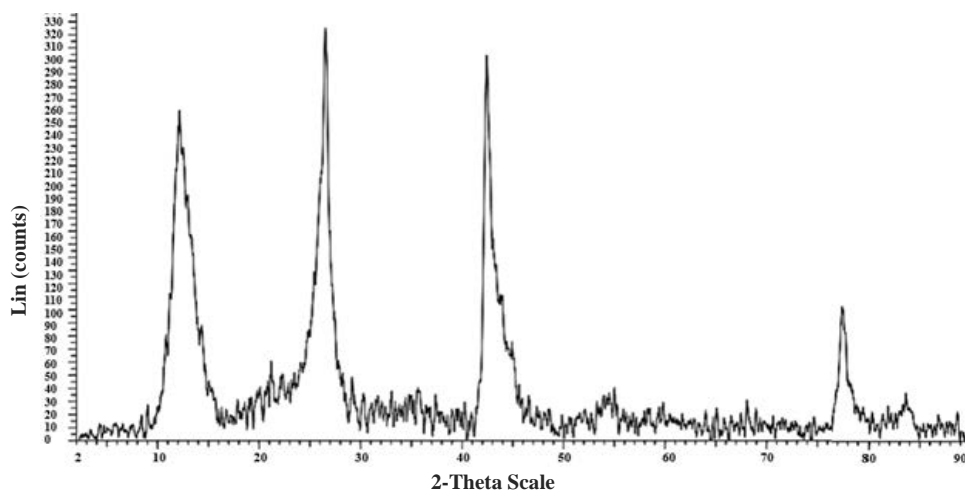
عملکرد فرایند جذب با بازده حذف پادزیست‌ها و ظرفیت

جذب پادزیست‌ها بر پایه معادله‌های ۱ و ۲ بررسی شد.

$$\text{بازده حذف پادزیست} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

$$\text{ظرفیت جذب (mg/g) پادزیست} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_{GO}} \times 100 \quad (۲)$$

که در آن، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی AMX یا CIP هستند و C_{GO} غلظت جاذب در آزمایش‌ها است.

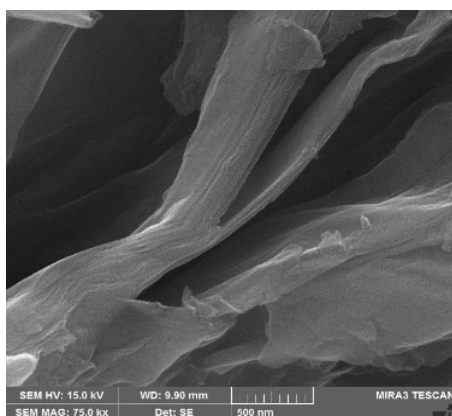


شکل ۲ الگوی XRD گرافن اکسید تهیه شده

است. نوار 1627 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن پیوند $\text{C}=\text{C}$ است.

تعیین مشخصه‌های ریخت‌شناسی سطحی

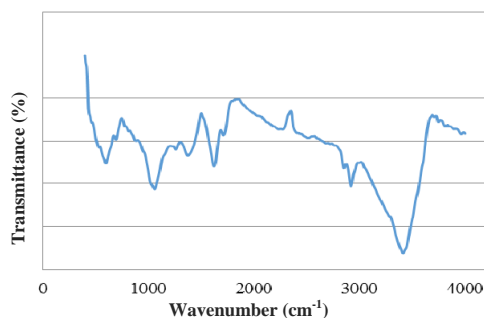
ریخت‌شناسی سطح گرافن اکسید ساخته شده با روش SEM بررسی شد. تصویر مربوط در شکل ۱ نمایش داده شده است. جاذب تهیه شده بر پایه تصاویر SEM به دست آمده ساختار یکنواخت دارد و در اصل مجموعه‌ای از ورقه‌های کربن به هم پیوسته است.



شکل ۱ تصویر SEM گرافن اکسید تهیه شده

بررسی گروه‌های عاملی

برای این منظور از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. طیف FTIR گرافن اکسید تهیه شده در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۴ طیف FTIR گرافن اکسید تهیه شده

نوارهای متفاوتی در این طیف قابل مشاهده است. نوار پهنی در 3694 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به گروه‌های عاملی OH بر سطح نانوفیبر کربن است. این نوع گروه عاملی بیشتر به دلیل جذب فیزیکی رطوبت بر ماده، مشاهده می‌شود. نوارهای 1982 ، 1511 ، 748 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه C-H

تجزیه عنصری نمونه

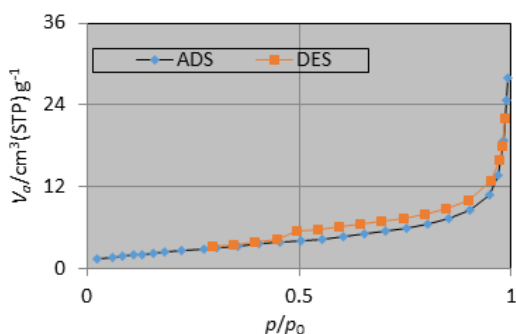
یکی از انواع روش‌های مطرح برای انجام تجزیه عنصری و تعیین درصد عناصر تشکیل‌دهنده گرافن اکساید، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) است. نتیجه‌های به‌دست آمده به طور خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ عناصر تشکیل‌دهنده گرافن اکساید

عنصر	درصد اتمی	درصد وزنی
C	۷۰٫۱۰	۶۶٫۰۲
O	۲۷٫۱۹	۳۳٫۱۸
سایر	۲٫۷۱	۰٫۸

تعیین سطح ویژه و اندازه حفره‌ها

مساحت سطح ویژه جاذب‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. متداول‌ترین روش تعیین سطح ویژه با داده‌های جذب و واجذب در دمای ثابت نیتروژن مایع بر پایه روش BET استوار است. محاسبه اندازه حفره‌ها و توزیع آن‌ها نیز با روش BJH امکان‌پذیر است. با توجه به الگوی جذب و واجذب نیتروژن در گستره فشار نسبی ۰٫۸ تا ۱ (شکل ۳) می‌توان نتیجه گرفت که جاذب تهیه‌شده یک جاذب مزوحفره است. سطح ویژه محاسبه شده برپایه آزمایش انجام‌شده ۹٫۷ مترمربع به ازای هر گرم بود. برپایه نمودار BJH به‌دست‌آمده نیز توزیع اندازه حفره‌های سطح گرافن اکساید به‌گونه‌ای بود که حفره‌هایی با اندازه ۲، ۳، ۵، ۸ و ۲۲ نانومتر در آن بیشتر دیده می‌شد و میانگین اندازه حفره‌ها ۱۶٫۵ نانومتر بود.



شکل ۳ نمودارهای هم‌دم‌جذب/واجذب گرافن اکساید تهیه‌شده

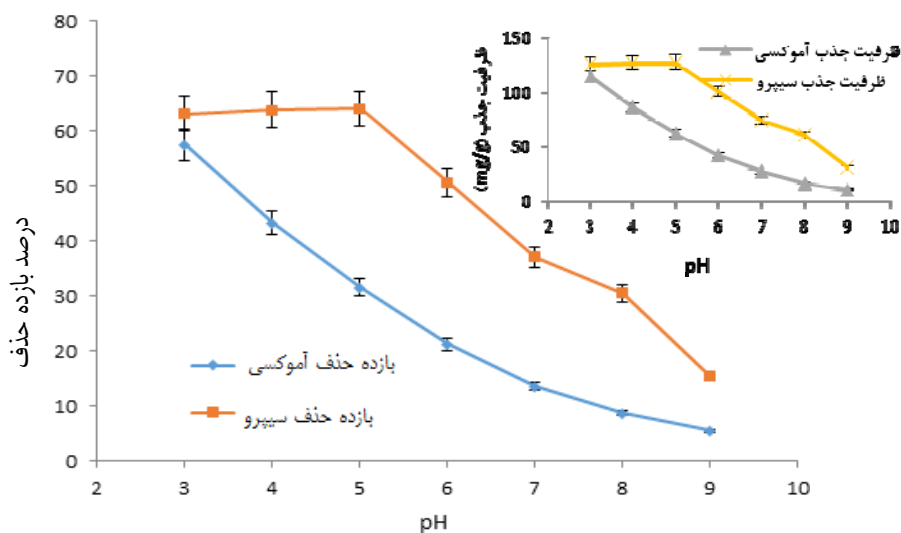
تعیین pH_{zpc}

برای تعیین pH_{zpc} از آزمون تغییر pH استفاده شد. برپایه این آزمون، برای pH_{zpc} برای گرافن اکساید ۳٫۸ به‌دست آمد. نتیجه‌های pH_{zpc} به‌دست آمده از پژوهش اصلاح کربن فعال با فسفریک اسید که pH_{zpc} را ۳٫۵ گزارش کرده است، همخوانی دارد [۱۲].

بررسی عملکرد گرافن اکساید تهیه‌شده در جذب پادزیست‌ها پس از تعیین ویژگی‌های جاذب گرافن اکساید، عملکرد این جاذب در جذب ترکیب‌های دارویی AMX و CIP بررسی شد و اثر متغیرهای متفاوت مانند pH، دوز جاذب، زمان واکنش و غلظت ترکیب‌های دارویی در بازده حذف پادزیست‌ها و همچنین، ظرفیت جذب ارزیابی شد.

بررسی اثر pH

بررسی اثر pH در فرایند جذب ترکیب‌های دارویی نشان می‌دهد که pH محلول تأثیر چشمگیری در بازده‌های جذب دارد به‌گونه‌ای که AMX در pH برابر ۳ و CIP در pH برابر ۵ بیشترین مقدار جذب را نشان می‌دهند. دلیل این نتیجه در ادامه توضیح داده شد است.

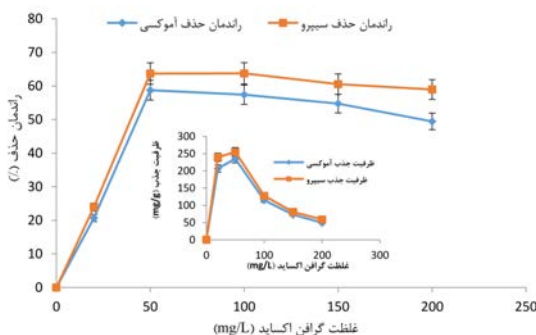


شکل ۵ بررسی اثر pH در مقدار جذب و تغییرهای ظرفیت جذب AMX و CIP بر گرافن اکسید (غلظت ترکیب دارویی: ۲۰ mg/l، غلظت گرافن اکسید: ۵۰ mg/l، زمان: ۶۰ دقیقه)

[۱۷]. یکی دیگر از نکاتی که در نتیجه‌ها مشاهده می‌شود، جذب بالای CIP در مقایسه با AMX است. چون در pH بهینه برای CIP، هم گروه کربوکسیل موجود بر آن و هم حلقه پیرازین، به شکل مولکولی هستند و باردار نیستند که نیروی دافعه ایجاد کنند. در حالی که در AMX در pH بهینه خود، گروه کربوکسیل به شکل یونی است و جذب گرافن اکسید با بار سطحی مثبت می‌شود و سایر گروه‌های عاملی موجود در سطح آن به شکل مولکولی هستند و در pH های بالاتر از pKa مربوط نیز به شکل یونی در می‌آیند که نیروی دافعه ایجاد می‌کنند و بنابراین، بازده جذب افت پیدا می‌کند. بنابراین، در این مرحله از مطالعه، pH بهینه برای AMX برابر با ۳ و برای CIP برابر با ۵ در نظر گرفته شد. نتیجه‌های به‌دست آمده با گزارش‌های پیشین همخوانی دارد [۱۱، ۱۶ و ۱۷]. در مطالعه‌های جذب آموکسی‌سیلین با کربن فعال و بنتونیت از فاضلاب و آب نیز، pH های اسیدی بهترین بازده‌ها را گزارش کرده‌اند [۱۸]. همچنین، بررسی‌های انجام شده در زمینه جذب CIP بر گرافن اکسید

برای AMX برابر ۲/۴ (گروه کربوکسیل)، ۷/۴ (گروه آمین) و ۹/۶ (گروه فنل) است [۱۳]. همچنین، برای CIP ۵/۹ (گروه کربوکسیلیک اسید) و ۸/۸۹ (نیترژن روی حلقه پیرازین) گزارش شده است [۱۴ و ۱۵]. از طرفی pH_{zpc} برای گرافن اکسید خریداری شده نیز ۳/۸ به‌دست آمد. در pH های کمتر از این عدد سطح جاذب مثبت (اسیدی) است. از طرفی در خصوص AMX در pH های بالای ۲/۴ گروه‌های کربوکسیل (-COOH) موجود در مولکول AMX به کربوکسیلات (COO^-) تبدیل می‌شوند (دارای بار منفی). بنابراین، به دلیل وجود نیروی الکترواستاتیک بین مولکول AMX دارای یون COO^- و گرافن اکسید با بار مثبت، در pH های مابین ۲/۴ تا ۳/۸، بیشترین بازده حذف AMX به‌دست می‌آید. در خصوص CIP با توجه به اینکه در pH های بالاتر از ۵/۹، گروه کربوکسیلیک به شکل یونی است و از طرفی سطح جاذب در این pH ها منفی است، مقدار جذب پایین است. با کاهش pH به کمتر از ۵ بازده حذف CIP افزایش می‌یابد و جذب بیشتری رخ می‌دهد [۱۱، ۱۶ و

مطالعه‌ای مشابه از نانوصفحه‌های گرافن برای جذب AMX استفاده شده است، روند مشابهی مشاهده می‌شود. در این مطالعه، حضور ۰/۰۵ گرم نانوصفحه‌های گرافن در محلول حاوی AMX منجر به جذب حدود ۳۰٪ از آن می‌شود، ولی افزایش مقدار گرافن تا ۰/۱ گرم منجر به افت بازده حذف ترکیب دارویی می‌شود که دلیل آن اشغال بخش‌های فعال جاذب با ترکیب دارویی است که در عمل منجر به افت بازده حذف AMX می‌شود [۲۲]. مطالعه‌های دیگر نیز غلظت بهینه جاذب را ۶۰ تا ۷۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش کرده‌اند [۱۲].



شکل ۶ اثر غلظت گرافن اکساید بر مقدار جذب و تغییرات ظرفیت جذب ترکیب‌های دارویی (غلظت ترکیب دارویی: ۲۰ mg/l، pH برای AMX = ۳، pH برای CIP = ۵، زمان: ۶۰ دقیقه)

تعیین اثر زمان واکنش

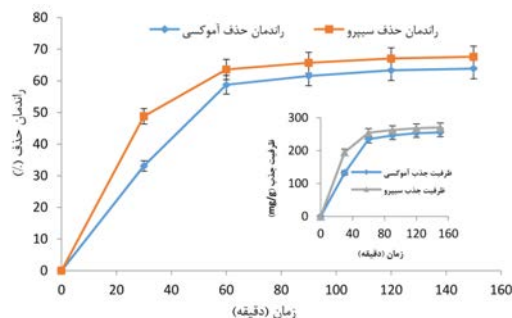
زمان واکنش یا به عبارت دیگر زمان تعادل در فرایندهای جذب یکی از مهم‌ترین مباحث در فرایندهای جذب است. در این مطالعه پس از بهینه‌سازی pH و غلظت گرافن اکساید، حذف AMX و CIP در زمان‌های متفاوت بررسی شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که جذب پادزیست‌ها سریع است و بیش از نیمی از مقدار AMX و CIP در ۳۰ دقیقه اول جذب می‌شود که تا حد زیادی گرافن اکساید را به‌عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف آلاینده‌ها مطرح می‌کند (شکل ۷).

مغناطیسی شده، نشان می‌دهد جذب آلاینده در pH برابر با ۵، بالاترین مقدار بوده است [۱۹]. بررسی جذب CIP بر فیبرهای زیست‌چندسازه گرافن اکساید همراه کلسیم آلژینیک نیز بیشترین حذف آلاینده را در pH برابر با ۵/۸ گزارش کرده است [۲۰]. این موضوع درباره دیگر ترکیب‌های دارویی نیز قابل تأیید است. برای مثال، موسوی و همکارانش از گرافن اکساید برای حذف استامینوفن استفاده کرده‌اند که در این مطالعه نیز بیشترین مقدار جذب ترکیب دارویی در مقادیر pH کمتر از ۸ به دست آمده است و افزایش pH به سمت بازی بودن، موجب کاهش بازده حذف شده است [۱۱].

تعیین اثر غلظت گرافن اکساید

یکی دیگر از عامل‌های مهم در فرایندهای جذب تعیین مقدار بهینه غلظت جاذب است. برای بررسی این مهم، غلظت‌های مشخصی از گرافن اکساید (۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به‌منظور حذف مقادیر ثابت آلاینده دارویی (۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) در pH های بهینه حذف AMX و CIP بررسی شدند. این بررسی نشان می‌دهد با افزایش غلظت جاذب از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برای هر دو پادزیست مقدار حذف و جذب افزایش می‌یابد (شکل ۶). بازده حذف برای غلظت‌های بالاتر بین ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به تقریب ثابت مانده است و در غلظت‌های بالاتر ظرفیت جذب به ۱۰۰ میلی‌گرم در گرم کاهش یافته است که تعیین‌کننده بیشینه ظرفیت سطح گرافن اکساید در ۵۰ میلی‌گرم در لیتر است. به عبارتی همان‌طور که قابل مشاهده است با افزایش غلظت، بازده حذف ترکیب‌های دارویی و همچنین، ظرفیت جذب افزایش پیدا می‌کند، اما برپایه نتیجه‌های به دست آمده، افزایش مقدار جاذب به غلظت‌های بالای ۵۰ mg/l تأثیر چندانی در بازده حذف نداشته و حتی افت بازده حذف و ظرفیت جذب نیز مشاهده می‌شود. تجمع ذره‌های جاذب بر همدیگر از جذب آلاینده‌ها بر جاذب ممانعت می‌کند [۱۱ و ۲۱]. در

به ترتيب در pH برابر با ۳ و ۵ برای AMX و CIP مورد آزمایش قرار گرفت. برپايه نتیجه‌ها با افزایش غلظت اولیه پادزیست‌ها، بازده حذف AMX و CIP به طرز چشمگیری کاهش یافته، در حالی که ظرفیت جذب از ۱۶۰ میلی‌گرم گرم برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به حدود ۲۵۰ میلی‌گرم گرم در گرم برای غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافته است (شکل ۸). این در شرایطی است که با افزایش غلظت AMX و CIP، در دسترس بودن مولکول‌های پادزیستی در تماس با جاذب نیز افزایش می‌یابد. با این حال، برای غلظت پادزیست تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، ظرفیت جذب تغییر نمی‌کند که به معنی اشغال همه مکان‌های فعال بر سطح جاذب است. هنگامی که مکان‌های فعال سطح جاذب به‌طور کامل پوشانده می‌شوند، ظرفیت جذب به یک حد می‌رسد که منجر به جذب اشیاع می‌شود. موسوی و همکارانش در مطالعه خود از گرافن اکسید کاهش‌یافته برای جذب استامینوفن استفاده کرده‌اند که در مطالعه آن‌ها نیز افزایش غلظت آلاینده از ۱۰ mg/l به منجر به افت چشمگیر در بازده حذف شده است. علت این نتیجه، اشغال مکان‌های فعال بر جاذب است [۱۱]. نتیجه‌های به‌دست آمده در این بخش از مطالعه نیز تأییدکننده شرایط بهینه بیشینه ظرفیت جذب برای آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین در زمان تعادل جذب است چرا که ظرفیت جذب به‌دست آمده برای آلاینده‌های دارویی در هر دو بررسی به‌تقریب یکسان و به ترتیب برای آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین حدود ۲۴۰ و ۲۶۵ میلی‌گرم آلاینده به ازای هر گرم جاذب گزارش شد. این مقادیر با نتیجه‌های گزارش شده برای حذف تتراسایکلین با کربن فعال اصلاح‌شده با فسفریک اسید فعال، همخوانی دارد. آن‌ها در مطالعه خود در شرایط بهینه، بیشینه ظرفیت جذب سیپروفلوکساسین را حدود ۲۸۸ mg/g گزارش کرده‌اند [۱۲].



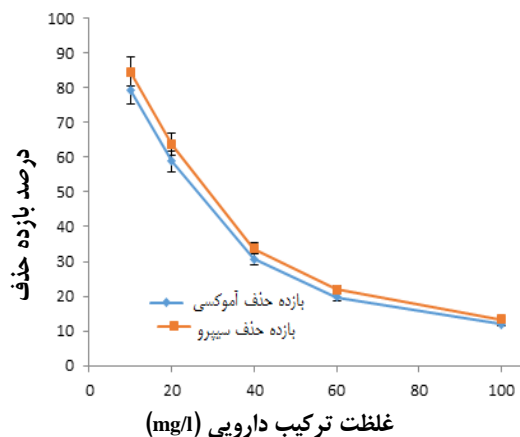
شکل ۷ اثر زمان بر مقدار جذب و تغییرهای ظرفیت جذب ترکیب‌های دارویی (غلظت ترکیب دارویی: ۲۰ mg/l، pH برای AMX برابر با ۳، pH برای CIP برابر با ۵، غلظت GO: ۵۰ mg/l)

همان‌طور که مشاهده می‌شود، حذف کامل و بیشینه ظرفیت جذب هر دو پادزیست در طی ۶۰ دقیقه به‌دست می‌آید و در حدود ۳۰ دقیقه با بیشینه مقدار جذب ۲۳۵ تا ۲۵۰ میلی‌گرم گرم در گرم برای غلظت اولیه پادزیست ۲۰ mg/l به تعادل رسیده است. کرکز-کیومکو^۱ و همکارانش نیز در یک مطالعه از نانوصفحه‌های گرافن برای جذب AMX استفاده کردند، در این مطالعه نیز بالای ۹۰٪ از جذب دارو در ۳۰ دقیقه نخست صورت گرفت و پس از آن بازده جذب افت پیدا کرد و حذف کامل آن در ۹۰ دقیقه رخ داد. این روند نیز به‌علت کاهش مکان‌های فعال جاذب پس از گذشت ۳۰ دقیقه است که منجر به افت بازده حذف می‌شود [۲۲]. برپايه نتیجه‌های به‌دست آمده در شرایط بهینه بیشینه ظرفیت جذب برای AMX حدود ۲۴۰ mg/g و برای سیپروفلوکساسین نیز حدود ۲۶۵ mg/g به‌دست آمد.

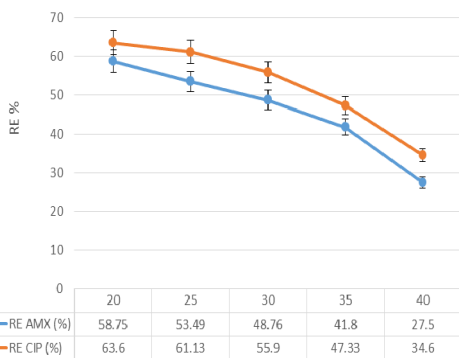
تعیین اثر غلظت آلاینده

تأثیر غلظت اولیه پادزیست با حضور ۵۰ میلی‌گرم در لیتر جاذب در طی ۶۰ دقیقه بررسی شده است. غلظت‌های متفاوت از ۱۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و درصد حذف آن‌ها

مقدار مولکول‌های پادزیستی جذب‌شده بر جاذب بر حسب (l/g) ، ΔG° تغییر انرژی آزاد گیبس در جذب (kJ/mol) است، ΔH° تغییر در آنتالپی در جذب (kJ/mol) و ΔS° تغییر در آنتروپی در جذب $(kJ/(mol K))$ ، T دمای محلول برحسب کلون است و R ثابت جهانی گاز $(8.314 J/K.mole)$ است. با استفاده از یک نمودار خطی $\ln K_c$ در مقابل $1/T$ ، آنتروپی و آنتالپی به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ نمودار وانت‌هوف محاسبه می‌شود. بازده جذب پادزیست به‌عنوان تابعی از دما از $20^\circ C$ تا $40^\circ C$ مورد آزمایش قرار گرفت. جدول ۳ عامل‌های ترمودینامیکی محاسبه‌شده را نشان می‌دهد [۲۳ و ۲۴].



شکل ۸ بررسی اثر غلظت دارویی بر مقدار جذب و تغییرهای ظرفیت جذب بر گرافن اکساید (زمان = ۶۰ دقیقه، pH برای AMX = ۳، pH برای CIP = ۵، غلظت $GO = 50 mg/L$)



شکل ۹ بررسی اثر دما در مقدار جذب پادزیست بر گرافن اکساید (زمان = ۶۰ دقیقه، غلظت ترکیب دارویی: $20 mg/l$ ، pH برای AMX = ۳، pH برای CIP = ۵، غلظت $GO = 50 mg/l$)

نتیجه‌ها نشان می‌دهد افزایش دما منجر به افت بازده حذف پادزیست‌ها شده است. این پدیده می‌تواند به دلیل کاهش درجه گران‌روی محلول آبی باشد. کاهش گران‌روی می‌تواند موجب افزایش مقدار انتشار مولکول‌های پادزیستی در سطح خارجی و مرزهای منافذ نانوذره‌های جاذب شود [۲۵]. همان‌طور که نتیجه‌ها نشان می‌دهد q_e و به تبع آن K_c با افزایش دما از ۲۹۳ به ۳۱۳ کلون کاهش یافته است که این نتیجه برای فرایند جذب مطلوب نیست. مقادیر منفی

تعیین اثر دمای واکنش

بازده جذب پادزیست به‌عنوان تابعی از دما در گستره $20^\circ C$ تا $40^\circ C$ مورد آزمایش قرار گرفت و نتیجه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش دما تأثیر قابل‌توجهی در توانایی جذب برای هر دو پادزیست دارد و بازده حذف AMX و CIP با افزایش دما (در دمای $40^\circ C$) به حدود ۳۰٪ کاهش یافت.

برای مطالعه ترمودینامیکی جاذب برای جذب AMX و CIP، عامل‌های ترمودینامیکی شامل انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) با معادله‌های ۳ تا ۴ محاسبه شد.

$$K_c = q_e / C_e \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (4)$$

$$\ln K_c = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (5)$$

که در آن‌ها، C_e غلظت تعادل (میلی‌گرم در لیتر) محلول AMX و CIP است، q_e ظرفیت جذب تعادل (میلی‌گرم در گرم) است، K_c ثابت تعادل است که برابر است با نسبت

تعامل معنی‌داری بین گونه‌های جذب‌شونده و جاذب رخ نمی‌دهد. هم‌دما لانگمویر از معادله ۶ پیروی می‌کند [۱۱] و [۲۸].

$$q_e = q_{\max} (b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e) \quad (6)$$

که در آن، C_e غلظت تعادلی جذب شونده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، q_e مقدار ماده جذب‌شده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب، q_{\max} بیشینه ظرفیت جذب یک لایه و b ثابت لانگمویر (l/mg) است. از مدل هم‌دما فروندلیچ برای توصیف مدل‌های جذب چندلایه گونه‌ها بر سطح مکان‌های ناهمگن استفاده می‌شود. مدل هم‌دما فروندلیچ از معادله ۷ پیروی می‌کند.

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (7)$$

که در آن، K_f و n به ترتیب ثابت‌های هم‌دما فروندلیچ مربوط به ظرفیت اشباع جاذب و شدت جذب هستند. ماده جذب‌شده در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم جاذب است و C_e غلظت باقی‌مانده پادزیست‌ها در محلول در تعادل (mg/l) است. برپایه گزارش‌های پیشین، مقدار $1/n$ بین ۰/۱ و ۱ فرایند جذب مطلوب را نشان می‌دهد [۲۹]. داده‌های تجربی با این دو مدل همخوانی داشتند و ثابت‌ها و ضرایب همبستگی با استفاده از وایزش^۱ خطی محاسبه می‌شوند. نتیجه‌های این بخش از مطالعه در جدول ۴ ارائه شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشینه ظرفیت آموکسی-سیلین و سیپروفلوکساسین (q_{\max}) به ترتیب برابر با ۷۱۴/۲۸ و ۳۳/۳۵۳ میلی‌گرم در گرم محاسبه شده است. این مقادیر بزرگتر از مقدارهای جذب AMX و CIP در سایر جاذب‌ها گزارش شده است که نشان می‌دهد جاذب مبتنی بر GO ارائه شده در مطالعه حاضر یک جاذب مناسب برای جذب ترکیب‌های دارویی از منابع آبی است. با توجه به مقادیر R^2 و

ΔG برای تمام دماها نشان می‌دهد که واکنش‌های جذب AMX و CIP بر جاذب خودبه‌خودی است [۲۶]. افزون‌براین، مقادیر منفی ΔH و ΔS نشان می‌دهد که ماهیت روند جذب گرمازا است. مطالعه‌های ترمودینامیک جذب پادزیست‌ها تأییدکننده نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این بررسی است [۲۷].

جدول ۳ عامل‌های ترمودینامیکی جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین

T (°C)	q_e (mg/g)	عامل‌های ترمودینامیکی			جذب- شونده
		ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)	
۲۰	۲۳۵	-۵۶/۲۵	-۳۵/۶	-۰/۱۰۴	AMX
۲۵	۲۱۳	-۲۳/۱۹			
۳۰	۱۹۵	-۲۰/۱۲			
۳۵	۱۶۷	-۱۳/۲۶			
۴۰	۱۱۰	-۴/۵۹			
۲۰	۲۵۴	-۲۴/۳۶	-۳۸/۴۸	-۰/۱۱۲۸	CIP
۲۵	۲۴۵	-۲۴/۳			
۳۰	۲۲۴	-۲۳/۵۱			
۳۵	۱۸۹	-۱۷/۷۹			
۴۰	۱۳۸	-۵/۱۵			

هم‌دماهای جذب

مطالعه هم‌دمای جذب یکی از مهم‌ترین مراحل است که می‌تواند چگونگی تعامل جاذب با سطح جاذب را توصیف کند. سازوکار جذب می‌تواند با مدل‌سازی هم‌دماها با استفاده از مدل‌های متفاوت تعادل مشخص شود. در این کار، دو هم‌دمای رایج شامل مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای توصیف داده‌های جذب تجربی به‌کارگرفته شدند. در سال‌های اخیر، این دو مدل به‌طور گسترده‌ای در مطالعه‌های مشابه گزارش شده است. هم‌دما لانگمویر فرضیه جذب یک لایه را در محل‌های همگن خاص بر سطح جاذب با تعداد محدودی از مکان‌های فعال با انرژی یکنواخت انجام می‌دهد و هیچ‌گونه

برای AMX و CIP، به ترتیب برابر با ۰/۹۸۹۴ و ۰/۹۹۳۴، محاسبه شده است.

جدول ۵ عامل‌های سینتیکی جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین بر جاذب تهیه شده

جذب- شونده	مدل شبه‌درجه اول			مدل شبه‌درجه دوم		
	q_e (mg/g)	R^2	k_1 (L/min)	k_2 (g/mg.min)	R^2	q_e (mg/g)
AMX	۲۳۵	۰/۹۳۱۵	۰/۰۱۱۷۴	۰/۰۰۰۱۷۳	۰/۹۰۹۱	۰/۸۲۸۵
CIP	۲۵۴	۰/۹۶۷۵	۰/۰۰۸۴۹	۰/۰۰۰۴۶۵	۰/۹۶۶۵	۱/۰۱۷۶

برای به‌دست‌آوردن نرخ واکنش، سینتیک جذب AMX و CIP بر جاذب با دو مدل شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان داد که حذف هر دو پادزیست با سینتیک شبه‌درجه دوم همخوانی دارد که این نتیجه ممکن است ناشی از یک مرحله محدودکننده سرعت در فرایند جذب باشد [۳۰]. در بررسی حذف سیپروفلوکساسین و نورفلاکسین با ترکیب‌های مغناطیسی گرافن اکساید کاهش یافته و نیز حذف سیپروفلوکساسین با فیبرهای زیست‌چندسازه گرافن اکساید همراه کلسیم آلژینک، سینتیک شبه‌درجه دوم به‌عنوان مدل با ضریب وایزش بالاتر گزارش شده است [۱۹ و ۲۰].

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر جاذب گرافن اکساید با روش هم‌تهیه و از آن برای حذف پادزیست AMX و CIP استفاده شد. رفتار جذب به روش یک عامل در هر زمان بررسی و با بهینه‌سازی عامل‌های متفاوت مانند pH نمونه، غلظت و دما مورد کاوش قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین هر دو در pH های اسیدی (به ترتیب برابر ۳ و ۵) بیشترین مقدار جذب را نشان می‌دهند. جذب پادزیست‌ها سریع است و بیش از نیمی از مقدار AMX و CIP در ۳۰ دقیقه اول جذب می‌شود. با افزایش غلظت اولیه پادزیست‌ها، بازده حذف AMX و CIP به طرز چشمگیری

به‌دست‌آمده در بررسی هم‌دهماهای جذب، هم‌دهما لانگمویر همخوانی بیشتری با داده‌های تجربی در مقایسه با مدل هم‌دهما فروندلیچ دارد. این نتیجه دلالت بر این دارد که فرایند جذب به‌عنوان یک پدیده تک‌لایه اتفاق می‌افتد و سازوکار جذب به نظر نمی‌رسد یک فرایند چندلایه باشد. این نتیجه‌ها با مطالعه‌های صورت گرفته در این زمینه مانند جذب سیپروفلوکساسین و نورفلاکسین با ترکیب‌های مغناطیسی گرافن اکساید کاهش یافته و جذب سیپروفلوکساسین بر فیبرهای زیست‌چندسازه گرافن اکساید همراه کلسیم آلژینک، به‌طور کامل همخوانی دارد [۱۹ و ۲۰].

جدول ۴ عامل‌های وایزش و هم‌دهما جذب آموکسی‌سیلین و سیپروفلوکساسین بر جاذب

مدل	عامل	آموکسی‌سیلین	سیپروفلوکساسین
لانگمویر	q_{max} (mg/g)	۳۱۶/۷	۳۳۸/۵
	K_L (l/mg)	۰/۱۲۲۵	۰/۰۳۹۰
	R^2	۰/۹۹۶۷	۰/۹۹۶۵
فروندلیچ	k_f (mg/g)	۳/۵۳۱	۳/۵۱۱
	1/n	۳/۷۷	۳/۶۵
	R^2	۰/۶۰	۰/۶۴

سینتیک جذب

نرخ واکنش، سینتیک جذب AMX و CIP بر جاذب گرافن اکساید با دو مدل شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم که با معادله‌های ۸ و ۹ نشان داده می‌شوند، ارزیابی شدند.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - K_1.t \quad (8)$$

$$q_t = q_e (q_e.K_2t)/(1+q_e.k_2t) \quad (9)$$

که در آن‌ها، K_1 (l/min) و K_2 (g/mg.min) به ترتیب ثابت سرعت شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم هستند. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این محاسبه‌ها در جدول ۵ ارائه شده است که برای مدل شبه‌درجه دوم، بیشترین ضریب تعیین

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

خوبى براى برنامه‌هاى كاربرى در زمينه تصفيه فاضلاب دارد و براى جداولهاى مولكولى پادزيست‌ها بسيار اميدواركننده است.

سياست‌گزارى

نويسندگان از گروه مهندسى محيط زيست دانشگاه آزاد اسلامى واحد علوم و تحقيقات براى تهيه زيرساخت‌هاى تحقيقاتى لازم و تجهيزات تشكر و قدردانى مى‌كنند.

كاهش مى‌بايد. با افزايش دما نيز مقدار جذب كاهش يافته است. همچنين، نتيجه‌ها نشان داد كه هم‌دما لانگموير همخوانى بيشترى با داده‌هاى تجربى در مقايسه با مدل هم‌دما فروندليچ دارد و حذف هر دو پادزيست با سينتيك شبه‌درجه دوم همخوانى دارد. نتيجه‌هاى به‌دست‌آمده از مطالعه نشان مى‌دهد كه جاذب تهيه‌شده پايدارى بالا و عملكردعالى براى جذب هر دو پادزيست را دارد. در پايان مى‌توان نتيجه‌گيرى كرد كه جاذب پيشنهادهى ظرفيت جذب

مراجع

1. Bressers, H.; Lulofs, K.; "Governance and Complexity in Water Management: Creating Cooperation Through Boundary Spanning Strategies", Edward Elgar, United Kingdom, 2010.
2. Koundouri, P.; Karousakis, K.; "Water Management in Arid and Semi-arid Regions: Interdisciplinary Perspectives", Edward Elgar Publishing, United Kingdom, 2006.
3. Klavarioti, M.; Mantzavinos, D.; Kassinos, D.; Environ. Int. 35, 402-417, 2009.
4. Ternes, T.A.; Bonerz, M.; Herrmann, N.; Teiser, B.; Andersen, H.R.; Chemosphere 66, 894-904, 2007.
5. Uslu, M.Ö.; Balcioglu, I.A.; Sci. Total Environ. 407, 3450-3458, 2009.
6. Githinji, L.J.M.; Musey, M.K.; Ankumah, R.O.; Water Air Soil Poll. 219, 191-201, 2011.
7. Lin, A.Y.-C.; Yu, T.-H.; Lateef, S.K.; J. Hazard. Mater. 167, 1163-1169, 2009.
8. Kümmerer, K.; "Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks", Springer, Berlin, 2013.
9. Medicine, I.; Policy, B.H.S.; Roundtable on Environmental Health Sciences, R.M.; Coussens, C.; Goldman, L.; "Implications of Nanotechnology for Environmental Health Research", National Academies Press, United States, 2005.
10. Mishra, A.K.; Ramaprabhu, S.; Desalination 282, 39-45, 2011.
11. Moussavi, G.; Hossaini, Z.; Pourakbar, M.; Chem. Eng. J. 287, 665-673, 2016.
12. Torres-Pérez, J.; Gérente, C.; Andrès, Y.; Chin. J. Chem. Eng. J. 20, 524-529, 2012.
13. de Franco, M.A.E.; de Carvalho, C.B.; Bonetto, M.M.; Soares, R.D.P.; Féris, L.A.; J. Clean. Prod. 161, 947-956, 2017.
14. Zide, D.; Fatoki, O.; Oputu, O.; Opeolu, B.; Nelana, S.; Olatunji, O.; Microporous Mesoporous Mater. 255, 226-241, 2018.
15. Genç, N.; Dogan, E.C.; Desalination Water Treat. 53, 785-793, 2015.
16. Hsu, L.-C.; Liu, Y.-T.; Syu, C.-H.; Huang, M.-H.; Tzou, Y.-M.; Teah, H.Y.; R. Soc. Open Sci. 5, 2018.
17. Fanyao, Q.; Morais, P. C.; IEEE Trans. Magn. 37, 2654-2656, 2001.
18. Putra, E.K.; Pranowo, R.; Sunarso, J.; Indraswati, N.; Ismadji, S.; Water Resour. 43, 2419-2430, 2009.
19. Tang, Y.; Guo, H.; Xiao, L.; Yu, S.; Gao, N.; Wang, Y.; Colloids Surf. A 424, 74-80, 2013.
20. Wu, S.; Zhao, X.; Li, Y.; Zhao, C.; Du, Q.; Sun, J.; Wang, Y.; Peng, X.; Xia, Y.; Wang, Z.; Xia, L.; Chem. Eng. J. 230, 389-395, 2013.
21. Khavar, A.H. C.; Moussavi, G.; Mahjoub, A.R.; Satari, M.; Abdolmaleki, P.; Chem. Eng. J. 345, 300-311, 2018.

22. Kerkez-Kuyumcu, Ö.; Bayazit, Ş.S.; Salam, M.A.; J. Ind. Eng. Chem. 36, 198-205, 2016.
23. Zhao, G.; Li, J.; Wang, X.; Chem. Eng. J. 173, 185-190, 2011.
24. Xu, J.; Wang, L.; Zhu, Y.; Langmuir. 28, 8418-8425, 2012.
25. Mohammed, A.A.; Najim, A.A.; Al-Musawi, T.J.; Alwared, A.I.; J. Environ. Health Sci. Engin. 17(2), 529-538, 2019.
26. Agarwal, S.; Tyagi, I.; Gupta, V.K.; Dehghani, M.H.; Jaafari, J.; Balarak, D.; Asif, M.; J. Mol. Liq. 224, 618-623, 2016.
27. Ahmed, M.J.; Theydan, S.K.; J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 45, 219-226, 2014.
28. Huang, H.; Xiao, X.; Yan, B.; Yang, L.; J. Hazard. Mater. 175, 247-252, 2010.
29. Kerkez, Ö.; Bayazit, Ş.S.; J. Nanoparticle. Res. 16, 2431, 2014.
30. Ho, Y.-S.; Water Resour. 40, 119-125, 2006.

بررسی ویژگی پادقارچی و پادباکتریایی کمپلکس شیف باز پالادیم (II) بر علیه سویه‌های بیماری‌زا مشترک میان انسان‌ها و آبزیان

محمد رضا مقدم منشی^{۱*}، سمیه شهریاری^۲ و سارا حسین‌زادگان^۳

۱. دکترای شیمی آلی، گروه پژوهشی پتروشیمی و پلیمر، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، ایران.

۲. کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه زابل، زابل، ایران.

۳. دانشجو دکترای شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.

دریافت: تیر ۱۴۰۰ بازنگری: آذر ۱۴۰۰ پذیرش: دی ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.1935692.1962



20.1001.1.17359937.1401.16.1.4.6

چکیده

کمپلکس‌های فلزی حاوی لیگاند شیف باز ترکیب‌هایی هستند که اثرهای زیستی مانند ویژگی پادقارچی، پادباکتریایی، پادمالاریایی، پادالتهاب، پادویروس و پادتب دارند. این ترکیب‌ها در صنایع متفاوت نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مطالعه کمپلکس شیف باز پالادیم (II) با فرمول پیشنهادی $C_{14}H_{24}N_4O_2Cl_2Pd$ به روش گزارش شده در دانشگاه زابل تهیه شد و برای بررسی اثرهای پاد میکروبی مورد استفاده قرار گرفت. بررسی فعالیت پادمیکروبی مانند فعالیت پادباکتری بر علیه سویه‌های بیماری‌زا مشترک میان آبزیان و انسان شامل لاکتوکوکوس گارویه و ادوارد سیلا تاردا و فعالیت پادقارچی بر روی اسپرزیلوس فومیگاتوس و کاندیدا آلبیکنس بر پایه استاندارد CLSI صورت گرفت و نتیجه‌ها بر مبنای قطر هاله عدم رشد، کمینه غلظت بازدارندگی رشد و کمینه غلظت کشندگی گزارش شد. بر پایه نتیجه‌های به دست آمده، کمپلکس مورد مطالعه کمینه غلظت‌های بازدارندگی رشد ۳۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۶۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر به ترتیب بر سویه‌های ادواردسیلا تاردا و لاکتوکوکوس گارویه از خود نشان داد. مقدار کمینه غلظت‌های بازدارندگی رشد بر سویه‌های قارچی اسپرزیلوس فومیگاتوس و کاندیدا آلبیکنس به ترتیب ۵۱۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۱۰۲۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر مشاهده شد. بررسی نتیجه‌ها نشان داد که کمپلکس شیف باز پالادیم (II)، ویژگی پادمیکروبی قوی و اثرگذاری بهتری نسبت به برخی از داروهای تجاری داشت.

واژه‌های کلیدی: شیف باز، کمپلکس فلزی، عامل‌های پادمیکروبی، سویه‌های بیماری‌زا مشترک میان انسان و آبزیان

مقدمه

استفاده از فلزها در علم پزشکی و در درمان سرطان به قرن شانزدهم مربوط می‌شود و می‌توان به استفاده از ترکیب‌های حاوی پلاتین، گالیم و آرسنیک در درمان سرطان یا ترکیب‌های حاوی طلا به‌عنوان پادآرتروز، آسم و غیره نام برد [۱ و ۲]. پلاتین توانایی جلوگیری از ساخت و رونویسی DNA را دارد و به‌واسطه این ویژگی، این فلز در داروهای پادسرطانی مورد استفاده قرار گرفته است. از نظر ساختاری پلاتین و پالادیم بسیار مشابه هستند.

فعال بودن ترکیب‌های حاوی پالادیم موجب شده پژوهش‌های بسیاری بر آن‌ها برای استفاده در داروهای پادسرطانی افزایش پیدا کند [۳ و ۴]. شیف باز^۱ها ترکیب‌هایی هستند که پیوند دوگانه کربن-نیتروژن دارند. این ترکیب‌ها از واکنش آلدهیدها یا کتون‌ها با آمین تهیه می‌شوند و در واقع گروه کربونیل آن‌ها با گروه ایمین^۲ یا گروه آزومتین^۳ جایگزین می‌شود [۵]. یکی از کاربردهای شیف باز استفاده به‌عنوان لیگاند در کمپلکس‌های فلزی است و تاکنون ویژگی زیستی و صنعتی بسیاری از کمپلکس‌های فلزی حاوی لیگاند شیف باز مانند ویژگی پادالتهاب، پادویروس، پادباکتریایی، پادقارچی، پادمالاریایی و در صنعت به‌عنوان پایدارکننده‌های بسیاری، رنگ و رنگدانه و کاتالیزت گزارش شده است [۶ و ۷]. لاکتوکوکوس گارویه^۴ منجر به بروز اندوکاردیت^۵ در انسان‌ها می‌شود. این باکتری باکتری گرم مثبت در شیر گاو یافت می‌شود. افزون بر گاو در حیواناتی مانند سگ، گربه و بوفالو نیز یافت می‌شود و در آبزیان مانند ماهی قزل‌آلای رنگین عامل بیماری لاکتوکوکوزیس^۶ است [۸ تا ۱۳]. عامل ایجاد سپتیمی^۷ ادوارد سیلا در ماهی‌ها باکتری گرم منفی با نام

ادواردسیلا تاردا^۸ از خانواده انتروباکتریاسیا^۹ و از عوامل بیماری‌زا مشترک میان انسان‌ها و آبزیان است [۱۴ و ۱۵]. طیف گسترده‌ای از پادزیست‌ها برای جلوگیری از گسترش پاتوژن‌های آبزیان استفاده می‌شود [۱۶]. ولی متأسفانه امروزه استفاده بیش از حد پادزیست‌ها منجر به ایجاد سویه‌های مقاوم به آن‌ها می‌شود [۱۷].

برخی از گونه‌های قارچی موجب بروز بیماری در انسان‌ها می‌شوند، همچنین، این ریزاندامگان‌ها عامل فساد مواد غذایی نیز هستند [۱۸ و ۱۹]. اسپرژیلوس فومیگاتوس^{۱۰} در محیط به وفور یافت و به‌راحتی وارد بدن انسان می‌شود و در ریه از بین می‌رود، ولی در افرادی که دارای نقص سامانه ایمنی هستند عامل ایجاد بیماری‌های حاد ریوی می‌شود [۲۰ تا ۲۲]. کاندیدا آلیکنس^{۱۱} به‌عنوان یک مخمر فرصت طلب برای انسان‌ها شناخته می‌شود، این مخمر در وضعیت طبیعی بدن ایجاد بیماری نمی‌کند و به‌صورت هم‌زیست در دستگاه تناسلی و گوارش زندگی می‌کند، ولی در شرایط از بین رفتن تعادل محیط بدن، رشد آن زیاد و موجب بیماری‌ها و عفونت‌هایی مانند عفونت دستگاه تناسلی و برفک دهان می‌شود که در برخی موارد کشنده هم است [۲۳ و ۲۴]. همان‌طور که مطرح شد، کمپلکس‌های فلزی حاوی لیگاند شیف باز ویژگی زیستی فراوانی دارند. از این‌رو، در این پژوهش اثرات پادقارچی و پادباکتریایی کمپلکس شیف باز پالادیم (II) بر علیه سویه‌های بیماری‌زا مشترک میان انسان‌ها و آبزیان برمبنای کمینه غلظت بازدارندگی رشد، کمینه غلظت کشندگی و قطراله عدم رشد مورد بررسی قرار گرفت.

1. Schiff base
4. *Loctococcus garvieae*
7. Septicemia
10. *Aspergillus fumigatus*

2. Imine
5. Endocarditis
8. *Edwardsiella tarda*
11. *Candida albicans*
3. Azomethin
6. Lactococcosis
9. Enterobacteriaceae

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

همه مواد و حلال‌های شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک خریداری و خالص‌سازی بر آن‌ها صورت نگرفت. نقطه ذوب با دستگاه نقطه ذوب KRUSS مدل KSP1N ساخت کشور آلمان، طیف FTIR نمونه‌ها با طیف‌سنج BRUKER مدل TENSOR۲۷ آلمان، طیف H NMR با طیف‌سنج H NMR مدل DRX ۵۰۰ ساخت شرکت Bruker آلمان، مطالعه فلوروسانس با به‌کارگیری طیف‌نورسنج مدل RF 5301 ساخت شرکت Shimadzu ژاپن و آماده‌سازی غلظت‌های سویه‌های باکتریایی و قارچ با طیف‌نورسنج UV-Visible مدل UV ۲۱۰۰ ساخت شرکت Rayleigh چین صورت گرفت.

تهیه کمپلکس شیف باز پالادیم (II)

برای تهیه لیگاند، روش گزارش شده توسط شیری و همکارانش به‌کار گرفته شد [۲۵]. در مرحله اول، ۱۰ میلی‌مول (۱/۰۱ گرم) دی‌استیل‌مونوکسیم در ۳۰ میلی‌لیتر متانول مطلق حل و ۵ میلی‌مول (۰/۶۰ میلی‌لیتر) ۱ و ۲ دی-آمینوسیکلوهگزان قطره‌قطره به آن افزوده و به مدت دو ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. پس از این زمان محلول زرد شفاف به‌دست آمد و برای تهیه کمپلکس شیف باز مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله دوم، ۵ میلی‌مول (۰/۸۸۵ گرم) پالادیم کلرید با ده میلی‌مول (۰/۵۸ گرم) نمک سدیم کلرید مخلوط شده در ۵۰ میلی‌لیتر متانول، به مدت نیم ساعت تحت گرما تا جایی هم‌زده شد که رنگ محلول قهوه‌ای شفاف شود. محلول زرد رنگ به‌دست‌آمده از مرحله اول، قطره‌قطره به ترکیب $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ افزوده شد. مخلوط واکنشگرها هم‌خورده و تحت گرما به مدت دو ساعت بازروانی شد. رسوب زرد رنگ به‌دست‌آمده جدا و صاف شد. سپس، با متانول و استون شسته و در پایان خشک شد. دمای ذوب کمپلکس در گستره ۲۰۳ تا ۲۰۵ C° به‌دست آمد.

بررسی اثرهای پادباکتریایی

در بررسی اثرهای پادباکتریایی بر سویه‌های لاکتوکوکوس گاریوه (IBRC-M 10900) و ادواردسیلا تاردا (IBRC-M 10718) که از مرکز ملی ذخایر ژنتیکی و زیستی ایران (IBRC) تهیه شدند، استاندارد CLSI^۱ و روش گزارش شده استفاده شد [۲۶ تا ۲۸].

اثرهای پادباکتریایی بر پایه کمینه غلظت بازدارندگی رشد، کمینه غلظت کشندگی و قطر هاله عدم رشد بررسی شد. ابتدا در ناحیه ۶۲۵ نانومتر با طیف‌نورسنج، تعلیق باکتریایی همگن نیم مک فارلند (1×10^5 CFU/ml) در محیط کشت مولر هینتون برات^۲ تهیه شد.

اندازه‌گیری کمینه غلظت بازدارندگی

برای اندازه‌گیری کمینه غلظت بازدارندگی به روش برات میکرو دایلوژن، ابتدا غلظت اولیه ۸۱۹۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر از کمپلکس شیف باز پالادیم (II) در DMSO تهیه شد. به کلیه چاهک‌های صفحه ۹۶ خانه، ۱۰۰ میکرولیتر محیط کشت مولر هینتون برات افزوده و به چاهک اول، ۱۰۰ میکرولیتر از کمپلکس با غلظت اولیه افزوده شد. پس از مخلوط کردن، ۱۰۰ میکرولیتر برداشت و به چاهک دوم افزوده شد، به همین ترتیب غلظت‌های ۴۰۹۶، ۲۰۴۸، ۱۰۲۴، ۵۱۲، ۲۵۶، ۱۲۸، ۶۴، ۳۲، ۱۶، ۸ و ۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر از کمپلکس شیف باز پالادیم (II) تهیه شد. در مرحله بعدی مقدار ۱۰ میکرولیتر تعلیق باکتریایی به همه چاهک‌ها افزوده و به‌عنوان کنترل منفی، در چاهک آخر هر ردیف ۱۰۰ میکرو لیتر محیط کشت، ۱۰۰ میکرو لیتر DMSO و ۱۰ میکرو لیتر از تعلیق باکتریایی افزوده شد. صفحه ۹۶ خانه حاوی مخلوط‌ها داخل گرم‌خانه با دمای ۳۷ C° قرار داده شد و پس از ۴۸ ساعت ارزیابی شد. چاهک‌های شفاف نشانگر عدم رشد باکتری و کدورت داشتن چاهک‌ها

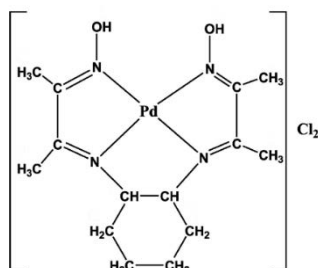
1. Clinical and Laboratory Standard Institute

2. Sabouraud Dextrose broth

ارزیابی فعالیت پادقارچی، استفاده از محیط کشت‌های تخصصی قارچ‌ها شامل سابورو دکستروز براث (محیط کشتی مایع) و سابورو دکستروز آگار (محیط کشت جامد) است. در اینجا دمای گرم‌خانه بر 27°C تنظیم شد.

نتیجه‌ها و بحث

ساختار کمپلکس شیف باز پالادیم (II) تهیه‌شده با فرمول بسته $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ که ساختار پیشنهادی آن در شکل ۱ برپایه گزارش‌های صورت گرفته با طیف سنجی‌های $^1\text{H NMR}$ ، FTIR، تجزیه عنصری و طیف الکترونی فرابنفش-مرئی آورده شده است [۲۵].



شکل ۱ ساختار پیشنهادی کمپلکس شیف باز پالادیم (II)

تجزیه عنصری کمپلکس شیف باز پالادیم (II)

نتیجه تجزیه عنصری کمپلکس شیف باز پالادیم (II) در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ تجزیه عنصری کمپلکس زرد رنگ شیف باز پالادیم (II) با وزن مولکولی ۴۵۷٫۷۱۶ و نقطه ذوب 203°C تا 205°C

عنصر	درصد	
	نظری	تجربی
C	۳۶٫۴۵	۳۶٫۴۷
H	۵٫۲۴	۵٫۱۵
N	۱۲٫۲۳	۱۲٫۱۹

1. Sabouraud Dextrose agar

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

نشانه رشد باکتری در آن غلظت است. نخستین چاهکی که شفافیت از آن شروع شد، به‌عنوان کمینه غلظت بازدارندگی گزارش شد.

اندازه‌گیری کمینه غلظت کشندگی

در بررسی کمینه غلظت کشندگی، چاهک‌های شفاف مرحله قبل به‌صورت جداگانه به سوآپ آغشته و روی محیط کشت مولهیتون آگار^۱ کشت داده و در دمای 37°C قرار داده شد. پس از ۷۲ ساعت غلظتی را که باکتری رشد نکرده به‌عنوان کمینه غلظت کشندگی گزارش شد.

اندازه‌گیری قطر هاله عدم رشد

در بررسی قطر هاله عدم رشد، پس از کشت سویه‌ها روی محیط مولهیتون آگار و گذاشتن صفحه بلانک بر آن، مقدار ۱۵ میکرولیتر از کمینه غلظت بازدارندگی رشد کمپلکس بر صفحه بلانک سترون تزریق و در دمای 37°C قرار داده شد. پس از ۴۸ ساعت، قطر هاله با کولیس اندازه‌گیری شد. در این مرحله نیز برای هر سویه مقدار ۱۵ میکرولیتر DMSO به‌عنوان کنترل منفی نیز جداگانه روی صفحه بلانک تزریق شد. همه آزمایش‌ها سه بار تکرار و نتیجه‌ها به‌صورت میانگین گزارش شد.

بررسی اثرهای پادقارچی

اثرهای پادقارچی کمپلکس شیف باز پالادیم (II) بر اسپرژیلوسفومیگاتوس (PTTC 5009) و کاندیدا الیکس (PTTC 5027) که از مرکز کلکسیون میکروارگانیسم‌های صنعتی ایران تهیه‌شده، انجام شد. اثرهای پادقارچی کمپلکس بر مبنای کمینه غلظت بازدارندگی رشد، کمینه غلظت کشندگی و قطر هاله عدم رشد و روش بررسی مشابه اثرهای پادباکتریایی با اندکی تفاوت بود [۲۶ تا ۲۸]. تعلیقه همگن قارچی نیم مک‌فارلند (1×10^5 CFU/ml) در ناحیه 530 نانومتر با دستگاه طیف‌نورسنج تهیه شد. تفاوت بعد در

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

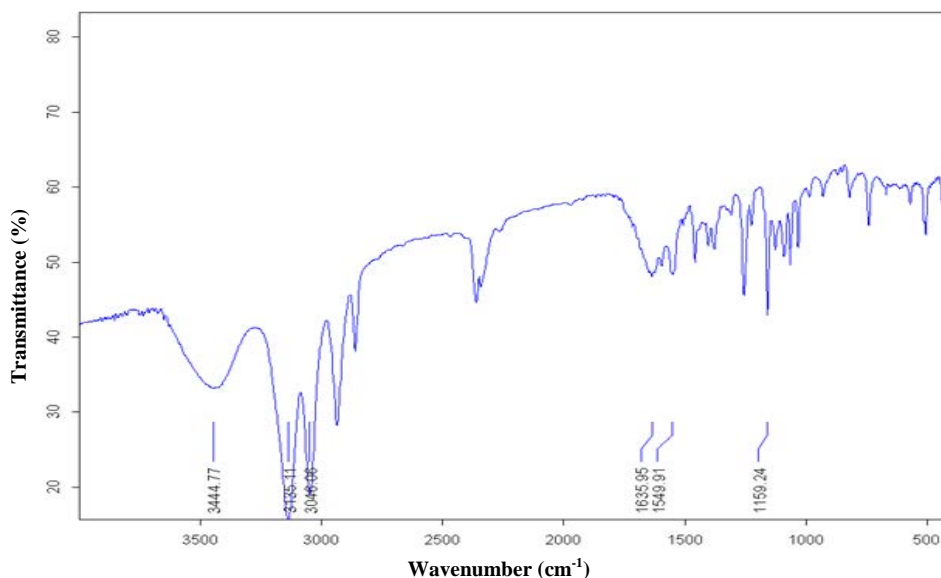
طیف FTIR کمپلکس شیف باز پالادیم (II) در شکل ۲، طیف FTIR کمپلکس شیف باز پالادیم (II) آورده شده و در جدول ۲ خلاصه تجزیه و تحلیل ارتعاش‌های مشاهده شده، قید شده است.

جدول ۲ ارتعاش‌های کششی گروه‌های عاملی مهم کمپلکس شیف باز پالادیم (II)

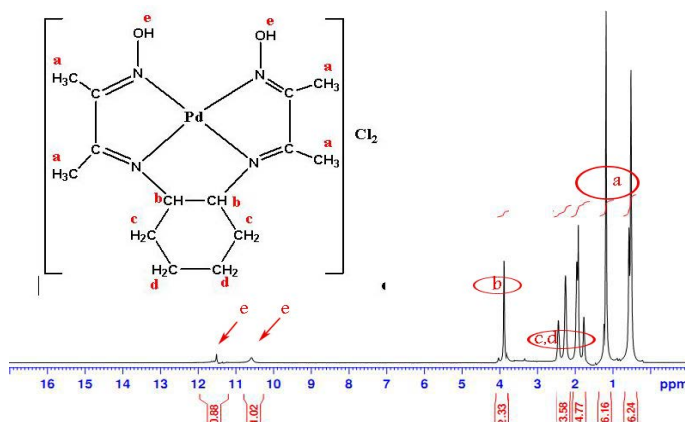
$\bar{\nu}$ (OH) (اکسیم) (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ (C=N) (شیف باز) (اکسیم) (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ (C=N) (اکسیم) (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ (N-O) (cm ⁻¹)
۳۴۴۴	۱۶۳۵	۱۵۴۹	۱۱۵۹

طیف ¹H NMR کمپلکس شیف باز پالادیم (II) دو نوار یکتایی در گستره ۰٫۵۵ تا ۱٫۳۱ ppm مربوط به ۱۲ هیدروژن اکسیم (4CH₃) و نوارهای گستره ۲٫۴۵ تا ۱٫۷۸ ppm مربوط به ۸ هیدروژن دی‌آمین (4CH₂)، نوار یکتایی در ناحیه ۳٫۸۹ ppm مربوط به ۲ هیدروژن دی‌آمین (2CH)، دو نوار پهن و کوتاه در نواحی ۱۰٫۷۰ ppm و ۱۱٫۵۵ ppm مربوط به دو هیدروژن اکسیم (NOH) است.

طیف ¹H NMR کمپلکس شیف باز پالادیم (II) در شکل ۳ آورده شده است. در این طیف، دو نوار یکتایی در گستره ۰٫۵۵ تا ۱٫۳۱ ppm مربوط به ۱۲ هیدروژن اکسیم (4CH₃) و



شکل ۲ طیف FTIR کمپلکس شیف باز پالادیم (II)

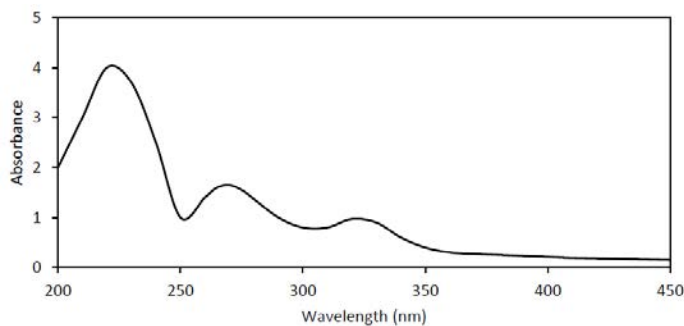


شکل ۳ طیف ^1H NMR کمپلکس شیف باز پالادیم (II) در حلال DMSO-d_6 و میدان 500 MHz

می‌توان به انتقال‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ پیوند دوگانه $\text{N}=\text{C}$ آزومتین اختصاص داد، نوار جذبی ناحیه ۳۲۷ نانومتر مربوط انتقال بار فلز به لیگاند است. این انتقال الکترونی از اوربیتال d پالادیم (II) به اوربیتال‌های π^* گروه $\text{N}=\text{C}$ لیگاند شیف باز صورت می‌گیرد [۲۵].

طیف الکترونی فرابنفش-مرئی کمپلکس شیف باز پالادیم (II)

حضور پالادیم در ساختار کمپلکس با طیف الکترونی فرابنفش-مرئی اثبات شد. در طیف الکترونی این ترکیب (شکل ۴)، سه نوار جذب قوی و پهن در نواحی ۲۲۹، ۲۷۱ و ۳۲۷ نانومتر مشاهده شد که نوارهای ۲۲۹ و ۲۷۱ نانومتر را



شکل ۴ طیف الکترونی کمپلکس شیف باز پالادیم (II) در ناحیه فرابنفش و حلال آب

شامل کمینه غلظت بازدارندگی رشد، کمینه غلظت کشندگی و قطر هاله عدم رشد در جدول ۳ آورده شده‌اند. شکل ۵ قطر هاله مشاهده شده مربوط به کمپلکس شیف باز پالادیم (II) بر ادواردسیلا تاردا و لاکتوکوکوس گارویه را نشان می‌دهد.

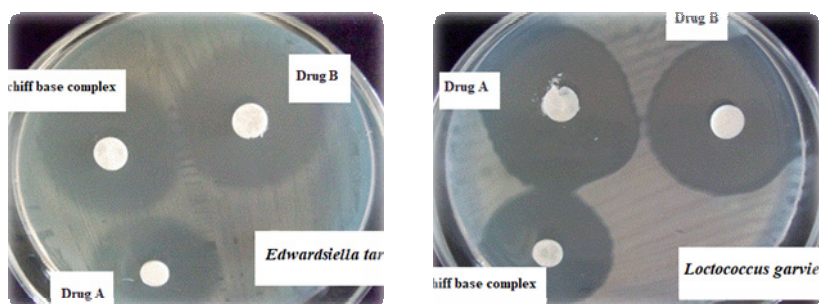
نتیجه‌های به دست آمده از اثرهای پادمیکروبی

اثرهای پادمیکروبی کمپلکس شیف باز پالادیم (II) بر سویه‌های باکتریایی لاکتوکوکوس گارویه و ادواردسیلا تاردا و ریزاندامگان‌های قارچی آسپرژیلوس فومیگاتوس و کاندیدا آلیکس،

جدول ۳ اثر پادمیکروبی کمپلکس شیف باز پالادیم (II) بر سویه‌های باکتریایی لاکتوکوکوس گارویه و ادواردسیلا تاردا و ریزاندامگان‌های قارچی اسپرژیلوس فومیگاتوس و کاندیدا آلیکنس

سویه میکروبی	عامل مورد بررسی	کمپلکس / دارو*				
		کمپلکس	A	B		
لاکتوکوکوس گارویه	قطر هاله	۱۲,۳	۱۵,۶	۱۴,۵		
		کمینه غلظت بازدارندگی رشد	۶۴,۰	۳۲,۰	۴,۰	
			کمینه غلظت کشندگی	۱۲۸,۰	۶۴,۰	۸,۰
	ادوارد سیلا تاردا	قطر هاله	۱۳,۹	۱۲,۷	۱۴,۴	
			کمینه غلظت بازدارندگی رشد	۳۲,۰	۴,۰	۸,۰
				کمینه غلظت کشندگی	۶۴,۰	۱۶,۰
اسپرژیلوس فومیگاتوس	قطر هاله	۱۳,۰	۱۳,۵	-		
		کمینه غلظت بازدارندگی رشد	۵۱۲,۰	۲۵۶,۰	-	
			کمینه غلظت کشندگی	۱۰۲۴,۰	۵۱۲,۰	-
	کاندیدا آلیکنس	قطر هاله	۸,۷	۹,۱	-	
			کمینه غلظت بازدارندگی رشد	۱۰۲۴,۰	۵۱۲,۰	-
				کمینه غلظت کشندگی	۱۰۲۴,۰	۱۰۲۴,۰

* قطر هاله برحسب میلی‌متر، کمینه غلظت بازدارندگی و کمینه غلظت کشندگی برحسب میکروگرم بر میلی‌لیتر، در بررسی فعالیت پادباکتریایی جنتامیسین: A و پنسیلین: B و در بررسی فعالیت پادقارچی کتوکونازول: A و تولنافتات: B است.



ب

الف

شکل ۵ قطر هاله مشاهده‌شده مربوط به کمپلکس شیف باز پالادیم (II) بر ادواردسیلا تاردا (الف) و لاکتوکوکوس گارویه (ب)

نتیجه‌گیری

در این مطالعه اثرهای پادمیکروبی کمپلکس شیف باز پالادیم (II) بر روی سوبه‌های باکتریایی بیماری‌زا مشترک میان انسان و آبزیان مانند لاکتوکوکوس گارویه و اسپرژیلوس فومیگاتوس و همچنین، ریزاندامگان‌های قارچی اسپرژیلوس فومیگاتوس و کاندیدا آلبیکنس بر مبنای کمینه غلظت بازدارندگی رشد، کمینه غلظت کشندگی و قطر هاله عدم رشد مورد بررسی قرار گرفت. بررسی نتیجه‌ها نشان داد که فعالیت پادقارچی تولنافتات که به‌عنوان داروی تجاری پادقارچ شناخته می‌شود بر اسپرژیلوس فومیگاتوس و کاندیدا آلبیکنس اثرگذار نبوده ولی کمپلکس تهیه‌شده به‌ترتیب کمینه غلظت بازدارندگی ۵۱۲ و ۱۰۲۴ از خود نشان داد و در بررسی اثرهای پادباکتریایی نیز کمپلکس تهیه‌شده اثرهای بسیار نزدیک به جنتمایسین بر علیه لاکتوکوکوس گارویه داشته و همچنین، قطر هاله عدم رشد بالاتری نسبت به جنتمایسین بر علیه ادوارد سیلا تاردا از خود نشان داد. به‌طور کلی می‌توان گفت کمپلکس شیف باز پالادیم (II) تهیه‌شده، فعالیت پادمیکروبی قوی و اثرگذاری بهتری نسبت به برخی از داروهای تجاری دارد. بنابراین، حائز اهمیت است.

بررسی نتیجه‌های پاد میکروبی کمپلکس شیف باز پالادیم (II) بر روی سوبه‌های باکتریایی بیماری‌زا مشترک میان انسان و آبزیان نشان می‌دهد که کمینه غلظت بازدارندگی بر لاکتوکوکوس گارویه ۶۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر و بر ادوارد سیلا تاردا ۳۲ است. اثرهای پادقارچی کمپلکس شیف باز پالادیم (II) نیز بر مبنای کمپلکس بر اسپرژیلوس فومیگاتوس ۵۱۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر و بر کاندیدا آلبیکنس ۱۰۲۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر است. اثرهای پادمیکروبی با داروهای تجاری جنتمایسین و پنسیلین به‌عنوان داروی پادباکتریایی رایج و کتوکونازول و تولنافتات به‌عنوان داروی پادقارچ تجاری مورد ارزیابی قرار گرفت. به‌طور کلی تاکنون گزارش‌هایی از ترکیب‌های شیف باز به‌عنوان عوامل پادمیکروبی صورت گرفته است [۶ و ۷]، ولی با توجه به گزارش‌های فراوانی که در زمینه فعالیت پادباکتریایی کمپلکس‌های حاوی پالادیم صورت گرفته است [۲۹ تا ۳۱]، در اینجا نیز اثرگذاری بالای کمپلکس تهیه‌شده را می‌توان به‌حضور پالادیم (II) در ساختار آن نسبت داد.

مراجع

- [1] Sun, Y.; Liu, L.; Ben-Shahar, Y.; Jacobs, J.S.; Eberl, D.F.; Welsh, M.J.; Proceedings of the National Academy of Sciences 106, 13606-13611, 2009.
- [2] Knoll, J.D.; Turro, C.; Coordination Chemistry Reviews 282, 110-126, 2015.
- [3] Bruijninx, P.C.A.; Sadler, P.J.; Current Opinion in Chemical Biology 12, 197-206, 2008.
- [4] Sullivan, E.J.; Kurtoglu, M.; Breneman, R.; Liu, H.; Lampidis, T.J.; Cancer Chemotherapy and Pharmacology 73, 417-427, 2014.
- [5] Zoubi, A.W.; Journal of Coordination Chemistry 66, 2264-2289, 2013.
- [6] Anand, P.; Patil, V.M.; Sharma, V.K.; Khosa, R.L.; Masand, N.; Int. J. Drug Des. Discov 3, 851-868, 2012.
- [7] Gupta, K.; Sutar, A.K.; Coordination Chemistry Reviews 252, 1420-1450, 2008.
- [8] Shahrani, M.; Raissy, M.; Tajbakhsh, E.; Biological Journal of Microorganism 11, 71-78, 2014.
- [9] Malek, A.; Hoz, A.D.L.; Gomez-Villegas, S.I.; Nowbakht, C.; Arias, C.A., BMC Infectious Diseases 19, 301, 2019.
- [10] Rodrigues, R.A.; Silva, A.L.N.; Siqueira, M.S.; Pilarski, F.; Leal, C.R.B.; Kuibida, K.V.; Campos, C.M.; Fernandes, C.E.; Aquaculture International 28, 1907-1923, 2020.

- [11] Soltani, M.; Baldisserotto, B.; Shekarabi, S.P.H.; Shafiei, S.; Bashiri, M., *Vet. Sci.* 8, 181, 2021.
- [12] Mohammadian, T.; Nasirpour, M.; Tabandeh, M.R.; Heidary, A.A.; Ghanei-Motlagh, R.; Hosseini, S.S., *Fish & Shellfish Immunology* 86, 269-279, 2019.
- [13] Karami, E.; Alishahi, M.; Molayemraftar, T.; Ghorbanpour, M.; Tabandeh, M.R.; Mohammadian, T.; *Fisheries and Aquatic Sciences* 22, 2217, 2019
- [14] Sherif, A.H.; Gouda, M.Y.; Al-Sokary, E.T.; Elseify, M.M., *Aquaculture Research* 52, 1001-1012, 2021
- [15] Buján, N.; Mohammed, H.; Balboa, S.; Romalde J.L.; Toranzo, A.E.; Arias, C.R.; Magariños, B., *Systematic and Applied Microbiology* 41, 30-37, 2018.
- [16] Ghasemi, B.; Beyzaei, H.; Hashemi, S.H.; Ghaffari-moghaddam, M.; Mirzaei, M.; *Indian J. Fish.* 64, 129-134, 2017.
- [17] Santos, L.; Ramos, F.; *Trends Food Sci. Tech.* 52, 16-30, 2016.
- [18] Salehi, M.; Karoi, M.H.; Omran, A.N.; Mobini, M.; Hedari M.A.; *J Birjand Univ Med Sci.* 21, 444-450, 2015.
- [19] Thanaboripat, D.; *Current Applied Science and Technology journal.* 11, 1-35, 2011.
- [20] Garcia-Rubio, R.; Oliveira, H.C.; Rivera, J.; Trevijano-Contador, N., *Front. Microbiol.* 10, 2993, 2020.
- [21] Filho, A.P.C.; Brancini, G.T.P.; Castro, P.A.; Valero, C.; Filho, J.A.F.; Silva, L.P.; Rocha, M.C.; Pontes, J.G.M.; Fill, T.; Silva, R.N.; Almeida, F.; Steenwyk, J.L.; Rokas, A.; Reis, T.F.; Ries, L.N.A.; Goldman, G.H., *Molecular Biology and Physiology* 11, e02458, 2020.
- [22] Toor, A.; Culibrk, L.; Singhera, G.K.; Moon, K.M.; Prudova, A.; Foster, L.J.; Moore, M.M.; Dorscheid, D.R.; Tebbutt, S.J.; *PLOS ONE* 13(12), e0209652, 2018.
- [23] Gavanji, S.; Larki, B.; *Chin J Integr Med.* 23, 201-207, 2015.
- [24] Gow, N.A.R.; *Microbiology* 163, 1145-1147, 2017.
- [25] Shiri, F.; Shahraki, S.; Shahriyari, S.; *Journal of Molecular Liquids* 262, 218-229, 2018.
- [26] Beyzaei, H.; Aryan, R.; Moghaddam-manesh, M.; Ghasemi, B.; Karimi, P.; Delarami, H.S.; Sanchooli, M.; *Journal of Molecular Structure* 1144, 273-279, 2017.
- [27] Moghaddam-manesh, M.; Sheikhhosseini, E.; Ghazanfari, D.; Akhgar, M.; *Bioorganic Chemistry* 98, 103751, 2020.
- [28] Moghaddam-manesh, M.; Ghazanfari, D.; Sheikhhosseini, E.; Akhgar, M.; *Journal of Applied Chemistry* 15, 301-312, 2020.
- [29] Hussaini, S.Y.; Haque, R.A.; Razali, M.R., *Journal of Organometallic Chemistry* 882, 96-111, 2019.
- [30] Mahmood, K.; Hashmi, W.; Ismail, H.; Mirza, B.; Twamley, B.; Akhter, Z.; Rozas, I.; Baker, R.J., *Polyhedron* 157, 326-334, 2019.
- [31] Rubino, S.; Busà, R.; Attanzio, A.; Alduina, R.; Stefano, V.D.; Girasolo, M.A.; Orecchio, S.; Tesoriere, L., *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 25, 2378-2386, 2017.

ارزیابی فنی و اقتصادی تولید ماده پفزا آزودی کربن آمید

زهره طاهرخانی^{۱*}، امید شجاع^۱، الهه بهلول‌بندی^۲، هادی مؤمنی^۳ و محمود اکبری^۳

۱. استادیار گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی، جهاد دانشگاهی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران.
۲. استادیار گروه پژوهشی شیمی کاربردی، جهاد دانشگاهی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران.
۳. کارشناس ارشد مهندس فرایند مرکز خدمات تخصصی نفت، گاز و پتروشیمی، جهاد دانشگاهی، دانشگاه تهران، تهران.

دریافت: دی ۹۹ بازنگری: دی ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹



10.30495/JACR.2022.691398



20.1001.1.17359937.1401.16.1.5.7

چکیده

آزودی کربن آمید محبوب‌ترین عامل پفزا شیمیایی برای ساخت اسفنج‌های بسیاری است. با توجه به عدم تولید داخلی، آمار بالای واردات و مصرف زیاد این ماده در کشور، احداث واحد تولید آن ضروری به نظر می‌رسد. با این وجود، اتخاذ تصمیم مطمئن نسبت به سرمایه‌گذاری، نیازمند ارزیابی جامع اقتصادی طرح است. در این پژوهش، ارزیابی اقتصادی تولید ماده آزودی کربن آمید انجام و شاخص‌های اقتصادی بررسی شدند. سرمایه ثابت، سرمایه در گردش و سرمایه کل طرح با ظرفیت ۱۰۰۰ تن در سال به ترتیب برابر با ۲۳۰۳۵۰، ۱۱۷۰۴۰ و ۳۴۷۳۹۰ میلیون ریال، برآورد شدند. ارزیابی شاخص‌های اقتصادی طرح مشتمل بر نرخ بازده داخلی (IRR) برابر با ۳۸٪، ارزش خالص فعلی (NPV) برابر با ۱۲۶۷۰۱ میلیون ریال، نرخ برگشت سالیانه ۳۱٪ و دوره بازگشت سرمایه برابر با ۳/۲ سال بیانگر توجیه اقتصادی طرح بود. آنالیز حساسیت IRR نشان داد که به ترتیب درآمد فروش، هزینه سالیانه و هزینه ثابت، بیشترین درجه حساسیت را بر توجیه اقتصادی طرح دارند. همچنین، مهم‌ترین عامل مؤثر بر NPV و نوسان‌های نرخ تنزیل شناسایی شد، به طوری که در دامنه نرخ تنزیل ۲۱ تا ۳۸٪ احداث کارخانه تولید ماده آزودی کربن آمید توجیه اقتصادی دارد.

واژه‌های کلیدی: تهیه آزودی کربن آمید، مطالعه‌های فنی و اقتصادی، طرح سرمایه‌گذاری

مقدمه

به‌عنوان قلب فرایند تولید یک اسفنج بسیاری، شناخته می‌شود. عامل‌های پفزا برپایه سازوکار آزادسازی گاز در دو خانواده بزرگ شیمیایی و فیزیکی جای می‌گیرند. در عامل‌های فیزیکی، عامل تولید گاز، یک تغییر حالت فیزیکی مانند تبخیر آب است، در حالی که در عامل‌های پفزای شیمیایی، واکنش شیمیایی تولید گاز را به عهده دارد. مزیت

امروزه، اسفنج‌های^۱ بسیاری به‌طور گسترده در صنایع متفاوت مانند زیرسازی، مبلمان و مواد عایق استفاده می‌شوند. این مواد از یک فاز جامد و یک فاز گاز مخلوط‌شده با یکدیگر ساخته شده‌اند. فرایند انبساط با یک عامل پفزا

1. Foam

آمده از این ماده، گاز نیتروژن ۶۵٪، کربن مونوکسید ۲۴٪، کربن دی‌اکسید ۵٪ و آمونیاک ۵٪ است [۸ و ۹]. از این رو، این ماده به دلیل ویژگی خوب، پایداری مناسب، دمای تجزیه بالا و ایجاد مقدار به نسبت بالای گاز در واحد حجم، مورد توجه صنایع بوده و در برآوردن اهداف استفاده از عامل پفزا موفق تر عمل کرده است [۱۰].

این ماده بر پایه دستورالعمل اتحادیه اروپا، دیگر در آن قاره تولید نمی‌شود، بلکه در حال حاضر به طور عمده از آسیا وارد می‌شود. حجم این واردات در حدود ۲۰۰۰۰ تن در سال تخمین زده شده است [۱۰]. چندین فرایند متفاوت برای تولید آزودی کربن امید وجود دارد که همگی بر مبنای اکسایش و کاهش هیدرازودی کربن امید در حضور یک اکسنده است [۱۱]. روش‌های متفاوتی برای تولید هیدرازودی کربن امید در مقاله‌ها ارائه شده است. برخی از این روش‌ها به شرح زیر هستند:

۱. واکنش هیدرازین یا نمک‌های آن با اوره در حضور اسیدهای غیراکسیدکننده [۱۲].
۲. واکنش هیدرازین یا نمک‌های آن با اوره در حضور یک قلیا و جدا کردن آمونیاک تولید شده از مخلوط واکنش [۱۳].
۳. واکنش یک کتازین با اوره در حضور یک اسید غیراکسیدکننده [۱۳].
۴. واکنش یک کتازین با اوره در حضور یک قلیا و جدا کردن آمونیاک تولید شده و کتون و کتازین آب‌کافت نشده از واکنش [۱۴] و
۵. واکنش اوره با سمی کربازید [۱۵].

این ماده در حال حاضر در داخل کشور تولید نمی‌شود و نیاز داخلی آن با واردات تأمین می‌شود. نگاهی به مقدار واردات این ماده به ایران، نشانگر مصرف بالای آن در کشور است که عامل محرکی برای تدوین دانش فنی ساخت این فرآورده است. از سوی دیگر، در سال‌های اخیر با توسعه

بزرگ عامل‌های پفزای شیمیایی، آسانی ترکیب این مواد با بسپارها و عدم نیاز به تجهیزهای ویژه و پیچیده برای نگهداری است که منجر به کاهش هزینه تولید اسفنج‌های بسپاری می‌شود [۱ و ۲]. امروزه، عامل‌های پفزای شیمیایی متفاوتی در صنایع بسپاری استفاده می‌شوند. پودر فوکو یا آزودی کربن امید با فرمول مولکولی $\text{NH}_2\text{CONNCONH}_2$ محبوب‌ترین عامل پفزای شیمیایی برای ساخت اسفنج بسپاری است. این ماده به عنوان قدیمی‌ترین و پرمصرف‌ترین عامل پفزا، پودر بلوری به رنگ زرد روشن و با اندازه ذره‌های متوسط است که در صنایع لاستیک و پلاستیک و ورق‌های اتیلن‌وینیل استات استفاده می‌شود و قابلیت کاربرد در طیف گسترده‌ای از بسپارها مانند پلی‌پروپیلن، پلی‌استایرن، اکریلوبوتادین استایرن، پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌وینیل کلرید را دارد.

این ماده برای نخستین بار در سال ۱۹۸۲ ساخته شد و در دهه ۱۹۳۰ به عنوان یک عامل پف‌دهنده در تولید پلی‌وینیل کلرید به دنیا معرفی شد. سپس، استفاده از آن در طول دهه ۱۹۷۰ با افزایش تولید فرآورده‌های بسپاری، به طور چشمگیری افزایش یافت [۳ و ۵]. در عامل‌های پفزای شیمیایی، دمای تجزیه و مقدار گاز به دست آمده از آن، مهم‌ترین مشخصه هستند. عامل‌های پفزا پیش از آزاد کردن گاز به طور یکنواخت در بسپار پراکنده می‌شوند. اگر دمای تجزیه عامل پفزا نزدیک به دمای فرایند بسپار باشد، آزاد شدن زودرس گاز منجر به انبساط پیش از موعد بسپار خواهد شد. از سوی دیگر، دمای بالای تجزیه، آزاد شدن گاز را محدود می‌کند [۶ و ۷]. آزودی-کربن امید به طور معمول در گستره دمایی ۲۰۰ تا 250°C تجزیه می‌شود و از خود گاز متصاعد می‌کند. مقدار گاز تولید شده، تابعی از زمان و دما است و با افزایش دما، حجم و سرعت تولید گاز افزایش می‌یابد.

این ماده بیشترین بازده تولید گاز را در بین تمام عامل‌های پفزا دارد (۲۳۰ ml.g در دمای 120°C). گازهای به دست

بخش تجربی

مواد

اوره و هیدروژن پراکسید (۳۰٪) از شرکت مرک خریداری شدند. سولفوریک اسید از شرکت دکتر مجلی تهیه شد و هیدرازین نیز فرآورده شرکت سیگما-آلدریج با خلوص آزمایشگاهی بود.

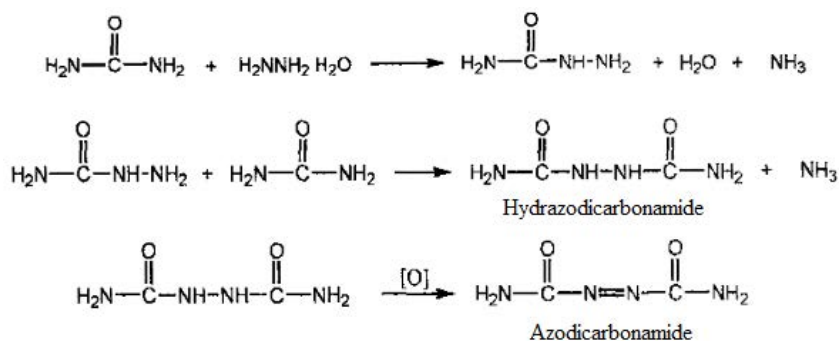
تهیه آزودی کربن آمید

برای تولید آزودی کربن آمید، در ابتدا هیدرازودی کربن آمید از واکنش اوره با هیدرازین تهیه و در ادامه با فرایند اکسایش و کاهش کاتالیستی به آزودی کربن آمید تبدیل می‌شود [۱۷]. در این روش، مخلوطی از ۲ گرم هیدرازین، ۲/۷ گرم اوره و ۳ گرم آب در شرایط بازروانی قرار می‌گیرد. سپس، ۲/۳ گرم از هیدرازودی کربن آمید تولیدی در مقداری آب حل می‌شود تا تعلیق تشکیل شود، سپس به تعلیق به دست آمده، مقداری سولفوریک اسید افزوده می‌شود تا pH آن به کمتر از ۲ برسد. در ادامه مخلوط واکنش به حمام آب با دمای 60°C منتقل و به آن ۰/۶ مول کاتالیست افزوده می‌شود. همچنین ۰/۹ مول آب اکسیژنه در مدت ۳۰ دقیقه، طی چند مرحله به مخلوط واکنش افزوده و در انتها پس از گذشت ۳۰ دقیقه از افزودن اکسنده، رسوب‌های زرد رنگ آزودی کربن آمید تشکیل می‌شود [۱۶ و ۱۷]. واکنش‌های مربوط به تولید آزودی کربن آمید در شکل ۱ ارائه شده‌اند. مشخصه‌های فرآورده تولیدشده و تأثیر عامل‌های متفاوت در تشکیل آزودی کربن آمید توسط بهلول‌بندی و همکارانش بررسی شده است [۱۶ و ۱۷]. همچنین، برپایه پژوهش‌های انجام شده توسط بهلول‌بندی و همکارانش [۱۶ و ۱۷]، دانش فنی تولید ماده آزودی کربن آمید در کشور به دست آمده و مبنای مطالعه‌های اقتصادی این پژوهش برای برآورد سرمایه مورد نیاز و شاخص‌های اقتصادی قرار گرفته است.

چشمگیر صنایع پلاستیک و بسیار به‌ویژه صنایع تولید اسفنج در کشور، لزوم دستیابی به دانش فنی و تولید صنعتی این ماده برای رفع عدم وابستگی به واردات و تأمین نیاز واحدهای مصرف‌کننده داخلی بیش از پیش مشخص شده است.

بهلول‌بندی و همکارانش [۱۶ و ۱۷] آزودی کربن آمید را با فرایند کاتالیستی تولید و به دانش فنی ساخت آن دست پیدا کرده‌اند. با این وجود، اتخاذ تصمیم درست نسبت به احداث یک واحد صنعتی، نیازمند بررسی جامع و کامل فنی و اقتصادی برای سرمایه‌گذاری در آن طرح است، به‌گونه‌ای که شناسایی و مطالعه معیارهای اقتصادی و سودآوری طرح، با اهمیت‌ترین بخش یک سرمایه‌گذاری هستند [۱۸ و ۱۹].

با توجه به موارد فوق، در این پژوهش به بررسی فنی-اقتصادی احداث کارخانه تولید ماده آزودی کربن آمید در سه بخش مطالعه‌های فنی (فناوری ساخت)، وضعیت عرضه و تقاضا و بررسی شاخص‌های اقتصادی پرداخته شد. به این منظور پس از بررسی فناوری و مراحل متفاوت ساخت آزودی کربن آمید، وضعیت عرضه و تقاضای این فرآورده بررسی و سپس با محاسبه سرمایه ثابت، هزینه سالیانه، سرمایه در گردش و سرمایه کل مورد نیاز، شاخص‌های اقتصادی طرح تولید ماده آزودی کربن آمید با ظرفیت ۱۰۰۰ تن در سال پیش‌بینی شد. در ادامه، با تحلیل حساسیت، عامل‌های مهم و تأثیرگذار بر نرخ بازده داخلی و ارزش فعلی خالص طرح مشخص شد. در واقع هدف از این پژوهش، تحلیل توجیه اقتصادی تولید ماده آزودی کربن آمید و ارائه شرایط مناسب برای دستیابی به حالت‌های توجیه‌پذیر طرح است.



شکل ۱ واکنش تهیه ماده پفزا آزودی کربن آمید

بخش نظری

اتخاذ تصمیم مناسب برای سرمایه‌گذاری در طرح‌های صنعتی بر مبنای بررسی امکان‌سنجی فنی، اقتصادی و تجاری استوار است. این مطالعه‌ها همه عوامل مؤثر در تولید فراورده را شناسایی کرده است و تأثیر آن‌ها را بر شاخص‌های اقتصادی طرح معرفی می‌کند. در واقع امکان‌سنجی برای دانش فنی موجود، هزینه سرمایه‌گذاری، درآمد فروش و بازده سرمایه‌گذاری را با دقت بالایی تخمین می‌زند و به سرمایه‌گذار در انتخاب محل سرمایه‌گذاری کمک می‌کند. مطالعه اقتصادی هر طرح شامل تحلیل و بررسی ملزوم‌های مورد نیاز طرح و پیامدها و نتیجه‌های مالی مورد انتظار است. از این رو، برای فراهم آوردن داده‌های (اطلاعات) اولیه برای بررسی اقتصادی طرح تولید ماده آزودی کربن آمید، از داده‌های و اعلام‌های انجام‌شده از شرکت‌های متفاوت (تولیدکننده مواد شیمیایی، سازندگان تجهیزات و...) و شرکت شهرک‌های صنعتی استفاده شد. بدین ترتیب هزینه‌های سرمایه‌گذاری ثابت طرح برپایه موارد زیر برآورد شدند:

- زمین (شامل زمین سالن‌های تولید و انبار، زمین ساختمان اداری و خدماتی، زمین محوطه و زمین توسعه طرح)،

- ساختمان‌سازی (شامل سوله خط تولید، انبارها، ساختمان اداری، خدماتی و عمومی، ساختمان تاسیسات، محوطه‌سازی، خیابان‌کشی، پارکینگ و فضای سبز و دیوارکشی)،
 - ماشین‌آلات و تجهیزهای خط تولید (شامل واکنشگاه، مخزن، خشک‌کن و...)
 - تاسیسات (شامل سرمایش و گرمایش، اطفاء حریق و تاسیسات آب و فاضلاب)،
 - لوازم اداری و خدماتی (شامل رایانه، تجهیزهای اداری، میز و صندلی و فتوکپی)،
 - حق انشعاب (شامل تلفن، آب، برق و گاز) و
 - هزینه‌های پیش از بهره‌برداری (شامل مطالعه‌های اولیه و اخذ مجوزهای لازم، آموزش پرسنل و راه‌اندازی آزمایشی).
- جزئیات مربوط به هزینه متغیر (با توجه به ظرفیت تولید) مواد اولیه مستقیم، نیروی انسانی، آب، برق، سوخت و ارتباطات، هزینه تعمیر و نگهداری (ماشین‌آلات، تجهیزات و ساختمان‌ها)، هزینه استهلاک (ماشین‌آلات، تجهیزات و ساختمان‌ها)، هزینه فروش، تسهیلات دریافتی و بیمه کارخانه نیز برآورد شد.
- پس از جمع‌آوری داده‌های مورد نیاز، ارزیابی اقتصادی طرح با روش هزینه-فایده صورت گرفته و معیارهای ارزیابی طرح

تخمین زده می‌شود. کلیه جداول مالی مشتمل بر سرمایه ثابت، هزینه سالیانه، سرمایه در گردش و سرمایه کل تهیه شده و سپس به منظور محاسبه شاخص‌های اقتصادی طرح (قیمت تمام‌شده فرآورده، سود سالیانه، دوره بازگشت سرمایه، نقطه سربه‌سری، ارزش افزوده خالص داخلی و ...) برنامه تولید تعیین شدند.

انتخاب برنامه تولید مناسب برپایه ظرفیت طرح، نیاز بازار، مقدار واردات و نیازهای داخلی مشخص می‌شود. زیرا ظرفیت‌های کم تولید ممکن است منجر به غیراقتصادی شدن طرح شود و ظرفیت تولید زیاد نیز نیاز به سرمایه اولیه بالا دارد. بنابراین، انتخاب ظرفیت بهینه از اهمیت بالایی برخوردار است. ظرفیت این طرح بر پایه آمار واردات و نیاز کشور برابر با ۱۰۰۰ تن در سال برای دوره بهره برداری ۱۰ ساله و بر مبنای تولید در ۳ شیفت کاری ۸ ساعته برپایه جدول ۱ در نظر گرفته شد. برپایه پیش‌بینی‌های انجام شده انتظار می‌رود، دوره اجرای کامل طرح یک سال به درازا کشیده و طی سال اول طرح به ۵۰٪ ظرفیت نهایی تولید برسد.

جدول ۱ برنامه سالیانه تولید

شرح	ظرفیت سالیانه (تن)	قیمت فروش هر تن (میلیون ریال)	کل ارزش فروش (میلیون ریال)
آزودی کربن آمید	۱۰۰۰	۸۳۰	۸۳۰.۰۰۰

برای ارزیابی اقتصادی طرح‌های سرمایه‌گذاری، معیارهای متفاوتی در نظر گرفته می‌شود، ارزش فعلی خالص (NPV^1)، نرخ بازده داخلی (IRR^2) و دوره بازگشت سرمایه از مهم‌ترین معیارها هستند که در این پژوهش نیز مورد استفاده قرار گرفتند.

- روش ارزش فعلی خالص (NPV)

ارزش فعلی خالص یا NPV یکی از معیارهای مهم ارزیابی طرح‌های سرمایه‌گذاری اقتصادی است. این معیار در واقع، معادل مجموع ارزش فعلی کلیه جریان‌های نقدی مرتبط با طرح است و برپایه معادله ۱ محاسبه می‌شود [۲۰ و ۲۱].

$$NPV = \sum_{n=1}^T \frac{CF_n}{(1+i)^n} - I_0 \quad (1)$$

در معادله ۱، n طول عمر طرح، i نرخ تنزیل، CF_n جریان‌های نقدی و I_0 هزینه سرمایه‌گذاری در سال صفر است. اگر ارزش فعلی خالص دارای مقدار مثبت باشد، طرح اقتصادی و در حالت منفی، طرح غیر اقتصادی است.

- نرخ بازده داخلی (IRR)

نرخ بازده داخلی یکی دیگر از معیارهای مهم ارزیابی طرح‌های سرمایه‌گذاری است. این معیار در واقع، نرخ تنزیلی است که به ازای آن ارزش فعلی خالص طرح برابر با صفر می‌شود. در واقع زمانی که ارزش فعلی خالص مثبت است، نرخ بازده داخلی طرح از نرخ بازدهی قابل قبول برای سرمایه‌گذاری بیشتر است [۲۰ و ۲۱].

- دوره بازگشت سرمایه

شاخص دوره برگشت سرمایه نیز از معیارهای مهم در بررسی اقتصادی طرح سرمایه‌گذاری است. این معیار بیانگر مدتی است که هزینه سرمایه‌گذاری از طریق جریان‌های نقدی ورودی برگشت داده می‌شود. در این معیار به جریان‌های نقدی ورودی پس از دوره برگشت سرمایه، توجه نمی‌شود [۲۰ و ۲۱].

1. Net present value

2. Internal rate of return

نتیجه‌ها و بحث

مطالعه‌های بازار (وضعیت عرضه و تقاضا)

جدول ۲ سرمایه‌گذاری ثابت طرح

ردیف	عنوان هزینه	هزینه	
		میلیون ریال	یورو
۱	زمین	۴۰۰۰	-
۲	ساختمان‌سازی	۱۱۰۰۰	-
۳	تأسیسات	۲۰۰۰	-
۴	لوازم و تجهیزهای اداری و خدماتی	۵۰۰	-
۵	ماشین‌آلات تولیدی	۱۹۰۰۰۰	-
۶	حق انشعاب	۱۰۰۰	-
۷	پیش‌بینی نشده (۱۰ درصد)	۲۰۸۵۰	-
۸	هزینه‌های پیش از بهره‌برداری	۱۰۰۰	-
مجموع (میلیون ریال)		۲۳۰۳۵۰	

با توجه به نیاز روز افزون و کاربردهای مؤثر ماده آزودی کربن آمید، نیاز کشور به این فراورده در حال افزایش است. با توجه به عدم تولید صنعتی این فراورده در کشور و همچنین، به‌منظور رفع نیازهای کنونی و آینده داخلی و در مراحل بعد صادرات فراورده به سایر کشورها، برای ورود ارز به داخل کشور، نیاز به سرمایه‌گذاری در این بخش است.

با توجه به آمار وزارت صنایع و معادن، فعالیت هیچ واحد تولیدی در خصوص تولید ماده آزودی کربن آمید در کشور گزارش نشده است. همچنین، برپایه آمار اعلام شده از اتاق بازرگانی، صنایع، معادن و کشاورزی تهران مشاهده می‌شود که مقدار واردات آزودی کربن آمید در سال ۱۳۹۷ برابر با ۱۱۰۰ تن و ارزش ۳۰۸۶۸۳۷ دلار بوده است [۲۲]. با توجه به آمار واردات مرتبط به این ماده و با در نظر گرفتن نرخ رشد مصرف ده درصدی این فراورده، پیش‌بینی می‌شود مقدار نیاز به این فراورده در ۵ سال آتی، به بیش از ۱۴۰۰ تن برسد که نشان‌دهنده اهمیت بیش از حد و نیاز روز افزون به این فراورده در داخل کشور است.

برآورد سرمایه ثابت طرح

سرمایه ثابت به آن گروه از دارایی‌ها اطلاق می‌شود که طبیعتی ماندگار دارند و در جریان عملیات واحد تولیدی از آن‌ها استفاده می‌شود. این دارایی‌ها شامل زمین، ساختمان، لوازم اداری، ماشین‌آلات تولید، تأسیسات جانبی و... است. جدول ۲ سرمایه‌گذاری ثابت طرح را برای واحد تولیدی آزودی کربن آمید نشان می‌دهد (جدول ۲).

هزینه زمین مشتمل بر زمین سالن‌های تولید و انبار، زمین ساختمان‌های اداری، خدماتی و عمومی، تأسیسات، زمین برابر با ۴۰۰۰ میلیون ریال و نیز هزینه ساختمان‌سازی شامل سوله خط تولید، انبارها، ساختمان‌های اداری، خدماتی و عمومی، تأسیسات، محوطه‌سازی، خیابان‌کشی، پارکینگ و فضای سبز دیوارکشی برابر با ۱۱۰۰۰ میلیون ریال تخمین زده شد.

در این طرح، تأمین کلیه ماشین‌آلات و تجهیزهای مورد نیاز تولید، تأسیسات و ... برپایه توانمندی شرکت‌های داخلی انجام می‌شود. هزینه ماشین‌آلات خط تولید شامل واکنشگاه‌ها، مخازن، خشک‌کن و... به همراه نصب و راه اندازی آن‌ها برابر با ۱۹۰۰۰۰ میلیون ریال برآورد شد. همچنین، هزینه تأسیسات و تجهیزهای مورد نیاز تکمیلی شامل تأسیسات برق، تأسیسات سرمایش و گرمایش، تأسیسات اطفاء حریق و تأسیسات آب و فاضلاب برابر با ۲۰۰۰ میلیون ریال است. حق انشعاب خطوط آب، برق، گاز و تلفن نیز ۱۰۰۰ میلیون ریال در نظر گرفته شد. هزینه‌های پیش بهره‌برداری شامل مطالعه‌های اولیه و اخذ

مجوزهای لازم، آموزش پرسنل و راهاندازی آزمایشی برابر با ۱۰۰۰ میلیون ریال برآورد شد.

برآورد هزینه‌های سالیانه

افزون بر سرمایه‌گذاری موردنیاز برای احداث و راهاندازی واحد، تولید فراورده به‌صورت سالیانه نیز هزینه‌های متفاوتی را در بر خواهد داشت. این هزینه‌ها شامل تهیه مواد اولیه، نیروی انسانی، انرژی مصرفی، هزینه استهلاک تجهیزات، ماشین‌آلات و ساختمان‌ها، هزینه تعمیر و نگهداری، هزینه‌های فروش فراورده‌ها، هزینه تسهیلات دریافتی، بیمه و... است. در جدول ۳ هزینه‌های سالیانه هریک از این موارد برآورد شده است. لازم به ذکر است، در این طرح، تولید سالیانه بر پایه تعداد ۳ شیفت کاری ۸ ساعته برای ۲۷۰ روز کاری محاسبه شده است. در رابطه با نیروی انسانی، مبنای حقوق سالیانه بر پایه مجموع ۱۴ ماه حقوق در سال و ۲۳ درصد حق بیمه محاسبه شده و برابر با ۴۰۰۰ میلیون ریال تخمین زده شد. نرخ استهلاک مشتمل بر ساختمان‌ها، محوطه و... (۷ درصد)، ماشین‌آلات خط تولید (۱۰ درصد)، تاسیسات (۱۰ درصد) و لوازم و تجهیزهای اداری و خدماتی (۱۶ درصد) برابر با ۲۰۰۵۰ میلیون ریال محاسبه شد. همچنین، هزینه تعمیر و نگهداری شامل ساختمان‌ها، محوطه و... (۵ درصد)، ماشین‌آلات خط تولید (۱۰ درصد)، تاسیسات (۱۰ درصد) و لوازم و تجهیزهای اداری و خدماتی (۱۳ درصد) است که مقدار آن ۱۹۸۱۵ تخمین زده شد. هزینه دریافت تسهیلات و بازپرداخت آن به صورت سود سالیانه به بانک‌ها یا موسسه‌های مربوط برای این طرح برابر با ۴۶۱۵۰ میلیون ریال برآورد شد. جمع‌بندی جدول ۳ نشان می‌دهد که هزینه‌های سالیانه تولید ۱۰۰۰ تن ماده آزو دی کربن آمید برابر با ۷۲۲۲۰۶ میلیون ریال است. هزینه سالیانه به دو بخش هزینه‌های ثابت و متغیر تقسیم می‌شود که در جدول ۴ ارائه شده است. هزینه‌های متغیر با مقدار تولید فراورده متناسب هستند و با افزایش مقدار تولید،

افزایش و با کاهش آن کاهش می‌یابد. در حالی که هزینه‌های ثابت، مستقل از مقدار تولید واحد احداثی است و با کاهش یا افزایش مقدار تولید و فروش تغییر نمی‌کند و باید بدون توجه به فعالیت یا عملکرد شرکت پرداخت شود. تخمین هزینه‌های ثابت و متغیر طرح، امکان برآورد شاخص‌های اقتصادی را در بخش‌های بعدی فراهم می‌کند.

جدول ۳ هزینه‌های سالیانه

ردیف	شرح	هزینه سالیانه (میلیون ریال)
۱	مواد اولیه	۵۷۸۸۲۸
۲	نیروی انسانی	۴۰۰۰
۳	آب، برق، تلفن و سوخت	۱۰۰۰
۴	استهلاک ماشین‌آلات، تجهیزات و ساختمان‌ها	۲۰۰۵۰
۵	تعمیر و نگهداری ماشین‌آلات، تجهیزات و ساختمان	۱۹۸۱۵
۶	هزینه تسهیلات دریافتی	۴۶۱۵۰
۷	هزینه‌های فروش (۲ درصد کل فروش)	۱۶۶۰۰
۸	هزینه بیمه کارخانه (۰/۲ درصد)	۱۳۷۳
۹	هزینه‌های متفرقه و پیش‌بینی‌نشده تولید (۵ درصد)	۳۴۳۹۰
	مجموع (میلیون ریال)	۷۲۲۲۰۶

برآورد سرمایه در گردش مورد نیاز طرح

سرمایه در گردش به نقدینگی‌ای گفته می‌شود که برای تهیه مواد و ملزومات مورد نیاز در جریان تولید، هزینه می‌شود و به طور کلی شامل سرمایه‌ای است که باید همه هزینه‌های جاری واحد تولیدی را پوشش دهد و لازم است در هر زمان در دسترس باشد. مقدار سرمایه در گردش بستگی به توان بازرگانی و مدیریتی واحد تولیدی دارد. برای مثال، اگر امکان دسترسی سریع به مواد اولیه در هر زمان وجود داشته باشد، نیاز کمتری به سرمایه برای تهیه آن است و برعکس، در صورت طولانی‌بودن فرایند دسترسی به آن‌ها، سرمایه در گردش برای خرید افزایش می‌یابد، زیرا لازم است مواد مورد نیاز برای زمان بیشتری سفارش داده شود. به‌طور

باشد دوازده ماه در نظر گرفته شد تا ریسک توقف خط تولید به علت فقدان مواد اولیه کاهش یابد. جدول ۵ سرمایه در گردش طرح تولید ماده آزودی کربن آمید را نشان می‌دهد.

معمول کمیته سرمایه در گردش موردنیاز، معادل ۲۰ الی ۲۵ درصد کل هزینه‌های جاری سالیانه واحد تولیدی (معادل هزینه‌های ۲ الی ۳ ماه) است. این مسأله برای مواد اولیه خارجی که ممکن است فرایند سفارش و خرید آن طولانی

جدول ۴ هزینه ثابت و متغیر تولید

ردیف	شرح	هزینه		هزینه ثابت		هزینه متغیر	
		درصد	(میلیون ریال)	درصد	(میلیون ریال)	درصد	(میلیون ریال)
۱	مواد اولیه و بسته‌بندی	۰	۵۷۸۸۲۸	۰	۵۷۸۸۲۸	۱۰۰	۵۷۸۸۲۸
۲	حقوق و دستمزد کارکنان	۷۰	۴۰۰۰	۲۸۰۰	۱۲۰۰	۳۰	۱۲۰۰
۳	آب، برق، تلفن و سوخت	۲۰	۱۰۰۰	۲۰۰	۸۰۰	۸۰	۸۰۰
۴	استهلاک	۲۰	۲۰۰۵۰	۴۰۱۰	۱۶۰۴۰	۸۰	۱۶۰۴۰
۵	تعمیرات و نگهداری	۱۰۰	۱۹۸۱۵	۱۹۸۱۵	-	۰	-
۶	هزینه تسهیلات دریافتی	۱۰۰	۴۶۱۵۰	۴۶۱۵۰	-	۰	-
۷	هزینه فروش	۰	۱۶۶۰۰	۰	۱۶۶۰۰	۱۰۰	۱۶۶۰۰
۸	بیمه کارخانه	۱۰۰	۱۳۷۳	۱۳۷۳	-	۰	-
۹	پیش‌بینی نشده	۳۵	۳۴۳۹۰	۱۲۰۳۶	۲۲۳۵۴	۶۵	۲۲۳۵۴
	مجموع (میلیون ریال)	-	۷۲۲۲۰۶	۸۶۳۸۴	۶۳۵۸۲۲	-	۶۳۵۸۲۲

برای برآورد سرمایه در گردش، هزینه حقوق و مزایا، انرژی، تعمیرات و نگهداری و همچنین، استهلاک معادل با ۳ ماه منظور شده است. همچنین، هزینه‌های فروش، بیمه و پیش‌بینی نشده نیز برابر با ۳ ماه در نظر گرفته شدند. با توجه به فرضیه‌های فوق، سرمایه در گردش مورد نیاز برای انجام مطلوب جریان تولید آزودی کربن آمید برابر با ۱۱۷۰۴۰ میلیون ریال محاسبه شده است.

کل سرمایه مورد نیاز طرح

کل سرمایه مورد نیاز برای احداث یک واحد تولیدی شامل دو جزء سرمایه ثابت و سرمایه در گردش است. در طرح تولید ماده آزودی کربن آمید، سرمایه ثابت و سرمایه در گردش به

جدول ۵ سرمایه در گردش

ردیف	شرح	مدت مورد نیاز	ارزش کل (میلیون ریال)
۱	مواد اولیه داخلی	۲ ماه	۹۶۴۷۱
۲	مواد اولیه خارجی	۱۲ ماه	-
۳	حقوق و مزایای کارکنان	۲ ماه	۶۶۷
۴	آب و برق، تلفن و سوخت	۲ ماه	۱۶۷
۵	تعمیر و نگهداری	۲ ماه	۳۳۰۲
۶	استهلاک	۲ ماه	۳۳۴۲
۷	هزینه‌های فروش، بیمه، پیش‌بینی نشده	۳ ماه	۱۳۰۹۱
	مجموع (میلیون ریال)		۱۱۷۰۴۰

۶	سود سالیانه	۱۰۷۷۹۳ میلیون ریال
۷	درصد تولید در نقطه سر به سر	۱۱۸
۸	مقدار فروش در نقطه سر به سر	۹۸۴۶۱۲ میلیون ریال
۹	سود سالیانه به هزینه	۳۱ درصد
۱۰	سود سالیانه فروش کل	۱۳ درصد
۱۱	ارزش افزوده	۲۳۰۳۵۷ میلیون ریال

همان طور که جدول ۷ نشان می‌دهد، قیمت تمام شده واحد کالا برابر با ۷۲۲۲۰۶ ریال و نرخ بازده داخلی (IRR) و ارزش فعلی خالص (NPV) این طرح به ترتیب برابر با ۳۸٪ و ۱۲۶۷۰۱ میلیون ریال گزارش شده است. نرخ بازده داخلی (IRR) و شاخص ارزش فعلی خالص (NPV) از مهم‌ترین معیارهای بررسی اقتصادی یک طرح است. نرخ بازده داخلی ۳۸٪ در رابطه با این طرح در دامنه قابل قبول عرف بین المللی قرار دارد و از نرخ تنزیل ۲۱٪ بزرگ‌تر بوده و نسبت به سرمایه‌گذاری در بانک‌ها و سایر موسسه‌های جذاب‌تر است. همچنین، مقدار مثبت شاخص NPV طرح تولید آزو دی کربن آمید در نرخ تنزیل ۲۱٪ بیانگر توجیه پذیر بودن طرح از نظر این شاخص است.

شاخص دوره برگشت سرمایه نیز یکی از معیارهای مهم در بررسی اقتصادی طرح‌های سرمایه‌گذاری است. در واقع این شاخص بیانگر مدت زمانی است که هزینه سرمایه‌گذاری از محل جریان‌های نقدی ورودی برگشت داده می‌شود. دوره بازگشت سرمایه طرح تولید ماده آزو دی کربن آمید برابر با ۳/۲ سال و درصد برگشت سالیانه سرمایه برابر با ۳۱٪ است که حاکی از توان بالای طرح در بازیافت هزینه‌های سرمایه‌گذاری است.

سود سالیانه برابر با ۱۰۷۷۹۳ میلیون ریال پیش‌بینی شده است. سود به‌دست آمده از طرح سرمایه‌گذاری یکی از شاخص‌های مهم دیگری است که افزایش یا کاهش آن تأثیر بسیاری بر توجیه‌پذیری یک طرح دارد، به‌گونه‌ای که اگر درآمد به‌دست آمده از طرح قابلیت پوشش دهی هزینه‌های آن را نداشته

ترتیب برابر با ۲۳۰۳۵۰ و ۱۱۷۰۴۰ میلیون ریال محاسبه شدند و همچنین، حجم کل سرمایه‌گذاری، بالغ بر ۳۴۷۳۹۰ میلیون ریال پیش‌بینی می‌شود. مجموع هزینه‌های سرمایه‌گذاری اجرای طرح برپایه پیش‌بینی‌های انجام‌شده در جدول ۶ نشان داده شده است. لازم به ذکر است برای تأمین سرمایه موردنیاز طرح، معادل ۷۰ درصد سرمایه‌گذاری ثابت از راه تسهیلات بلند مدت و معادل ۵۰ درصد سرمایه در گردش از راه دریافت تسهیلات کوتاه مدت با بهره ۲۱٪ تأمین خواهد شد. در نتیجه، از کل هزینه سرمایه‌گذاری، مبلغ ۲۱۹۷۶۵ میلیون ریال از راه تسهیلات بانکی تأمین و مبلغ ۱۲۷۶۲۵ میلیون ریال نیز از راه سرمایه سهامداران جذب خواهد شد.

جدول ۶ سرمایه‌گذاری کل

ردیف	شرح	ارزش ریالی (میلیون ریال)
۱	سرمایه ثابت	۲۳۰۳۵۰
۲	سرمایه در گردش	۱۱۷۰۴۰
	مجموع (میلیون ریال)	۳۴۷۳۹۰

تخمین شاخص‌های اقتصادی طرح

جدول ۷ شاخص‌های اقتصادی مهم، مانند قیمت تمام‌شده، سود سالیانه، نرخ برگشت سرمایه، مدت زمان بازگشت سرمایه، نرخ بازده داخلی، ارزش فعلی خالص، درصد تولید در نقطه سر به سر، مقدار فروش در نقطه سر به سر، ارزش افزوده و... را برای طرح تولید ماده آزو دی کربن آمید نشان می‌دهد.

جدول ۷ شاخص‌های اقتصادی طرح

ردیف	شرح	ارزش کل
۱	قیمت تمام‌شده واحد کالا	۷۲۲۲۰۶ ریال
۲	نرخ بازده داخلی (IRR)	۳۸٪
۳	ارزش فعلی خالص (NPV)	۱۲۶۷۰۱
۴	درصد برگشت سالیانه سرمایه	۳۱
۵	مدت زمان بازگشت سرمایه	۳/۲ سال

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

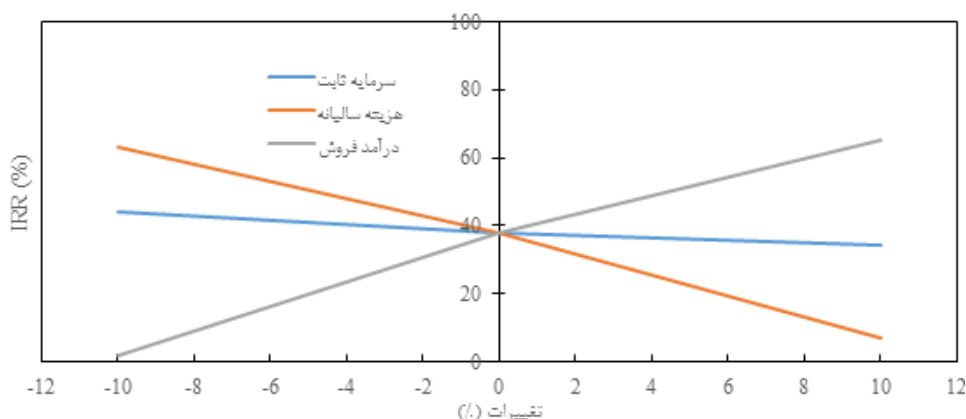
سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

کمک می‌کند. در واقع می‌توان گفت، تحلیل حساسیت، تکرار محاسبه‌های یک فرایند با تغییر متغیرهای ورودی و بررسی تأثیر آن بر نتیجه‌ها است که تعیین‌کننده حساسیت طرح و توجیه‌پذیری آن در شرایط متفاوت است. شکل ۲ نتیجه‌های به‌دست آمده از تحلیل حساسیت نرخ بازده داخلی (IRR) را نسبت به تغییر در هزینه سرمایه ثابت، هزینه سالیانه و درآمد فروش نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در صورت نوسان ۱۰٪ سرمایه ثابت به صورت افزایشی یا کاهش، نرخ بازده داخلی طرح، در دامنه ۳۴ تا ۴۴٪ تغییر می‌کند که در مقدار پایین آن (۳۴٪) نیز، طرح همچنان توجیه اقتصادی دارد. با کاهش هزینه سالیانه به مقدار ۱۰٪، IRR به ۶۳٪ می‌رسد، در حالی که با افزایش آن به مقدار ۱۰٪، IRR به ۷٪ تغییر خواهد کرد.

باشد، سرمایه‌گذاری در آن، توجیه‌پذیر نخواهد بود. همچنین، متوسط سالیانه ۲۳۰۳۵۷ میلیون ریال ارزش افزوده خالص، قابلیت طرح در به‌کارگیری صحیح مواد اولیه موجود در کشور و تولید کالایی با ارزش افزوده بالا را نشان می‌دهد. به‌طور کلی نتیجه‌های به‌دست آمده از این مطالعه حاکی از آن است که طرح تولید سالیانه ۱۰۰۰ تن ماده آزودی‌کربن امید به لحاظ مناسب‌بودن شاخص‌های اقتصاد مهندسی از توجیه مطلوبی برخوردار است.

تحلیل حساسیت شاخص اقتصادی IRR

تحلیل حساسیت یکی از بخش‌های مهم مطالعه‌های اقتصادی در طرح‌های سرمایه‌گذاری است. به‌گونه‌ای که تأثیر عامل‌های بحرانی را بر شاخص‌های اقتصادی بررسی و به سرمایه‌گذاران در شناخت بهتر و تصمیم‌گیری درست



شکل ۲ تحلیل حساسیت نرخ بازده داخلی

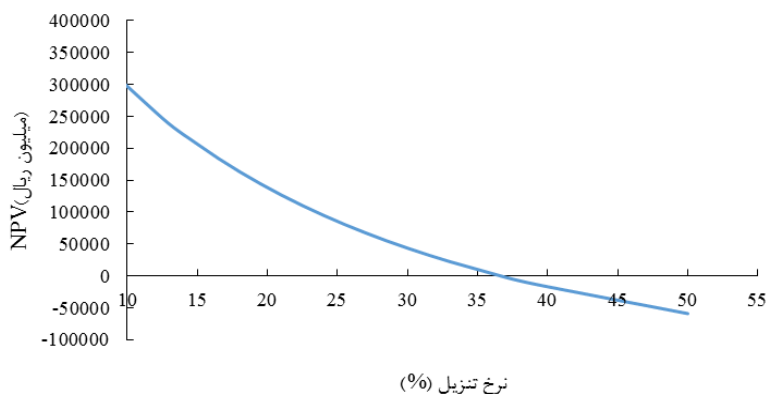
دارد، به‌طوری‌که حساسیت نسبت به درآمد فروش درجه بیشتری دارد، سپس، هزینه‌های سالیانه با فاصله کمی در رتبه دوم و سرمایه ثابت در رتبه سوم قرار دارد.

نرخ تنزیل یکی از مهم‌ترین عامل‌های مؤثر بر طرح‌های سرمایه‌گذاری است که متناسب با نرخ بازار تغییر می‌کند و می‌تواند بر شاخص‌های اقتصادی به ویژه ارزش فعلی خالص

بررسی نمودار شکل ۲ نشان می‌دهد که حد بالای تغییرهای هزینه سالیانه برای اقتصادی‌شدن طرح برابر با ۵٪ است. در مورد تغییرهای مربوط به درآمد فروش نیز مشاهده می‌شود که با تغییر درآمد از ۱۰٪ -۱۰٪ به ۱۰٪ +۱۰٪، مقدار IRR از ۲٪ به ۶۵٪ تغییر خواهد داشت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نرخ بازده داخلی نسبت به سه متغیر بررسی‌شده حساسیت

که بیانگر توجیه اقتصادی طرح است. در نتیجه با توجه به نرخ تنزیل در نظر گرفته شده در این طرح (۲۱٪) و همچنین، مقدار IRR برابر با ۳۸٪، ارزش فعلی خالص در این بازه مثبت بوده و طرح توجیه اقتصادی دارد.

(NPV) تأثیر جدی بگذارد. تحلیل حساسیت ارزش فعلی خالص طرح نسبت به تغییرهای نرخ تنزیل در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ارزش فعلی خالص طرح به ازای نرخ‌های تنزیل کمتر از ۳۸٪ مثبت است



شکل ۳ تحلیل حساسیت ارزش فعلی خالص

طرح نشان داد که نرخ بازده داخلی در طرح حاضر بالاترین حساسیت را نسبت به درآمد فروش داشته و هزینه‌های سالیانه و ثابت در رتبه‌های بعدی قرار دارند. مقدار ارزش فعلی خالص تا نرخ تنزیل ۳۸٪ مقدار مثبتی است و طرح در دامنه نرخ تنزیل ۲۱ تا ۳۸٪ د توجیه مطلوب اقتصادی دارد. در نتیجه، با توجه به توجیه اقتصادی طرح و مصرف بالای ماده آزودی کربن آمید به‌عنوان مهم‌ترین عامل پفزا در کشور، احداث واحد تولیدی آن بر مبنای دانش فنی متخصصین داخلی ضروری است و عدم سرمایه‌گذاری در این زمینه باموجب وابستگی بیشتر به کشورهای خارجی و عدم پیشرفت برخی صنایع کشور می‌شود.

نتیجه‌گیری

بررسی فنی و اقتصادی طرح تولید ماده آزودی کربن آمید با ظرفیت تولید سالیانه ۱۰۰۰ تن انجام شد. بررسی شاخص‌های اقتصادی طرح نشان داد که احداث یک واحد تولید ماده آزودی کربن آمید با ظرفیت ۱۰۰۰ تن در سال و حجم سرمایه‌گذاری ۳۴۷۳۹۰ میلیون ریال، نرخ برگشت سالیانه ۳۱٪ و دوره بازگشت سرمایه ۳/۲ سال، توجیه اقتصادی دارد و ایجاد واحد تولیدی افزون بر کاهش مقدار واردات این ماده، مانع از خروج ارز از کشور نیز می‌شود. همچنین، نرخ بازده داخلی ۳۸٪ و ارزش فعلی خالص طرح ۱۲۶۷۰۱ میلیون ریال حاکی از توجیه اقتصادی بالای طرح در بازگرداندن سرمایه ثابت است. همچنین، تحلیل حساسیت

مراجع

- [1] Cullen, J.; Scott, F.J.; J. Chem. Educ. 95, 419-422, 2018.

- [2] Yousaf, Z.; Smith, M.; Potluri, P.; Parnell, W.; Compos. Part B: Eng. 186, 107764, 2020.
- [3] Stehr, J.; Int. Polym. Sci. Tech. 43, 1-10, 2016.
- [4] Charoeythornkhajhornchai, P.; Samthong, C.; Boonkerd, K.; Somwangthanaroj, A.; J. Cell. Plast. 53, 287-303, 2017.
- [5] Zauzia, N.S.A; Ariffa, Z.A.; Khimia, S.R.; Mater. Today: Proceeding. 17, 1001-1007, 2019.
- [6] Zavih, T.K.; Khanli, H.H.; Sarabi, F.; Iran. J. Polym. Sci. Technol. 20, 3-9, 2007.
- [7] Lopez-Gonzalez, E.; Salmazo, L.O.; Lopez-Gil, A.; Rodriguez-Perez, M.A.; Polym. Eng. Sci. 59, 791-798, 2019.
- [8] Lee, S.T.; "Polymeric Foams: Innovations in Processes, Technologies, and Products", CRC Press, Boca Raton, 2017.
- [9] Che, W.; Sun, L.; Zhang, Q.; Zhang, D.; Ye, D.; Tan, W.; Wang, L.; Dai, C.; J Food Sci. 82, 2516-2525, 2017.
- [10] Arts, J.; Kimber, J.; Regul. Toxicol. Pharmacol. 89, 268-278, 2017.
- [11] Nyssen, R.; "Process for the preparation of azodicarbonamide", EP1900725A2, 2005.
- [12] Ahmadi Aval, P.; Bohloulbandi, E.; Khavari, A.; Mohamadi, H.; Int. J. New Chemistry 9(1), 14-20, 2020.
- [13] Ohno, S.; Kazuta, T.; Iwata, T.; US Patent 4176135, 1979.
- [14] Brown, R.W.; Hunter, B.A.; Barrows, F.H.; US Patent 3969466, 1976.
- [15] Lee, C.H.; Han, S.J.; US Patent 20050107566A1, 2002.
- [16] Bohloulbandi, E.; Ahmadi Aval, P.; Amiri, Z.; Int. J. New Chem. 8(2), 164-172, 2021
- [17] Bohloulbandi, E.; Ahmadi Aval, P.; Int. J. New Chem. 8(3), 356-364, 2021.
- [18] Criscuoli, A.; Basile, A.; Drioli, E.; Loiacono, O.; J. Membr. Sci. 181, 21-27, 2001.
- [19] Lee, U.; Kim, J.; Chao, S.; Han, C.; Chem. Eng. Process. 119, 62-72, 2017.
- [20] Torrik, E.; Nejati, E.; Soleimani, M.; Asia-Pac. J. Chem. Eng. 9, 759-767, 2014.
- [21] Abolhasani, A.; Bahraminia, E.; "Evaluation of economic plans (field of economics)", First Edition, Payame Noor University, Tehran, 1393.
- [22] Tehran Chamber of Commerce, Industries, Mines and Agriculture, Export Statistics and Charts, 1397, <http://www.tccim.ir/>.

بررسی رفتار گرمایی و خوردگی رزین اپوکسی پخت شده با پلی زانتون آمید و نانوذره های آهن عامل دار شده

قاسم راه پیمان

استادیار گروه شیمی، واحد لامرد، دانشگاه آزاد اسلامی، لامرد، ایران.

دریافت: اسفند ۹۹ بازنگری: فروردین ۱۴۰۰ پذیرش: فروردین ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.691484

20.1001.1.17359937.1401.16.1.6.8

چکیده

باتوجه به ویژگی های بسیار مناسب پلی زانتون ها، در این پژوهش، پخت، تخریب گرمایی و فعالیت ضد خوردگی رزین اپوکسی با پلی (زانتون-آمید) (PXAO) به عنوان عامل پخت و همچنین، ترکیب آن ها با نانوذره های آهن عامل دار شده با ملامین ($m\text{-Fe}_3\text{O}_4$) بررسی شد. سینتیک پخت این سامانه ها با روش گرماسنجی روشی تفاضلی (DSC) به طریقه دینامیک بررسی شد. عامل های سینتیکی مانند انرژی فعال سازی (E_a) و ثابت سرعت (K) با استفاده از روش های کیسینجر و ازوا-فلین-وال محاسبه شد. رفتار کاهش جرم (شامل دماهای کاهش جرم و E_a) و پایداری گرمایی با روش تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) مشخص شد. نتیجه ها، انرژی فعال سازی و باقی مانده تخریب بالاتر را (از ۳۵ تا ۴۳٪) در 750°C در اتمسفر نیتروژن برای سامانه های با نانوذره ها در مقایسه با سامانه های بدون نانوذره عامل دار نشان داد. نتیجه های آزمایش های بسیارش پتانسیودینامیک برای ارزیابی عملکرد خوردگی فولاد زنگ نزن پوشش داده شده با رزین اپوکسی، نشان داد که پلی زانتون آمید مقاومت خوردگی رزین اپوکسی را افزایش می دهد. همچنین، افزایش نانوذره های آهن عامل دار شده به مخلوط پخت، به دلیل افزایش مسیر نفوذ آب و اکسیژن فعالیت پادخوردگی رزین اپوکسی را به میزان قابل توجهی بهبود می بخشد.

واژه های کلیدی: رزین اپوکسی، نانوذره های عامل دار، فعالیت پادخوردگی، سینتیک پخت، تخریب گرمایی

مقدمه

آن ها ایجاد یا تقویت کرده اند [۱ تا ۴]. رزین های اپوکسی پخت شده (به عنوان یکی از مهم ترین بسپارهای با کارایی بالا) به خاطر ویژگی بی همتایی که دارند به طور گسترده به عنوان پوشش و همچنین، در کاربردهای ساختمانی استفاده می شوند. رزین های اپوکسی مانند بیشتر بسپارها پایداری

در سال های اخیر پژوهشگران توجه بسیاری به بسپارهای با کارایی بالا (HPPs^1) داشته اند و با تغییر و یا اصلاح ساختار آن ها یک سری ویژگی های مناسب را در

پادخوردگی داشته باشند. پوشش‌های ساخته‌شده از نانوذره‌ها به‌طورمعمول ویژگی بهتری را نسبت به پوشش‌هایی با ضخامت یا ساختار میکرومتری از خود نشان می‌دهند. مقاومت به خوردگی برای پوشش‌های نانوجندسازه‌ای را می‌توان به افزایش مسیر نفوذ آب و اکسیژن برای عبور از پوشش و رسیدن به سطح فلزها نسبت داد [۱۳ و ۱۴]. پلی‌زانتون‌ها، بسپارهای با کارایی بالایی هستند که دست‌کم یک حلقه زانتون در هر واحد تکرارشونده خود داشته باشند. پلی‌زانتون‌ها در برابر حمله بیشتر حلال‌ها، مواد شیمیایی و پرتو فرابنفش مقاوم هستند و ویژگی فیزیکی و الکتریکی خوبی در دمای بالا از خود نشان می‌دهند [۱۵ تا ۱۷]. همچنین، مشتق‌های زانتون به‌عنوان عامل پخت ویژگی پادخوردگی مناسبی ایجاد می‌کنند [۱۴]. به همین دلیل، در این مطالعه برای دستیابی به پوششی با قابلیت فعالیت پادخوردگی مناسب که پایداری گرمایی بالایی نیز داشته باشد، رزین اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید (PXA¹) در حضور و عدم حضور نانوذره‌های آهن عامل‌دارشده با ملامین بررسی شد. برای این منظور، ابتدا پلی‌زانتون آمید با بسپارش تراکمی ۲،۷-دی‌آمینوزانتون با اکتانوتیک اسید تهیه و تأثیر عامل پخت پلی‌زانتون آمید و نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دارشده با ملامین بر پایداری گرمایی و فعالیت پادخوردگی رزین پخت‌شده مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

رزین اپوکسی استفاده‌شده در این پژوهش دی‌گلیسیدیل اتر بیس‌فنل A با اکی‌والان وزنی ۱۹۶ تا ۲۰۸ ساخت شرکت پتروشیمی خوزستان بود. سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک خریداری با خلوص آزمایشگاهی و بدون خالص‌سازی اضافی استفاده شدند.

گرمایی کافی برای بسیاری از کاربردهای جدید به‌ویژه در مواردی که پایداری گرمایی بالایی لازم است را ندارند، بنابراین، از پایدارکننده‌های گرمایی برای بالا بردن کارایی و عمر مفید این رزین‌ها استفاده می‌شود.

تخریب بسپارها در هنگام ساخت و یا در زمان سرویس‌دهی قطعه‌های ساخته‌شده بارزترین پدیده ایست که منجر به تغییر ویژگی (شامل مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی) بسپارهای متفاوت و در نتیجه موجب عدم کارایی بسپار می‌شود. تخریب عبارتست از هر گونه تغییر ناخواسته در ویژگی بسپار مانند ویژگی‌های مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی که به‌طور معمول پس از قرار گرفتن بسپار در شرایط کاربردی رخ می‌دهد. از طرف دیگر بایستی توجه داشت که تخریب بسپارها ارتباط مستقیم با ساختار آن‌ها دارد [۵ تا ۷]. سرعت تخریب رزین اپوکسی به‌شدت بستگی به نوع رزین، عامل پخت، افزودنی و شرایط اکسایش و کاهش دارد. نتیجه‌های به‌دست آمده از تخریب گرمایی، برای تعیین عامل‌های فرایندی و شرایط کاری در کاربردهای صنعتی که باید از تخریب ماده جلوگیری شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عبارت دیگر، توانایی در مقابل تخریب گرمایی دلیلی بر بازدهی خوب بسپار است. ویژگی‌های سینتیکی رزین‌های ترموست یکی از مسائل پایه‌ای برای فهم بهتر ارتباط بین ساختار، ویژگی‌ها و فرایندپذیری، برای تولید و استفاده آن‌ها به‌عنوان چندسازه‌های با عملکرد بالا هستند [۸ و ۹]. استفاده از پوشش‌های آلی یکی از روش‌های رایج برای جلوگیری از خوردگی سازه‌های فلزی است [۱۰ تا ۱۲].

پوشش اپوکسی یکی از پرکاربردترین پوشش‌های آلی است که برای محافظت از سطح فولاد در برابر خوردگی استفاده می‌شود. دانسیته شبکه‌ای شدن و چسبندگی بالای اپوکسی، دلیل مقاومت بالای این پوشش‌ها در مقابل خوردگی است. پوشش‌های آلی به دلیل جلوگیری از نفوذ الکترولیت به سطح مشترک فلز و پوشش می‌توانند نقش

1. Poly(xanthone-amide) (PXA¹)

تهیه پوشش محافظ اپوکسی بر پایه پلی‌زانتون و نانوذره ملامین‌دار

در این پژوهش، رزین اپوکسی و عامل پخت پلی (زانتون-آمید) پودر شده با هم‌زدن قوی به مدت کافی (در حدود ۱۵ دقیقه) مخلوط شده تا به صورت یک مخلوط همگن چسبناک در آید. نمونه آماده شده بر بخش پائینی تیغه فولادی آماده شده، قرار گرفت و تیغه در آون برای پخت قرار داده شد.

برای تهیه پوشش نانوجندسازهای مقدار ۰/۱ گرم رزین، ۰/۱۰۹ گرم عامل پخت پلی (زانتون-آمید) پودر شده و مقدار ۰/۰۲ گرم نانوذره آهن ملامین‌دار (۱۰٪ وزن کل DGEBA و پلی (زانتون-آمید)) در دمای اتاق با هم‌زدن زیاد به مدت کافی (در حدود ۱۵ دقیقه) با هم مخلوط شد تا به یک مخلوط همگن چسبناک تبدیل شود. نمونه آماده شده را بر بخش پائینی تیغه فولاد زنگ‌نزن قرار داده و در آون قرار گرفت تا پخته شود.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دار Fe_3O_4 نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دار Fe_3O_4 پس از تهیه با روش‌های طیف‌سنجی FTIR و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شدند. طیف FTIR این ترکیب نوار شاخص دو شاخه‌ای در 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن NH_2 آمینی و نوار شاخصی در 1500 تا 1600 cm^{-1} مربوط به $C=N$ ، را نشان می‌دهد (شکل ۱). الگوی XRD این ترکیب نیز ساختار بلوری مربوط به وجود نانوذره‌ها را نشان می‌دهد (شکل ۲).

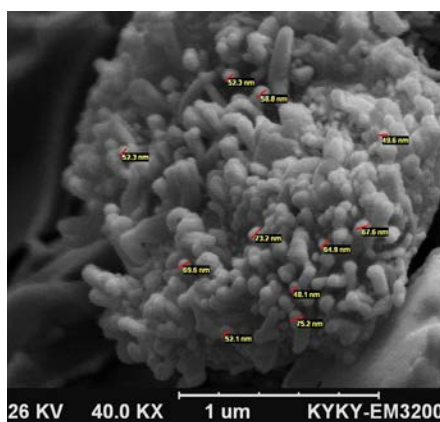
همه آزمایش‌های الکتروشیمیایی و خوردگی با یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات $\mu\text{Autolab3}$ ساخت کشور هلند مجهز به PGSTAT30 با نرم افزار NOVA1/5 که با یک کامپیوتر شخصی واپایش می‌شد، انجام شد. از یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی، شامل یک الکترود کالومل اشباع (SCE^1)، میله پلاتینی و تیغه فلزی از جنس کورتن B به ترتیب به عنوان الکترود مرجع، الکترود کمکی و الکترود کار استفاده شد. برای انجام ارزیابی‌های گرمایی از دستگاه DSC ساخت شرکت Mettler Toledo سوئیس و دستگاه TGA-50 ساخت شرکت شیماتسو ژاپن در گستره دمایی ۲۵ تا 750°C در محیط نیتروژن استفاده شد. طیف‌سنج FTIR ساخت شرکت BRUKER آلمان مدل TENSOR 27 برای شناسایی ساختار عامل پخت و نانوذره‌های به کار گرفته شد.

تهیه عامل پخت

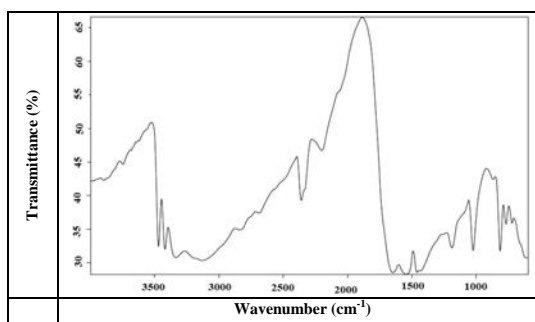
پلی‌زانتون آمید برپایه مقاله چاپ شده پیشین ما [۱۸] از بسپارش تراکمی ۲،۷-دی‌آمینوزانتون و اکتانویک اسید تهیه و به عنوان عامل پخت استفاده شد.

تهیه نانوذره‌های مغناطیسی عامل‌دار Fe_3O_4

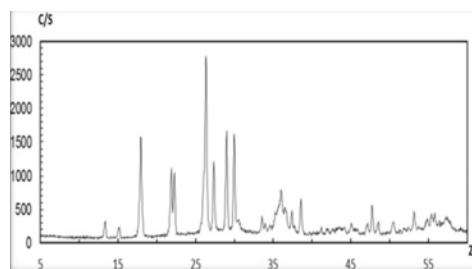
تهیه نانوذره‌های مغناطیسی آهن عامل‌دار شده با ملامین برپایه روشی که به تازگی ارائه شده است با اندکی تغییر انجام شد [۱۹]. در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری دو دهانه مجهز به مبرد و همزن مغناطیسی، ۰/۲ گرم (0.74% میلی‌مول) از $FeCl_3 \cdot H_2O$ و ۰/۵ گرم (1.7% میلی‌مول) سدیم سیترات در ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول حل شد. سپس ۶/۰ گرم از ملامین به محلول در حال هم‌خوردن افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای 220°C نگاه داشته شد. پس از کامل شدن واکنش، فراورده جامد با صافی مغناطیسی جدا و چند بار با آب یون‌زدوده و اتانول خالص شسته شد. فراورده نهایی در آون خلأ در دمای 100°C به مدت ۶ ساعت خشک شد.



شکل ۳ تصویر SEM از DGEBA/PXAO/Fe₃O₄

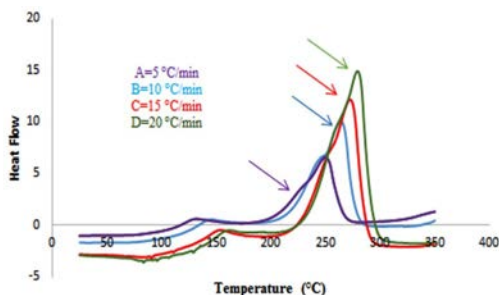


شکل ۱ طیف FTIR نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار Fe₃O₄



شکل ۲ الگوی XRD نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار Fe₃O₄

بحث کلی پیرامون پخت رزین اپوکسی نمودارهای گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) رزین اپوکسی پخت‌شده با PXAO در سرعت‌های گرمادهی متفاوت در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴ نمودار DSC برای رزین اپوکسی پخت‌شده با PXAO در سرعت گرمادهی متفاوت

در مورد این نمودارهای گرمایی، دمای پخت از روی بخش میانی دماغه پیک‌های رسم‌شده به‌وسیله دستگاه معین شد. با بررسی دماهای پخت، مشخص شد که با افزایش سرعت گرمادهی، دمای پخت افزایش می‌یابد. در سرعت‌های گرمادهی بالا نمونه فرصت پخت کامل در دماهای پایین را پیدا نمی‌کند، بنابراین پخت، بیشتر در

ویژگی ظاهری رزین اپوکسی پخت‌شده با عامل پخت

برای تهیه این بسپارها، ابتدا رزین اپوکسی با عامل پخت مخلوط شد و به‌طور کامل به صورت همگن در آمد. برای بررسی تأثیر افزایش m-Fe₃O₄ بر سامانه DGEBA/PXAO، غلظت ۱۰٪ وزنی از Fe₃O₄ به غلظتی از رزین و عامل پخت که موردنیاز است، افزوده شد و با هم‌زدن، در رزین اپوکسی مخلوط شد. سپس نمونه درون آون در شرایط پخت آهسته قرار گرفت تا فرایند پخت صورت گیرد. تصویر SEM (شکل ۳) ساختار نانومیله برای نانوذره‌ساز و همچنین، توزیع یکنواخت آن‌ها در بستر بسپاری را نشان می‌دهد.

1. Differential scanning calorimetry

تحلیل نمودارهای DSC در سرعت‌های گرمایش متفاوت پخت با PXAO و تأثیر حضور ۱۰٪ وزنی $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ داده شده است. مقایسه این دو جدول نشان می‌دهد دمای پخت رزین اپوکسی در حضور Fe_3O_4 عامل دارشده افزایش می‌یابد.

جدول ۱ داده‌های استخراج‌شده از نمودارهای DSC برای رزین اپوکسی پخت‌شده با PXAO در سرعت‌های گرمایی (β) متفاوت

β (°C/min)	T_p (K)	$(1/T_p) \times 10^3$ (K ⁻¹)	$\ln \beta$	$-\ln(\beta/T_p^2)$
۵	۵۲۵	۱٫۹۰	۱٫۶۱	۱۰٫۹۱
۱۰	۵۳۵	۱٫۸۷	۲٫۳۰	۱۰٫۲۶
۱۵	۵۴۴	۱٫۸۴	۲٫۷۰	۹٫۸۹
۲۰	۵۵۴	۱٫۸۰	۲٫۹۹	۹٫۶۳

جدول ۲ داده‌های استخراج‌شده از نمودارهای DSC برای رزین اپوکسی پخت‌شده با PXAO در حضور نانو ذره‌های آهن ملایم‌دارشده در سرعت‌های گرمایی (β) متفاوت

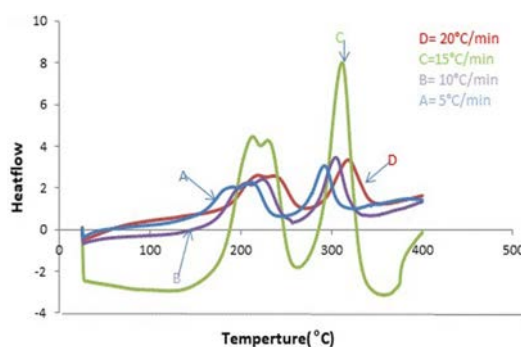
β (°C/min)	T_p (K)	$(1/T_p) \times 10^3$ (K ⁻¹)	$\ln \beta$	$-\ln(\beta/T_p^2)$
۵	۵۶۸	۱٫۷۶	۱٫۶۱	۱۱٫۰۷
۱۰	۵۸۱	۱٫۷۲	۲٫۳۰	۱۰٫۴۲
۱۵	۵۸۶	۱٫۷۰	۲٫۷۰	۱۰٫۰۳
۲۰	۵۹۳	۱٫۶۸	۲٫۹۹	۹٫۷۷

محاسبه انرژی فعال‌سازی، فرکانس برخورد و ثابت سرعت عامل‌های سینتیکی پخت مانند مقدار انرژی فعال‌سازی و عامل فرکانس با به‌کارگیری دماهای بیشینه پخت و معادله‌های کیسینجر و از او (معادله‌های ۱ و ۲) محاسبه شدند [۲۱ و ۲۲].

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/RT \quad (1)$$

$$\ln(\beta) = \text{Const.} - 1.052E_a/RT_p \quad (2)$$

دماهای بالا اتفاق می‌افتد. برای بررسی تأثیر حضور $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ بر سینتیک پخت، مقدار ۱۰٪ وزنی از آن به نمونه افزوده و نمودارهای گرمایی با سرعت‌های گرمایی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C/min به‌دست آمد. نمودارهای DSC رزین اپوکسی پخت‌شده با PXAO در حضور Fe_3O_4 در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵ نمودار DSC برای رزین اپوکسی پخت‌شده با PXAO در Fe_3O_4 در سرعت‌های گرمایی متفاوت

مشاهده شد با افزایش ترکیب $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به مخلوط DGEBA/PXAO دمای پخت بالاتر می‌رود. در حضور $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ، چون Fe_3O_4 از یک طرف بین ذره‌های واکنش کننده فاصله ایجاد کرده و تعداد برخوردهای مؤثر افزایش می‌یابد و از طرف دیگر در دماهای پائین‌تر پخت را شروع می‌کند و ساختار ایجاد شده برخورد گروه‌های واکنش کننده را کند می‌کند، موجب افزایش چند درجه‌ای دمای پخت می‌شود. نمودارهای DSC رزین پخت‌شده با PXAO در حضور ۱۰٪ وزنی $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ دو پیک گرماده نشان می‌دهد، پیک در دمای پایین‌تر مربوط به واکنش پخت رزین اپوکسی با $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ و پیک بزرگتر به واکنش پخت رزین اپوکسی با عامل پخت PXAO نسبت داده می‌شود [۲۰] (با توجه به شکل ۴ که دمای پخت رزین اپوکسی با PXAO را حدود ۲۵۰ درجه نشان می‌دهد). داده‌های به‌دست‌آمده از تجزیه و

و افزایش انرژی فعال سازی می شود. در حضور نانوذره های عامل دار شده، به دلیل اینکه گروه آمینی نانوذره های عامل دار شده واکنش پخت را در دمای کمتری شروع می کنند و این واکنش موجب تشکیل مولکول های بزرگتر با تحرک کمتر می شود، در نتیجه موجب افزایش انرژی فعال سازی و کاهش سرعت واکنش می شود.

جدول ۳ مقدار عامل های سینتیکی به دست آمده از نتیجه های DSC برای رزین اپوکسی پخت شده

نمونه های پخت شده	E_a^* (kJ/mol)	E_a^{**} (kJ/mol)	A (s ⁻¹)	K^{***} (s ⁻¹)
DGEBA/PXAO	۱۰۸٫۵	۱۰۵٫۱	$۷۴٫۰۵ \times ۱۰^۹$	۰٫۷۵۸
DGEBA/PXAO/Fe ₃ O ₄	۱۴۹٫۶	۱۴۷٫۷	$۱۰۸٫۱ \times ۱۰^{۱۱}$	۰٫۰۹۹

*روش کیسینجر

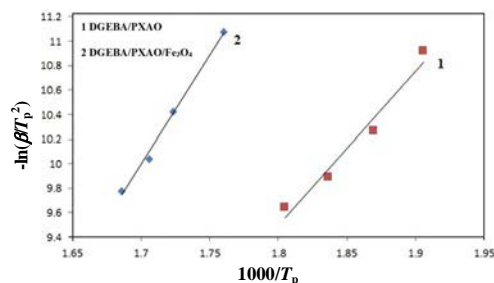
**روش از اوا

***ثابت سرعت آرنیوس در ۵۵۰ C°

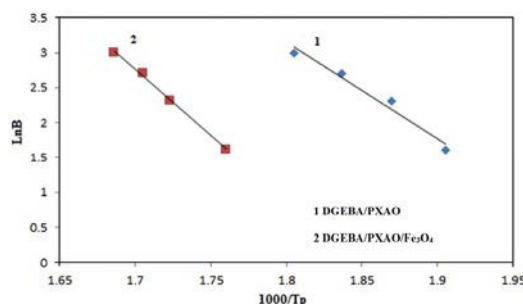
پایداری گرمایی بسپارهای ترموست به دست آمده

پخت رزین اپوکسی با عامل پخت PXAO در داخل یک آون با برنامه دمایی مشخص انجام شد. پس از سرد کردن نمونه تا دمای اتاق، در حدود ۱۱٫۵ میلی گرم از آن، با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min از دمای ۳۰ تا ۷۵۰°C، در دستگاه TGA مورد بررسی قرار گرفت. سپس با افزودن مقدار ۱۰٪ وزنی از ترکیب نانوذره های آهن عامل دار به عامل پخت، با شرایط دمایی بالا، پخت صورت گرفت و نمونه با روش TGA بررسی شد. شکل ۸ نمودار TGA از نمونه پخت شده با PXAO در حضور و عدم حضور نانوذره ها را نشان می دهد. با توجه به نمودار به دست آمده، افزودن نانوذره ها موجب افزایش مقاومت گرمایی بسپار ترموست شده و دمای تخریب و باقی مانده کربنی، در حضور نانوذره ها در مقایسه با نبود حضور آن ها، افزایش یافته است.

در این معادله ها، β سرعت گرمادهی، T_p دمای پخت، E_a انرژی فعال سازی و A عامل فرکانس است. با رسم نمودار $\ln(\beta/T_p^2)$ بر حسب $۱۰۰۰/T_p$ ، انرژی فعال سازی به روش کیسینجر محاسبه شد. شکل ۶ نمودار کیسینجر سامانه های پخت شده را نشان می دهد. نمودار $\ln\beta$ بر حسب $۱۰۰۰/T_p$ برای سامانه های مورد مطالعه، رسم شد که در شکل ۷ نشان داده شده است. در نتیجه مقدار انرژی فعال سازی از روش از اوا محاسبه شد. حضور ترکیب m-Fe₃O₄ موجب افزایش انرژی فعال سازی شده است.



شکل ۶ نمودار کیسینجر برای سامانه پخت شده بدون نانوذره ها (۱) و در حضور نانوذره های آهن عامل دار شده (۲)



شکل ۷ نمودار از اوا برای سامانه پخت شده بدون نانوذره ها (۱) و در حضور نانوذره های آهن عامل دار شده (۲)

می توان با معادله آرنیوس مقدار ثابت سرعت را نیز به دست آورد. داده های مربوط به سامانه های یاد شده در جدول ۳ آمده است. حضور m-Fe₃O₄ در فرایند پخت DGEBA/PXAO موجب افزایش فرکانس برخورد و کاهش سرعت واکنش پخت

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

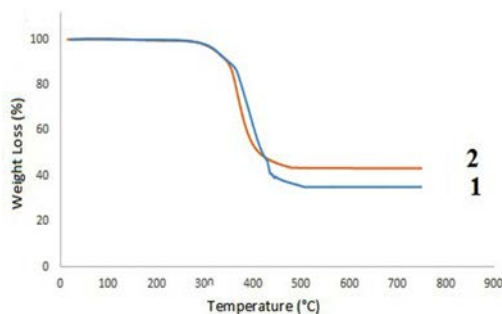
جدول ۴ داده‌های استخراج شده از نمودارهای TGA

درصد وزن باقی مانده بسیار در دمای ۷۵۰ °C	T_{max}^{***} (°C)	T_{10}^{**} (°C)	IDT^* (°C)	سامانه‌های پخت شده
۳۵	۳۷۸	۳۴۷	۳۱۰	DGEBA/PXAO
۴۳	۳۹۰	۳۵۲	۳۱۷	DGEBA/ PXAO/Fe ₃ O ₄

*دمایی که در آن کاهش وزن آغاز می‌شود.

**دمایی که در آن ۱۰٪ کاهش وزن رخ می‌دهد.

*** دمای بالاترین سرعت تخریب



شکل ۸ نمودار TGA نمونه پخت شده با PXAO بدون نانوذره‌ها (۱) و در حضور نانوذره‌های آهن عامل دار شده (۲)

هر دو سامانه، کاهش جرم یک مرحله‌ای دارند. دمای شروع تخریب و باقی مانده کربنی برای هر دو سامانه بالاست که نشان دهنده افزایش پایداری گرمایی در حضور عامل پخت پلی‌زانتون آمید است. دمای شروع تخریب و درصد کربن باقی مانده برای سامانه با $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ از سامانه بدون $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ بالاتر است. به بیان دیگر، $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ در سامانه پایداری گرمایی رزین اپوکسی پخت شده را افزایش داده است.

چگونگی محاسبه و دستیابی به عامل‌های سینتیکی

تحلیل سینتیکی داده‌های TGA با روش‌های هارویتز-متزگر و برویدو انجام شد، به این دلیل که در به‌کارگیری این روش‌ها، داشتن دانش اولیه در مورد سازوکار واکنش‌ها لازم نیست. با استفاده از دماهای استخراج شده از نمودارهای TGA و معادله‌های هارویتز-متزگر [۲۳] و برویدو [۲۴] مقدار انرژی فعال‌سازی برای همه سامانه‌ها محاسبه شد. انرژی فعال‌سازی تخریب گرمایی رزین اپوکسی پخت شده از روش هارویتز-متزگر برپایه معادله ۳ محاسبه شد.

$$\ln[\ln(1-a)^{-1}] = \frac{E_a \theta}{RT_{max}^2} \quad (3)$$

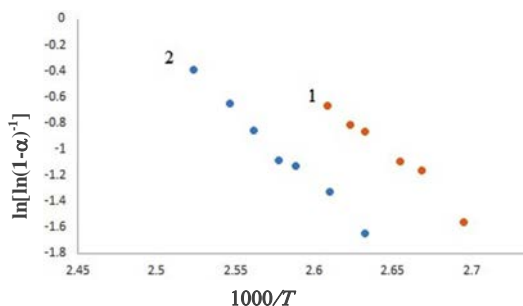
بررسی تخریب گرمایی رزین‌های اپوکسی پخت شده

تخریب بسیار زمینه بسیار مهم در علم و فناوری بسیار است، که از دو دهه گذشته به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. کسب داده‌های دقیق پیرامون سازوکارهای درگیر در تخریب بسیارها کمک می‌کند تا شرایط مناسب برای تولید، شکل‌دهی و بهره‌برداری از این مواد تعیین شود. افزون‌بر آن، داده‌ها در این زمینه کمک می‌کنند تا راه‌هایی برای طولانی‌تر کردن عمر مفید بسیارها پیدا شود. همه مواد بسیاری تهیه شده و طبیعی بدون استفاده از مواد افزودنی پایدارکننده و پرکننده غیرقابل استفاده هستند و در محیط‌های طبیعی با عوامل مخرب محیطی تخریب می‌شوند و عمر کوتاهی در حالت کاربردی و فرایندی دارند و در مدت کوتاهی ویژگی‌ها و کارایی و کیفیت خود را از دست می‌دهند و ویژگی دیگری پیدا می‌کنند.

بحث پیرامون نمودارهای گرمایی تهیه شده

پایداری گرمایی نسبی رزین‌های اپوکسی پخت شده با توجه به دمای شروع تخریب IDT، دمای بیشینه تخریب (T_{max}) و درصد کربن باقی مانده مقایسه می‌شود. داده‌های استخراج شده از نمودارهای TGA در جدول ۴ آورده شده است.

آهن عامل دار شده به نحو موثری پایداری گرمایی رزین اپوکسی پخت شده را افزایش می دهد.



شکل ۱۰ نمودار برویدو برای رزین اپوکسی پخت شده با PXAO بدون نانوذره ها (۱) و در حضور نانوذره های آهن (۲)

جدول ۵ انرژی فعال سازی تخریب برای سامانه های رزین اپوکسی پخت شده

عامل پخت	E_a^* (KJ/mol)	E_a^{**} (KJ/mol)
PXAO	۱۰۳٫۶	۸۲٫۲
PXAO/Fe ₃ O ₄	۱۱۵٫۱۱	۹۳٫۹

*روش هاروویتز-متزگر

**روش برویدو

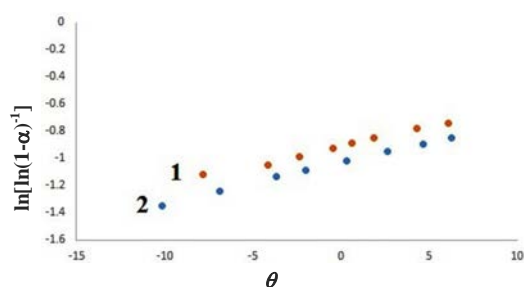
ارزیابی خوردگی فولاد زنگ نزن در محیط اسیدی

به طور گسترده برای کنترل فرایند خوردگی، پوشش های محافظ به کار گرفته می شود. پوشش های محافظ برای حفاظت از موادی که به طور طولانی در برابر محیط خورنده قرار می گیرند استفاده می شود. عملکرد اصلی یک پوشش محافظ، کاهش انجام واکنش هایی است که بین فلزها و محیط انجام می گیرد. پوشش باید یک سد محافظ برای بستر فلزی فراهم کند و هر ایرادی در پوشش می تواند نقطه ایجاد برای تخریب و خوردگی فلز شود. برای بررسی رفتار خوردگی نمونه فولاد در محیط HCl یک مولار، نمونه های فلزی، و تیغه فلزی با پوشش های اپوکسی بر پایه پلی (زانتون-آمید) و نانوذره آهن ملامین دار آماده و منحنی بسپارش آن ها در محلول HCl یک مولار ثبت شد.

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

در معادله ۳، T_{max} دمای بیشینه کاهش جرم، θ تفاوت بین T و T_{max} و R ثابت گاز ایده آل است. همچنین، $a = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f}$ است که در آن،

W و W_f به ترتیب وزن نمونه پیش از تخریب، در زمان t و وزن نهایی پس از تخریب است. نمودار $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ بر حسب θ برای رزین اپوکسی پخت شده با PXAO در شکل ۹ داده شده است. شیب این نمودار برابر با E_a/RT_{max}^2 است و از شیب خط E_a محاسبه می شود.



شکل ۹ نمودار $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ بر حسب θ برای رزین اپوکسی پخت شده با PXAO بدون نانوذره ها (۱) و در حضور نانوذره های آهن عامل دار شده با ملامین (۲)

برای محاسبه انرژی فعال سازی از روش برویدو، معادله ۴ به کار گرفته شد.

$$\ln[\ln(1-a)^{-1}] = -\frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

نمودار $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ بر حسب $1/T$ برای رزین اپوکسی پخت شده با PXAO در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

انرژی فعال سازی برای دو سامانه محاسبه و در جدول ۵ داده شده است. برای سامانه با نانوذره های آهن عامل دار شده، درصد کرین باقی مانده و انرژی فعال سازی تخریب گرمایی محاسبه شده از هر دو روش بیشتر از سامانه بدون نانوذره است. این نتیجه به تأثیر نانوذره در جلوگیری از فرایندهای تخریب گرمایی نسبت داده می شود. به بیان دیگر، حضور نانوذره های

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

استرن-گری^۱ (معادله ۶) به چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) تبدیل شود [۲۵].

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)R_p} \quad (۶)$$

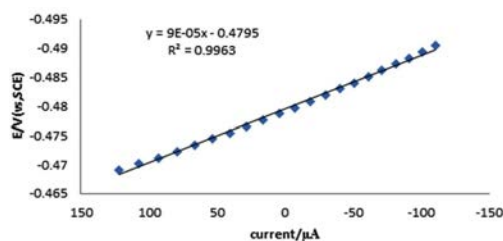
که در آن، β_a و β_c به ترتیب شیب‌های آندی و کاتدی نمودار تافل هستند. نسبت $\frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)R_p}$ به ثابت استرن-گری شناخته شده است. با معادله ۷ می‌توان سرعت خوردگی (C.R.) را بر حسب واحد میل در سال (mpy^2) محاسبه کرد [۲۶].

$$C.R. = 0.0129 \times \frac{M}{n} \times \frac{1}{\rho} \times i_{corr} \quad (۷)$$

که در آن، M وزن اتمی فلز است، ρ چگالی فولاد زنگ‌نزن که برابر 7.86 g.cm^{-3} و n ظرفیت فلز در هنگام خوردگی است که برای آهن برابر با ۲ است. شکل ۱۱ خط راستی با معادله $y = 9 \times 10^{-5}x - 0.479$ را نشان می‌دهد که شیب این خط R_p و برابر با $9 \times 10^{-5} \Omega.\text{cm}^2$ است. می‌توان با جایگزینی مقادیرهای مربوط در معادله‌های ۶ و ۷، مقدار چگالی جریان خوردگی و سرعت خوردگی را حساب کرد یا داده‌های مورد نیاز را از روی دستگاه خواند. شکل ۱۲ نمودارهای تافل نمونه فولادی با پوشش‌های اپوکسی برپایه پلی‌زانتون آمید و نانوذره آهن ملامین‌دار در محلول HCl یک مولار را نشان می‌دهند.

جدول ۶ داده‌های بسپارش پتانسیودینامیک، مقادیر سرعت خوردگی و بازده حفاظت را برای این آزمایش‌ها نشان می‌دهد. داده‌های این جدول با رسم منحنی بسپارش خطی به‌دست آمده‌اند. بازده حفاظت ($P_{EF}\%$) با معادله ۸ محاسبه شد.

شکل ۱۱ منحنی مقاومت بسپارش (فولاد کربنی بدون پوشش محافظ اپوکسی) در محلول اسید یک مولار برای یک ناحیه خطی در اطراف پتانسیل خوردگی را نشان می‌دهد. با به‌کارگیری نمودار تافل پتانسیل خوردگی (E_{corr}) فلز در HCl یک مولار برابر -0.479V و شیب‌های تافل آندی و کاتدی به ترتیب برابر 0.003 و 0.002 به‌دست آمد. همچنین، منحنی ۱۱ خط راستی با معادله $y = 9 \times 10^{-5}x - 0.479$ را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ منحنی مقاومت بسپارش خطی BCS در HCl یک مولار

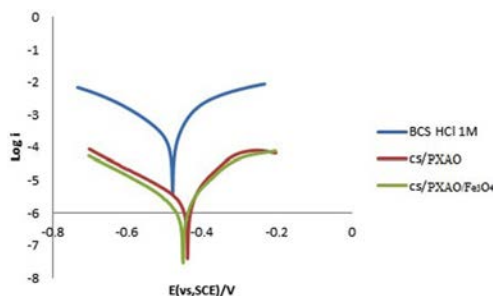
هرگاه پدیده خوردگی افزون بر مقاومت انتقال بار تحت تأثیر فرایندهای دیگری هم باشد، بهتر است مقاومت نسبت به خوردگی یا به عبارت دیگر مقاومت بسپارش (R_p) محاسبه شود [۲۵]. مقاومت بسپارش از شیب منحنی بسپارش تافل (معادله ۵) محاسبه می‌شود. که در اینجا ΔE تغییر ولتاژ برای یک جریان اعمال شده (I_{app}) است.

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (۵)$$

در عمل برای به‌دست آوردن R_p منحنی بسپارش یا به عبارت دیگر منحنی تغییرهای پتانسیل نسبت به چگالی جریان برای یک گستره خطی اطراف پتانسیل خوردگی (E_{corr}) رسم می‌شود تا خط راستی به‌دست آید که شیب آن مقاومت بسپارش با واحد $\Omega.\text{cm}^2$ و عرض از مبدأ آن نیز پتانسیل خوردگی است. R_p نیز می‌تواند با استفاده از معادله

در این معادله I_{corr} و I_{corr}^0 به ترتیب چگالی‌های جریان خوردگی الکتروود برهنه و الکتروود با پوشش هستند [۲۶]. برای اطمینان از تکرارپذیری نتیجه‌ها در هر شرایط آزمایشی، اندازه‌گیری‌ها دست کم سه بار تکرار شده‌اند.

همان‌طور که جدول ۶ نشان می‌دهد، درصد حفاظت برای پوشش محافظ اپوکسی دارای نانوذره آهن ملامین‌دار بیشتر از پوشش محافظ اپوکسی برپایه پلی‌زانتون و فولاد است. هر دو پوشش محافظ به‌طور کارآمدی خوردگی فولاد زنگ‌نزن را در محیط HCl یک مولار کاهش داده‌اند، ولی پوشش اپوکسی با نانوذره آهن ملامین‌دار، حفاظتی بیشتر از پوشش محافظ اپوکسی بدون حضور نانوذره‌ها فراهم می‌کند.



شکل ۱۲ نمودارهای تافل BCS و پوشش محافظ اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید (PXAO) و نانوذره ملامین‌دار در HCl یک مولار

$$P_{EF} \% = \left(\frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} \right) \times 100 \quad (8)$$

جدول ۶ نتیجه‌های محاسبه‌های خوردگی فولاد و پوشش محافظ اپوکسی برپایه پلی‌زانتون آمید و نانوذره آهن ملامین‌دار در محیط HCl یک مولار

سرعت خوردگی (mpy)	% P_{EF}	J_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	I_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	R_p ($\Omega.cm^2$)	β_c (v.dec ⁻¹)	β_a (v.dec ⁻¹)	E_{corr} (V vs, SCE)	نمونه
۱۴٫۷۲	-	۳۲۰	۴۱٫۰۰	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۲۴	۰٫۰۲۸	۰٫۴۷۹	Stainless steel
۱٫۵۱	۸۹٫۶	۲۳	۴٫۲۳	۰٫۰۰۸	۰٫۰۲۲	۰٫۰۲۵	-۰٫۴۳۸	DGEBA/ PXAO
۰٫۷۲	۹۵٫۰	۱۶	۱٫۹۷	۰٫۰۱۵	۰٫۰۳۰	۰٫۰۴۰	-۰٫۴۵۱	DGEBA/ PXAO/Fe ₃ O ₄

گرمایی رزین اپوکسی با PXAO و همچنین، تأثیر افزایش افزودنی Fe_3O_4 عامل‌دار شده بر عامل‌های پخت گرمایی این سامانه‌ها در سرعت‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ °C/min با روش DSC بررسی شد. نتیجه‌های این بررسی نشان داد که نمودارهای DSC رزین اپوکسی با عامل پخت، یک پیک بیشینه دارند، در حالی که نمودارهای DSC رزین اپوکسی با عامل پخت در حضور ۱۰٪ وزنی از m- Fe_3O_4 دو پیک گرماده نشان می‌دهد. این موضوع ثابت می‌کند که عامل پخت و m- Fe_3O_4 به‌طور مستقل عمل می‌کنند، و افزودنی نانوذره آهن عامل‌دار به‌عنوان افزودنی واکنش‌پذیر عمل می‌کند. انرژی فعال‌سازی و فرکانس محاسبه‌شده از هر دو روش کیسینجر و از اوا برای سامانه با افزودنی m- Fe_3O_4

با توجه به شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که منحنی مربوط به نمونه با نانوذره مغناطیسی عامل‌دار Fe_3O_4 نسبت به نمونه بدون حضور نانوذره با پتانسیل خوردگی (E_{corr}) مثبت‌تری است و پتانسیل خوردگی هر دو نمونه از پتانسیل گونه بدون پوشش (فولاد) مثبت‌تر است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای تهیه رزین اپوکسی با کارایی بالا، با پایداری گرمایی و مقاومت خوردگی مناسب، از پلی‌زانتون - آمید به‌عنوان عامل پخت و نانوذره‌های آهن عامل‌دار شده با ملامین به‌عنوان افزودنی واکنش‌پذیر استفاده شد. پخت

محافظ اپوکسی برپایه پلی‌زانتون آمید و نانوذره آهن ملامین دار در محیط HCl یک مولار، نسبت به مخلوط بدون نانوذره دارای پتانسیل خوردگی (E_{corr}) مثبت‌تری است و پتانسیل خوردگی هر دو نمونه از پتانسیل گونه بدون پوشش (فولاد) مثبت‌تر است. این نتیجه‌ها محافظت کارآمد پوشش اپوکسی پخت شده با پلی (زانتون-آمید) برای فولاد را نشان می‌دهد. نتیجه‌های به‌دست آمده از بررسی رفتار گرمایی و خوردگی سامانه‌های پخت شده کارایی مناسب رزین اپوکسی را به‌عنوان یکی از مهم‌ترین بسپارهای با کارایی بالا در مواردی که به پایداری گرمایی بالایی نیاز است را نشان می‌دهد.

بالتر از سامانه بدون $m\text{-Fe}_3\text{O}_4$ به‌دست آمد. پایداری گرمایی و سینتیک تخریب گرمایی رزین اپوکسی پخت‌شده نیز با تجزیه وزن‌سنجی گرمایی بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از نمودارهای TGA، نشان داد که رزین اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید پایداری گرمایی بالایی دارد. بررسی سینتیک تخریب گرمایی نشان داد که نانوجند سازه‌ها حاوی Fe_3O_4 عامل‌دارشده با ملامین باقی‌مانده تخریب بالاتر (از ۳۵ به ۴۳٪) و انرژی فعال‌سازی تخریب بالاتری نسبت به سامانه بدون نانوذره دارد. همچنین، ارزیابی فعالیت پادخوردگی رزین اپوکسی پخت‌شده با پلی‌زانتون آمید، پایداری بسیار مناسب رزین پخت‌شده را نشان داد. با توجه به منحنی‌های تافل مربوط به خوردگی فولاد زنگ‌نزن، پوشش

مراجع

- [1] Lakouraj, M.M.; Rahpaima, G.; Mohseni, M.; Adv. Polym. Technol. 26, 234-244, 2015.
- [2] Gupta, G.; Birbilis, N.; Cook, A.B.; Khanna, A.S.; Corros. Sci. 67, 256-267, 2013.
- [3] Lakouraj, M.M.; Rahpaima, G.; Azimi, R.; Mater. Technol. 50, 471-478, 2016.
- [4] Vakili, H.; Ramezanzadeh, B.; Amini, R.; Corros. Sci. 94, 466-475, 2015.
- [5] Li, N.; Zhang, S.; Li, X.; Yu, L.; Zheng, L.; Colloid. Polym. Sci. 287, 103-108, 2009.
- [6] Chen, X.T.; Zhang, M.; Tang, X.D.; Chinese. J. Polym. Sci. 26, 793-797, 2008.
- [7] Mallakpour, S.; Kolahdoozan, M.; React. Funct. Polym. 68, 91-96, 2008.
- [8] Ibrahim, M.; Kannan, K.; Parangusan, H.; Eldeib, S.; Shehata, O.; Ismail, M.; Zarandah, R.; Sadasivuni, K.K.; Coatings. 10, 783-796, 2020.
- [9] Chhetri, S.; Samanta, P.; Murmu, N.C.; Kuila, T.; J. Compos. Sci. 3, 11-24, 2019.
- [10] Xu, B.; Gong, W.; Zhang, K.; Yang, W.; Liu, Y.; Yin, X.; J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 51, 193-200, 2015.
- [11] Rahman, O.; Ahmad, S.; RSC Adv. 4, 14936-14947, 2014.
- [12] Abdollahi, H.; Ershad-Langroudi, A.; Salimi, A.; Rahimi, A.; Ind. Eng. Chem. Res. 53, 10858-10869, 2014.
- [13] Liu, X.; Shao, Y.; Zhang, Y.; Meng, G.; Zhang, T.; Wang, F.; Corros. Sci. 90, 451-462, 2015.
- [14] Lakouraj, M.M.; Rahpaima, G.; Zare, E.N.; Chin J Polym Sci. 32, 1489-1499, 2014.
- [15] Darms, R.; United State Patent 3546167, 1970.
- [16] Patel, J.L.; Patel, H.S.; J. Macromol. Sci. Chem. 23(2), 285-294, 1986.
- [17] Colquhoun, H.M.; Lewis, D.F.; Williams, D.J.; Org. Lett. 3 (15), 2337-2340, 2001.
- [18] lakouraj, M.M.; Rahpaima, G.; Mohseni, M.; J. Mat. Sci. 48, 2520-2529, 2013.

- [19] Wang, L.; Li, J.; Jiang, Q.; Zhao, L.; Dalton. Trans. 41, 4544-4551, 2012.
- [20] Kissinger, H.E.; Anal. Chem. 29(11), 1702-1706, 1957.
- [21] Ozawa, T.; Polymer. 12(3), 150-158, 1971.
- [22] Horowitz H.H.; Metzger G.; Anal. Chem. 35, 1464-1468, 1963.
- [23] Broido A.; J. Polym. Sci. 7, 1761-1773, 1969.
- [24] Poursaee, A.; Cement. Conc. Res. 40, 1451-1458, 2010.
- [25] ASTM G102-89, "Annual Book of ASTM Standards", Vol.: 03.02, 7. West Conshohochen, PA: ASTM International, 2006.
- [26] Migahed, M.A.; Nassar, I.F.; Electrochim. Acta. 53, 2877-2882, 2008.

ساخت نانو الیاف دولایه بر پایه هیدروژل، نانوذره‌های نقره، و اسید چرب با روش الکتروریسی

انسبیه قاسمیان لمراسکی^{۱*}، سحر یاری^۲ و الهه خواجه‌علی^۳

۱. دانشیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران.

۲. کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران.

۳. استادیار بهداشت مواد غذایی، گروه بهداشت مواد غذایی، دانشکده پیرادامپزشکی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران.

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



10.30495/JACR.2022.1940386.1973



20.1001.1.17359937.1401.16.1.7.9

چکیده

امروزه روش الکتروریسی به‌طور گسترده‌ای برای تولید نانوالیاف بر پایه بسپارها استفاده می‌شود. پلی(وینیل الکل) و کیتوسان از بسپارهای پرکاربرد در زیست‌شیمی و پزشکی به‌ویژه در ترمیم زخم و مهندسی بافت هستند. در این پژوهش سعی شده است از مواد بسپاری و نانوذره‌های نقره، نانوالیافی با قابلیت محافظت و ویژگی پادمیکروبی ساخته شود. از روش الکتروریسی برای ساخت نانوالیاف دو لایه، لایه بالایی حاوی پلی(وینیل الکل) و کیتوسان حاوی نانوذره‌های نقره یا یون نقره به‌عنوان لایه پادمیکروبی، و لایه پایینی حاوی پلی‌وینیل پیرولیدون و اسید چرب به‌عنوان لایه مرطوب کننده بافت پوست جراحات دیده، استفاده شده است. ریخت‌شناسی و ساختار نانوالیاف تولیدشده با پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شدند. نتیجه‌های تجزیه‌های دستگاهی حاکی از تولید الیاف بسپاری با قطری در گستره ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر بود که نشان‌دهنده تولید موفق نانوالیاف است. همچنین، این نتیجه‌ها حضور نانوذره‌های نقره و یون نقره را تأیید می‌کنند. نتیجه‌های آزمایش‌های میکروبی نشان می‌دهد نانوالیاف حاوی یون نقره اثر پادمیکروبی بیشتری نسبت به نانوذره‌های نقره دارند.

واژه‌های کلیدی: نانو ذره‌های نقره، نانوالیاف، بسپار، کیتوسان، اسید چرب، الکتروریسی

مقدمه

ترکیب‌های گوناگونی را آزموده‌اند. مصریان باستان از ترکیب‌های متفاوتی که منشاء طبیعی داشته‌اند مانند چربی حیوان‌ها، عسل و الیاف گیاهان استفاده می‌کردند. پژوهش‌های

از دیرباز تاکنون انسان‌ها همواره در جستجوی مرهمی برای درمان کامل زخم بوده‌اند. در این راستا، پمادها و

انجام شده ثابت کرد که التیام و ترمیم زخم زمانی که یک پانسمان نگهدارنده رطوبت به کار گرفته شود (محیط مرطوب)، بسیار سریعتر از زمانی است که زخم در معرض هوای خشک باشد. سازوکارهای زیادی در این میان دخیل هستند که می توان به تسهیل مهاجرت سلولی، تحریک فیبروبلاست ها برای تسریع تشکیل کلاژن، تشکیل بستر مناسب برای آنزیم ها و هورمون رشد، تحریک ماکروفاژها و... اشاره کرد [۱ و ۲]. پانسمان ها به دو گروه کلاسیک و مدرن تقسیم بندی می شوند. پانسمان پیشرفته که گاهی به نام پانسمان مدرن نیز یاد می شود، در حوزه سلامت و بهداشت، شامل آلزینات ها، هیدروکلوتیدها، اسفنج ها، هیدروژل ها و فیلم ها یا پانسمان های شفاف که هر یک به علت داشتن ویژگی های خاص بسیار مورد توجه هستند [۳ تا ۶]. بیش از نیم قرن است که هیدروژل ها در زمینه های متفاوت زیستی، به کار گرفته شده اند. در سال ۱۹۶۰، نخستین هیدروژل توسط پروفیسور لیم و همکارانش با کاربرد پزشکی تهیه شد. هیدروژل تهیه شده برای نخستین بار در تهیه لنزهای چشمی استفاده شد. مهم ترین مزیت این نوع هیدروژل ها پایداری آن ها در برابر شرایط محیطی متفاوت مانند دما، pH و غیره بود. همچنین، گروه پژوهشی پروفیسور لیم هیدروژل هایی بر پایه کلسیم آلزینات را تهیه کردند که در مهندسی سلولی کاربرد داشت و نیز برای دارورسانی مورد استفاده قرار گرفت [۷]. امروزه تهیه هیدروژل ها با کاربردهای هدفمند همچنان به صورت چشمگیری مورد علاقه دانشمندان قرار گرفته است. در واقع تلاش های اخیر پژوهشگران در حوزه مواد نرم، معطوف بر راهکارهایی است که بتوان با مواد و روش های جدید، هیدروژل هایی هوشمند، غیرسمی و زیست سازگار همراه با ویژگی فیزیکی و مکانیکی بی همتا برای کاربردهای پیشرفته و سودمند در زمینه های مهندسی، پزشکی، داروسازی و غیره تهیه کرد [۸ و ۹]. الکتروریسی یکی از روش های پرکاربرد در حوزه درمان است که بر پایه هیدروژل ها پایه گذاری شده است [۱۰].

الکتروریسی روشی ساده و ارزان است که برای ساخت الیاف، با قطر نانو از هیدروژل ها به کار گرفته می شود [۱۱]. در این روش یک یا چند لایه از الیاف را به صورت یک لیف بانداژ در آورده، که پایه پانسمان های زخم امروزی تولید شده از طریق الکتروریسی است. در روش الکتروریسی از یک منبع تغذیه ولتاژ بالا برای تولید بار الکتریکی در جریان محلول یا مذاب بسپاری استفاده می شود. به منظور تولید نانوالیاف، یکی از الکترودهای منبع تغذیه ولتاژ بالا به محلول بسپاری و الکترودهای دیگر به زمین یا به جمع کننده رسانا متصل می شود. با عبور محلول از درون لوله موئینه، در اثر میدان الکتریکی به دست آمده از منبع تغذیه ولتاژ بالا مابین نوک لوله موئینه و جمع کننده متصل به زمین، سیال باردار و از نوک لوله موئینه به سمت جمع کننده کشیده می شود. در اثر حرکت سیال، حلال تبخیر و رشته هایی با قطر زیر میکرون بر جمع کننده تولید می شود. در اثر اندرکنش نیروهای الکتریکی، کشش سطحی جریان سیال، نیروی گرانروی کشسانی، کشش سطحی و حرکت مارپیچی به سیال باردار القاء و بر اثر آن نانوالیاف تولیدی به صورت لایه به هم پیوسته یا بی یافت تولید می شود [۱۲ تا ۱۵]. در پژوهش حاضر از کیتوسان، پلی وینیل الکل و پلی وینیل پیرولیدون به عنوان واکنشگر مورد نیاز برای ساخت نانوالیاف استفاده شده است. کیتوسان بسپاری طبیعی است که به دلیل زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری و سمی نبودن قابلیت کاربرد در حوزه های متفاوتی مانند صنایع پزشکی، داروسازی و تصفیه پساب های صنعتی را دارد. با توجه به ویژگی مزومتخلخل این بسیار طیف گسترده ای از کاربردهای پزشکی را در زمینه مهندسی بافت در حیطه نانوالیاف نیز پوشش می دهد [۱۶ و ۱۷]. با این حال به علت پایین بودن قابلیت ریسندگی کیتوسان، تهیه این نانوالیاف با محدودیت روبه رو است. بدین منظور از بسپارهای کمک کننده برای الکتروریسی استفاده می شود که در این پژوهش همراه از پلی وینیل الکل و پلی وینیل پیرولیدون استفاده شده است

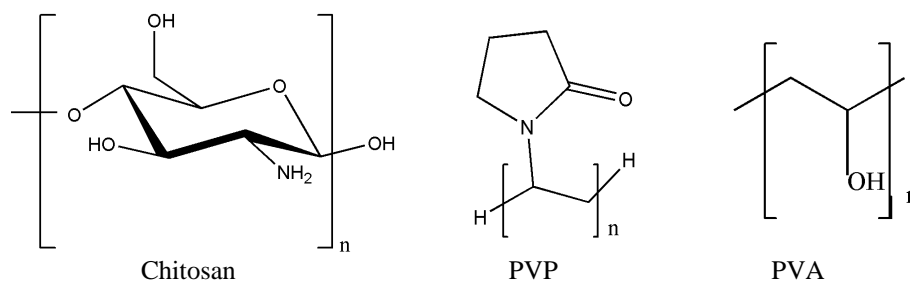
دالتون)، نقره نیترات، استیک اسید، لینولئیک اسید کونژوگه ($C_{18}H_{32}O_2$) و محیط کشت تریپتیک سوی برات از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی و نانوذره‌های نقره از شرکت نانوپیشگامان خریداری و استفاده شدند. ساختار مولکولی پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، پلی‌وینیل الکل (PVA) و کیتوسان در شکل ۱ آورده شده است. همچنین، برای فعالیت‌های پادمیکروبی پلی‌وینیل الکل (PVA) با غلظت ۷۰ میلی‌گرم/میلی‌لیتر، کیتوسان (CS) با غلظت ۷۰ میلی‌گرم/میلی‌لیتر، الیاف پلی‌وینیل الکل/کیتوسان با غلظت ۷۰ میلی‌گرم/میلی‌لیتر، الیاف پلی‌وینیل الکل/کیتوسان/نقره با غلظت ۵۰ میلی‌گرم/میلی‌لیتر، الیاف پلی‌وینیل الکل / کیتوسان/یون نقره با ۵۰ غلظت میلی‌گرم/میلی‌لیتر بر دو نوع باکتری گرم منفی (*Pseudomonas aeruginosa* و *Bacillus*) و دو باکتری گرم مثبت (*Staphylococcus aureus* و *cereus*) در مقایسه با پادزیست تتراسایکلین استفاده شد.

[۱۸ تا ۲۰]. در این پژوهش امکان تهیه الیاف‌های نانوفیبری متشکل از کیتوسان و پلی‌وینیل الکل همراه با نانوذره نقره به‌عنوان لایه پادمیکروبی و پلی‌وینیل - پیرولیدون/اسیدلینولئیک کونژوگه به‌عنوان لایه ترمیم‌کننده زخم بررسی شد. الیاف‌ها با SEM و TEM از نظر ریخت و قطر مورد بررسی قرار گرفتند. روش‌های XRD، FTIR و TGA برای بررسی ساختار و تأیید حضور نانوذره‌های نقره به‌کار گرفته شدند. نتیجه‌های آزمایش‌های میکروبی نیز نشان داد که وجود نانوذره‌های نقره موجب ایجاد ویژگی پادمیکروبی در نانوالیاف‌های به‌دست‌آمده، شده است.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

کیتوسان (با وزن مولکولی ۱۹۰۰۰۰ تا ۳۱۰۰۰۰ دالتون و $DDA > 90$)، پلی‌وینیل الکل (با وزن مولکولی ۸۹۰۰۰ تا ۹۸۰۰۰ دالتون)، پلی‌وینیل پیرولیدون (با وزن مولکولی ۲۰۰۰



شکل ۱ ساختار مولکولی پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و کیتوسان

دستگاه تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) مدل NETZSCH STA 449F3 شرکت NETZSCH و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEOL JEM-2100 در بررسی ساختار و ریخت‌شناسی نانوالیاف به‌کار گرفته شدند.

دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه الکترونیسی (ساخت شرکت نانوزما)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA ساخت شرکت Tescan چک، طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل VBRTEX ۷۰ ساخت شرکت Bruker آلمان، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW 1800 X'PERT،

باکتری گرم منفی (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 49189) و *Escherichia coli* ATCC 35218 بوده است. سوبه‌های میکروبی یادشده از گروه بهداشت و صنایع غذایی دانشکده دامپزشکی ایلام تهیه شد. از کشت لیوفیلیزه هر باکتری در محیط تریپتیک سوی براث (TSB) کشت و به مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه با دمای 37°C قرار داده شد.

برای ارزیابی خالص بودن باکتری‌ها، هر باکتری بر محیط کشت اختصاصی، کشت خطی داده شد و در دمای 37°C به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. دوباره با تلقیح کلنی‌های به‌دست‌آمده در گرم‌خانه 37°C به مدت ۲۴ ساعت کشت شبانه انجام شد. مقداری از این کشت شبانه با بافر فسفات سالین استریل (PBS) مخلوط شد تا تعلیق‌های با کدورت معادل 0.5×10^8 م‌ک‌فارلند ($10^8 \times 1/5$ واحد تشکیل کلنی (CFU/ml)) تهیه شد. سپس از تعلیق هر کدام از باکتری‌ها با روش (کشت سطحی^۱) بر محیط مولر هینتون آگار کشت داده شد. پس از کشت باکتری موردنظر، دیسک‌های سترون تهیه‌شده با پنس سترون روی سطح پلیت آلوده به باکتری قرار گرفت و پس از تماس کامل با محیط کشت با فاصله مناسب از یکدیگر، با نمونه‌بردار مقدار ۲۰ میکرولیتر از ترکیب‌های الیاف پلی‌وینیل الکل، کیتوسان، الیاف پلی‌وینیل الکل/کیتوسان، نانوالیاف حاوی نقره نیترات و نانوالیاف حاوی نانوذره‌های نقره در غلظت‌های متفاوت (میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به‌طور جداگانه روی دیسک‌ها ریخته شد. سپس قطر هاله جلوگیری از رشد پس از ۲۴ ساعت قرارگرفتن در گرم‌خانه 37°C اندازه‌گیری شد. همچنین، برای مقایسه قطر هاله عدم رشد از دیسک‌های پادزیست تتراسایکلین استفاده شد. آزمایش تعیین اثر پادمیکروبی با سه تکرار انجام و میانگین فعالیت پادمیکروبی گزارش شد.

ساخت الیاف پلی‌وینیل الکل/کیتوسان/نقره (PVA/CS/Ag) (لا یه اول)

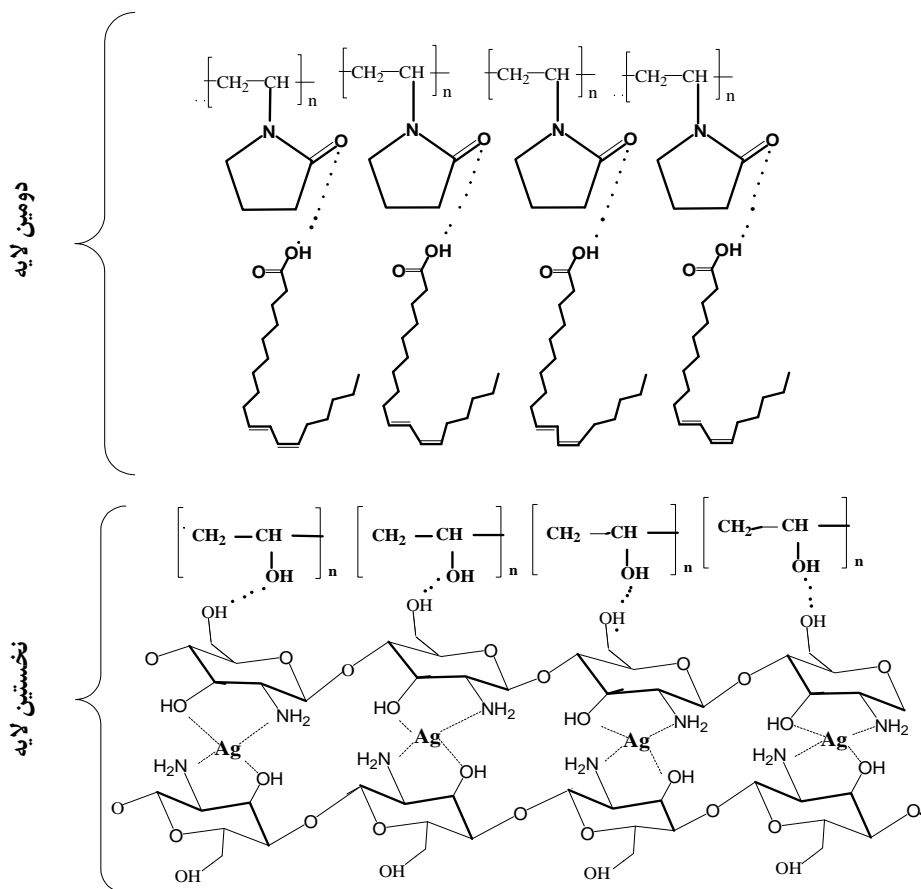
در ابتدا ۱/۵ گرم PVA در ۸/۵ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای 80°C حل و بر همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلولی به‌طور کامل همگن و یکنواخت به‌دست آمد. سپس ۰/۱ گرم کیتوسان در محلول ۲٪ استیک اسید حل و 0.004 گرم نقره نیترات یا نانوذره‌های نقره به آن افزوده شد و روی همزن قرار گرفت تا محلول یکنواختی به‌دست آید. محلول کیتوسان را به محلول PVA افزوده و روی همزن قرار داده تا به‌طور کامل با هم مخلوط شوند. محلول آماده‌شده با یک سرنگ ۲/۵ میلی‌لیتری (با سوزن شماره ۲۱) برداشته و در دستگاه الکترورسی قرار داده شد. ولتاژ دستگاه روی ۱۸ کیلوولت تنظیم و فاصله سرنگ تا نمونه به اندازه ۱۰ سانتی‌متر معین شد. در طی فرایند الکترورسی الیاف روی غلطک کم‌کم تشکیل شدند. به‌طور تقریبی در هر ۲۰ دقیقه دو میلی‌لیتر از محلول الکترورسی شد. پس از پنج بار الکترورسی الیاف تشکیل شده از روی غلطک جمع‌آوری و مورد تجزیه قرار گرفتند.

ساخت الیاف پلی‌وینیل پیرولیدون/لینولئیک اسید کوئروگه (لا یه دوم)

ابتدا ۵ گرم پلی‌وینیل پیرولیدون در ۵ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر حل شد. سپس، یک میلی‌لیتر لینولئیک اسید کوئروگه به آن افزوده و روی همزن قرار داده شد تا محلول ژل مانند و یکنواخت به‌دست آید. در مرحله بعد، از محلول به‌دست‌آمده با سرنگ ۲/۵ میلی‌لیتر (سوزن شماره ۲۱) برداشته و الکترورسی شد. شکل ۲ مراحل تشکیل نانوالیاف تشکیل‌شده بر فویل آلومینیم را نشان می‌دهد.

فعالیت‌های پادمیکروبی

سوبه‌های مرجع باکتریایی مورد استفاده شامل دو نوع باکتری گرم مثبت (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 و *Bacillus cereus* ATCC 11788) و دو نوع



شکل ۲ طرحواره نانوالیاف لایه اول (پلی‌وینیل الکل/کیتوسان/نقره) و لایه دوم (پلی‌وینیل پیرولیدون/ لینولئیک اسید)

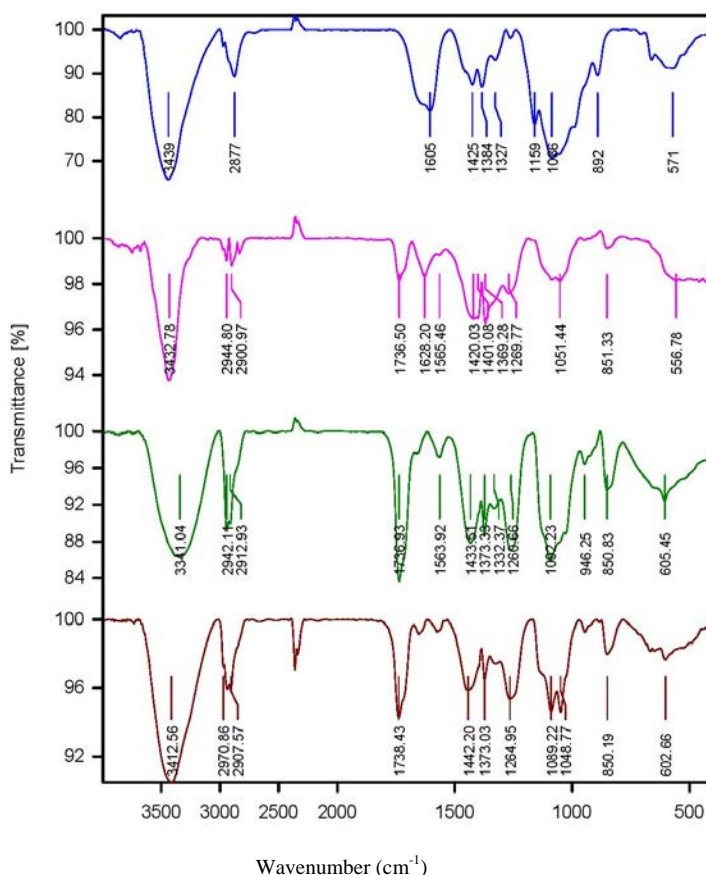
نتیجه‌ها و بحث

ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه متیلن است. پیک مشاهده شده در 1605 cm^{-1} با توجه به ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل $\text{C}=\text{O}$ باقی مانده از گروه پلی‌وینیل-استات است [۲۱]. پیک‌های موجود در 1626 cm^{-1} ، 1425 و 1327 cm^{-1} به ترتیب مربوط به OH خمشی، ارتعاش‌های پیوندی CH_2 و نوسان CH هستند. همچنین، پیک پدیدار شده در 1051 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}-\text{O}$ و پیک ناحیه 946 cm^{-1} به دلیل نوسان CH_2 است [۲۲ و ۲۳]. همچنین، شکل $\text{b}-3$ طیف FTIR کیتوسان و

برای توصیف حضور گروه‌های عاملی ویژه در مواد از طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه استفاده شد. شکل ۳ طیف FTIR به دست آمده از پلی‌وینیل الکل (PVA)، کیتوسان، پلی‌وینیل الکل/کیتوسان PVA/CS و پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) // لینولئیک اسید را نشان می‌دهد. در شکل $\text{a}-3$ پیک مشخصه پهن از ارتعاش‌های کششی OH (پیوند هیدروژنی بین مولکولی قوی) در 3341 cm^{-1} پدیدار شده است. پیک‌های ضعیف 2098 cm^{-1} و 2912 cm^{-1} مربوط به

ارتعاش‌های کششی O-H و پیک ناحیه 2970 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H است. در ناحیه 1738 cm^{-1} یک پیک قوی مربوط به C=O مشاهده می‌شود. پیک‌های نواری 1442 cm^{-1} و 1373 cm^{-1} مربوط به C-H در حلقه پیرولیدون و زنجیره اصلی آن هستند. پیک‌های جذب شده در نواری 1000 تا 1290 cm^{-1} مربوط به C-N هستند [۲۴].

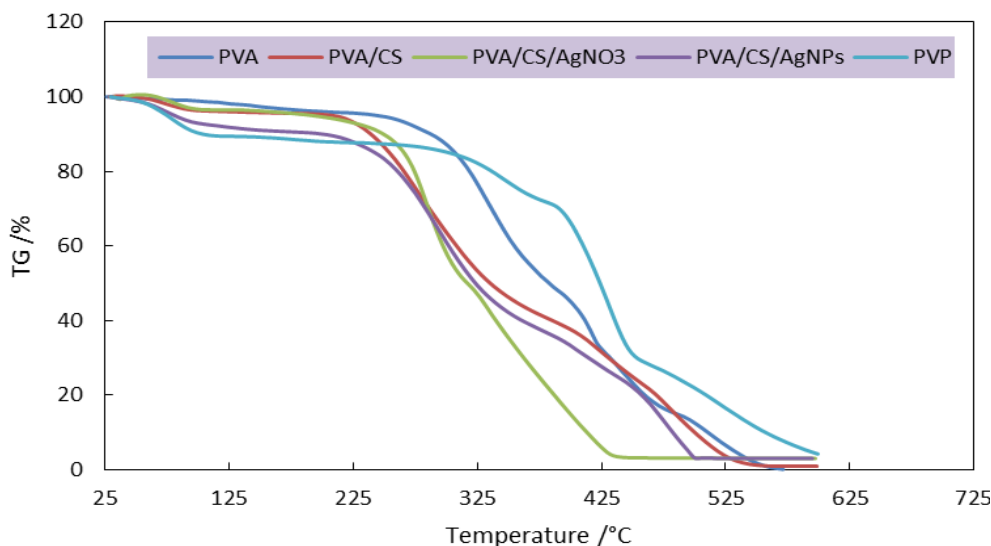
شکل ۳- طیف FTIR الیاف پلی‌وینیل الکل/کیتوسان را نشان می‌دهند. در مقایسه طیف PVA، عدد موج‌های 3432 cm^{-1} و 1092 cm^{-1} به سمت عدد موج پائین‌تر منتقل شده است. همچنین، شدت پیک آن‌ها نیز کاهش یافته که این تغییر به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکولی، به وسیله OH در PVA و OH یا NH در CS است. شکل (۳-d) مربوط به الیاف پلی‌وینیل پیرولیدون است. پیک ناحیه 3412 cm^{-1} مربوط به



شکل ۳ طیف‌های FTIR نانوالیاف پلی‌وینیل الکل (a)، کیتوسان (b)، نانوالیاف پلی‌وینیل - الکل/کیتوسان (c) و پلی وینیل پیرولیدون/لینولئیک اسید (d)

می‌دهد این بسیار در چند مرحله تجزیه شده است. کاهش وزنی (۱۳٪) در کمتر از $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ رخ داده است که نشان‌دهنده حذف رطوبت موجود در ماده است و کاهش وزنی قابل توجه (۶۶٪) در گستره $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ تا $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ رخ داده است که ناشی از تخریب و تجزیه زنجیر PVP است [۲۷ و ۲۸]. همچنین، شکل ۴ نشان می‌دهد افزودن نانوذره‌های نقره تا حدودی مقدار تخریب گرمایی نانوالیاف را تغییر می‌دهد. از طرف دیگر وجود حلال نیز موجب جابه‌جایی نمودار گرمایی نانوالیاف حاوی نانوذره‌های نقره می‌شود. وجود نانوذره‌های نقره تا حدودی نظم بلوری بین مولوکول‌های بسیار را دستخوش تغییر می‌کند و در نتیجه موجب کاهش دمای تخریب می‌شود. همچنین، بر برهم‌کنش‌های بین مولکولی گروه‌های عاملی بسپارها تأثیر و بازهم موجب تغییر دمای تخریب بسیار می‌شود.

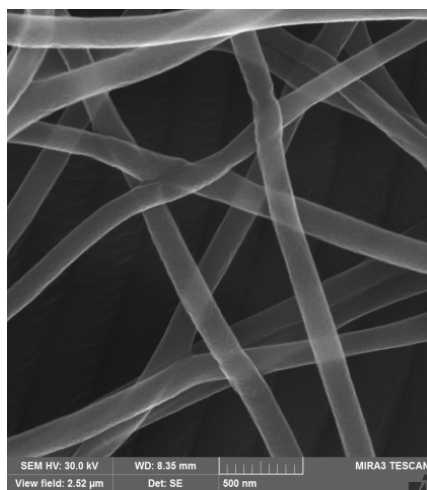
نمودارهای TGA با سرعت $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا، در شکل ۴ برای PVA/CS، PVA/CS/AgNO₃، PVA/CS/Ag⁺ و PVA/CS/Ag (PVA/CS/AgNps) نشان داده شده‌اند. نمودار TGA مربوط به PVA کاهش وزنی در گستره $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ تا $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ را نشان می‌دهد که مربوط به تجزیه زنجیره جانبی PVA و تجزیه زنجیره اصلی PVA است [۲۵]. نانوالیاف PVA/CS کاهش وزنی ناشی از تبخیر آب (در گستره $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ تا $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) و تخریب گرمایی زنجیره‌های بسپاری (در گستره $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ تا $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) را نشان می‌دهد. بیشترین کاهش وزن در گستره $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ تا $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ رخ می‌دهد که به دلیل شکسته شدن متقابل زنجیره‌های بسپاری مانند پیوند هیدروژنی و همچنین، حلقه ساکارید و تخریب مشتق‌های به‌دست آمده از شکست پیوند در PVA است [۲۶]. منحنی PVP در شکل ۴ نشان



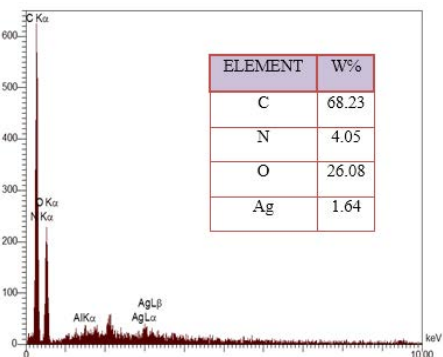
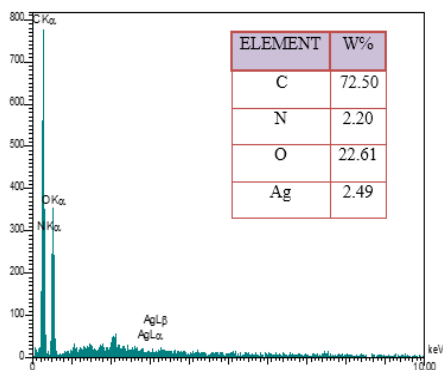
شکل ۴ نمودار TGA برای نمونه‌های PVA/CS، PVA/CS/AgNO₃، PVA/CS/Ag⁺ (PVA/CS/AgNps)، PVA/CS/Ag (PVA/CS/AgNps) و PVP

$64/76\text{ }^{\circ}$ و $77/69\text{ }^{\circ}$ را می‌توان به ترتیب به صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) نقره نسبت داد که وجود نانوذره‌های نقره را در نانوالیاف ثابت می‌کند. همان‌طور که در شکل ۵ برای نانوالیاف PVA/CS/AgNO₃ نیز مشاهده می‌شود یک

برای تعیین ساختار بلوری نانوالیاف تهیه شده PVA/CS/Ag⁺ و PVA/CS/Ag و تأیید حضور ذره‌های نقره روش XRD به کار گرفته شد. با توجه به شکل ۵، برای نانوالیاف PVA/CS/Ag چهار پیک تیز در $38/27$ ، $44/54$ ،

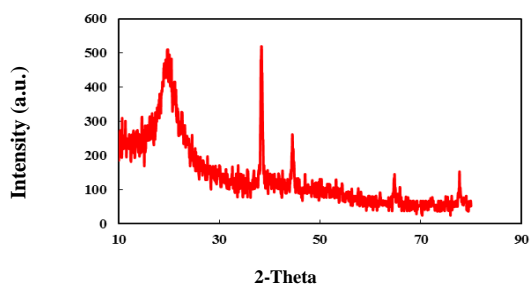


شکل ۶ تصویر SEM نانوالیاف PVA/CS/Ag

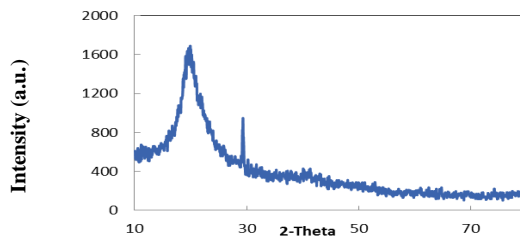


شکل ۷ طیف‌های EDS نمونه‌های PVA/CS/Ag (الف) و PVA/CS/Ag⁺ (ب)

قله اصلی در ناحیه 19.5° که مشخصه فاز شبکه‌ای بسیار است، مشاهده می‌شود. همچنین، پیک تیز در ناحیه 29° نیز مربوط به حضور نقره در نانوالیاف است [۲۹].



الف



ب

شکل ۵ الگوهای XRD الیاف PVA/CS/Ag (الف) و الیاف PVA/CS/Ag⁺ (ب)

الف

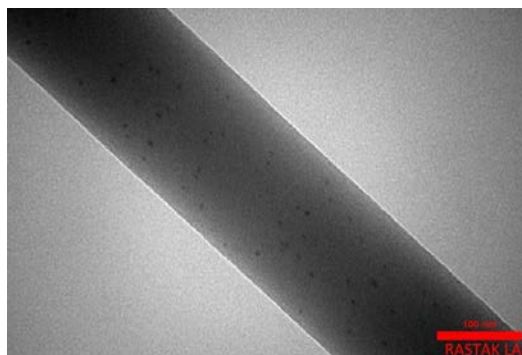
ریخت‌شناسی نانوالیاف با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. همان‌طور که از تصاویر ۶ پیداست، نانوالیاف با ساختار شبکه‌ای و بدون ایجاد گره هستند. متوسط قطر نانوالیاف در گستره ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر هستند. وجود نانوالیاف یکنواخت، بدون درهم‌پیچیدگی و گره‌خوردگی نشانه استفاده از شرایط مناسب برای تهیه نانوالیاف است.

ب

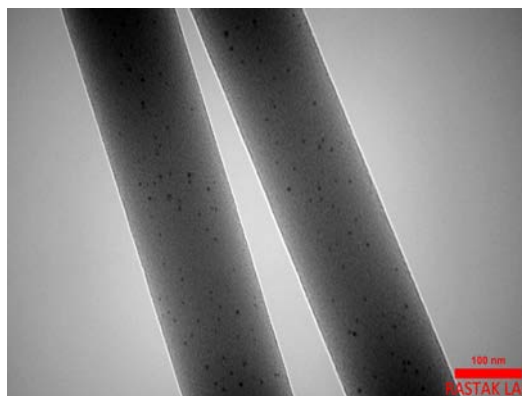
برای تعیین عناصر در الیاف تهیه‌شده پلی‌وینیل-الکل/کیتوسان/نقره نیترات و پلی‌وینیل‌الکل/کیتوسان/نانوذره‌های نقره از روش EDS استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که عناصر C و O بیشترین سهم در هر دو ترکیب را دارند. همچنین، هر دو طیف تأییدکننده حضور نقره در الیاف تهیه‌شده است (شکل ۷) [۳۰].

نانوذره، به صورت جاذب بین میکروب و نانوذره عمل می‌کند و موجب پیوند نانوذره به سطح سلول می‌شود و در نتیجه می‌تواند موجب مرگ سلول شود [۳۱]. در نهایت تعداد زیادی از این تماس‌ها منجر به اکسیدشدن مولکول‌های سطحی میکروب‌ها و مرگ سریع آن‌ها می‌شوند. احتمال داده می‌شود یون‌های آزادشده از نانومواد با گروه‌های تیول (SH^-) پروتئین‌های سطحی سلول‌های باکتریایی واکنش دهند. تعدادی از این پروتئین‌ها غشای سلول‌های باکتریایی عمل انتقال مواد معدنی از سطح دیواره را به عهده دارند که نانومواد با اثر بر این پروتئین‌ها موجب غیرفعال شدن و نفوذناپذیری غشاء می‌شوند [۳۲]. غیرفعال شدن تراوایی غشاء موجب مرگ سلول می‌شود. همچنین، نانومواد، چسبیدن سلول باکتری و تشکیل بیوفیلم را به تأخیر می‌اندازند که این عمل موجب می‌شود گروهی از باکتری‌ها نتوانند تثبیت شوند و تکثیر یابند [۳۳]. برای بررسی فعالیت پادمیکروبی نمونه‌های تهیه شده در برابر باکتری‌های گرم مثبت باسیلوس سرئوس و استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری‌های گرم منفی اشرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا از روش نفوذ در دیسک استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بررسی نشان داد الیاف ساخته‌شده از پلی‌وینیل الکل خالص، کیتوسان خالص، پلی‌وینیل الکل به همراه کیتوسان ویژگی پادمیکروبی بر علیه هیچ‌کدام از باکتری‌های مورد مطالعه نداشتند و در گستره دیسک باکتری‌ها توانایی رشد داشتند در حالیکه الیاف ساخته‌شده از پلی‌وینیل الکل و کیتوسان به همراه نانوذره‌های نقره و پلی‌وینیل الکل و کیتوسان به همراه نقره نیترات دارای این ویژگی بودند که از رشد باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی جلوگیری کنند (شکل ۱۰). همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است می‌توان گفت بیشترین تأثیر پادمیکروبی نانوذره نقره بر باکتری گرم منفی اشرشیاکلی (13 ± 1 میلی‌متر)، و بیشترین تأثیر پادمیکروبی نقره نیترات

شکل‌های ۸ و ۹ تصویرهای TEM نانوالیاف PVA/CS/Ag⁺ (PVA/CS/AgNO₃) و نانوالیاف PVA/CS/Ag را نشان می‌دهد. این آنالیز برای بررسی وجود نقره نیترات بر نانوالیاف تهیه‌شده صورت گرفته است. اندازه قطر نانوالیاف‌های یادشده برپایه تصویرها بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر و اندازه نانوذره‌های نقره کوچکتر از ۱۰ نانومتر است.



شکل ۸ تصویر TEM نانوالیاف PVA/CS/Ag

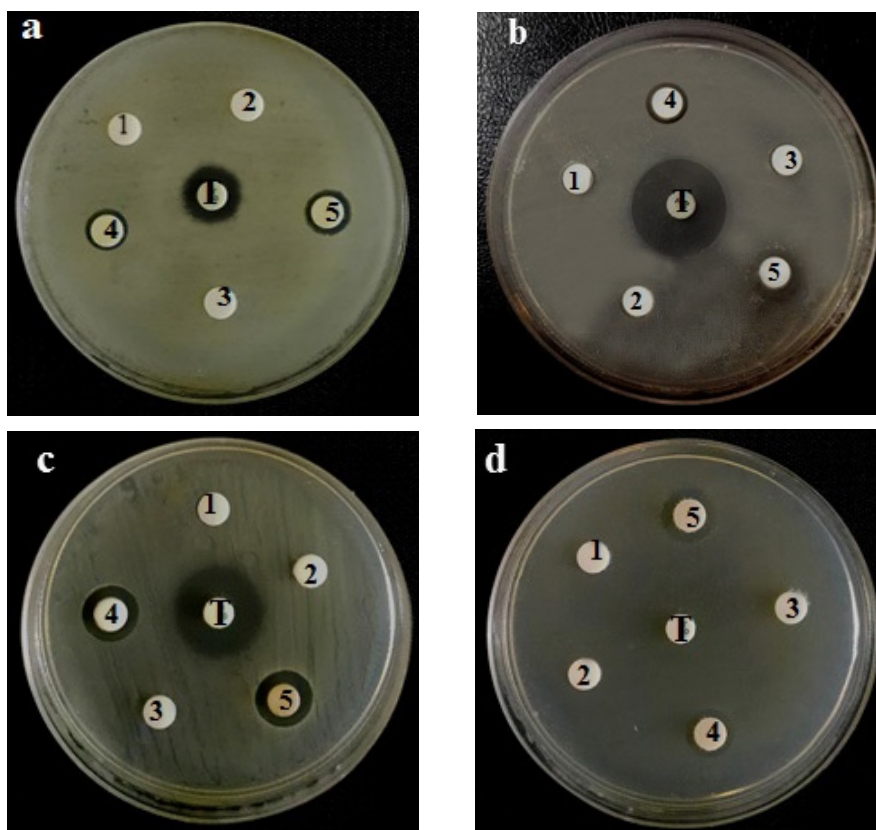


شکل ۹ تصویر TEM نانوالیاف PVA/CS/Ag⁺

آزمون میکروبی

در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی برای مشخص کردن چگونگی اثر نانوذره‌ها بر باکتری‌ها صورت گرفته است. تفاوت بین بار منفی میکروارگانیسم و بار مثبت

بر باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکلی (1±۱۳ میلی‌متر) است.



شکل ۱۰ هاله‌های عدم رشد میکروبی ایجاد شده با نمونه‌های تتراسایکلین (T)، PVA (1)، CS (2)، PVA/CS (3)، PVA/CS/AgNO₃ (4) و PVA/CS/AgNPs (5) در برابر ریزاندامگان مورد آزمون (a) *Bacillus cereus* (b) *Staphylococcus aureus* (c) *Escherichia coli* (d) و *Pseudomonas aeruginosa*

جدول ۱ میانگین قطر هاله عدم رشد میکروبی ایجاد شده با نمونه‌های PVA، CS، PVA/CS، PVA/CS/Ag⁺ و تتراسایکلین در برابر ریزاندامگان‌های مورد آزمون

میانگین قطر هاله عدم رشد میکروبی ایجاد شده با نمونه‌ها (میلی‌متر)						ریزاندامگان
تتراسایکلین	PVA/CS/Ag ⁺	PVA/CS/Ag	PVA/CS	CS	PVA	
۱۱±۱	۱۰±۱	۱۱±۱	۰	۰	۰	<i>Bacillus cereus</i>
۱۸±۲	۱۳±۱	۱۰±۱	۰	۰	۰	<i>Staphylococcus aureus</i>
۱۶±۲	۱۳±۱	۱۳±۱	۰	۰	۰	<i>Escherichia coli</i>
۰	۱۱±۱	۱۲±۱	۰	۰	۰	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>

نتیجه‌گیری

برهم‌کنش‌های جدید با کیتوسان و نقره بود. نتیجه تجزیه عنصری به‌دست‌آمده با روش EDS با مقادیر استفاده‌شده در حین تهیه همخوانی داشت. وجود AgNP و $AgNO_3$ با پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری، تأیید شد. این تصاویر توزیع مناسب نانوذره‌ها بر نانوالیاف را نشان می‌دهد. به‌بیان‌دیگر، نانوذره‌ها در حین ساخت نانوالیاف برهم‌انباشته نشده و سطح نانوالیاف را به‌طور مناسب پوشانده‌اند. برای بررسی فعالیت ضد میکروبی نمونه‌های تهیه‌شده در برابر باکتری‌های گرم مثبت باسیلوس سرئوس و استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری‌های گرم منفی اشرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا از روش نفوذ در دیسک استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که الیاف ساخته‌شده از پلی‌وینیل الکل و کیتوسان به همراه نانوذره‌های نقره و پلی‌وینیل الکل و کیتوسان به همراه نقره نیترات قابلیت جلوگیری از رشد باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی را داشتند.

سپاسگزاری

نویسندگان از حوزه معاونت محترم پژوهشی دانشگاه ایلام که هزینه این پژوهش را فراهم کرده است، سپاسگزارند.

در این پژوهش سعی شده است از روش الکترونیسی برای ساخت نانوالیاف دو لایه، لایه بالایی حاوی پلی‌وینیل - الکل و کیتوسان حاوی نانوذره‌های نقره به‌عنوان لایه پادمیکروبی، و لایه پایین‌تر حاوی پلی‌وینیل پیرولیدون حاوی لینولئیک اسید کونژوگه به‌عنوان لایه مرطوب‌کننده بافت پوست جراحات دیده استفاده شود. ریخت و ساختار نانوالیاف تولیدشده با پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تشکیل الیافی با ساختار مشبک و قطر نانومتر را تأیید کرد. همچنین، نانوالیاف‌های تشکیل‌شده بدون هیچ‌گونه به‌هم‌پیچیدگی یا گره و ناهمواری در سطح تشکیل شدند که حاکی از انتخاب شرایط شیمیایی و محیطی مناسب در حین ساخت نانوالیاف بود. افزودن کیتوسان و نانوذره‌های نقره به الیاف پلی‌وینیل الکل در طیف FTIR به‌طور کامل مشهود بود. افزون‌براین، پایداری گرمایی الیاف پلی‌وینیل الکل با افزودن کیتوسان و نانوذره‌های نقره به دماهای پایین‌تر کاهش‌یافت که نشان از کاهش نظم ساختاری بین زنجیرهای بسیاری به‌علت

مراجع

- [1] Jones, M.; Davey, J.; Champion, A.; Nurs Stand. 11, 47-52, 1998.
- [2] Colwell, J.C.; Foreman, M.D.; Trotter, J.P.; Decubitus 6, 28-36, 1993.
- [3] Ghasemian Lemraski, E.; Jahangirian, H.; Dashti, M.; Khajehali, E.; Sharafinia, S.; Rafiee-Moghaddam, R.; Webster, T.J.; Int. J. Nanomed. 16, 223-235, 2021.
- [4] Ji, H.M.; Lee, H.W.; Karim, M.R.; Cheong, I.W.; Bae, E.A.; Kim, T.H.; Yeum, J.H.; Colloid. Polym. Sci. 287, 751-758, 2009.
- [5] Akbari, G.; Shahbazfar, A.; Kianifard, D.; Rezaei, H.; Shokrollahi, S.; Mohebi, D.; SJIMU. 24, 169-177, 2017.
- [6] Zhao, W.; Jin, X.; Cong, Y.; Liu, Y.; Fu, J.; J. Chem. Technol. Biotechnol. 88, 327-339, 2013.
- [7] Wichterle, O.; Lim, D.; Nature 185, 117-118, 1960.
- [8] Yan, H.; Dai, J.; Yang, Z.; Yang, H.; Cheng, R.; Chem. Engin. J. 174, 586-594, 2011.
- [9] Yigitoglu, M.; Isiklan, N.; Ozmen, R.; J. App. Polym. Sci. 104, 936-943, 2007.

- [10] Koski, A.; Yim, K.; Shivkumar, S.; Mater. Lett. 58, 493-497, 2004.
- [11] Haghi, A.K.; Akbari, M.; Phys. Stat. Sol. 204, 1830-1834, 2007.
- [12] Beachley, V.; Wen, X.; Mater. Sci. Eng. 29, 663-668, 2009.
- [13] He, J.H.; Wan, Y.Q.; Yu, J.Y.; Fibers Polym. 9, 140-142, 2008.
- [14] Yang, J.; Yao, Z.; Tang, C.; Darvell, B.W.; Zhang, H.; Pan, L.; Chen, Z.; Appl. Surf. Sci. 255, 8551-8555, 2009.
- [15] Unnithan, A.R.; Barakat, N.A.; Pichiah, P.T.; Gnanasekaran, G.; Nirmala, R.; Cha, Y.S.; Jung, C.H.; Newehy, M.E.; Kim, H.Y.; Carbohydr. Polym. 90, 1786-1793, 2012.
- [16] Sarhan, W.A.; Azzazy, H.M.; Carbohydr. Polym. 122, 135-143, 2015.
- [17] Ganesh, M.; Aziz, A.S.; Ubaidulla, U.; Hemalatha, P.; Saravanakumar, A.; Ravikumar, R.; Peng, M.M.; Choi, E.Y.; Jang, H.T.; J. Ind. Eng. Chem. 39, 127-135, 2016.
- [18] Mincheva, R.; Manolova, N.; Paneva, D.; Rashkov, I.; J. Bioact. Compat. Polym. 20, 419-435, 2005.
- [19] Ignatova, M.; Manolova, N.; Rashkov, I.; Eur. Polym. J. 43, 1609-1623, 2007.
- [20] Shalumon, K.T.; Anulekha, K.H.; Nair, S.V.; Chennazhi, K.P.; Jayakumar, R.; Int. J. Biol. Macromol. 49, 247-254, 2011.
- [21] Mansur, H.S.; Sadahira, C.M.; Souza, A.N.; Mansur, A.A.; Mater. Sci. Eng. 28, 539-548, 2008.
- [22] Jipa, I.M.; Stoica, A.; Stroescu, M.; Dobre, L.M.; Dobre, T.; Jinga, S.; Tardei, C.; Chem. Pap. 66, 138-143, 2012.
- [23] Khatua, C.; Chinya, I.; Saha, D.; Das, S.; Sen, R.; Dhar, A.; Int. J. Smart. Sens. Intell. Syst. 3, 1424-1442, 2015.
- [24] Archana, D.; Singh, B.K.; Dutta, J.; Dutta, P.K.; Carbohydr. Polym. 95, 530-539, 2013.
- [25] Holland, B.J.; Hay, J.N.; Polymer 42, 6775-6783, 2001.
- [26] Ghasemian Lemraski, E.; Yari, S.; Khajehali, E.; Sharafinia, S.; Jahangirian H.; Rafiee-Moghaddam, R.; Webster, T.J.; J. Iran. Chem. Soc. 19, 1287-1299, 2022.
- [27] Alavarse, A.C.; De Oliveira Silva, F.W.; Colque, J.T.; Da Silva, V.M.; Prieto, T.; Venancio, E.C.; Bonvent, J.J.; Mater. Sci. Eng. C, Mater. Biol. Appl. 77, 271-281, 2017.
- [28] Gasaymeh, S.S.; Radiman, S.; Heng, L.Y.; Saion, E.; Saeed, G.M.; Am. J. Appl. Sci. 7, 892-901, 2010.
- [29] Yang, T.L.; Pan, C.T.; Chen, Y.C.; Lin, L.W.; Wu, I.C.; Hung, K.H.; Kuo, S.W.; Optic. Mater. 39, 118-124, 2015.
- [30] Kowalonek, J.; Kaczmarek, H.; Eur. Polym. J. 46, 345-353, 2010.
- [31] Remya, R.R.; Rajasree, S.R.; Aranganathan, L.; Suman, T.Y.; Biotechnol. Report. 8, 110-115, 2015.
- [32] Kalpana, D.; Han, J.H.; Park, W.S.; Lee, S.M.; Wahab, R.; Lee, Y.S.; Arab J Chem. 12, 1722-1732, 2014.
- [33] Nguyen, T.H.; Kim, Y.H.; Song, H.Y.; Lee, B.T.; J. Biomed. Mater. Res. 96, 225-233, 2011.


بررسی روش‌های فعال‌سازی کائولن در تهیه زئولیت A به روش آب‌گرمایی با امواج فراصوت

محبوبه اجتماعی^۱، سپهر صدیقی^{۲*}، علیقلی نیائی^{۳*}، مهدی رشیدزاده^۴ و داریوش سالاری^۵

۱. دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۲. استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۳. استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۴. دانشیار شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۵. استاد شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۰ بازنگری: بهمن ۱۴۰۰ پذیرش: اسفند ۱۴۰۰

 10.30495/JACR.2022.689135

 20.1001.1.17359937.1401.16.1.8.0

چکیده

زئولیت LTA به‌عنوان یکی از پرکاربردترین زئولیت‌های صنعتی است که در فرایندهای متفاوت به‌عنوان جاذب، تبادل‌گر یونی و کاتالیست به‌کار گرفته می‌شود. در این پژوهش، زئولیت A با روش آب‌گرمایی از کائولن به‌عنوان منبع اتم‌های سیلیکون و آلومینیم تهیه شد. روش‌های متفاوت فعال‌سازی کائولن مانند کلسینه‌شدن، ذوب قلیایی و ذوب قلیایی-استخراج مورد ارزیابی قرار گرفتند. ویژگی نمونه‌های تهیه‌شده با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و جذب و واجذب نیتروژن بررسی و ظرفیت جذب آب ایستایی نمونه‌ها ارزیابی شدند. نتیجه‌ها نشان دادند، زمان تهیه در روش کلسینه‌شدن کمتر بود درحالی‌که ذوب قلیایی منجر به تهیه زئولیت با خلوص بالاتری شد. دمای 700°C به‌عنوان دمای بهینه کلسینه‌شدن کائولن نتیجه‌گیری شد. افزون‌برآن، ظرفیت جذب آب نمونه‌های تهیه‌شده در شکل‌های پتاسیم و سدیم در روش ذوب قلیایی به ترتیب برابر با $14/35$ و $24/36$ درصد وزنی و در روش ذوب قلیایی-استخراج به ترتیب برابر با $14/70$ و $25/06$ درصد وزنی به‌دست آمد که این مقادیر، بیشتر از ظرفیت جذب آب برای نمونه تهیه‌شده در روش کلسینه‌شدن (به ترتیب برابر با $12/24$ و $18/27$ درصد وزنی) بود.

واژه‌های کلیدی: زئولیت LTA، روش سنتز آب‌گرمایی، امواج فراصوت، کائولن، کلسینه‌شدن، ذوب قلیایی

مقدمه

که غربال‌های مولکولی نیز نامیده می‌شوند، آلومینا سیلیکات‌های آبدار شامل فلزهای گروه ۱A و ۲A جدول تناوبی در حالت بلوری هستند و از واحدهای ساختاری اولیه چهاروجهی‌های

زئولیت‌های سنتزی گروهی از مواد متخلخل با ساختاری شامل حفره‌ها و کانال‌های بسیار ریز هستند [۱ و ۲]. این مواد

[۱۰ تا ۱۶]. انواع متفاوت خاک رس به عنوان منبع اتم‌های سیلیکون و یا آلومینیم به‌طور گسترده برای تهیه زئولیت‌ها به‌کار گرفته شده است. با توجه به اینکه، نسبت سیلیکون بر آلومینیم خاک رس کائولن نزدیک ۱ است، گزینه ایده‌آل برای تهیه زئولیت A به حساب می‌رود [۱۰ و ۱۷]. کائولن دارای ساختار ۱:۱ و با ترکیب شیمیایی $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ است که ساختار آن برای نخستین بار توسط پائولینگ پیشنهاد شد [۱۸]. کائولن ساختاری دو بعدی دارد و ساختار آن شامل یک لایه چهاروجهی سیلیکا و یک لایه هشت‌وجهی آلومینا است. به دلیل وجود پیوند هیدروژنی بین این لایه‌ها، کائولن به‌طور ذاتی ترکیبی غیرفعال برای تبدیل شدن به زئولیت است. روش‌های فعال‌سازی متفاوتی بدین منظور به‌کار گرفته شده است که از بین آن‌ها می‌توان به کلسینه‌شدن و ذوب قلیایی اشاره کرد [۱۳ و ۱۷]. طی کلسینه‌شدن کائولن در دماهای بالا عدد کئوردیناسیون آلومینیم تغییر می‌یابد. ترکیب به‌دست آمده، متاکائولن، ماده‌ای واکنش‌پذیر است که در تهیه زئولیت A به‌طور گسترده‌ای به کار گرفته می‌شود. تهیه زئولیت از ماده اولیه کائولن با این روش شامل دو مرحله کلی عملیات گرمایی کائولن و تبدیل به ماده فعال متاکائولن و واکنش متاکائولن با محلول سدیم هیدروکسید است [۱۹]. در روش فعال‌سازی با روش ذوب‌قلیایی، مخلوط سدیم هیدروکسید و کائولن تحت کلسینه‌شدن در دماهای بالا قرار داده می‌شود که طی ذوب سدیم هیدروکسید، ساختار کائولن نیز از هم پاشیده می‌شود [۱۷]. در کار پژوهشی حاضر زئولیت A از خاک رس کائولن به‌عنوان منبع سیلیکون و آلومینیم به روش آب‌گرمایی تهیه شد و کارایی روش‌های متفاوت فعال‌سازی کائولن از جمله کلسینه‌شدن، ذوب قلیایی و ذوب قلیایی - استخراج بررسی - شد. ظرفیت جذب آب ایستایی زئولیت‌های تهیه‌شده در شکل‌های سدیمی و پتاسیمی نیز ارزیابی شد.

SiO_4 و AlO_4 در یک شبکه سه‌بعدی تشکیل می‌شوند [۳] و [۴]. زئولیت (A) LTA^1 ساختاری سه‌بعدی با کانال‌های مستقیم و عمود برهم در راستای محورهای x ، y و z دارد. فرمول شیمیایی هسته واحد این زئولیت در حالت آب‌بوشی کامل به صورت $[Na_{12}(H_2O)_{27}]_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}]_8$ است. ساختار این نوع زئولیت، با پیوند قفسه‌های سودالیت، به‌وسیله چهارضلعی‌ها دو تایی ($D4R^2$)، به هم شکل می‌گیرد و طی این پیوند حفره‌های α تشکیل می‌شوند. این زئولیت با نسبت Si/Al برابر با ۱ تهیه می‌شود [۵]. اندازه حفره ورودی این زئولیت به نوع کاتیون‌های موجود در ساختار آن بستگی دارد و از ۳ تا ۵ انگسترم می‌تواند تغییر کند. با جانشینی برخی کاتیون‌های تک‌ظرفیتی Na^+ با کاتیون‌های دو ظرفیتی Ca^{2+} و کاهش تعداد کاتیون‌ها قطر حفره‌های ورودی از ۴ تا ۵ انگسترم افزایش می‌یابد. از طرفی با تبادل کاتیون‌های Na^+ با کاتیون‌های تک‌ظرفیتی بزرگتر K^+ ، اندازه حفره‌ها از ۴ به ۳ انگسترم کاهش می‌یابد. از این‌رو، زئولیت‌های با ساختار LTA و کاتیون‌هایی از نوع کلسیم و پتاسیم به ترتیب تحت عنوان زئولیت‌های $5A$ و $3A$ شناخته شده‌اند [۵ تا ۷]. این نوع زئولیت همواره به‌عنوان یکی از پرکاربردترین زئولیت‌های صنعتی مطرح بوده و در فرایندهای متفاوت به‌عنوان جاذب، تبادل‌گر یونی، کاتالیست به‌کار گرفته می‌شود. زئولیت‌های با نسبت Si/Al پایین، به دلیل اثر متقابل قوی مولکول قطبی آب با میدان‌های الکترواستاتیک شبکه زئولیت و کاتیون‌های بیرون شبکه، بسیار آب‌دوست هستند [۸]. از بین زئولیت‌های متفاوت با نسبت Si/Al پایین، زئولیت‌های خانواده LTA کمترین نسبت Si/Al و یا به عبارت دیگر، بیشترین اتم‌های آلومینیم را در ساختار خود دارند. از این‌رو، این نوع زئولیت‌ها بالاترین ویژگی آب‌دوستی را از خود نشان می‌دهند [۹]. زئولیت LTA یکی از مهم‌ترین زئولیت‌ها است که گزارش‌های زیادی از چگونگی تهیه آن ارائه شده است

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

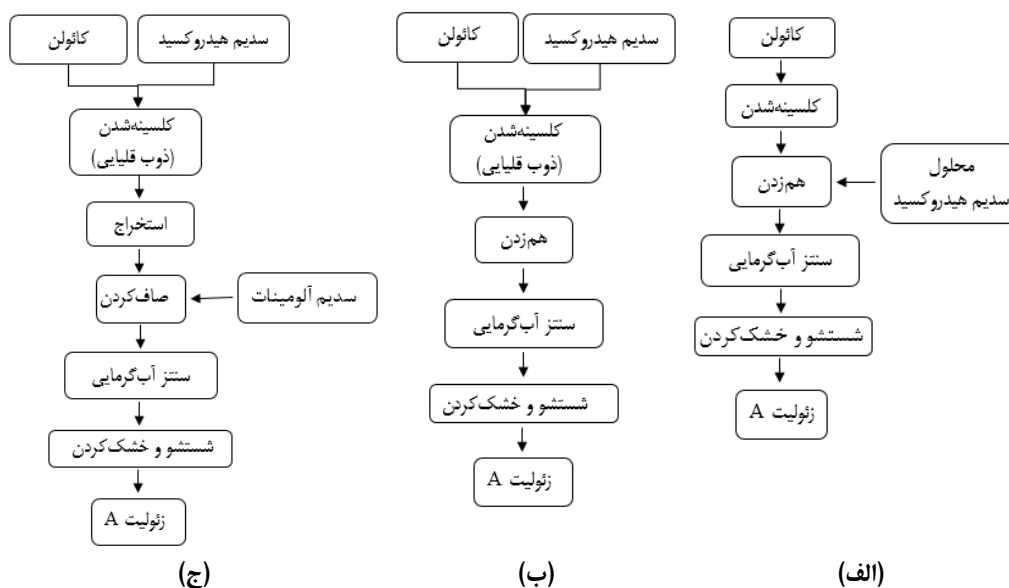
تهیه ژل اولیه سنتز با روش‌های متفاوت فعال سازی کاتولن
روندنمایی از روش‌های به کار گرفته شده برای تهیه
زئولیت A در این پژوهش، در شکل ۱ آمده است.

ویژگی‌های مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱

ارائه شده است.

جدول ۱ مواد مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها

ماده مورد استفاده	فرمول شیمیایی	عملکرد	شرکت سازنده
کاتولن	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	ماده اولیه تهیه زئولیت	Samchun
سدیم هیدروکسید	NaOH	ماده اولیه سدیم	Merck
سدیم آلومینات	NaAlO ₂	عامل هسته‌زایی	Merck
کلسیم کلرید	CaCl ₂	ماده اولیه کلسیم	Merck
کاتولن	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	ماده اولیه تهیه زئولیت	معدن نوز، مرنه، آذربایجان شرقی
آب مقطر	H ₂ O	حلال	دانشگاه تبریز
آب دیون زدوده	H ₂ O	حلال	دانشگاه تبریز



شکل ۱ روندنمای تهیه زئولیت A با روش‌های متفاوت فعال سازی کاتولن شامل کلسینه شدن (الف)، ذوب قلیایی (ب) و ذوب قلیایی-استخراج (ج)

طی این روش (شکل ۱-الف)، ابتدا کاتولن مورد استفاده،
طی کلسینه شدن در دماهای ۶۰۰ و ۷۰۰ °C به مدت ۲

الف- تهیه ژل اولیه سنتز با کاتولن کلسینه شده (متاکاتولن)

ساعت به متاکائولن تبدیل شد. متاکائولن به دست آمده به محلول سدیم هیدروکسید ۵ مولار افزوده شد (به مقدار ۸٪ وزنی بر مبنای حجم محلول استفاده شده) و با همزن مغناطیسی با دور متوسط یا تحت امواج فراصوت (دستگاه فراصوت مدل UP400S) همزده شد. به دنبال آن، مخلوط به دست آمده برای تهیه ژئولیت با روش آب گرمایی، به دم فشار انتقال داده شد (شکل ۱-الف). نمونه‌ها برپایه شرایط ذکر شده در جدول ۲ تهیه شدند.

جدول ۲ شرایط تهیه ژئولیت A با کائولن کلسینه شده

کد نمونه	دمای کلسینه شدن کائولن (°C)	زمان اختلاط محلول اولیه	زمان تهیه آب گرمایی (h)
ZC1	۸۰۰	۲ ساعت	۲٫۵
ZC2	۷۰۰	۲ ساعت	۲٫۵
ZC3	۶۰۰	۲ ساعت	۲٫۵
ZC4	۷۰۰	۲ ساعت	۲
ZC5	۷۰۰	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۱٫۵
ZCS	۷۰۰	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۱٫۵

جدول ۳ شرایط تهیه ژئولیت A با کائولن کلسینه شده

در روش ذوب قلیایی

کد نمونه	مدت اختلاط محلول اولیه	مدت سنتز آب گرمایی (h)
ZF1	۲ ساعت	۱٫۵
ZF2	۲ ساعت	۳
ZF3	۲ ساعت	۴٫۵
ZF4	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۱٫۵
ZF5	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۳
ZF6	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۴٫۵
ZFS	۲۰ دقیقه امواج فراصوت	۳

ب- تهیه ژل اولیه سنتز با کائولن کلسینه شده با روش ذوب قلیایی

بدین منظور ابتدا کائولن و سدیم هیدروکسید، با نسبت وزنی ۱ به ۱٫۲ به صورت دستی به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد تا مخلوط همگنی به دست آمد. مخلوط فیزیکی به دست آمده در دمای °C ۶۰۰ به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. جامد به دست آمده در یک هاون سرامیکی به طور کامل خرد شد و سپس پودر به دست آمده به مقدار معینی آب یون زوده افزوده شد (به مقدار ۸٪ وزنی بر مبنای آب مورد استفاده) و با همزن مغناطیسی با دور متوسط یا تحت امواج فراصوت همزده شد. به دنبال آن ژل به دست آمده برای تهیه ژئولیت با روش آب گرمایی به دم فشار انتقال داده شد (شکل ۱-ب). نمونه‌ها برپایه شرایط ذکر شده در جدول ۳ تهیه شدند.

ج- تهیه ژل با محلول استخراج شده از کائولن کلسینه شده با روش ذوب قلیایی-استخراج

در این حالت پودر به دست آمده از مرحله کلسینه شدن مخلوط کائولن-سدیم هیدروکسید در دمای °C ۶۰۰ با مقدار

۱۰ ساعت در دمای °C ۱۱۰ خشک شد. لازم به ذکر است فرم پتاسیم و کلسیم زئولیت‌ها با محلول‌های پتاسیم و کلسیم کلرید تهیه شدند.

روش‌های شناسایی زئولیت‌های تهیه‌شده

برای شناسایی فازهای تشکیل شده، از روش متداول پراش پرتو ایکس استفاده شد. پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش سنج زیمنس مدل D500، با 2θ در گستره ۴ تا ۵۰° و به کارگیری پرتو Cu-K α با طول موج ۰/۱۵۴ نانومتر مورد مطالعه قرار گرفت. ریخت و توزیع اندازه ذره‌ها، عناصر موجود در نمونه و پراکندگی آن‌ها با به کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی Tescan مدل MIRA3 FEG-SEM و طیف‌سنجی تفکیک انرژی بررسی شد. با توجه به اینکه نمونه‌های تهیه‌شده نیم‌رسانا بودند، برای ایجاد رسانایی الکتریکی، پوشش‌دهی طلا بر نمونه‌ها انجام گرفت و سپس تصویرهای موردنظر تهیه شدند. از جذب فیزیکی نیتروژن برای تعیین مساحت سطح ویژه، توزیع اندازه و حجم حفره‌های نمونه‌ها استفاده شد. بدین منظور دستگاه Micrometrics مدل 3-Flex به کار گرفته شد. پیش از انجام آزمون برای دفع گازهای جذب‌شده بر نمونه، گاز زدایی نمونه‌ها در دمای °C ۳۰۰ به مدت ۴ ساعت انجام شد. برای بررسی ظرفیت جذب ایستایی آب، ابتدا نمونه‌ها را در دمای °C ۲۵۰ به مدت ۲۴ ساعت گرمادهی و سپس در خشکانه سرد شدند. پس از اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها (وزن خشک)، نمونه‌ها به خشکانه دیگری که با محلول سیرشده کلسیم کلرید در رطوبت نسبی ۲۹٪ نگهداری می‌شد، منتقل شدند. پس از سیرشدن، نمونه دوباره وزن شد. ظرفیت جذب ایستایی آب با به کارگیری معادله ۱ اندازه‌گیری شد.

$$WA\% = 100 * (W_2 - W_1) / W_1 \quad (1)$$

که در آن W_1 و W_2 به ترتیب وزن نمونه پس از گرمادهی تا °C ۲۵۰ و پس از جذب آب هستند.

معینی آب مخلوط و برای استخراج اتم‌های آلومینیم و سیلیکون ۲/۵ ساعت هم‌زده شد. سپس، برای جداسازی فاز جامد و مایع به دست آمده، از دستگاه گریزانه استفاده شد. در ادامه محلول ۱٪ وزنی سدیم آلومینات به فاز مایع به دست آمده از مرحله پیشین، با نسبت حجمی ۲ به ۳، افزوده شد. محلول پایانی به دست آمده یک ساعت روی هم‌زن مغناطیسی با دور متوسط قرار داده شد. به دنبال آن برای تهیه زئولیت با روش آب‌گرمایی، ژل به دست آمده به دم‌فشار منتقل شد (شکل ۱-ج). نمونه‌ها برپایه شرایط ذکر شده در جدول ۴ تهیه شدند.

جدول ۴ شرایط تهیه نمونه‌ها در روش ذوب قلیایی-استخراج

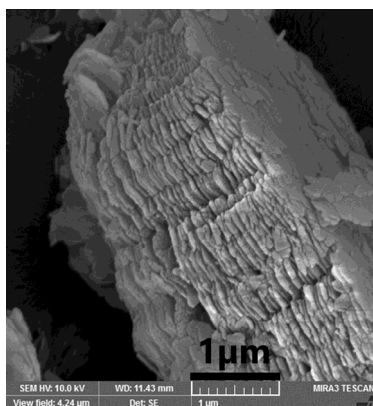
کد نمونه	مدت تهیه محلول اولیه	مدت تهیه آب گرمایی (h)
ZE1	۲ ساعت	۴٫۵
ZE2	۲ ساعت	۴

تهیه زئولیت با روش آب‌گرمایی (بلورش)

ژل تهیه‌شده با روش‌های فعال‌سازی متفاوت، به درون محفظه تلفونی دم‌فشار انتقال داده شد. سپس دم‌فشار به مدت مشخصی درون کوره در دمای °C ۱۰۰ قرار داده شد و پس از تکمیل عملیات گرمایی، دم‌فشار با آب سرد شد و فراورده‌ها از آن خارج شد. فراورده صاف و چند بار با آب مقطر شسته شد و در پایان فراورده نهایی حدود ۱۰ ساعت در دمای °C ۱۰۰ خشک شد.

تبادل یونی زئولیت A تهیه‌شده

بدین منظور محلولی از منبع کاتیون مد نظر تهیه و پودر زئولیت تهیه‌شده (به مقدار ۲٪ وزنی بر مبنای محلول مورد استفاده) به آن افزوده شد. محلول در دمای °C ۸۰ و به مدت ۸ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی با دور متوسط قرار داده شد. در پایان فاز جامد صاف و برای حذف یون‌های اضافی با آب مقطر شسته شد. در ادامه نمونه در مدت حدود



شکل ۳ تصویر FESEM کائولن به کار گرفته شده برای تهیه زئولیت

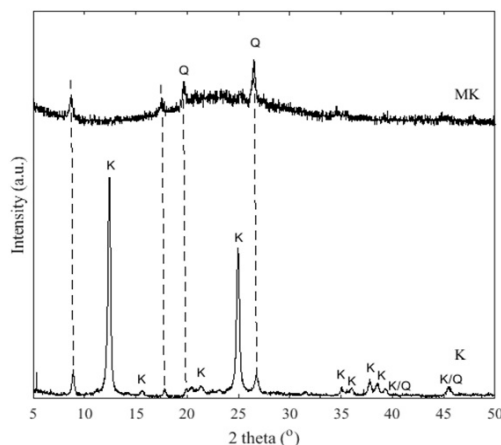
شناسایی زئولیت‌های تهیه شده روش کلسینه شدن

طی کلسینه شدن کائولن در دماهای بالا، ساختار بلوری آن از بین می‌رود، پیوند هیدروژنی بین لایه‌ها شکسته می‌شود و عدد کئوردیناسیون اتم‌های آلومینیم تغییر می‌یابد. در یک دما بیشترین چهاروجهی‌ها به دست می‌آیند که در این دما، بازده تشکیل فاز زئولیت A در روش تهیه آب‌گرمایی، بیشترین مقدار است [۱۱]. از این رو، یافتن دمای بهینه کلسینه شدن برای افزایش بازده تشکیل زئولیت A ضروری است. بر این پایه، ابتدا کائولن در دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C کلسینه و نمونه‌هایی با شرایط گزارش شده در جدول ۲، تهیه شد. الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده در شکل ۴ آورده شده است. پیک‌های مشخصه زئولیت A قابل مشاهده هستند [۲۲]. با بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده، نمونه کلسینه شده در دمای ۷۰۰ °C (ZC2) بلورینگی بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر (ZC1 و ZC3) به دست آمده از کلسینه شدن کائولن در دماهای ۶۰۰ °C و ۸۰۰ از خود نشان می‌دهد. همچنین، افزون بر فاز زئولیت A تهیه شده، پیک به دست آمده در 2θ برابر 13.96° مربوط به فاز سودالیت (S) است که به عنوان فاز ناخالص تشکیل شده است [۱۳]. سودالیت به لحاظ ساختاری مشابه زئولیت A، است با

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های کائولن مورد استفاده برای تهیه زئولیت

الگوهای XRD کائولن مورد استفاده به عنوان منبع سیلیکون و آلومینیم و کائولن کلسینه شده (متاکائولن) در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. بر پایه الگوی پراش پرتو ایکس، کائولینیت فاز اصلی کائولن مورد استفاده است (2θ برابر 12.3° و 24.6°) [۲۰]. همچنین، الگوی مشاهده شده در 2θ برابر 20.8° و 26.6° مربوط به فاز بلوری کوارتز و پیک پدیدار شده 2θ برابر 9° و 17.5° مربوط به فاز بلوری ایلیت است [۲۱]. چنانچه مشاهده می‌شود طی کلسینه شدن کائولن، ساختار بلوری آن از بین رفته و ترکیب به دست آمده، متاکائولن با ساختاری بی‌ریخت^۱ است. پیک‌های مشاهده شده در طیف مربوط به متاکائولن مربوط به ناخالصی‌های کائولن است که به دلیل پایداری گرمایی بالا، ساختار آن‌ها حفظ شده است. کائولن که فاز اصلی آن کائولینیت است جز مواد معدنی فیلسیلیکات‌ها یا موادی با ساختار لایه‌ای است. شکل صفحه‌ای کائولن به روشنی در تصویر FESEM (شکل ۳) مشاهده می‌شود.



شکل ۲ الگوهای XRD کائولن (K) و متاکائولن (MK) به کار گرفته شده برای تهیه زئولیت

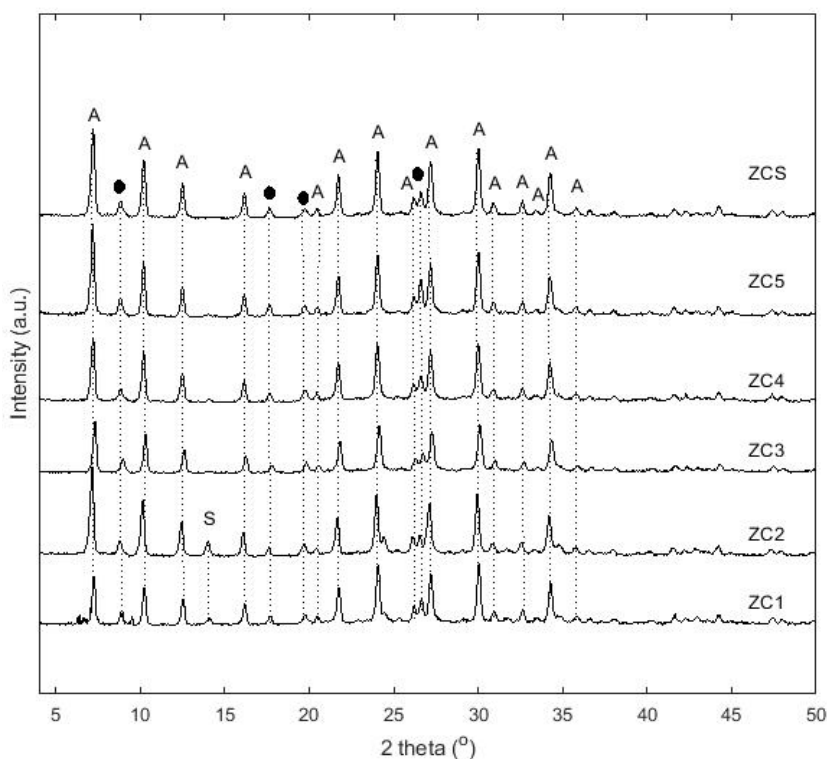
1. Amorphous

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

تهیه، پیک مربوط به سودالیت از بین می‌رود و پیک‌های مربوط به زئولیت A به‌عنوان تنها فاز زئولیت تهیه‌شده، مشاهده می‌شوند (ZC4). لازم به ذکر است افزون بر پیک‌های مشخصه زئولیت A، سایر پیک‌های مشاهده‌شده مربوط به ناخالصی‌های موجود در ماده اولیه کاتولن مانند کوارتز و ایلیت هستند.

این تفاوت که ساختار آن با پیوند قفسه‌های سودالیت از راه حلقه‌های چهارضلعی شکل می‌گیرد. از دیدگاه ترمودینامیکی زئولیت A ناپایدار است و در دماهای بالا یا زمان‌های تهیه طولانی به سودالیت تبدیل می‌شود. از این‌رو، برای تهیه زئولیت A، با خلوص بالا مدت تهیه نمونه‌ها کاهش داده شد. نتیجه‌های XRD این نمونه، نشان می‌دهد با کاهش زمان



شکل ۴ الگوهای XRD نمونه‌های تهیه‌شده از کاتولن فعال‌شده با روش کلسینه‌شدن (A: زئولیت A؛ S: سودالیت؛ ●: ناخالصی‌های موجود در ماده اولیه کاتولن)

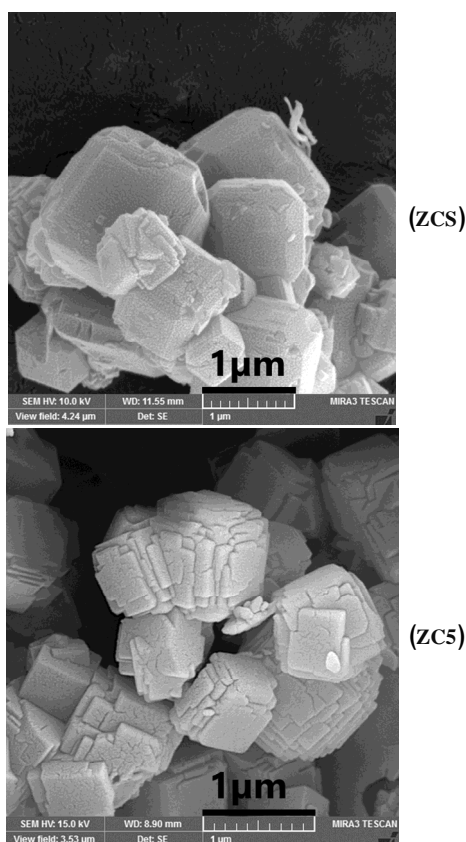
این نتیجه‌ها تاییدی بر تسریع انتقال جرم، تشکیل هسته‌های اولیه زئولیت و کاهش زمان تهیه با اعمال امواج فراصوت است. برای بررسی اثر ریزدانه، با افزودن ۰/۵ درصد وزنی پودر زئولیت A به محلول اولیه سنتز، نمونه‌ای تهیه شد. نتیجه‌های بررسی الگوی XRD نمونه نشان می‌دهد افزودن ریزدانه تأثیر

برای بررسی اثر امواج فراصوت، نمونه‌ای تحت شرایط مشابه نمونه ZC4 تهیه شد که در آن محلول اولیه تحت امواج فراصوت قرار داده شد (ZC5). در ادامه در مدت ۱/۵ ساعت با روش آب‌گرمایی زئولیت تهیه شد. الگوی XRD این نمونه نشان می‌دهد تنها فاز زئولیت تهیه‌شده، زئولیت A است.

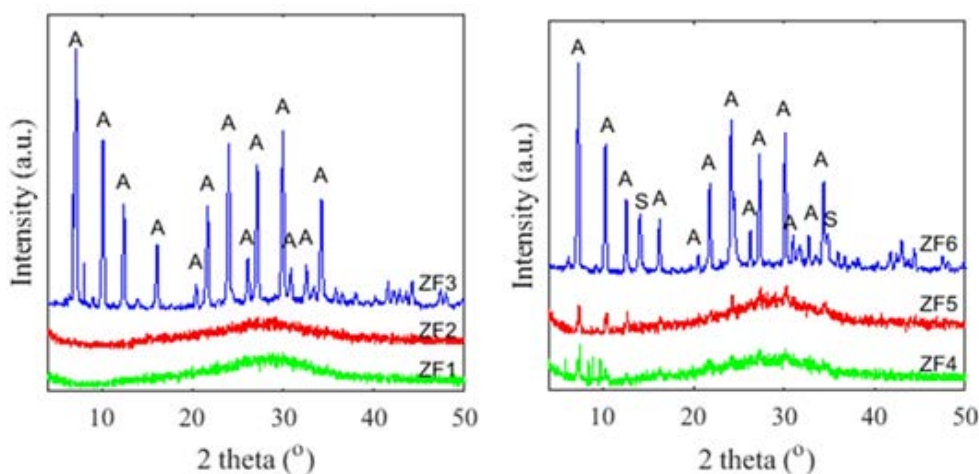
روش ذوب قلیایی

شرایط تهیه نمونه‌ها با این روش در جدول ۳ آورده شده است. در ابتدا برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بخش پیشین، محلول اولیه تهیه‌شده با این روش به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زدن با دور متوسط و سپس، ۱/۵ ساعت گرمادهی شد تا نمونه زئولیت (ZF1) به‌دست آمد. بررسی الگوی XRD این نمونه نشان داد پودر به‌دست آمده بی‌ریخت بود و هیچ فاز بلوری تشکیل نشده بود (شکل ۶). در ادامه نمونه‌های دیگری در زمان‌های تهیه ۳ و ۴/۵ ساعت تهیه شدند (ZF2 و ZF3). الگوهای XRD این نمونه‌ها نشان داد، همچنان نمونه به‌دست‌آمده در مدت ۳ ساعت نیز بی‌ریخت است. در زمان تهیه ۴/۵ ساعت، نمونه به‌دست‌آمده به‌طور کامل بلوری و در کنار فاز غالب زئولیت A، ساختار سودالیت نیز تشکیل شده است. مشابه بخش پیشین برای بررسی اثر امواج فراصوت، محلول اولیه تهیه به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار داده شد. در ادامه محلول در زمان‌های ۱/۵، ۳ و ۴/۵۰ ساعت گرمادهی شد تا نمونه‌های زئولیت (ZF4، ZF5 و ZF6) تهیه شد. مقایسه الگوهای XRD این نمونه‌ها با نمونه‌ها پیشین، نشان می‌دهد با به‌کارگیری امواج فراصوت، سرعت تشکیل بلورهای نمونه‌ها بیشتر می‌شود به طوری که برای نمونه تهیه‌شده در مدت ۳ ساعت بلورهایی از زئولیت A تشکیل شده‌اند، ولی فاز بیشتر نمونه بی‌ریخت است. در مورد نمونه تهیه‌شده در مدت ۴/۵ ساعت نیز در کنار بلورهای زئولیت A، فاز سودالیت نیز به مقدار قابل توجهی تشکیل شده است. این نتیجه‌ها نیز مشابه نتیجه‌های بخش پیشین، اثرات امواج فراصوت در تسریع بلوری شدن و کاهش زمان تهیه را نشان می‌دهد.

قابل توجهی بر بلورینی فرآورده پایانی نداشته است. برای ریخت‌شناسی نمونه‌ها از FESEM استفاده شد. شکل ۵ تصویرهای FESEM نمونه بهینه تهیه‌شده (ZC5) و نمونه تهیه‌شده در حضور ریزدانه (ZCS) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذره‌های نمونه‌ها مکعبی شکل هستند که تاییدی بر تشکیل زئولیت A است. در کنار ذره‌های مکعبی زئولیت تهیه‌شده، شکل‌های لایه‌ای هم مشاهده می‌شود که مربوط به ناخالصی‌های کائولن مورد استفاده مانند، کوارتز و اپلیت است.



شکل ۵ تصویرهای FESEM نمونه بهینه تهیه‌شده (ZC5) و نمونه تهیه‌شده در حضور ریزدانه (ZCS)



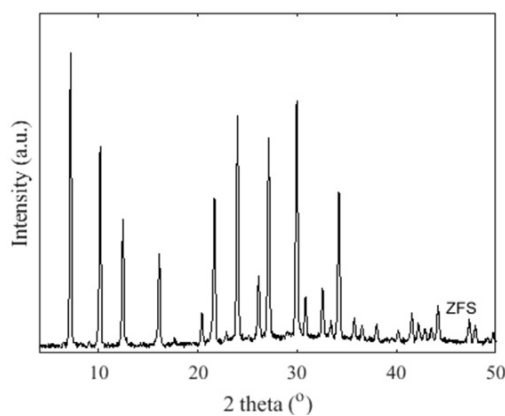
شکل ۶ الگوهای XRD نمونه‌های تهیه‌شده از کاتولن فعال شده با روش ذوب قلیایی

همان‌طور که مشاهده می‌شود، ذره‌های نمونه مکعبی هستند که ریخت شناخته‌شده زئولیت A است و تاییدی بر نتیجه به‌دست‌آمده از بررسی الگوی XRD نمونه مبنی بر تشکیل زئولیت A است.

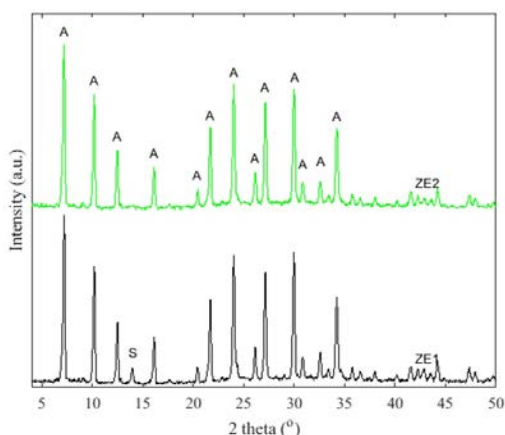
روش ذوب قلیایی-استخراج

با این روش، فاز مایع استخراج‌شده از انحلال جامد به‌دست آمده از کلسینه‌شدن کاتولن و سدیم هیدروکسید در آب یون‌زدوده به عنوان منبع اتم‌های سیلیکون و آلومینیم به‌کارگرفته شد. نمونه‌هایی تحت شرایط ذکرشده در جدول ۴ طی این روش تهیه شدند. برپایه نتیجه‌های بخش پیشین، نمونه‌ای در مدت ۴/۵ ساعت با روش آب‌گرمایی تهیه شد (ZE1). چنانچه الگوهای XRD نشان می‌دهند شکل ۹) فاز ناخالصی زئولیت سودالیت نیز تهیه شده است. از این‌رو، برای به‌دست‌آوردن زئولیت A با خلوص بالا، نمونه دیگری در مدت ۴ ساعت تهیه شد (ZE2). شکل ۱۰ تصویر FESEM نمونه به‌دست آمده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه ریختی مکعبی دارد که تاییدی بر الگوی XRD مبنی بر تشکیل زئولیت A است.

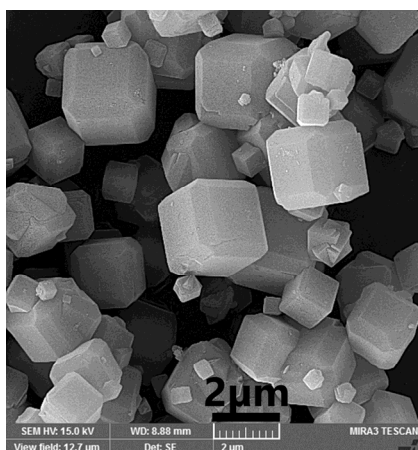
برای بررسی اثر ریزدانه، نمونه ZFS با افزودن ۰/۵٪ وزنی پودر زئولیت A، به محلول اولیه سنتز، تهیه شد. نتیجه بررسی الگوی XRD این نمونه نشان می‌دهد افزودن ریزدانه موجب افزایش سرعت هسته‌زایی و بلورش می‌شود و فرآورده پایانی شامل فاز خالص زئولیت A است. شکل ۷ و ۸ الگوی XRD و تصویر FESEM نمونه به‌دست‌آمده را نشان می‌دهند.



شکل ۷ الگوی XRD نمونه ZFS



شکل ۹ الگوهای XRD نمونه‌های ZE1 و ZE2

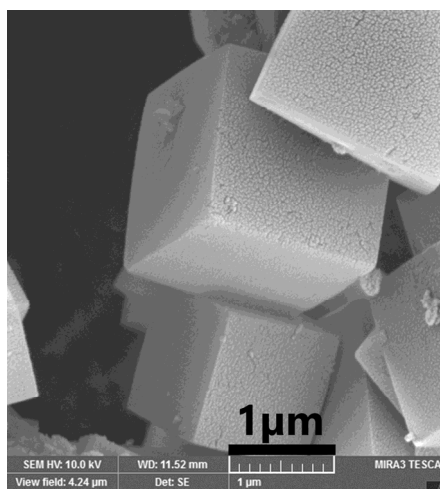


شکل ۱۰ تصویر FESEM نمونه ZE2

هم‌دماهای جذب/واجذب نیتروژن

هم‌دماهای جذب/واجذب نیتروژن زئولیت‌های تهیه‌شده در شکل سدیم و کلسیم در شکل ۱۱ نشان داده شده است. لازم به ذکر است مولکول نیتروژن با قطر سینتیکی ۳٫۶ انگسترم به دلیل محدودیت فضایی، نمی‌تواند وارد حفره‌های ذاتی بلورهای زئولیت A در شکل سدیم و پتاسیم، شود [۲۳ تا ۲۵]. از این‌رو، برای بررسی ویژگی‌های حفره‌های ساختاری زئولیت‌های تهیه‌شده، شکل کلسیم‌دار زئولیت A (Ca/Z) نیز طی تبادل یونی تهیه شد. چنانچه انتظار می‌رفت به دلیل عدم دسترسی مولکول

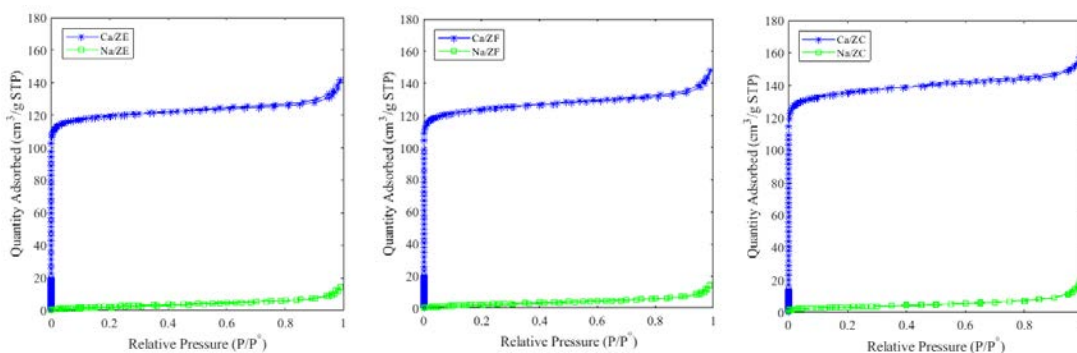
دو نکته از مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از این دو روش فعال‌سازی کاتولن، کلسینه‌شدن و ذوب قلیایی، مشهود است: (۱) زمان بلورش، در روش کلسینه‌شدن کمتر از حالت ذوب قلیایی است و (۲) زئولیت تهیه‌شده با ذوب قلیایی، ناخالصی‌های مربوط به ماده اولیه کاتولن را ندارد. این نتیجه برآمده از تغییر ساختار کاتولن در این روش‌های فعال‌سازی است. چنانچه اشاره شد، ساختار متاکاتولن از کلسینه‌شدن کاتولن به‌دست آمد، درحالی‌که در روش ذوب قلیایی، ساختار بلوری کاتولن به‌طور کامل متلاشی می‌شود. از این‌رو، زمان بلورش و تشکیل ساختار زئولیت، در روش استفاده از ماده اولیه متاکاتولن، کمتر است. همچنین، نمونه‌های تهیه‌شده با روش کلسینه‌شدن حاوی ناخالصی‌های کاتولن هستند. این در حالی است که نمونه تهیه‌شده با روش ذوب قلیایی خلوص بالاتری دارد و بدون ناخالصی‌های موجود در ماده اولیه کاتولن هستند. لازم به ذکر است در ادامه نمونه‌های بهینه تهیه‌شده با هر روش (ZFS، ZCS، ZE2)، به‌صورت Na/ZC، Na/ZF و Na/ZE معرفی می‌شوند.



شکل ۸ تصویر FESEM نمونه ZFS

BET (S_{BET})، مساحت سطح میکروخف‌ها (S_{mic})، مساحت سطح خارجی (S_{Ext}) و همچنین، حجم کل (V_{tot})، حجم میکروخف‌ها (V_{mic}) و حجم مزوخف‌های (V_{meso}) نمونه‌های مذکور در جدول ۵ گزارش شده است. برپایه مقادیر گزارش شده می‌توان گفت زئولیت‌های تهیه‌شده مساحت سطح و حجم خف‌های بالایی دارند.

نیترژن به میکروخف‌های زئولیت تهیه‌شده سدیمی، جذب پایینی برای این نمونه‌ها مشاهده شد. هم‌دماهای جذب/اجذب نیترژن برای نمونه Ca/Z دارای حلقه پسماند نوع H4 است. جذب بالا در فشارهای نسبی پایین، ویژه موادی با ساختار میکروخف‌ها است [۲۶]. حلقه پسماند مشاهده‌شده نیز اشاره بر چگالش موینگی در خف‌های باریک بین بلوری صفحه مانند دارد که در طی تشکیل و تجمع بلورهای زئولیت ایجاد شده‌اند [۲۶ و ۲۷]. مساحت سطح



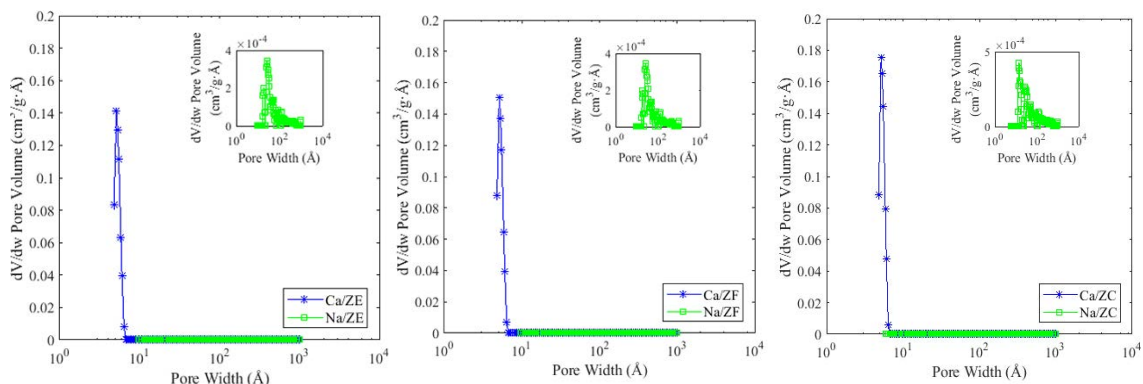
شکل ۱۱ هم‌دماهای جذب/اجذب نیترژن برای زئولیت‌های تهیه‌شده

جدول ۵ سطح و حجم ویژه نمونه‌های Ca/Z و Na/Z

نمونه	حجم ویژه (cm^3/g)	سطح ویژه (m^2/g)
Na/ZC	۰٫۰۳ (V_{tot})	۱۲ (S_{BET})
Ca/ZC	۰٫۱۹۲ (V_{mic})	۵۰۳ (S_{mic})
	۰٫۰۵۲ (V_{meso})	۴۱ (S_{Ext})
Na/ZF	۰٫۰۱۸	۹
Ca/ZF	۰٫۱۷۶ (V_{mic})	۴۶۲ (S_{mic})
	۰٫۰۵۳ (V_{meso})	۳۶ (S_{Ext})
Na/ZE	۰٫۰۱۲	۱۰
Ca/ZE	۰٫۱۷۱ (V_{mic})	۴۵۱ (S_{mic})
	۰٫۰۴۷ (V_{meso})	۳۱ (S_{Ext})

توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌های ذکر شده با روش NLDFT ارزیابی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود شکل کلسیم زئولیت‌های تهیه‌شده (Ca/ZC, Ca/ZF, Ca/ZE)، یک پیک در ۵/۱ انگستریم دارد. در مورد نمونه‌های Na/ZC

توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌های ذکر شده با روش NLDFT ارزیابی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود شکل کلسیم زئولیت‌های تهیه‌شده (Ca/ZC, Ca/ZF, Ca/ZE)، یک پیک در ۵/۱ انگستریم دارد. در مورد نمونه‌های Na/ZC



شکل ۱۲ توزیع اندازه حفره‌های زئولیت‌های تهیه‌شده به روش NLDFT

جدول ۶ ظرفیت جذب آب زئولیت‌های تهیه‌شده

ظرفیت جذب آب (wt.%)	نمونه
۱۲٫۲	K/ZC
۱۸٫۳	Na/ZC
۱۴٫۴	K/ZF
۲۴٫۴	Na/ZF
۱۴٫۷	K/ZE
۲۵٫۱	Na/ZE

بررسی جذب آب نمونه‌ها

شکل پتاسیم نمونه‌های تهیه‌شده با تبادل یونی با محلول پتاسیم کلرید تهیه شد و ظرفیت جذب آب نمونه‌ها در فرم پتاسیم و سدیم ارزیابی شد. ظرفیت جذب آب نمونه‌ها به صورت ایستایی در دمای ۲۵°C اندازه‌گیری شد که نتیجه‌ها در جدول ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب آب نمونه‌های تهیه‌شده با روش فعال‌سازی ذوب قلیایی و ذوب قلیایی/استخراج بیشتر از نمونه تهیه‌شده به روش کلسینه‌شدن است که می‌تواند برآورده از خلوص بالای زئولیت تهیه‌شده باشد. همچنین، شکل پتاسیم زئولیت‌های تهیه‌شده ظرفیت جذب کمتری نسبت به نمونه سدیمی دارند. با توجه به اینکه شعاع یونی پتاسیم بزرگتر از شعاع یونی سدیم است، حجم میکرو حفره‌های موجود و در دسترس برای مولکول‌های آب در نمونه K/Z کمتر است و در نتیجه این نمونه‌ها ظرفیت جذب آب کمتری دارند.

نتیجه‌گیری

در این کار به تهیه زئولیت A از کائولن به‌عنوان منبع اتم‌های سیلیکون و آلومینیم پرداخته شد و روش‌های متفاوت فعال‌سازی کائولن مانند کلسینه‌شدن و ذوب قلیایی به‌کارگرفته‌شد. همچنین، ظرفیت جذب آب نمونه‌های پتاسیمی و سدیمی بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد دمای بهینه کلسینه‌شدن کائولن به‌کاررفته برای افزایش بازده تشکیل زئولیت A، ۷۰۰ °C

طولانی‌تر، اعمال امواج فراصوت موجب تشکیل فاز ناخالص سودالیت نیز می‌شود. ظرفیت جذب آب زئولیت‌های تهیه‌شده سدیمی بیشتر از پتاسیمی است. ظرفیت جذب آب نمونه‌های تهیه‌شده با روش کلسینه‌شدن کمتر از ظرفیت جذب آب نمونه‌های تهیه‌شده با روش ذوب قلیایی و ذوب قلیایی-استخراج است.

است. زمان بلورش در روش کلسینه‌شدن کمتر از روش ذوب قلیایی و ذوب قلیایی-استخراج است. در روش ذوب قلیایی، ناخالصی‌های موجود در کاتولن نیز قابلیت تبدیل به فاز بلوری زئولیت را دارند و در نتیجه زئولیت A با خلوص بالاتری تهیه می‌شود. به‌کارگیری امواج فراصوت تأثیری در اندازه ذره‌های زئولیت تهیه‌شده ندارد ولی زمان بلورش و تهیه را کاهش می‌دهد. در زمان‌های تهیه

مراجع

- [1] Maesen, T.; Marcus, B.; "The zeolite scene—An overview" in: van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jacobs, P.A.; Jansen, J.C.; "Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [2] Hadi, N.; Farzi, A.; Alizadeh, R.; Niaei, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* 306, 110406-110422, 2020.
- [3] Shams, K.; Mirmohammadi, S.J.; *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (1), 268-277, 2007.
- [4] Kalantari, N.; Farzi, A.; Çaylak Delibaş, N.; Niaei, A.; Salari, D.; *Res. Chem. Intermed.* 47 (12), 4957-4984, 2021.
- [5] Loiola, A.R.; Andrade, J.C.R.A.; Sasaki, J.M.; da Silva, L.R.D.; *J. Colloid Interface Sci.* 367 (1), 34-39, 2012.
- [6] Jaramillo, E.; Chandross, M.; *J. Phys. Chem. B.* 108 (52), 20155-20159, 2004.
- [7] Kulprathipanja, S., "Zeolites in Industrial Separation and Catalysis". WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [8] Henao-Sierra, W.; Romero-Sáez, M.; Gracia, F.; Cacia, K.; Buitrago-Sierra, R.; *Microporous Mesoporous Mater.* 265, 250-257, 2018.
- [9] Castillo, J.M.; Silvestre-Albero, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Vlugt, T.J.H.; Calero, S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (40), 17374-17382, 2013.
- [10] Alkan, M.; Hopa, Ç.; Yilmaz, Z.; Güler, H.; *Microporous Mesoporous Mater.* 86 (1), 176-184, 2005.
- [11] Maia, A.Á.B.; Angélica, R.S.; de Freitas Neves, R.; Pöllmann, H.; Straub, C.; Saalwächter, K.; *Appl. Clay Sci.* 87, 189-196, 2014.
- [12] Maia, A.Á.B.; Neves, R.F.; Angélica, R.S.; Pöllmann, H.; *Appl. Clay Sci.* 108, 55-6, 2015.
- [13] Ayele, L.; Pérez-Pariente, J.; Chebude, Y.; Díaz, I.; *Appl. Clay Sci.* 132-133, 485-490, 2016.
- [14] Bukhari, S.S.; Rohani, S.; Kazemian, H.; *Ultrason. Sonochemistry* 28, 47-53, 2016.
- [15] Andaç, Ö.; Tathier, M.; Sirkecioğlu, A.; Ece, I.; Erdem-Şenatalar, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* 79 (1), 225-233, 2005.
- [16] Ojumu, T.V.; Du Plessis, P.W.; Petrik, L.F.; *Ultrason. Sonochemistry* 31, 342-349, 2016.
- [17] Otieno, S.O.; Kengara, F.O.; Kemmegne-Mbougouen, J.C.; Langmi, H.W.; Kowenje, C.B.O.; Mokaya, R.; *Microporous Mesoporous Mater.* 290, 109668-109675, 2019.
- [18] Bhattacharyya, K.G.; Gupta, S.S.; *Adv. Colloid Interface Sci.* 140 (2), 114-131, 2008.
- [19] Abdullahi, T.; Harun, Z.; Othman, M.H.D.; *Adv Powder Technol.* 28 (8), 1827-1840, 2017.
- [20] Ayele, L.; Pérez-Pariente, J.; Chebude, Y.; Díaz, I.; *Microporous Mesoporous Mater.* 215, 29-36, 2015.

- [21] Melo, C.R.; Riella, H.G.; Kuhnen, N.C.; Angioletto, E.; Melo, A.R.; Bernardin, A.M.; da Rocha, M.R.; da Silva, L.; Mater. Sci. Eng. B. 177 (4), 345-349, 2012.
- [22] Zhang, X.; Tang, D.; Jiang, G.; Adv Powder Technol. 24 (3), 689-696, 2013.
- [23] Cheung, O.; Hedin, N.; RSC Adv. 4 (28), 14480-14494, 2014.
- [24] Valiullin, R.; Kärger, J.; Cho, K.; Choi, M.; Ryoo, R.; Microporous Mesoporous Mater. 142 (1), 236-244, 2011.
- [25] Prokofev, V.Y.; Gordina, N.E.; Borisova, T.N.; Shamanaeva, N.V.; Microporous Mesoporous Mater. 280, 116-123, 2019.
- [26] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S.W.; Pure Appl. Chem. 87 (9-10), 1051-1069, 2015.
- [27] Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B.; Catal Today. 41 (1), 207-219, 1998.

به کارگیری عصاره آبی برگ درخت گردو در تهیه نانوذره‌های نقره و شناسایی نانوذره‌ها

مسعود بیات^۱، رضا مرادی^{۲*} و علی بداعی^۲

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، واحد توپسرکان، دانشگاه آزاد اسلامی، توپسرکان، ایران.

۲. استادیار گروه شیمی، واحد توپسرکان، دانشگاه آزاد اسلامی، توپسرکان، ایران.

دریافت: اسفند ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۰ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.1940386.1973

20.1001.1.17359937.1401.16.1.9.1

چکیده

تهیه سبز نانوذره‌ها روشی سازگار با محیط‌زیست است که در آن از حلال آب استفاده می‌شود. در این مطالعه تهیه زیستی نانوذره‌های نقره با عصاره آبی برگ درخت گردو انجام شد. برگ درخت گردو حاوی مواد شیمیایی متفاوتی از جمله تانن‌ها، فلاوونوئیدها، ویتامین‌ها، اسیدهای گیاهی و مواد نفتوکینونی است. عصاره آبی برگ درخت گردو به‌عنوان عامل کاهنده برای تولید نانوذره‌های نقره استفاده شد. ویژگی‌های نانوذره‌های نقره با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تجزیه عنصری با روش طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Visible) بررسی شد. تشکیل نانوذره‌های نقره در گستره ۴۰۰ الی ۴۵۰ نانومتر با طیف فرابنفش-مرئی نشان داده شد. پیک مشاهده شده در حدود ۴۲۵ نانومتر مربوط به تشدید پلاسمون سطحی نانوذره‌های نقره است. تأثیر عامل‌های عملیاتی در تهیه نانوذره‌های نقره مانند غلظت نمک نقره نیترات، حجم عصاره، دما و زمان، مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که غلظت نقره نیترات برابر با ۶ mM حجم عصاره برابر با ۲۰۰ میکرولیتر، دما ۹۰°C و زمان ۴۰ دقیقه مقادیر بهینه در این تهیه بود.

واژه‌های کلیدی: برگ گردو، بیوسنتز، نانوذره‌های نقره، عصاره، رزونانس پلاسمون سطحی

مقدمه

داشته باشند گروه‌بندی‌های متفاوتی دارند. یکی از این گروه‌بندی‌ها برپایه تعداد ابعاد آزاد است. منظور از بعد آزاد، بعدی است که در مقیاس نانو نیست و هر اندازه‌ای می‌تواند داشته باشد. برپایه این دسته‌بندی مواد به چهار دسته تقسیم می‌شوند: مواد صفر بعدی مانند نانوذره‌ها، مواد یک بعدی

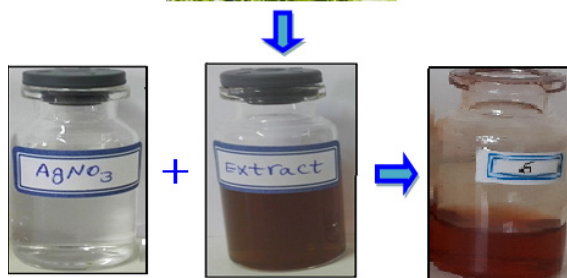
فناوری نانو در چند دهه اخیر توجه بسیار زیادی را به خود جلب ساخته است. این علم در ارتباط با طراحی ساختارها، سامانه‌ها و دستگاه‌های گوناگون در مقیاس نانو است [۱ تا ۲]. نانومواد برپایه اینکه در مقیاس نانو چند بعد

مواد چرب و املاح معدنی مانند کلسیم، پتاسیم، منیزیم، باریم و همچنین، کاروتن است. برگ درخت گردو حاوی مواد شیمیایی متفاوتی از جمله، تانن‌ها، فلاوونوئیدها، ویتامین‌ها، اسیدهای گیاهی و مواد نفتوکینونی است. یکی از مواد مؤثر در برگ گردو ترکیبی به نام ژوگلون (*Juglone*) است [۷]. این ماده یک کینون (5-hydroxy-1,4-naphthoquinone) با فرمول شیمیایی $C_{10}H_6O_3$ از خانواده نفتوکینون‌ها است که پیش ماده ترکیب آن ۱ و ۴ و ۵- تری هیدروکسی نفتالین گلوکوزید است و به صورت پیوند شده در اندام‌های هوایی به ویژه برگ‌ها وجود دارد و در اثر آبشویی تحت عمل آب‌کافت و اکسایش و کاهش قرار گرفته و به ژوگلون تبدیل می‌شود [۸]. همچنین، برگ‌های گردو (*Juglans regia L.*) مقدار قابل توجهی از ترکیب‌های فنولیک، پتانسیل پاداکسیدانی و فعالیت پادباکتریایی دارند [۹ تا ۱۰].

از کاربردهای نانوذره نقره می‌توان به عنوان گیرنده‌های نوری، کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی، حسگرها، ترکیب‌های الکترونیکی، عوامل پادمیکروبی، نانوحندسازها، تصویربرداری پزشکی، انتقال دارو، نشان‌گذاری زیستی، استفاده در تصفیه آب، صنعت رنگ و نساجی، صنایع غذایی، دارویی، آرایشی و... اشاره کرد [۱۱]. نانوذره‌های فلزی به طور مشخص نور را با فرکانس‌های متفاوت بسته به اندازه، شکل و جنس خود جذب و پراکنده می‌کنند. هنگامی که یک پرتو نوری به سطح نانوذره‌های فلزی بتابد میدان نوسانی موج فرودی موجب نوسان الکترون‌های رسانش فلز به صورت گروهی می‌شود. این نوسان‌های گروهی الکترون‌های رسانش، پلاسمون‌های سطحی نامیده می‌شوند [۱۲]. در این مطالعه ویژگی‌های نانوذره‌های نقره تهیه شده با عصاره به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، تجزیه عنصری با روش طیف‌شناسی تفکیک انرژی، پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه و طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی بررسی شد. سپس، تأثیر عامل‌های عملیاتی در تهیه

مانند نانوسیم‌ها، مواد دو بعدی مانند لایه‌های نازک و مواد سه بعدی مانند نانو مواد حجیم [۳]. نانوذره‌ها با روش‌های گوناگون زیستی، فیزیکی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و دیگر روش‌ها ساخته می‌شوند. دو روش پایه‌ای تهیه در نانوفناوری به نام‌های روش بالا-پایین (روش‌های فیزیکی) و پایین-بالا (روش‌های زیستی و شیمیایی) است [۴]. با روش زیستی در ساخت نانومواد فلزی، عصاره‌های گرفته شده از اندامگان‌های زیستی می‌توانند هر دو عمل کاهش و عامل پوشش‌دهندگی را در تهیه نانوذره‌های نقره انجام دهند. کاهش یون‌های Ag^+ با ترکیب زیست‌مولکول‌های یافت شده در این عصاره‌ها مانند آنزیم‌ها/ پروتئین‌ها، آمینواسیدها، پلی‌ساکاریدها و ویتامین‌ها در عین حال ترکیب مواد شیمیایی سازگار با محیط‌اند [۵]. شیمی سبز و مفاهیم پایداری در تولید مواد شیمیایی جزء اهداف مهم در صنایع شیمیایی کشورها است. بین توسعه پایدار و شیمی سبز اهداف مشترک زیادی وجود دارد و هر دو مکمل و ملزوم یکدیگرند. پژوهش در زمینه گیاشیمی برای رشته‌های پژوهشی بی‌شماری مانند بیوشیمی گیاه، زیست‌فناوری گیاه، کاراندام‌شناسی گیاه و شیمی گیاه مهم است [۶]. گیاهان عوامل بسیار مهمی در تهیه نانوذره‌ها به حساب می‌آیند. مزیت عمده گیاهان در تهیه نانوذره‌های نقره مربوط به وجود ترکیب‌های غیرسمی و متابولیت‌های فراوان برای کاهش یون نقره در گیاهان است، افزون بر آن، تهیه نانوذره نقره در گیاهان با سرعتی بیشتر نسبت به میکروپها صورت می‌پذیرد. قسمت‌های متفاوت یک گیاه مانند دانه، ریشه، برگ، ساقه و یا گل گیاه برای تهیه نانوذره-ها می‌تواند مورد استفاده واقع شود. گیاهان به دلیل تولید متابولیت‌های اولیه مانند قندهای کاهنده، پروتئین‌ها، پپتیدها، آمینواسیدها و بسیاری مواد دیگر نقشی بسیار کلیدی در تثبیت و کاهش یون نقره فلزی به صورت نانوذره نقره دارند. برگ درخت گردو دارای ۳ درصد اینوزیت، الاژیک اسید، گالیک اسید و اسانس با بوی ویژه و مقداری پارافین، تانن،

گریزانه انجام شد. رسوب به دست آمده با آب مقطر چندین بار شسته و با کاغذ صافی صاف شد. سپس، به مدت ۲ ساعت در آون در دمای 110°C قرار داده شد تا خشک شد. رسوب‌های به دست آمده را ساییده و از الک ASTM مش ۱۰۰ عبور داده شد. مراحل تهیه نانو ذره نقره به صورت کلی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ مراحل تولید نانو ذره نقره

روش‌های شناسایی نانو ذره‌های نقره

نانو ذره‌های نقره تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN چک مجهز به تجزیه گر عنصری (طیف‌شناسی تفکیک انرژی) (EDS)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل STADIP ساخت STOE آلمان، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Spectrum RX1 ساخت شرکت Perkin Elmer آمریکا و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Visible) مدل 6505 ساخت شرکت Jenway انگلستان شناسایی شدند.

نانو ذره‌های نقره مانند غلظت نمک نیترات، حجم عصاره، دما و زمان، مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

برگ‌های درخت گردو از باغ‌های شهرستان تویسرکان واقع در استان همدان جمع‌آوری شد. سپس برگ‌های جمع‌آوری شده با آب مقطر دوبار تقطیر شسته و در تاریکی و در دمای اتاق خشک شد. بقیه مواد مورد استفاده شامل نقره نیترات ساخت شرکت مرک بود. برای محلول‌سازی از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد.

روش تهیه عصاره برگ درخت گردو

۱۰ گرم از برگ خشک شده به ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر دوبار تقطیر افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه روی گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی در دمای 50°C قرار داده شد تا عصاره‌گیری انجام شود. عصاره به دست آمده پس از سرد شدن با کاغذ صافی واتمن شماره ۴۰ صاف شد. محلول زیر صافی که همان عصاره است در یخچال در دمای 4°C برای آزمایش‌های بعدی نگهداری شد.

روش تهیه نانو ذره نقره با استفاده از عصاره

برای تهیه نانو ذره نقره [۱۳] از عصاره آبی برگ درخت گردو استفاده شد. پس از دستیابی و تعیین شرایط بهینه، ابتدا محلول نقره نیترات با غلظت بهینه ۶ میلی مولار تهیه شد. در یک ظرف شیشه‌ای ۵ میلی لیتر از محلول نقره نیترات با غلظت ۶ میلی مولار با ۲۰۰ میکرو لیتر از عصاره افزوده شد. محلول به دست آمده به مدت زمان ۴۰ دقیقه در دمای 90°C روی هیتر استیرر با همزن مغناطیسی قرار داده شد. تغییر رنگ عصاره از زرد کم‌رنگ به قهوه‌ای، نشان دهنده تولید نانو ذره‌های نقره بود. جداسازی مخلوط به دست آمده با دستگاه

روش بررسی تأثیر زمان واکنش در تهیه نانوذره نقره در ۶ ظرف مقدار ۵ میلی‌لیتر از غلظت بهینه نقره نیترات ریخته شد سپس به همه ظرف‌ها حجم بهینه از عصاره افزوده شد. ظرف‌ها به مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه در دمای بهینه روی گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده شدند. پس از جداسازی نمونه‌ها با گریزانه، جذب محلول‌ها مانند روش یادشده در بخش پیشین، ارزیابی و زمان بهینه واکنش در تهیه نانوذره نقره تعیین شد.

نتیجه‌ها و بحث

تأیید تشکیل نانوذره‌های نقره با عصاره برگ درخت گردو همان‌طور که اشاره شد پس از افزودن عصاره به محلول نقره نیترات در حین واکنش مشاهده شد که رنگ محلول از زرد کم‌رنگ به قهوه‌ای تغییر رنگ داده است که این تغییر رنگ نشان‌دهنده تهیه موفق نانوذره‌های نقره بوده است. در شکل ۲ روند این تغییر رنگ در حین واکنش تهیه نانوذره‌های نقره نشان داده شده است. برای بررسی دقیق‌تر و تأیید تشکیل نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis به کار گرفته شد و مشخص شد، نوار تشدید پلاسمون سطحی در نانوذره نقره بین ناحیه ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر، در طول موج ۴۲۵ نانومتر، بیشینه جذب را دارد. با مقایسه طیف جذبی به دست آمده از عصاره آبی برگ درخت گردو با محلول حاوی نانوذره‌های نقره تهیه‌شده از آن این گونه نتیجه‌گیری می‌شود که در طول موج بیشینه مربوط، عصاره جذب بسیار کمی دارد و جذب بیشینه مشاهده شده تنها به دلیل حضور نانوذره‌های نقره است. نانوذره‌های نقره (Ag^0) با عامل‌های کاهنده موجود در عصاره، از یون‌های نقره (Ag^+) موجود در محلول به دست آمدند. پدیده رزونانس پلاسمون سطحی به مطالعه برهم‌کنش نور با ساختارهای فلزی می‌پردازد. این برهم‌کنش بین نور و فلز موجب ایجاد نوسان‌های الکترون‌های نوار ظرفیت فلز

روش بررسی تأثیر غلظت نمک نقره نیترات در تهیه نانوذره نقره

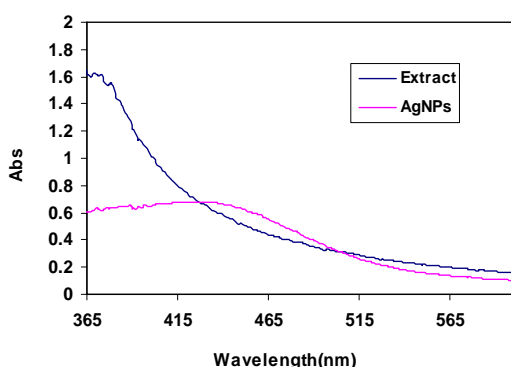
برای بررسی اثر غلظت نقره نیترات، غلظت‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ میلی‌مولار محلول نقره نیترات تهیه شد. مقدار ۵ میلی‌لیتر از هر کدام به ۶ ظرف شیشه‌ای افزوده شد. سپس، به همه ظرف‌ها حجم ۱۰ میکرولیتر از عصاره افزوده شد. ظرف‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای $50^\circ C$ روی گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی مدل MS-HP قرار داده شدند. پس از جداسازی نمونه‌ها با گریزانه، جذب محلول‌ها با دستگاه UV-Vis در گستره طول موج ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر ارزیابی و غلظت بهینه نمک نقره نیترات در تهیه نانوذره‌های نقره تعیین شد.

روش بررسی تأثیر حجم عصاره در تهیه نانوذره نقره

به ۶ ظرف شیشه‌ای مقدار ۵ میلی‌لیتر از غلظت بهینه نقره نیترات افزوده شد. سپس ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میکرولیتر از عصاره به هر یک از ظرف‌ها افزوده شد. ظرف‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای $50^\circ C$ روی گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده شدند. پس از جداسازی نمونه‌ها با گریزانه، جذب محلول‌ها مانند روش یادشده در بخش پیشین، ارزیابی و حجم بهینه عصاره در تهیه نانوذره نقره تعیین شد.

روش بررسی تأثیر دمای واکنش در تهیه نانوذره نقره

در ۶ ظرف شیشه‌ای مقدار ۵ میلی‌لیتر از غلظت بهینه نقره نیترات ریخته شد سپس به همه ظرف‌ها حجم بهینه از عصاره افزوده شد. ظرف‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دماهای ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و $100^\circ C$ روی گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده شدند. پس از جداسازی نمونه‌ها با گریزانه، جذب محلول‌ها مانند روش یادشده در بخش پیشین، ارزیابی و دمای بهینه در تهیه نانوذره نقره تعیین شد.



شکل ۳ طیف‌های UV-Vis عصاره آبی برگ درخت گردو و محلول حاوی نانوذره‌های نقره تهیه شده

بررسی تصویر SEM و طیف EDS

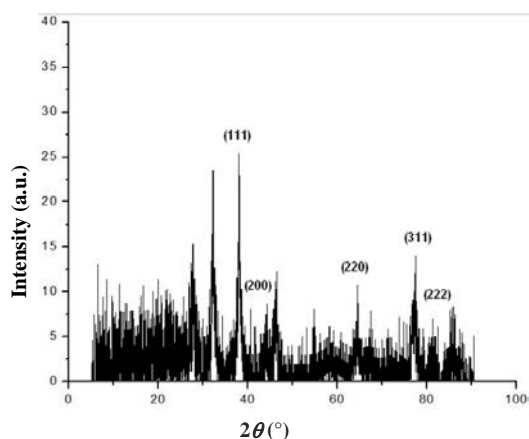
ریخت‌شناسی سطح نانوذره‌های نقره با دستگاه SEM انجام شد. تصویر SEM به دست آمده از نانوذره‌های نقره در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به این تصویر، اندازه ذره‌ها نیز با ابعاد مورد انتظار برای انجام فرایند سازگاری مطلوبی دارد و با توجه به مقیاس مشخص شده در تصویر، اندازه ذره‌ها در ابعاد نانومتر است. میانگین اندازه ذره‌ها در این تصویر حدود ۳۵ نانومتر است. طیف مربوط به EDS در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد حضور ذره‌های نقره مقدار چشم‌گیری است که به‌طور دقیق با هدف این پژوهش همخوانی دارد. عناصر دیگری از جمله کربن، فسفر، اکسیژن و کلر هم دیده می‌شود که مربوط به عصاره برگ درخت گردو هستند.

می‌شود. پلاسمون‌ها، نوسان‌های گروهی الکترون‌های لایه رسانایی هستند که با قرار گرفتن فلز در میدان خارجی به وجود آمده‌اند. بسامد این نوسان‌ها منطبق بر بسامد پلاسما ماده است. تشدید پلاسما سطحی یک پدیده نوری بسیار مهم در نانوذره‌های فلزی است که موجب ویژگی‌های بی‌همتایی در نانوذره‌های فلزی شده است. پلاسما سطحی در واقع نوسان‌های الکترون‌های آزاد در سطح مشترک سطح نانوذره و هوا است و این پدیده بسیار وابسته و تحت تأثیر اندازه و ریخت نانوذره‌های فلزی است. در واقع بسامد پلاسما سطحی بستگی به اندازه نانوذره‌ها دارد. هر چه نانوذره‌ها ریزتر باشند تشدید پدیده پلاسما سطحی بیشتر خواهد بود [۱۴]. هر نوع نانوذره بسته به جنس آن تشدید پلاسما سطحی ویژه‌ای در ناحیه UV-Vis دارد که با دستگاه طیف‌نورسنج قابل مشاهده است. در تهیه نانوذره‌های سبز این پدیده را می‌توان با تغییر رنگ محلول مشاهده کرد. با تغییر شکل هندسی سطح، چگالی میدان الکتریکی روی سطح تغییر کرده و این موجب تغییر در بسامد ارتعاشی الکترون‌ها می‌شود. شکل ۳ طیف UV-Vis عصاره آبی برگ درخت گردو و محلول حاوی نانوذره‌های نقره تهیه شده از آن را نشان می‌دهد.



شکل ۲ روند تغییر رنگ نانوذره‌های نقره در حین واکنش

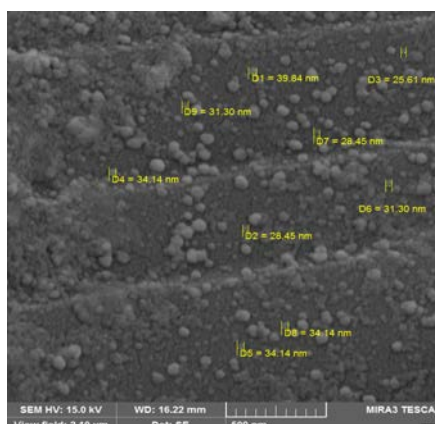
نانوذره‌های نقره با معادله دبای و شرر در حدود ۳۰ نانومتر محاسبه شد.



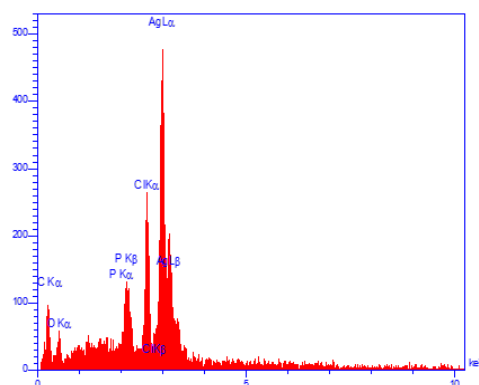
شکل ۶ الگوی XRD نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره

بررسی طیف‌های FTIR

طیف‌های FTIR مربوط به عصاره برگ درخت گردو و نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره در شرایط بهینه با گستره عدد موجی ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} در شکل ۷ نشان داده شده است. پیک‌های جذبی به همراه عدد موجی در هر طیف مشخص شده است. عصاره برگ درخت گردو دارای ترکیب‌های کاهنده و پایدارکننده حاوی گروه‌های عاملی متفاوتی مانند آلکن‌ها هستند. همان‌طور که در طیف FTIR عصاره مشاهده می‌شود، پیک‌های موجود در گستره cm^{-1} 3450 مربوط به گروه OH کششی در الکل و ترکیب‌های فنولیک اسید و پیک 2358 cm^{-1} مربوط به CO_2 هوا است. پیک جذبی در ناحیه 1636 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه عاملی آلکن (C=C) است که از ترکیب‌هایی مانند فلاوونوئید و تریپنوئید موجود در عصاره مشتق می‌شود. پیک جذبی در ناحیه 665 cm^{-1} مربوط به گروه‌های آلکیل‌هالید C-Cl هستند [۱۷]. در طیف FTIR نانوذره‌های نقره نیز پیک موجود در 3285 cm^{-1} مربوط به گروه OH



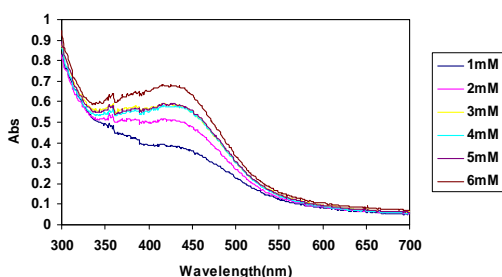
شکل ۴ تصویر SEM نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره



شکل ۵ طیف EDS نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره

بررسی الگوی XRD

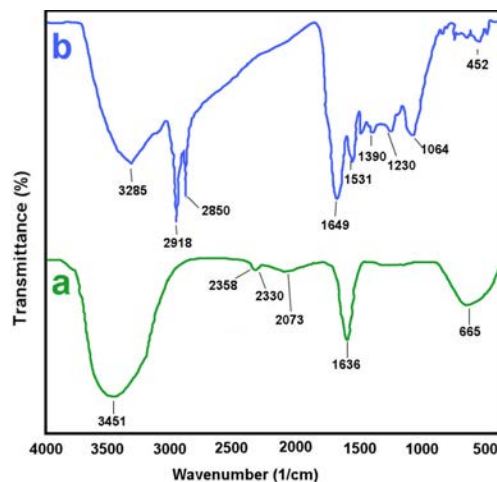
در شکل ۶ الگوی XRD نانوذره‌های نقره در گستره 2θ از 10° تا 90° نشان داده شده است. همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد اندیس‌های میلر در سطوح (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) که به ترتیب مربوط به زاویه‌های 38.07° ، 44.30° و 77.64° ، 23.05° و 82.04° است به روشنی تأیید می‌کند که شکل هندسی نانوذره‌های تهیه‌شده به صورت ساختار مکعبی است [۱۵]. وجود قله‌های تیز در الگو نشان‌دهنده درجه بالایی از بلورینگی برای نانوذره‌های نقره است [۱۶]. میانگین اندازه



شکل ۸ تأثیر غلظت نقره نیترات در تهیه نانوذره‌های نقره با عصاره (حجم عصاره: ۲۰۰ میکرولیتر، دما: ۹۰ C° و زمان تهیه: ۴۰ دقیقه)

تعیین مقدار بهینه حجم عصاره در تهیه نانوذره‌های نقره
مقدارهای متفاوت از حجم عصاره برای دستیابی به
مقدار بهینه آن در تهیه نانوذره نقره مورد استفاده قرار گرفت.
نتیجه در شکل ۹ نشان داده شده است. در تهیه زیستی
نانوذرها با گیاهان، گیاه نقش کاهنده یون‌های فلزی و
همچنین، تثبیت کردن این نانوذرها را ایفا می‌کند. برگ
درخت گردو نیز ترکیب‌های طبیعی فراوانی همچون
ترکیب‌های پاداکسیدانی، فنل، فلاونوئید و تانن‌ها دارد که
همه این ترکیب‌ها در کاهش یون‌های فلزی و تبدیل آن‌ها
به اتم‌های فلزی در ابعاد نانومتر و پایدار کردن نانوذره‌های
تهیه‌شده نقش مهمی دارند. با توجه به شکل مشاهده
می‌شود که با افزایش حجم عصاره از ۱۰ تا ۲۰۰ میکرولیتر،
مقدار جذب مربوط به نانوذره‌های نقره نیز افزایش داشته
است. با افزایش مقدار حجم عصاره، ترکیب‌های ثانویه
موجود در محلول افزایش می‌یابد و نانوذره‌های بیشتری تهیه
می‌شود و جذب نیز افزایش می‌یابد [۲۳]. در غلظت‌های
کمتر از مقدار بهینه، کاهش یون‌های فلزی و پایدار ساختن
نانوذره‌های تهیه‌شده به صورت کامل اتفاق نمی‌افتد و
نانوذرها به مقدار کمتر و با اندازه درشت‌تری تولید می‌شوند
در نتیجه حجم ۲۰۰ میکرولیتر از عصاره به عنوان حجم بهینه
انتخاب شد.

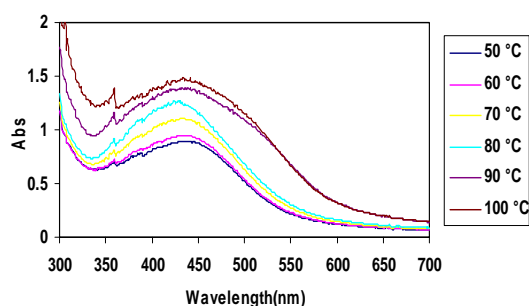
کششی، پیک‌های موجود در 2850 cm^{-1} و 2918 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه آلکان (C-H)، 1649 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه (C=C)، پیک ناحیه 1531 cm^{-1} مربوط به حلقه بنزنی ترکیب‌های فنلی و فلاونوئیدها، پیک ناحیه 1064 cm^{-1} مربوط به گروه C-O ترکیب‌های فنلی و پیک جذبی 600 cm^{-1} مربوط به گروه‌های آلکیل‌هالید هستند [۱۸ تا ۲۱].



شکل ۷ طیف‌های FTIR مربوط به عصاره برگ درخت گردو (a) و نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با استفاده از عصاره (b)

تعیین مقدار بهینه غلظت نمک نقره نیترات در تهیه نانو
ذره‌های نقره

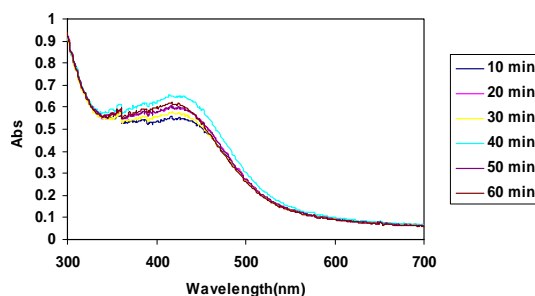
نتیجه به دست آمده از طیف‌های UV-Vis برای تأثیر
غلظت‌های متفاوت نمک نقره نیترات در شکل ۸ نشان داده
شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که با
افزایش غلظت یون نقره مقدار جذب نیز افزایش یافته است.
با افزایش مقدار یون فلز، یون‌های بیشتری کاهش می‌یابد و
در نتیجه نانوذره‌های بیشتری تولید خواهد شد و جذب مربوط
به نانوذره‌های نقره نیز افزایش می‌یابد [۲۲]. بنابراین، غلظت
بهینه نقره نیترات برابر ۶ میلی‌مولار انتخاب شد.



شکل ۱۰ تأثیر دما در تهیه نانوذره‌های نقره (غلظت نقره نیترات: ۶ میلی مولار، حجم عصاره: ۲۰۰ میکرولیتر و زمان تهیه: ۴۰ دقیقه)

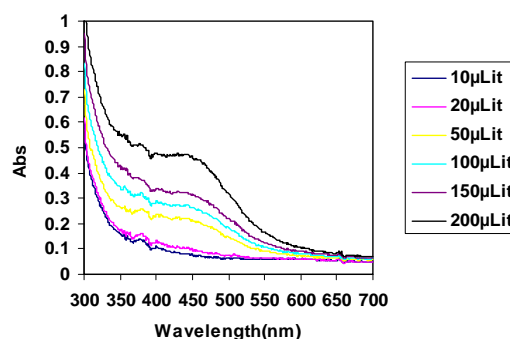
تعیین مقدار بهینه مدت واکنش در تهیه نانوذره‌های نقره

در شکل ۱۱ طیف UV-Vis مربوط به اثر مدت واکنش در تهیه نانوذره‌های نقره با عصاره نشان داده شده است.



شکل ۱۱ تأثیر زمان در واکنش تهیه نانوذره‌های نقره (غلظت نقره نیترات: ۶ میلی مولار، حجم عصاره: ۲۰۰ میکرولیتر و دما: ۹۰°C)

همان طور که مشاهده می‌شود پس از گذشت ۱۰ دقیقه از انجام واکنش یک پیک کوچک و ضعیف در طول موج ۴۲۵ نانومتر پدیدار شد که بیانگر تشکیل نانوذره‌های نقره است که با افزایش زمان از ۱۰ دقیقه به بعد، نوارهای جذبی بلندتری تشکیل شد و در مدت ۴۰ دقیقه در ناحیه ۴۲۵ نانومتر به بیشینه مقدار جذب می‌رسد که ناشی از تشکیل چشمگیر نانوذره‌های نقره است. در نتیجه مدت بهینه برای واکنش تهیه، ۴۰ دقیقه انتخاب شد.



شکل ۹ تأثیر حجم عصاره در تهیه نانوذره‌های نقره (غلظت نقره نیترات: ۶ میلی مولار، دما: ۹۰°C و زمان تهیه: ۴۰ دقیقه)

تعیین مقدار بهینه دما در تهیه نانوذره نقره

تعیین دمای بهینه در تهیه نانوذره نقره بسیار مهم است. برای دستیابی به مقدار بهینه دما در تهیه نانوذره نقره با عصاره برگ درخت گردو، بازه‌های دمایی ۵۰ تا ۱۰۰°C مورد آزمون قرار گرفت. پس از بررسی دماهای بالا، بالاترین مقدار جذب به‌عنوان دمای بهینه در تهیه نانوذره نقره تعیین شد. بازه دماهای بالاتر به این علت انتخاب نشد که در دماهای بالاتر امکان تجمع و کلوخه‌شدن نانوذره‌های نقره وجود دارد. بر مبنای نتیجه پژوهش‌های متفاوت می‌توان گفت، افزایش دما موجب تغییر در حرکت جنبشی واکنش و جابه‌جایی اتم‌ها در محلول نیز می‌شود. افزون‌بر آن، واکنش جمع‌شدگی نانوذره‌ها را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۴]. لازم به ذکر است که با مشاهده شکل ۱۰ مقدار جذب در دمای ۱۰۰°C افزایش چشمگیری نسبت به دمای ۹۰°C نداشت. بنابراین، دمای ۹۰°C به‌عنوان دمای بهینه در تهیه نانوذره نقره انتخاب شد.

نتیجه گیری

هستند. در این مطالعه نانوذره‌های نقره با عصاره آبی برگ درخت گردو به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده تهیه شدند. با بررسی اثر عامل‌های مؤثر بر تهیه نانوذره‌های نقره، شرایط بهینه (غلظت نقره نیترات ۶ میلی‌مولار، حجم عصاره ۲۰۰ میکرولیتر، دما ۹۰ °C و مدت واکنش ۴۰ دقیقه) تعیین شدند. ویژگی‌های نانوذره‌های نقره با روش‌های SEM، EDAX، XRD، FTIR و UV-Visible شناسایی و بررسی شد. پیک مشاهده شده در حدود ۴۲۵ نانومتر مربوط به تشدید پلاسمون سطحی، تشکیل نانوذره‌های نقره را تأیید کرد.

امروزه تهیه نانوذره‌های زیستی با توجه به کارایی آن‌ها در پزشکی، علوم زیستی و فرایندهای تصفیه پساب‌ها رو به افزایش است. از سوی دیگر افزایش آگاهی نسبت به علم شیمی سبز و فرایندهای زیستی، به‌کارگیری روش‌های سازگار با محیط زیست، برای تهیه غیرسمی نانومواد زیستی ضرورت پیدا کرده است. استفاده از گیاهان برای تهیه نانومواد یک روش جدید و طبق اصول شیمی سبز است. گیاهان به دلیل گستردگی بالا، عدم سمیت، دسترسی آسان، تهیه سریع، قیمت پایین و بسیاری از مزیت‌های دیگر، در زمینه تولید نانوذره‌های نقره بسیار مناسب

مراجع

- [1] Mishra, M.; Chauhan, P.; J. Nanomed. Res. 2, 1-10, 2015.
- [2] Bi, S.S.; Shi, L.; Zhang, L.L.; Applied Thermal Eng. 28, 1834-1843, 2008.
- [3] Gad-Allah, T.A.; Kato, S.; Satokawa, S.; Kojima, T.; Desalination 244, 1-11, 2009.
- [4] Swihart, M.T.; Current Opinion in Colloid & Interface Science 8, 127-133, 2003.
- [5] Sharma, V.K.; Yngard, R.A.; Lin, Y.; Advances in colloid and interface science. 145, 83-96, 2009.
- [6] Waksmondzka-Hajnos, M.; Sherma, J.; Kowalska, T.; "Thin layer chromatography in phytochemistry", CRC Press, Boca Raton, 2008.
- [7] Bruneton, J.P.; "Phytochimie. Plantes médicinales", 2nd ed., Lavoisier, Paris, 1993.
- [8] Zargari, A.; "Medicinal plants", 4th Edition, University of Tehran Press, Iran, 1990.
- [9] Pereira, J.A.; Oliveira, I.; Sousa, A.; Valentão, P.; Andrade, P.B.; Ferreira, I.C.; Estevinho, L.; Food and Chemical Toxicology 45, 2287-2295, 2007.
- [10] Chaleshtori, R.S.; Chaleshtori, F.S.; Rafieian, M.; Turkish Journal of Biology 35, 635-639, 2011.
- [11] Tamasa, P.; Suman, J.; "Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Leaf Extract of Azadirachta indica", Rourkela, India, 2013.
- [12] Roy, N.; Barik, A.; International Journal of Nanotechnology and applications. 4, 95-101, 2010.
- [13] Sreemanti, D.; Jayeeta, D.; Asmita, S.; Soumya Sundar, B.C.; Durba, D.; Anisur, R.; Khuda, B.; Colloids Surf. B: Biointerfaces 101, 325-336, 2013.
- [14] Rai, A.; Singh, A.; Ahmad, A.; Sastry, M.; Langmuir 22, 736-741, 2006.
- [15] Hussain, I.; Singh, N.B.; Singh, A.; Singh, H.; Singh, S.C.; Biotechnology Letters 38, 545-560, 2016.
- [16] Shahverdi, A.R.; Minaeian, S.; Shahverdi, H.R.; Jamalifar, H.; Nohi, A.A.; Process Biochemistry 42, 919-923, 2007.
- [17] Darvishi, E.; Kahrizi, D.; Arkan, E.; Journal of Molecular Liquids 286, 110831, 2019.
- [18] Sellmann, D.; Nakamoto, K.; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [19] Izadiyan, Z.; Shameli, K.; Miyake, M.; Hara, H.; Mohamad, S.E.B.; Kalantari, K.; Taib, S.H.M.; Rasouli, E.; Arabian Journal of Chemistry 13, 2011-2023, 2020.

- [20] Seifipour, R.; Nozari, M.; Pishkar, L.; Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 30, 2926-2936, 2020.
- [21] Jebiril, S.; Khanfir Ben Jenana, R.; Dridi, Ch.; Materials Chemistry and Physics 248, 122898, 2020.
- [22] Dwivedi, A.D.; Gopal, K.; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 369, 27-33, 2010.
- [23] Dubey, S.P.; Lahtinen, M.; Sillanpää, M.; Process Biochemistry 45, 1065-1071, 2010.
- [24] Piñero, S.; Camero, S.; Blanco, S.; Journal of Physics: Conference Series 786, 012020, 2017.

تأثیر هیدرازین هیدرات بر ویژگی‌های هم‌بسپار (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید): پایداری گرمایی، شفافیت و بازدارندگی خوردگی

فریبرز اتابکی^{۱*} و غلامعلی کوهمره^۲ و سمیرا ساری‌خانی^۳

۱. دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران.

۲. دانشیار شیمی آلی پلیمر، دانشکده شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران.

۳. دانشجوی دکترا دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، اصفهان، ایران.

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: آذر ۱۴۰۰ پذیرش: بهمن ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.1946054.1993



20.1001.1.17359937.1401.16.1.10.2

چکیده

در این پژوهش ابتدا هم‌بسپار (متیل متاکریلات-مالئیک‌انیدرید) تهیه و سپس با مقدار متغیر از هیدرازین هیدرات وارد واکنش شد. هم‌بسپار اولیه و فراورده‌ها با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و تشدید مغناطیسی هسته (NMR) شناسایی شدند و با تجزیه گرمایی (TGA-DSC)، دمای شکست شیشه‌ای (T_g) آن تعیین شد. نتیجه‌ها نشان داد که هم‌بسپار شدن متیل متاکریلات با مالئیک‌انیدرید منجر به بالا رفتن پایداری گرمایی بسپار نسبت به پلی (متیل متاکریلات) و افزایش هیدرازین نیز منجر به بهبود پایداری گرمایی هم‌بسپار می‌شود. درصد عناصر در واکنش هم‌بسپار با مقدار متفاوت از هیدرازین با تجزیه عنصری (CHNS) تعیین شد و مقدار شفافیت آن‌ها با طیف عبور نور در ناحیه مرئی-فرابنفش نشان داد که اگرچه هم‌بسپار شدن منجر به کاهش شفافیت و عبور نور در ناحیه مرئی می‌شود، ولی با افزایش هیدرازین نه تنها این مسئله حل می‌شود، بلکه فراورده نسبت به پلی (متیل متاکریلات) شفافیت بیشتری نیز دارد. همچنین، از برخی فراورده‌ها محلولی با غلظت‌های ۵۰ تا ۲۰۰ ppm تهیه و عملکرد بازدارندگی بسپارها بر خوردگی فولاد کم‌کربن در محلول ۰/۵ مولار کلریدریک اسید (HCl) با قطبش پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) و روش کاهش وزن بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست آمده افزایش قدرت بازدارندگی خوردگی هم‌بسپار را در محیط اسیدی تأیید کرد.

واژه‌های کلیدی: هم‌بسپار (متیل متاکریلات-مالئیک‌انیدرید)، هیدرازین هیدرات، بازدارنده خوردگی، قطبش پتانسیودینامیک.

مقدمه

یک ترموپلاستیک شفاف است که ویژگی‌هایی مانند استحکام در برابر ضربه، سبک‌بودن، سمیت به‌نسبت کم، قیمت پایین، مقاوم در برابر شکستگی، مقاومت در برابر

پلی (متیل متاکریلات) یک بسپار بی‌رنگ اکریلاتی است که از بسپار شدن متیل متاکریلات تهیه می‌شود. این بسپار

واکنش‌های التهابی با بافت‌ها از آن به‌عنوان سیمان استخوان استفاده می‌شود و... [۲ و ۱۸ تا ۲۳].

از دیگر کاربردهای پلی (متیل متاکریلات)، به‌کارگیری آن به‌عنوان بازدارنده خوردگی فلزهاست که در صنعت نفت به دو صورت پوشش‌های ضدخوردگی^۱ و بازدارنده‌های خوردگی به‌کار می‌رود، زنجیره‌های بسپاری به علت بزرگ‌بودن، داشتن قابلیت انحلال کمتر و نقاط جذب^۲ بیشتر نسبت به تکپارشان، جذب سطحی، پایداری و بازدارندگی خوردگی بالاتری دارند. همچنین ارزان، در دسترس، سازگارتر با محیط زیست و غیرسمی نیز هستند و در مقایسه با ترکیب‌های آلی کوچک انعطاف‌پذیرترند و گران‌روی بالاتری دارند. سطح وسیع‌تری از فلز را نیز می‌پوشانند و مانند یک روکش عمل کنند [۲۴ و ۲۵].

جذب بازدارنده بر سطوح فلزی به ساختار شیمیایی بازدارنده خوردگی، ترکیب شیمیایی الکترولیت، بار سطحی فلز و الگوی جذب بستگی دارد. ترکیب‌های حاوی ناجوراتم‌هایی مانند نیتروژن، گوگرد و اکسیژن، موجب افزایش جذب بسپار به سطح فلز می‌شوند [۲۶ تا ۳۰]. هیدرازین‌ها به‌عنوان یک ترکیب حاوی نیتروژن در ترکیب بازدارنده‌ها به‌کار گرفته می‌شود، در سال ۲۰۲۰ هیدرازین به تiazol افزوده شد تا تکپاری تشکیل شود که بسپارهای به‌دست‌آمده از آن بازدارندگی خوبی از خود نشان دهند [۱۶ و ۳۱]. از محدودیت بسپارها در این زمینه حلالیت کم است که رویکرد اصلی برای رفع آن افزودن گروه عاملی به زنجیره بسپارش و هم‌بسپارش کردن آنهاست [۳۲ تا ۳۵]. هدف این پژوهش اصلاح ساختار پلی(متیل متاکریلات) به‌منظور افزایش پایداری گرمایی آن است که افزون‌بر بسپارش با مالئیک‌انیدرید، هم‌بسپار با هیدرازین نیز واکنش داده شد. در ادامه تأثیر این اصلاح بر شفافیت بسپار نسبت به پلی(متیل متاکریلات) سنجیده و اثر

خرایش و مقاومت در برابر آب و هوا دارد [۱، ۲]. پلی (متیل متاکریلات) معیابی مانند پایین‌بودن دمای انتقال شیشه (حدود ۱۰۴ درجه)، مقاومت گرمایی کم، مقاومت کم در برابر حلال و پرتو فرابنفش و همچنین، فیلترنکردن پرتو فرابنفش است که موجب محدودشدن کاربردهای آن می‌شود. برای رفع این مسئله و به‌منظور تغییر ویژگی‌هایی مانند پایداری گرمایی، شفافیت، سختی و نرمی، مقاومت شیمیایی، رسانایی و شکل‌پذیری پژوهشگران با تکپارها یا افزاینده‌ها و یا هر دو روش در ویژگی‌های بسپار تغییر ایجاد می‌کنند تا برای هدف مورد مطالعه مناسب شود [۱ و ۳ تا ۷].

برای افزایش پایداری گرمایی و بالا رفتن دمای انتقال شیشه یکی از روش‌ها استفاده از هم‌تکپارهای حاوی ناجوراتم است تا برهم‌کنش بین زنجیره‌های بسپارش را افزایش دهد [۸ تا ۱۱]. مالئیک‌انیدرید از این هم‌تکپارهاست که به‌صورت مستقیم و واکنش داده برای تغییر در ویژگی‌های بسپار استفاده شده است. [۱۲ تا ۱۴]. اتم نیتروژن از ناجوراتم‌هایی است که در هم‌تکپارهای استفاده‌شده یافت می‌شود، افزایش دمای شکست شیشه‌ای به دلیل پیوند هیدروژنی که بین زنجیره‌های بسپاری ایجاد می‌شود، رخ می‌دهد. اتابکی و همکارانش در سال ۲۰۱۶ مالئیک‌انیدرید را با ۲-متیل-۴-نیترو آنیلین واکنش دادند و فرآورده آن را با متیل متاکریلات هم‌بسپار کردند که منجر به افزایش دمای انتقال شیشه شد [۱۵ تا ۱۷].

از هم‌بسپارهای متیل متاکریلات استفاده‌های فراوانی شده است، به خاطر شفافیت و عبور نور مرئی و سبک و ضد خش بودن به‌عنوان جایگزین شیشه‌های معدنی مثل شیشه‌های هواپیما، اتوموبیل، زیردریایی و عینک، برای مقاومت در برابر ضربه و خراش در شرایط شیمیایی دهان به‌عنوان چندسازه‌های دندان‌سازی و روکش و به دلیل غیر سمی بودن، هزینه کمتر، سازگاری با بدن و کمینه

افزایش هیدرازین بر بازدارندگی خوردگی هم‌بسیار نیز بررسی شد.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

مواد شیمیایی متیل متاکریلات (MMA)، مالئیک انیدرید (MA)، دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، هیدرازین هیدرات (HH)، کلریدریک اسید (HCl)، اتیل استات (EtOAc) و

متانول (MeOH) از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی تهیه و استفاده شدند. فلز مورد استفاده از نوع فولاد نرم بود که به صورت قطعه‌هایی در ابعاد (۲۰×۱۰ میلی‌متر) با ضخامت ۱ میلی‌متر برش و سپس با کاغذهای سمباده ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۴۰۰ صیقل داده شدند. پس از آن قطعه‌های برش داده‌شده با اتانول و آب دوبار تقطیر شده شسته شدند. درصد عناصر موجود در فولاد استفاده‌شده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ درصد وزنی عناصر موجود در فولاد استفاده‌شده

عنصر	Fe	V	Nb	Cu	Al	Ni	Si	P	Mn	Cr	S	C
درصد وزنی	باقی‌مانده	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۱۱	۰/۰۵۴	۰/۰۲۷	۰/۰۱۳	۰/۰۱۰	۰/۱۹۲	۰/۰۰۶	۰/۰۰۶	۰/۰۵۳

دستگاه‌های مورد استفاده

برای شناسایی ترکیب‌های آلی تهیه‌شده طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، تشدید مغناطیسی هسته (NMR)، تجزیه عنصری (CHNS) و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) به‌کارگرفته شد. طیف‌های FTIR با قرص‌های KBr از نمونه‌ها در گستره عدد موج ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} با دستگاه Pekin-Elmer spectrometer به‌دست آمد. برای گرفتن طیف NMR ابتدا نمونه‌ها در دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO^1) حل شد. سپس، با دستگاه Bruker-400MHz آلمان طیف خام آن به‌دست آمد که با نرم‌افزار MestReC داده‌ها پردازش شد. داده‌های CHNS با دستگاه تجزیه عنصری مدل Vario EL III شرکت Elementar به‌دست آمد. تجزیه وزن‌سنجی گرمایی در گستره ۲۵ تا 700°C با سرعت ۲۰ درجه در دقیقه با دستگاه SDT Q600 انجام شد. برای گرفتن طیف عبور نور در ناحیه مرئی، ۰/۰۵ گرم از هر بسیار را در ۱۰ میلی‌لیتر اتیل استات حل و دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis مدل Photonix

Ar2015 به‌کارگرفته شد که طیفی در گستره ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر به‌دست آمد. برای ریخت‌شناسی سطح فولاد پس از غوطه‌وری در محیطی با و بدون بازدارنده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA TESCAN مجهز به سامانه EDS استفاده شد که تصاویری با بزرگنمایی ۱۰ میکرومتر از سطح فولاد به‌دست آمده است. آزمون‌های قطبش تافل و رهنبدی بر پایه سامانه سه الکترودی انجام و از الکتروود اشباع کالومل به‌عنوان الکتروود مرجع و از الکتروود گرافیت به‌عنوان الکتروود کمکی استفاده شده است. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با پتانسیواستات/کالوانواستات مدل PARSTAT 2273 صورت گرفت. الکتروود کار پیش از انجام آزمایش برای رسیدن به حالت پایدار ۲۰ دقیقه در محلول قرار گرفت. برای آزمون قطبش پتانسیل در گستره (۲۵۰-) میلی‌ولت از ناحیه کاتدی با نرخ ۱ میلی‌ولت بر ثانیه، تا (۲۵۰+) میلی‌ولت در ناحیه آندی حول مقدار پتانسیل مدار باز (OCP) پویش شد. همه آزمایش‌ها در دمای ثابت از راه کنترل دما با حمام آب انجام شد. مقاومت قطبش با شیب نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم

1. Dimethyl sulfoxide

حلقه‌ی مالئیمید با یک گروه کشنده در کنار خود یک پیک تیز با انتگرال زیر پیک ۲ در ۳/۶۹ می‌دهد. پیک‌های مربوط به متیل متاکریلات هم با پیک‌های پلی (متیل متاکریلات) که در مقاله‌ها آمده است همخوانی دارد [۱۵].

واکنش هم‌بسپار (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) با هیدرازین هیدرات

با تغییر دما و زمان و حلال واکنش که در جدول ۲ آورده شده است زمان و دمای مناسب برای انجام واکنش تعیین شد که بهترین بازده و گرانروی در حلال N و -N-دی‌متیل‌فرمامید، دمای اتاق و زمان چهار ساعت بود. از این فرآورده طیف NMR و نمودار TGA نیز گرفته شد که در شکل‌های ۱ و ۲ آورده شده است.

تفسیر طیف‌های NMR

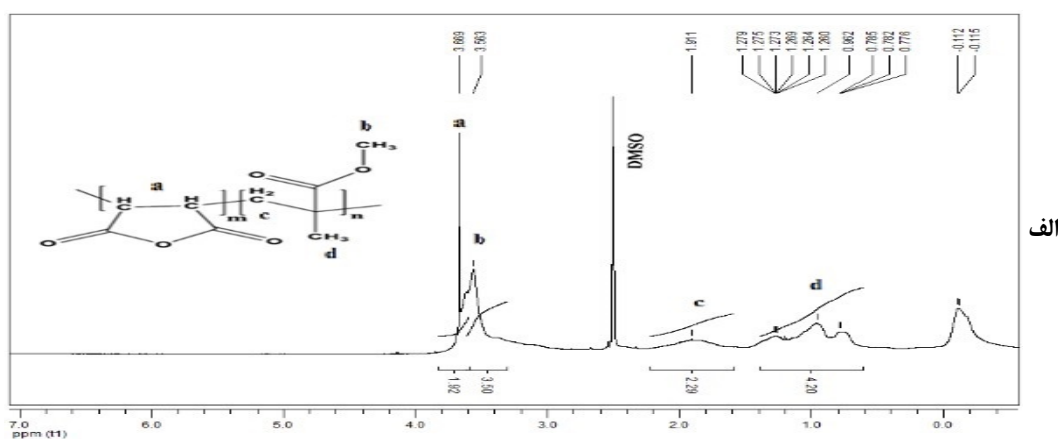
با توجه به ظهور پیک‌های جدید a و همچنین، جدا شدن پیک‌های c و d در طیف NMR هم‌بسپار واکنش داده با هیدرازین (شکل ۱-ب) نسبت به طیف NMR هم‌بسپار (شکل ۱-الف) وجود گروه هیدروکسی و هیدرازین اثبات می‌شود.

جریان محاسبه شد. آزمون رهبندهی الکتروشیمیایی در گستره فرکانسی ۱۰ میلی‌هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز با پتانسیل متناوب ۱۰ میلی‌ولت حول پتانسیل مدار باز انجام شد. از نرم افزار ZsimpWin برای پردازش داده‌های آزمایشگاهی بر مدار معادل الکتروشیمیایی استفاده شد.

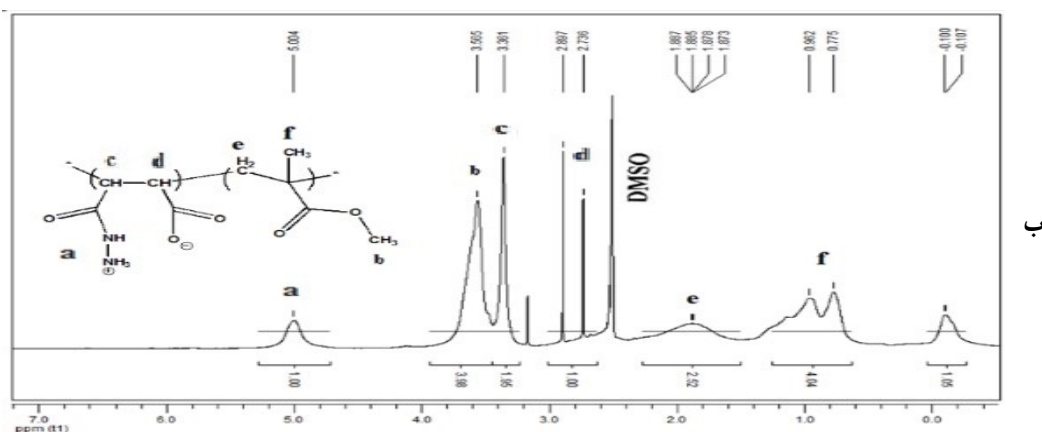
نتیجه‌ها و بحث

تهیه هم‌بسپار (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید)

هم‌بسپار (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) برپایه روش گزارش شده در مقاله‌ها تهیه شد [۲۴]. به این منظور، ابتدا ۰/۱ مول از مالئیک انیدرید در ۲۰ میلی‌لیتر اتیل استات حل شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر MMA به آرامی به آن افزوده شد و ۰/۱ گرم (۱٪ وزنی) بنزوئیل پروکسید به مخلوط واکنش افزوده و به مدت ۱۲ ساعت بازروانی شد. سپس با متانول رسوب‌گیری انجام شد. رسوب به‌دست‌آمده شسته و در آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ °C درجه خشک شد. ساختار هم‌بسپار با طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و تشدید مغناطیسی هسته (NMR) تأیید شد. طیف تشدید مغناطیسی هسته این ترکیب در شکل ۱ آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۱-الف مشخص است هیدروژن‌های



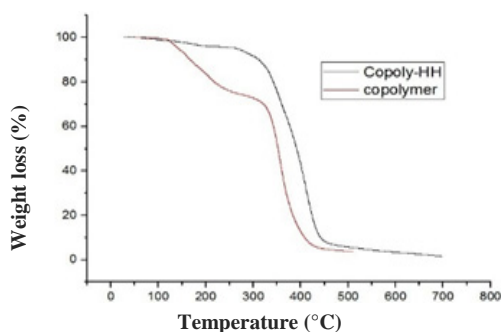
شکل ۱ طیف‌های NMR هم‌بسپار (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) (الف) و فرآورده واکنش هم‌بسپار با هیدرازین (ب)



ادامه شکل ۱ طیف‌های NMR هم‌بسیار (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) (الف) و فراورده واکنش هم‌بسیار با هیدرازین (ب)

بررسی تجزیه وزن‌سنجی گرمایی هم‌بسیار و هم‌بسیار واکنش‌داده با هیدرازین

با توجه به نمودار تجزیه وزن‌سنجی گرمایی که در شکل ۲ آورده شده است، برای هم‌بسیار (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) دو پیک تخریبی در گستره دمایی 109°C تا 266°C و 310°C تا 410°C مشاهده می‌شود، نخستین کاهش وزن با بیشینه 127°C مربوط به از دست‌دادن حلال، رطوبت، الیگومرها و... است. تخریب ثانویه بدین شکل است که در دمای 308°C الی 345°C زنجیره‌های بسپارش شروع به تخریب می‌کنند. در دمای 410°C تا 430°C کل مجموعه تخریب‌شده است. با توجه به داده‌های DSC دمای شکست شیشه‌ای (T_g) آن، 122°C است که افزایش آن نسبت به پلی (متیل متاکریلات) خالص (104°C)، به دلیل وجود تکپار مالئیک انیدرید بوده که تحرک زنجیره‌های بسپارش را کاهش داده است. با توجه به نمودار تجزیه وزن‌سنجی گرمایی که در شکل ۲ آورده شده است دو پیک تخریبی در گستره دمایی 94°C تا 190°C و 264°C تا 457°C برای هم‌بسیار P(MMA-MA)-HH مشاهده می‌شود، نخستین رویداد شامل از دست‌دادن حلال، رطوبت، الیگومرها و... است. تخریب ثانویه بدین شرح است که در دمای 310°C الی 350°C



شکل ۲ نمودار TGA هم‌بسیار و فراورده واکنش هم‌بسیار با هیدرازین

تعیین گرانروی بسپارها

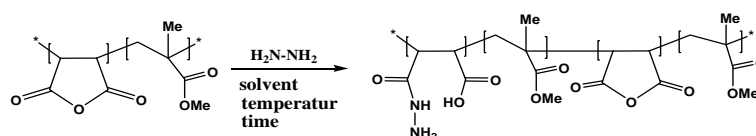
از تقسیم زمان عبور محلول به زمان عبور حلال، گرانروی نسبی تعیین می‌شود. با توجه به بازده و گرانروی به دست آمده، حلال، دما و زمان مناسب برای انجام این واکنش تعیین شد. در دمای اتاق و طی ۴ ساعت بهترین بازده و گرانروی به دست آمد (جدول ۲).

از هر نمونه محلولی با غلظت ۰/۸ g/dl تهیه شد و با گرانروی سنج استوالد مقدار گرانروی یا گرانروی نسبی آن تعیین شد. به این صورت که گرانروی سنج را در حمام آب در دمای محیط قرار داده و محلول به داخل آن ریخته شد.

جدول ۲ واکنش هم‌بسپار (متیل متاکریلات-مالئیک انیدرید) با هیدرازین هیدرات* در شرایط متفاوت

شماره نمونه	حلال	زمان واکنش (h)	دمای واکنش (°C)	گرانروی نسبی (۲۵ °C)	درصد بازده
۱	Ac ₂ O	۴	۲۵	۱/۱۵	۵۰
۲	DMAc	۴	۲۵	۱/۲۲	۶۰
۳	(CH ₃) ₂ CO	۴	۲۵	-	۰
۴	DMF	۲	۲۵	۱/۳۶	۴۰
۵	DMF	۴	۲۵	۱/۷۲	۹۰
۶	DMF	۸	۲۵	۱/۱۲	۷۰
۷	DMF	۱۲	۲۵	۱/۳۴	۸۰
۸	DMF	۱۶	۲۵	۱/۲۰	۷۱
۹	DMF	۲۴	۲۵	۱/۱۸	۷۲
۱۰	DMF	۴	۹۰	۱/۰۶	۸۵
۱۱	DMF	۴	۰	۱/۲۲	۲۵

*



سود مصرف شده ثبت و در جدول ۳ آورده شده است. مصرف بیشتر سود نشان دهنده حلقه بیشتر مالئیک اندرید باز شده با هیدرازین است. همان طور که در جدول مشاهده می‌شود، افزایش هیدرازین ابتدا موجب افزایش حجم سود مصرفی، ولی با سه برابر شدن هیدرازین کاهش می‌یابد که می‌تواند به واکنش گروه اسیدی ناشی از باز شدن حلقه نسبت داده شود. کاهش گرانروی نیز این ادعا را ثابت می‌کند.

تعیین محتوای بسپار با تیتراژ کردن

برای تعیین مقدار حلقه مالئیک انیدرید باز شده با هیدرازین، ۰/۳ گرم از هر کدام از هم‌بسپارهای واکنش داده به طور جداگانه به ۱۲ میلی لیتر N و N-دی متیل فرمامید (DMF) افزوده و به طور کامل در دمای اتاق حل شد. محلول تهیه شده با سود ۰/۰۵ مولار در اتانول و با استفاده از ۵ تا ۶ قطره تیمول آبی به عنوان شناساگر، تیتراژ شد. تغییر رنگ محلول از زرد به سبز نشانه نقطه پایانی تیتراژ بود. مقدار

جدول ۳ فراورده‌های واکنش هم‌بسیار و هیدرازین در شرایط مشخص با نسبت‌های متفاوت

کد نمونه	نسبت مولی MA:HH	دمای واکنش (°C)	زمان واکنش (h)	گران‌روی نسبی (۲۵ °C)	حجم سود در تیتراژ (ml)
۵	۱:۱	۲۵	۴	۱,۷۲	۸,۶ ± ۰,۲
۱۲	۲:۱	۲۵	۴	-	-
۱۳	۴:۱	۲۵	۴	-	-
۱۴	۱:۳	۲۵	۴	۱,۱۹	۷,۵ ± ۰,۲
۱۶	۱:۲	۲۵	۴	۱,۲۲	۹,۱ ± ۰,۲

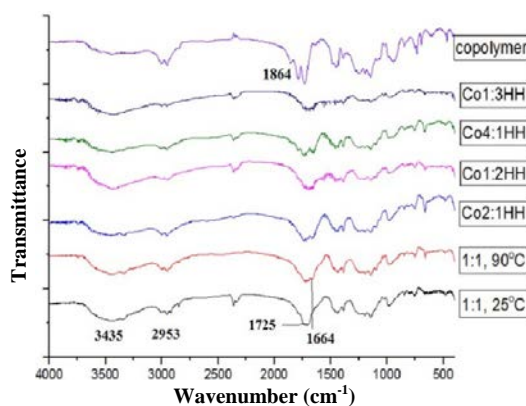
طیف FTIR فراورده

طیف‌های FTIR هم‌بسیار و فراورده‌ها در شکل ۳ آورده شده‌اند. پیک 1864 cm^{-1} که مربوط به CO انیدریدی است در طیف‌های مربوط به فراورده‌ها پس از واکنش حذف شده است. همچنین، پدیدار شدن پیک‌های 1664 cm^{-1} و 1725 cm^{-1} که مربوط به CO و NH آمیدی است به معنی واکنش هیدرازین با حلقه مالیک انیدرید است که منجر به باز شدن حلقه انیدرید می‌شود. از طرفی پهن شدن پیک‌های 1725 cm^{-1} و 1664 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به CO و OH اسیدی است، گواه این نظر است.

بررسی داده‌های CHNS

داده‌های مربوط به تجزیه عنصری هم‌بسیار واکنش داده با هیدرازین با نسبت‌های متفاوت هیدرازین در جدول ۴ آورده شده است. برپایه داده‌های جدول، وقتی هیدرازین به مقدار نصف نسبت استوکیومتری مالیک انیدرید افزوده می‌شود، مقدار تجربی اکسیژن در مقایسه با مقدار پیش‌بینی شده کمتر است. درحالی‌که به تقریب تمام نیتروژن ناشی از هیدرازین مصرفی وارد ترکیب شده است و مخلوط واکنش حالت ژل به خود می‌گیرد که دلیلی بر وجود پیوند عرضی است.

زمانی که هیدرازین به مقدار برابر با نسبت استوکیومتری مالیک انیدرید افزوده می‌شود، مقدار نیتروژن کمتر از مقدار پیش‌بینی شده است. به بیان دیگر، همه هیدرازین استفاده شده وارد ترکیب نمی‌شود. همچنین، همه گروه‌ها اسیدی نیستند و گاهی حلقه با نیتروژن هیدرازین بسته شده است. هنگامی که هیدرازین به مقدار دو برابر نسبت استوکیومتری مالیک انیدرید افزوده می‌شود نیز همه هیدرازین استفاده شده وارد نمی‌شود.



شکل ۳ طیف‌های FTIR هم‌بسیار و فراورده‌ها

آزمون‌های خوردگی

برای اندازه‌گیری خوردگی و سرعت آن از اندازه‌گیری قطبش با روبش قطبش پتانسیودینامیک استفاده شد. این روبش به عنوان منحنی تافل نیز شناخته می‌شود که یک پتانسیل جاری و نشان‌دهنده واکنش‌های آندی و کاتدی در سلول الکتروشیمیایی است. سلول الکتروشیمیایی سه الکتروود دارد که جنس فلز الکتروودهای کار از گرافیت و یا پلاتین است و الکتروود دیگر الکتروود کالومل سیر شده و یا Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع است. الکتروودهای کار جریان خوردگی را اندازه‌گیری می‌کند و الکتروود مرجع اندازه‌گیری و یا واپایش ولتاژ را بر عهده دارد. در واکنش آندی فلز اکسید و الکترون‌ها آزاد می‌شوند و به سمت کاتد حرکت می‌کنند و به آن‌ها می‌رسند. در کاتد اکسیژن و یون‌های هیدروژن کاهش می‌یابند. در ادامه جریان آندی و کاتدی ثبت مقدار سود مصرفی و جریان خوردگی و همچنین، پتانسیل خوردگی مشخص می‌شود. چون واکنش‌ها هم‌زمان رخ می‌دهند جریان منحنی از روی منحنی تافل نمایش داده می‌شود [۳۶ و ۳۷]. منحنی‌های تافل در شکل ۵ آورده شده‌اند و نتیجه‌های استخراج‌شده از آن‌ها در جدول‌های ۵ تا ۸ خلاصه شده‌اند.

در جدول‌های ۵ تا ۸ β_a و β_c به ترتیب شیب شاخه‌های آندی و کاتدی، E_{corr} SCE پتانسیل خوردگی پس نمونه‌ها، I_{corr} چگالی جریان خوردگی، R_p مقاومت پلاریزه شدن و %IE بازده بازدارندگی است که از معادله ۱ به دست می‌آید.

$$\%IE = 100 \times \theta \quad (1)$$

که در این معادله θ درجه پوشاندگی است و از معادله ۲ محاسبه می‌شود.

$$\theta = (I_{corr}^0 - I_{corr}) / I_{corr}^0 \quad (2)$$

در معادله ۲، I_{corr}^0 چگالی جریان خوردگی بدون بازدارنده و I_{corr} چگالی جریان خوردگی حاوی بازدارنده است. در کار پیشین

جدول ۴ تجزیه عنصری هم‌بسیار واکنش داده با هیدرازین با

نسبت‌های متفاوت

نمونه	N (wt. %)		H (wt. %)		C (wt. %)	
	پیش-تجربی	پیش-بینی	پیش-تجربی	پیش-بینی	پیش-تجربی	پیش-بینی
P(MMA-MA)-HH (2:1)	۵,۸۴	۵,۵۳	۶,۱۰	۵,۹۵	۵۱,۳۵	۵۳,۹۹
P(MMA-MA)-HH (1:1)	۱۰,۹۵	۷,۲۳	۶,۵۰	۵,۷۶	۴۸,۱۴	۵۴,۵۷
P(MMA-MA)-HH (1:2)	۱۵,۹۹	۱۲,۱۶	۶,۷۱	۶,۰۶	۴۶,۸۵	۴۷,۲۹

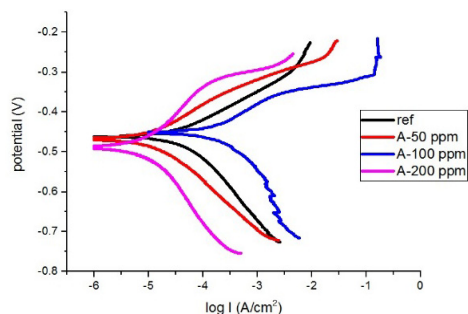
بررسی داده‌های عبور نور مرئی-فرا بنفش

طیف UV-Vis هم‌بسیار و فراورده‌ها در شکل ۴ آورده شده که برپایه آن هم‌بسیار نسبت به PMMA پس از ۳۷۵ نانومتر (ناحیه مرئی) عبور نور کمتری دارد که با توجه به رنگی بودن آن قابل توجیه است اما زمانی که با هیدرازین به نسبت ۱ به ۱ واکنش می‌دهد عبور نور آن به قدری افزایش می‌یابد که از PMMA نیز بیشتر می‌شود و به ۹۶٪ می‌رسد. همین‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، افزایش بیشتر هیدرازین منجر به کاهش دوباره عبور نور و در نتیجه کاهش شفافیت فراورده می‌شود.

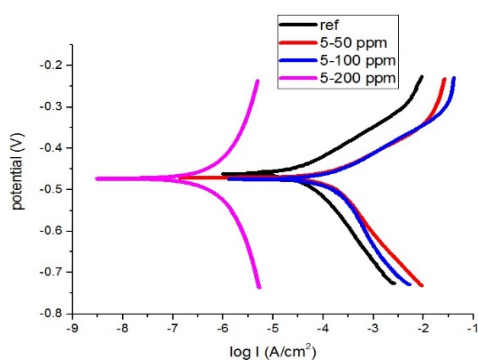


شکل ۴ طیف عبور UV-Vis از PMMA و هم‌بسیار و هم‌بسیار واکنش داده با هیدرازین

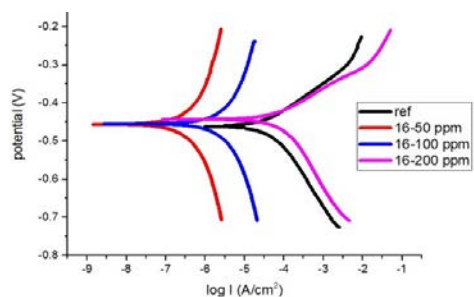
جریان خوردگی، با امتداد قسمت‌های خطی شاخه‌های آندی و کاتدی منحنی تافل، محل تقاطع این دو را پیدا می‌شود.



الف



ب



پ

شکل ۵ نمودار پلاریزه‌شدن نمونه‌های هم‌بسیار (الف)،

هم‌بسیار-هیدرازین (۱:۱) (ب) و هم‌بسیار-هیدرازین (۲:۱) (ج)

به‌طورکلی جریان خوردگی معیاری از سرعت خوردگی فلزهاست. برای محاسبه سرعت خوردگی از معادله ۳ استفاده می‌شود.

هم‌بسیارهایی با نسبت‌های متفاوت از متیل‌متاکریلات و مالئیک‌انیدرید تهیه شد و اثر بازدارندگی خوردگی آن‌ها نشان داد که افزایش غلظت بازدارنده منجر به افزایش بازده بازدارندگی می‌شود و بازده بازدارندگی بین ۳۸ تا ۷۴ درصد بود [۲۴]. اینجا نیز مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت بازدارنده در هم‌بسیار و هم‌بسیار واکنش داده با نسبت ۱ به ۱ هیدرازین، بازده بازدارندگی و مقاومت نسبت به خوردگی افزایش می‌یابد که این به معنی ایجاد پوششی از بازدارنده بر سطح فلز و جلوگیری از تماس مستقیم الکترولیت با سطح مشترک الکترولیت/ فلز است. در صورتی که در نمونه با درصد هیدرازین بالاتر با افزایش غلظت، بازده بازدارندگی و مقاومت نسبت به خوردگی کاهش می‌یابد. بازدهی ۹۷٫۹ درصد برای نمونه P(MMA-MA)-HH (1:1) با غلظت ۲۰۰ ppm و ۹۹٫۴ و ۹۶٫۶ درصد برای نمونه P(MMA-MA)-HH (1:2) با غلظت‌های ۵۰ و ۱۰۰ ppm بازدارندگی قابل توجهی است. همچنین، نشان می‌دهد که افزایش هیدرازین منجر به افزایش قدرت بازدارندگی می‌شود. در کار دیگری که در سال ۲۰۱۹ توسط بیوکساجیس^۱ صورت گرفت، متیل‌متاکریلات با تکپارهای دیگر اکریلاتی هم‌بسیار شد که در آنجا نیز بازده بازدارندگی در آب مقطر بین ۵۱ تا ۹۲٪ بود [۳۴ و ۳۵]. از این رو، می‌توان گفت فرآورده افزودن هیدرازین به هم‌بسیار (متیل‌متاکریلات-مالئیک‌انیدرید) بازدارنده خوبی است که در محیط اسیدی نیز بازدارندگی به ۹۹٪ می‌رسد.

برپایه شکل ۵ و همچنین، مقادیر گزارش شده در جدول‌های ۵ تا ۸، تغییرها در شاخه‌های آندی و کاتدی قابل توجه است و بنابراین، بازدارندگی این سامانه را می‌توان به‌صورت مجموع در نظر گرفت. با این حال با افزایش غلظت بازدارنده‌ها و رفتن پتانسیل خوردگی نمونه‌ها به سمت شاخه کاتدی (تغییرهای شیب شاخه کاتدی نسبت به شاخه آندی بیشتر است)، می‌توان بازدارندگی کاتدی را در این نمونه‌ها به‌عنوان سازوکار بازدارندگی غالب در نظر گرفت. برای یافتن

50ppm کمترین سرعت خوردگی را دارند. یکی دیگر از عامل‌های قابل‌استخراج از منحنی‌های تافل مقاومت پلاریزه‌شدن (R_p) است که از معادله ۴ به‌دست می‌آید و بیانگر مقاومت سامانه در برابر خوردگی است.

$$R_p = \beta_a \beta_c / 2.3031 I_{\text{corr}} (\beta_a \beta_c) \quad (4)$$

$$CR = 0.0032 \times I_{\text{corr}} \times (M.W) / n \times d \quad (3)$$

که در این معادله CR سرعت خوردگی (mm/y)، I_{corr} چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)، $M.W$ جرم مولکولی ماده خورده‌شده (g/mole)، n تعداد بار منتقل‌شده در حین فرایند خوردگی و d چگالی فلز خورده‌شده (g/cm^3) است. نتیجه‌ها بیانگر آن است که نمونه‌های 5-200ppm و 16-

جدول ۵ نتیجه‌های فرآورده از آزمون پلاریزه‌شدن نمونه بدون بازدارنده

نمونه	β_a (v.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (v.dec ⁻¹)	$E_{\text{corr}} \text{SCE}$ (V)	R_p (kOhm.cm ²)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	CR (mmy)
Ref	۰/۰۵۹	۰/۰۶۸	-۰/۴۷	۰/۰۷۳	۲۳/۷۳	۱/۶۴

جدول ۶ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون پلاریزه‌شدن نمونه‌های هم‌بسیار (MMA-MA)

نمونه‌ها	β_a (v.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (v.dec ⁻¹)	$E_{\text{corr}} \text{SCE}$ (V)	R_p (kOhm.cm ²)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	%IE	CR (mmy)
A-50ppm	۰/۰۶۲	۰/۱۰۱	-۰/۴۴	۰/۱۲۵	۲۲/۵۸	۳۸/۲۳	۰/۲۵۶
A-100ppm	۰/۰۶۴	۰/۱۳۲	-۰/۴۵	۰/۳۰۲	۱۲/۱۳	۶۶/۸۲	۰/۱۳۸
A-200ppm	۰/۱۲۲	۰/۱۷۲	-۰/۴۷	۰/۹۵۲	۹/۵۷	۷۳/۸۲	۰/۱۰۹

جدول ۷ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون پلاریزه‌شدن نمونه‌های هم‌بسیار

P(MMA-MA)-HH (1:1)

نمونه‌ها	β_a (v.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (v.dec ⁻¹)	$E_{\text{corr}} \text{SCE}$ (V)	R_p (kOhm.cm ²)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	%IE	CR (mmy)
5-50ppm	۰/۰۱۸۲	۰/۰۲۲۸	-۰/۴۷	۰/۰۰۳۷	۴۴/۶۶	۲۲/۲	۰/۵۰۵۹
5-100ppm	۰/۰۱۸۲	۰/۰۲۲۸	-۰/۴۷	۰/۰۰۳۷	۴۸/۹۸	۳۳/۹	۰/۵۵۴۸
5-200ppm	۰/۰۳۸۶	۰/۰۴۱۱	-۰/۴۷	۰/۸۸۷۵	۰/۷۷۶۲	۹۷/۹	۰/۰۰۸۸

جدول ۸ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون پلاریزه‌شدن نمونه‌های هم‌بسیار

P(MMA-MA)-HH (1:2)

نمونه‌ها	β_a (v.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (v.dec ⁻¹)	$E_{\text{corr}} \text{SCE}$ (V)	R_p (kOhm.cm ²)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	%IE	CR (mmy)
16-50ppm	۰/۰۳۰۴	۰/۰۳۲۶	-۰/۴۴	۱/۸۳	۰/۲۳۵	۹۹/۴	۰/۰۰۲۷
16-100ppm	۰/۰۲۸۲	۰/۰۳۰۹	-۰/۴۴	۰/۳۰۳	۱/۲۵۷	۹۶/۶	۰/۰۱۴۲
16-200ppm	۰/۰۳۷۶	۰/۰۳۳۲	-۰/۴۴	۰/۰۳۲	۱۶/۹۸	۵۳/۶	۰/۱۹۲۳

آزمون کاهش وزن

برای تعیین تأثیر بازدارنده‌های بسپارش تهیه‌شده در میزان کاهش وزن فولاد در محلول ۰/۵ مولار کلریدریک اسید، نمونه‌های فلزی در ورق 1×2 سانتی‌متر مربع تهیه و سپس با کاغذ سنباده ۲۰۰۰، سنباده زده و با استون شسته و پس از خشک‌شدن، وزن و سپس، در محلول ۰/۵ M HCl و مقدار متفاوت بازدارنده انداخته شد. پس از ۲۴ ساعت ورقه‌های فلزی از محلول خارج و پس از شستشو و خشک‌شدن دوباره وزن شدند. همان‌طور که در جدول ۹ نمایش داده شده است، هم‌بسپارها بازدارندگی خوبی در محیط اسیدی از خود نشان دادند و موجب تقلیل مقدار کاهش وزن پس از یک شبانه روز شدند که بهترین عملکرد بازدارندگی و کمترین کاهش وزن، مربوط به هم‌بسپار P(MMA-MA)-HH (1:2) در غلظت ۵۰ppm و هم‌بسپار P(MMA-MA)-HH (1:1) در غلظت ۲۰۰ppm بود. در این نمونه‌ها به علت افزایش درصد نیتروژن در بسپار، جذب بسپار در سطح فلز افزایش یافته و مانند یک پوشش خوب عمل می‌کند.

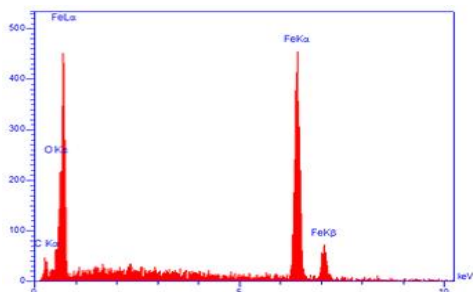
جدول ۹ درصد کاهش وزن فولاد کم کربنه در محلول

نیم مولار هیدروکلریدریک در حضور و عدم حضور بازدارنده‌ها در غلظت‌های متفاوت

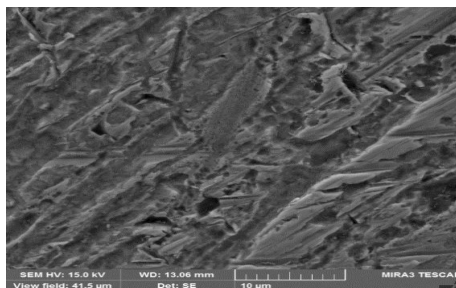
بازدارنده (غلظت)	وزن اولیه (گرم)	وزن نهایی (گرم)	درصد کاهش وزن
-	۱,۱۱۱۸	۱,۰۰۱۷	9.9 ± 0.2
A (50ppm)	۱,۲۲۴۱	۱,۱۷۵۶	3.96 ± 0.2
A (100ppm)	۱,۷۵۵۲	۱,۱۳۹۷	3.1 ± 0.1
A (200ppm)	۱,۰۹۶۷	۱,۰۶۳۴	3.0 ± 0.1
۵ (50ppm)	۱,۰۴۹۳	۱,۰۰۴۳	4.3 ± 0.1
۵ (100ppm)	۱,۱۹۶۰	۱,۱۴۳۳	4.4 ± 0.2
۵ (200ppm)	۱,۲۹۶۸	۱,۲۶۲۸	2.6 ± 0.1
۱۶ (50ppm)	۱,۰۸۶۸	۱,۰۷۲۵	1.5 ± 0.1
۱۶ (100ppm)	۱,۲۱۶۲	۱,۱۸۳۲	2.7 ± 0.1
۱۶ (200ppm)	۱,۱۹۴۵	۱,۱۵۷۴	3.1 ± 0.1

ریخت‌شناسی سطح

سطح نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول هیدروکلریک اسید حاوی و فاقد بازدارنده‌ها، با میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدان (FESEM) و همچنین، آزمون EDS بررسی و مقدار خسارات خوردگی نمونه‌ها و بازدهی مهارکننده‌ها به‌صورت کیفی تعیین شد (شکل ۶). در شکل ۶-الف مشاهده می‌شود که فولاد غوطه‌ور در محیط اسیدی فاقد بازدارنده به شدت موردحمله عوامل خوردنده موجود در الکترولیت قرار گرفته و سطحی به‌طور کامل غیریکنواخت و زبر ایجاد کرده است. نبود ناچور اتم‌ها در بازدارنده (طیف EDS در شکل ۶-ب) و نبود فراورده‌های جذب بازدارنده بر سطح فولاد، بیانگر نبود بازدارندگی در این نمونه است. با افزودن هم‌بسپار به‌عنوان بازدارنده به محلول (شکل ۷-الف) مشاهده می‌شود که نایکنواختی سطح کاهش یافته و سطح فولاد به نسبت صافتر شده است. این به معنای کاهش شدت حمله عوامل خوردنده به سطح فولاد به‌دلیل ایجاد لایه‌ای از فراورده‌ها برپایه بازدارنده مورد استفاده بر سطح الکتروود است. وجود پیک مربوط به عنصر اکسیژن افزون بر آهن و کربن در طیف EDS (شکل ۷-ب) موید جذب ترکیب بسپار بر سطح فولاد است. لایه تشکیل شده به دلیل ضخامت بسیار کم بازدارنده تا حدی فلز را از حمله عامل‌های خوردنده محافظت کرده است. در حضور بازدارنده‌های P(MMA-MA)-HH (1:1) و P(MMA-MA)-HH (1:2) با توجه به افزایش ضخامت لایه ایجادشده و تشکیل فیلمی به نسبت متراکم بر سطح فولاد، بازده بازدارندگی افزایش یافته است. در شکل ۷-ب و ۷-ج تأثیر این فیلم‌ها بر سطح فلز قابل مشاهده است. وجود عنصر نیتروژن افزون بر عناصر آهن، کربن و اکسیژن در نمونه‌ها (شکل ۷-ت و ۷-د) و همچنین، افزایش میزان عناصر قطبی بیانگر تشکیل پوشش محافظ بر سطح فلز به‌صورت فیزیکی و شیمیایی است.

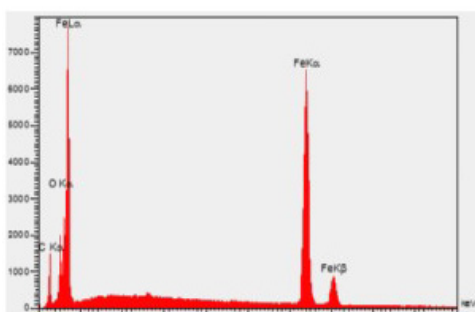


ب.

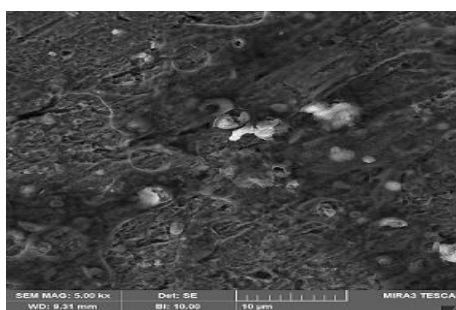


الف

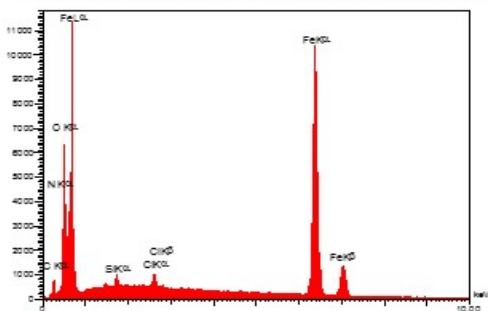
شکل ۶ تصویر FESEM (الف) و طیف EDS (ب) نمونه شاهد



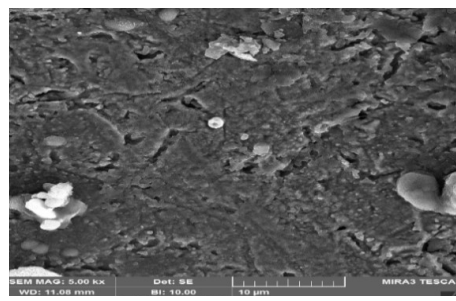
ب.



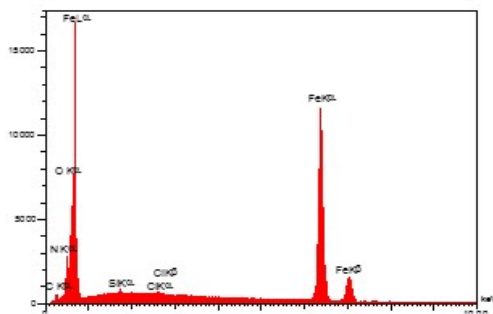
الف



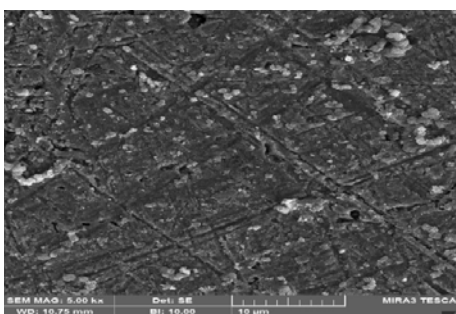
ج.



ب.



د.



ج.

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی SEM و طیف‌های EDS محلول حاوی بازدارنده P(MMA-MA) (الف و ب)، محلول حاوی بازدارنده P(MMA-MA)-HH (1:2) (پ و ت) و محلول حاوی بازدارنده P(MMA-MA)-HH (1:1) (ج و د)

نتیجه‌گیری

نسبت ۱ به ۱ هیدرازین و هم‌بسیار فرآورده حتی از پلی (متیل متاکریلات) هم شفافتر می‌شود و در ناحیه مرئی عبور نور آن به ۹۶ درصد می‌رسد. در خصوص بازدارندگی از خوردگی فولاد در محیط اسیدی باید متذکر شد که هم‌بسیار مانند پوشش مناسبی در سطح فولاد قرار گرفته و وقتی هم‌بسیار با هیدرازین واکنش داده است، ویژگی بازدارندگی از خوردگی نیز بهبود یافته است.

نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان از بهبود پایداری گرمایی هم‌بسیار (متیل متاکریلات-مالئیک‌انیدرید) نسبت به پلی (متیل متاکریلات) و هم‌بسیار واکنش داده با هیدرازین نسبت به هم‌بسیار دارد. رنگی بودن هم‌بسیار منجر به کاهش شفافیت و در نتیجه آن کاهش عبور نور در ناحیه مرئی نسبت به پلی (متیل متاکریلات) شده است که در اثر واکنش با هیدرازین در

مراجع

- [1] Ali, U.; Juhanni, K.A.K.; Buang, N.A.; Polymer Reviews 55(4), 678-705, 2015.
- [2] Zafar, M.S.; Polymers 12(10), 1-28, 2020.
- [3] Hungenberg, K.D. and Bandermann, F.; Die Makromolekulare Chemie 184(7), 1423-1439, 1983.
- [4] Araújo, E., Hage Jr, E. and Carvalho, A.; Journal of applied polymer science 90(10), 2643-2647, 2003.
- [5] Teodorescu, M.; European polymer journal 38(5), 841-846, 2002.
- [6] Wang, S.; Hu, J.; Gui, X.; Lin, S.; Tu, Y.; Journal of The Electrochemical Society 168(2), 020514, 2021.
- [7] Wu, Y.; Gao, J.; Fan, S.; Gu, Q.; Liu, Q.; Wang, Q.; Tang, X.; Fang, Q.; European Polymer Journal 156, 110609, 2021.
- [8] Xie, W.; Wang, B., Liu, Y., Wang, Q. and Yang, Z.; Reactive and Functional Polymers 153, 104631, 2020.
- [9] Al-Odayni, A.-B.; Saeed, W.S.; Ahmed, A.Y.B.H.; Alrahlah, A.; Al-Kahtani, A.; Aouak, T.; Polymers 12(1), 160-188, 2020.
- [10] Li, Y.; Guo, H.; RSC Advances 10(4), 1981-1988, 2020.
- [11] Popa, S.; Saeed, W.S.; Ahmed, A.Y.B.H.; Alrahlah, A.; Al-Kahtani, A.; Aouak, T.; Polymer Bulletin 78(12), 1-21, 2021.
- [12] Hemmati, K., Masoumi, A. and Ghaemy, M.; Polymer 59, 49-56, 2015.
- [13] Chopra, D.; Kontopoulou, M.; Vlassopoulos, D.; Hatzikiriakos, S.G.; Rheologica acta 41(1), 10-24, 2002.
- [14] Yilmaz, E.; Journal of Applied Polymer Science 138(40), 51745, 2021.
- [15] Atabaki, F.; Abdolmaleki, A.; Barati, A.V.; Colloid and Polymer Science 294(2), 455-462, 2016.
- [16] Jassim, I.K.; Mohammed, I.Y.; Salman, S.; 736, 42042-42054, 2020.
- [17] Hua, C.; Chen, K.; Wang, Z.; Guo, X.; Progress in Organic Coatings. 143, 105628, 2020.
- [18] Pastor, Y.; Orellana, J.; Pastor, J.; Calle, F.; Biomedical Journal of Scientific & Technical Research 35(1), 27312, 2021.
- [19] Bacali, C.; Carpa, R.; Buduru, S.; Moldovan, M.L.; Baldea, I.; Constantin, A.; Moldovan, M.; Prodan, D.; Lucaciu, O.; Catoi, F.; Nanomaterials 11(7), 1643-1658, 2021.
- [20] Fatalla, A.A.; Tukmachi, M.S.; Jani, G.H.; Materials Science and Engineering 987, 1-9, 2020.
- [21] Shaari, H.A.H. et al., Polymers 13(12), 1939-1966, 2021.
- [22] Lupi, F.F.; Giammaria, T.J.; Seguini, G.; Ceresoli, M.; ACS Applied Materials & Interfaces 13, 1-40, 2021.
- [23] Li, C.P.; Tenent, R.C.; Wolden, C.A.; Polymer Engineering & Science 60(3), 553-557, 2020.

- [24] Atabaki, F.; Jahangiri, S.; Pahnavar, Z.; Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 55(6), 1161-1172, 2019.
- [25] Lin, Y.; Singh, A.; Ebenso, E.E.; Wu, Y.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 1040, 1-9, 2014.
- [26] Hamdy H.H.; Abdelghanib, E.; Amina, M.A.; Electrochimica Acta. 52, 6359-6366, 2007.
- [27] Parameswari K.; Chitra, S.; Selvaraj, A.; Brindha, S.; Menaga, M.; Portugaliae Electrochimica Acta. 30(2), 89-98, 2012.
- [28] Rahimi-Zinab, A.; Chaghazardi, M.; Rezaierod, A.; Journal of Applied Research in Chemistry 8(2), 65-75, 2014.
- [29] Rani, B.; Basu, B.B.J.; International Journal of corrosion 2012, 1-15, 2012.
- [30] Atabaki, F.; Jahangiri, Sh.; Journal of Applied research in chemistry 15(2), 44-61, 2021.
- [31] Sadiq, A.S.; Al-Tamimi, E.O.; Research Journal of Pharmacy and Technology 14(7), 3721-3726, 2021.
- [32] Li, X.-G. Wang, H.-Y.; Huang, M.-R.; Macromolecules 40(5), 1489-1496, 2007.
- [33] Lin, Y.; Singh, A.; Ebenso, E.E.; Wu, Y.; Zhu, C. and Zhu, H.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 46, 214-222, 2015.
- [34] Büyüksağış, A., Çiçek, H.; Bütün, V.; Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 55(5), 963-972, 2019.
- [35] Büyüksağış, A. Çiçek, H. and Bütün, V.; Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 55(5), 951-962, 2019.
- [36] Yılmaz, N.; Fitoz, A.; Emregül, K.C.; Corrosion Science 111, 110-120, 2016.
- [37] Tiu, B.D.B.; Advincola, R.C.; Reactive and Functional Polymer 95, 25-45, 2015.

بررسی بازیابی آلفامیلاز با سامانه دو فازي آبی در ابعاد میکرو

فرشاد راجی^۱ و احمد رهبر کلیشمی^{۲*}

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

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

دریافت: تیر ۱۴۰۰ بازنگری: آبان ۱۴۰۰ پذیرش: آبان ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.692119

20.1001.1.17359937.1401.16.1.11.3

چکیده

سامانه دو فازي آبی ریزسیالی بستری مناسب برای جداسازی و بازیابی مواد زیستی در زمینه فناوری زیستی است. این سامانه امکاناتی را فراهم می‌کند که در روش‌های ماکرو امکان‌پذیر نیست یا به سختی قابل اجرا است. در این پژوهش، بازیابی آلفامیلاز با سامانه دو فازي آبی پلی‌اتیلن‌گلیکول / سدیم سیترات، بر یک دستگاه ریزسیال شیشه‌ای که با روش لیزر CO₂ ساخته شده، بررسی شد. عامل‌های مؤثر با مقادیر متفاوت غلظت (۵۰ تا ۱۲۵ mg/l) و سرعت جریان (۰٫۸ تا ۲ ml/h) آزمایش شدند. روش سطح پاسخ (RSM) برای تعیین بهینه عامل‌های عملیاتی به‌کارگرفته شد. انتقال آلفا میلاز از فاز نمک به فاز پلی‌اتیلن‌گلیکول با الگوی جریان موازی، انجام شد. مقادیر به‌دست‌آمده در نقطه بهینه نیز در مقایسه با مقدار پیش‌بینی شده از معادله‌های طراحی آزمایش، خطای اندکی داشت. استفاده از سامانه ریزسیالی مورد مطالعه در این پژوهش به‌واسطه ابعاد میکرو، موجب افزایش بازیابی نسبت به سامانه‌های ماکرو خواهد بود. همین‌طور کاهش زمان این فرایند در ابعاد میکرو نسبت به ابعاد ماکرو قابل توجه بود.

واژه‌های کلیدی: ریزسیال، سامانه‌های دو فازي آبی، زیست‌مولکول، آلفامیلاز، استخراج

مقدمه

سامانه‌های دو فازي مایع-مایع برای جداسازی و خالص سازی زیست‌مولکول‌ها مورد توجه بوده است [۱ تا ۳]. استفاده از حلال‌های آلی در سامانه‌های دو فازي یک روش متداول است، ولی به دلیل اینکه مولکول‌ها در مواد آلی حل نمی‌شوند و بیشتر دچار تغییر ماهیت می‌شوند، محیط مناسبی

پیشرفت در بیوشیمی مستلزم توسعه در روش‌های جداسازی، استخراج و خالص‌سازی است. در مخلوط‌هایی با تعداد زیادی از اجزاء سلولی، هیچ روشی به تنهایی قادر به حل مساله جداسازی نیست. در سال‌های گذشته به‌کارگیری

پروتئین‌ها از دستگاهی شامل سه کانال ورودی که حاوی یک فاز غنی از پلی‌اتیلن گلايکول در جریان میانی و پتاسیم فسفات در دو جریان کناری برای تشکیل سامانه دو فازی آبی-نمک-پلی‌اتیلن گلايکول، استفاده کردند [۱۱]. به دلیل تفاوت زیاد گران‌روی بین پلی‌اتیلن گلايکول و فازهای نمک، این سامانه عدم تعادل جریان زیادی را نشان می‌داد و جریان نمک در طول آزمایش نسبت به جریان پلی‌اتیلن گلايکول، هشت برابر حجم بیشتر نیاز داشت. همچنین، لو و همکارانش افزون‌براین، رفتار سامانه‌های دو فازی آبی با یک فصل مشترک را با پلی‌اتیلن گلايکول و سدیم سولفات در یک دستگاه ریزسیالی ساده T-شکل بررسی کردند [۱۲]. هوانگ و همکارانش از سامانه‌های دو فازی آبی ریزسیالی با جریان‌های هم‌محور برای بازیابی آلومین سرم گاوی استفاده کردند. آن‌ها به همان بازده استخراج (۷۱٪) رسیدند که در یک سامانه ناپیوسته رخ داده بود. با این تفاوت که زمان بسیار کمتری صرف شده بود [۱۳]. نوک و همکارانش از سامانه دو فازی آبی با سه جریان ورودی برای استخراج آنزیم آلفا‌امیلاز استفاده کردند. سامانه دو فازی آبی ماکرومقیاس، آلفا‌امیلاز را از فاز پتاسیم فسفات با بازده ۷۴٪ در ۲/۵ ساعت استخراج کردند. سامانه ریزسیالی، استخراج را در ۱۰ ثانیه انجام داده بود، ولی تنها به بازده ۵۲٪ رسید. بازده استخراج به‌عنوان تفاوت غلظت بین ورودی و خروجی میکروکانال آلفا‌امیلاز تعریف شده بود [۱۴].

با توجه به مطالعه‌هایی که در زمینه سامانه‌های دو فازی آبی ریزسیالی انجام شده در این مطالعه‌ها اثر pH سرعت تزریق جریان بسیار و نمک و غلظت آلفا‌امیلاز بر بازده استخراج به‌طور محدود بررسی شده است و اینکه گران‌روی فازها بر ایجاد جریان موازی و بازده استخراج چه تاثیری دارد از خلأهای موجود در این زمینه است. در این پژوهش، اثر سرعت فازهای ورودی بر مقدار استخراج بررسی شد. دو فاز پلی‌اتیلن گلايکول ۴۰۰۰ و سدیم سیترات به‌عنوان فاز بسیار

برای جداسازی نیست. در این سامانه‌ها، زمان جدایی فاز تحت جاذبه به علت تفاوت کم چگالی دو فاز و گران‌روی آن‌ها، بین چند دقیقه تا چند ساعت طول می‌کشد [۴ تا ۶]. از طرفی، با توجه به اینکه در سامانه‌های دو فازی آبی کشش سطحی در سطح مشترک دو فاز به نسبت کم است، انتقال جرم بین دو فاز به سادگی و در زمان به نسبت کوتاهی صورت می‌گیرد [۷]. جداسازی مواد زیستی اهمیت ویژه‌ای نسبت به فرآورده‌های شیمیایی دارند و جداسازی این مواد باید بر مبنای روش‌های پیشرفته صورت گیرد.

روش‌های متداول جداسازی و خالص‌سازی مواد زیستی مانند پروتئین‌ها و مواد دارویی شامل رسوب‌دهی، جذب سطحی، سامانه‌های غشایی، گریزانه و سامانه‌های دو فازی آبی است که این سامانه‌ها به دلیل گران‌روی کم و زمان بسیار کوتاه برای جداسازی فازها کاربرد بیشتری نسبت به روش‌هایی مانند صاف کردن، به‌کارگیری گریزانه و غیره دارد. به دلیل ظرفیت بالا و سازگاری این سامانه با مواد زیستی بازدهی بالایی را ایجاد می‌کند. سامانه‌های ریزسیالی، مزایای ذاتی دارند که می‌توانند عملکرد سامانه‌های دو فازی آبی را تقویت کنند. سامانه‌های ریزسیالی می‌توانند هزینه‌های مواد مصرفی و حجم نمونه را به کمترین مقدار برسانند. در سامانه‌های ماکرومقیاس، جداسازی دو فاز آبی ممکن است ساعت‌ها طول بکشد و بیشتر اوقات هم‌زدن نیاز است. در حالی که در سامانه‌های ریزسیالی، جداسازی‌ها در چند ثانیه ممکن است رخ دهد [۸]. در سامانه‌های ماکرو، فازهای جدا شده آبی مانند طبقه‌های یک آپارتمان در یک گروه به صورت عمودی انباشته می‌شوند. در حالی که سامانه‌های ریزسیالی با میکروکانال چندگانه توانایی تشکیل فصل مشترک‌های چندگانه را دارا هستند [۹]. مونچو و همکارانش نخستین سامانه‌های دو فازی آبی با فصل مشترک دوگانه را در یک سامانه دو فازی آبی بسیار-بسیار نشان دادند [۱۰]. میفر و همکارانش برای جدا کردن

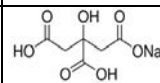
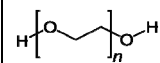
و نمک به کار گرفته شده و با توجه به گرانروی این دو فاز به بررسی سرعت‌هایی که در آن‌ها جریان موزای حاکم بود، پرداخته شد.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

جزئیات ویژگی‌های بسپار و نمک آلی مورد استفاده در این مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. در همه آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد. آنزیم مورد استفاده، آنزیم آلفا آمیلاز (EC 3/2/1/1) با سیلوس سبستیلیس با خلوص ۹۹٪ و جرم مولکولی ۵۷٫۶kDA از شرکت سیگما-آلدیرج خریداری شد.

جدول ۱ ترکیب‌های شیمیایی مورد استفاده

نام ماده	ساختار شیمیایی	فرمول مولکولی	چگالی (g/cm ³)	شرکت سازنده
تری سدیم سیترات		Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	۱٫۷	مرک
پلی اتیلن گلیکول		C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	۱٫۱۲	مرک

ساخت میکروکانال شیشه‌ای

در ساخت میکروکانال‌ها از شیشه پیرکس و ایزوپروپیل الکل خریداری شده از شرکت مرک آلمان به عنوان واکنشگر استفاده شد. شیشه از مزایایی همچون ثبات سطح، بی‌اثر شیمیایی، سازگار با محیط زیست و سازگار با حلال‌های آلی بهره می‌برد. با به کارگیری روش لیزر CO₂ با حکاکی سریع و ارزان، طرح از پیش طراحی شده با عرض ۴۰۰، عمق ۳۰۰ میکرون و در طول ۸ سانتی‌متر بر شیشه حکاکی شد. پس از شست‌وشو سطح کانال با ایزوپروپیل الکل از روش پیوند مستقیم شیشه زیرین و رویی درون کوره استفاده شد. زمانی

که ورقه‌ها به‌طور کامل به هم پیوند داده شدند آب‌بندی کانال بررسی شد [۱۵].

سامانه دو فازی آبی ریزسیالی

در این پژوهش از سامانه دو فازی آبی پلی اتیلن - گلیکول ۴۰۰۰ / سدیم سیترات استفاده شد. محلول حاوی (w/w) ۱۹٫۷٪ پلی اتیلن گلیکول و (w/w) ۲۰٫۴٪ سدیم سیترات در آب دو بار تقطیر تهیه شد. به دلیل مشکل‌های بازیابی نمک‌هایی مانند فسفات‌ها و سولفات‌ها و مسائل زیست‌محیطی به وجودآمده ناشی از آن‌ها، پژوهشگران به سمت نمک‌هایی که ساده‌تر تجزیه می‌شوند، همچون نمک‌های سیترات، سوق داده شده‌اند. برای رسم منحنی بینودال از روش تیتراکردن نقطه ابری در دمای ۲۵ °C استفاده شد. در این روش ابتدا محلول پایه و شفاف از نمک تری سدیم سیترات تهیه شد. سپس با بورت محلول غلیظ و شفاف پلی اتیلن گلیکول ۴۰۰۰ قطره قطره به محلول نمک در حال اختلاط افزوده شد. عبور نور از سامانه بسپار + نمک + آب و شفافیت آن نشان‌دهنده سامانه تک فاز و گذرشدن آن نشان‌دهنده تشکیل سامانه دو فاز است. بنابراین، هنگامی که نخستین قطره از بسپار محلول را کدر کرد، عمل افزودن قطع و حجم افزوده شده یادداشت شد. سپس، برای تعیین نقطه بعدی بر منحنی بینودال، به محلول کدر درون بشر مقدار ناچیزی آب دو بار تقطیر شده به صورت قطره‌قطره افزوده شد تا به حالت شفاف و تک فاز درآید. حجم دقیق آب افزوده شده یادداشت شد. دوباره عمل افزودن محلول بسپار ادامه داده شد تا محلول درون بشر کدر شود. به همین صورت نقاط بعدی نیز به دست آمد. از روی حجم‌های یادداشت‌شده می‌توان با استفاده از چگالی محلول‌های آبی بسپار، درصد وزنی مقدار بسپار افزوده شده را محاسبه کرد [۱۶ و ۱۷].

که در آن R نسبت حجم فاز بالایی به فاز پایینی تعریف می‌شود که در این پژوهش، فاز بالا غنی از پلی‌اتیلن - گلایکول و فاز پایین غنی از نمک است [۱۸ و ۱۹].

مشخصه‌یابی

برای بررسی تعیین غلظت آلفاآمیلاز با دستگاه UV-Visible (Shimazu UV-1800, Japan) در طول موج ۲۸۳ نانومتر اندازه‌گیری شد. از ۶ محلول استاندارد با غلظت‌های متفاوت برای تهیه منحنی واسنجی استفاده شد.

طراحی آزمایش

روش سطح پاسخ یک شاخه مهم از طراحی آزمایش و یک فناوری مهم در توسعه یک فرایند جدید و بهینه‌سازی عملکرد آن برای بهتر کردن کیفیت و ساختار فرآورده جدید است. مراحل طراحی به روش سطح پاسخ شامل مراحل زیر است:

۱. انتخاب متغیرهای مستقل که بیشترین تأثیر را بر فرایند دارند.
۲. انتخاب طراحی آزمایش و تهیه ماتریس آزمایش‌ها بر پایه مدل طراحی انتخاب‌شده
۳. انتخاب محاسبه‌های ریاضی-آماری برای مدل کردن تابع چندجمله‌ای
۴. بررسی اهمیت و مناسب بودن مدل

۵. به دست آوردن مقدار بهینه برای هر کدام از متغیرها در روش طراحی آزمایش ابتدا باید عامل‌ها یا متغیرهای تأثیرگذار بر فرایند جداسازی انتخاب شوند. در مطالعه حاضر، ۳ عامل غلظت آنزیم، pH و سرعت جریان متغیرهای مهمی هستند که برای بازیابی آنزیم‌ها مطالعه شده‌اند. برای مطالعه تأثیر هم‌زمان عامل‌های عملیاتی در چندین سطح، از نرم‌افزار Design expert (نسخه ۱۱/۰) استفاده شد. پاسخ موردنظر برحسب مقدار بازدهی بازیابی آنزیم‌ها با سامانه دو فاز آبی پلی‌اتیلن گلایکول-سدیم سترات تعریف شده است. مقدار

در این پژوهش از میکروکانال با ورودی Y-شکل استفاده شده است. آمیلازها از جمله آنزیم‌های پرکاربرد صنعتی هستند، آمیلازها ساختاری پروتئینی دارند و به سه زیر گروه آلفاآمیلاز، بتاآمیلاز و گاماآمیلاز (γ -Amylase) گروه‌بندی می‌شوند. آمیلازها تنها آنزیم‌هایی هستند که توسط گیاهان، حیوان‌ها و ریزاندامگان‌ها تولید می‌شوند و نقش مهمی در متابولیسم کربوهیدرات‌ها دارند. سامانه دو فاز آبی-نمک به دلیل مزایایی زیاد نسبت به سامانه‌های بسیار-بسیار و سامانه‌های شامل مایع یونی مور استفاده قرار گرفت. پمپ سرنگی مدل 4SP94-1 ساخت شرکت زیست‌راد ایران، به کار گرفته شد. همه سامانه‌های دو فاز آبی با وزن برابر از محلول‌های نمکی (در غلظت (w/w) ۲۰/۴٪) و محلول پلی‌اتیلن گلایکول (در غلظت (w/w) ۱۹/۷٪) تهیه شدند. در طول انجام آزمایش سرعت جمع‌آوری و حرکت درون میکروکانال از ۰/۸ تا ۲ ml/h است. در طول مراحل انجام آزمایش به علت تفاوت گرانروی دو محلول، سرعت جریان فاز نمک دو برابر سرعت جریان فاز پلی‌اتیلن گلایکول است. از این رو، محلول با گرانروی بیشتر (فاز پلی‌اتیلن گلایکول) اگر با سرعت برابر تزریق شود به مرور کل سطح کانال را پوشانده و اجازه ورود به فاز با گرانروی کمتر (فاز نمک) را نمی‌دهد. در همه این سرعت‌ها جریان، الگوی جریان موازی حاکم است. پایداری جریان‌های موازی در ورودی، خروجی و همچنین، دو فصل مشترک موجود در کانال اصلی و انتقال آلفاآمیلاز به فاز بسیار با میکروسکوپ مدل HR3-TRF-P از HUVITZ واپایش و عکس برداری شد. ضرایب پارتیشن (K) و بازده استخراج ($Y_e\%$) آنزیم‌ها با معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شدند.

$$K = \frac{C_t}{C_b} \quad (1)$$

$$Y_e\% = \frac{100}{(RK)^{-1} + 1} \quad (2)$$

ضرایب خطی، مرتبه دوم و برهم کنش دو متغیر و error مقدار خطا است [۲۰].

جدول ۲ گستره عامل‌های مورد مطالعه و سطح آن‌ها

عامل	نام	واحد	نوع	سطح پایین	سطح بالا
A	pH	-	عددی	۵	۹
B	سرعت جریان	ml/h	عددی	۰٫۸	۲
C	غلظت	mg/l	عددی	۵۰	۱۲۵

مدل درجه دوم پیش‌بینی بازیابی آلفا آمیلاز در معادله ۴ ارائه شده است.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i X_i + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^m \beta_{ii} X_i^2 + error \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{در معادله ۴ ضرایب معادله به دست آمده از وایزش، بر مبنای مقادیر در نظر گرفته شده از متغیرهای مستقل، pH، سرعت جریان و غلظت آنزیم به دست آمده است. نتیجه آزمایش و مقدار پیش‌بینی شده در جدول ۳ نشان داده شده است. بررسی مدل پیش‌بینی شده با تحلیل وردایی، ضریب تعیین (R²) و نمودارهای آماری انجام شد. تحلیل وردایی: با تجزیه و تحلیل وردایی و نمودارهای آماری مدل پیشنهادی بررسی شد. در تجزیه و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها نکته مهم این است که مشخص شود آیا تغییرهای مشاهده شده در پاسخ ناشی از تغییر سطوح عامل‌های مورد نظر است یا این تغییرها تنها به خطاهای تصادفی اندازه‌گیری‌ها مربوط می‌شوند. نرم‌افزار طراحی آزمایش تحلیل داده‌های جمع‌آوری شده را با جدول ANOVA نمایش می‌دهد. جدول ۴ نشان‌دهنده تحلیل وردایی است. ضریب تعیین: ضریب تعیین (R² = ۰٫۹۸۶۶) که نزدیک به ۱ است نشان‌دهنده همبستگی بالا بین مقادیر مشاهده شده$$

پیش‌بینی شده است که اعتبار مدل را تأیید می‌کند. مقدار ضریب تعیین تنظیم شده^۱ برابر ۰٫۹۷۴۶ و به طور کامل مناسب است. مقدار دقت کافی^۲ که نشان‌دهنده تفاوت بین مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر میانگین خطای پیش‌بینی شده است. باید بزرگتر از ۴ باشد که در این مطالعه برابر ۲۹٫۴۸۱۹ است. مقدار متغیر آماری P کمتر از ۰٫۰۵ نشان‌دهنده دقت بالای مدل‌های ارائه شده است و مقادیر P بزرگتر از ۰٫۰۱ نشان‌دهنده دقت پایین مدل‌های ارائه شده است. همان‌طور که در جدول نشان داده شده مقدار متغیر آماری P مدل پیشنهادی کمتر از ۰٫۰۵ است. بنابراین، بررسی کامل برآوردهای آماری نشان داد که مدل ارائه شده برای پیش‌بینی پاسخ متغیرها از نقطه نظر آماری در گستره مورد قبولی قرار دارد. نقص برازش^۳ مدل برابر است با ۰٫۷۵۰۷ که می‌تواند ناچیز شمرده شود و مدل به خوبی متناسب می‌شود.

بازدهی استخراج برپایه معادله ۲ محاسبه شد. گستره متغیرها و سطوح استفاده شده در جدول ۱ گزارش شده است. همچنین، از معادله چندجمله‌ای درجه دوم برای پیش‌بینی بازیابی آلفا آمیلاز از معادله ۳ استفاده شد.

که در آن، متغیر Y پاسخ پیش‌بینی شده، β_0 ضریب ثابت، X_i و X_j مقدار متغیرهای مستقل، β_i, β_j و β_{ij} به ترتیب

در معادله ۴ ضرایب معادله به دست آمده از وایزش، بر مبنای مقادیر در نظر گرفته شده از متغیرهای مستقل، pH، سرعت جریان و غلظت آنزیم به دست آمده است. نتیجه آزمایش و مقدار پیش‌بینی شده در جدول ۳ نشان داده شده است. بررسی مدل پیش‌بینی شده با تحلیل وردایی، ضریب تعیین (R²) و نمودارهای آماری انجام شد. تحلیل وردایی: با تجزیه و تحلیل وردایی و نمودارهای آماری مدل پیشنهادی بررسی شد. در تجزیه و تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها نکته مهم این است که مشخص شود آیا تغییرهای مشاهده شده در پاسخ ناشی از تغییر سطوح عامل‌های مورد نظر است یا این تغییرها تنها به خطاهای تصادفی اندازه‌گیری‌ها مربوط می‌شوند. نرم‌افزار طراحی آزمایش تحلیل داده‌های جمع‌آوری شده را با جدول ANOVA نمایش می‌دهد. جدول ۴ نشان‌دهنده تحلیل وردایی است.

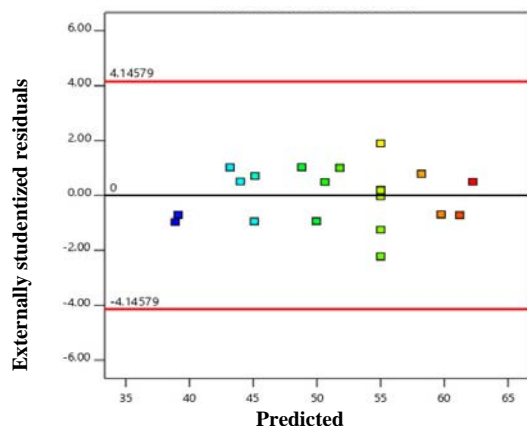
ضریب تعیین: ضریب تعیین (R² = ۰٫۹۸۶۶) که نزدیک به ۱ است نشان‌دهنده همبستگی بالا بین مقادیر مشاهده شده

1. Adjusted R²

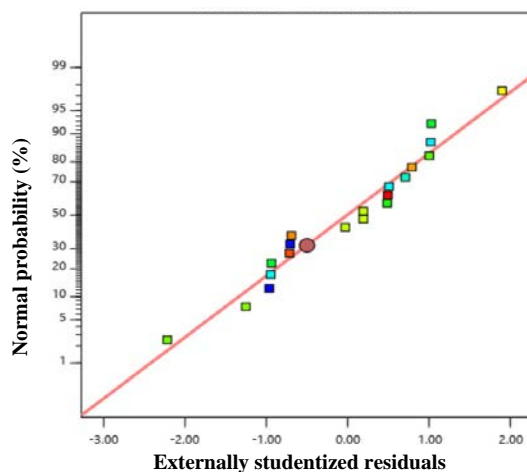
2. Adequate precision

3. Lack of fit

نشان می‌دهد که همخوانی خوبی بین پاسخ پیش‌بینی شده و پاسخ تجربی وجود دارد. بنابراین، مدل چندجمله‌ای درجه دوم از نظر آماری توانایی پیش‌بینی دقیق مقدار بازیابی آلفامیلاز را دارد.



شکل ۱ نمودار مانده برای بازیابی آلفامیلاز



شکل ۲ نمودار احتمال نرمال در مقابل مقدار باقی‌مانده برای بازیابی آلفامیلاز

جدول ۳ نتیجه‌های محاسبه‌شده و پیش‌بینی شده بازده بازیابی آلفامیلاز

آزمایش	متغیرها			پاسخ (%)
	pH	سرعت جریان	غلظت	
۱	۷	۱,۴	۷۵	۵۵,۰۰۰۲۵
۲	۶	۱,۷	۱۰۰	۵۸,۲۰۰۷۶
۳	۶	۱,۷	۵۰	۵۰,۶۲۹۰۶
۴	۸	۱,۱	۵۰	۴۵,۱۳۶۶۹
۵	۵	۱,۴	۷۵	۳۹,۱۰۷۰۸
۶	۷	۱,۴	۷۵	۵۵,۰۰۰۲۵
۷	۷	۱,۴	۷۵	۵۵,۰۰۰۲۵
۸	۷	۱,۴	۲۵	۴۹,۹۵۶۰۵
۹	۷	۱,۴	۷۵	۵۵,۰۰۰۲۵
۱۰	۷	۱,۴	۷۵	۵۵,۰۰۰۲۵
۱۱	۷	۰,۸	۷۵	۳۸,۸۷۹۶۹
۱۲	۷	۱,۴	۷۵	۵۵,۰۰۰۲۵
۱۳	۷	۱,۴	۱۲۵	۶۱,۱۹۹۴۵
۱۴	۹	۱,۴	۷۵	۴۵,۰۸۹۸۲
۱۵	۸	۱,۷	۱۰۰	۶۲,۳۳۲۱۳
۱۶	۸	۱,۷	۵۰	۵۱,۷۹۵۴۳
۱۷	۶	۱,۱	۵۰	۴۳,۱۸۵۳۱
۱۸	۷	۲,۰	۷۵	۵۹,۷۴۷۱۸
۱۹	۶	۱,۱	۱۰۰	۴۳,۹۹۲۰۱
۲۰	۸	۱,۱	۱۰۰	۴۸,۸۰۸۳۹

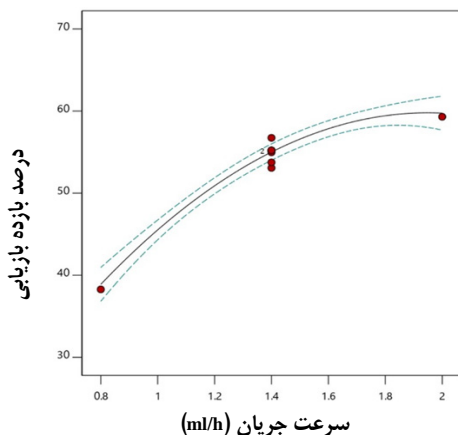
در این حالت، همه داده‌ها باید در گستره $\pm 4/14579$ باشند. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، همه داده‌ها در این گستره هستند. این همخوانی نشان می‌دهد که مشکلی در مدل پیشنهادی وجود ندارد.

شکل ۲ نمودار احتمال بهنجار در مقابل مقدار باقی‌مانده را نشان می‌دهد، که داده‌های استفاده شده نزدیک به خط مستقیم است و فرض طبیعی بودن داده‌های تجربی را اثبات می‌کند. نمودار مقادیر پیش‌بینی شده در برابر مقادیر واقعی برای بازیابی آلفامیلاز در شکل ۳ نشان داده شده است. توزیع مناسب نقاط در اطراف خط مورب (خط ۴۵ درجه)

نتيجه‌ها و بحث

تأثير سرعت جريان

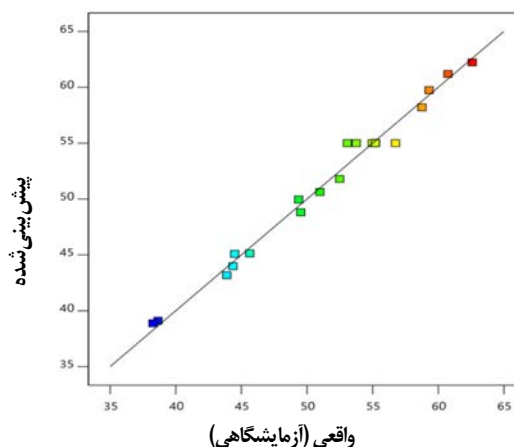
تأثير تغيير سرعت جريان فازهاي متفاوت در گستره‌اي كه جريان موازي بوده برسي شد. با توجه به شكل ۴ بر خلاف آنچه در سرعت جريان‌هاي پايين مشاهده شد؛ با افزايش سرعت جريان، نيروي محرکه انتقال جرم از فاز نمك به فاز PEG با افزايش همراه شد. بازده بازیابی محاسبه شده با سرعت جريان ۰/۸ ml/h، برابر با ۳۸/۲۷٪ بود و با سرعت جريان ۱/۷ ml/h به ۵۸/۶۷٪ و با افزايش بيشتري سرعت جريان به ۲ ml/h، بازدهی به ۵۹/۵۶٪ رسيد.



شكل ۴ تأثير سرعت جريان بر بازده بازیابی آلفا آمیلاز در غلظت اوليه آلفا آمیلاز برابر با ۷۵mg/l و pH برابر ۷

تأثير pH

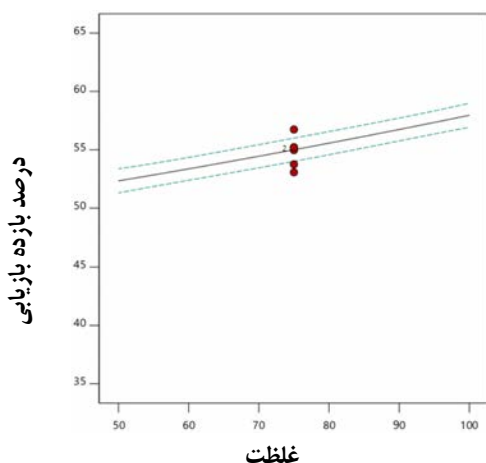
تأثير pH بر تفكيك زیست مولكول‌ها با تغيير زیست مولكول و نیز نوع سامانه دو فازي آبي تغيير می‌کند. pH موجب تغيير ساختار زیست مولكول می‌شود و رفتار تفكيك آن را متحول می‌سازد. تغيير در مقدار استخراج را می‌توان با در نظر گرفتن بار سطح زیست مولكول در مقایسه با نقطه هم بار آن (pI) توضیح داد. وقتی pH سامانه بالاتر از pI آلفا آمیلاز است، آلفا آمیلاز بار منفي خالص را حمل می‌کند. مشاهده شد که



شكل ۳ همخوانی بين مقادير پیش‌بینی شده و آزمایشگاهی بازده بازیابی آلفا آمیلاز

جدول ۴ تحليل وردایی برای استخراج ریزسیالی آلفا آمیلاز

منبع	مجموع مربع‌ها	DF	میانگین مربع‌ها	مقدار F	مقدار P	مهم
مدل	۹۲۵/۹۹	۹	۱۰۲/۸۹	۸۱/۹۹	< ۰/۰۰۰۱	
A-pH	۳۵/۷۹	۱	۳۵/۷۹	۲۸/۵۲	۰/۰۰۰۳	
سرعت جريان-B	۴۳۵/۴۵	۱	۴۳۵/۴۵	۳۴۶/۹۹	< ۰/۰۰۰۱	
غلظت-C	۱۲۶/۵۱	۱	۱۲۶/۵۱	۱۰۰/۸۱	< ۰/۰۰۰۱	
AB	۰/۳۰۸۱	۱	۰/۳۰۸۱	۰/۲۴۵۵	۰/۶۳۱۰	
AC	۴/۱۰	۱	۴/۱۰	۳/۲۷	۰/۱۰۰۷	
BC	۲۲/۸۸	۱	۲۲/۸۸	۱۸/۲۳	۰/۰۰۱۶	
A ²	۲۶۱/۵۸	۱	۲۶۱/۵۸	۲۰۸/۴۴	< ۰/۰۰۰۱	
B ²	۵۰/۸۲	۱	۵۰/۸۲	۴۰/۵۰	< ۰/۰۰۰۱	
C ²	۰/۵۲۵۳	۱	۰/۵۲۵۳	۰/۴۱۸۶	۰/۵۳۲۲	
باقی مانده	۱۲/۵۵	۱۰	۱/۲۵			
نقص برازش	۴/۳۳	۵	۰/۸۶۵۸	۰/۵۲۶۶	۰/۷۵۰۷	ناچیز
خطای خالص	۸/۲۲	۵	۱/۶۴			
مجموع	۹۳۸/۵۴	۱۹				



شکل ۶ تأثیر غلظت اولیه آلفا آمیلاز بر بازده بازیابی آلفا آمیلاز در pH برابر با ۷ و سرعت جریان ۱/۴ ml/h

تعیین مقدار عامل‌ها در حالت بهینه

برپایه جدول ۵، مقادیر بهینه از متغیرهای عملیاتی برای دستیابی به بیشینه درصد بازیابی آلفا آمیلاز تعیین شد. مقدار بازیابی محاسبه شده در نقطه بهینه آزمایش انجام پذیرفت که با مقدار به دست آمده از طراحی آزمایش مقایسه شد. همان طور که در جدول ۵ نشان داده شده است، درصد خطا کمتر از ۱٪ به دست می آید. بنابراین، مدل پیشنهادی می تواند بازیابی آلفا آمیلاز را به عنوان گستره عملیاتی این پژوهش پیش بینی کند [۲۲].

جدول ۵ مقادیر بهینه عامل‌ها و درصد بازیابی پیش بینی شده و تجربی

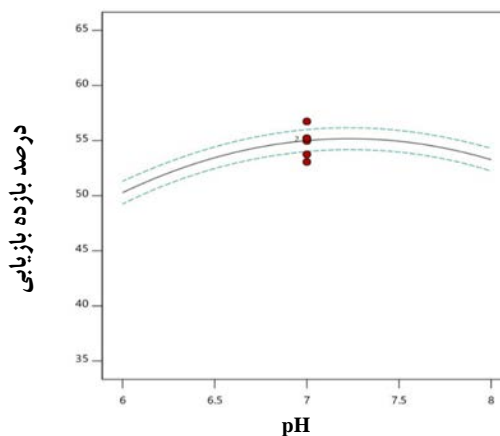
مقادیر بهینه	عامل
۷/۴۱	pH
۱/۶۸	نرخ جریان (ml/h)
۹۷/۶	غلظت آلفا آمیلاز (mg/l)
واقعی پیش بینی شده درصد خطا	درصد بازیابی آلفا آمیلاز
۰/۵۴	۶۲/۷۴
۶۳/۰۸	

افزایش و کاهش میزان بازیابی آلفا آمیلاز با pH سامانه در حالی که در گستره ۵/۰ تا ۷/۰ بود، ارتباط مستقیم داشت. همان طور که در شکل ۵ مشخص است، با افزایش pH، مقدار بازیابی نیز افزایش می یابد. کاهش میزان استخراج در pH بیشتر از ۷/۰ ممکن است به دلیل غلبه بر نیروی الکترواستاتیک بر نیروی آب گریز باشد [۲۱].

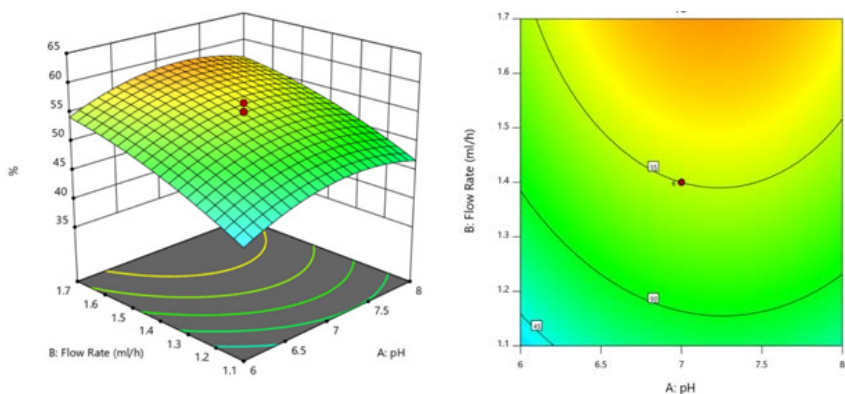
تأثیر غلظت اولیه آلفا آمیلاز

مقدار زیست مولکول موجود در سامانه دو فازی آبی تأثیر مهمی بر تفکیک آن‌ها داشت. با افزایش غلظت آلفا آمیلاز در سامانه دو فازی آبی، ناخالصی‌ها در فاز نمک افزایش یافت. با افزایش غلظت آلفا آمیلاز از مقادیر کم تا متوسط، بازیابی آلفا آمیلاز افزایش و پس از آن کاهش یافت (شکل ۶).

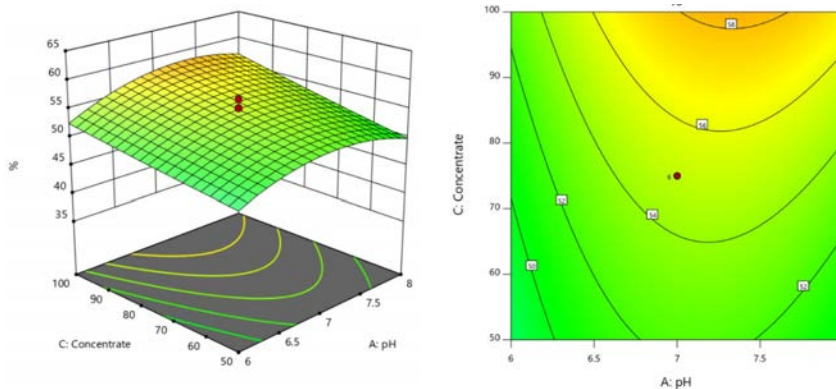
همچنین، در شکل ۷ تأثیر متقابل عامل‌ها نشان داده شده است.



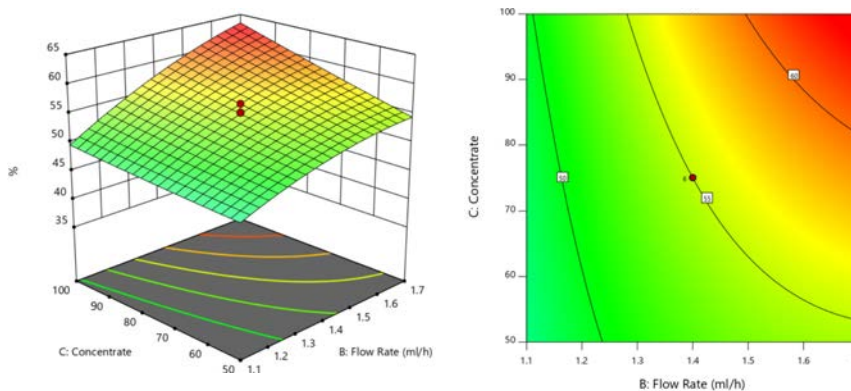
شکل ۵ تأثیر pH فاز خوراک بر بازده بازیابی آلفا آمیلاز در غلظت اولیه آلفا آمیلاز برابر با ۷۵mg/l و سرعت جریان ۱/۴ ml/h



الف



ب



ج

شکل ۷ نمودار سطح پاسخ بازیابی آلفا آمیلاز. تأثیر متقابل بین سرعت جریان و pH در غلظت اولیه آلفا آمیلاز ۷۵ mg/l (الف)، تأثیر متقابل بین غلظت اولیه آلفا آمیلاز و pH در سرعت جریان ۱/۴ ml/h (ب) و تأثیر متقابل بین سرعت جریان و غلظت اولیه آلفا آمیلاز در pH برابر با ۷ (ج)

۰۹۷۶ mg/l و غلظت آلفاآمیلاز ۷/۴۱ برابر pH، ۱/۶۸ ml/h بازبایی ۶۳/۰۸٪ به دست آمد. افزون‌براین، استفاده از سامانه‌های ریزسیالی در عملکرد بازبایی آلفاآمیلاز موجب کاهش زمان عملیات شد. رفتار زیست‌مولکول‌ها در محیط دو فاز آبی بی‌همتا است. این به دلیل واکنش‌های شیمیایی و فیزیکی مربوط به آب‌گریزی سطح، بار و اندازه است که در روند تقسیم نقش دارند و در محیط ریزسیال اهمیت ویژه‌ای پیدا می‌کنند. تراشه تولیدشده برای بازبایی آلفاآمیلاز به‌عنوان نمونه‌ای از کاربرد آزمایشگاه بر روی تراشه قادر به نظارت و بهینه‌سازی فرایند استخراج و خالص‌سازی زیست مولکول‌هاست. مدل پیشنهادی می‌تواند مدل خوبی برای بهینه‌سازی عامل‌های موردبررسی در این پژوهش باشد.

نتیجه‌گیری

سامانه دو فاز آبی نسبت به سامانه‌های متداول و سنتی آبی-حلال آلی دارای مزیت‌های بیشتری است که در صورت ترکیب با سامانه‌های ریزسیالی این مزیت‌ها و کاربرد آن دو چندان می‌شود. نتیجه‌های به‌دست‌آمده بسیار امیدوارکننده بود و نشان داد که ترکیب سامانه دو فاز آبی با ریزسیال، پتانسیل بالایی برای تبدیل شدن به روشی بی‌نقص برای جداسازی مولکول‌های زیستی است. در این پژوهش، یک سامانه ریزسیال با عرض ۴۰۰ vp و عمق ۳۰۰ میکرون و در طول ۸ سانتی‌متر، با روش لیزر CO₂ برپایه شیشه ساخته شد و با موفقیت برای بازبایی آلفا-آمیلاز با سامانه دو فاز آبی مورد بررسی قرار گرفت. ایجاد یک جریان آرام با الگوی جریان موازی و پیوسته امکان‌پذیر شد. در سرعت جریان

مراجع

- [1] Pazuki, G.R.; Taghikhani, V.; Vossoughi, M.; Part. Sci. Technol. 28, 67–73, 2010.
- [2] Tehrani, M.A.S.; Haghtalab, A.; J. Chem. Eng. Data. 64, 5448–5461, 2019.
- [3] Soares, R.R.G.; Silva, D.F.C.; Fernandes, P.; Azevedo, A.M.; Chu, V.; Conde, J.P.; Aires-Barros, M.R.; Biotechnol. J. 11, 1498–1512, 2016.
- [4] Yin, C.Y.; Nikoloski, A.N.; Wang, M.; Miner. Eng. 45, 18–21, 2013.
- [5] Xu, C.; Xie, T.; Ind. Eng. Chem. Res. 56, 7593–7622, 2017.
- [6] Abbasi, A.; Seifollahi, Z.; Rahbar-kelishami, A.; Sep. Sci. Tech. 56, 1047-1059, 2020.
- [7] Farahani, A.; Rahbar-kelishami, A.; Shayesteh, H.; Sep. Purif. Technol. 258, 118031, 2020.
- [8] Hardt, S.; Hahn, T.; Lab on a Chip 12, 434–442, 2012.
- [9] Vicente, F.A.; Plazl, I.; Ventura, S.P.M.; Žnidaršič-Plazl, P.; Green Chem. 22, 4391–4410, 2020.
- [10] Münchow, G.; Schönfeld, F.; Hardt, S.; Graf, K.; Langmuir 83, 8547–8553, 2008.
- [11] Meagher, R.J.; Light, Y.K.; Singh, A.K.; Lab on a Chip 8, 527–532, 2008.
- [12] Lu, Y.; Xia, Y.; Luo, G.; Microfluid. Nanofluidics 10, 1079–1086, 2011.
- [13] Huang, Y.; Meng, T.; Guo, T.; Li, W.; Yan, W.; Li, X.; Wang, S.; Tong, Z.; Microfluidics and Nanofluidics 16, 483–491, 2014.
- [14] Novak, U.; Lakner, M.; Plazl, I.; Žnidaršič-Plazl, P.; Microfluidics and Nanofluidics 19, 75–83, 2015.
- [15] Abbasi, A.; Rahbar-kelishami, A.; Ghasemi, M.J.; J. Rare Earths 36, 1198–1204, 2018.
- [16] Wysoczanska, K.; Macedo, E.A.; Fluid Phase Equilib. 428, 84–91, 2016.
- [17] Raji, F.; Rahbar-kelishami, A.; Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 624, 126823, 2021.
- [18] Saha, D.; Mukherjee, A.; Biophys. Rev. 10, 795–808, 2018.
- [19] Raji, F.; Rahbar-kelishami, A.; Chem. Eng. Process. - Process Intensif. 163, 108370, 2021.
- [20] Jalilvand, P.; Rahbar-kelishami, A.; Mohammadi, T.; Shayesteh, H.; J. Mol. Liq. 308, 113014, 2020.
- [21] Albertsson, P.; Adv. Protein Chem. 24, 309–341, 1970.
- [22] Azarang, A.; Rahbar-kelishami, A.; Norouzbeigi, R.; Shayesteh, H.; Environ. Technol. Innov. 15, 100432, 2019.

اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تریپتوفان با الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوگل قاصدک‌مانند Co_3O_4

نجمه شیبانی^۱، شهره جهانی^۲ و محمدمهدی فروغی^{۳*}

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

۲. استادیار شیمی معدنی، دانشگاه علوم پزشکی بم، بم، ایران.

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

دریافت: اسفند ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۰ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.692120

20.1001.1.17359937.1401.16.1.12.4

چکیده

در این پژوهش الکترواد کربن شیشه‌ای با نانوگل قاصدک‌مانند Co_3O_4 برای دستیابی به یک حسگر الکتروشیمیایی با حساسیت بالا اصلاح شد. ریخت‌شناسی و خلوص نانوگل ساخته‌شده، با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) مطالعه شد. سپس، الکترواکسایش دوپامین و تریپتوفان در سطح الکترواد اصلاح‌شده با ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای، زمان‌آمپرسنجی و ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی بررسی شد. تحت شرایط بهینه‌سازی شده، جریان پیک ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی با افزایش غلظت دوپامین در گستره ۰/۱ تا ۹۰۰/۰ میکرومولار افزایش یافت و حد تشخیص ۰/۰۱ میکرومولار برای دوپامین به دست آمد. الکترواد اصلاح‌شده به روشنی بسیار خوبی پیک‌های ولت‌آمپرسنجی دوپامین و تریپتوفان را نشان داد، به گونه‌ای که آن را برای تشخیص دوپامین در حضور تریپتوفان در نمونه‌های واقعی مناسب می‌سازد. حساسیت بالا و تکرارپذیری خوب الکترواد همراه با حد تشخیص پایین را می‌توان به عنوان ویژگی‌های برجسته این الکترواد نام برد. این حسگر با موفقیت برای اندازه‌گیری دقیق مقدار دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های آمپول و ادرار به کار برده شد.

واژه‌های کلیدی: دوپامین، تریپتوفان، نانوگل قاصدک‌مانند Co_3O_4 ، ولت‌آمپرسنجی

مقدمه

مغز یافت می‌شود مربوط به قسمت‌هایی است که تنظیم‌کننده حرکات، احساسات و عواطف است. دوپامین به عنوان پایدارکننده فعالیت‌های مغزی نقش بسیار مهمی در تنظیم جریان اطلاعات از مغز به سایر قسمت‌های بدن دارد.

دوپامین، نوعی انتقال‌دهنده عصبی از خانواده کاتکول-آمین‌ها در مغز است که به‌طور طبیعی، در بدن بسیاری از موجودهای زنده وجود دارد. ناحیه‌ای که دوپامین بیشتر در

و کارآمد برای اندازه‌گیری این دارو لازم است. روش‌های الکتروشیمیایی با الکترودهای اصلاح‌شده می‌توانند جایگزینی قوی برای روش‌های یادشده به حساب آیند [۱۰ تا ۱۶]. اصلاح سطح الکتروده موجب آسانی انتقال الکترون بین گونه آنالیت و الکتروده می‌شود. بنابراین، حساسیت و گزینش‌پذیری واکنش را افزایش می‌دهد [۱۷ تا ۲۲].

با پیشرفت روزافزون علم در جهان و پیدایش تحول‌های عظیمی که در چند دهه اخیر رخ داده است، گستره وسیعی از نانومواد به‌ویژه نانوذره‌ها با ویژگی‌های بسیار کاربردهای زیادی در روش‌های شیمی تجزیه پیدا کرده‌اند. اندازه کوچک نانوذره‌ها (به‌طورمعمول در گستره ۱ تا ۱۰۰ نانومتر) موجب شده که ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و الکترونیکی بی‌مانندی را نشان دهند و به‌عنوان اصلاحگر در ساخت حسگرهای جدید و پیشرفته و به‌ویژه حسگرهای الکتروشیمیایی و زیست‌حسگرها بتوانند به‌کارگرفته شوند. امروزه دانشمندان از بین انواع متفاوت نانوذره‌ها، به نانوذره‌های اکسیدهای فلزی به‌دلیل ویژگی‌های بی‌همتا، به‌طور ویژه توجه دارند [۲۳ تا ۳۱].

کبات اکسید (Co_3O_4) یک ماده نیم‌رسانا از نوع p و سازگار با محیط‌زیست است [۳۲]. به‌دلیل در دسترس بودن، ارزانی تولید و پایداری از کبات اکسید در زمینه‌های متفاوتی مانند ذخیره انرژی [۳۳]، کاتالیست ناهمگن [۳۴]، حسگر [۳۵] و اصلاحگرهای الکتروشیمیایی [۳۶] استفاده می‌شود. ویژگی‌های این ترکیب به‌شدت به ریخت و اندازه ذره‌های این ترکیب وابسته است [۳۷]. در حال حاضر، روش‌های بسیاری برای تهیه این ترکیب وجود دارد. اما روش‌های موجود پیچیده هستند و نیاز به دمای به‌نسبت بالا دارند. در همین راستا، در این کار پژوهشی، یک مسیر حلال‌گرایی ساده و سازگار با زیست برای ساخت نانوجل‌های قاصدک-

همچنین، دوپامین تأثیر بسیار زیادی در واپایش حرکات دارد. دوپامین به‌عنوان یک پیام‌رسان، شباهت زیادی به آدرنالین دارد [۱]. در مواردی بیماران پارکینسونی به‌علت کمبود دوپامین در مغز به این بیماری دچار هستند. تریپتوفان یکی از بیست و دو آمینو اسید اصلی یاخته‌های زنده و از آمینو اسیدهای ضروری در رژیم غذایی انسان است که در موش‌ها نیز به‌عنوان یک فاکتور رشد شناسایی شده است. این آمینو اسید در ساختمان بسیاری از پروتئین‌ها وجود دارد و نیز در ساخت برخی میانجی‌های عصبی مانند سروتونین و کوآنزیم-هایی مانند نیاسین مؤثر است. بدن ما از راه تریپتوفان، سروتونین می‌سازد. سروتونین یکی از ناقل‌های عصبی فعال در سامانه عصبی مرکزی و دستگاه گوارش است. نقش سروتونین در لوله گوارش این است که هضم غذا را واپایش می‌کند درحالی که در سامانه عصبی مرکزی نقش واپایش خلق و خوی، خواب، اشتها، قدرت یادگیری و حافظه را بر عهده دارد. سروتونین همچنین، در ساخت استخوان‌ها نیز نقش دارد. کمبود این هورمون در خون موجب افزایش حالاتی مانند افسردگی، دل‌پره، دردهای میگرنی، فشارخون بالا و بی‌خوابی می‌شود [۲ تا ۴].

اندازه‌گیری دوپامین و تریپتوفان از جنبه بالینی از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌هایی که تا به امروز برای اندازه‌گیری دوپامین و تریپتوفان به‌کاربرده شده‌اند شامل سوانگاری مایع با کارایی بالا [۵]، طیف‌نورسنجی [۶]، الکتروکوج^۱ [۷]، لومینسانس شیمیایی [۸] و فلورسانس [۹] است. به هر حال این روش‌ها از معایبی مانند، قیمت بالا، زمان تجزیه بالا و نیاز به پیش‌پرداخت نمونه سخت و پیچیده و در برخی موارد حساسیت و گزینش‌پذیری پایین رنج می‌برند که موجب نامناسب بودن آن‌ها برای اندازه‌گیری روزانه شده است. یافتن روشی مناسب با حساسیت بالا، ساده

دستگاه‌های مورد استفاده

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

ساخت نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4

برای تهیه نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4 ابتدا، ۰/۱۵ گرم کبالت کلرید $(CoCl_2 \cdot 6H_2O)$ ، ۰/۳ گرم اوره در ۱۰ میلی‌لیتر آب حل شد و سپس ۱۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول به آن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس مواد به دستگاه دم‌فشار منتقل و ۱۸ ساعت در دما $C^\circ 140$ قرار داده شد. رسوب به‌دست آمده با آب و اتانول شسته و به مدت ۳ ساعت در دمای $C^\circ 400$ کلسینه شد.

ساخت الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4 برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی برای تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده، ابتدا

مانند Co_3O_4 ایجاد و از این نانوذره برای اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای^۲ (GCE) برای اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تریپتوفان استفاده شده است. نتیجه‌ها نشان دادند که الکتروود اصلاح‌شده اثر الکتروکاتالیستی برجسته‌ای نسبت به الکترواکسایش دوپامین و تریپتوفان نشان می‌دهد که منجر به بهبود قابل توجه پیک اکسایشی می‌شود. افزون‌بر آن، پایداری، طول عمر و خواص شیمیایی الکتروود اصلاح‌شده جدید بررسی شدند. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، روش الکتروشیمیایی جدید برای اندازه‌گیری تکرارپذیر و حساس دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های دارویی توسعه داده شد.

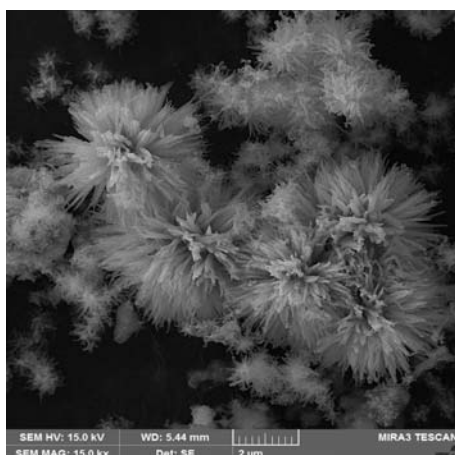
بخش تجربی

مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

دوپامین، تریپتوفان، اتیلن گلیکول، اتانول و کبالت کلرید از شرکت سیگما آلدريج با خلوص ۹۹/۹۹٪ خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی استفاده شدند. فسفریک اسید، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات و پتاسیم هیدروکسید استفاده‌شده در تهیه بافرها، همگی از شرکت مرک آلمان با خلوص ۹۹٪ خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. بافر فسفات با افزودن محلول‌های رقیق H_3PO_4 یا KOH به محلول ۰/۱ مولار نمک KH_2PO_4 (بافر فسفاتی) و تنظیم pH محلول به‌دست آمده با دستگاه pH متر تهیه شدند.

نمونه دارویی

آمپول دوپامین (۲۰۰ میلی‌گرم در ۵ میلی‌لیتر) از شرکت ایران دارو خریداری شدند. یک میلی‌لیتر از این آمپول در ۱۰ ml میلی‌لیتر محلول بافر فسفات با pH برابر با ۸ حل شد و در اندازه‌گیری‌های کمی با روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی به کار گرفته شد.



شکل ۲ تصویر SEM نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4

شکل ۳ طیف EDS نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود نانوجل از عناصر کبالت و اکسیژن تشکیل شده است. با به‌کارگیری تجزیه عنصری (نگاشت^۱ EDS) مشخص می‌شود که پراگندگی ذره‌ها یکنواخت است.

اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین در سطح $\text{DNF-Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$

شکل ۴ نمودارهای ولت‌آمپرستجی چرخه‌ای الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده (b) و الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوجل

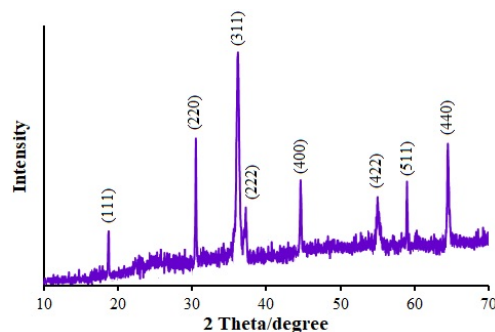
قاصدک مانند Co_3O_4 (DNF- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$) (a) در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با $\text{pH}=7$ را در حضور ۲۰۰/۰ میکرومولار دوپامین نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزایش نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4 به الکتروکربن اصلاح‌نشده موجب افزایش جریان (افزایش حساسیت اندازه‌گیری) و کاهش اضافه ولتاژ اکسایش دوپامین به میزان ۱۱۰ میلی‌ولت می‌شود (فرایند اکسایش دوپامین در پتانسیل ۳۷۰ میلی‌ولت اتفاق می‌افتد).

۱ میلی‌گرم از نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4 وزن شد و داخل یک میکرولوله ریخته و به آن ۱ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده شد. سپس، میکرولوله به مدت ۱ ساعت داخل حمام فراصوت گذاشته شد تا نانوجل قاصدک مانند به صورت یکنواخت پخش شود. پس‌از آن، حدود ۴ میکرولیتر از محلول داخل میکرولوله را با نمونه‌بردار روی کربن شیشه‌ای چکانده شد و ۲۰ دقیقه زمان داده شد تا الکتروکربن خشک شود.

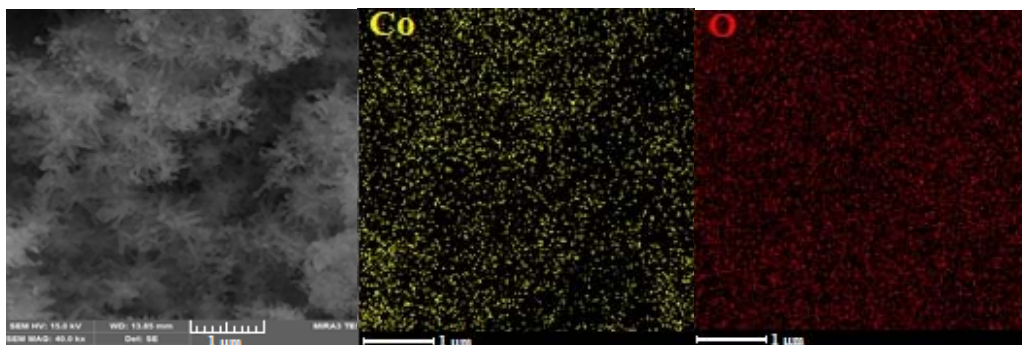
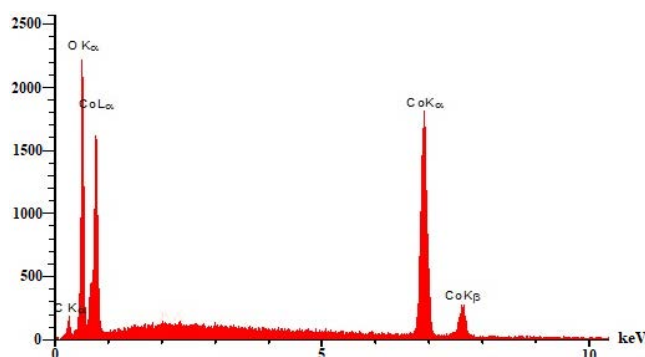
نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4

الگوی XRD، نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4 در شکل ۱ نشان داده شده است که با نمونه استاندارد ترکیب مکعبی کبالت اکسید (Co_3O_4) (JSPDS NO. 47-1049) به‌طور کامل همخوانی دارد. به بیان دیگر، نانوذره‌های تهیه‌شده فقط از یک فاز (نانوبلور کبالت اکسید) تشکیل شده و خالص است. شکل ۲ نشان‌دهنده تصاویر SEM نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4 است. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است ذره‌ها به صورت قاصدک و اندازه آن‌ها در گستره میکرو است. به دلیل ساختار شاخه‌ای، نمونه تخلخل بالایی دارد. با توجه به شکل ۲ اندازه شاخه از نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4 در حدود ۵۰ نانومتر است.



شکل ۱ الگوی XRD نانوجل قاصدک مانند Co_3O_4



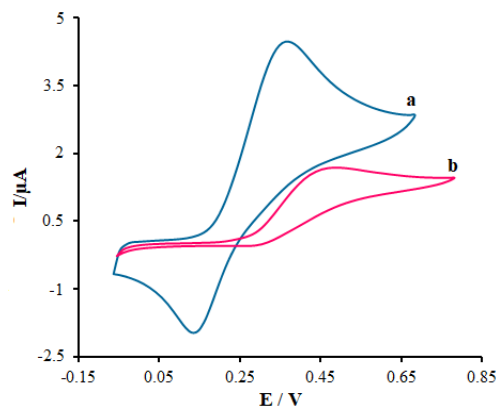
شکل ۳ طیف EDS و تجزیه عنصری (نگاشت EDS) نانوگل قاصدک‌مانند Co_3O_4

اثر سرعت روبش پتانسیل در رفتار الکتروشیمیایی دوپامین در

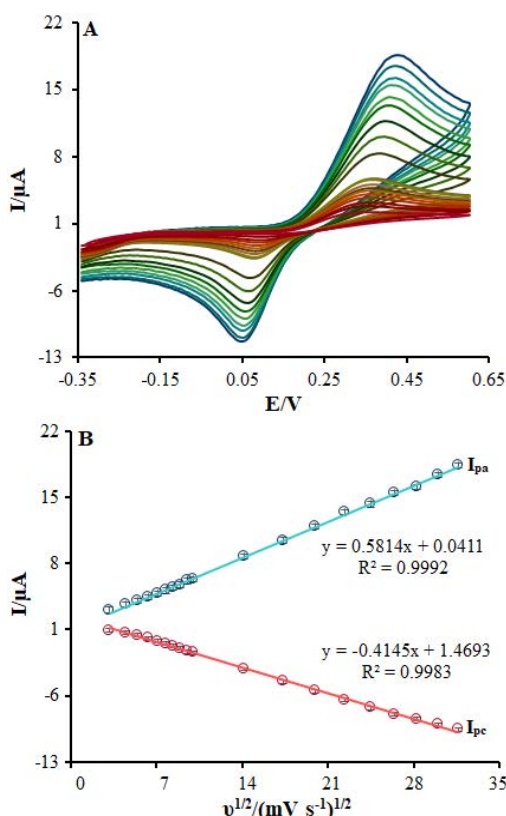
سطح $\text{DNF-Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$

شکل ۵ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (DNF-) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ را در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با ۷٫۰ pH که نسبت به دوپامین $100 \mu\text{M}$ است، در سرعت- می‌شود، با افزایش سرعت روبش پتانسیل پیک اکسایش دوپامین به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود که بیانگر ایجاد محدودیت سینتیکی در واکنش الکتروشیمیایی است.

شکل ۵ نشان می‌دهد که نمودار تغییرهای جریان دماغه آندی و کاتدی مربوط به اکسایش و کاهش دوپامین به‌طور



شکل ۴ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌نشده (b) و الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوگل قاصدک‌مانند Co_3O_4 (a) در حضور $200 \mu\text{M}$ دوپامین، pH = ۷٫۰ در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت/ثانیه



شکل ۵ نمودارهای ولت آمپرسنجی چرخه‌ای DNF-Co₃O₄/GCE در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با pH = ۷٫۰ حاوی ۱۰۰٫۰ μM دوپامین در سرعت روبش‌های متفاوت (به ترتیب از پایین به بالا) ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ و ۱۰۰۰ mVs⁻¹ (A) و نمودار تغییرهای جریان بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با pH = ۷٫۰ حاوی ۱۰۰٫۰ μM دوپامین (B)

خطی متناسب با ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل ($v^{1/2}$) در گستره ۱۰ تا ۱۰۰۰ mV s⁻¹، افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان بر پایه معادله راندلز-سویک (معادله ۱) نتیجه گرفت که فرایند اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده موردنظر، تحت واپایش انتقال جرم است و برای اکسایش به سمت الکتروود نفوذ می‌کند [۳۸].

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

که در این معادله n تعداد الکترون، D ضریب انتشار ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)، C غلظت گونه الکتروفعال در توده محلول (M) و v سرعت روبش پتانسیل است (Vs^{-1}). برای تعیین ضریب انتقال الکترون دوپامین در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده با نانوگل قاصدک‌مانند Co₃O₄ از منحنی تافل استفاده شد. شکل ۶ منحنی تافل به دست‌آمده برای الکتروود اصلاح‌شده در حضور ۱۰۰٪ میکرومولار دوپامین در سرعت روبش ۱۰ mV/s را با نمودار ولت آمپرسنجی روبش خطی نشان می‌دهد. شیب تافل به دست‌آمده برابر است با ۰٫۱۱۰۱ V، که نشان‌دهنده ماهیت مرحله تعیین‌کننده سرعت فرایند الکتروشیمیایی به صورت یک فرایند انتقال بار تک الکترونی است. مقدار ضریب انتقال (α) نیز برابر با ۰٫۴۶ به دست می‌آید [۳۸].

تحت واپایش نفوذ باشد، مقدارهای جریان برحسب زمان برپایه معادله کاترل ۲ به‌دست می‌آید [۳۸].

$$I = nFAD^{1/2}C_b\pi^{-1/2}t^{-1/2} \quad (2)$$

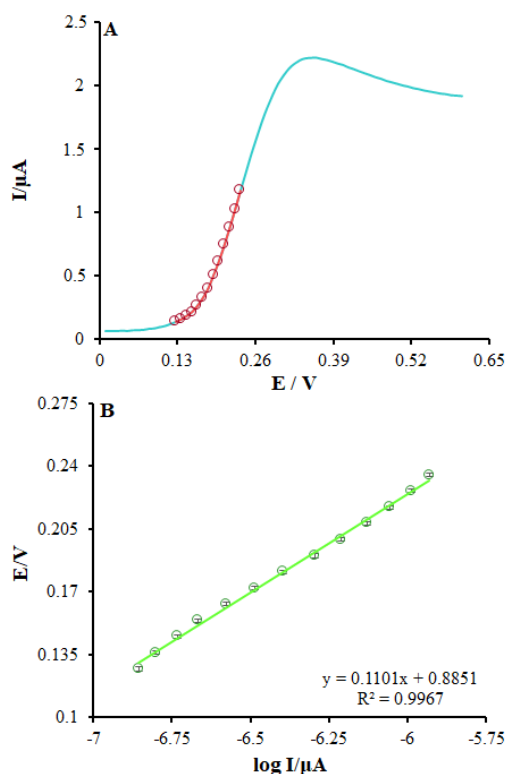
نمودار A شکل ۷ تغییرهای I-t را برای غلظت‌های متفاوت از دوپامین نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این تغییرها خطی هستند که بیانگر واپایش فرایند با نفوذ است. در نمودار B شکل ۷ تغییرهای شیب خطوط I-t^{1/2} برحسب غلظت دوپامین رسم شده است. از روی شیب نمودار به‌دست‌آمده و با استفاده از معادله کاترل، مقدار میانگین ضریب نفوذ دوپامین برابر با ۱۰^{-۵} cm²s^{-۱} × ۱/۶ به دست آمد.

بررسی اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین به روش ولت آمپرسنجی تپی تفاضلی

روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی با نمونه‌برداری از جریان در آخرین لحظات عمر تب پتانسیل، موجب می‌شود که بخش‌هایی از جریان خازنی که از تغییر مستمر پتانسیل در طول زمان نشأت می‌گیرند به مقدار قابل‌توجهی کاهش یابند و حساسیت روش افزایش یابد. بنابراین، برای اندازه‌گیری‌های کمی در این کار پژوهشی از روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی استفاده شد، تحلیل داده‌های به‌دست‌آمده از ولتاموگرام‌های تپی تفاضلی در شکل ۸ آورده شده است. نمودار تغییرهای جریان نمودارهای ولت‌آمپرسنجی رسم‌شده بر حسب غلظت دوپامین دارای گستره خطی در غلظت‌های ۰/۱ تا ۹۰۰/۱۰ میکرومولار است. حد تشخیص در این روش ۰/۱ میکرومولار به‌دست آمد.

اندازه‌گیری هم‌زمان دوپامین و تربیتوفان به روش ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی

یکی از مشکل‌های اندازه‌گیری دوپامین در نمونه‌های زیستی نزدیک‌بودن پتانسیل‌های اکسایش دوپامین و



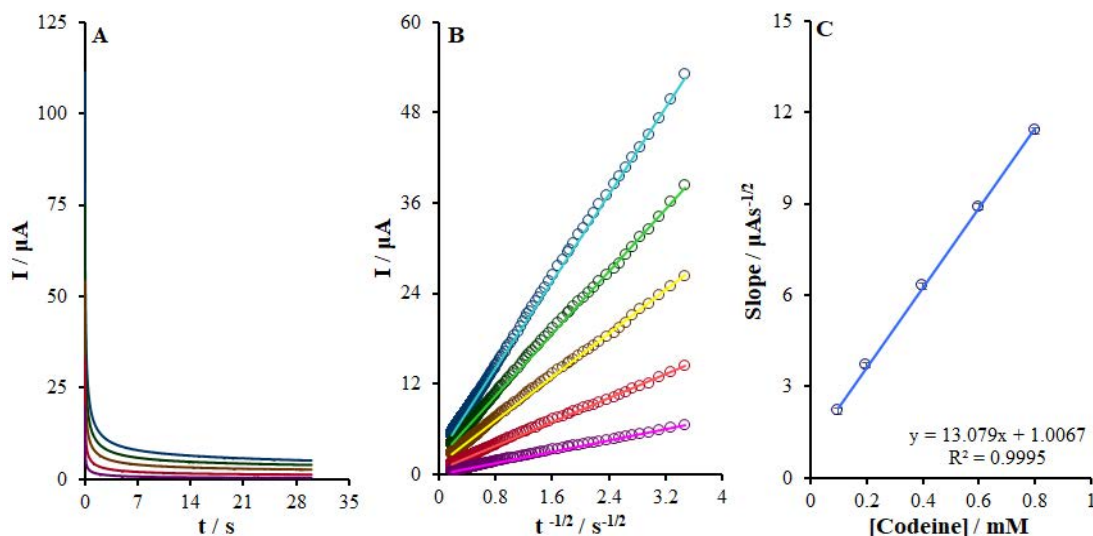
شکل ۶ نمودار ولت‌آمپرسنجی روبش خطی DNF-Co₃O₄/GCE در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH ۷/۰ حاوی ۱۰۰/۱۰ μM دوپامین در سرعت ۱۰ mV s⁻¹ (A) و نمودار تغییرهای پتانسیل پیک نسبت به لگاریتم جریان (B)

بررسی اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین به روش زمان-آمپرسنجی

اکسایش الکتروشیمیایی دوپامین در سطح (DNF-Co₃O₄/GCE) با روش زمان‌آمپرسنجی نیز مطالعه شد. به این منظور، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از دوپامین در سل الکتروشیمیایی قرار گرفته، و با پله پتانسیل ۴۲۰ mV کروئوآمپروگرام‌ها رسم شدند (شکل ۷). داده‌های نمودارهای زمان‌آمپرسنجی به‌دست‌آمده نشان می‌دهند که با افزایش غلظت دوپامین جریان زمان‌آمپرسنجی نیز افزایش می‌یابد و جریان نسبت به زمان روند نزولی دارد که به خوبی نمایانگر رفتار کاترلی در سطح الکتروکد است. در صورتی که فرایند موردنظر

گونه‌ها ثبت شد (شکل ۹). همان‌طور که مشاهده می‌شود دو نشانک مجزا برای این دو ترکیب مشاهده شده است. این تفاوت پتانسیل شرایط کافی برای تجزیه این دو ترکیب را به صورت هم‌زمان فراهم می‌سازد. در شکل‌های ۹-B و ۹-A، نمودار شدت جریان بر حسب غلظت برای هر دو گونه آورده شده است.

تریپتوفان است که مانع اندازه‌گیری دقیق دوپامین می‌شود. از این رو، با جداسازی این دو گونه روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده، همپوشانی پیک‌های اکسایش دوپامین و تریپتوفان به‌طور قابل‌توجهی کاهش و جریان پیک اکسایش آن‌ها افزایش می‌یابد. برای بررسی امکان تجزیه هم‌زمان دوپامین و تریپتوفان، نمودارهای ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی الکتروود اصلاح‌شده در حضور مقدار متفاوت این

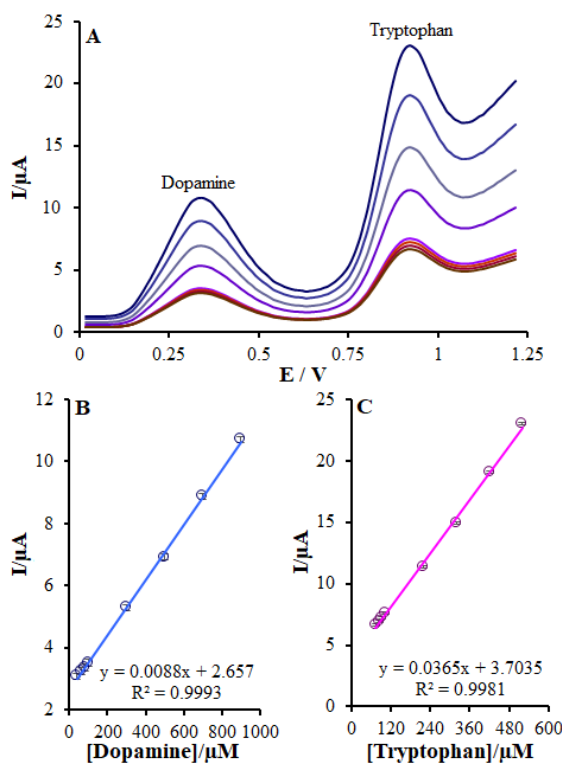


شکل ۷ نمودارهای زمان آمپرسنجی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح‌شده (DNF-Co₃O₄/GCE) در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با pH = ۷٫۰ حاوی غلظت‌های متفاوت (۱) ۰٫۱، (۲) ۰٫۲، (۳) ۰٫۴، (۴) ۰٫۶ و (۵) ۰٫۸ میلی‌مولار دوپامین (به ترتیب از پایین به بالا) و پله پتانسیل ۴۲۰ mV (A)، (B) نمودار تغییرهای I - t^{-1/2} به دست آمده از نمودارهای زمان آمپرسنجی ۱ تا ۵ و نمودار شیب خطوط I - t^{-1/2} بر حسب غلظت دوپامین در محلول بافر فسفات ۰٫۱ M با pH = ۷٫۰ (C)

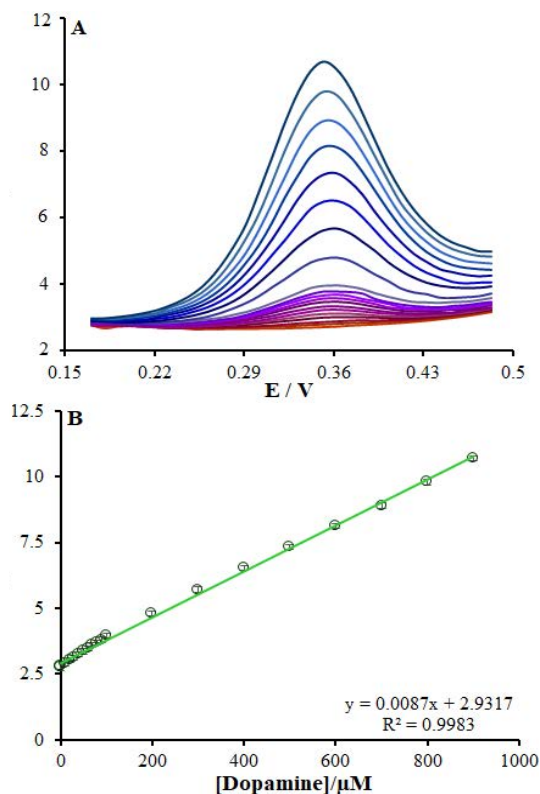
به داخل سل الکتروشیمیایی منتقل و با الکتروود ساخته‌شده اندازه‌گیری‌ها انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده بسیار نزدیک به غلظت‌های تزریق شده هستند و بیانگر کارایی بالای الکتروود ساخته‌شده در اندازه‌گیری دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های حقیقی هستند (جدول ۱).

تجزیه نمونه‌های حقیقی

برای ارزیابی الکتروود ساخته‌شده برای سنجش دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های حقیقی، از الکتروود موردنظر برای اندازه‌گیری دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های آمپول دوپامین و ادرار استفاده شد. بدین منظور غلظت‌های مشخصی از نمونه‌های حقیقی (برای هر غلظت ۵ مرتبه تکرار انجام گرفت)



شکل ۹ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی در محلول بافر فسفات ۰.۱ M با $\text{pH} = 7.0$ در سطح $\text{DNF-CO}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ در محلولی با غلظت‌های متفاوت از دوپامین و تریپتوفان به ترتیب از 4.0×10^{-7} ، 7.5×10^{-7} ، 1.15×10^{-6} ، 1.8×10^{-6} ، 2.7×10^{-6} ، 4.0×10^{-6} ، 5.5×10^{-6} ، 8.0×10^{-6} ، 1.1×10^{-5} ، 1.5×10^{-5} و 2.0×10^{-5} (A) و نمودار تغییرهای جریان نمودارهای ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی بر حسب غلظت دوپامین (B) و تریپتوفان (C)



شکل ۸ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی تپی تفاضلی در محلول بافر فسفات ۰.۱ M با $\text{pH} = 7.0$ در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده $(\text{DNF-CO}_3\text{O}_4/\text{GCE})$ در غلظت‌های 1.0×10^{-7} ، 2.0×10^{-7} ، 3.0×10^{-7} ، 4.0×10^{-7} ، 5.0×10^{-7} ، 6.0×10^{-7} ، 7.0×10^{-7} ، 8.0×10^{-7} ، 9.0×10^{-7} ، 1.0×10^{-6} ، 2.0×10^{-6} ، 3.0×10^{-6} ، 4.0×10^{-6} ، 5.0×10^{-6} ، 6.0×10^{-6} ، 7.0×10^{-6} ، 8.0×10^{-6} و 9.0×10^{-6} میکرومولار دوپامین (به ترتیب از پایین به بالا) در محلول بافر فسفات ۰.۱ مولار با $\text{pH} = 7.0$ (A) و نمودار تغییرهای جریان بر حسب غلظت دوپامین در گستره غلظتی 1.0×10^{-6} تا 9.0×10^{-6} میکرومولار (B)

نتیجه‌گیری

بررسی‌های الکتروشیمیایی نشان داد افزایش نانوجل قاصدک مانند CO_3O_4 موجب افزایش قابل توجه جریان پیک اکسایش دوپامین می‌شود. منحنی واسنجی برای دوپامین خطی در گستره غلظت 1.0×10^{-6} تا 9.0×10^{-6} میکرومولار و حد تشخیص 1.0×10^{-6} میکرومولار محاسبه شد. همچنین، این

در این کار پژوهشی یک روش ساده و کم هزینه برای ساخت نانوجل قاصدک مانند CO_3O_4 با روش حلال گرمایی گزارش شد. سپس، تعلیق آن برای ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی حساس جدید به کار برده شد. نتیجه

سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از دانشگاه آزاد برای همکاری و در اختیار قراردادن امکانات آزمایشگاهی کمال امتنان و تشکر را دارند.

الکتروود قابلیت جداسازی پیک دوپامین و تریپتوفان را نیز داشت. این نتیجه موجب می‌شود که به‌توان با این الکتروود این دو گونه را به‌طور هم‌زمان اندازه‌گیری کرد. به‌بیان‌دیگر، این حسگر قابلیت‌های زیادی برای تعیین دقیق دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های دارویی دارد.

جدول ۱ استفاده از DNF-CO₃O₄/GCE برای اندازه‌گیری دوپامین و تریپتوفان در نمونه‌های آمپول دوپامین و ادرار (n=۵)

نمونه	غلظت افزوده شده (μM)		غلظت یافت شده* (μM)		درصد بازیابی	
	تریپتوفان	دوپامین	تریپتوفان	دوپامین	تریپتوفان	دوپامین
آمپول دوپامین	۰	۰	۰	۲,۵ ± ۰,۲	۰	۰
	۷,۵	۵,۰	۷,۴ ± ۰,۷	۵,۱ ± ۰,۴	۹۸,۶	۱۰۲,۰
	۱۲,۵	۱۰,۰	۱۲,۸ ± ۰,۲	۹,۹ ± ۰,۵	۱۰۲,۴	۹۹,۰
	۱۷,۵	۱۵,۰	۱۷,۴ ± ۰,۶	۱۴,۷ ± ۰,۳	۹۹,۴	۹۸,۰
	۲۲,۵	۲۰,۰	۲۲,۸ ± ۰,۵	۲۲,۷ ± ۰,۸	۱۰۱,۳	۱۰۰,۸
ادرار	۱۰,۰	۱۵,۰	۱۰,۲ ± ۰,۹	۱۴,۸ ± ۰,۶	۱۰۲,۰	۹۸,۶
	۲۰,۰	۲۵,۰	۲۰,۶ ± ۰,۴	۲۹,۴ ± ۰,۳	۱۰۳,۰	۹۹,۶
	۳۰,۰	۳۵,۰	۲۹,۳ ± ۰,۳	۳۵,۴ ± ۰,۴	۹۷,۶	۱۰۱,۱
	۴۰,۰	۴۵,۰	۴۰,۲ ± ۰,۶	۴۴,۶ ± ۰,۵	۱۰۰,۵	۹۹,۱

* انحراف استاندارد ± میانگین (برای پنج بار تکرار)

مراجع

- [1] Iranmanesh, T.; Foughi, M.M.; Jahani, Sh.; Shahidi Zandi, M.; Hassani Nadiki, M.; Talanta 207, 120318, 2020.
- [2] Yılmaz, C.; Gökmen, V.; Food Chem. 243, 420-441, 2018.
- [3] Goya, R.N.; Bishnoi, S.; Chasta, H.; Abdul Aziz, M.; Oyama, M.; Talanta 85, 2626, 2011.
- [4] Chen, G.Y.; Zhong, W.; Zhou, Z.; Zhang, Q.; Anal. Chim. Acta. 1037, 200-215, 2018.
- [5] Fitznar, H.P.; Lobbes, J.M.; Kattner, G.; J. Chromatogr. A. 832, 123-140, 1999.
- [6] Reynolds, D.M.; Water Res. 37, 3055-3069, 2003.
- [7] Duan, H.; Wang, L.; Li, X.; Wang, Y.; Li, J.; Luo C.; Electrochim. Acta. A. 139, 374-391, 2015.
- [8] Fang, H.; Pajski, M.L.; Ross, A.E.; Venton, B.J.; Anal. Methods 5, 2704-2428, 2013.
- [9] Sikorska, E.; Gliszczynskaswiglo, A.; Insinskarak, M.; Khmelinskii, I.; Dekeukeleire, D.; Sikorski, M.; Anal. Chim. Acta. 613, 207-231, 2008.
- [10] Hajjar, Z.; Soltanali, S.; Tayyebi, S.; Masoumi, M.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 12, 71-78, 2018.
- [11] Rajaei, M.; Foughi, M.M.; Jahani, Sh.; Shahidi Zandi, M.; Hassani Nadiki, H.; J. Mol. Liq. 284, 462-480, 2019.

- [12] Sheikh Mohseni, M.A.; Pirsa, S.; Anal. Bioanal. Electrochem 8, 777-789, 2016.
- [13] Jafari, S.; Dehghani, M.; Ghoreishi, E.S.; Nasirizadeh, N.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 13, 115-127, 2019.
- [14] Sheikh Mohseni, M.A.; Pirsa, S.; Electroanalysis 28, 2075-2080, 2016.
- [15] Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Hasani Nadiki, H.; Sens. Actuators B 285, 562-582, 2019.
- [16] Sharifi, K.; Pirsa, S.; Chem. Rev. Lett. 3, 192-201, 2020.
- [17] Motaharian, A.; Naseri, K.; Mehrpour, O.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 13, 65-76, 2019.
- [18] Alizadeh, N.; Pirsa, S.; Mani-Varnosfaderani, A.; Alizadeh, M.S.; IEEE Sens. J. 15, 4130-4136, 2015.
- [19] Safaei, M.; Foroughi, M.M.; Ebrahimipour, N.; Jahani, Sh.; Omid, A.; Khatami, M.; Trends Anal. Chem. 118, 401-450, 2019.
- [20] Alizadeh, N.; Ataei, A.A.; Pirsa, S.; J. Iranian Chem. Soc. 12, 1585-1594, 2015.
- [21] Ahmadi, H.; Kargosha, K.; Hemmatkhan, P.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 11, 43-49, 2017.
- [22] Ghasemi, S.; Rezazadeh Bari, M.; Pirsa, S.; Amiri, S.; Carbohydr. Polym. 232, 115801, 2020.
- [23] Arefi Nia, N.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Shahidi Zandi, M.; Rastakhiz, N.; J. Electrochem. Soc. 166, B489-B500, 2019.
- [24] Pirsa, S.; Heidari, H.; Lotfi, J.; IEEE Sens. J. 16, 2922-2928, 2016.
- [25] Pirsa, S.; Mohammad Nejad, F.; Sens. Rev. 37, 155-164, 2017.
- [26] Kamyabi, M.A.; Sharifi-Rad, S.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 10, 63-71, 2016.
- [27] Ahmadi, M.T.; Ismail, R.; Anwar, S.; "Handbook of Research on Nanoelectronic Sensor Modeling and Applications", Chap. 6, IGI Global, USA, 2017.
- [28] Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Rajaei, M.; J. Electrochem. Soc. 166, B1300-B1311, 2019.
- [29] Pirsa, S.; Zandi, M.; Almasi, H.; Hasanlu, S.; Sens. Lett. 13, 578-583, 2015.
- [30] Moosavi Keyesh, S.Z.; Mombeni Goodajdar, B.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 14, 19-27, 2020.
- [31] Pirsa, S.; Heidari, H.; Sens. Lett. 15, 19-24, 2017.
- [32] Torkzadeh-Mahani, R.; Foroughi, M.M.; Jahani, Sh.; Kazemipour, M.; Hassani Nadiki, H.; Ultrason. Sonochem. 56, 183, 2019.
- [33] Koumoto, K.; Yanagida, H.; Commun. Am. Ceram. Soc. 64, C-156, 1981.
- [34] Jansson, J.; Palmqvist, A.E.C.; Fridell, E.; Skoglundh, M.; Österlund, L.; Thormählen, P.; Langer, V.; J. Catal. 211, 387, 2002.
- [35] Cao, A.M.; Hu, J.S.; Liang, H.P.; Song, W.G.; Wan, L.J.; He, X.L.; Gao, X.G.; Xia, S.H.; J. Phys. Chem. B 110, 15858T, 2006.
- [36] Bagheri, H.; Arab, S.M.; Khoshafar, H.; Afkhami, A.; New J. Chem. 39, 3875-3896, 2015.
- [37] Esfandyari, M.; Mosayebi, A.; Abedini, R.; J. Appl. Res. Chem. (JARC) 13, 113-125, 2019.
- [38] Bard, A.; Faulkner, L.; "Electrochemical methods fundamentals and applications", 2nd ed., Wiley, New York, 2001.

Properties, modification methods and applications of chitosan, nano-chitosan and their derivatives

Fatemeh Mohammadi¹, Javad Safari^{2,*}

1. PhD student of Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran.
2. Professor of Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran.

Abstract: The growing demand for bio-based polymeric materials in the recent decades has led to the use of a large number of polysaccharides. Chitosan is a deacetylated derivative of chitin, the second most abundant polysaccharide after cellulose. Chitosan and its derivatives have been considered by many researchers due to their numerous properties such as biodegradability, biocompatibility, non-toxicity, chirality, high chemical reactivity, chelating, and antimicrobial properties. This compound is intended as a bioactive polysaccharide with great potential for use in various fields such as food, cosmetics, medicine, and biomedicine. However, its application is limited due to their solubility in many polar solvents and water, so modified chitosan is used for use in tissue engineering, transmission systems, wound healing, drug release, agriculture industry, and in general for obtaining greater advantage. This article seeks to provide an overview of the properties, modification and preparation methods, and applications of chitosan nano chitosan and its derivatives.

Keywords: Chitosan, Nano chitosan, Modification methods.

A simple method for on-site determination of iodide ions by recording fluorescence intensity changes of rhodamine B by a home-made fluorimeter

Leila khoshmaram^{1,*}, Maryam Mohammadi², Adel Nazemi Babadi³

1. Associate Prof. of Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.
2. Ph.D student of Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran.
3. Ph.D student of Faculty of Electrical Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In present study, a simple and inexpensive method has been presented for on-site determination of iodide ions in various aqueous samples. The proposed method is based on the fluorescence quenching process of rhodamine B and the use of a home-made portable fluorimeter. In the fluorimeter, light-emitting diodes with emission wavelength of 530 nm (as the excitation source) and a mobile phone (as the detector and data processing unit) have been used. Experiments showed that in the presence of iodide ions, the fluorescence intensity of rhodamine B decreases. The fluorescence intensity changes of rhodamine B was determined by taking digital images of rhodamine B solutions and analyzing these images. Digital image analysis showed when the fluorescence intensity of rhodamine B changes, the values of the G and R channels change too. Therefore, the values of these two channels were used as analytical signals for determination of the concentration of iodide ions. After investigating experimental parameters affecting the quenching process of rhodamine B by iodide ions and selection of optimal conditions, based on ΔG as analytical signal, limit of detection was obtained $1.26 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ and the calibration graph was linear in the range of $2.1 \times 10^{-5} - 2.3 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ with a correlation coefficient of 0.996. The relative standard deviation for 5 iodide solutions with concentration of $1.57 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ was 0.83 %. The proposed method was successfully applied to the determination of iodide in water samples with satisfactory recovery range from 98.62% to 108.65%.

Keywords: Iodide; Fluorescence quenching; Home-made fluorimeter; Image analysis; Water samples

Investigation of graphene oxide nanoparticle adsorbent in removal of amoxicillin and ciprofloxacin from aqueous solutions

Payam Bahar¹, Amir Hessem Hassani^{2,*}, Homayon Ahmad Panahi³,
Elham Moniri⁴

1. Ph.D Student of Environmental Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad university, Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Faculty of Basic Science, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Associate Prof. of Faculty of Basic Science, Varamin-Pishva Branch, Islamic Azad University, Varamin, Iran.

Abstract: The presence of antibiotics in water resources as emerging contaminants can ultimately have health hazards. In the present study, graphene oxide adsorbent was synthesized using the Hummer method and used to adsorb amoxicillin and ciprofloxacin. The effect of various variables such as pH, adsorbent dose, concentration of pharmaceutical compounds, reaction time on the removal of amoxicillin, and ciprofloxacin was investigated. Examination of the structural characteristics of synthesized graphene oxide shows that the specific surface area of the adsorbent is 9.7 square meters per gram and the average size of the pores in the graphene oxide adsorbent is 16.5 nm. pH_{zpc} was also tested for the synthesized adsorbent and its value was 3.8. The effect of pH shows that graphene oxide adsorbent has the highest absorption of amoxicillin at pH 3 and ciprofloxacin at pH 5. Under optimal process conditions, the results show that in a duration of 60 minutes and a dose of 50 mg/l of graphene oxide and 10 mg/l of pharmaceutical compounds, finally 79.3% and 84.6% for amoxicillin and ciprofloxacin are removed, respectively. It can be concluded that the proposed adsorbent can be effective for the elimination of pharmaceutical compounds and is very promising for the molecular separation of antibiotics.

Keywords: Amoxicillin, Pharmaceutical compounds, Adsorption, Graphene oxide.

Evaluation of antifungal and antibacterial properties of palladium (II) Schiff base complex against common pathogenic strains common between humans and aquatic

Mohammadreza Moghaddam-manesh^{1,*}, Somaye Shahriari²,
Sara Hosseinzadegan³

1. PhD of Organic Chemistry, Petrochemistry and Polymer Research Group, Chemistry and Petrochemistry Research Center, Standard Research Institute, Iran.
2. M.Sc of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zabol, Zabol, Iran.
3. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

Abstract: Metal complexes containing Schiff base ligand are compounds that have biological effects such as antifungal, antibacterial, anti-malarial, anti-inflammatory, anti-viral, and anti-fever properties. These compounds are also used in various industries. In this study, Palladium (II) Schiff base complex with the proposed formula $C_{14}H_{24}N_4O_2Cl_2Pd$ was synthesized by the method reported in Zabol University and used to investigate the antimicrobial effects. Antimicrobial activity such as antibacterial activity against pathogenic strains common between aquatic and human inclusive *Loctococcus garvieae* and *Edwardsiella tarda* strains and antifungal activity inclusive *Aspergillus fumigatus* and *Candida albicans* were performed according to CLSI standard and the results were reported based on inhibition zone diameter (IZD), minimum inhibitory concentration (MIC), minimum bactericidal concentration (MBC), and minimum fungicidal concentration (MFC). Based on the results, the studied complex showed MIC concentrations of 32 $\mu\text{g/ml}$ and 64 $\mu\text{g/ml}$ on the *Edwardsiella tarda* and *Loctococcus garvieae*, respectively. The MIC concentrations on *Aspergillus fumigatus* and *Candida albicans* were observed, 512 $\mu\text{g/ml}$ and 1024 $\mu\text{g/ml}$, respectively. The results of this study showed that the effect of Pd (II) Schiff base complex has strong antimicrobial properties and better effect than some commercial drugs.

Keywords: Schiff base, Metal complex, Antimicrobial agents, Common pathogenic strains between humans and aquatic.

Technical and economical evaluation of azodicarbonamide production as blowing agent

Zohre Taherkhani^{1,*}, Omid Shojaei¹, Elaheh Bohloulbandi², Hadi Momeni³,
Mahmood Akbari³

1. Assistant Prof. of Chemical Process Design Research Group, ACECR, Faculty of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry Research Group, ACECR, University of Tehran, Tehran, Iran.
3. Senior Process Engineer of Oil, Gas and Petrochemical Technical Center (OGPC), ACECR, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract: Azodicarbonamide is the most popular chemical blowing agent for producing polymer foams. Due to the lack of internal production and high imports and high consumption of this material in the country, the construction of its production unit seems necessary. However, making a confident decision about construction and financial investment requires a comprehensive economic analysis. In this study, the economic evaluation of azodicarbonamide production was performed and economic indicators were investigated. Capital expense (CAPEX), operating expense (OPEX), and total expense of the project with a capacity of 1000 tons per year were estimated equal to 230350, 117040 and 347390 million Rials, respectively. The analysis of the economic indicators of the project including the internal rate of return (IRR) of 38%, net present value of (NPV) 126701 million rials, rate of return of 31% and payback period of 3.2 years showed the economic justification of the project. IRR sensitivity analysis indicated that sales revenue, operating expense, and capital expense have the highest degree of sensitivity to the economic justification of the project, respectively. Also, the most important factor affecting the NPV was the discount rate fluctuations, so that in the ranges of 21% -38% discount rate, the project is economically justified.

Keywords: Synthesis of Azodicarbonamide, Economic analysis, Investment project

Thermal and corrosion behavior of epoxy resin cured by poly(xanthone-amide) with functionalized magnetic nanoparticles

Rahpaima Ghasem*

Assistance Prof. of Department of Chemistry, Lamerd Branch, Islamic Azad University, lamerd, Iran.

Abstract: Due to the desirable properties of poly xanthenes, the present research investigates curing, thermal degradation and anticorrosion behavior of epoxy resin with poly(xanthone-amide) (PXAO) as curing agent, with melamine-functionalized Fe_3O_4 (m- Fe_3O_4) nanoparticles. Curing kinetics of the systems were dynamically studied using differential scanning calorimetry (DSC). Kinetic parameters including activation energy (E_a) and rate constant (K) were calculated using Kissinger's method and Ozawa-Flynn-Wall equation. Mass reduction behavior (including mass reduction temperatures and E_a) and thermal stability were characterized using thermogravimetric analysis (TGA). The results indicated higher activation energy and residual degradation (from 35% to 43%) at 750 °C in nitrogen atmosphere in the systems containing nanoparticles, as compared to the systems without the m- Fe_3O_4 nanoparticles. Results of potentiodynamic polarization tests used to evaluate corrosion performance of the resin epoxy-coated stainless steel, showed that the PXAO had improved the anticorrosion activity of epoxy resin. Moreover, introduction of the m- Fe_3O_4 nanoparticles to the curing mixture significantly increased anticorrosion behavior of the epoxy resin by enhancing the paths through which water and oxygen could diffuse.

Keywords: epoxy resin, functionalized nanoparticles, anticorrosion activity, curing kinetics, thermal stability.

Preparation of double layer nanofibers base on hydrogel, silver nanoparticles, and fatty acid using electrospinning technique

Ensieh Ghasemian Lemraski^{1,*}, Sahar Yari², Elaheh Khajehali³

1. Associate Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, Ilam, Iran.
2. M.Sc of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, Ilam, Iran.
3. Assistant Prof. of Food Hygiene, Department of Food Hygiene, Faculty of Veterinary Medicine, Ilam University, Ilam, Iran.

Abstract: Today, electrospinning method is widely used to produce nanofibers based on polymers. Poly(vinyl-alcohol) and chitosan are among the most widely used polymers in biochemistry and medicine, especially in wound healing and tissue engineering. In this project, an attempt has been made to make polymeric materials and silver nanoparticles, nanofibers with protection and antimicrobial capabilities. Electrospinning method for making bilayer nanofibers, top layer containing poly (vinyl alcohol), and chitosan containing silver nanoparticles or silver ions as antimicrobial layer, and bottom layer containing polyvinylpyrrolidone and fatty acid as layer Moisturizes the skin of injured skin. Morphology and structure of produced nanofibers were studied using various methods such as X-ray diffraction (XRD), infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The results of instrumental analysis indicate the production of polymer fibers with a diameter in the range of 200-500 nanometers, which indicates the successful production of nanofibers, and also structural analysis confirms the presence of silver nanoparticles and silver ions. The results of microbial tests show that nanofibers containing silver ions have a greater antimicrobial effect than silver nanoparticles.

Keywords: Silver nanoparticles, Nanofibers, Polymer, Chitosan, Fatty acid, Electrospinning

Investigation of the kaolin activation methods in ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of zeolite A

Mahboobeh Ejtemaei¹, Sepehr Sadighi^{2,*}, Aligholi Niaei^{3,*}, Mehdi Rashidzadeh⁴, Dariush Salari⁵

1. Ph.D Student of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Industry Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
3. Professor of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
4. Associate Prof. of Chemistry, Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
5. Professor of Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract: Zeolites LTA is widely used as an adsorbent, ion exchanger, and catalyst in the chemical and petrochemical industries. In the present study, first, the Na form of zeolite A was synthesized by hydrothermal method from kaolin, using calcination and alkali fused activation methods. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), FESEM, and N₂ physisorption techniques. The obtained results showed that crystallization time was lower via the kaolin calcination route in comparison to the alkaline fusion. Moreover, the alkali activation method is more suitable compared to the calcination one and leads to the synthesis of zeolite with high purity. Sonochemical treatment reduced the crystallization and synthesis time. In addition, the water sorption capacity of the K and Na forms of zeolites prepared via the kaolin fusion were 14.35 and 24.36 wt. %, and for the samples prepared via fusion-extraction were 14.7 and 25.06 wt. %, respectively. These water sorption capacities are higher than the values reported for the samples prepared using metakaolin (12.24 and 18.27 wt %).

Keywords: Zeolite LTA, Hydrothermal, Ultrasound, Kaolin, Calcination, Alkaline

Using aqueous extract of walnut (*Juglans regia* L.) leaf in preparation of silver nanoparticles and characterization of the nanoparticles

Masoud Bayat¹, Reza Moradi^{2,*} Ali Bodaghi²

1. M.Sc. Student of Department of Chemistry, Tuyserkhan Branch, Islamic Azad University, Tuyserkhan, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Tuyserkhan Branch, Islamic Azad University, Tuyserkhan, Iran.

Abstract: Green synthesis of nanoparticles is an environmentally friendly method, in which water solvent are used. In this study, the biosynthesis of silver nanoparticles was performed by using walnut (*Juglans regia* L.) leaf extract. Walnut leaf contains a variety of chemicals, including tannins, flavonoids, vitamins, plant acids, and naphthoquinone. The extract of walnut (*Juglans regia* L.) leaf as the reducing agent is used for the synthesis of silver nanoparticles. The silver nanoparticles have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and UV-Visible spectroscopy. UV-Vis spectrum exhibit an absorption band at around 400-450 nm suggested the formation of silver nanoparticles. The observed peak at about 425 nm is related to the surface plasmon resonance of silver nanoparticles. The effects of operational parameters in the synthesis of silver nanoparticles such as silver nitrate salt concentration, extract volume, temperature, and time were studied. The results showed that silver nitrate concentration of 6 mM, extract volume of 200 μ lit, temperature of 90°C, and time of 40 min were the optimum amounts.

Keywords: Walnut leaf, Biosynthesis, Silver nanoparticles, Extract, Surface plasmon resonance.

Effect of hydrazine hydrate on copolymer (methyl methacrylate-maleic anhydride) properties: thermal stability, transparency and corrosion inhibition

Fariborz Atabaki^{1,*}, Gholam Ali Koohmareh², Samira Sarikhani³

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, College of Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran.
2. Associate Prof. of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran.
3. Ph.D Student of Organic Chemistry, College of Chemistry, Malek Ashtar University of Technology, Isfahan, Iran.

Abstract: In this study, first copolymer (methyl methacrylate-maleic anhydride) was synthesized and then it reacted with different amount of hydrazine hydrate. Primary copolymers and products were detected by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR). The glass refractive temperatures (T_g) were determined by thermal decomposition (TGA-DSC). The results showed that copolymerization of methyl methacrylate with maleic anhydride increased the thermal stability of the polymer compared to poly(methyl methacrylate) also addition of hydrazine improved the thermal stability of the copolymer. The percentage of elements in the copolymer reacted with hydrazine was determined using elemental analysis (CHNS) and their transparency with the spectrum of light transmission in the visible-ultraviolet region showed that although copolymerization reduced the transparency and light transmission in the visible region but by increasing hydrazine not only this problem is removed but also makes the product more transparent than poly PMMA. Also Solutions with concentrations of 50 to 200 ppm of primary copolymer and two of the products were prepared and their inhibitory performance on corrosion of low carbon steel in 0.5 M hydrochloric acid (HCl) solution was investigated using potentiodynamic polarization, energy dispersive spectroscopy (EDS), and weight loss methods. The results confirm the increased corrosion inhibitory power of the copolymer in acidic environment.

Keywords: Poly (methyl methacrylate-co-maleic anhydride), Hydrazine hydrate, Corrosion inhibitor, Potentiodynamic polarization.

Study of alpha-amylase recovery by aqueous two-phase system in micro dimensions

Farshad Raji¹, Ahmad Rahbar Kelishami^{2,*}

1. M.Sc. in Chemical Engineering, Research Lab for Advanced Separation Processes, Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.

2. Associate of Chemical Engineering, Research Lab for Advanced Separation Processes, Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.

Abstract: The microfluidic aqueous two-phase system is a suitable platform for the separation and recovery of biomaterials in the field of biotechnology that is not possible or is difficult to achieve in macro methods. In this research, alpha-amylase recovery was investigated with an aqueous two-phase polyethylene glycol/sodium citrate system on a glass microfluidic device made by the Co₂-laser method. Effective parameters were tested with different values of concentration (125-150 mg / l) and flow rate (0.8-2 ml / h). The response surface method (RSM) was used to optimally determine the operational parameters. Transfer of alpha-amylase from the salt phase to the polyethylene glycol phase was performed with a parallel flow pattern. The values obtained at the optimal point also had a small error compared to the predicted value of the experimental design equations. The use of the microfluidic system studied in this research will increase the recovery rate compared to macro systems. Also, the reduction of the time of this process in the micro dimensions compared to macro dimensions was significant.

Keywords: Microfluidics, Aqueous Two-phase Systems, Biomolecules, Alpha-amylase, Extraction

Simultaneous determination of dopamine and tryptophan using modified glassy carbon electrode with dandelion like Co_3O_4 nanoflowers

Najmeh Sheybani¹, Shohreh Jahani², Mohammad Mehdi Foroughi^{3,*}

1. Ph.D Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University, Kerman Branch, Iran.
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Bam University of Medical Sciences, Bam, Iran.
3. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University, Kerman Branch, Kerman, Iran.

Abstract: In this work, glassy carbon electrode modified with dandelion like Co_3O_4 nanoflower was proposed as an electrochemical sensor to achieve a high-sensitivity electrochemical sensor. The morphology and purity of the synthesized nanoflowers were studied using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). Then electro-oxidation of the dopamine and tryptophan at the modified electrode surface was studied using cyclic voltammetry, chronoamperometry, and differential pulse voltammetry. Under optimized conditions, the differential pulse voltammetric pulse current increased with increasing dopamine concentration in the range of 0.1 to 0.900 μM and the detection limit of dopamine was calculated as 0.01 μM . The modified electrode showed a very good resolution between voltammetric peak of dopamine and tryptophan, making it suitable for detecting dopamine in the presence of tryptophan in real samples. High sensitivity and good repeatability of the electrode along with low detection limit can be considered as outstanding features of this electrode. This sensor was successfully used to accurately determination of dopamine and tryptophan in ampoules and urine samples.

Keywords: Dopamine, Tryptophan, Dandelion like Co_3O_4 nanoflower, Voltammetry.

Editorial Board

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

Advisory Board

<i>Abbasian, A.</i>	<i>Assistant Prof. of Organic Chemistry, Islamic Azad University, Science and Research Branch</i>
<i>Ahmadi, S.M.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Bahrami, Z.</i>	<i>Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Semnan University</i>
<i>Ebrahimian, A.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Tehran University</i>
<i>Ehsani, M.R.</i>	<i>Professor of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology</i>
<i>Fatoorehchi, H.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemical Engineering, Tehran University</i>
<i>Ganjali, M.R.</i>	<i>Professor of Analytical Chemistry, Tehran University</i>
<i>Hadi Bidakhavidi, M.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, University of Qome</i>
<i>Haji Aghababaei, L.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Islamic Azad University, Yadegar-e-Imam Khomeini Shahre Rey Branch</i>
<i>Honarkar, H.</i>	<i>Assistant Prof., of Polymer Chemistry, Iran Polymer and Petrochemical Institute</i>
<i>Ipaktschi, Y.</i>	<i>Professor of Organic Chemistry, University of Giessen, Germany</i>
<i>Irاندokht, A.A.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Islampour, R.</i>	<i>Professor of Physical Chemistry, Kharazmi University</i>
<i>Malekzadeh, M.</i>	<i>Assistant Prof. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Mehrdad-Sharif, A.A.</i>	<i>Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Moghimi, A.</i>	<i>Professor of Organic Chemistry, Imam-Hossein University</i>
<i>Mojtahedi, M.M.</i>	<i>Professor of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Parastar Shahri, H.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Sharif University of Technology</i>
<i>Pirsa, S.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Urmia University</i>
<i>Pourmortazavi, S.M.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Malek Ashtar University of Technology</i>
<i>Rezapour, M.</i>	<i>Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Sadegh Hassani, S.</i>	<i>Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Salehi-Rad, F.</i>	<i>Assistant Prof. of Physical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Sayahi, H.</i>	<i>Associate Prof. of Physical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Tadayon, F.</i>	<i>Assistant Prof., of Analytical Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Tahvildari, K.</i>	<i>Assistant Prof., of Applied Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Tarlani, A.A.</i>	<i>Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Yaftian, M.R.</i>	<i>Professor of Analytical Chemistry, University of Zanjan</i>

Contents

Properties, modification methods and applications of chitosan, nano-chitosan and their derivatives 147

Fatemeh Mohammadi, Javad Safari

A simple method for on-site determination of iodide ions by recording fluorescence intensity changes of rhodamine B by a home-made fluorimeter 148

Leila khoshmaram, Maryam Mohammadi, Adel Nazemi Babadi

Investigation of graphene oxide nanoparticle adsorbent in removal of amoxicillin and ciprofloxacin from aqueous solutions 149

Payam Bahar, Amir Hessam Hassani, Homayon Ahmad Panahi, Elham Moniri

Evaluation of antifungal and antibacterial properties of palladium (II) Schiff base complex against common pathogenic strains common between humans and aquaticq 150

Mohammadreza Moghaddam-manesh, Somaye Shahriari, Sara Hosseinzadegan

Technical and economical evaluation of azodicarbonamide production as blowing agent..... 151

Zohre Taherkhani, Omid Shojaei, Elaheh Bohloulbandi, Hadi Momeni, Mahmood Akbari

Thermal and corrosion behavior of epoxy resin cured by poly(xanthone-amide) with functionalized magnetic nanoparticles 152

Rahpaima Ghasem

Preparation of double layer nanofibers base on hydrogel, silver nanoparticles, and fatty acid using electrospinning technique..... 153

Ensieh Ghasemian Lemraski, Sahar Yari, Elaheh Khajehali

Investigation of the kaolin activation methods in ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of zeolite A 154

Mahboobeh Ejtemaei, Sepehr Sadighi, Aligholi Niaei, Mehdi Rashidzadeh, Dariush Salari

JARC

Using aqueous extract of walnut (*Juglans regia* L.) leaf in preparation of silver nanoparticles and characterization of the nanoparticles..... 155

Masoud Bayat, Reza Moradi, Ali Bodaghi

Effect of hydrazine hydrate on copolymer (methyl methacrylate-maleic anhydride) properties: thermal stability, transparency and corrosion inhibition..... 156

Fariborz Atabaki, Gholam Ali Koohmareh, Samira Sarikhani

Study of alpha-amylase recovery by aqueous two-phase system in micro dimensions..... 157

Farshad Raji, Ahmad Rahbar Kelishami

Simultaneous determination of dopamine and tryptophan using modified glassy carbon electrode with dandelion like Co₃O₄ nanoflowers..... 158

Najmeh Sheybani, Shohreh Jahani, Mohammad Mehdi Foroughi

JARC

Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 16, No. 1, Spring 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. 1, Spring 2022

ISSN: 1735-9937



Islamic Azad University

- **Properties, modification methods and applications of chitosan, nano chitosan and their derivatives** 147
Fatemeh Mohammadi, Javad Safari
- **A simple method for on-site determination of iodide ions by recording fluorescence intensity changes of rhodamine B by a home-made fluorimeter** 148
Leila khoshmaram, Maryam Mohammadi, Adel Nazemi Babadi
- **Investigation of graphene oxide nanoparticle adsorbent in removal of amoxicillin and ciprofloxacin from aqueous solutions** 149
Payam Bahar, Amir Hessam Hassani, Homayon Ahmad Panahi, Elham Moniri
- **Evaluation of antifungal and antibacterial properties of palladium (II) Schiff base complex against common pathogenic strains common between humans and aquatic** 150
Mohammadreza Moghaddam-manesh, Somaye Shahriari, Sara Hosseinzadegan
- **Technical and economical evaluation of azodicarbonamide production as blowing agent** 151
Zohre Taherkhani, Omid Shojaei, Elaheh Bohloulbandi, Hadi Momeni, Mahmood Akbari
- **Thermal and corrosion behavior of epoxy resin cured by poly(xanthone-amide) with functionalized magnetic nanoparticles** 152
Ghasem Rahpaima
- **Preparation of double layer nanofibers base on hydrogel, silver nanoparticles, and fatty acid using electrospinning technique** 153
Ensieh Ghasemian Lemraski, Sahar Yari, Elaheh Khajehali
- **Investigation of the kaolin activation methods in ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of zeolite A** 154
Mahboobeh Ejtemaei, Sepehr Sadighi, Aligholi Niaei, Mehdi Rashidzadeh, Dariush Salari
- **Using aqueous extract of walnut (*Juglans regia L.*) leaf in preparation of silver nanoparticles and characterization of the nanoparticles** 155
Masoud Bayat, Reza Moradi, Ali Bodaghi
- **Effect of hydrazine hydrate on copolymer (methyl methacrylate-maleic anhydride) properties: thermal stability, transparency and corrosion inhibition** 156
Fariborz Atabaki, Gholam Ali Koohmareh, Samira Sarikhani
- **Study of alpha-amylase recovery by aqueous two-phase system in micro dimensions** 157
Farshad Raji, Ahmad Rahbar Kelishami
- **Simultaneous determination of dopamine and tryptophan using modified glassy carbon electrode with dandelion like Co_3O_4 nanoflowers** 158
Najmeh Sheybani, Shohreh Jahani, Mohammad Mehdi Foroughi