



# نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی-پژوهشی)

سال هفدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۲

- ۱ کاربرد نانوذرات زلها در بهبود عملکرد زخم پوش‌ها و دارورسانی  
محمدحسین کرمی، مجید عبدوس، محمدرضا کلایی و امید مرادی
- ۱۹ تولید دیزل زیستی از روغن کرچک در حضور زیست کاتالیست لیپاز/کلسیم آلزینات: بهینه‌سازی و بررسی اثر دما، مقدار کاتالیست و نسبت متانول به روغن  
آرش داودی مهر، علیرضا شاکری و محمد براتی
- ۲۸ بررسی مقایسه‌ای اثر مقدار پروتئین موجود در کائوچوی طبیعی به دست آمده از روش کجدال و طیف‌سنجی FTIR بر ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه این کائوچو  
معصومه صادقی، مرسته ملک زاده، سعید تقوایی گنجه علی و فرشته مطیعی
- ۳۸ بررسی کارایی نانوجندسازهای  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{Clin}/\text{MoO}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$  در فرایند جذب/اکسایش کاتالیستی تیوفن  
معصومه خاتمیان، زهرا چناری، آذین یآوری، بهارک دیوبند، زیبا کریمی، ساسان محمدزاده، بهارک مردانگاهی و سارا فضل‌شکوهی
- ۵۰ تهیه و بررسی رفتار پاداکسندگی فیلم‌های خوراکی بر پایه کربوکسی متیل سلولز حاوی روغن اسانس نعنا و روغن زیتون  
سیما پوربیرام و مهسا کوشش
- ۵۹ سنتز سبز نانوذره‌های نقره از عصاره برگ نعنا دشتی و تهیه نانوالیاف نقره/پلی آمید ۶ الکتروریسی شده برای حذف یون‌های مس از محیط آبی و مطالعه هم دما و سیپتیک جذب  
شیمای مهدوی قاجاری، محمدرضا الله قلی قصری، سجاد صداقت، فروغ ادهمی و سیما حبیبی
- ۷۵ سنتز و شناسایی نانوجندساز مس اکسید/گرافن اکسید عامل‌دار شده با نانوذره‌های پلاتین برای جذب موثر پادزیست سفیکسیم از محلول‌های آبی  
پیام عربخانی و آرش اسفرم
- ۹۱ سنتز فضاگزین ۲، ۲'-آزان دی ایل دی فومارات‌ها و ۲-بنزوئیل فومارات‌ها با کاتالیست تری فنیل فسفین: تهیه مشتق‌های دارویی تکفیدرا  
سید جواد حسینی و صفا علی عسگری
- ۹۹ نانوجندساز مینزیم فریت/گرافن اکسید کاهیده و کاربرد فتوکاتالیستی آن در تخریب آلاینده و تولید سوخت  
مجید غنیمتی، محسن لشکری و واسیلیوس بیناس





# نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

## (علمی - پژوهشی)

سال هفدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۲

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

سرمدبیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محبوب

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 الکترونیکی: [jacr@iau-tnb.ac.ir](mailto:jacr@iau-tnb.ac.ir)

وب گاه: [www.jacr.ir](http://www.jacr.ir)



# JARC

## نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (علمی - پژوهشی)

سال هفدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۲

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 محمودرضا سهرابی	استاد شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر علی اصغر کتاب	استاد مهندسی پلیمر، دانشگاه امیرکبیر
دکتر علیرضا محجوب	استاد شیمی معدنی، دانشگاه تربیت مدرس
دکتر حسین مهدوی	استاد شیمی پلیمر، دانشگاه تهران

## مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

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



- ۱ کاربرد نانوأبژل‌ها در بهبود عملکرد زخم‌پوش‌ها و دارورسانی  
محمدحسین کرمی، مجید عبدوس، محمدرضا کلایی و امید مرادی
- تولید دیزل زیستی از روغن کرچک در حضور زیست‌کاتالیست لیپاز/کلسیم آلزینات: بهینه‌سازی و بررسی اثر دما،  
مقدار کاتالیست و نسبت متانول به روغن  
آرش داودی‌مهر، علیرضا شاکری و محمد براتی  
۱۹
- بررسی مقایسه‌ای اثر مقدار پروتئین موجود در کائوچوی طبیعی به‌دست‌آمده از روش کجلدال و طیف‌سنجی FTIR  
بر ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه این کائوچو  
معصومه صادقی، مرسته ملک زاده، سعید تقوایی گنجه‌علی و فرشته مطیعی  
۲۸
- بررسی کارایی نانوجندسازهای  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  در فرایند جذب/اکسایش کاتالیستی  
تیوفن  
معصومه خاتمیان، زهرا چناری، آذین یآوری، بهارک دیوبند، زیبا کریمی، ساسان محمدزاده، بهارک مردانگاهی و سارا فضلی شکوهی  
۳۸
- تهیه و بررسی رفتار پاداکسندگی فیلم‌های خوراکی بر پایه کربوکسی‌متیل سلولز حاوی روغن اسانس نعنا و روغن  
زیتون  
سیما پوربیرام و مهسا کوشش  
۵۰
- سنتز سبز نانوذره‌های نقره از عصاره برگ نعنا دشتی و تهیه نانوالیاف نقره/پلی‌آمید ۶ الکتروروسی شده برای حذف  
یون‌های مس از محیط آبی و مطالعه هم‌دما و سینتیک جذب  
شیما مهدوی قاجاری، محمدرضا الله‌قلی قصری، سجاد صداقت، فروغ ادهمی و سیما حبیبی  
۵۹
- سنتز و شناسایی نانوجندساز مس اکسید/گرافن اکسید عامل‌دارشده با نانوذره‌های پلاتین برای جذب موثر  
پادزیست سفیکسیم از محلول‌های آبی  
پیام عربخانی و آرش اسفرم  
۷۵
- سنتز فضاگزین ۲،۲-آزان‌دی‌ایل‌دی‌فومارات‌ها و ۲-بنزوئیل‌فومارات‌ها با کاتالیست تری‌فنیل‌فسفین: تهیه  
مشترک‌های داروی تکفیدرا  
سید جواد حسینی و صفا علی‌عسگری  
۹۱
- نانوجندساز مینیزیم فریت/گرافن اکسید کاهیده و کاربرد فتوکاتالیستی آن در تخریب آلاینده و تولید سوخت  
مجید غنیمتی، محسن لشکری و واسیلیوس بیناس  
۹۹





## کاربرد نانوباب‌ژل‌ها در بهبود عملکرد زخم‌پوش‌ها و دارورسانی

محمدحسین کرمی<sup>۱</sup>، مجید عبدوس<sup>۲\*</sup>، محمدرضا کالایی<sup>۳</sup> و امید مرادی<sup>۴</sup>

۱. پژوهشگر پسادکتری، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

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

۳. دانشیار گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، ایران.

۴. دانشیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر قدس، شهر قدس، ایران.

۵. مرکز تحقیقات فناوری نانو، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۲ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۲ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1982375.2107



20.1001.1.27835324.1402.17.2.1.7

### چکیده

یکی از شایع‌ترین بیماری‌های بالینی، زخم‌شدن پوست است که به‌عنوان آسیب به ساختار یا یکپارچگی بافت پوست تعریف می‌شود. نانوباب‌ژل می‌تواند با حبس کردن دارو یا بارگذاری داروها به رهاسازی پایدار دارو کمک کنند و در نتیجه موجب بهبود زخم شوند. آب‌ژل یک شبکه آبدوست سه بعدی است که در آب یا محلول‌های آبی نامحلول و قادر به جذب آب یا سایر سیال‌های زیستی است که می‌تواند موجب بهبودی زخم شود. نانوباب‌ژل‌های گوناگونی برای بالابردن کیفیت زخم‌پوش‌ها تهیه شده‌اند. همچنین، در رهایش دارو هم، نانوباب‌ژل‌ها کاربرد دارند. مزیت آب‌ژل‌ها نسبت به زخم‌پوش‌های سنتی، توانایی آن‌ها در فرایند بهبود زخم است. آب‌ژل‌ها به‌دلیل ویژگی‌های یگانه خود، موجب شده‌اند زخم‌پوش‌های مدرن زخم، بیشینه معیارهای کیفی را داشته باشند. از ویژگی یگانه نانوباب‌ژل‌ها می‌توان به توانایی جذب ترشحات زخم، حفظ محیط مرطوب، تبادل گاز، برداشتن زخم‌پوش از سطح زخم بدون درد و آسانی جابه‌جایی برای جراحی، اشاره کرد. در این پژوهش، مروری بر کاربرد نانوباب‌ژل‌ها در بهبود عملکرد زخم‌پوش‌ها، و دارورسانی به‌همراه بررسی ویژگی پادباکتری، معرفی زخم‌پوش‌های تجاری و سازوکارهای بهبود زخم پرداخته شده است.

**واژه‌های کلیدی:** زخم‌پوش، نانوباب‌ژل، نانوذره‌های فلزی، رهایش دارو، پادباکتری.

### مقدمه

متفاوت تعریف می‌شود [۱ تا ۴]. در سال‌های اخیر با تغییر طیف بیماری‌های انسانی، تعداد بیماران و هزینه زخم‌های پوستی افزایش چشمگیری داشته است. برپایه آمار، مجموع هزینه

زخم پوستی، یکی از شایع‌ترین بیماری‌های بالینی، به‌عنوان آسیب به ساختار یا یکپارچگی بافت پوست به دلایل

میکروسیال‌ها و فناوری‌های چاپ سه‌بعدی و ساخت فراساختارها یا پراکنده‌کردن نانوذره‌ها در آب‌ژل‌ها برای تشکیل مواد چندسازه، به‌طور قابل‌توجهی می‌تواند ویژگی مکانیکی و پایداری آب‌ژل‌ها را بهبود بخشد و در عین حال عملکردهای بیشتری به زخم‌پوش‌های آب‌ژلی بدهد. در عین حال، نانوآب‌ژل می‌تواند با حبس کردن دارو یا بارگذاری داروها به رهاسازی پایدار دارو کمک کند و در نتیجه موجب بهبود زخم شود [۱۹]. در این پژوهش، به بررسی کمی چشم‌اندازها و چالش‌های کاربردهای نانوآب‌ژل‌ها در ترمیم زخم پرداخته شده است [۱۹ و ۲۰].

#### اهمیت نانوذره‌ها در طراحی زخم‌پوش‌ها بررسی ویژگی مکانیکی

آب‌ژل یک شبکه آب‌دوست سه بعدی است که در آب یا محلول‌های آبی نامحلول است و قادر به جذب آب یا سایر سیال‌های زیستی است [۲۱]. این می‌تواند روند بهبودی را بهبود بخشد، بافت نکروزه<sup>۲</sup> را آب‌رسانی کند و بهبود دبریدمان<sup>۳</sup> را افزایش دهد و سطح زخم را خنک کند و برای تمیز کردن زخم‌های خشک، شل یا نکروزه مناسب است [۲۲]. افزون‌براین، با اندامگان‌ها واکنش نمی‌دهد، غیرتحرک‌کننده و غیرچسبنده است و دگرگشته<sup>۴</sup>‌های نفوذپذیر دارد [۲۳]. آب‌ژل‌ها، به‌عنوان یک زخم‌پوش مرطوب، شرایط لازم برای زخم‌پوش آرمانی را فراهم می‌سازد [۲۴]. بسپارهای طبیعی به‌دلیل زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری عالی نسبت به بسپارهای مصنوعی برتری دارند [۲۰]. با این حال، آب موجود در آب‌ژل‌های بسپارهای طبیعی بیشتر منجر به ویژگی مکانیکی ضعیف، استحکام مکانیکی پایین و شکنندگی بالا می‌شود که سرعت ترمیم زخم را تا حد زیادی محدود می‌کند [۲۵]. برهم‌کنش‌های زیادی در شبکه آب‌ژل برای حفظ ثبات سامانمند وجود دارد. نانومواد موجود در آب‌ژل استحکام

مستقیم سالانه درمان زخم در ایالات متحده بیش از ۲۵ میلیارد دلار است [۵]. مطالعه‌ها نشان داده‌اند که زخم‌های مرطوب، آن‌هایی که ریزمحیط مرطوب دارند، نسبت به زخم‌های خشک کمتر مستعد ابتلا به عفونت هستند، و زخم‌ها را به‌طور مؤثرتری مهار می‌کنند و موجب بهبودی می‌شوند. یک زخم‌پوش مرطوب می‌تواند محیط مرطوبی را در اطراف زخم ایجاد و حفظ کند و موجب بازسازی و آکنده‌سازی و بافت‌آپیدرمی در طول فرایند بهبود زخم شود. زخم‌پوش آرمانی باید ویژگی‌هایی مانند زیست‌سازگاری خوب، فعالیت پادباکتری، جذب آب، نگهداری آب، سمی بودن غیرسلولی و زیست‌تخریب‌پذیری خوب را داشته باشد [۷]. زخم‌پوش‌های جدید که به‌صورت مرطوب هستند، ویژگی‌هایی مانند نفوذپذیری دارند. اکسیژن به‌طور عمده به‌عنوان یک مانع فیزیکی برای محافظت از سطح زخم در برابر ریزاندامگان‌ها استفاده می‌شود. زخم‌پوش‌های آب‌ژلی به‌عنوان نوع جدیدی از زخم‌پوش مرطوب، در سال‌های اخیر پدیدار شده است. آب‌ژل‌ها، ساختار شبکه‌ای سه بعدی دارند که می‌تواند مقادیر زیادی آب یا مایع‌های زیستی را جذب یا حفظ کند. در مقایسه با زخم‌پوش‌های سنتی، زخم‌پوش‌های آب‌ژلی می‌تواند یک محیط ترمیم مرطوب داشته باشند و موجب سرعت‌بخشیدن به زمان بهبود زخم شوند [۸]. زخم‌پوش‌های آب‌ژلی، مزایای زیست‌سازگاری خوب، جذب آب قوی، رشد کمتر باکتری و ناراحتی کمتر برای بیماران را دارند [۹ و ۱۰]. افزون‌براین، ساختار متخلخل داخلی آب‌ژل از بستر خارج سلولی طبیعی (ECM)<sup>۱</sup> تقلید می‌کند که یک داربست آرمانی برای مهندسی بافت است [۱۱]. آب‌ژل‌ها دارای معایبی مانند استحکام مکانیکی کم، شکنندگی بالا و توانایی پادباکتری ضعیف هستند. بنابراین، کاربرد آن‌ها محدود می‌شود [۱۲ تا ۱۴]. نانومواد به‌دلیل اثرهای اندازه بی‌همتا و اثرهای بین‌سطحی با دیگر مواد، چشم‌انداز کاربردی بسیار خوبی را در تهیه تراشه، مواد شیمیایی ساختمانی و زیست‌پزشکی نشان داده‌اند [۱۵ تا ۱۸].

1. Extracellular matrix (ECM)

2. Necrotic

3. Debridement

4. Metabolite



کووالانسی و برهم‌کنش‌های آب‌گریز، بسیار بهبود بخشیده‌اند [۳۳ و ۳۴] (جدول ۱).

مکانیکی آن را با پیوندهای عرضی قوی مانند تشکیل پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، پیوندهای

جدول ۱ نقش نانومواد در زخم پوش‌ها

مرجع	سازوکار	اثر نانومواد
[۱۵]	بسپارش درجا	بهبود ویژگی‌های مکانیکی
[۱۶]	برهم‌کنش متقابل و مستقیم، تداخل درهم‌اندسازی DNA باکتری و تولید RNA، تخریب غشای سلولی	رهایش دارو
[۱۷]	تداخل با تنفس سلولی	پادمیکروبی
[۱۸ تا ۲۰]	تغییر ساختار آنزیم و غیرفعال کردن فعالیت آنزیم، افزایش چسبندگی، جفت‌شدن کووالانسی و کمپلکس غیرکووالانسی	افزایش چسبندگی

الکترواستاتیکی به‌صورت مجزا کار نمی‌کنند. این پیوندها با سایر برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی مانند برهم‌کنش‌های واندروالس و پیوند هیدروژنی ایجاد می‌شوند تا شبکه آب‌ژل را تثبیت کنند. پیوندهای کووالانسی ساختارهای مهمی هستند که شبکه آب‌ژل را تشکیل می‌دهند و پیوند عرضی کووالانسی نیز یک روش متداول برای افزایش استحکام آب‌ژل‌ها است. پیوند عرضی شیمیایی بین زمینه بسیار و عامل پیوند عرضی برای تشکیل یک پیوند کووالانسی اتفاق می‌افتد و در نتیجه یک آب‌ژل به‌نسبت پایدار، قوی و مقاوم در برابر گرما تشکیل می‌شود [۳۹]. برای مثال، نانوذره‌های مغناطیسی کبات اکسید را می‌توان به‌عنوان یک عامل پیوند عرضی کووالانسی برای تشکیل آب‌ژل‌های بر پایه آکریل آمید و در پاسخ به عامل محرک مغناطیسی<sup>۱</sup> این آب‌ژل استفاده کرد [۲۸ تا ۳۰].

#### اثر پادباکتری

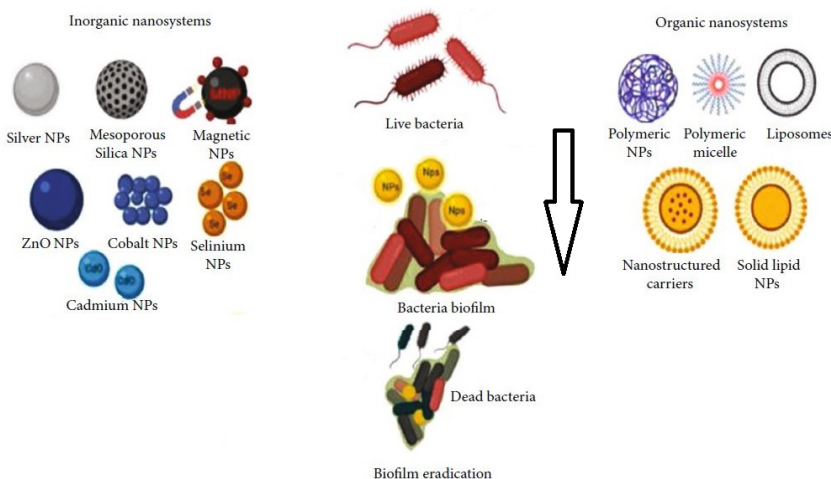
استفاده از پادزیست‌ها موجب ایجاد خسارات انسانی و اقتصادی در چند دهه اخیر شده است. استفاده بیش از حد و نامناسب از داروهای پادباکتری منجر به پیدایش سویه‌های قوی‌تری شده است که آسیب‌پذیری کمتری نسبت به درمان دارند [۳۱]. افزون بر این، داروهای پادباکتری سنتی نیز مشکل‌های

گروه‌های OH، NH و CO در انواع بسپارهای طبیعی و مصنوعی موجب پیوند هیدروژنی می‌شوند. در آب‌ژل‌ها نیز مولکول‌های آب به‌طور معمول موجب برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی می‌شوند [۲۶]. بیشتر بسپارها فقط می‌توانند آب‌ژل‌هایی با استحکام مکانیکی ضعیف‌تر از راه پیوند هیدروژنی مانند ژلاتین، آگارز و کاراگینان تشکیل دهند. پلی‌وینیل‌الکل، کیتوسان و سلولز می‌توانند دامنه‌های بلوری را تشکیل دهند و با پیوند هیدروژنی تحت شرایط خاص از نانومتر به میکرومتر تبدیل شوند. این شبکه‌های سه بعدی، می‌توانند موجب افزایش استحکام مکانیکی آب‌ژل شود و با برهم‌کنش‌های متفاوت، پایداری سامانه را حفظ کنند. برهم‌کنش الکترواستاتیکی به‌طور معمول بین بسپار باردار ثابت و یون مربوط رخ می‌دهد، مانند پیوندهای فیزیکی آلژینات با کاتیون‌های دو ظرفیتی و پیوند عرضی کیتوسان با آنیون‌های چند ظرفیتی [۲۷]. بسپارهای زیستی دیگری که می‌توانند آب‌ژل‌های شبکه‌ای شده یونی تشکیل دهند، شامل پلی‌ساکاریدهای کایرال، پکتین‌ها، سلولز و سدیم پلی‌گالاکترونات هستند. مجموعه‌ای از آب‌ژل‌های سخت و خود ترمیم‌شونده از راه تشکیل کمپلکس‌های پلی‌یونی و بسپارش به‌صورت آهسته تولید می‌شوند. افزون بر این، برهم‌کنش‌های

1. Magnetically responsive

حاوی گوگرد و فسفر است که ساختار نرمی دارد و با نانوذره‌های نقره به‌عنوان اسید نرم واکنش می‌دهد و منجر به مرگ برنامه‌ریزی‌شده سلولی یا آپوپتوز می‌شود [۳۴]. ویژگی‌های نانوذره‌های نقره مانند، زیست‌سازگاری، فعالیت‌پذیری سطحی بالا، پادباکتری، پاداکسندگی است که موجب بخش جدایی‌ناپذیر از حوزه درمان و تشخیص بیماری می‌شود و همچنین، می‌توانند از پراکسایش لیپید جلوگیری و از تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن برای بازگرداندن تفاوت‌های پاداکسندگی جلوگیری کنند [۳۲]. نانوذره‌های روی اکسید در نانوجندسازها برای کاربردهای ترمیم زخم و همچنین، برای عفونت‌های پوستی استفاده شده‌اند که شامل سازوکارهای اثر بازدارندگی و اثر پادباکتری است (شکل ۱). سازوکار بهبود درمان با نانوذره‌های سریم اکسید ( $CeO_2$ ) و نانوذره‌های ایتیریم اکسید ( $Y_2O_3$ ) به این صورت است که این نانوذرات به‌عنوان پاداکسنده به‌طور مستقیم عمل و تولید گونه‌های فعال اکسیژن را محدود می‌کنند و موجب محدود شدن در مرگ برنامه‌ریزی‌شده سلولی می‌شوند [۳۵].

زیادی مانند حلالیت کم در آب، کاهش پایداری، کمینه فراهمی زیستی خوراکی، رهایش داروی نامناسب دارند و مصرف مکرر دارو موجب سمیت‌های متفاوت در بدن بیمار می‌شود [۳۲]. نانومواد با بهبود ویژگی فیزیکی و شیمیایی و پایداری پادزیست‌ها، افزایش زمان رهایش پادزیست‌ها و بهبود اثربخشی داروها، نقش مهمی در بهبود اثربخشی روش‌های درمانی موجود ایفا می‌کند [۳۳]. نانوسامانه‌ها به‌طور عمده شامل نانوسامانه‌های معدنی و نانوذره‌ها برپایه فلز هستند. سازوکار اثرها در جدول ۱، نشان داده شده است. این سازوکارها به‌طور کلی به ۴ گروه (۱) بازدارندگی همانندسازی باکتری با تداخل در همانندسازی DNA باکتری و تولید RNA، (۲) تخریب غشای سلولی، (۳) تداخل در تنفس سلولی و (۴) تغییر ساختار آنزیم و غیرفعال کردن فعالیت آنزیم [۴۶] تقسیم می‌شوند. اثر بازدارندگی و اثر باکتری‌کشی، دو نوع سازوکار اثر پادمیکروبی در نانوذره‌های نقره است [۴۷]. این سازوکار شامل تشکیل گونه‌های فعال اکسیژن است که موجب مهار یک آنزیم تنفسی با یون‌های نقره می‌شود و سلول باکتری را می‌کشد. سلول باکتری



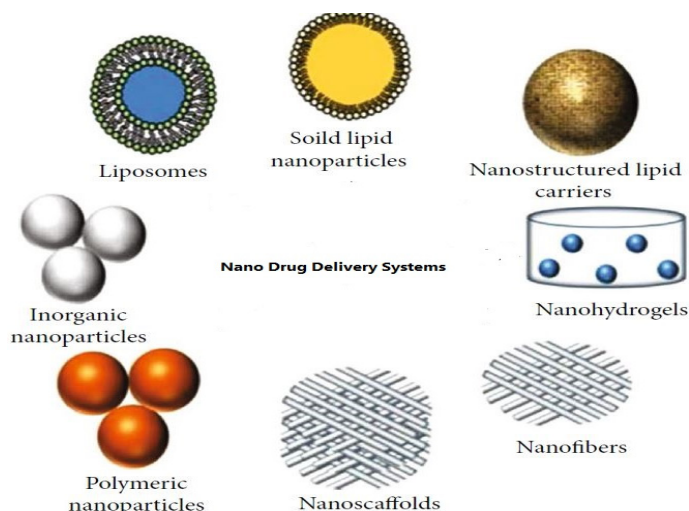
شکل ۱ نقش نانوذره‌ها در زخم‌پوش‌ها



رهایش دارو

می‌توان داروهای متفاوت را گروه‌بندی و زخم را به روشی بهتر درمان کرد. افزون‌براین، سطح نانوباب ژل را می‌توان با انواع متفاوتی از لیگاندها ترکیب کرد تا رهایش مناسب را بهبود بخشد و در نتیجه سمیت سلولی را کاهش دهد [۳۳]. در فرایند ترمیم زخم، نانومواد می‌توانند به‌طور مستقیم داروهای پادباکتری را به محل زخم برسانند و موجب بهبود زخم و جلوگیری از تولید باکتری‌های مقاوم شوند. افزون‌براین، مشکل اصلی تجویز مکرر دارو که برای درمان زخم‌های مزمن مفید است را از بین می‌برند. در شکل ۲، انواع نانوذره‌ها در سامانه‌های نانورهایش دارو نشان داده شده است [۳۶].

یک سامانه دارورسانی با رهایش واپایش شده و رساندن مواد فعال به محل اثر، عوارض جانبی داروها را به کمینه می‌رساند و این نوع سامانه توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است [۲۵]. هدف یک سامانه دارورسانی با رهایش واپایش شده، دستیابی به توزیع زمانی و مکانی مواد دارویی است. نانومواد زیست‌سازگار، زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی و ویژگی‌های آبی و مکانیکی داروها را در رهایش دارو بهبود می‌بخشند [۳۴]. خوشبختانه، پیشرفت‌ها در نانومواد موجب توسعه نانوحامل‌های هوشمندتر شده است، به‌گونه‌ای که



شکل ۲ انواع نانوذره‌ها در سامانه‌های نانورهایش دارو

کرد، ولی پردازش آن بسیار دشوار است. در مقابل، بسپارهای مصنوعی به راحتی ویژگی شیمیایی یا فیزیکی خود را تغییر می‌دهند. بسپارهای مصنوعی زیست‌تخریب‌پذیر و آب‌دوست رقابتی‌ترین مواد برای سنتز آب‌ژل‌های هوشمند برای دارورسانی هستند. بسپارهای مصنوعی به مانند آب‌ژل‌های هوشمند دارای سمیت کم، عوارض جانبی کم و چسبندگی کم مواد خونی هستند [۳۷]. از این میان، چسبندگی کم مواد خونی

مزیت اصلی آب‌ژل‌های هوشمند برای تغییر ویژگی خود (مانند ویژگی مکانیکی، ظرفیت تورم، آب‌دوستی یا نفوذپذیری مولکول‌های فعال زیستی) تحت تأثیر شرایطی مانند دما، pH، تابش الکترومغناطیسی، میدان مغناطیسی و عوامل زیستی است. آب‌ژل‌های هوشمند را می‌توان با بسپارهای طبیعی یا مصنوعی تهیه کرد. مشکلی آب‌ژل‌های طبیعی این است که ویژگی مکانیکی آن حفظ قوام را دشوار می‌کند. اگرچه این مشکل آب‌ژل طبیعی را می‌توان با اصلاحات شیمیایی گسترده برطرف

تاثیر زیادی ندارد. اگرچه اثر پادویروسی نانوحامل حاوی دارو نیاز به بررسی بیشتر دارد، نتیجه‌های آن‌ها نشان می‌دهد که آبژل حساس به دما، قابلیت حامل‌های دارویی برای درمان ایدز را دارند [۴۰]. هون<sup>۸</sup> و همکارانش، از بسپارهای آب‌دوست پلی‌اتیلن گلیکول متیل اتر متاکریلات (PEGMA<sup>۹</sup>) برای جایگزینی PEG و تهیه آبژل حساس به دما که کونژوگه شده با پادنتی، استفاده کرده‌اند. این آبژل می‌تواند با تنظیم سطح محتوای بسپارهای آب‌دوست پلی‌اتیلن گلیکول متیل - اتر متاکریلات، سرعت آزادسازی پروتئین‌ها را واپایش کند. این آبژل حساس به دما به صورت ژل در دمای اتاق می‌تواند به آرامی در دمای ۳۷°C حل شود تا پادنتی آزاد شود. یک آزمایش‌های برون‌تنی نشان می‌دهد که این آبژل می‌تواند پروتئین را در عرض ۱۳ روز به‌طور کامل آزاد کند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که این آبژل می‌تواند به‌طور همیشگی پادنتی‌ها را به‌عنوان حامل آزاد کند [۴۱]. کینگ<sup>۱۰</sup> و همکارانش، متوکسی‌پلی‌اتیلن گلیکول را با لوتئولین<sup>۱۱</sup> ترکیب کردند. بروتئوزومیب<sup>۱۲</sup>، یک داروی شیمی درمانی جدید برای درمان سرطان روده بزرگ است که با متوکسی‌پلی‌اتیلن گلیکول و لوتئولین مزدوج می‌شود. این آبژل می‌تواند دارو را در بافت اسیدی و آسیب‌دیده به مدت ۵۰ ساعت حفظ و رهایش پایدار داشته باشد. با بررسی بر موش‌های آزمایشگاهی مشخص شد که اندازه تومور در موش‌ها کاهش می‌یابد و اثرات سمی بر بدن انسان ندارد. با ایندوسیپانین سبز و ترکیب معرفی شده در بالا، سامانه جدید آبژلی را که به‌عنوان یک عامل گرمایی نوری و حساس به نور است، طراحی کردند. نتیجه‌ها نشان داد با حضور ایندوسیپانین رهایش بهتری اتفاق می‌افتد و همچنین، این آبژل می‌تواند توانایی درمانی تومور خود را با ترکیبی از عوامل گرمایی نوری، افزایش دهد [۴۲]. لین و همکارانش، آبژل

می‌تواند اثر اپسونیزه‌شدن<sup>۱</sup> و حذف فاگوسیت<sup>۲</sup>ها را کاهش دهد. جدول ۲، کاربرد آبژل‌های هوشمند مصنوعی را برای دارورسانی نشان می‌دهد. ژائو<sup>۳</sup> و همکارانش دریافتند که یک پیش دارو، دگزامتازون برپایه هم‌بسپار هیدروکسی پروپیل متاکریل آمید (HPMA<sup>۴</sup>) می‌تواند شکل خود را از حالت مایع در دمای ۴°C به شکل آبژل در دمای ۳۰°C از راه افزایش سطح محتوای دگزامتازون تغییر دهد [۳۸]. این آبژل می‌تواند زمانی که به مفصل‌ها تزریق می‌شود موجب بهبود التهاب آرتريت و آرتروز شود. پروژل دگزامتازون می‌تواند ۳۰ روز در مفصل بماند و وزن ملکولی پایین آن می‌تواند موجب کاهش ماندگاری در کلیه شود و اثرات جانی دارو بر بدن را کاهش دهد. زینگ<sup>۵</sup> و همکارانش، نانوذره‌های لیپیدی توپوتکان را آماده کردند و سپس این نانوحامل را برای شیمی درمانی با محلول‌های پولوکسامر ۴۰۷ و پولوکسامر ۱۸۸ قرار دادند. دمای ژل شدن نانوحامل حاوی دارو بیش از ۳۱°C بود. اثر پادسرطانی نانوحامل را در موش زئوگرافت با بررسی تومور روده بزرگ ارزیابی کردند. نتیجه‌ها نشان دادند که نانوحامل می‌تواند اثر پاد توموری را افزایش و اثر سمیت را در مقایسه با تجویز داروی آزاد یا خالص کاهش دهند. افزون‌براین، اثر پاد توموری نانوحامل می‌تواند به مدت ۲۸ روز ثابت بماند [۳۹]. آزمایش‌های پایداری نشان داد که اندازه ذره‌ها و کارایی ترکیب نانوحامل در یک دوره شش ماهه تغییر نکرده بود. اینکه آیا اثر پاد توموری نانوحامل‌ها می‌تواند بیش از ۲۸ روز باشد، به مطالعه بیشتری نیاز دارد [۳۵]. ویتیکا<sup>۶</sup> و همکارانش، از آبژل حساس به دما مدل پلورونیک ۱۲۷ برای رهایش داروی پادایدز لامیوودین و زی‌دوودین<sup>۷</sup> استفاده کردند. نتیجه‌ها نشان داد که در مدت ۱۶۸ ساعت، رهایش دارو نتیجه‌های مشابه داروی خالص را دارد و بر سلول‌های زنده

1. Opsonization	2. Phagocyte	3. Zhao G.	4. Hydroxypropyl methacrylamide (HPMA)
5. Xing R.	6. Witika B.	7. Lamivudine and zidovudine	8. Huynh V.
9. Polyethylene glycol methyl ether methacrylate (PEGMA)		10. Qing	11. Luteolin
			12. Bortezomib



باشد [۴۳]. غنی و همکارانش، با سیلیکون اصلاح‌شده با اسپروپیران کربوکسیله‌شده، آب‌ژل پاسخگو به نور را طراحی کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان می‌دهد که ره‌ایش داکسی‌سایکلین از این آب‌ژل را می‌توان با نور UV واپایش کرد ولی زمانی که آب‌ژل اصلاح نشده باشد، این ره‌ایش اتفاق نمی‌افتد. افزون‌برآن، این آب‌ژل موجب کاهش انتشار زوددهنگام داکسی‌سایکلین می‌شود. همچنین، می‌تواند به آرامی داکسی‌سایکلین را تا ۴۲ ساعت در طول تحریک UV آزاد کند [۴۴]. با این حال، آزمایش‌های سلولی یا حیوانی برای تأیید ویژگی‌های انتشار و ایمنی این آب‌ژل در داخل بدن وجود ندارد.

پاسخگو به pH بر پایه هم‌بسپار متاکریلیک و پلی‌کاپرولاکتون را با واکنش استری‌شدن طراحی کردند. آب‌ژل طراحی شده در pH برابر با ۱/۲، ژلاتینی می‌شود و در pH برابر ۷/۴، حل می‌شود. داروی آمیفوستین، که یک عامل رادیویی است به این آب‌ژل افزوده شد. نتیجه‌ها نشان داد در محیط اسیدی ره‌ایش آهسته و در محیط خنثی، ره‌ایش به‌صورت انفجاری است. همچنین، نتیجه‌های دیگر آزمایش‌ها نشان داد که آب‌ژل طراحی شده می‌تواند از تخریب آمیفوستین در معده جلوگیری کند و ره‌ایش موثر در روده را افزایش دهد. این آب‌ژل ممکن است یک حامل خفته برای دارو با فعالیت خوراکی، ضعیفی

جدول ۲ کاربرد آب‌ژل‌های هوشمند مصنوعی برای دارورسانی

نوع آب‌ژل	دارو	مواد	زمان ره‌ایش	کاربردهای پیشنهادی	مرجع
حساس به گرما	دگزامتازون	هیدروکسی پروپیل متاکریلامید	بیش از ۳۰ روز	استوارتریت و آرتریت روماتوئید	[۲۲]
	توپوتیکان	پولوکسامر ۴۰۷ و پولوکسامر ۱۸۸	۲۸ روز	سرطان روده بزرگ	[۲۵]
	لامیوودین و زیدوودین	پولورونیک اف ۱۲۷	۱۶۸ ساعت	ایدز	[۳۲]
حساس به pH	پادتنی	پلی‌اتیلن گلیکول متیل اتر متاکریلات	۱۳ روز	افزایش اثربخشی درمان پادتنی	[۳۶]
	بورترزمیب	پلی‌اتیلن گلیکول - لو تنولین	۵۰ ساعت	سرطان روده بزرگ	[۴۰]
حساس به نور	آمیفوستین - اتیل فسفور تیوات	کوپلیمر متاکریلیک و پلی‌کاپرولاکتون	۶ ساعت	سندرم تشعشع حاد	[۴۲]
	دوکسی‌سایکلین	سیلیکون اصلاح‌شده با اسپروپیران کربوکسیله‌شده	۴۲ ساعت	التهاب	[۴۲]
حساس به گرما و pH (حساس دوگانه)	انسولین	پلی‌اتیلن گلیکول	شناسایی نشده	دیابت	[۲۸]
	داروی حساس‌کننده شیمیایی دوکسوروبیسین کور کومین متوترکسات	پلی‌ایزوپروپیل آکریل آمید و دی‌میتل آمینو اتیل متاکریلات	۱۶۸ ساعت	سرطان روده	[۱۵]
حساس به pH و ریداکس (حساس دوگانه)	متوترکسات	پلی‌ایزوپروپیل آکریل آمید و دی‌میتل آمینواتیل متاکریلات	۵۰ ساعت	سرطان سینه	[۴۳]
	یون‌های منگنز	پلی‌لیسین ایزوفتال آمید - پلی‌ایزوپروپیل - آکریل آمید و دی‌میتل آمینواتیل متاکریلات	۶ ساعت	یون درمانی	[۴۵]
		پلی‌ایزوپروپیل آکریل آمید و دی‌میتل - آمینواتیل متاکریلات	۶ ساعت	یون درمانی	[۴۶]

زیستی می‌تواند بافت اپیتلیال یا پوشش مخاطی روی سطح بافت باشد. اگر به پوشش مخاطی بچسبد، به این پدیده چسبندگی می‌گویند [۴۵]. چسبندگی‌های مخاطی را نباید با

افزایش چسبندگی برای ره‌ایش دارو، چسبندگی زیستی به پیوند یک سامانه حامل دارو به یک مکان زیستی تعیین‌شده اشاره دارد. سطح

پراکسیداز، کاتالاز و سوپراکسید دیسموتاز است. فعالیت کاتالیستی نانوانزیم‌ها با فرایند انتقال الکترون بر سطح تعیین می‌شود [۴۶].

#### نانومواد استفاده شده در زخم‌پوش‌ها

بهبود زخم یک فرایند پیچیده است که شامل انواع سیتوکین‌ها، عامل‌های رشد، خون و بستر خارج سلولی هستند [۴۷]. این یک پدیده پویا و پیچیده است که از سه رویداد اصلی پیوسته التهاب، تکثیر سلولی و بازسازی، تشکیل شده است [۳۸]. بهبود زخم به چهار مرحله تقسیم می‌شود [۵۹]: هموستاز، التهاب، رشد و تکثیر سلولی و بازسازی بافت [۴۴]. درمان در هر مرحله برای بهبود زخم مفید است. زخم‌پوش‌های آب‌ژل بسیار طبیعی که در سال‌های اخیر طراحی شده‌اند، می‌توانند محیط زخم را بهبود بخشند و در مراحل متفاوت بهبودی را تقویت کنند. در جدول ۳، ویژگی‌ها، کاربردها و مزایای انواع آب‌ژل‌ها در زخم‌پوش‌های آب‌ژلی جمع‌آوری شده است.

چسبندگی‌های زیستی یا چسبندگی‌های زیستی اشتباه گرفت. در چسبندگی زیستی، بسیار به بیوفیلم می‌چسبد. اگر این بستر یک غشای مخاطی باشد، بسیار به آن می‌چسبد و غشای مخاطی ترکیب نانوفناوری با آب‌ژل‌ها می‌تواند چسبندگی آب‌ژل‌ها و کارایی دارورسانی را با جفت‌کننده کووالانسی و کمپلکس‌های غیرکووالانسی بهبود بخشد. افزون‌براین، آب‌ژل‌ها را می‌توان به‌طور مستقیم در محل زخم استفاده کرد و می‌تواند ناحیه زخم را برای بهبود زخم و رشد فولیکول‌های مو و مویرگ‌ها بهبود بخشد [۴۲].

#### نانوانزیم‌ها

نانوانزیم نوعی آنزیم تقلیدی است که ویژگی‌های نانومواد و عملکرد کاتالیستی آنزیم‌های طبیعی را دارد. در مقایسه با آنزیم‌های طبیعی، نانوانزیم‌ها مزایایی مانند پایداری بالا، فعالیت کاتالیستی قوی و هزینه کم، دارند. بنابراین، به‌طور گسترده‌ای در تشخیص بیماری، درمان و زیست‌حسگرها استفاده می‌شود. فعالیت اکسیدوردوکتاز (Oxidoreductase) نانوانزیم‌ها شامل

جدول ۳ مواد متداول مورد استفاده در طراحی نانوانزیم‌ها برای ترمیم زخم

مرجع	مزایا	کاربرد	نوع آب‌ژل
[۲۵]	تشکیل محیط شبیه به سازوکارهای خارج سلولی	مهاجرت خودبه‌خودی فیبروبلاست‌ها، پادباکتری و بهبود ویژگی‌های مکانیکی	کلاژن
[۳۴]	زیست‌سازگاری عالی و حلالیت	بهبود ویژگی‌های مکانیکی و چسبندگی	ژلاتین
[۳۵]	زیست‌سازگاری عالی و چسبندگی عالی	پادباکتری، رهایش دارو و بازسازی	فیبرین
[۳۸]	ویژگی هموستاتیک خوب	افزایش استحکام مکانیکی و بازسازی	کیتوسان
[۴۵]	توزیع مناسب	پاد باکتری، رهایش دارو و بازسازی	سلولز
[۴۶]	آب‌دوستی خوب و زیست‌سازگاری	افزایش استحکام مکانیکی و بازسازی	هیالورونیک اسید

#### انواع زخم‌پوش

[۶۱]. عملکرد اصلی این زخم‌پوش‌ها به دلیل ساختار فیبری آن‌ها، جذب ترشح و مایع از زخم باز است. برای مثال، زخم‌پوش غیر انسدادی<sup>۱</sup>، یک گاز وازلین آغشته به ۳ درصد بیسموت تری‌بوموفنات است و برای پوشاندن زخم‌های خفیف

زخم‌پوش‌های سنتی متعلق به زخم‌پوش‌های غیرفعال هستند و به‌طور معمول روی زخم‌های خشک و به خوبی تمیز شده اعمال می‌شوند. زخم‌پوش‌های گاز با الیاف پنبه‌ای بافته شده و نفاخته، به صورت گران‌رو و پلی استر ارائه می‌شوند

1. Xeroform



زخم‌هایی که با تشکیل دلمه می‌توانند تا هفت روز روی سطح زخم باقی بمانند، تجویز می‌شوند [۵۱].

جدول ۴ معرفی انواع زخم و علت‌های ایجاد آن‌ها

مرجع	ویژگی	علت ایجاد زخم	نوع زخم
[۲۴]	کمبود اکسیژن و خون‌رسانی به بستر زخم؛ رکود بهبودی در مرحله التهاب؛ تراوش ضعیف، متوسط یا زیاد	نوروپاتی و بیماری‌های اندام تحتانی	پای دیابتی
[۳۴]	آسیب موضعی پوست یا چربی زیر جلدی ترشح کم تا متوسط	ایسکمی موضعی و آسیب بافتی	فشاری
[۴۶]	تمایل به عفونت ثانویه؛ ترشح زیاد که به لایه‌های پوستی، چربی زیر جلدی، ماهیچه‌ها و بافت استخوان گسترش می‌یابد.	آسیب‌های پوستی گرمایی، شیمیایی یا پرتودهی	سوختگی
[۵۱]	اختلال در خون‌رسانی؛ تشکیل بافت نکروزه؛ ترشح فراوان بر سطح زخم، همراه با عفونت‌های بسیار	بیماری‌های عروقی اندام تحتانی	وریدی مزمن
[۵۲]	اختلال در ترمیم زخم در مرحله تکثیر و در نتیجه تغییر بافت ریزدانه	آسیب پوستی ناشی از پرتودهی موضعی	درمانیت پرتویی

زخم‌پوش‌های زخم سنتی، توانایی آن‌ها در بهبود زخم و فرایند بهبود زخم است [۳۰]. آب‌ژل‌ها به دلیل ویژگی‌های یگانه خود، موجب شده‌اند زخم‌پوش‌های مدرن زخم، بیشینه معیارهای کیفی را داشته باشند [۳۱]. از ویژگی بی‌همتای نانوآب‌ژل‌ها می‌توان به توانایی جذب ترشحات زخم، حفظ محیط مرطوب، تبادل گاز، عایق گرمایی، ویژگی پادباکتری، ایمنی، سهولت برداشتن از سطح زخم بدون درد، سهولت جابه‌جایی برای جراحی، ویژگی زیست‌مکانیکی و گران‌روکشسانی، اشاره کرد [۳۲]. آب‌ژل‌ها را می‌توان به‌عنوان مواد بسیار آبدار (بیش از ۳۰٪ آب وزنی) تعریف کرد که یکپارچگی ساختاری آن‌ها با پیوندهای عرضی بین مولکولی فیزیکی و شیمیایی بین زنجیره‌های بسیار تضمین می‌شود [۳۲] و یا به‌عنوان شبکه‌های بسیار که توانایی متورم شدن و حفظ حجم قابل توجهی از بسیار را نشان می‌دهند، اما در آب نامحلول هستند [۳۳]. بدین ترتیب، آب‌ژل‌ها به‌عنوان یک نوع زخم‌پوش‌های تعاملی برای زخم‌های غیرعفونی با ترشح کم، استفاده می‌شوند. با این حال، بسته به توانایی ژل در تورم، می‌توان از آن‌ها برای پوشاندن زخم‌های با ترشح متوسط یا شدید استفاده کرد. در بیشتر پژوهش‌ها، از آب‌ژل‌ها بیشتر برای درمان سوختگی استفاده شده است.

لی<sup>۱</sup> و همکارانش با پوشش دادن یک فیلم پلی‌اورتان با مخلوطی از کربوکسی متیل سلولز و استایرن-ایزوپرن-استایرن با افزودن نانوذره‌های فیروئین ابریشم، یک ماده پوششی هیدروکلوئیدی تهیه کرد. برای بررسی اثرات هیدروکلوئید به‌دست-آمده بر بهبود زخم‌های سوختگی، سوختگی‌های عمیق درجه دو به ابعاد ۱ تا ۱/۵ سانتی‌متر در هشت موش صحرایی بالغ با گرمادهی در ناحیه بدن موش‌ها در دمای C° ۶۰ به مدت ۳۰ ثانیه ایجاد شد. حیوانات بسته به پوشش استفاده‌شده به سه گروه هیدروکلوئید، زخم‌پوش نئودرم تجاری و گاز (شاهد) تقسیم شدند. مشاهده حیوانات به مدت سه هفته پس از ایجاد سوختگی انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که مساحت سطح زخم باقی‌مانده در روزهای ۱۴ و ۲۱ در گروه با هیدروکلوئید در مقایسه با پوشش تجاری، نئودرم و شاهد به‌طور قابل توجهی کمتر بود [۵۵]. کاربرد محدود در هیدروکلوئیدها، از معایب استفاده از این نوع زخم‌پوش‌ها است. این زخم‌پوش‌ها برای زخم‌های نورو تروفیک و زخم‌هایی با اگزودای فراوان تجویز نمی‌شوند [۲۸]. افزون‌براین، گزارش شده است که برخی از پوشش‌های هیدروکلوئیدی به بستر زخم می‌چسبند و در نتیجه برداشتن آن‌ها دشوار است [۲۹]. مزیت آب‌ژل‌ها نسبت به



کاربرد فراوانی دارند، افزون‌براین، در آب‌ژل‌ها، ویژگی شارش‌شناسی و سینتیک تخریب به غلظت بستگی دارد. چگالی پیوندهای تشکیل‌دهنده در آب‌ژل‌ها، و ماهیت خود پیوندها، دو عامل تأثیرگذار بر ویژگی مکانیکی ضعیف آب‌ژل‌ها هستند [۴۰].

در جدول ۵، فهرستی از اصلی‌ترین برهم‌کنش‌های آب‌ژل‌ها، که به صورت فیزیکی از نوع غیرکووالانسی هستند، نشان داده شده است. از سوی دیگر، آب‌ژل‌هایی با سازوکار شیمیایی ژل‌شدن با ویژگی‌های گران‌روکشسانی مناسب و به‌عنوان مواد زیستی با افزایش مقاومت در برابر تخریب و به‌عنوان زخم‌پوش

جدول ۵ برهم‌کنش‌های فیزیکی آب‌ژل‌ها

مرجع	نمونه به کار برده شده	سازوکار	نوع برهم‌کنش
[۳۰]	سیکلودکسترین - آدامانتان	تعامل بین واحدهای دی‌گلوکز (سیکلودکسترین)، تشکیل یک حفره با یک مولکول مهمان. این برهم‌کنش شبه آب‌گریز است و به هندسه مولکول‌ها بستگی دارد.	برهم‌کنش تعاملی
[۴۰]	دامنه WW با پپتید غنی شده با پرولین	برهم‌کنش‌های پیچیده‌ای که ماهیت آن‌ها با میل ترکیبی پپتید به پروتئین، تعداد واحدهای تکرارشونده و غیره تعیین می‌شود.	برهم‌کنش پویای پروتئین-پروتئین
[۵۳]	کلاژن نوع زایاگلی ژلاتین برای بستر خارج سلولی	توالی‌هایی که بسیار تکرار می‌شوند و برهم‌کنش‌هایی همانند حالت مارپیچی را فراهم می‌کنند (به اصطلاح «خود گردایش»). خود گردایش برپایه افزایش آنتروپی شبکه در طول تجمع پسماندهای آب‌گریز به داخل و قرار گرفتن در برابر باقی‌مانده‌های آبدوست در محیط آبی	برهم‌کنش آب‌گریز

سینرژیک، تقسیم کرد، در حال حاضر، بیشتر پژوهش‌ها بر آب‌ژل‌های پادباکتری حاوی نانوذره‌های نقره، آب‌ژل‌های کیتوسان و آب‌ژل‌های حاوی پادزیست است [۳۵].

#### آب‌ژل‌های حاوی نانوذره‌های غیرآلی

به‌عنوان عوامل پادباکتری، نانوذره‌های معدنی به‌دلیل طیف وسیع فعالیت پادباکتری و مقاومت غیردارویی موردتوجه قرار گرفته‌اند. یون‌های فلزی در نانوذره‌های معدنی و نانوذره‌های فلزی، فعالیت کاتالستی بالایی را در پروتئون ارتو-پارا نشان می‌دهد. واکنش تبدیل به یون‌های فلزی مانند طلا، نقره و مس، توجه بیشتری را جلب کرده است. اکسیدهای فلزهای موجود در نانوذره‌های معدنی می‌توانند با سطح ماده برهم‌کنش داشته باشند. بنابراین، اکسیدهای فلزی به شکل نانوذره‌ها مانند تیتانیم دی‌اکسید ( $TiO_2$ )، روی اکسید ( $ZnO$ )، نیکل اکسید ( $NiO$ ) و غیره، به هدف پژوهشی پیشرو تبدیل شده‌اند [۵۲].

#### معرفی زخم‌پوش‌های تجاری

زخم‌پوش‌های زخم معمولی بر پایه آب‌ژل وجود دارد که می‌تواند به‌صورت فیلم یا ورق تولید شود. فیلم‌های زخم‌پوش آب‌ژل، را می‌توان از بسپارهای متقاطع طبیعی یا مصنوعی سنتز کرد. انواع متفاوتی از زخم‌پوش‌های آب‌ژل وجود دارد که برپایه ترکیب‌های مصنوعی پلی‌متاکریلات‌ها، پلی‌وینیل پیرولیدین، پلی‌وینیل الکل و پلی‌اورتان هستند و یا برپایه اجزای طبیعی است [۴۱]. در جدول ۶، زخم‌پوش‌های تجاری برپایه آب‌ژل با اجزای اصلی و کاربردهای آن جمع‌آوری شده است [۴۲].

#### گروه‌بندی سازوکارهای آب‌ژل‌های پادباکتری

بسته به حالت پاد باکتری، یک آب‌ژل پادباکتری را می‌توان به پنج گروه (۱) آب‌ژل پادباکتری حاوی نانوذره‌های معدنی، (۲) آب‌ژل پادباکتری حاوی پادزیست، (۳) آب‌ژل با فعالیت پادمیکروبی ذاتی، (۴) آب‌ژل پادباکتری حساس به نور و (۵) آب‌ژل با اثرات

جدول ۶ زخم‌پوش‌های تجاری برپایه آب‌ژل

نام تجاری	نام شرکت	اجزای اصلی زخم‌پوش	کاربرد	مرجع
آلجیسیست	اسمیت و برادرزاده	آلژینات	پارگی، ساییدگی، پارگی پوست و زخم‌های سوختگی جزئی	[۷]
مدی هانی	علوم درما	آلژینات	زخم‌ها و سوختگی‌های جزئی تا تمام ضخامت	[۱۲]
کالتوستات	کونواتک	آلژینات	زخم‌های با ترشح متوسط تا شدید، زخم‌های مزمن و حاد	[۲۵]
نوژل	سیستاژنیکس	آلژینات	مدیریت زخم‌های مزمن در تمام مراحل بهبود	[۳۶]
کاندرس	اسمیت و برادرزاده	کلاژن	زخم‌های مزمن و حاد	[۴۱]
هلیکس ۳- سی ام	مراقبت‌های بهداشتی امرکس	کلاژن	زخم‌های مزمن و حاد	[۴۲]
درما فیلم	درماریت	هیدرو کلونید	خراشیدگی، زخم‌های جراحی بسته، زخم‌های سطحی و پیوندهای پوستی	[۴۳]
کامفیل	کولو پلاست	هیدرو کلونید	برای مناطقی که لباس پوشیدن سخت است	[۲۹]
کواوند	کوالون	هیدرو کلونید	زخم‌های فشار، پا، سوختگی با ضخامت جزئی سطحی	[۳۳]
اینادین	سیناژنیکس	پلی اتیلن گلیکول	زخم‌های باز که ممکن است عفونی شوند	[۲۳]
سوفارژن	سوفار	سیلیکای کلونیدی	خراشیدگی، سوختگی و جراحات درجه یک و دو	[۱۷]
کوتمد	بی اس ان مدیکال	دی‌الکیل کارباموئیل کلرید	درمان بافت‌های نکروزه و لجن‌دار در زخم‌های مزمن	[۱۸]
کندال	کاردینال هلس	فرمول‌بندی گلیسرین	سوختگی‌های درجه یک و دو و زخم‌های جزئی و کامل	[۱۵]

#### آب‌ژل‌های حاوی نانوذره‌های نقره

مهار زنجیره تنفسی باکتری، القای سمیت ژنتیکی باکتری، القاء تخریب فتوکاتالیستی پروتئین باکتریایی و پارگی غشای سلولی و القای واکنش تنش اکسیداتیو باکتریایی برای تولید گونه‌های فعال اکسیژن [۲۳ تا ۲۷]. یون نقره می‌تواند تنفس باکتری‌ها را مختل کند و غشای سلولی باکتری‌ها را از بین برد. برای پیوند با DNA در غشای سلولی و جلوگیری از تکثیر اطلاعات ژنتیکی سلول‌ها می‌شود.

#### آب‌ژل‌های حاوی نانوذره‌های روی اکسید

نانوذره‌های روی اکسید می‌توانند ریزاندامگان‌ها را با سازوکارهای متفاوتی از بین ببرند. نانوذره‌های روی اکسید می‌توانند به‌طور محکم به غشای سلولی باکتری‌ها متصل شوند و لیپیدها و پروتئین‌های غشای سلولی را از بین ببرند. افزایش نفوذپذیری غشا موجب می‌شود محتوای سیتوپلاسمی از سلول خارج و منجر به مرگ سلولی شود. نانوذره‌های ZnO همچنین، می‌توانند موجب تشکیل  $Zn^{2+}$  و گونه‌های اکسیژن فعال

به خوبی شناخته شده است که نانوذره‌های نقره فعالیت باکتری‌کش قوی دارند. نانوذره‌های نقره با بیشتر درشت‌مولکول‌ها قدرت پیوند و میل ترکیبی بالایی دارند و تماس آن‌ها با غشاهای باکتری منجر به تجزیه و مرگ باکتری می‌شود. افزون بر این، اندازه ذره‌های نقره در مقیاس نانو موجب افزایش سطح ویژه آن‌ها و در نتیجه افزایش سطح تماس بین نانوذره‌های نقره و غشا باکتری می‌شود.

تاکنون فعالیت پادباکتری کارآمد نانوذره‌های نقره در بسیاری از مطالعه‌ها تایید شده است. نانوذره‌های نقره بسیاری از گونه‌های باکتری‌ها را از بین می‌برند. برای مثال، می‌توان به استافیلوکوکوس اورئوس، سودوموناس آئروژینوزا، اشریشیا کلی، باسیلوس سوبتلیس، ویبریو وبا، سالمونلا تیفوس، انتروکوکوس فکالیس، کلبسیلا، لیستریا اسپ، و آسینتوباکتر [۱۴ تا ۲۰] اشاره کرد. در حال حاضر، سازوکار پادباکتری نانوذره‌های نقره هنوز مورد بحث است. با این حال، سازوکار پادباکتری آن را می‌توان در شش نوع خلاصه کرد: تداخل با سنتز پروتئین باکتریایی و

تیتانیم اکسید می‌تواند اشیریشیا کلی، استافیلوکوکوس اورئوس، سودوموناس آئروژینوزا، انتروکوکوس فکالیس، کاندیدا آلبیکنس و سایر باکتری‌ها را از بین ببرد [۳۹] و نانوذره‌های تیتانیم اکسید نیز اثر مخرب ویژه‌ای بر ویروس‌ها دارند.  $TiO_2$  برای هماهنگی با یون‌های Ag برای تقویت ویژگی پادباکتری آن‌ها استفاده شد. قوش<sup>۳</sup> و همکارانش، سنتز نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید اصلاح‌شده با نقره با روش ژل آب‌سل سبز تهیه کردند. این فرآورده در دمای ۴۵۰ و ۶۰۰ °C تحت عملیات گرمایی قرار گرفت و اثر پادباکتری خوبی داشت. مقدار نقره افزوده‌شده و فرایند عملیات گرمایی تاثیر قابل توجهی بر ترکیب فاز، ریزساختار و ویژگی نانوذره‌های تیتانیم اکسید داشت. این ماده به دلیل ویژگی پاد میکروبی عالی برای کاربرد در مراقبت‌های بهداشتی مناسب است و به کاهش انتشار باکتری‌های گرم منفی مانند E. coli کمک می‌کند [۴۰ تا ۴۲].

#### آبژل‌های حاوی دیگر نانوذره‌ها

افزون بر نانوذره‌های متداول یادشده، چندین آبژل پادباکتری دیگر حاوی نانوذره‌هایی مانند نانوذره‌های مغناطیسی، نانوذره‌های مس و غیره وجود دارد که در این میان، نانوذره‌های مغناطیسی به‌طور گسترده‌ای در زیست پزشکی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی هسته‌ای و حفاظت از محیط زیست، به دلیل ویژگی فیزیکی و شیمیایی بی‌همتایشان، کاربرد دارند. سازوکار پادباکتری نانوذره‌های مغناطیسی به‌طور عمده تداخل با گروه سولفیدریل پروتئین‌های باکتری است که موجب آسیب به باکتری می‌شود. ژیانگ<sup>۴</sup> و همکارانش، دریافتند که ذره‌های مغناطیسی اثر پادباکتری ویژه‌ای بر اشیریشیا کلی، استافیلوکوکوس اورئوس، سودوموناس آئروژینوزا، سالمونلا تیفی، پاستورلا مولتوسیدا و سایر باکتری‌های مقاوم به دارو نشان می‌دهند. در مقایسه با داروهای استاندارد، نانوذره‌های

(ROS<sup>۱</sup>) شوند که می‌توانند سلول‌های باکتریایی را از بین ببرند. [۳۵]. ذره‌های کوچک نانوذره‌های ZnO می‌توانند نفوذپذیری غشاء را افزایش داده و سپس وارد سیتوپلاسم سلول‌های باکتریایی شوند و تنش اکسایشی بر ایتوپلاسم اعمال و سمیت قابل توجهی برای سلول‌ها ایجاد کنند. تحت پرتو فرابنفش، رادیکال‌های آزاد زیادی بر سطح نانوذره‌های روی اکسید تولید می‌شوند. هنگامی که رادیکال‌های آزاد با ریزاندامگان‌ها تماس می‌گیرند، مواد آلی ریزاندامگان‌ها به کربن دی‌اکسید، تبدیل می‌شوند. نانوذره‌های روی اکسید می‌توانند ریزاندامگان‌ها را در مدت زمان کوتاهی از بین ببرند. آبژل‌های حاوی نانوذره‌های روی اکسید این قابلیت را دارند که بهبود سریع زخم را تسهیل کنند [۵۳]. ماجومدر<sup>۲</sup> و همکارانش، آبژل زخم‌پوشی را با الیاف ابریشم و نانوذره‌های روی اکسید طراحی کردند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که این آبژل، ویژگی‌های پادباکتری خوبی دارد. بقایی و همکارانش، با موفقیت یک آبژل جدید تهیه کردند. آبژل به صورت فیلم حاوی نانوذره‌های روی اکسید، پلی‌وینیل الکل نشاسته و کیتوسان بود. نتیجه‌ها نشان داد که افزودن نانوذره‌های روی اکسید می‌تواند استحکام کششی آبژل را بهبود بخشد و تخلخل غشاء آبژل را کاهش دهد. زنده ماندن سلول بیش از ۸۷٪ بود. میزان بهبود زخم در آبژل حاوی نانوذره‌های روی اکسید ۹۶٪ بود [۱۴ تا ۱۹].

#### آبژل‌های حاوی نانوذره‌های تیتانیم اکسید

سازوکار پادباکتری نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید بدین صورت است که  $TiO_2$  پس از قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش، گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) مانند هیدروژن پراکسید ( $H_2O_2$ ) و رادیکال هیدروکسیل (OH) تولید می‌کند. وقتی نانوذره‌های تیتانیم اکسید تابش شده با پرتو فرابنفش نزدیک به باکتری باشد، گونه اکسیژن فعال، به غشای سلول باکتری و به نیم‌نفوذپذیری غشاء آسیب می‌رساند. نانوذره‌های

1. Reactive Oxygen Species (ROS)

2. Majumder

3. Ghosh

4. Xiong

کرد، این است که نانوذره‌های منیزیم اکسید، همچنان می‌توانند فعالیت پادباکتری علیه اشتریشیا کلی ایجاد کنند، حتی اگر نانوذره‌های منیزیم اکسید گونه‌های اکسیژن فعال تولید نکنند. پس از انجام آزمون‌های مشخصه‌یابی، لئونگ و همکاران. پیشنهاد کرد که اثر پاد باکتریایی با جذب گروه‌های فسفات از سطح سلول در سطح منیزیم اکسید به دست می‌آید.



شکل ۳ طرحواره فعالیت پادباکتری نانوذره‌های مس

### نتیجه‌گیری

استفاده از نانوذره‌ها در بهبود زخم‌ها، به صورت ترکیب تکی یا هیبریدی نانوذره‌ها بررسی شد. استفاده از نانوذره‌های آلی و معدنی در این مواد موجب بهبود زخم و طراحی جدید در زخم‌پوش‌های تجاری شده است. ترکیب نانومواد با آب‌ژل‌ها می‌تواند چسبندگی آب‌ژل‌ها و کارایی دارورسانی را با جفت‌کننده کووالانسی و کمپلکس‌های غیر کووالانسی بهبود بخشد. افزون‌براین، آب‌ژل‌ها را می‌توان به‌طور مستقیم در محل زخم استفاده کرد. این مواد می‌توانند ناحیه زخم را برای رشد فولیکول‌های مو و مویرگ‌ها بهبود بخشد. افزون‌براین، آب‌ژل‌های هوشمند برای طراحی زخم‌پوش‌های مدرن، سازوکار

مغناطیسی اثر پادباکتری قابل توجه‌تری بر همه باکتری‌ها نشان دادند [۱۹]. داس<sup>۱</sup> و همکارانش، از راه روش نفوذ کربی-بائر<sup>۲</sup>، دریافتند که نانوذره‌های مس می‌توانند به‌طور موثری از رشد استافیلوکوکوس اورئوس، باسیلوس سوبتیلیس و اشتریشیا جلوگیری کنند. گوپالاکریشنان<sup>۳</sup> و همکارانش، سازوکار احتمالی برای چگونگی عملکرد نانوذره‌های مس اکسید در برابر اشتریشیاکلی پیشنهاد شده است. نانوذره‌های مس اکسید جذب‌شده بر سطح سلول با دیواره سلولی تعامل دارد و در پی آن موجب آسیب به غشای سلولی، افزایش نفوذپذیری آن و کاهش زنده ماندن باکتری در محلول مس اکسید می‌شود. [۲۲ و ۲۳]. چانگ<sup>۴</sup> و همکارانش، اثرات سمی نانوذره‌های اکسید مس و روی بر سلول‌های ایوکاریوتیک<sup>۵</sup> را بررسی کردند. نانوذره‌ها به دلیل اندازه کوچکشان، می‌توانند به‌طور مستقیم از راه منافذ به داخل سلول‌ها پخش شوند. نانوذره‌هایی که وارد سلول‌ها می‌شوند می‌توانند به‌طور مستقیم با اندامک‌های اکسیدکننده مانند میتوکندری تعامل داشته باشند. در پی آن، پروتئین‌های فعال اکسایش-کاهش، سلول‌ها را برای تولید تحریک می‌کنند. گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) که با یون‌های  $Cu^{2+}$  تولید شده‌اند، با نانوذره‌ها از راه واکنش‌های شیمیایی متفاوت القا می‌شوند که می‌توانند موجب شکستن رشته DNA شوند و بر ژن تأثیر بگذارند. افزون‌براین، یون‌های  $Cu^{2+}$  می‌توانند با مولکول‌های زیستی یا یون‌های فلزی آزاد، از متالوپروتئین‌های ویژه، منجر به سمیت سلولی شود [۲۴]. طرحواره فعالیت پادمیکروبی نانوذره‌های مس در برابر باکتری‌ها، قارچ‌ها و ویروس‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. یکی از سازوکارهای پادباکتری این است که نانوذره‌های منیزیم اکسید تنش اکسایشی را در سلول‌های باکتری القا می‌کنند و به یکپارچگی غشاء آسیب می‌رسانند [۴۹]. سازوکار پادباکتری دیگری که لئونگ از راه سه آزمایش واپایش پیدا

1. Das

2. Kirby-Bauer

3. Gopalakrishnan

4. Chang

5. Eukaryotic



آب‌ژل‌ها چیره شد و طراحی زخم‌پوش‌های هوشمند را بهینه‌سازی کرد. زخم‌پوش‌های نانواب‌ژلی با ایجاد محیط ترمیم مرطوب، موجب سرعت‌بخشیدن به بهبود زخم می‌شوند.

تشکیل بافت ریزدانه را تسریع و مهاجرت سلول‌های اپیتلیال را از لبه‌های زخم به مرکز آن تسهیل می‌کنند. با در نظر گرفتن دو عامل تاثیرگذار چگالی و ماهیت پیوندها در طراحی زخم‌پوش‌های نانواب‌ژلی، می‌توان بر ویژگی مکانیکی ضعیف

## مراجع

- [1] Norouzi Z, Abdouss M. Electrospun nanofibers using  $\beta$ -cyclodextrin grafted chitosan macromolecules loaded with indomethacin as an innovative drug delivery system. *Int J Biol Macromol.* 2023;233:123518. doi: **10.1016/j.ijbiomac.2023.123518**
- [2] Shahriari MH, Hadjizadeh A, Abdouss M. Advances in self-healing hydrogels to repair tissue defects. *Polym Bull.* 2023;80:1155-1177. doi: **10.1007/s00289-022-04133-1**
- [3] Mohaghehpour E, Farzin L, Ghoorchian A, Sadjadi S, Abdouss M. Selective detection of manganese (II) ions based on the fluorescence turn-on response via histidine functionalized carbon quantum dots. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2022;279:121409. doi: **10.1016/j.saa.2022.121409**
- [4] Shahriari MH, Hadjizadeh A, Abdouss M. Advances in self-healing hydrogels to repair tissue defects. *Polym Bull.* 2023;80:1155-1177. doi: **10.1007/s00289-022-04133-1**
- [5] Karami MH, Abdouss M, Kalae MR, Moradi O, Application of hydrogel nanocomposites in biotechnology: A review study. *Iran polymer technology, research and development.* 2023; In Press. doi: **20.1001.1.25383345.1402.8.1.3.5**
- [6] Karami M, Abdouss M, Kalae M, Moradi O. Investigating the antibacterial properties of chitosan Nanocomposites containing metal nanoparticles for using in wound healings: A review study. *Basparesh,* 2023; InPress. doi: **10.22063/basparesh.2023.3285.1648**
- [7] Karami MH, Abdouss M, Kalae M, Moradi O. The application of chitosan-based nanocarriers in improving the release of the anticancer drug quercetin: a review study. *Nano World.* 2023;19(70):21-11. doi: **20.1001.1.24765945.1402.19.70.2.5**
- [6] Lu B, Huang Y, Chen Z, Ye J, Xu H, Chen W, Long X. Niosomal nanocarriers for enhanced skin delivery of quercetin with functions of anti-tyrosinase and antioxidant. *Molecules.* 2019;24(12):2322. doi: **10.3390/molecules24122322**
- [7] Hatahet T, Morille M, Hommoss A, Devoisselle JM, Müller RH, Bégu S. Liposomes, lipid nanocapsules and smartCrystals®: A comparative study for an effective quercetin delivery to the skin. *Int. J. Pharm.* 2018;542:176-185. doi: **10.1016/j.ijpharm.2018.03.019**
- [8] García-Mediavilla V, Crespo I, Collado PS, Esteller A, Sánchez-Campos S, Tuñón MJ, González-Gallego J. The anti-inflammatory flavones quercetin and kaempferol cause inhibition of inducible nitric oxide synthase, cyclooxygenase-2 and reactive C-protein, and down-regulation of the nuclear factor kappaB pathway in Chang Liver cells. *Eur. J. Pharmacol.* 2007;557:221-229. doi: **10.1016/j.ejphar.2006.11.014**
- [9] Jia L, Huang S, Yin X, Zan Y, Guo Y, Han L. Quercetin suppresses the mobility of breast cancer by suppressing glycolysis through Akt-mTOR pathway mediated autophagy induction. *Life Sci.* 2018;208:123-130. doi: **10.1016/j.lfs.2018.07.027**
- [10] Scambia G, Ranelletti FO, Panici PB, De Vincenzo R, Bonanno G, Ferrandina G, Piantelli M, Bussa S, Rumi C, Cianfriglia M, Mancuso S. Quercetin potentiates the effect of adriamycin in a multidrug-resistant MCF-7 human breast-cancer cell line: P-glycoprotein as a possible target.

- Cancer Chemother. Pharmacol. 1994;34:459-464. doi: **10.1007/BF00685655**
- [11] Hemati M, Haghirsadat F, Yazdian F, Jafari F, Moradi A, Malekpour-Dehkordi Z. Development and characterization of a novel cationic PEGylated niosome-encapsulated forms of doxorubicin, quercetin and siRNA for the treatment of cancer by using combination therapy. *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.* 2019;47:1295-1311. doi: **10.1080/21691401.2018.1489271**
- [12] Sarkar A, Ghosh S, Chowdhury S, Pandey B, Sil PC. Targeted delivery of quercetin loaded mesoporous silica nanoparticles to the breast cancer cells. *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.* 2016;1860:2065-2075. doi: **10.1016/j.bbagen.2016.07.001**
- [13] Maghsoudi A, Yazdian F, Shahmoradi S, Ghaderi L, Hemati M, Amoabediny G. Curcumin-loaded polysaccharide nanoparticles: Optimization and anticariogenic activity against streptococcus mutans. *Mater. Sci. Eng. C.* 2017;75:1259-1267. doi: **10.1016/j.msec.2017.03.032**
- [14] Awasthi R, Manchanda S, Das P, Velu V, Malipeddi H, Pabreja K, Pinto T, Gupta G, Dua K. Poly(vinylpyrrolidone)- Chapter 9, in: *Eng. Biomater. Drug Deliv. Syst. Beyond Polyethyl. Glycol.* Elsevier Ltd. 2018;255-272. doi: **10.1016/B978-0-08-101750-0.00009-x**
- [15] Priya P, Raja A, Raj V. Interpenetrating polymeric networks of chitosan and egg white with dual crosslinking agents polyethylene glycol/polyvinylpyrrolidone as a novel drug carrier. *Cellulose.* 2016;23:699-712. doi: **10.1007/s10570-015-0821-x**
- [16] Cao L, Wu X, Wang Q, Wang J. Biocompatible nanocomposite of TiO<sub>2</sub> incorporated bi-polymer for articular cartilage tissue regeneration: A facile material. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2018;178:440-446. doi: **10.1016/j.jphotobiol.2017.10.026**
- [17] Deshmukh K, Ahamed MB, Deshmukh RR, Khadheer Pasha SK, Sadasivuni KK, Polu AR, Ponnamma D, Al-Ali AlMaadeed M, Chidambaram K. Newly developed biodegradable polymer nanocomposites of cellulose acetate and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with enhanced dielectric performance for embedded passive applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017; 28(1):973-986. doi: **10.1007/s10854-016-5616-9**
- [18] Ninan N, Forget A, Shastri VP, Voelcker NH, Blencowe A. Antibacterial and Anti-Inflammatory pH-Responsive Tannic Acid-Carboxylated Agarose Composite Hydrogels for Wound Healing. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2016;8:28511-28521. doi: **10.1021/acsami.6b10491**
- [19] van Elk M, Murphy BP, Eufrásio-da-Silva T, O'Reilly DP, Vermonden T, Hennink PWE, Duffy GP, Ruiz-Hernández E. Nanomedicines for advanced cancer treatments: Transitioning towards responsive systems. *Int J Pharm.* 2016;515:132-164. doi: **10.1016/j.ijpharm.2016.10.013**
- [20] Malekimusavi N, Ghaemi A, Masoudi G, Chogan F, Rashedi H, Yazdian F, Omid M, Javadi S, Haghirsadat BF, Teimouri M, Faal Hamedani N. Graphene oxide-l-arginine nanogel A pH-sensitive fluorouracil nanocarrier. *Biotechnol Appl Biochem.* 2019;66:772-780. doi: **10.1002/bab.1768**
- [21] Date P, Tanwar A, Ladage P, Kodam KM, Ottoor D. Carbon dots-incorporated pH-responsive agarose-PVA hydrogel nanocomposites for the controlled release of norfloxacin drug. *Polym Bull.* 2020;77:5323-5344. doi: **10.1007/s00289-019-03015-3**
- [22] Wang K, Wen HF, Yu DG, Yang Y, Zhang DF. Electrosprayed hydrophilic nanocomposites coated with shellac for colon-specific delayed drug delivery. *Mater Des.* 2018;143:248-255. doi: **10.1016/j.matdes.2018.02.016**
- [23] Ding Y, Dou C, Chang S, Xie Z, Yu DG, Liu Y, Shao J. Core-shell eudragit S100 nanofibers prepared via triaxial electrospinning to provide a colon-targeted extended drug release. *Polymers (Basel).* 2020;12(9):2034. doi: **10.3390/POLYM12092034**
- [24] Larrañeta E, Stewart S, Ervine M, Al-Kasasbeh R, Donnelly RF. Hydrogels for

- hydrophobic drug delivery. Classification, synthesis and applications. *J Funct Biomater*. 2018;9(1):13. doi: **10.3390/jfb9010013**
- [25] Argenta DF, dos Santos TC, Campos AM, Caon T. Hydrogel Nanocomposite Systems-Chapter 3. In: *Nanocarriers Drug Deliv Nanosci Nanotechnol Drug Deliv*. London: SciencDirect: Netherlands; 2019. doi: **10.1016/b978-0-12-814033-8.00003-5**
- [26] Kong L, Mu Z, Yu Y, Zhang L, Hu J. Polyethyleneimine-stabilized hydroxyapatite nanoparticles modified with hyaluronic acid for targeted drug delivery. *RSC Adv*. 2016;6:101790-101799. doi: **10.1039/c6ra19351j**
- [27] Fan L, Zhang J, Wang A. In situ generation of sodium alginate/hydroxyapatite/halloysite nanotubes nanocomposite hydrogel beads as drug-controlled release matrices. *J Mater Chem B*. 2013;1:6261-6270. doi: **10.1039/c3tb20971g**
- [28] Zhao H, Wu C, Gao D, Chen S, Zhu Y, Sun J, Luo H, Yu K, Fan H, Zhang X. Antitumor effect by hydroxyapatite nanospheres: Activation of mitochondria-dependent apoptosis and negative regulation of phosphatidylinositol-3-kinase/protein kinase B pathway. *ACS Nano*. 2018;12:7838-7854. doi:**10.1021/acsnano.8b01996**
- [29] Rawat AT, Mahavar HK. Study of electrical properties of polyvinylpyrrolidone/polyacrylamide blend thin films. *Bull Mater Sci*. 2014;37:273-279. doi: **10.1007/s12034-014-0639-4**
- [30] Zucca P, Fernandez-Lafuente R, Sanjust E. Agarose and its derivatives as supports for enzyme immobilization. *Molecules*. 2016;21:1-25. doi: **10.3390/molecules21111577**
- [31] Vasile C, Pamfil D, Stoleru E, Baican M. New Developments in Medical Applications of Hybrid Hydrogels Containing Natural Polymers. *Molecules*. 2020;25:1539. doi:**10.3390/molecules25071539**
- [32] Gun'ko VM, Savina IN, Mikhalovsky SV. Properties of Water Bound in Hydrogels. *Gels*. 2017;3:1-30. doi: **10.3390/gels3030037**
- [33] Wang H, Heilshorn SC. Adaptable hydrogel networks with reversible linkages for tissue engineering. *Adv Mater*. 2015;27:3717-3736. doi: **10.1002/adma.201501051**
- [34] Dabiri G, Damstetter E, Phillips T. Choosing a Wound Dressing Based on Common Wound Characteristics. *Adv Wound Care*. 2016;5:32-41. doi: **10.1089/wound.2014.0603**
- [35] Du X, Zhou J, Shi J, Xu B. Supramolecular Hydrogelators and Hydrogels: From Soft Matter to Molecular Biomaterials. *Chem Rev*. 2015;115:13165-13307. doi: **10.1021/acs.chemre.v.5b00112**
- [36] Bashir S, Hina M, Iqbal J, Rajpar AH, Mujtaba MA, Alghamdi NA, Wageh S, Ramesh K, Ramesh S. *Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, Properties, and Their Applications*. *Polymers*. 2020;12:2702. doi: **10.3390/polym12112702**
- [37] Rebers L, Reichsöllner R, Regett S, Tovar G, Borchers K, Baudis S, Southan A. Differentiation of physical and chemical cross-linking in gelatin methacryloyl hydrogels. *Sci Rep*. 2021;11:3256. doi: **10.1038/s41598-021-82614-2**
- [38] Morello G, Polini A, Scalera F, Rizzo R, Gigli G, Gervaso F. Preparation and characterization of salt-mediated injectable thermosensitive chitosan/pectin hydrogels for cell embedding and culturing. *Polymers*. 2021;13:2674. doi: **10.3390/polym13162674**
- [39] Unger F, Wittmar M, Morell F, Kissel T. Branched polyesters based on poly [vinyl-3-(dialkylamino)alkylcarbamate-co-vinyl acetate-co-vinyl alcohol]-graft-poly (d,l-lactide-co-glycolide): effects of polymer structure on in vitro degradation behaviour. *Biomaterials*. 2008;29(13):2007-2014. doi: **10.1016/j.biomaterials.2007.12.027**
- [40] Echaliier C, Laurine V, Martinez J, Mehdi A, Gilles S. Chemical cross-linking methods for cell encapsulation in hydrogels. *Materials Today Communications*. 2019;20:100536. doi: **10.1016/j.mtcomm.2019.100536**
- [41] Chang NS, Lin R, Sze CI, Aqeilan RI. Editorial: WW Domain proteins in signaling,

- cancer growth, neural diseases, and metabolic disorders. *Front Oncol.* 2019;9:719. doi: **10.3389/fonc.2019.00719**
- [42] Brown BN, Badyak SF. Extracellular matrix as an inductive scaffold for functional tissue reconstruction. *Transl Res.* 2014;163(4):268-285. doi: **10.1016/j.trsl.2013.11.010**
- [43] Xin H, Biswas N, Li P, Zhong C, Chan TC, Nudleman E, Ferrara N. Heparin-binding VEGFR1 variants as long-acting VEGF inhibitors for treatment of intraocular neovascular disorders. *Proc Natl Acad Sci USA.* 2021;118(5):e1921252118. doi: **10.1073/pnas.1921252118**
- [44] Zhang X, Tan B, Wu Y, Zhang M, Liao J. A Review on hydrogels with photothermal effect in wound healing and bone tissue engineering. *Polymers.* 2021;13(12):2100. doi: **10.3390/polym13122100**
- [45] Verhelst S, Bongers KM, Willems LI. Bioorthogonal reactions in activity-based protein profiling. *Molecules.* 2020;25(26):5994. doi: **10.3390/molecules25265994**
- [46] Gupta A, Briffa SM, Swingle S, Gibson H, Kannappan V, Adamus G, Kowalczyk M, Martin C, Radecka I. Synthesis of silver nanoparticles using curcumin-cyclodextrins loaded into bacterial cellulose-based hydrogels for wound dressing applications. *Biomacromolecules.* 2020;21(5):1802-1811. doi: **10.1021/acs.biomac.0c00113**
- [47] Nešović K, Janković A, Kojić V, Vukašinović-Sekulić M, Perić-Grujić A, Rhee KY, Mišković-Stanković V. Silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels—Synthesis, biological and physicochemical properties and silver release kinetics. *Compos Part B Eng.* 2018;154:175-185. doi: **10.1016/j.compositesb.2018.08.014**
- [48] Sun A, He X, Li L, Li T, Liu Q, Zhou X, Ji X, Li W, Qian Z. An injectable photopolymerized hydrogel with antimicrobial and biocompatible properties for infected skin regeneration. *NPG Asia Mater.* 2020;12:25. doi: **10.1038/s41427-020-0215-8**
- [49] Abdollahi Z, Zare EN, Salimi F, Goudarzi I, Tay FR, Makvandi P. Bioactive carboxymethyl starch-based hydrogels decorated with CuO nanoparticles: Antioxidant and antimicrobial properties and accelerated wound healing in vivo. *Int J Mol Sci.* 2021;22(5):2531. doi: **10.3390/ijms22052531**
- [50] Kong L, Wu Z, Zhao H, Cui H, Shen J, Chang J, Li H, He Y. Bioactive injectable hydrogels containing desferrioxamine and bioglass for diabetic wound healing. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018;10(35):30103-30114. doi: **10.1021/acsami.8b10859**
- [51] Dong Y, Cui M, Qu J, Wang X, Kwon SH, Barrera J, Elvassore N, Gurtner GC. Conformable hyaluronic acid hydrogel delivers adipose-derived stem cells and promotes regeneration of burn injury. *Acta Biomater.* 2020;108:56-66. doi: **10.1016/j.actbio.2020.03.013**
- [52] Miller KJ, Brown DA, Ibrahim MM, Ramchal TD, Levinson H. MicroRNAs in skin tissue engineering. *Adv Drug Deliv Rev.* 2015;88:16-36. doi: **10.1016/j.addr.2015.05.010**
- [53] Oryan A, Jalili M, Kamali A, Nikahval B. The concurrent use of probiotic microorganism and collagen hydrogel/scaffold enhances burn wound healing: An in vivo evaluation. *Burns.* 2018;44(7):1775-1786. doi: **10.1016/j.burns.2018.06.016**



## تولید دیزل زیستی از روغن کرچک در حضور زیست کاتالیست لیپاز/کلسیم آلزینات: بهینه‌سازی و بررسی اثر دما، مقدار کاتالیست و نسبت متانول به روغن

آرش داودی<sup>۱</sup> مهر<sup>۱</sup>، علیرضا شاکری<sup>۲</sup> و محمد براتی<sup>۳،۴\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشکده‌گان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲. استاد گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشکده‌گان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۳. استادیار گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

۴. پژوهشکده نانوفناوری، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۱ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۲ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1978271.2089



20.1001.1.27835324.1402.17.2.2.8

### چکیده

در این مطالعه دیزل زیستی در حضور زیست کاتالیست لیپاز/کلسیم آلزینات از روغن کرچک تهیه شد. آنزیم لیپاز پانکراس بر پایه کلسیم آلزیناتی تثبیت و در واکنش استری شدن روغن کرچک به متیل استرهای اسید چرب (FAMES) استفاده شد. پایه کلسیم آلزینات سنتز شده با طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و روش BET شناسایی شد. همچنین، پس از نشان دادن لیپاز بر آن، محتوای پروتئینی زیست کاتالیست سنتز شده، همچنین، فعالیت آب‌کافتی و زیست کاتالیستی آن در واکنش استری شدن ارزیابی شد. برای بهینه‌سازی واکنش تولید دیزل زیستی، طراحی آزمایش با به کارگیری نرم افزار SAS JMP Pro انجام شد. برای این کار سه عامل دمای واکنش، مقدار کاتالیست و نسبت متانول به روغن در نظر گرفته شد و تحلیل داده‌ها با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) انجام گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که بیشترین مقدار دیزل زیستی (۸۶/۹۶٪) در دمای ۴۸/۲ °C با ۰/۳۲ گرم کاتالیست و نسبت متانول به روغن ۰/۵۰ به دست می‌آید. همچنین، مشخص شد که مقادیر بالای هر کدام از این عامل‌ها تاثیر منفی بر بازده تولید دیزل زیستی دارند که دلیل آن به ویژگی‌های ذاتی آنزیم، مانند غیرفعال شدن در دماها و مقادیر متانول بالاتر، همچنین، کلوخگی و تغییر صورت‌بندی در غلظت‌های بالا نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی: دیزل زیستی، زیست کاتالیست، لیپاز، بهینه‌سازی فرایند، روغن کرچک.

زیستی تولیدشده با لیپاز تثبیت شده در مقایسه با لیپاز آزاد نقطه ریزش، نقطه ابری و گرانروی مشابهی داشت و از نظر چگالی در دمای °C ۱۵ و نقطه اشتعال، ویژگی‌های مناسب‌تری را نشان داد [۱۰]. در مطالعه دیگری، لیپاز استخراج شده از قارچ *Lasiodiplodia theobromae* VBE1 بر گرانول‌های کلسیم آلزینات تثبیت و برای تولید دیزل زیستی از روغن نارگیل استفاده شده است. دیزل زیستی در این فرایند بیشتر از نوع متیل استرهای اسید چرب لورات ۴۶/۱٪، میریستات ۲۲/۳٪، پالمیتات ۹/۹٪ و اولئات ۷/۲٪ گزارش شدند [۱۱]. روغن آفتاب‌گردان خوراکی برای تولید دیزل زیستی در حضور لیپاز آزاد و قارچ مولد لیپاز رایزوپوس اوریزیایی<sup>۱</sup> که بر بستری از کلسیم آلزینات تثبیت شده‌اند، در مطالعه‌ای استفاده شده است. در این مطالعه چهار الکل متانول، اتانول، نرمال پروپانول و نرمال بوتانول به‌عنوان حلال و پذیرندهٔ آسیل برای تولید آلکیل استرهای اسید چرب استفاده شد. در میان پذیرنده‌های متفاوت آسیل، متانول بیشترین مقدار تبدیل تری‌گلیسرید به آلکیل استرهای اسید چرب (۹۴٪) را نشان داد. در مجموع، آنزیم آزاد نسبت به آنزیم تثبیت شده توانایی تبدیل کاتالیستی بهتری با همه گیرنده‌های آسیل نشان داد [۱۲]. در مطالعه دیگری تأثیر پایه‌های متفاوت برای تثبیت شیمیایی سلول‌های ریزجلبک کلرلا و لگاریس بر عامل‌های متفاوت استخراج روغن بررسی شده است. در این مطالعه ریزجلبک، کشت و برداشت و سپس بر پایه‌ای از کلسیم آلزینات، سدیم آلزینات و سدیم کربوکسی متیل سلولز تثبیت شد. برای فرایند استخراج روغن، هپتان به‌عنوان حلال در دماها و زمان‌های متفاوت استخراج استفاده شد. بالاترین مقدار استخراج روغن ۲۵/۱۱٪ در دمای ۳۴۸ کلوین بود. این نتیجه‌ها از این بابت اهمیت دارند که تولید دیزل زیستی را از روغن ریزجلبک که بر پایه‌ها تثبیت شده، امکان‌پذیر نشان داده است [۱۳]. در یک پژوهش مشابه، ریزجلبک کلرلا و لگاریس به‌عنوان یک زیست توده غنی از روغن بر شش پایه تثبیت و از روغن استخراجی آن برای تولید دیزل زیستی استفاده شده است. شش پایه مورد استفاده سدیم آلزینات، سدیم

ماده اولیه دیزل زیستی روغن‌های گیاهی، حیوانی، پسماندهای روغنی و روغن ریزجلبک‌ها است که غنی از اسیدهای چرب آزاد و تری‌گلیسریدها هستند. فرایند تبدیل روغن به دیزل زیستی بیشتر در حضور کاتالیست‌های ناهمگن شیمیایی (کاتالیست‌های اسیدی، بازی و اکسیدهای فلزی) و زیست‌کاتالیست‌ها انجام می‌شود [۱ تا ۳]. زئولیت‌ها از جمله پرکاربردترین کاتالیست‌های ناهمگن شیمیایی هستند که در فرایندهای تولید دیزل زیستی، هم به‌تنهایی به‌عنوان کاتالیست و هم به‌عنوان پایه برای تثبیت فلزها و اکسیدهای فلزی استفاده شده‌اند. از آنجایی که این ترکیب‌ها قابلیت بسزایی برای اصلاح دارند، در بیشتر موارد پیش از استفاده، به‌منظور اصلاحات سطحی و ایجاد گروه‌های عاملی تیمار می‌شوند [۴ و ۵]. ساختار اصلاح شده ZSM-22 پس از بارگذاری Fe، Zr و Sr به‌عنوان پایه کاتالیست تولید دیزل زیستی به‌کارگرفته شده است. بالاترین بهره تولید دیزل زیستی در حضور Zr-ZMS-22 به‌دست آمده است [۶]. در مطالعه دیگری ساختار اصلاح شده ZSM-8 به‌تنهایی به‌عنوان کاتالیست تولید دیزل زیستی استفاده و شرایط عملیاتی بهینه شده است. نتیجه‌ها نشان داد که بیشترین بهره تولید دیزل زیستی در حضور این کاتالیست ۵۷٪ بود [۷]. یک نوع دیگر کاتالیست در فرایند تولید دیزل زیستی، آنزیم لیپاز است. استفاده از آنزیم به دلیل سرعت بالای واکنش و گزینش‌پذیری بسیار بالا، همواره مورد توجه پژوهشگران حوزه دیزل زیستی بوده است. با این وجود اتلاف این ماده گران‌قیمت در هر بار واکنش یکی از مشکل‌های فرایندهای آنزیمی است. برای برطرف کردن این ایراد، آنزیم بر بسترهای قابل بازیابی تثبیت می‌شود. یکی از بسترهای تثبیت آنزیم در فرایندهای تولید دیزل زیستی گرانول‌های کلسیم آلزینات است [۸ و ۹]. در مطالعه‌ای ویژگی سوخت دیزل زیستی تولیدشده از روغن نخل با استفاده از لیپاز تثبیت شده بر کلسیم آلزینات بررسی شده است. نتیجه‌ها نشان داد که بهره دیزل زیستی تولید شده از لیپاز آزاد و تثبیت شده به ترتیب ۹۶/۹۰ و ۹۴/۴۲٪ بود. همچنین، در این مطالعه ویژگی‌های سوختی دیزل زیستی نیز مطالعه شده است. نتیجه‌ها نشان داد که دیزل

هیدروکلریک اسید (۳۶٪) از شرکت مرک خریداری شدند. حلال‌های مورد استفاده در این مطالعه از شرکت مرک و روغن کرچک از کارگاه پرس دانه‌های روغنی صنعتی امید خریداری شدند.

#### استخراج روغن

روغن کرچک در دو مرحله استخراج شد. در مرحله اول از پرس سرد تحت فشار بالا استفاده شد. در این مرحله، دما به دقت واپایش شد تا از افزایش ناگهانی دما جلوگیری شود. سپس عصاره به دست آمده برای جداسازی مواد جامد و روغن فیلتر شد. در مرحله دوم، همه باقی مانده جامد (کیک) مرحله اول از طریق استخراج با حلال در استخراج کننده سوکسله در حضور حلال نرمال هگزان در دمای °C ۷۰ به مدت ۵ ساعت تیمار شد. در نهایت حلال نرمال هگزان با دستگاه تبخیرکن چرخان جدا شد و روغن به دست آمده از این مرحله به روغن استخراج شده در مرحله اول افزوده شد.

#### تثبیت آنزیم بر کلسیم آلزینات

۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی سیر سدیم آلزینات حاوی ۰/۲ گرم لیپاز تهیه و قطره قطره به ۲۰۰ میلی لیتر محلول کلسیم کلرید (۲ مولار) در دمای °C ۴ افزوده و بی درنگ گرانول‌های کلسیم آلزینات تشکیل شد. سدیم آلزینات یک پلی ساکارید حاوی یون‌های سدیم است که وقتی در محلولی حاوی یون‌های کلسیم قرار می‌گیرد، تبادل یونی رخ داده و کلسیم به عنوان یک عامل پیوند عرضی<sup>۴</sup> عمل می‌کند و موجب تشکیل بسیار با وزن مولکولی بالاتر می‌شود. برای بهبود استحکام مکانیکی، گرانول‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای °C ۴ نگهداری شدند. سپس با صافش در خلأ از مخلوط جدا و چندین بار با آب یون زوده شسته شدند. پروتئین زیست کاتالیست با روش استاندارد برادفورد اندازه‌گیری و برپاه معادله ۱ محاسبه شد.

$$C_L \frac{C_0 V_0 - C_f V_f}{m_b} \quad (1)$$

آلزینات-کیتوزان، سدیم آلزینات-کاراگینان<sup>۱</sup>، سدیم آلزینات-ژلاتین، سدیم آلزینات-کلسیم آلزینات، و سدیم آلزینات-سدیم کربوکسی متیل سلولز بود. با پایه سدیم آلزینات-ژلاتین بالاترین بازده استخراج روغن، ۵۹/۱۴٪ و مقدار دیزل زیستی  $0.756 \text{ mg.g}^{-1}$  بود. همچنین، روغن استخراج شده از ریزجلبک کلرلا ولگاریس تجزیه و مشخص شد که حاوی پالمیتیک اسید (C16:0)، استئاریک اسید (C18:0)، اولئیک اسید (C18:1)، لینولئیک اسید (C18:2) و لینولنیک اسید (C18:3) است [۱۴]. کپسول (گرانول)‌هایی از کلسیم آلزینات برای قرار گرفتن کاتالیست‌های غیر آنزیمی به منظور تولید دیزل زیستی نیز استفاده شده‌اند. در یک پژوهش، کلسیم اکسید به عنوان کاتالیست تولید دیزل زیستی در گرانول‌های کلسیم آلزینات حبس و برای استری شدن روغن کلزا و تبدیل به متیل استرهای اسید چرب استفاده شد. برای این کار محیط واکنش تحت تابش پرتو نوری با توان ۳/۶ وات قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که مقدار تولید دیزل زیستی پس از یک ساعت تابش، ۶۰٪ و پس از ۶ ساعت تابش، ۹۰٪ بود [۱۵]. در این مطالعه آنزیم لیپاز پانکراس<sup>۲</sup> بر گرانول‌های کلسیم آلزینات، به منظور تولید دیزل زیستی تثبیت شد. بهینه‌سازی شرایط فرایند تولید متیل استرهای اسید چرب از روغن کرچک هدف اصلی این پژوهش بود. بدین منظور از نرم‌افزار SAS JMP Pro 16 برای طراحی آزمایش و با روش‌شناسی سطح پاسخ (RSM<sup>۳</sup>) برای تحلیل نتیجه‌ها استفاده شد. شرایط دمای واکنش، مقدار کاتالیست و نسبت متانول به روغن مطالعه شد و بهترین شرایط برای تولید دیزل زیستی به دست آمد.

#### بخش تجربی

مواد

آنزیم لیپاز پانکراس، سدیم آلزینات و آلبومین سرم گاوی (BSA) از شرکت سیگما-آلد ریچ خریداری شدند. کوماسی برلیانت بلو G-250، سدیم هیدروکسید (۹۹/۹٪) و

1. Carrageenan

2. Porcine pancreatic

3. Response surface methodology (RSM)

4. Cross-linking agent

برابر با ۶/۸ به فراورده افزوده شد. سپس، به مدت ۹۰ ثانیه با مخلوطکن گردابی<sup>۲</sup> به شدت مخلوط شد. پس از آن، مخلوطها به مدت ۲ ساعت رها شدند تا دو فاز بالا و پایین تشکیل شود. فازهای بالایی جمع‌آوری و اسید چرب باقی‌مانده آن‌ها با اندازه‌گیری جذب در طول موج ۷۱۵ نانومتر با طیف‌نورسنج UV-Vis محاسبه شد.

#### طراحی آزمایش برای تولید دیزل زیستی

طراحی آزمایش و مدل‌سازی داده‌ها با روش سطح پاسخ (RSM) و نرم‌افزار آماری SAS JMP Pro 14 انجام شد. مدل‌سازی واکنش برای یافتن شرایط بهینه تولید دیزل زیستی انجام شد. برای این منظور، ۳ متغیر دمای واکنش (از ۴۲ تا ۵۲ °C)، مقدار کاتالیست (از ۰/۱ تا ۰/۵ گرم) و نسبت متانول به روغن (از ۰/۱ تا ۱) در نظر گرفته شد. برای هر آزمایش ۲/۰ گرم روغن کرچک و ۵/۰ میلی‌لیتر نرمال هگزان در یک ویال شفاف ۴۰ میلی‌لیتری ریخته شد و واکنش مطابق جدول طراحی آزمایشی انجام شد. اسیدینگی فاز آبی محیط واکنش با استفاده از بافر فسفات خنثی شد. ویال‌ها در یک حمام روغن با دمای معین قرار داده شدند و محتویات ویال‌ها با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از پایان واکنش، کاتالیست و گلیسرول تولیدشده با یک گریزانه با دور ۳۵۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه به صورت فاز زیرین جدا شدند. فاز بالایی جمع‌آوری شد و آب یون‌زدوده به آن افزوده و در دمای ۵۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. مخلوط به مدت ۲ ساعت رها شد تا دو فاز بالا و پایین تشکیل شود. لایه بالایی جمع‌آوری و برای تجزیه به GC-MS فرستاده شد.

#### شناسایی زیست‌کاتالیست

میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (MIRA3)، TESCAN، جمهوری چک) برای مطالعه ریخت‌شناسی سطح زیست‌کاتالیست لیپاز تثبیت‌شده بر کلسیم آلزینات استفاده شد. برای مطالعه گروه‌های عاملی این کاتالیست از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (Bruker Tensor 27 IR, Germany)

که در آن مقدار لیپاز در هر گرم کلسیم آلزینات خشک،  $C_L$  غلظت وزنی اولیه لیپاز  $(mg \cdot mL^{-1})$ ،  $V_0$  حجم محلول اولیه کلسیم آلزینات (ml)،  $C_f$  غلظت وزنی لیپاز در محلول صاف‌شده پس از بارگذاری  $(mg \cdot mL^{-1})$ ،  $V_f$  حجم محلول صاف‌شده (ml) و  $m_b$  وزن گرانول‌های خشک کلسیم آلزینات (mg) است.

#### فعالیت آب‌کافتی آنزیم

واکنش آب‌کافت ۳،۲،۱-تری استوکسی‌پروپان (تری‌استین<sup>۱</sup>) برای تعیین فعالیت آنزیم آزاد تثبیت‌شده انجام شد. برای این کار محلول‌هایی با اسیدینگی خنثی ( $pH = 7.0$ ) از ۲/۰ گرم تری‌استین، ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر و بافر فسفات ۱/۰ مولار تهیه شد و تا زمانی که نامیزه تری‌استین تشکیل شود، هم زده شد. سپس مقادیر مشخصی از لیپاز آزاد و تثبیت‌شده برای انجام واکنش آب‌کافت به صورت جداگانه به این محلول‌ها افزوده شد. استیک اسید فراورده این واکنش است و pH محیط را کاهش می‌دهد. مخلوط به دست‌آمده به طور پیوسته با محلول NaOH ۰/۰۱ مولار تیترا شد. فعالیت زیست‌کاتالیست بر پایه این تعریف که یک واحد فعالیت لیپاز، مقدار آنزیم مورد نیاز برای آزادسازی ۱ میکرومول استون در دمای ۳۷ °C در هر دقیقه است، محاسبه شد.

#### فعالیت آنزیم در واکنش استری‌شدن

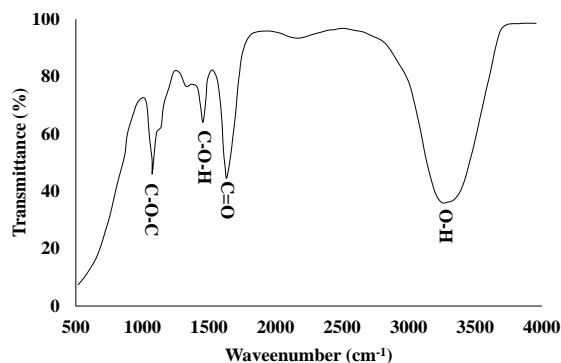
یک واکنش الکل‌زیمی برای ارزیابی فعالیت استری‌سازی زیست‌کاتالیست‌ها انجام شد. مقدار معینی از لیپاز آزاد (۰/۰۲۲۵ گرم) و مقدار معادل آن لیپاز تثبیت‌شده به یک محلول نرمال هگزان ۱۰ میلی‌لیتری حاوی ۰/۶۳۱ میلی‌لیتر اولئیک اسید افزوده شد. سپس نرمال بوتانول تا نسبت مولی الکل به اولئیک اسید ۱:۱ برسد، افزوده شد. زمان واکنش ۴ ساعت و دمای واکنش ۳۷ °C بود. عملکرد واکنش بر پایه مقدار اسیدهای چرب آزاد باقی‌مانده محاسبه شد. برای این منظور، پس از پایان واکنش، ۲ میلی‌لیتر معرف مس (II) پیریدین استات (محلول در آب) با غلظت ۵ درصد وزنی-حجمی و pH

1. Triacetin

2. Vortex mixer

تولید دیزل زیستی از روغن کرچک در حضور زیست کاتالیست ...

است و قله ظاهر شده در  $1074 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه اتری C-O-C موجود در ساختار آلزینات است [۱۶].



شکل ۲ طیف FTIR کلسیم آلزینات سنتز شده

ویژگی‌های بافتی کلسیم آلزینات با روش BET بررسی شد. نتیجه‌های این آزمون نشان داد که حجم کل حفره‌ها، مساحت سطح BET و میانگین قطر حفره‌ها برای کلسیم آلزینات سنتز شده به ترتیب برابر با  $0.239 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ،  $17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  و  $5.62$  بوده است. همچنین، بررسی محتوای پروتئینی برای ارزیابی مقدار بارگذاری آنزیم بر زیست کاتالیست تهیه شده (لیباز/کلسیم آلزینات) با روش بردفورد (Bradford's method) انجام گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که آنزیم به اندازه  $31.95$  درصد بر پایه کلسیم آلزینات نشسته است. مقدار فعالیت آب کافتی آنزیم و فعالیت آنزیم در واکنش استری شدن به ترتیب  $32.47$  و  $38.3 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$  بود.

#### تولید دیزل زیستی

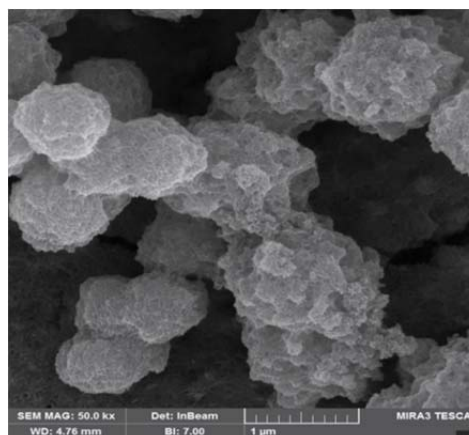
اثرات دمای واکنش، مقدار کاتالیست و نسبت متانول به روغن، همچنین برهم کنش‌های آن‌ها با روش RSM در نرم افزار SASJMP پیش‌بینی شد. برپایه جدول طراحی آزمایشی، ۱۶ آزمایش انجام شد و بازده تولید دیزل زیستی با محاسبه‌های مدل سازی گزارش شد. معادله ریاضی پیش‌بینی - شده برای تولید دیزل زیستی (FAMEs) به شرح زیر است:

استفاده شد. ویژگی بافتی کلسیم آلزینات سنتز شده (مساحت سطح، حجم حفره‌ها و اندازه حفره‌ها) با روش BET (BELSORP-mini، ژاپن) تعیین شد.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### شناسایی زیست کاتالیست

برای ریخت شناسی سطح گرانول‌های کلسیم آلزینات، یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی به کار گرفته شد. شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گرانول‌های بسیار کروی با قطرهای بین  $50$  نانومتر تا  $1$  میکرومتر را نشان می‌دهد. همچنین، تخلخل سطحی برای همه گرانول‌ها مشاهده می‌شود.



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی کلسیم آلزینات تهیه شده

شکل ۲ طیف FTIR مربوط به کلسیم آلزینات سنتز شده را نشان می‌دهد. در این شکل قله پهن  $3200$  تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H موجود در ساختار آلزینات است. قله تیز  $1632 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه ارتعاش کششی C=O در گروه عاملی کربوکسیلیک در آلزینات است. قله ظاهر شده در  $1454 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-O-H



$$\begin{aligned}
 \text{FAMES yiled (\%)} = & 86.65 + 1.716 \left( \frac{T - 47}{5} \right) + 0.538 \left( \frac{C - 0.3}{0.2} \right) - 1.269 \left( \frac{MO - 0.55}{0.45} \right) - 3.38 \left( \frac{T - 47}{5} \right)^2 \\
 & - 0.46 \left( \frac{T - 47}{5} \right) \left( \frac{C - 0.3}{0.2} \right) - 1.89 \left( \frac{C - 0.3}{0.2} \right)^2 + 0.019 \left( \frac{T - 47}{5} \right) \left( \frac{MO - 0.55}{0.45} \right) \\
 & - 0.27 \left( \frac{C - 0.3}{0.2} \right) \left( \frac{MO - 0.55}{0.45} \right) - 5.85 \left( \frac{M - 0.55}{0.45} \right)^2
 \end{aligned}$$

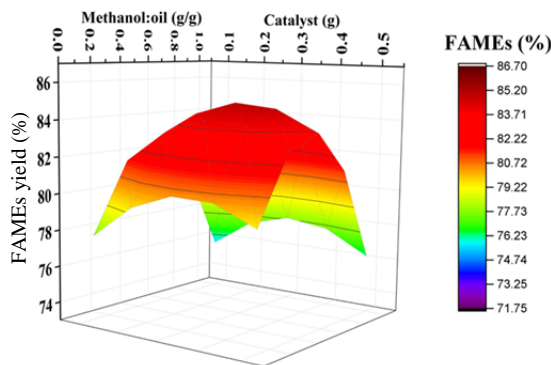
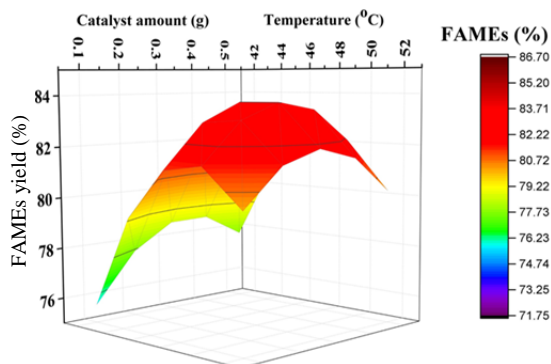
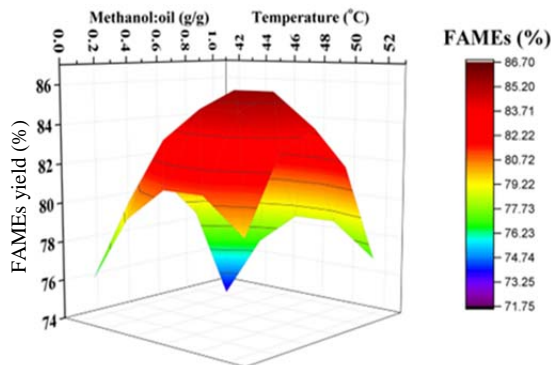
دارد. در حضور این نانوزیست کاتالیست، ۷۱/۱۹٪ دیزل زیستی در شرایط بهینه آزمایشی °C ۴۵ به مدت ۲۴ ساعت و نسبت حجمی روغن به متانول ۱ به ۳ در حضور ۸/۶ میلی گرم کاتالیست به دست آمد [۱۹]. از ساختار سه بعدی گرافن اکسید مغناطیسی نیز برای تثبیت آنزیم لیپاز برای تولید دیزل زیستی استفاده شده است. گزارش شده است که چنین ساختاری تأثیر بسزایی در بهبود ویژگی مقاومتی آنزیم در برابر گرما داشته و توانسته است تا °C ۱۰ ویژگی‌های پایداری گرمایی آنزیم را بهبود دهد. همچنین، مشخص شده است که فعالیت آنزیم در مخلوط واکنش پس از ۵ دوره بازایی تغییر چندانی نداشته است. شرایط بهینه برای تولید دیزل زیستی در حضور این نانوزیست کاتالیست، دمای °C ۴۵ و مدت زمان واکنش ۲۴ ساعت بود [۲۰].

مقایسه کارهای مشابه با پژوهش حاضر که در آن‌ها آنزیم لیپاز برای تولید دیزل زیستی استفاده شده است، نشان می‌دهد که شرایط بهینه دمایی برای زیست کاتالیست لیپاز/کلسیم آلزینات تا °C ۵/۸ نسبت به زیست کاتالیست‌های دیگر ارتقا یافته است. از آنجایی که آنزیم‌ها ماهیت پروتئینی دارند، در برابر دما بسیار حساس بوده و صورت‌بندی<sup>۱</sup> بیشتر آن‌ها در بازه دمایی ۴۰ تا ۵۰°C تغییر پیدا می‌کند. این موضوع موجب کاهش فعالیت آن‌ها می‌شود، در حالی که بیشتر واکنش‌های شیمیایی در دماهای بالاتر، بهتر انجام می‌شوند. بنابراین، چنانچه آنزیم به گونه‌ای اصلاح شود که بتواند در دماهای بالاتر (هرچند اندک) فعال بماند، تأثیر مثبت بیشتری بر تولید فراورده‌های مورد نظر خواهد داشت. بهتر بودن شرایط دمایی فعالیت آنزیم در حضور زیست کاتالیست لیپاز/کلسیم آلزینات

شرایط بهینه برای تولید بیشترین مقدار دیزل زیستی (۸۶/۹۶٪)، دمای °C ۴۸/۲، مقدار کاتالیست ۰/۳۲ گرم و نسبت متانول به روغن ۰/۵۰ بود. برپایه همین نتیجه‌ها نمودارهای دو بعدی و سه بعدی تغییرهای دیزل زیستی تولیدی با این سه عامل استخراج شد. شکل ۳ نمودار پیش‌بینی رفتار عامل‌های دما، مقدار کاتالیست و نسبت متانول و روغن را به صورت تک به تک در نمودارهای دو بعدی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است برای هر سه عامل منحنی‌ها دارای یک مقدار بیشینه هستند که بیانگر، بهترین مقدار عامل مربوط برای تولید بیشینه مقدار دیزل زیستی است. در روند تغییرهای فراورده با دما، پیش‌بینی شده است که ابتدا یک افزایش و سپس کاهش وجود خواهد داشت. افزایش مقدار فراورده با افزایش دما می‌تواند به دلیل بهبود سرعت واکنش در دماهای بالاتر باشد. کاهش مقدار آن با افزایش دما را می‌توان به غیر فعال شدن آنزیم در دماهای بالاتر نسبت داد.

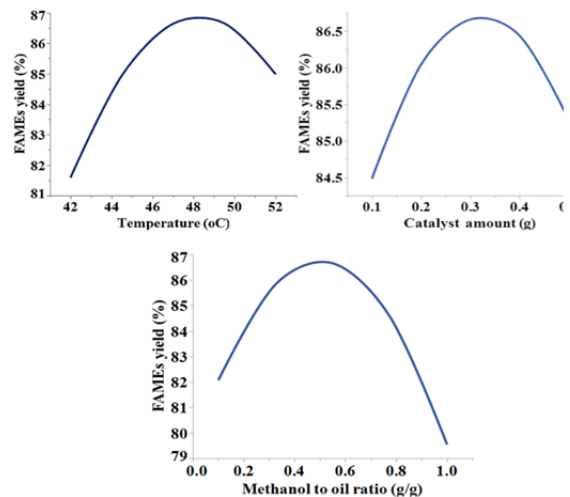
آنزیم لیپاز برای تبدیل انواع روغن‌ها به دیزل زیستی استفاده شده است. شرایط بهینه برای فعالیت آنزیم تثبیت شده بستگی به فعالیت آن در حالت آزاد، ویژگی‌های محتوای مخلوط واکنش (از نظر اسیدینگی، حضور گونه‌های مختل‌کننده فعالیت آنزیم و ...) و پایه‌ای که آنزیم بر روی آن نشانده شده است، دارد [۱۷]. در مطالعه‌ای به منظور تولید دیزل زیستی از روغن زیتون، لیپاز بر پایه‌ای از نانوذره‌های مغناطیسی سیلیکا نشانده شد. در چنین شرایطی ۸۴/۶٪ دیزل زیستی در شرایط دمای °C ۴۰، به مدت زمان ۱۲ ساعت و نسبت حجمی روغن به متانول ۳ به ۱ انجام گرفت [۱۸]. در مطالعه دیگری برای تولید دیزل زیستی از روغن ریزجلبک، لیپاز بر پایه‌ای از گرافن اکسید کم‌لایه ابرپارامغناطیس نشانده شد. نتیجه‌ها نشان داد که پایه تأثیر بسیار مهمی بر پایداری آنزیم در شرایط مخلوط واکنش

می‌تواند به دلیل ساختار بسیار کلسیم‌آلژینات باشد که به صورت زنجیره‌های درهم‌تنیده آنزیم لیپاز را در خود به‌سان یک عایق گرمایی حبس می‌کند. افزون‌بر آن، از آنجایی که این بسیار قابلیت جذب مایعات بالایی دارد، واکنشگرهای واکنش (تری‌گلیسریدها و اسیدهای چرب آزاد) به خوبی به آنزیم دسترسی پیدا می‌کنند و در نتیجه تبدیل آن‌ها به دیزل زیستی مختل نمی‌شود [۲۱].



شکل ۴ نمودارهای سه بعدی تغییرهای بازده واکنش با شرایط مورد مطالعه

شکل ۳ تغییرهای بازده دیزل زیستی نسبت به دما، مقدار کاتالیست و نسبت متانول به روغن



شکل ۳ تغییرهای بازده دیزل زیستی نسبت به دما، مقدار کاتالیست و نسبت متانول به روغن

مقدار کاتالیست نیز ابتدا یک روند افزایشی و سپس روند کاهشی به خود گرفته است. کاهش مقدار دیزل زیستی در مقادیر بالاتر کاتالیست می‌تواند به دلیل تجمع کلسیم آلژینات و در نتیجه درهم‌رفتن و کلوخگی آنزیم باشد. نسبت متانول به روغن نیز در مقادیر بالا موجب کاهش بازده واکنش شده است که دلیل آن غیرفعال شدن آنزیم در مقادیر متانول بالاست [۲۲].

شکل ۴ نمودارهای سه بعدی تغییرهای بازده واکنش با شرایط را نشان می‌دهد. در این نمودارها که مستخرج از مدل ارائه شده واکنش است، تاثیر هم‌زمان دما-نسبت متانول به روغن، دما-مقدار کاتالیست و مقدار کاتالیست-نسبت متانول به روغن بر روند تولید دیزل زیستی نشان داده شده است. در همه موارد روند تغییرها بیانگر وجود یک نقطه بهینه در بازدهای در نظر گرفته شده است. شرایط بهینه واکنش به صورت دمای

که برای هر سه مورد دما، مقدار کاتالیست و نسبت متانول به روغن، در مقادیر پایین افزایش و در مقادیر بالا کاهش بازده تولید دیزل زیستی اتفاق می‌افتد. دلیل این رفتار به حساسیت‌های ذاتی آنزیم، مانند غیرفعال شدن در دماها و مقادیر متانول بالاتر نسبت داده شد. شرایط بهینه برای تولید بیشترین مقدار دیزل زیستی (۸۶/۹۶٪)، دمای °C ۴۸٫۲، مقدار کاتالیست ۰/۳۲ گرم و نسبت متانول به روغن ۰/۵۰ بود.

## نتیجه‌گیری

زیست‌کاتالیست لیپاز/کلسیم آلزینات برای استفاده در فرایند تولید دیزل زیستی از روغن کرچک سنتز و مشخصه‌یابی شد. برای درک بهتر تاثیر شرایط دما، مقدار کاتالیست و نسبت متانول به روغن کرچک در بازده فراورده، طراحی آزمایش انجام شد، معادله ریاضی و نمودارهای پیش‌بینی تغییرهای بازده فراورده با عامل‌های موردنظر استخراج شد. نتیجه‌ها نشان داد

## مراجع

- [1] Maleki F, Torkaman R, Torab-Mostaedi M, Asadollahzadeh M. Optimization of grafted fibrous polymer preparation procedure as a new solid basic catalyst for biodiesel fuel production from palm oil. *Fuel*. 2022; 1;329:125015. doi: **10.1016/j.fuel.2022.125015**
- [2] Nayab R, Imran M, Ramzan M, Tariq M, Taj MB, Akhtar MN, Iqbal HM. Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials—A review. *Fuel*. 2022;328:125254. doi: **10.1016/j.fuel.2022.125254**
- [3] Arachchige US, Miyuranga KV, Thilakarathne D, Jayasinghe RA, Weerasekara NA. Biodiesel-alkaline transesterification process for methyl ester production. *Nature Environment and Pollution Technology*. 2021;20(5):1973-80. doi: **10.46488/NEPT.2021.v20i05.013**
- [4] Razuki A, Kaus NH, Sagadevann S, Salaeh S, Ibrahim ML, Abdullah MM. Revolutionizing biodiesel production: A breakthrough synthesis and characterization of bismuth ferrite nanocatalysts for transesterification of palm and waste cooking oil. *Fuel*. 2023;346:128413. doi: **10.1016/j.fuel.2023.128413**
- [5] Ramos JL, Valdivia M, García-Lorente F, Segura A. Benefits and perspectives on the use of biofuels. *Microbial Biotechnology*. 2016;9(4):436-40. doi: **10.1111/1751-7915.12356**
- [6] Haghighi M, Fereidooni M. Synthesis and modification of ZSM-22 zeolite surface by Fe, Zr and Sr metals and studying their catalytic properties in biodiesel production reaction. *Journal of Applied Research in Chemistry* [Persian]. 2022;15(4):133-48. doi: **10.30495/jarc.2022.689175**
- [7] Motamed Sabzevar A, Emamverdi S, Niknam Shahrak M, Ghahremaninezhad M. Investigation and optimization of biodiesel production in the presence of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nano-structure by response surface method. *Journal of Applied Research in Chemistry* [Persian]. 2020;13(4):85-99.
- [8] Abdulmalek SA, Yan Y. Recent developments of lipase immobilization technology and application of immobilized lipase mixtures for biodiesel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2022;16(4):1062-94. doi: **10.1002/bbb.2349**
- [9] Tan Z, Bilal M, Li X, Ju F, Teng Y, Iqbal HM. Nanomaterial-immobilized lipases for sustainable recovery of biodiesel—A review. *Fuel*. 2022;316:123429. doi: **10.1016/j.fuel.2022.123429**
- [10] Kareem SO, Falokun EI, Balogun SA, Akinloye OA, Omeike SO. Improved biodiesel from palm oil using lipase immobilized calcium alginate and *Irvingia gabonensis* matrices. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 2020;9:1-8. doi: **10.1186/s43088-020-00084-6**
- [11] Venkatesagowda B, Ponugupaty E, Barbosa-Dekker AM, Dekker RF. The purification and characterization of lipases from *Lasiodiplodia theobromae*, and their immobilization and use for biodiesel production from coconut oil. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2018;185:619-40. doi: **10.1007/s12010-017-2670-6**

- [12] Bharathiraja B, Jayamuthunagai J, Praveenkumar R, Jayakumar M, Palani S. The kinetics of interesterification on waste cooking oil (sunflower oil) for the production of fatty acid alkyl esters using a whole cell biocatalyst (*Rhizopus oryzae*) and pure lipase enzyme. *International Journal of Green Energy*. 2015;12(10):1012-7. doi: **10.1080/15435075.2014.882339**
- [13] Sepian NR, Yasin NH, Zainol N. The feasibility of immobilized *Chlorella vulgaris* cultivated in palm oil mill effluent for lipid and fatty acid methyl ester production. *Materials Today: Proceedings*. 2022;57:1071-7. doi: **10.1016/j.matpr.2021.09.373**
- [14] Rushan NH, Yasin NH, Said FM, Ramesh N. Immobilised *Chlorella vulgaris* as an alternative for the enhancement of microalgae oil and biodiesel production. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 2020;15(2):379-89. doi: **10.9767/bcrec.15.2.6905.379-389**
- [15] Furusawa T. Biodiesel fuel production using CaO-loaded alginate capsules. *Journal of the Japan Petroleum Institute*. 2017;60(4):170-85. doi: **10.1627/jpi.60.170**
- [16] Mirzaie Z, Reisi-Vanani A, Barati M. Polyvinyl alcohol-sodium alginate blend, composited with 3D-graphene oxide as a controlled release system for curcumin. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2019;50:380-7. doi: **10.1016/j.jddst.2019.02.005**
- [17] Sampaio CS, Angelotti JA, Fernandez-Lafuente R, Hirata DB. Lipase immobilization via cross-linked enzyme aggregates: Problems and prospects—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022;215:434-49. doi: **10.1016/j.ijbiomac.2022.06.139**
- [18] Esmi F, Nematian T, Salehi Z, Khodadadi AA, Dalai AK. Amine and aldehyde functionalized mesoporous silica on magnetic nanoparticles for enhanced lipase immobilization, biodiesel production, and facile separation. *Fuel*. 2021;291:120126. doi: **10.1016/j.fuel.2021.120126**
- [19] Nematian T, Shakeri A, Salehi Z, Saboury AA. Lipase immobilized on functionalized superparamagnetic few-layer graphene oxide as an efficient nanobiocatalyst for biodiesel production from *Chlorella vulgaris* bio-oil. *Biotechnology for Biofuels*. 2020;13:1-5. doi: **10.1186/s13068-020-01688-x**
- [20] Nematian T, Shakeri A, Salehi Z, Saboury AA, Dalai AK. The effect of 3D structure preparation method on lipase/3DMGO biocatalytic parameters and catalytic performance in transesterification of microalgae bio-oil. *Catalysis Today*. 2022;404:105-16. doi: **10.1016/j.cattod.2022.05.012**
- [21] Saei AA, Beusch CM, Sabatier P, Wells JA, Gharibi H, Meng Z, Chernobrovkin A, Rodin S, Näreoja K, Thorsell AG, Karlberg T. System-wide identification and prioritization of enzyme substrates by thermal analysis. *Nature Communications*. 2021;12(1):1296. doi: **10.1038/s41467-021-21540-6**
- [22] Najjar A, Hassan EA, Zaber mawi N, Saber SH, Bajrai LH, Almuhayawi MS, Abujamel TS, Almasaudi SB, Azhar LE, Moulay M, Harakeh S. Optimizing the catalytic activities of methanol and thermotolerant *Kocuria flava* lipases for biodiesel production from cooking oil wastes. *Scientific Reports*. 2021;11(1):13659. doi: **10.1038/s41598-021-93023-z**

## بررسی مقایسه‌ای اثر مقدار پروتئین موجود در کائوچوی طبیعی به‌دست‌آمده از روش کجدال و طیف‌سنجی FTIR بر ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه این کائوچو

معصومه صادقی<sup>۱</sup>، مرسده ملک زاده<sup>۲\*</sup>، سعید تقوایی گنجه‌علی<sup>۳</sup> و فرشته مطیعی<sup>۲</sup>

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

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

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

دریافت: دی ۱۴۰۰ بازنگری: بهمن ۱۴۰۰ پذیرش: بهمن ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.1948413.2006



20.1001.1.27835324.1402.17.2.3.9

### چکیده

پروتئین یکی از ترکیب‌های غیرلاستیکی موجود در کائوچوی طبیعی است که تأثیرات مهمی بر روی ویژگی آن دارد. در این مطالعه، بررسی مقایسه‌ای اثر مقدار پروتئین کائوچوی طبیعی، به‌دست‌آمده از دو روش کجدال و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه بر ویژگی کششی آمیزه‌های لاستیکی انجام و مدل‌های همبستگی درجه دو به‌دست آمد. این مدل‌ها برای پیش‌بینی ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه کائوچوی طبیعی به‌کار رفت. نتیجه‌ها نشان داد که روش طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، موفقیت بیشتری در پیش‌گویی ویژگی‌ها دارد. مقادیر استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ با خطای کمتر از ۱۰٪ و ازدیاد طول در نقطه پارگی و مدول ۳۰۰٪ نیز با خطای کمتر از ۲۵٪ با به‌کارگیری مدل‌ها به‌دست آمد. این رویکرد جدید، امکان پیش‌بینی ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی را پیش از تهیه آمیزه و با مصرف مقدار کمی از کائوچوی طبیعی و با روش سریع و غیرمخرب امکان‌پذیر می‌سازد.

**واژه‌های کلیدی:** پروتئین، کائوچوی طبیعی، روش کجدال، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، ویژگی‌های کششی.

### مقدمه

را در تولید مصنوعات لاستیکی حفظ کرده است. بخش عمده کائوچوی طبیعی از لاتکس درخت هیوا برازیلینسیس<sup>۱</sup> که در جنگل‌های بارانی آمازون در نواحی جنوب آمریکا رشد می‌کند، به‌دست می‌آید [۲ و ۳]. لاتکس، سیالی شیری رنگ و کلوئیدی است که طی فرایند ضربه‌زدن و خراشیدن تنه درخت جمع‌آوری

کائوچوی طبیعی<sup>۱</sup> به‌طور چشمگیری در صنعت لاستیک استفاده شده و مصرف آن در سال ۲۰۲۱ حدود ۱۴ میلیون تن بوده است [۱]. این نوع کائوچو، به‌دلیل داشتن ویژگی‌هایی چون استحکام بالا و منعطف‌بودن، برای سالیان طولانی جایگاه خود

1. Natural rubber

2. Hevea brasiliensis

از آنجاکه تقاضای کائوچوی طبیعی در جامعه جهانی بالا است، لازم است که روش‌های مناسب، آسان، کم هزینه و سریع، برای واپایش کیفیت آن ارائه شود. در کار پیشین این گروه، همبستگی بین مقدار پروتئین به دست آمده از روش کجلدال و جذب بهنجار شده پیوند آمین در طیف بازتاب کلی تضعیف شده-تبدیل فوریه فروسرخ (ATR-FTIR) بررسی شد و داده‌های به دست آمده از طیف ATR-FTIR برای پیشگویی ویژگی پخت آمیزه‌های لاستیکی بر پایه کائوچوی طبیعی استفاده شد [۳۳]. در کار پژوهشی حاضر به بررسی مقایسه‌ای دو روش کجلدال و ATR-FTIR برای بررسی ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی پرداخته شده است. این رویکرد جدید امکان پیشگویی ویژگی‌های کششی آمیزه لاستیکی را، پیش از تهیه آن فراهم می‌سازد.

### بخش تجربی

#### مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش شامل 20 SMR<sup>۱۲</sup> از شرکت Deligon Sdn Bhd مالزی؛ SMR 20 CR از کارخانه Tiong Huat Rubber مالزی؛ SMR 20 JV و SMR 20 Southland Tatt Win Rubber Sdn از شرکت Bhd. مالزی؛ 20 STR<sup>۱۳</sup> از شرکت Von Bundit International تایلند؛ 20 SIR<sup>۱۴</sup> از شرکت Barena Group مالزی؛ 15 RSS<sup>۱۵</sup> از شرکت Thomson Rubbers, PVT هند؛ 20 ISNR<sup>۱۶</sup> از شرکت Palappillil Techno Rubbers هند؛ 20 SVR<sup>۱۷</sup> از شرکت Huy Anh Rubber ویتنام؛ 20 SPR<sup>۱۸</sup> از شرکت Infante فیلیپین؛ دوده N-۶۶۰ از شرکت دوده صنعتی پارس

می‌شود و شامل سیس ۱ و ۴ ایزوپرن و سایر اجزای غیرلاستیکی مانند پروتئین، لیپید و مواد معدنی است [۴ تا ۶]. سه فاز متفاوت در لاتکس با دستگاه‌های گریزانه با سرعت بالا قابل جداسازی هستند. فاز بالایی شامل ذره‌های لاستیک<sup>۱</sup>، فاز میانی دارای سی-سرم سیتوپلاسمی<sup>۲</sup> و فاز زیرین حاوی لوتوئیدها<sup>۳</sup> است. پروتئین‌ها یکی از اجزای غیرلاستیکی هستند و تاکنون ۱۴۹۹ نوع از آن‌ها در لاتکس یافت و گزارش شده است که ۱۸۶ نوع از آن‌ها از ذره‌های لاستیک و ۱۶۹ نوع از لوتوئیدها جدا می‌شوند [۷]. برای مثال، هیوین<sup>۴</sup> یکی از مهم‌ترین پروتئین‌های موجود در کائوچوی طبیعی است که ۲۰٪ ماده خشک فاز زیرین را تشکیل می‌دهد [۸]. پروتئین‌ها می‌توانند ویژگی پخت و فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی را تحت تاثیر قرار دهند [۹]. آن‌ها می‌توانند در کاهش زمان برشتگی<sup>۵</sup> [۱۰]، افزایش اندیس سرعت پخت<sup>۶</sup> [۱۰ تا ۱۲] و استحکام کششی<sup>۷</sup> [۱۳] و ایفای نقش کنند. افزون‌براین، با عنوان‌های نرم کننده<sup>۸</sup> [۱۴]، پاداکسنده<sup>۹</sup> طبیعی [۱۶] و شتاب‌دهنده<sup>۱۰</sup> در آمیزه‌های لاستیکی شناخته می‌شوند [۱۷]. وجود برهم کنش‌های متفاوت بین زنجیره‌های بسپار در پروتئین‌ها موجب بروز خواص ویژه‌ای در این درشت مولکول‌های پیچیده شده است [۱۸] و می‌تواند ویژگی‌های کائوچوی طبیعی را نیز تحت تاثیر قرار دهد. امروزه روش‌های متنوعی برای اندازه‌گیری پروتئین موجود در کائوچوی طبیعی شناخته شده که برخی از آن‌ها شامل داماس، کجلدال، برد فورد و غیره است [۱۹ تا ۲۵]. از سوی دیگر طیف‌های FTIR نیز برای شناسایی وجود پروتئین‌ها در نمونه‌های متفاوت به کار گرفته می‌شوند [۲۶ تا ۳۲].

1. Rubber particles	2. Cytoplasmic C-serum	3. Lutoids	4. Hevein
5. Scorch time	6. Cure rate index	7. Tensile strength	8. Plasticizer
9. Antioxidant	10. Accelerator	11. Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared	
12. Standard Malaysian rubber	13. Standard Thai rubber	14. Standard Indonesian rubber	
15. Ribbed smoked sheet 1	16. Indian standard natural rubber	17. Standard Vietnamese rubber	
18. Standard Philippine rubber			



جدول ۱ کاتوچوهای طبیعی استفاده شده در تهیه آمیزه‌ها

نوع کاتوچو	شماره آمیزه
SIR 20	۱
SMR 20	۲
SMR 20 CR	۳
SVR 20	۴
ISNR 20	۵
STR 20	۶
RSS1	۷
SPR 20	۸
SMR 20 JV	۹
SMR 20 JU	۱۰

### نتیجه‌ها و بحث

در کار پیشین این گروه پژوهشی، پروتئین موجود در کاتوچوی طبیعی به روش کج‌لدال اندازه گیری شد و همگرایی آن با جذب بهنجار شده (نسبت جذب بیشینه N-H به C=C) به دست آمده از روش ATR-FTIR تایید شد [۳۳]. در پژوهش حاضر به بررسی مقایسه‌ای کارایی دو روش کج‌لدال و ATR-FTIR برای بررسی ویژگی‌های کششی آمیزه‌های لاستیکی پرداخته شده است.

بررسی همگرایی بین داده‌های به دست آمده از دو روش کج‌لدال و ATR-FTIR با استحکام کششی

استحکام کششی مقدار نیرویی است که لاستیک پیش از پارگی، توان تحمل آن را دارد. رابطه بین استحکام کششی و محتوای پروتئین به دست آمده به روش کج‌لدال و جذب بهنجار شده ATR-FTIR در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. همگرایی‌های به دست آمده نیز به ترتیب با معادله‌های ۱ و ۲ و ضرایب تعیین ۰/۸۲ و ۰/۸۶ مشخص شده است. نمودارها رفتار دوگانه‌ای را برای پروتئین‌ها در غلظت‌های متفاوت نشان می‌دهند. به این ترتیب که با افزایش پروتئین در مرحله اول

ایران؛ روغن آروماتیک از شرکت ایرانول ایران؛ روی اکسید (۹۶٪) از شرکت شکوهیه ایران؛ استتاریک اسید (۹۵٪)، گوگرد (۹۹/۷۰٪) و شتاب‌دهنده (۹۸/۵۰٪) CBS<sup>۱</sup> هر سه از Taizhou Chemical چین و پاداکسند<sup>۲</sup> TMQ از شرکت Rongcheng چین تهیه شدند.

دستگاه‌ها

۱. برای تهیه آمیزه‌ها از غلتک "۲۰×۸" Well Shyang، تایوان، استفاده شد.  
 ۲. برای انجام آزمون‌ها، نمونه‌ها با پرس آزمایشگاهی PTP ۶۰۰ شرکت PGH در دمای °C ۱۶۰ و فشار ۲۲۰ کیلو نیوتن تهیه شد.  
 ۳. خواص کششی نمونه‌های دمبلی شکل بر پایه استاندارد D412 ASTM - M-350-5019 دستگاه تستومتر Testometric، انگلستان، تعیین شد. اندازه‌گیری‌ها سه بار برای هر نمونه تکرار و مقادیر میانگین گزارش شد.

تهیه آمیزه‌های لاستیکی

۱۰ نوع آمیزه برای بررسی ویژگی‌های مورد نظر، با استفاده از ۱۰۰/۰ phr<sup>۳</sup> از انواع متفاوت کاتوچوی طبیعی تهیه شدند. در جدول ۱ شماره آمیزه‌ها و نوع کاتوچوی استفاده شده در آن‌ها، ارائه شده است. پس از نرم شدن و کاهش گرانروی کاتوچوی طبیعی، سایر اجزای آمیزه لاستیکی به ترتیب و پس از گذشت مدتی معین به غلتک افزوده شدند که شامل ۲/۰ phr استتاریک اسید و ۴/۰ phr روی اکسید (۱/۵ دقیقه)، ۲/۰ phr از روغن آروماتیک و ۳۰/۰ phr از دوده (۳ دقیقه)، ۱/۰ phr از TMQ (۷/۵ دقیقه)، ۱/۵ phr CBS و ۱/۵ phr گوگرد (۱۲/۵ دقیقه) بودند. در هنگام مخلوط کردن، زمان و تعداد برش‌ها به طور دقیق و پایش و دما در °C ۸۰ ثابت نگه داشته شد. همچنین، همه آمیزه‌ها در شرایط یکسان تهیه شدند.

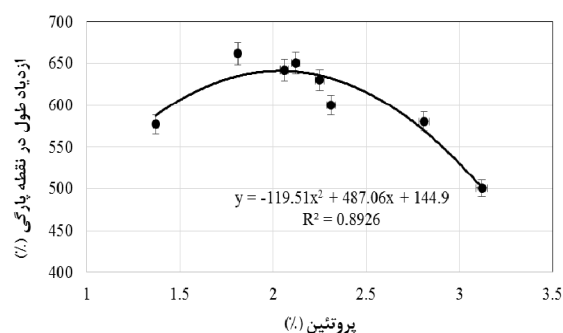
1. N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulphenamide

2. 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline

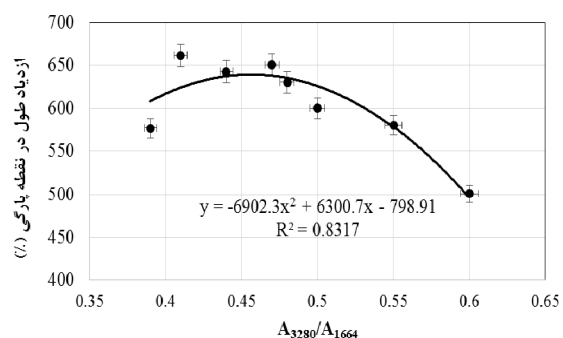
3. Parts per hundred rubber

بررسی همگرایی بین داده‌های به دست آمده از دو روش کج‌جلال و ATR-FTIR با ازدیاد طول در نقطه پارگی

ازدیاد طول در نقطه پارگی<sup>۱</sup> در آمیزه‌های کائوچوی طبیعی، به‌طور عمده تابعی از مقدار پرکننده به کار رفته در آمیزه، درجه ولکانش<sup>۲</sup> و تعداد پیوندهای عرضی، است. به‌طور کلی، افزایش طول نهایی آمیزه این نوع کائوچو بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰٪ (و بیشتر) است. رابطه بین ازدیاد طول در نقطه پارگی و محتوای پروتئین به دست آمده به روش کج‌جلال و جذب بهنجار شده ATR-FTIR در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

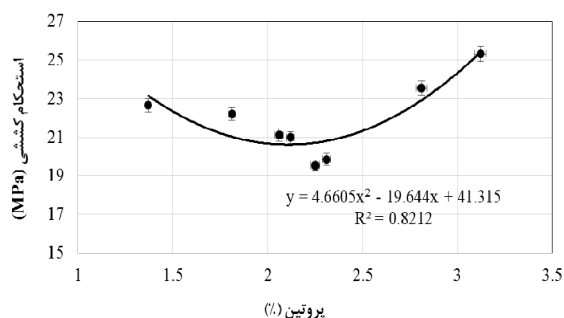


شکل ۳ ارتباط بین ازدیاد طول در نقطه پارگی و درصد پروتئین



شکل ۴ ارتباط بین ازدیاد طول در نقطه پارگی و جذب بهنجار شده

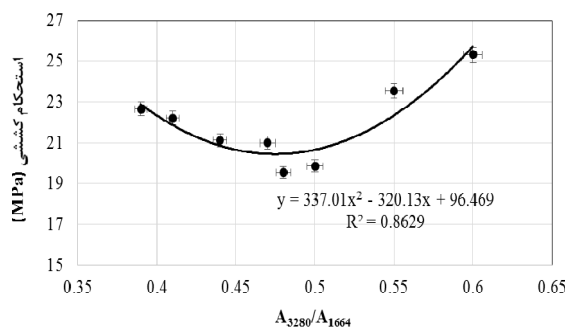
استحکام کششی کاهش می‌یابد که می‌تواند در نتیجه گران‌روی پایین آمیزه‌ها به دلیل اثر نرم‌کنندگی پروتئین‌ها باشد [۱۵]. در غلظت‌های بالای پروتئین، استحکام کششی افزایش می‌یابد. در این حالت، تشکیل پیوندهای هیدروژنی و وجود برهم‌کنش بین زنجیرهای پروتئین‌ها با یکدیگر و زنجیرهای کائوچوی طبیعی می‌تواند ساختار شبکه‌ای به وجود آورد و استحکام ترکیب را افزایش دهد [۳۴].



شکل ۱ ارتباط بین استحکام کششی و درصد پروتئین

$$y = 4.6605x^2 - 19.644x + 41.315 \quad (1)$$

که در آن x درصد پروتئین و y استحکام کششی است.

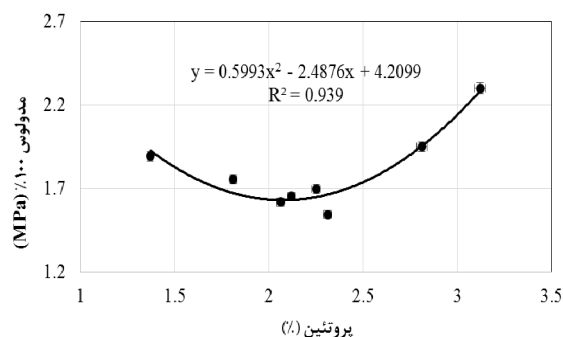


شکل ۲ ارتباط بین استحکام کششی و جذب بهنجار

$$y = 337.01x^2 - 320.13x + 96.469 \quad (2)$$

که در آن x جذب بهنجار و y استحکام کششی است.

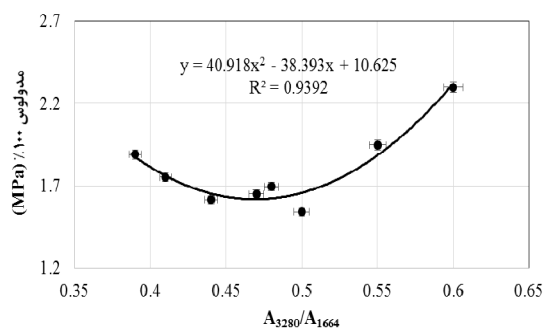
بهتری دارند و نیروی کمتری برای ازدیاد طول آن‌ها لازم است. درحالی‌که در غلظت‌های بالای پروتئین به دلیل تشکیل پیوندهای عرضی [۳۵]، شبکه بسپار، در برابر ازدیاد طول مقاومت کرده و در مقدار مدول ۱۰۰٪ افزایش مشاهده می‌شود.



شکل ۵ ارتباط بین مدول ۱۰۰٪ و درصد پروتئین

$$y = 0.5993x^2 - 2.4876x + 4.2099 \quad (5)$$

در معادله ۵، x درصد پروتئین و y مدول ۱۰۰٪ است.



شکل ۶ ارتباط بین مدول ۱۰۰٪ و جذب بهنجار

$$y = 40.918x^2 - 38.393x + 10.625 \quad (6)$$

در معادله ۶، x جذب بهنجار و y مدول ۱۰۰٪ است.

همگرایی‌های به دست آمده نیز به ترتیب با معادله‌های ۳ و ۴ و ضرایب تعیین ۰/۸۹ و ۰/۸۳ مشخص شده است.

$$y = -119.51x^2 + 487.06x + 144.9 \quad (3)$$

در معادله ۳، x درصد پروتئین و y ازدیاد طول در نقطه پارگی است.

$$y = -69.023x^2 + 630.07x - 798.91 \quad (4)$$

در معادله ۴، x جذب بهنجار و y ازدیاد طول در نقطه پارگی است.

رفتار دوگانه پروتئین‌ها در اینجا نیز مشهود است. نمودارها نشان می‌دهد که با افزایش پروتئین در مرحله اول، ازدیاد طول تا نقطه پارگی افزایش می‌یابد که ممکن است به دلیل اثر نرم‌کنندگی پروتئین و قابلیت ارتجاع بیشتر کائوچو باشد [۱۵]. در غلظت‌های بالای پروتئین، ازدیاد طول در نقطه پارگی کاهش می‌یابد. این حالت می‌تواند به دلیل برهم‌کنش و تشکیل پیوند، بین پروتئین‌ها و زنجیرهای کائوچوی طبیعی باشد که تعداد پیوندهای عرضی را در آمیزه افزایش می‌دهد و موجب می‌شود که تحت اثر نیروی وارد شده، ازدیاد طول تا نقطه پارگی کاهش یابد [۳۴].

بررسی همگرایی بین داده‌های به دست آمده از دو روش کج‌لدال و ATR-FTIR با مدول ۱۰۰٪

مدول ۱۰۰٪ نیرویی است که برای ۱۰۰٪ ازدیاد طول نمونه لاستیکی مورد نیاز است. رابطه‌ی بین مدول ۱۰۰٪ و پروتئین به دست آمده به روش کج‌لدال و جذب بهنجار شده ATR-FTIR در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. همگرایی‌های به دست آمده نیز به ترتیب با معادله‌های ۵ و ۶ و ضرایب تعیین ۰/۹۴ و ۰/۹۴ مشخص شده است. با افزایش پروتئین در بخش اول نمودار، مدول ۱۰۰٪ کاهش یافته است. در این حالت زنجیرهای بسپار به دلیل گرانروی پایین تحرک

بررسی همگرایی بین داده‌های به‌دست‌آمده از دو روش کج‌دال و ATR-FTIR با مدول ۳۰۰٪

$$y = 172.12x^2 - 161.02x + 43.965 \quad (8)$$

در معادله ۸، x جذب بهنجار و y مدول ۳۰۰٪ است.

#### مطالعه موردی نتیجه‌ها

برای اطمینان از کارایی معادله‌های همگرایی به‌دست‌آمده برای پیشگویی ویژگی‌ها، مطالعه موردی با تهیه دو آمیزه با پایه‌های بسپاری SMR 20 JV و SMR 20 JU (آمیزه‌های شماره ۹ و ۱۰ در جدول ۱) انجام شد.

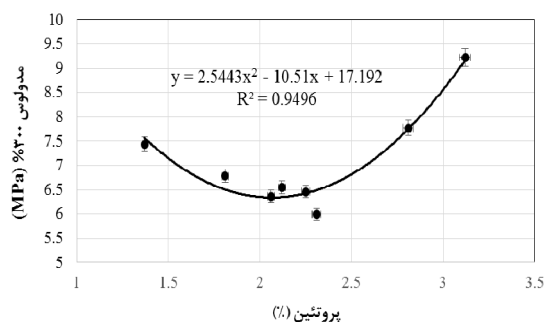
مدل‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش، با به‌کارگیری مقادیر پروتئین و جذب بهنجار شده [۳۳] برای پیش‌بینی استحکام کششی (معادله‌های ۱ و ۲)، ازدیاد طول در نقطه پارگی (معادله‌های ۳ و ۴)، مدول ۱۰۰٪ (معادله‌های ۵ و ۶) و مدول ۳۰۰٪ (معادله‌های ۷ و ۸) در آمیزه‌های لاستیکی بررسی شد. نتیجه‌های بررسی‌ها در جدول‌های ۲ تا ۵ نشان داده شده‌اند. درصد خطا از معادله ۹ و میانگین درصد خطا از معادله ۱۰ به‌دست آمد که مقادیر آن در جدول ۶ آورده شده است.

$$\text{درصد خطا} = \left| \frac{\text{مقدار تجربی} - \text{مقدار محاسبه‌شده}}{\text{مقدار تجربی}} \right| \times 100 \quad (9)$$

$$\text{میانگین درصد خطا} = (1/n) \sum | \text{درصد خطا} | \quad (10)$$

که در آن، n تعداد اندازه‌گیری‌ها است.

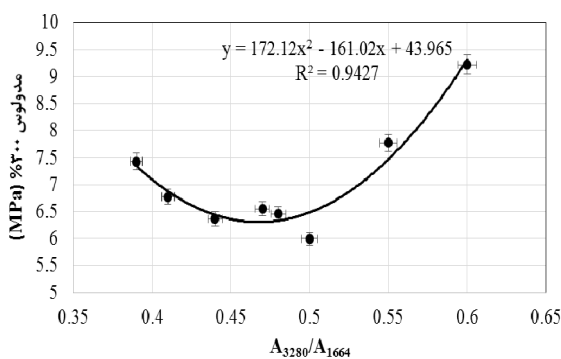
مدول ۳۰۰٪ نیرویی است که برای ۳۰۰٪ ازدیاد طول نمونه لاستیکی مورد نیاز است. رابطه بین مدول ۳۰۰٪ و مقدار پروتئین به‌دست‌آمده به‌روش کج‌دال و جذب بهنجار شده ATR-FTIR در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. همگرایی‌های به‌دست‌آمده نیز به‌ترتیب با معادله‌های ۷ و ۸ و ضرایب تعیین ۰/۹۴ و ۰/۹۵ مشخص شده است. چگونگی تغییرهای مدول ۳۰۰٪ مشابه با مدول ۱۰۰٪ است.



شکل ۷ ارتباط بین مدول ۳۰۰٪ و درصد پروتئین

$$y = 2.5443x^2 - 10.51x + 17.192 \quad (7)$$

در معادله ۷، x درصد پروتئین و y مدول ۳۰۰٪ است.



شکل ۸ ارتباط بین مدول ۳۰۰٪ و جذب بهنجار

جدول ۲ نتیجه مطالعه موردی با به کارگیری مقادیر پروتئین به دست آمده در روش کج‌للال برای SMR 20 JV و معادله‌های همبستگی

ویژگی	مقدار تجربی	مقدار محاسبه شده	خطا (%)
استحکام کششی (MPa)	۱۸,۷۴	۲۰,۶۵	۱۰,۱۹
ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)	۵۰,۷,۱۰	۶۳,۸,۳۸	۲۵,۸,۹
مدول ۱۰۰٪ (MPa)	۱,۸۴	۱,۶۴	۱۰,۸۷
مدول ۳۰۰٪ (MPa)	۷,۸۸	۶,۳۸	۱۹,۰۳

جدول ۳ نتیجه مطالعه موردی با به کارگیری مقادیر پروتئین به دست آمده در روش کج‌للال برای SMR 20 JU و معادله‌های همبستگی

ویژگی	مقدار تجربی	مقدار محاسبه شده	خطا (%)
استحکام کششی (MPa)	۲۱,۳۷	۲۰,۹۵	۱,۹۶
ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)	۵۴,۴,۵۶	۶۳,۶,۴۸	۱۶,۸۸
مدول ۱۰۰٪ (MPa)	۱,۶۸	۱,۶۶	۱,۱۹
مدول ۳۰۰٪ (MPa)	۷,۷۶	۶,۵۰	۱۶,۲۴

جدول ۴ نتیجه مطالعه موردی با به کارگیری مقادیر جذب بهنجار شده برای SMR 20 JV و معادله‌های همبستگی

ویژگی	مقدار تجربی	مقدار محاسبه شده	خطا (%)
استحکام کششی (MPa)	۱۸,۷۴	۲۰,۴۵	۹,۱۲
ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)	۵۰,۷,۱۰	۶۳,۵,۱۴	۲۵,۲۵
مدول ۱۰۰٪ (MPa)	۱,۸۴	۱,۶۲	۱۱,۹۶
مدول ۳۰۰٪ (MPa)	۷,۸۸	۶,۳۳	۱۹,۶۷

جدول ۵ نتیجه مطالعه موردی با به کارگیری مقادیر جذب بهنجار شده برای SMR 20 JU و معادله‌های همبستگی

ویژگی	مقدار تجربی	مقدار محاسبه شده	خطا (%)
استحکام کششی (MPa)	۲۱,۳۷	۲۱,۱۳	۱,۱۲
ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)	۵۴,۴,۵۶	۶۳,۴,۱۵	۱۶,۴۵
مدول ۱۰۰٪ (MPa)	۱,۶۸	۱,۶۸	۰,۰۰
مدول ۳۰۰٪ (MPa)	۷,۷۶	۶,۵۵	۱۵,۵۹

جدول ۶ خطای میانگین اندازه‌گیری‌ها در به‌کارگیری معادله‌های همبستگی

خطای میانگین با به‌کارگیری		ویژگی
جذب بهنجار شده (%)	پروتئین به‌دست‌آمده در روش کج‌دال (%)	
۵٫۱۲	۶٫۰۷	استحکام کششی (MPa)
۲۰٫۸۵	۲۱٫۳۸	ازدیاد طول تا نقطه پارگی (%)
۵٫۹۸	۶٫۰۳	مدول ۱۰۰٪ (MPa)
۱۷٫۶۳	۱۷٫۶۳	مدول ۳۰۰٪ (MPa)

- پیش‌بینی ویژگی کششی آمیزه با اندازه‌گیری جذب بهنجار شده در مقایسه با مقدار پروتئین به روش کج‌دال، خطای کمتری را نشان می‌دهد.

- مقادیر استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ با به‌کارگیری این مدل‌ها با خطای کمتر از ۱۰٪ پیش‌بینی شد که قابل قبول است.

- مقادیر ازدیاد طول تا نقطه پارگی و مدول ۳۰۰٪ با خطای کمتر از ۲۵٪ پیش‌بینی شد که می‌تواند بسته به نوع فرایند قابل قبول باشد.

- طیف‌سنجی ATR-FTIR کائوچوی طبیعی، امکان پیش‌بینی استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ را در آمیزه‌های لاستیکی برپایه این کائوچو، پیش از تهیه آمیزه، با مصرف مقدار کمی از نمونه کائوچو و به‌کارگیری روشی سریع و غیرمخرب، به گونه مطلوبی امکان‌پذیر می‌سازد.

در جدول ۶ مشاهده می‌شود که استفاده از همگرایی‌های به‌دست‌آمده از مقادیر جذب بهنجار، پیشگویی ویژگی‌های کششی را با درصد خطای کمتری انجام می‌دهد. با به‌کارگیری این مدل‌ها، مقادیر استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ با خطای کمتر از ۱۰٪ پیش‌بینی شد که قابل قبول است. مقادیر ازدیاد طول تا نقطه پارگی و مدول ۳۰۰٪ با خطای کمتر از ۲۵٪ پیشگویی شد که می‌تواند بسته به نوع فرایند قابل قبول باشد [۳۶].

### نتیجه‌گیری

- پروتئین‌ها می‌توانند بر ویژگی کششی آمیزه‌های لاستیکی اثر گذارند.  
 - همگرایی بین مقدار پروتئین اندازه‌گیری‌شده به روش کج‌دال و ویژگی کششی، با ضریب تعیین بالاتر از ۰٫۸۰ به‌دست آمد.  
 - همگرایی بین جذب بهنجار شده پیوند آمین در طیف FTIR و ویژگی کششی، با ضریب تعیین بالاتر از ۰٫۸۰ به‌دست آمد.

### مراجع

- [1] Pinizzotto S. Natural rubber economy: A strategic approach. Paper presented at: Multi-Year Expert Meeting on Commodities and Development; 2021 Feb 8-9; Geneva, Switzerland.
- [2] Kampan P. Sustainability and competitiveness of Thailand's natural rubber industry in times of global economic flux. Asian Soc Sci. 2018;14(1):169-82. doi: 10.5539/ass.v14n1p169
- [3] Venkatachalam P, Geetha N, Sangeetha P, Thulaseedharan A. Natural rubber producing plants: An overview. Afr J Biotechnol.

- 2013;12(12):1297-310. doi: **10.5897/AJBX12.016**
- [4] Claramma NM. Studies on prevulcanization of rubber latex with special reference to influence of storage and after treatments on properties of films [Ph.D Thesis]. [India]: The Cochin University of Science and Technology; 1997. 227p.
- [5] Mark JE, Erman B, Eirich FR. The science and technology of rubber. 3rd ed. Massachusetts: Elsevier Academic Press; 2005.
- [6] Roslim R, Hashim MYA, Augurio PT. Natural latex foam. J Eng Sci. 2012;8:15–27.
- [7] Berthelot K, Peruch F, Lecomte S. Highlights on Hevea brasiliensis (pro) hevein proteins. Biochimie. 2016;127:258-70. doi: **10.1016/j.biochi.2016.06.006**
- [8] Kongkaew C, Intiya W, Loykulnant S, Sae-oui P. Effect of protein crosslinking by Maillard reaction on natural rubber properties. Pruffen und Messen Testing and Measuring KGK. 2017;5:37–41.
- [9] Zhou Y, Kosugi K, Yamamoto Y, Kawahara S. Effect of non-rubber components on the mechanical properties of natural rubber. Polym Adv Technol. 2017;28(2):159-65. doi: **10.1002/pat.3870**
- [10] Sarkawi SS, Dierkes WK, Noordermeer JWM. The influence of non-rubber constituents on performance of silica reinforced natural rubber compounds. Eur Polym J. 2013;49:3199–209. doi: **10.1016/j.eurpolymj.2013.06.022**
- [11] Morton M. Rubber technology. 3rd ed. Berlin: Springer; 1999.
- [12] Smitthipong W, Tantatherdtam R, Rungsanthie K, Suwanruji K, Sriroth K, Radabutra S, Thanawan S, Vallet M, Nardin M, Mougin K, Chollakup R. Effect of non-rubber components on properties of sulphur crosslinked natural rubbers. Adv Matter Res. 2013;844:345-48. doi:**10.4028/www.scientific.net/AMR.844.345**
- [13] Maznah KS, Baharin A, Hanafi I. Effect of acid treatment on extractable protein content, crosslink density and tensile properties of natural rubber latex film. Polym Test. 2008;27(7):823-26. doi: **10.1016/j.polymertesting.2008.06.004**
- [14] Hofmann W. Rubber technology handbook. Munich: Carl Hanser Verlag; 1989.
- [15] Lhamo D, McMahan C. Effect of protein addition on properties of guayule natural rubber. Rubber Chem Technol. 2017;90:387-404. doi: **10.5254/rct.17.83746**
- [16] Tuampoemsab S, Sakdapipanich J. Role of naturally occurring lipids and proteins on thermal aging behaviour of purified natural rubber. KGK Rubberpoint. 2007;60(12):678-84.
- [17] Montha S, Suwandittakul P, Poonsrisawat A, Oungeun P, Kongkaew C. Maillard reaction in natural rubber latex: characterization and physical properties of solid natural rubber. Adv Mater Sci Eng. 2016;5:1-6. doi:**10.1155/2016/7807524**
- [18] Vasudevan D, Vaidyanathan K. Textbook of biochemistry. New Delhi: Jaypee Brothers Medical Publisher; 2016.
- [19] ASTM D3533-05(2005) Standard Test Method for Rubber-Nitrogen Content. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005. Available from: <https://www.astm.org/d3533-05.html>
- [20] ISO 1656, Rubber, Raw Natural, and Rubber Latex, Natural - Determination of Nitrogen content. The International Organization for Standardization, Geneva, 2014. Available from: <https://www.iso.org/standard/63607.html>
- [21] Qi NL, Li PW, Zeng XH, Huang HH, Yang ZM, Gong X. Comparison of Kjeldahl and the elemental analysis methods for determination of nitrogen content in raw natural rubber. Adv Matter Res. 2013;815:722–26. doi: **10.4028/www.scientific.net/AMR.815.722**
- [22] Loadman MJR. Analysis of rubber and rubber-like polymers. 4th ed. Dordrecht: Springer; 1998.
- [23] Kalapat N, Watthanachote L, Nipithakul T. Extraction and characterization of Proteins from skim rubber. Kasetsart J Nat Sci. 2009;43:319–25.



- [24] ASTM D5712-15 Standard Test Method for Analysis of Aqueous Extractable Protein in Natural Rubber and Its Products Using the Modified Lowry Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020. Available from: <https://www.astm.org/d5712-15r20.html>
- [25] Tomazic-Jezic VJ, Lucas AD, Lamanna A, Stratmeyer ME. Quantitation of natural rubber latex proteins: evaluation of various protein measurement methods. *Toxicol Methods*. 1999;9:153–64. doi:10.1080/105172399242663
- [26] Rolere S, Liengprayoon S, Vaysse L, Sainte-Beuve J, Bonfils F. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy: a rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. *Polym Test*. 2015;43:83–93. doi: 10.1016/j.polymertesting.2015.02.011
- [27] Xu L, Huang C, Luo M, Qu W, Liu H, Gu Z, Jing L, Huang G, Zheng J. A rheological study on non-rubber component networks in natural rubber. *RSC Adv*. 2015;5:91742-50. doi: 10.1039/C5RA07428B
- [28] Colom X, Anwar F, Formela J, Canavate J. FTIR spectroscopic and thermogravimetric characterization of ground tyre rubber devulcanized by microwave treatment. *Polym Test*. 2016;52:200–08. doi: 10.1016/j.polymertesting.2016.04.020
- [29] Wei Y, Zhang H, Wu L, Jin L, Liao S. A review on characterization of molecular structure of natural rubber. *MOJ Polym Sci*. 2017;1(6):197–99. doi: 10.15406/mojps.2017.01.00032
- [30] DeButts BL, Hanzly LE, Barone JR. Protein-polyisoprene rubber composites. *J Appl Polym Sci*. 2018;135(12):46026. doi: 10.1002/app.46026
- [31] Manaila E, Stelescu MD, Gabriela C. Degradation studies realized on natural rubber and plasticized potato starch based eco-composites obtained by peroxide cross-linking. *Int J Mol Sci*. 2018;19:2862–80. doi: 10.3390/ijms19102862
- [32] Grange J. Functionalization of polyisoprene: Toward the mimic of natural rubber [Ph.D Thesis]. [France]: Universite de Bordeaux; 2018. 255p.
- [33] Sadeghi M, Malekzadeh M, Taghvaei-Ganjali S, Motiee F. Correlations between natural rubber protein content and rapid predictions of rheological properties, compression set and hardness of rubber compound. *J Indian Chem Soc*. 2021;98:100162. doi: 10.1016/j.jics.2021.100162
- [34] Huang C, Zhang J, Cai X, Huang G, Wu J. The effects of proteins and phospholipids on the network structure of natural rubber: a rheological study in bulk and in solution. *J Polym Res*. 2020;27:158. doi: 10.1007/s10965-020-02147-9
- [35] Whitford D. Proteins: structure and function. Chichester: John Wiley & sons; 2005.
- [36] Motiee F, Taghvaei-Ganjali S, Malekzadeh M. Investigation of correlation between rheological properties of rubber compounds based on natural rubber/styrene-butadiene rubber with their thermal behaviors. *Int J Ind Chem*. 2013;4:16. doi: 10.1186/2228-5547-4-16

## بررسی کارایی نانوجندسازهای $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ و $\text{MoO}_3/\text{Clin}$ در فرایند جذب/اکسایش کاتالیستی تیوفن

معصومه خاتمیان<sup>۱\*</sup>، زهرا چناری<sup>۲</sup>، آذین یآوری<sup>۳</sup>، بهارک دیوبند<sup>۳</sup>، زیبا کریمی<sup>۴</sup>، ساسان محمدزاده<sup>۴</sup>، بهارک مردانگاهی<sup>۴</sup> و سارا فضلی شکوهی<sup>۵</sup>

۱. استاد شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۲. کارشناسی ارشد شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۳. دکتری شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۴. کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، شرکت گاز استان آذربایجان شرقی، تبریز، ایران.
۵. کارشناسی ارشد مهندسی نانومواد، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۱ بازنگری: فروردین ۱۴۰۲ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1976957.2083



20.1001.1.27835324.1402.17.2.4.0

### چکیده

در این پژوهش از کلینوپتیلولیت (Clin) معدن منطقه میانه در استان آذربایجان شرقی برای تهیه نانوجندسازها استفاده شد. اکسیدهای  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و  $\text{MoO}_3$  با روش تلقیح بر زئولیت اسیدشویی شده، بارگذاری و نانوجندسازهای  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  با ۱۸٪ وزنی از اکسیدهای مربوط تهیه شدند. جندسازهای تهیه شده با روش های XRD، FT-IR، SEM و EDS مطالعه و شناسایی شدند. حضور الگوهای مربوط به اکسیدهای  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و  $\text{MoO}_3$  در الگوی XRD جندسازها و وجود نانوذره های به تقریب کروی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر در تصاویر SEM مربوط، سنتز جندسازهای یادشده را تأیید کرد. فعالیت کاتالیستی نانوجندسازها در حذف تیوفن با روش جذب/اکسایش و تأثیر نوع حلال، دما و اکسیدکننده بر بازده حذف بررسی شدند. نتیجه ها نشان دادند که جندساز  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  عملکرد بهتری نسبت به  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  در حذف کاتالیستی تیوفن دارد. افزون بر این، افزایش دما و استفاده از  $\text{NaClO}$  به عنوان اکسیدکننده، عملکرد آن را در حذف تیوفن بهبود بخشید. بیشترین بازده حذف تیوفن برای جندساز  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  در دمای ۲۹۸ کلین در حلال آب و اتانول و در حضور اکسند به دست آمد که برابر با ۶۶٪ بود. با تغییر حلال از یک حلال قطبی (آب و اتانول) به حلال غیر قطبی (نرمال هگزان) بازده حذف، کاهش یافت.

واژه های کلیدی:  $\text{MoO}_3$ ، تیوفن، کلینوپتیلولیت، کامپوزیت.

## مقدمه

ترکیب‌های گوگردی آلوده‌کننده شامل  $\text{SO}_2$ ،  $\text{COS}$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  و مرکاپتان‌ها موجب سمیت و مشکل‌های فراوان خوردگی در تجهیزات صنعتی می‌شوند. مرکاپتان‌ها با فرمول عمومی  $\text{RSH}$  به صورت ترکیب‌های با جرم مولکولی کم ( $\text{C1-C4}$ ) و بیشتر راست‌زنجیر در گاز حضور دارند، در حالی که بنزین و ستون‌های میانی تقطیر، شامل مرکاپتان‌های شاخه‌دار و سنگین هستند. [۱ تا ۳]. یکی از راه‌های اساسی در صنعت گاز برای رعایت ایمنی و تشخیص سریع و به موقع نشت گاز، بودار کردن آن با مرکاپتان‌ها است. بودارکننده‌ها از سه گروه ترکیب‌های سولفیدی شامل آلکیل مرکاپتان‌ها، آلکیل سولفیدها و سولفیدهای حلقوی تشکیل شده‌اند. به طور کلی در ایران از دو نوع بودارکننده استفاده می‌شود که با توجه به ویژگی‌های گاز طبیعی و سایر شرایط انتخاب شده‌اند. این بودارکننده‌ها تیوفن ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ) و مشتق‌های آن و مخلوطی از مرکاپتان‌ها که حدود ۸۰٪ آن ایزوپروپیل مرکاپتان است، هستند.

تیوفن یک ناجورحلقه آروماتیک پنج عضوی شامل گوگرد است که در برخی فرآورده‌های طبیعی یافت می‌شود. واکنش‌پذیری شیمیایی آن از حضور ابر الکترونی  $\pi$  در ساختار و انرژی رزونانس آن که حدود  $20 \text{ kcal/mol}$  است، ناشی می‌شود. تیوفن و مشتق‌های آن مانند بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن که به طور گسترده در ترکیب‌های زیستی و دارویی، آفت‌کش‌ها و ... وجود دارد، توانایی تشکیل پیوند کوئوردیناسیونی بین گوگرد و فلزهای واسطه را دارند که با الکترون‌دهندگی استخلاف‌های تیوفن قدرت پیوند افزایش می‌یابد [۴ و ۵]. برای فرایند جذب تیوفن به وسیله ترکیب‌های فلزهای واسطه می‌توان سازوکاری همانند برهم‌کنش  $\pi$ -کمپلکس در نظر گرفت. در این برهم‌کنش، جزء  $\sigma$  پیوند از همپوشانی بین اوربیتال‌های مولکولی اولفین‌ها یا آروماتیک‌ها با بیرونی‌ترین اوربیتال  $s$  خالی فلز تشکیل می‌شود. از طرف دیگر جزء  $\pi$  پیوند همزمان از طریق پیوند  $\pi$  برگشتی یعنی

برهم‌کنش الکترون‌های اوربیتال  $d$  فلز به اوربیتال‌های ضد پیوندی  $\pi^*$  خالی ماده جذب‌شونده تشکیل می‌شود [۶]. روش‌های بسیاری برای حذف ترکیب‌های گوگردی مانند جذب، تخریب زیستی، سوزاندن در دمای بالا، تخریب فوتوکاتالیستی، جذب/اکسایش کاتالیستی و ... به کار می‌رود [۷ تا ۹]. از میان این روش‌ها، جذب به همراه اکسایش کاتالیستی به سبب هزینه پایین، شرایط ملایم و تأثیرگذاری بالا بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در روش جذب توام با اکسایش کاتالیستی از یک جاذب متخلخل با مساحت سطح وسیع (مانند زئولیت‌ها و کربن فعال) به همراه گونه‌های اکسند مانند اکسید فلزهای واسطه برای حذف مواد سمی استفاده می‌شود.

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های بلوری با منافذ و کانال‌های منظم هستند که در صنعت به عنوان کاتالیست، جاذب و مبادله‌کننده یون استفاده می‌شوند. آن‌ها به سبب تخلخل زیاد، مساحت سطح بالا و خواص سطحی قابل تنظیم به طور گسترده در فرایند جذب/اکسایش استفاده می‌شوند [۴، ۷ و ۱۰]. چارچوب زئولیت با بار منفی که با جایگزینی هم‌ریختی  $\text{Al}$  به جای  $\text{Si}$  شکل گرفته، مستلزم حضور یون‌های مثبت برای ایجاد تعادل است. سطح این چارچوب حاوی اتم‌های اکسیژن قابل قطبش است و برهم‌کنش‌های واندروالسی را با مولکول‌های جذب شونده ارائه می‌کند [۱۱].

از میان اکسیدهای عناصر واسطه که به عنوان اکسیدکننده بر بستر نشانده شده و موجب بهبود بازده حذف کاتالیستی می‌شوند، اکسیدهای آهن، مولیبدن، تیتانیوم و منگنز مورد توجه قرار گرفته‌اند. از واکنش‌های کاتالیستی انجام‌شده با اکسیدهای فلزهای واسطه می‌توان به اکسایش کربن مونواکسید با کاتالیست‌های  $\text{MnO}_x$  و  $\text{FeO}_x$  بر بستر  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  اشاره کرد. نتیجه‌ها نشان داده‌اند که افزایش مقدار آهن یا منگنز بارگذاری شده موجب بهبود کارایی کاتالیست‌ها در فرایند اکسایش می‌شود [۱۲]. پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۱ بر

در حضور اکسنده NaClO تمام دی‌بنزوتیوفن را از محلول ۲۰۰۰ ppm آن در نرمال هپتان حذف کند [۱۶]. در یک کار پژوهشی دیگر، کاتالیست  $15\%(\text{MoO}_3-\text{WO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$  تهیه شده با روش تلقیح توانست تیوفن، بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن را در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  به‌عنوان اکسنده با بازده بالای ۹۰٪ حذف کند. این چندسازه عملکرد بهتری نسبت به  $15\%\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $15\%\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  در شرایط مشابه نشان داد [۱۷]. از دیگر پژوهش‌های انجام یافته می‌توان به فرایند سولفورزدایی اکسایشی با کاتالیست اکسیدهای Mn و Co بر بستر آلومینا [۱۸]، استفاده از Mn به همراه  $\text{TiO}_2$  و کربن فعال با کارایی زیاد [۱۹] و نیز به‌کارگیری مایع‌های یونی حاوی منگنز برای استخراج ترکیب‌های گوگردی [۲۰]، اشاره کرد. این گزارش‌ها نشان از کارایی بالای منگنز به‌عنوان ارتقادهنده برای جذب ترکیب‌های گوگردی دارد [۱۶]. اکسیدهای  $\text{MnO}_2$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  به موجب ویژگی‌های بی‌همتای خود مانند سنتز آسان، ارزان بودن، ساختارهای بلوری متنوع با ویژگی فیزیکی و شیمیایی متفاوت و غیرسمی و دوست‌دار محیط‌زیست بودن توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲۱] و [۲۲].

با در نظر گرفتن مطالب یادشده، در این پژوهش سعی شد از جفت کردن دو اکسید فلزی مؤثر در حذف ترکیب‌های گوگردی (یعنی  $\text{MoO}_3$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) برای افزایش کارایی حذف تیوفن بهره گرفته شود. برای این منظور نانچندسازه‌های  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\text{Clin}$  تهیه و عملکرد آن‌ها در فرایند حذف تیوفن بررسی شد.

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌ها

در این کار پژوهشی از نمک آمونیم هپتامولیبdat (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)، تیوفن ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O)، پتاسیم پرمنگنات (KMnO<sub>4</sub>) و اسید اگزالیک اسید (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) شرکت مرک

سولفورزدایی اکسایشی مشتق‌های تیوفن با  $\text{H}_2\text{O}_2$  (به‌عنوان اکسنده) در حضور  $\text{MoO}_3/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  و در شرایط ملایم انجام گرفت.  $\text{MoO}_3$  یک نیم‌رسانای نوع n با کاف نوار عریض (۳/۱۵ الکترون ولت) است که به‌عنوان یک فوتوکاتالیست و کاتالیست پرکاربرد شناخته شده است. در این بررسی دو ترکیب دی‌بنزوتیوفن و ۴-دی‌متیل دی‌بنزوتیوفن توانستند به‌طور کامل در مدت ۱۵ دقیقه با کاتالیست 14 wt.%  $\text{MoO}_3/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  به ترکیب‌های سولفونی مرتبطشان اکسید شوند [۱۳]. نتیجه‌های این بررسی‌ها نشان می‌دهد که تثبیت  $\text{MoO}_3$  بر یک بستر مناسب می‌تواند عملکرد آن را در حذف ترکیب‌های تیوفنی تا حدود زیادی بهبود بخشد. استفاده از SAPO-11 مزوحفره به‌عنوان بستر برای فازهای متفاوت  $\text{MoO}_3$  گزارش شده است [۱۴].

چندسازه‌های به‌دست آمده که حاوی درصد‌های وزنی متفاوت از  $\text{MoO}_3$  بودند، در سولفورزدایی اکسایشی دی‌بنزوتیوفن مورد استفاده قرار گرفتند. برپایه نتیجه‌ها، فاز اورتورمیک  $\text{MoO}_3$  قابلیت بیشتری برای حذف اکسایشی مشتق‌های تیوفن نسبت به فاز هگزاگونالی آن دارد. یانگ<sup>۱</sup> و همکارانش شبکه‌های نانوکروی  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  را برای حذف کاتالیستی دی‌بنزوتیوفن مورد استفاده قرار دادند. این نانو ساختارها که از راه سنتز نانوذره‌های  $\text{MoO}_3$  بر  $\text{SiO}_2$  مزوحفره تهیه شده بودند توانستند بیش از ۹۹٪ دی‌بنزوتیوفن را در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  اکسید کنند [۱۵].

از طرف دیگر استفاده از مخلوط عناصر واسطه و یا اکسیدهای آن‌ها برای فرایند سولفورزدایی اکسایشی ترکیب‌های گوگردی در راستای بهبود بازده حذف در سال‌های اخیر رواج پیدا کرده است. در پژوهشی که در سال ۲۰۱۹ انجام شد، سولفورزدایی سریع دی‌بنزوتیوفن با کاتالیست‌های Mn-Co- $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Mn-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در دمای محیط گزارش شد. کاتالیست  $\text{Co-Mn-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  توانست در مدت ۵ دقیقه

1. Yang

جذب نوری تیوفن در فاز محلول با دستگاه طیف‌سنج UV-Vis در طول موج ۲۳۲ نانومتر اندازه‌گیری شد. در نهایت پس از ۶ ساعت مقدار حذف تیوفن برای هر یک از چندسازها اندازه‌گیری و مقایسه شد. برای بررسی تأثیر نوع حلال، واکنش حذف کاتالیستی در حلال نرمال هگزان تکرار شد. درصد حذف تیوفن از رابطه زیر به دست آمد:

$$\left( \frac{C_m - C_n}{C_m} \right) \times 100$$

که در آن  $C_m$ ، غلظت نمونه مادر و  $C_n$ ، غلظت نمونه پس از واکنش حذف است.

### نتیجه‌ها و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های سنتز شده  $\text{MoO}_3$ ،  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  و چندسازهای آن‌ها را نشان می‌دهد. الگوی XRD نمونه  $\text{MoO}_3$  خالص نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده تک فازی ( $\alpha$ ) و دارای سامانه اورتورومبیک است. قله‌های اصلی این نمونه در  $2\theta$  برابر با  $23.37^\circ$ ،  $25.78^\circ$ ،  $27.34^\circ$  و  $36.84^\circ$  پدیدار شده‌اند که هم‌خوانی خوبی با نمونه مرجع (JCPDS<sup>1</sup> No.: ۰۱-۰۷۰۶) دارد. برای نانوذره‌های  $\text{MoO}_3$  اندازه بلورک‌ها برپایه رابطه شرر برابر  $23.2$  نانومتر محاسبه شد.

در الگوی XRD نمونه مخلوط اکسیدهای مولیبدن و منگنز با نسبت مولی  $(\text{Mo}:\text{Mn}) 0.95:0.05$  قله‌های مربوط به هر دو اکسید  $\text{MoO}_3$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  قابل مشاهده هستند. افزون‌براین، قله‌های جدیدی نیز در الگوی XRD دیده می‌شود که مقایسه آن‌ها با الگوهای استاندارد نشان می‌دهد این قله‌ها می‌تواند مربوط به ترکیب  $\text{MnMoO}_4$  (JCPDS ۲۷-۱۲۸۰) باشد.

برای محاسبه اندازه بلورک‌ها برای هر کدام از

آلمان، اتانول ۷۸٪ مجلی و زئولیت کلینوپتیلولیت (Clin) معدن میانه استان آذربایجان شرقی استفاده شد. زئولیت کلینوپتیلولیت که یک زئولیت طبیعی است، پیش از استفاده، با کلریدریک اسید ۰/۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت اسیدشویی شده و پس از صاف کردن و شستشو با آب مقطر در آون با دمای K ۳۷۳ خشک شد.

نمونه‌های تهیه شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) با به کارگیری دستگاه پراش سنج مدل D500 Siemens شناسایی شدند. طیف‌های FTIR با کمک دستگاه طیف‌سنج Brucker Model Tensor 27 ثبت شدند. برای تهیه تصاویر SEM و تجزیه عنصری با روش طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS) نمونه‌ها، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل MIRA3 Tescan و برای تهیه طیف UV-Vis، طیف‌سنج مدل Shimadzo 1700 به کار گرفته شدند.

### تهیه نانوجندسازها

نانوجندساز  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$ : این چندساز با ۱۸٪ وزنی از  $\text{MoO}_3$  با سیرسازی زئولیت در محلول ۲ مولار اگزالیک اسید و نمک آمونیم هپتامولیدات تهیه شد. مخلوط در دمای ۳۳۳ کلوین تا تبخیر کامل حلال (آب) هم‌زده و نمونه پس از خشک شدن در آون، در دمای ۷۷۳ کلوین کلسینه شد [۱۴].

نانوجندساز  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ : این چندساز نیز مشابه روش یادشده با ۱۸٪ وزنی از  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  ( $\text{Mo}:\text{Mn}$  برابر با ۰/۹۵:۰/۰۵) تهیه و پس از خشک شدن در آون، در دمای ۷۷۳ کلوین کلسینه شد.

### آزمون کاتالیستی چندسازها

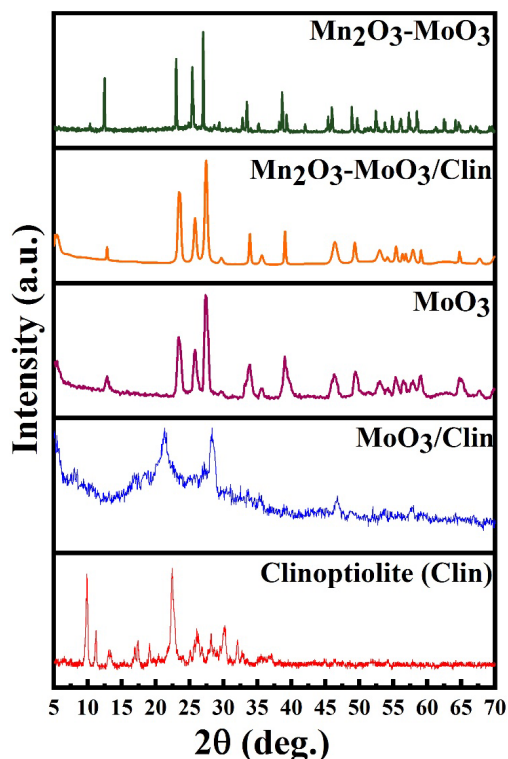
محلول استاندارد ۲۰۰ ppm تیوفن در حلال آب: اتانول (با نسبت حجمی ۴:۱) تهیه شد. سپس مقدار ۰/۰۵ گرم از هر یک از چندسازها به همراه ۱۰ میلی‌لیتر از محلول استاندارد ۲ میلی‌لیتر  $\text{NaClO}$  (۰/۱۳۸ مولار) در دماهای متفاوت تحت بازروانی بر گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده شد. در فواصل زمانی مشخص از محلول داخل بالن نمونه‌گیری شد و

1. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

چندسازه، فاصله بین گروه صفحه‌های مربوط در اثر حضور نانوذرات بیشتر شده است. همچنین در الگوی XRD چندسازه  $Mn_2O_3-MoO_3/Clin$ ، قله‌های  $MoO_3$  با جابه‌جایی اندکی در موقعیت‌های  $2\theta$  برابر با  $26/36^\circ$ ،  $33/97^\circ$  و  $53/34^\circ$  و قله‌های مربوط به  $Mn_2O_3$  در  $2\theta$  برابر با  $33/97^\circ$  و  $49/01^\circ$  ( $1061-01$ : JPCDS No.) قابل مشاهده هستند.

طیف‌سنجی FTIR در مطالعه ساختار زئولیت‌ها، غالباً می‌تواند مکمل اطلاعات به‌دست آمده از الگوی XRD باشد. طیف‌های FTIR نمونه‌های سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است. برپایه این شکل نوار موجود در ناحیه حدود  $470\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوندهای O-Si-O و O-Al-O است. نوار ناحیه  $795\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن O-Si-O و O-Al-O و نوار با عدد موجی  $1086\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن O-Si-O و O-Al-O در زئولیت‌ها است [۲۳]. نوار موجود در ناحیه حدود  $3400\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی پیوند O-H مولکول‌های آب جذب شده و ارتعاش‌های مربوط به گروه‌های OH موجود در ساختار زئولیت را نشان می‌دهد. مقایسه شدت این نوار در طیف FTIR زئولیت خالص با چندسازه به‌روشنی نشان‌دهنده کاهش شدت آن در چندسازه است. این کاهش شدت نشان می‌دهد که تعداد گروه‌های هیدروکسیل در چندسازه کاهش یافته است. کاهش گروه‌های هیدروکسیل می‌تواند ناشی از درگیر شدن گروه‌های OH در برهم‌کنش بین اکسیدهای فلزی و بستر زئولیتی باشد. کاهش شدت یادشده برای سایر چندسازه‌ها نیز مشاهده شده است [۲۴ و ۲۵]. افزون‌براین، یک نوار در ناحیه حدود  $1600\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب است. نوارهای مربوط به نانوذره‌های  $MoO_3$  و  $Mn_2O_3$  به دلیل همپوشانی با قله‌های زئولیت قابل مشاهده نیستند.

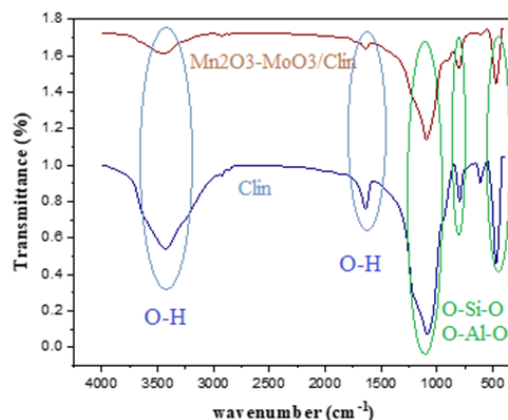
نانواکسیدها در مخلوط  $Mn_2O_3-MoO_3$  از یک قله شاخص هر اکسید برپایه رابطه شرر استفاده شد. برای هر کدام از نانواکسیدهای  $MoO_3$  و  $Mn_2O_3$  اندازه بلورک‌ها به ترتیب  $92/8$  و  $65/9$  نانومتر به‌دست آمد.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های Clin،  $Mn_2O_3-MoO_3/Clin$ ،  $MoO_3/Clin$ ،  $MoO_3$  و  $Mn_2O_3-MoO_3$

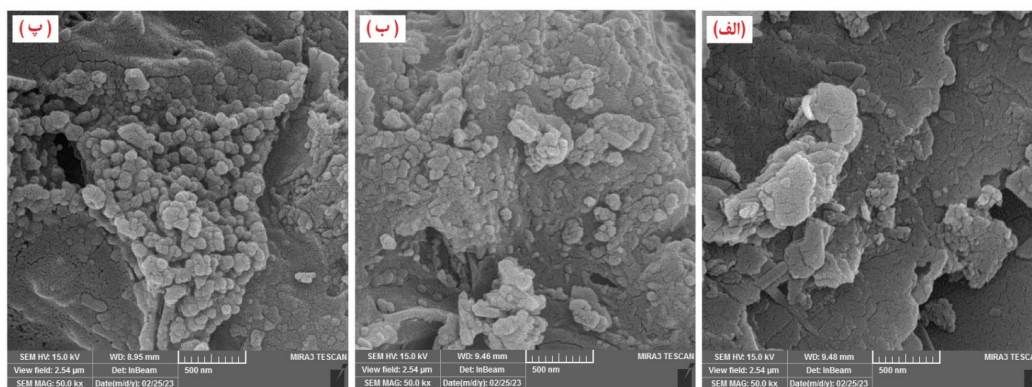
بررسی الگوهای XRD چندسازه‌ها نشان می‌دهد قله شاخص اصلی مربوط به الگوی  $MoO_3$  با مقداری جابه‌جایی در  $2\theta$  برابر با  $26/89^\circ$  در الگوی چندسازه  $MoO_3/Clin$  پدیدار شده است. همچنین قله دیگری در  $2\theta$  برابر با  $46/69^\circ$  دیده می‌شود که آن را می‌توان به نانوذرات  $MoO_3$  نسبت داد. یک قله مربوط به زئولیت کلینوپتیلولیت در این چندسازه در  $21/34^\circ$  مشاهده می‌شود که نسبت به زئولیت خالص به زاویای کوچکتر جابه‌جا شده است. این جابه‌جایی نشان می‌دهد که در نمونه

و چندسازهای  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  را نشان می‌دهد. در تصویر SEM ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت (شکل ۳-الف) ساختارهای صفحه‌مانندی قابل مشاهده هستند که در سطح آن‌ها ذره‌های کوچکتری با ریخت‌های نامنظم و با اندازه‌های متفاوت قرار گرفته‌اند. در تصاویر SEM چندسازهای  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  (شکل ۳-ب و پ)، افزون بر ذره‌های یادشده، ذره‌های به‌تقریب کروی کوچکتری نیز قابل مشاهده هستند. اندازه این ذره‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند و در برخی نقاط به صورت تجمع‌یافته حضور دارند. به‌نظر می‌رسد که این ذره‌های کوچکتر مربوط به نانوآکسیدهای  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و  $\text{MoO}_3$  باشند.



شکل ۲ طیف‌های FTIR نمونه‌های  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  و Clin

شکل ۳ تصاویر SEM ژئولیت کلینوپتیلولیت اسیدشویی‌شده



شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های Clin (الف)،  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  (ب) و  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  (پ)

و الگوهای XRD تهیه موفقیت‌آمیز چندسازها را تأیید می‌کنند.

با توجه به داده‌های EDS نسبت مولی Si/Al در چندسازهای  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  به ترتیب برابر ۸٫۸۸ و ۶٫۴۶ محاسبه شد. همچنین، نسبت مولی فلز (Mo) و (Mn) به سیلیکون و درصد وزنی اکسید بارگذاری‌شده در چندسازهای متفاوت به‌صورت زیر به‌دست آمد:

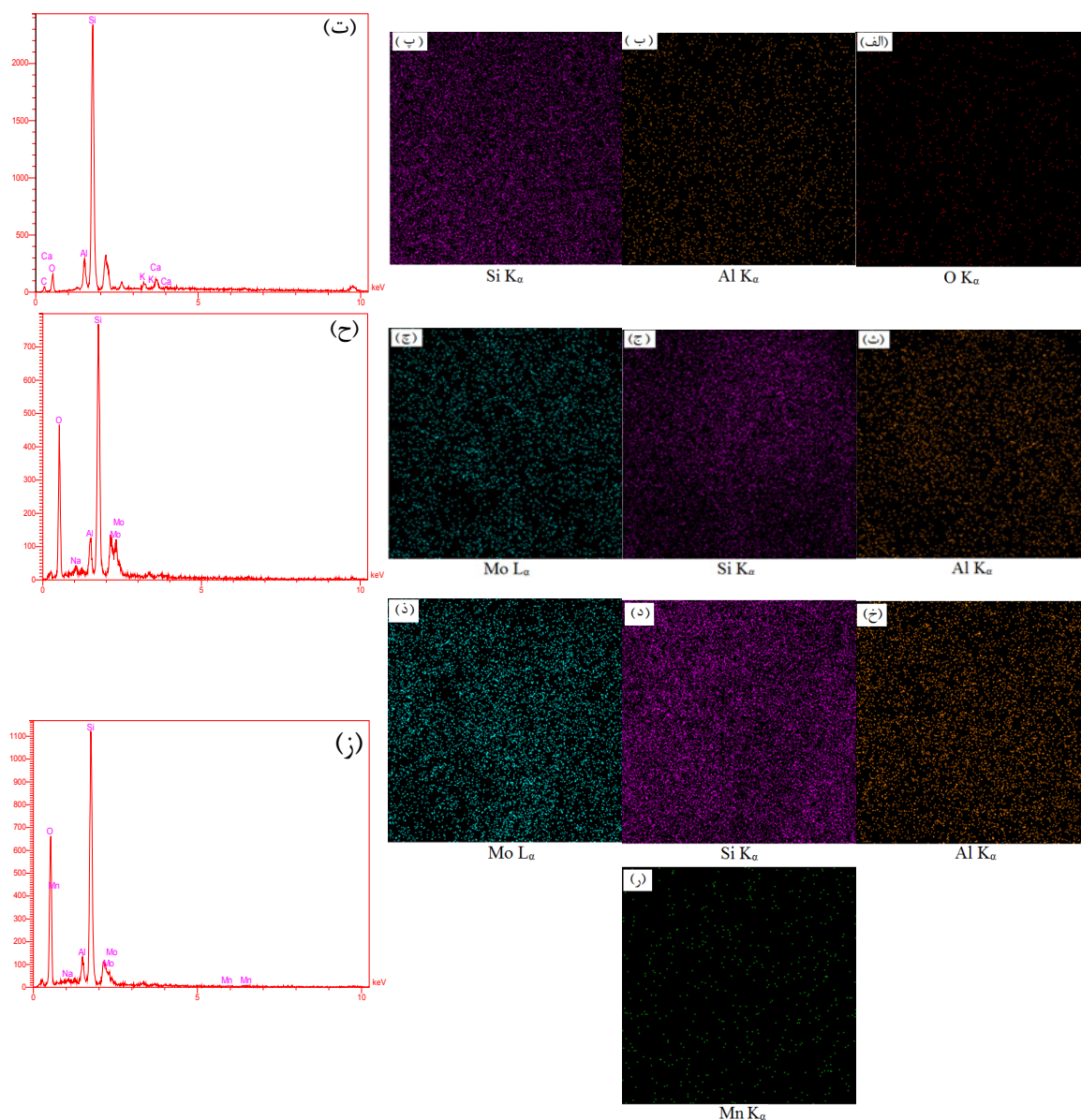
در چندساز  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  نسبت مولی Mo/Si برابر ۰٫۱۸۹ و درصد وزنی  $\text{MoO}_3$  بارگذاری‌شده ۳۳٫۵۷٪ بود. در

نگاشت عنصری به‌همراه طیف EDS ژئولیت خالص و چندسازهای  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  در شکل ۴ آورده شده است. برپایه طیف‌های EDS برای چندساز  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  قله‌های مربوط به عناصر O، Mo، Al، Si و برای چندساز  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  قله‌های O، Mo، Al، Si قابل مشاهده هستند. همچنین، نگاشت عنصری نمونه‌ها نشان می‌دهد که عناصر Mo و Mn به‌طور یکنواخت در سطح چندسازها توزیع شده‌اند. این نتیجه‌ها به‌همراه تصاویر SEM



$MnMoO_4$  و  $Mn_2O_3$  سنتز شده بودند، محاسبه درصد وزنی تک تک اکسیدها امکان پذیر نبود.

چندسازه  $Mn_2O_3-MoO_3/Clin$  نسبت مولی  $Mo/Mn$  برابر  $11/33$  و نسبت مولی  $(Mo+Mn)/Si$  برابر  $0.062$  بود. به علت اینکه برپایه نتیجه‌های XRD مخلوطی از اکسیدهای  $MoO_3$



شکل ۴ نگاشت عنصری و طیف EDS نمونه‌های Clin (الف تا ت)،  $MoO_3/Clin$  (ث تا ح) و  $Mn_2O_3-MoO_3/Clin$  (خ تا ز)

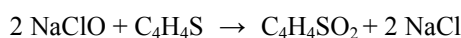
ارزیابی فعالیت چندسازها در حذف تیوفن

عملکرد چندسازهای تهیه شده برای حذف تیوفن در محلول ۲۰۰ ppm تیوفن در نرمال هگزان و محلول ۲۰۰ ppm تیوفن در آب و اتانول بررسی شد و مقدار حذف تیوفن پس از هر بار نمونه گیری (هر یک ساعت) با بررسی طیف جذبی نمونه ها با دستگاه طیف سنجی UV-Vis تعیین شد. مقدار جذب اندازه گیری شده با دستگاه بر پایه قانون بیر-لامبرت با غلظت رابطه مستقیم دارد و می توان به غلظت تیوفن در محلول استاندارد پس از حذف پی برد.

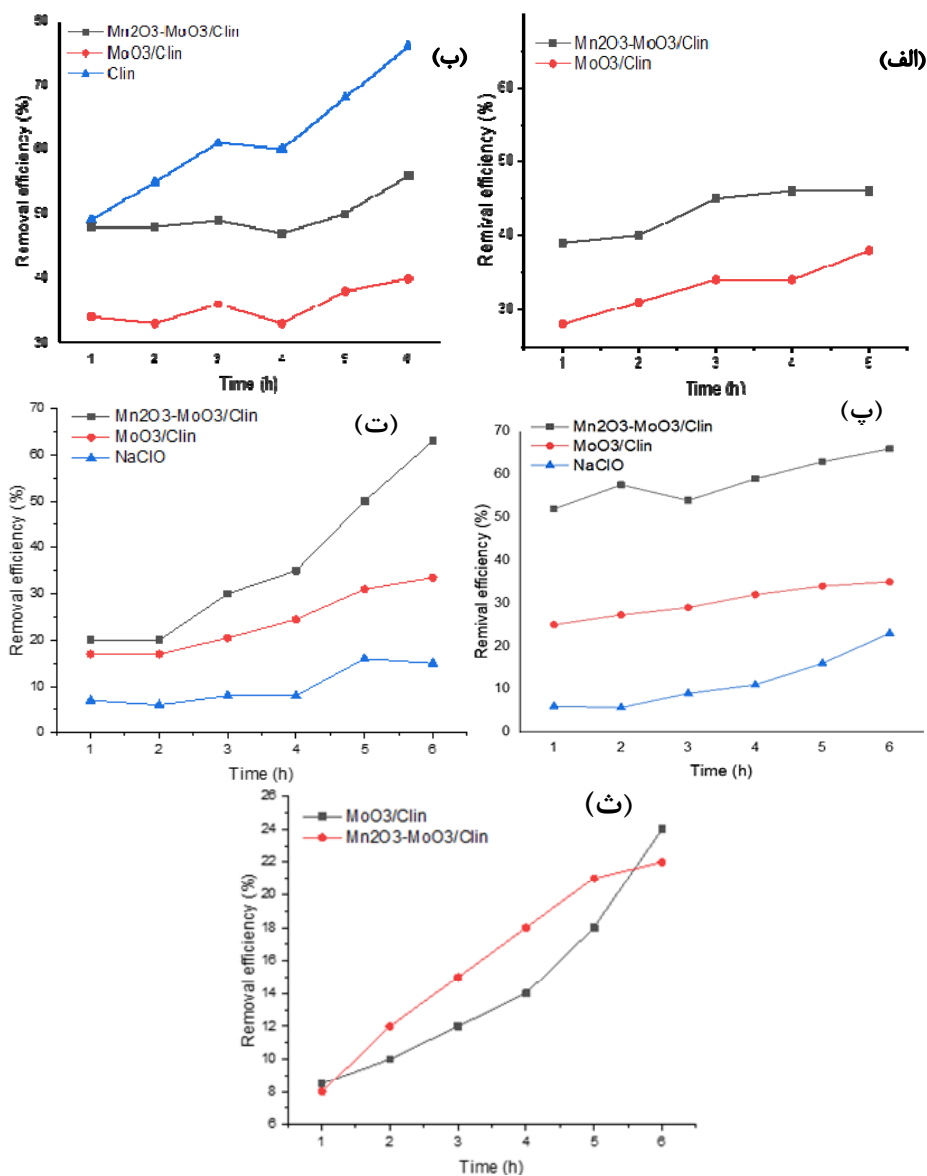
نتیجه های حذف تیوفن تحت شرایط متفاوت با چندسازهای تهیه شده در شکل ۵ نشان داده شده است. مقایسه نمودارهای ۵-الف و ب در این شکل که مربوط به حذف تیوفن در حلال آب و اتانول در دو دمای متفاوت است، نشان می دهد که افزایش دما از ۲۹۸ کلوین به ۳۳۳ کلوین موجب بهبود عملکرد چندساز  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  در حذف تیوفن شده، ولی تأثیر چندانی در عملکرد چندساز  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  نداشته است. افزایش بازده حذف تیوفن با افزایش دما برای چندساز  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  نیز گزارش شده است، به گونه ای که با افزایش دما از ۳۲۸ کلوین به ۳۳۳ کلوین، بازده حذف از ۸۲٪ به ۹۴٪ رسیده است [۱۷]. به نظر می رسد که انتخاب دمای مناسب برای هر کاتالیست در فرایند ODS می تواند به بهبود عملکرد حذف منجر شود. افزون بر این بررسی، حذف تیوفن با زئولیت خالص (شکل ۵-ب) نشان دهنده بازده بالای حذف با کلینوپتیلولیت در مقایسه با چندسازهای تهیه شده است. زئولیت کلینوپتیلولیت به تنهایی می تواند حدود ۷۸٪ درصد از تیوفن را در دمای ۳۳۳ کلوین در حلال آب و اتانول حذف کند. جذب تیوفن با زئولیت می تواند از راه برهم کنش جفت الکترون های آزاد گوگرد با مکان های اسید لوئیس زئولیت

اتفاق بیفتد. از طرف دیگر تیوفن به دلیل داشتن جفت الکترون های آزاد می تواند به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی عمل و از این راه با گروه های هیدروکسیل سطح زئولیت برهم کنش کند. کاهش عملکرد زئولیت در نتیجه تهیه چندساز را می توان به بلوک شدن حفره های زئولیت با اکسیدهای  $\text{MoO}_3$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  و کاهش سطح ویژه آن نسبت داد. بر پایه نتیجه های تجزیه BET، سطح ویژه زئولیت کلینوپتیلولیت خالص،  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  به ترتیب برابر با ۵۷، ۳۰ و ۲۸ مترمربع بر گرم است. کاهش سطح ویژه منجر به کاهش میزان جذب سطحی تیوفن و در نتیجه کاهش بازده حذف کاتالیستی آن می شود.

به طور کلی بر پایه نمودارهای شکل ۵ چندساز  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  عملکرد بهتری نسبت به چندساز  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  دارد. نتیجه های مشابهی برای حذف ترکیب های تیوفنی با چندساز  $\text{H}_2\text{O}_2$  (۱۵٪  $(\text{MoO}_3\text{-WO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  به عنوان اکسنده به دست آمده است [۱۷]. مقایسه شکل ۵-الف و ب با شکل های ۵-پ و ت نشان می دهد که افزایش ۲۰ میکرولیتر  $\text{NaClO}$  به عنوان اکسیدکننده موجب بهبود عملکرد چندساز  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  در هر دو دما می شود. در واقع  $\text{NaClO}$  به عنوان اکسیدکننده به احتمال بر پایه معادله زیر موجب اکسایش تیوفن به تیوفن سولفون می شود [۱۷].



اکسیدکننده به تنهایی موجب حذف حدود ۲۰٪ و ۱۵٪ تیوفن به ترتیب در دمای ۲۹۸ و ۳۳۳ کلوین می شود و در حضور چندسازهای  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  بازده به ترتیب به حدود ۶۶٪ و ۳۵٪ می رسد. با این وجود افزایش دما از ۲۹۸ به ۳۳۳ کلوین در حضور اکسیدکننده تأثیری در بهبود عملکرد هیچ یک از چندسازها نداشته است.



شکل ۵ نمودارهای حذف تیوفن با زئولیت خالص و چندسازه‌های  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  در دمای ۲۹۸ کلوین و حلال آب-اتانول (الف)، دمای ۳۳۳ کلوین و حلال آب-اتانول (ب)، دمای ۲۹۸ کلوین، ۲۰ میکرولیتر اکسیدکننده و حلال آب-اتانول (پ) و دمای ۳۳۳ کلوین و حلال آب-اتانول (ت) و دمای ۳۳۳ کلوین و حلال نرمال هگزان (ث)

چندسازه‌ها در حذف تیوفن در حلال قطبی بهتر از حلال غیرقطبی است که می‌تواند ناشی از قطبیت بالای فراورده‌های

نتیجه‌های بررسی تأثیر تغییر حلال از حلال قطبی آب- اتانول به حلال غیرقطبی نرمال هگزان نشان داد که عملکرد

تعدادی از کاتالیست‌ها در جدول ۱ گردآوری شده است. داده‌های جدول نشان می‌دهد که هر چند تعدادی از کاتالیست‌های گزارش شده بازده بالایی در حذف تیوفن نشان می‌دهند، ولی چندسازه  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  تهیه شده در این پژوهش عملکرد به نسبت قابل مقایسه‌ای با بیشتر نمونه‌های گزارش شده در منابع دارند. این چندسازه می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست موثر برای حذف سایر ترکیب‌های گوگردی موردتوجه قرار بگیرد.

به‌دست‌آمده از حذف تیوفن و حلالیت بهتر آن‌ها در حلال آب-اتانول باشد. فرآورده‌های به‌دست‌آمده از اکسایش کاتالیستی تیوفن به‌راحتی سطح کاتالیست را ترک می‌کنند و در نتیجه مکان‌های فعال کاتالیست در دسترس مولکول‌های جذب‌شونده قرار می‌گیرند. عامل موثر دیگر در کاهش بازده در حلال غیرقطبی می‌تواند عدم توزیع مناسب چندسازه‌های دارای گروه‌های قطبی هیدروکسل در حلال غیرقطبی هگزان باشد. برای مقایسه نتیجه‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش با مقادیر گزارش شده در منابع، بازده حذف کاتالیستی تیوفن با

جدول ۱ مقایسه بازده حذف تیوفن با تعدادی از کاتالیست‌های گزارش شده در منابع

منبع	بازده حذف (%)	زمان (min)	دمای واکنش (K)	اکسنده	مقدار کاتالیست (g)	کاتالیست
[۲۶]	> ۹۵	۳۵	۳۳۸	تتراپوتیل هیدروپروکسید	۰/۵	$\text{MnO}_2$
[۱۳]	~ ۵۰	۲۴۰	۳۳۳	$\text{H}_2\text{O}_2$	۰/۱	14 wt.% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
[۱۷]	> ۹۹	۲۴۰	۳۳۳	$\text{H}_2\text{O}_2$	۰/۰۱	15%( $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ )/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
[۱۷]	۳۶	۲۴۰	۳۳۳	$\text{H}_2\text{O}_2$	۰/۰۱	15% $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
[۱۷]	۴۸	۲۴۰	۳۳۳	$\text{H}_2\text{O}_2$	۰/۰۱	$\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ (نسبت مولی ۱:۱)
این پژوهش	۶۶	۳۶۰	۲۹۸	$\text{NaClO}$	۰/۰۵	$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$
این پژوهش	۳۵	۳۶۰	۲۹۸	$\text{NaClO}$	۰/۰۵	$\text{MoO}_3/\text{Clin}$

نشان داد که برهم‌کنش بین زئولیت و اکسیدهای فلزی در چندسازه‌ها از راه گروه‌های هیدروکسیل اتفاق می‌افتد. عملکرد چندسازه‌های تهیه شده برای حذف تیوفن در حلال نرمال هگزان و آب-اتانول در دماهای ۲۹۸ و ۳۳۳ کلوین در حضور اکسیدکننده و بدون آن، ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان دادند که چندسازه  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  عملکرد بهتری داشت و در دمای محیط، در حلال آب-اتانول و در حضور  $\text{NaClO}$  توانست ۶۶٪ از تیوفن را حذف کند. حضور  $\text{NaClO}$  به‌عنوان اکسیدکننده قابلیت تبدیل تیوفن به مشتق‌های سولفونی آن و در نتیجه افزایش درصد حذف تیوفن برای هر دو چندسازه را

## نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، چندسازه‌های  $\text{MoO}_3/\text{Clin}$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$  با روش مستقیم (سنتز نانواکسیدها در حضور زئولیت) تهیه شد و با روش‌های XRD، FTIR و SEM شناسایی شدند. حضور قله‌های مربوط به اکسیدهای  $\text{MoO}_3$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  در الگوی XRD چندسازه‌ها، تهیه موفقیت آمیز چندسازه‌ها را تأیید کرد. اندازه بلورک‌ها با رابطه شرر برای نانوذره‌های تهیه شده به ترتیب برابر ۹۲/۸ و ۶۵/۹ نانومتر برای  $\text{MoO}_3$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  به‌دست آمد. طیف‌های EDS و نگاشت عنصری نمونه‌ها حضور عناصر Mn و Mo و توزیع یکنواخت آن‌ها را در چندسازه‌ها تأیید کرد. همچنین، طیف‌های FTIR

### سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی شرکت گاز استان آذربایجان شرقی (طبق قرارداد ۶۹۸۱۰۱) انجام شده است.

موجب شد. همچنین، تغییر حلال از یک حلال قطبی به یک حلال غیرقطبی بازده حذف را کاهش داد.

### مراجع

- Raj A, Ibrahim S, Jagannath A. Combustion kinetics of H<sub>2</sub>S and other sulfurous species with relevance to industrial processes. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020;80:100848. doi: [org/10.1016/j.pecs.2020.100848](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100848)
- Zeng J, Hu L, Tan X, He C, He Z, Pan W, et al. Elimination of methyl mercaptan in ZVI-S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> system activated with in-situ generated ferrous ions from zero valent iron. *Catalysis Today*. 2017;281:520-6. doi: [org/10.1016/j.cattod.2016.06.024](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.024)
- De Angelis A. Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;113:37-42. doi: [org/10.1016/j.apcatb.2011.11.026](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.026)
- Khatamian M, Shoar S, Divband B. Synthesis of High Crystalline ZSM-5 Zeolite and M (II)(Zn, Cu & Ni)-ZSM-5 and Evaluation of Their Adsorptive Desulfurization Performance. *Mater Sci Indian J*. 2014;11:74-84.
- Pathania S, Narang RK, Rawal RK. Role of sulphur-heterocycles in medicinal chemistry: An update. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2019;180:486-508. doi: [org/10.1016/j.ejmech.2019.07.043](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.07.043)
- Yang RT. *Adsorbents: Fundamentals and applications*. U.S.: John Wiley & Sons; 2003.
- Lyu Y, Liu X, Liu W, Tian Y, Qin Z. Adsorption/oxidation of ethyl mercaptan on Fe-N-modified active carbon catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2020;393:124680. doi: [org/10.1016/j.cej.2020.124680](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124680)
- Stach H, Lohse U, Thamm H, Schirmer W. Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites. *Zeolites*. 1986;6(2):74-90. doi: [org/10.1016/S0144-2449\(86\)80001-X](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(86)80001-X)
- Zheng T, Liu B, Wang A, Li X, Wang P. Degradation of methyl mercaptan by a microwave-induced photoreaction process. *Chemical Engineering Journal*. 2019;368:369-76. doi: [org/10.1016/j.cej.2019.02.156](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.156)
- Caudillo-Flores U, Avilés-García O, Alonso-Núñez G, Kubacka A, Fernández-García M. Assessing quantitatively charge carrier fate in 4-chlorophenol photocatalytic degradation using globular titania catalysts: Implications in quantum efficiency calculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(5):106074. doi: [org/10.1016/j.jece.2021.106074](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106074)
- Jacobs PA, Martens JA, Weitkamp J, Beyer HK. Shape-selectivity changes in high-silica zeolites. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 1981;72:353-69. doi: [org/10.1039/DC9817200353](https://doi.org/10.1039/DC9817200353)
- Tepluchin M, Pham DK, Casapu M, Mädler L, Kureti S, Grunwaldt J-D. Influence of single- and double-flame spray pyrolysis on the structure of MnO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeO<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their behaviour in CO removal under lean exhaust gas conditions. *Catalysis Science & Technology*. 2015;5(1):455. doi: [10.1039/C4CY00727A](https://doi.org/10.1039/C4CY00727A)
- Jia Y, Li G, Ning G. Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under mild and solvent free conditions. *Fuel Processing Technology*. 2011;92(1):106-11. doi: [org/10.1016/j.fuproc.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.011)
- Yang G, Zhang X, Yang H, Long Y, Ma J. Sucrose facilitated synthesis of mesoporous silicoaluminophosphate SAPO-11 with different crystalline phases of MoO<sub>3</sub> for highly-efficient oxidative desulfurization. *Journal of*

- Colloid and Interface Science. 2018;532:92-102. doi: [org/10.1016/j.jcis.2018.07.074](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.074)
15. Yang G, Yang H, Zhang X, Feng F, Ma J, Qin J, et al. Surfactant-free self-assembly to the synthesis of  $\text{MoO}_3$  nanoparticles on mesoporous  $\text{SiO}_2$  to form  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  nanosphere networks with excellent oxidative desulfurization catalytic performance. Journal of Hazardous Materials. 2020;397:122654. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2020.122654](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122654)
  16. Subhan S, Rahman AU, Yaseen M, Rashid HU, Ishaq M, Sahibzada M, et al. Ultra-fast and highly efficient catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene at ambient temperature over low Mn loaded Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Ni-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts using  $\text{NaClO}$  as oxidant. Fuel. 2019;237:793-805. doi: [org/10.1016/j.fuel.2018.10.067](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.067)
  17. Shen Y, Lu X, Ma X, He J, Zhang D, Zhan H, et al. Oxidative desulfurization of thiophene derivatives with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of catalysts based on  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  under mild conditions. Kinetics and Catalysis. 2017;58:28-33. doi: [org/10.1134/S0023158417010086](https://doi.org/10.1134/S0023158417010086)
  18. Nawaf AT, Ghani SA, Jarullah AT, Mujtaba IM. Improvement of fuel quality by oxidative desulfurization: Design of synthetic catalyst for the process. Fuel Processing Technology. 2015;138:337-43. doi: [org/10.1016/j.fuproc.2015.05.033](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.033)
  19. Liu C, Shi J-W, Gao C, Niu C. Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$ : A review. Applied Catalysis A: General. 2016;522:54-69. doi: [org/10.1016/j.apcata.2016.04.023](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.023)
  20. Pratt III HD, Rose AJ, Staiger CL, Ingersoll D, Anderson TM. Synthesis and characterization of ionic liquids containing copper, manganese, or zinc coordination cations. Dalton Transactions. 2011;40(43):11396-401. doi: [org/10.1039/C1DT10973A](https://doi.org/10.1039/C1DT10973A)
  21. Xiao W, Wang D, Lou XW. Shape-controlled synthesis of  $\text{MnO}_2$  nanostructures with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction. The Journal of Physical Chemistry C. 2010;114(3):1694-700. doi: [org/10.1021/jp909386d](https://doi.org/10.1021/jp909386d)
  22. Wang J, Li J, Jiang C, Zhou P, Zhang P, Yu J. The effect of manganese vacancy in birnessite-type  $\text{MnO}_2$  on room-temperature oxidation of formaldehyde in air. Applied Catalysis B: Environmental. 2017;204:147-55. doi: [org/10.1016/j.apcatb.2016.11.036](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.036)
  23. Liang Z, Ni J. Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. Journal of Hazardous Materials. 2009;166(1):52-60. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.002](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.002)
  24. Adel R, Ebrahim S, Shokry A, Soliman M, Khalil M. Nanocomposite of  $\text{CuInS}/\text{ZnS}$  and Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for Cholesterol Sensing. ACS Omega. 2021;6(3):2167-76. doi: [10.1021/acsomega.0c05416](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05416)
  25. Mokhtari A, Yavari A, Khatamian M, Sadeghi E, Peighambaroust NS, Aydemir U. Facile synthesis of graphene quantum dots/ZSM-5 type metalosilicate composites and evaluating their performance in photocatalytic degradation of methylene blue and electrochemical water splitting. Advanced Powder Technology. 2023;34(1):103892. doi: [org/10.1016/j.apt.2022.103892](https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103892)
  26. Alheety MA, Al-Jibori SA, Karadağ A, Akbaş H, Ahmed MH. A novel synthesis of  $\text{MnO}_2$  nanoflowers as an efficient heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization of thiophenes. Nano-Structures & Nano-Objects. 2019;20:100392. doi: [org/10.1016/j.nanoso.2019.100392](https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100392)

## تهیه و بررسی رفتار پاداکسندگی فیلم‌های خوراکی بر پایه کربوکسی‌متیل سلولز حاوی روغن اسانس نعنا و روغن زیتون

سیما پوربیرام<sup>۱\*</sup> و مهسا کوشش<sup>۲</sup>

۱. دانشیار، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۱ بازنگری: فروردین ۱۴۰۲ پذیرش: خرداد ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1978782.2094



20.1001.1.27835324.1402.17.2.5.1

### چکیده

ساخت فیلم‌های خوراکی بر پایه بسیار زیست‌تخریب‌پذیر کربوکسی‌متیل سلولز حامل اسانس استخراج‌شده از گیاه نعنا، به‌عنوان منبع پاداکسند، در این کار گزارش شده است. برای بهبود کیفیت این فیلم‌ها از موادی مانند کلسیم آسکوربات به‌عنوان پیونددهنده، ساکاروز به‌عنوان کشسان‌کننده، روغن زیتون به‌عنوان آب‌گریزکننده فیلم‌ها استفاده شده است. نتیجه‌های آزمون‌های کنترل کیفی که بر فیلم‌ها انجام شد، نشان داد که افزودن اسانس نعنا و روغن زیتون موجب بهبود معنادار کیفیت فیلم پایه شده است. به‌طوری‌که در فیلم اصلاح‌شده رطوبت ۲۷ درصد، تورم ۳۱ درصد، حلالیت ۳۰ درصد و نفوذپذیری بخار آب ۳۹ درصد کاهش یافت. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از نمودارهای تنش-کرنش نشان داد با افزودن کلسیم آسکوربات به ترکیب فیلم، میانگین مقاومت کششی ۳/۸ برابر و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست ۲/۳ برابر افزایش یافت. با توجه به اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، فیلم‌های حاوی اسانس نعنا ویژگی پاداکسندگی داشتند و پایداری و کارایی اسانس در داخل آن‌ها زیاد بود.

**واژه‌های کلیدی:** فیلم خوراکی، اندازه‌گیری الکتروشیمیایی، پاداکسند، نعنا.

### مقدمه

بسته‌بندی‌ها پیامدهای جدی آلودگی‌های زیست‌محیطی و گرمایش زمین است. این‌گونه بسته‌بندی‌ها همچنین، با توجه به اینکه می‌توانند حامل مواد پاداکسیدانی و پادباکتری باشند بسیار حائز اهمیت هستند. با توجه به این که تمام اجزای به‌کاررفته در این نوع پوشش‌ها به‌طور کامل بی‌خطر هستند جایگزینی بسیار مناسب برای بسته‌بندی‌ها بر پایه مواد نفتی هستند [۱ تا ۵].

نگرش کلی برای ساخت فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر، خوراکی و بی‌خطر بودن و نیز سازگار بودن با محیط‌زیست است. پایه ساخت این فیلم‌ها بسپارهای زیستی مانند کربوکسی‌متیل سلولز<sup>۱</sup> (CMC) است. امروزه دلیل توجه بسیار زیاد بر این گونه

1. Carboxymethyl cellulose (CMC)

با وجود قابلیت استفاده از زیست‌بسپارها در تولید فیلم‌هایی با ویژگی‌های ظاهری و مکانیکی مطلوب، آب‌دوستی به نسبت بالای آن‌ها موجب کاربرد محدود آن‌هاست. دلیل اصلی افزودن لیپیدها به داخل فیلم‌ها افزایش ویژگی آب‌گریزی آن‌هاست. اسیدهای چرب و روغن‌های خوراکی مانند روغن زیتون، از مشتق‌های لیپیدی هستند که می‌توانند به بهبود ویژگی مقاومت در برابر رطوبت فیلم‌های زیست‌بسپار کمک کنند [۱۱]. روغن زیتون در دمای اتاق مایع است، از این رو، به راحتی قابل اختلاط با زیست‌بسپارها، بدون نیاز به گرما است. افزون‌بر آن، به علت داشتن ترکیب‌های پلی‌فنلی و پاداکسندگی، موجب افزایش ایمنی مواد غذایی می‌شود. از دیگر اجزای به کار رفته در داخل پوشش‌های زیست‌تخریب‌پذیر می‌توان به پاداکسندها اشاره کرد. منابع بسیاری برای استخراج پاداکسندها می‌توان نام برد ولی از مهم‌ترین منابع که دارای پاداکسندهای زیستی هستند، می‌توان به گیاهان دارویی اشاره کرد. اسانس‌های گیاهان دارویی ویژگی پاداکسندگی خوبی برای ساخت این گونه فیلم‌ها دارند. پاداکسندها به علت خنثی کردن اثر اکسندگی موجب جلوگیری از اکسید و خراب شدن مواد غذایی، افزایش طول عمر و ایمنی آن‌ها و نگهداری بهینه مواد غذایی می‌شوند [۱۲].

در این کار پژوهشی، فیلم خوراکی بر پایه کربوکسی‌متیل سلولز حاوی اسانس نعنا و روغن زیتون ساخته شده است. حضور همزمان اسانس نعنا و روغن زیتون اثر هم‌افزایی در بهبود ویژگی‌های ظاهری و فیزیکی فیلم داشتند. ویژگی پاداکسندگی فیلم‌های تهیه شده به روش‌های الکتروشیمیایی و با استفاده از مغز مداد ارزان و در دسترس، بررسی شد.

### بخش تجربی

#### مواد و تجهیزات

مواد به کار رفته در ساخت فیلم‌ها شامل کربوکسی‌متیل سلولز با گران‌روی متوسط (CMC)، کلسیم آسکوربات و ساکاروز از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شدند. اسانس نعنا با

بسپارهای زیست‌تخریب‌پذیر مورد استفاده در تولید فیلم‌ها را می‌توان به دو گروه طبیعی و سنتزی تقسیم کرد.

از بسپارهای سنتزی می‌توان مشتق‌های سلولز از جمله متیل سلولز، هیدروکسی‌پروپیل سلولز، هیدروکسی‌پروپیل‌متیل سلولز، کربوکسی‌متیل سلولز و سلولز میکروبلوری اشاره کرد. سلولز فراوان‌ترین زیست‌بسپار موجود در طبیعت است که به دلیل سهولت تولید، زیست‌تخریب‌پذیری بالا و قیمت کم آن، توجه به استفاده از این زیست‌بسپار در تولید مواد بسته‌بندی، به صورت روزافزون در حال افزایش است. کربوکسی‌متیل سلولز یکی از مشتق‌های سلولز و زیست‌بسپاری خطی و محلول در آب است. کربوکسی‌متیل سلولز توانایی تشکیل فیلم‌های مقاوم، شفاف، پیوسته و یکنواخت را دارد [۶ و ۷]. فیلم‌های خوراکی باید یک ساختار منعطف و کششی داشته باشند تا به آسانی بر سطح غذا قابل استفاده و ترکیب آن نیز با محیط‌زیست سازگار باشد. نرم‌کننده‌ها با ضعیف کردن نیروهای بین مولکولی بین زنجیره‌ای بسیاری مجاور، سبب کاهش شکنندگی، افزایش انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر پارگی فیلم‌های خوراکی می‌شوند. نرم‌کننده‌ها باید با بسپار و در صورت امکان حلال سازگار باشند. در این فیلم‌ها به جای گلیسرول از قندهای طبیعی مانند ساکاروز که یک ماده به‌طور کامل بی‌خطر است، به عنوان نرم‌کننده استفاده می‌شود [۸]. برای شبکه‌ای کردن ساختار فیلم‌های زیست‌تخریب‌پذیر و ایجاد پیوندهای عرضی با کربوکسی‌متیل سلولز از مواد پیونددهنده استفاده می‌شود که به‌طور معمول یک نمک فلزی هستند و یک زنجیره بسپار را به صورت اشتراکی به یک زنجیره بسپار دیگر پیوند می‌دهد. زمانی که این ترکیب‌ها به فیلم پایه افزوده می‌شوند موجب ایجاد ترکیب پیچیده‌ای می‌شوند که به شدت ویژگی‌های عملکردی آن بهبود می‌یابد. کلسیم آسکوربات یک پیوند دهنده است که به علت بی‌خطر بودن آن در ساخت فیلم‌های خوراکی استفاده و موجب می‌شود ساختار بسپار فیلم‌ها شبکه‌ای و پیچیده شود. همچنین، موجب افزایش مقاومت فیلم‌ها در برابر بخار آب می‌شود [۹ و ۱۰].



تعیین درصد تورم؛ ابتدا قطعه‌ای از فیلم‌های خشک‌شده وزن شد ( $W_0$ ). سپس ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر روی آن ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$  قرار داده شد. پس از ۲۴ ساعت آب اضافی نمونه خارج و نمونه وزن شد تا وزن فیلم پس از تورم به دست آید ( $W_e$ ). این کار را با سه بار تکرار برای سه نمونه دیگر هم، انجام شد. سپس، با معادله ۲ درصد تورم فیلم به دست آمد.

$$x = \frac{w_e - w_0}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

تعیین درصد حلالیت؛ لایه‌های متورم‌شده از آزمون پیشین در داخل آون قرار داده شدند تا دوباره به‌طور کامل خشک شوند و آب خود را به‌طور کامل از دست بدهند تا وزن آن‌ها ثابت شود. سپس، شیشه‌ها ساعت‌های حاوی نمونه‌های فیلم به‌طور کامل خشک‌شده با ترازو وزن شدند و وزن شیشه ساعت‌ها از وزن مجموعه کم شد تا وزن فیلم خشک باقی‌مانده به دست آید ( $W_d$ ). با معادله ۳ درصد حلالیت نمونه‌های فیلم به دست آمدند.

$$X = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100 \quad (3)$$

تعیین مقدار نفوذ بخار آب؛ ابتدا سیلیکاژل‌ها در داخل آون با دمای بالای  $100^\circ\text{C}$  قرار داده شدند تا به‌طور کامل خشک شوند. پس از آن، لوله‌های آزمایش با ۱۰ گرم سیلیکاژل به‌طور کامل خشک‌شده، پر شدند. سپس، دهانه هر لوله را با یک تکه مربع شکل از فیلم به‌طور کامل مهر و موم و در داخل خشکانه حاوی آب قرار داده شدند. پس از یک شبانه روز، سیلیکاژل‌های داخل لوله‌ها با ترازو وزن شدند تا مقدار جذب رطوبت سیلیکاژل‌ها مشخص شود. از این مقدار می‌توان فهمید که فیلم‌ها تا چه حد در مقابل رطوبت با دوام هستند و پس از آن، عدد به دست آمده با کمک معادله ۴ سنجیده شد تا مقدار نفوذپذیری بخار آب آن مشخص شود.

$$WVP = \frac{\Delta m \times d}{\Delta t \times A \times \Delta p} \quad (4)$$

دستگاه کلونجر و در محل آزمایشگاه استخراج شد. روغن بکر زیتون از منابع محلی تهیه شد. برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیوستات گالوانواستات اتو لب (PGSTAT302N) در سامانه سه الکترودی مرجع، کمکی و کار استفاده شد.

#### روش ساخت فیلم

برای ساخت فیلم پایه ابتدا ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر تا دمای  $70^\circ\text{C}$  گرم شد. سپس، ۰/۳ گرم کربوکسی‌متیل سلولز را به آب مقطر افزوده و پس از نیم‌ساعت، ۰/۵ گرم کلسیم آسکوربات به آن افزوده شد. پس از ۱۵ دقیقه، ۰/۱ گرم ساکاروز را به محلول افزوده و محلول به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس، محلول در یک ظرف مسطح ریخته و در داخل آون در دمای  $45^\circ\text{C}$  به مدت یک روز قرار داده شد تا خشک شود. پس از آن، فیلم در دمای اتاق و در رطوبت ۵۰ درصد از ظرف جدا شد. برای ساخت فیلم اصلاح‌شده، در انتها مقادیر بهینه‌شده از روغن زیتون و اسانس نعنا افزوده و محلول به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. پس از گذشت این زمان، محلول مشابه فیلم پایه، در یک ظرف مسطح ریخته و خشک شد [۱۳].

#### آزمون‌های کنترل کیفیت

تعیین ضخامت فیلم‌ها؛ ضخامت فیلم‌ها با یک میکرومتر دستی به دست آمد و در مورد هر فیلم میانگین سه بار اندازه‌گیری گزارش شد.

تعیین درصد رطوبت فیلم؛ ابتدا یک برش مربعی به اندازه ۰/۲۵ گرم ( $w_1$ ) از فیلم جدا و در داخل آون در دمای  $110^\circ\text{C}$  قرار داده شد. پس از ۱۰ دقیقه نمونه از آون خارج و وزن شد. این کار تا جایی تکرار شد که وزن نمونه ثابت شود ( $w_2$ ). این کار با سه بار تکرار برای سه نمونه دیگر هم، انجام شد. سپس با معادله ۱ درصد رطوبت فیلم به دست آمد [۱۴].

$$x = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \times 100 \quad (1)$$

در مقایسه با رطوبت فیلم پایه، حدود ۲۷ درصد کاهش یافته است. علت این کاهش درصد رطوبت، آب‌گریز شدن فیلم اصلاح‌شده با روغن زیتون و اسانس نعنا است [۱۶].

جدول ۱ میانگین درصد رطوبت سه نمونه از فیلم‌های پایه و اصلاح‌شده

میانگین درصد رطوبت	
فیلم پایه	فیلم اصلاح‌شده
۲۰٫۱±۱٫۲	۱۴٫۵±۰٫۸

#### درصد تورم

با توجه به معادله ۲ میانگین درصد تورم فیلم‌ها محاسبه شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از میانگین سه آزمون مستقل برای فیلم پایه و فیلم اصلاح‌شده با اسانس نعنا و روغن زیتون در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به این جدول، میانگین درصد تورم فیلم حاوی روغن زیتون و اسانس نعنا در مقایسه با فیلم پایه، حدود ۳۱ درصد کاهش یافته است. علت این کاهش درصد تورم به‌دلیل آب‌گریز شدن فیلم اصلاح‌شده با روغن زیتون و اسانس نعنا است.

جدول ۲ میانگین درصد تورم سه نمونه از فیلم‌های پایه و اصلاح‌شده

میانگین درصد تورم	
فیلم پایه	فیلم اصلاح‌شده
۶۶۰٫۲±۵۷	۴۵۱٫۳±۴۵

#### درصد حلالیت

با توجه به معادله ۳ میانگین درصد حلالیت فیلم‌ها محاسبه شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از میانگین سه آزمون مستقل برای فیلم پایه و فیلم اصلاح‌شده با اسانس نعنا و روغن زیتون در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به این جدول، میانگین درصد حلالیت فیلم حاوی روغن زیتون و اسانس نعنا در مقایسه با فیلم پایه، حدود ۳۰ درصد کاهش یافته است.

سال هفدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۲

که در آن  $(\Delta m/\Delta t) = (g/s)$  افزایش وزن در واحد زمان،  $d$  ضخامت لایه که واحد آن  $m$  است،  $A$  سطح مقطع و  $\Delta p$  اختلاف فشار بخار آب میان دو طرف فیلم است که در دمای  $100^\circ C$  برابر با  $1753/55$  پاسکال است [۱۵].

#### نتیجه‌ها و بحث

در شکل ۱ تصویر فیلم اصلاح‌شده با روغن زیتون و اسانس نعنا نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود شکل ظاهری فیلم نازک، شفاف و انعطاف‌پذیر است. ضخامت فیلم ۷۵ میکرومتر به‌دست آمد. اسانس نعنا به‌دلیل ویژگی پاداکسندگی و روغن زیتون به‌دلیل ویژگی‌های آب‌گریزی به فیلم‌ها افزوده شدند و ویژگی‌های فیلم‌ها را بهبود بخشیدند.



شکل ۱ فیلم نازک تهیه‌شده از کربوکسی‌متیل سلولز حاوی اسانس نعنا و روغن زیتون

#### درصد رطوبت

با توجه به معادله ۱ میانگین درصد رطوبت فیلم‌ها محاسبه شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از میانگین سه آزمون مستقل برای فیلم پایه و فیلم اصلاح‌شده با اسانس نعنا و روغن زیتون در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به این جدول، میانگین درصد رطوبت فیلم حاوی روغن زیتون و اسانس نعنا

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

زیتون و اسانس نعنا در مقایسه با فیلم پایه، حدود ۳۹ درصد کاهش یافته است. علت این کاهش، آب‌گریز شدن فیلم اصلاح‌شده با روغن زیتون و اسانس نعنا است.

این کاهش، تشکیل پیوندهای عرضی بین ترکیب‌های موجود در روغن زیتون و اسانس نعنا با بسپار پایه و نیز آب‌گریز شدن فیلم اصلاح‌شده است [۱۷].

جدول ۴ میانگین درصد نفوذ پذیری بخار آب سه نمونه از فیلم‌های پایه و اصلاح‌شده

میانگین درصد نفوذ پذیری بخار آب	
فیلم پایه	فیلم اصلاح شده
۵,۸۸×۱۰ <sup>-۱۰</sup>	۳,۵۹×۱۰ <sup>-۱۰</sup>

جدول ۳ میانگین درصد حلالیت سه نمونه از فیلم‌های پایه و اصلاح‌شده

میانگین درصد حلالیت	
فیلم پایه	فیلم اصلاح شده
۵۶±۴٪	۳۹±۳٪

نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش با مقادیر گزارش‌شده در مورد فیلم‌های مشابه که به تازگی منتشر شده‌اند مقایسه و در جدول ۵ آورده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقادیر به‌دست‌آمده در این کار قابل مقایسه با مقادیر گزارش‌شده است.

درصد نفوذپذیری بخار آب

با توجه به معادله ۴ میانگین درصد نفوذپذیری بخار آب فیلم‌ها محاسبه شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از میانگین سه آزمون مستقل برای فیلم پایه و فیلم اصلاح‌شده با اسانس نعنا و روغن زیتون در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به این جدول، میانگین درصد نفوذپذیری بخار آب فیلم حاوی روغن

جدول ۵ مقایسه نتیجه‌های این پژوهش با مقادیر گزارش‌شده در مراجع

مرجع	ضخامت (میکرومتر)	حلالیت	رطوبت	WVP***	EB**	TS*	فرمول‌بندی
این پژوهش	۷۰/۰	٪ ۳۹/۰	٪ ۱۴/۵	۳/۶×۱۰ <sup>-۱۰</sup>	٪ ۱۰/۶	۲/۷	کربوکسی‌متیل سلولز-اسانس نعنا - روغن زیتون
[۱۸]	۱۷/۰	٪ ۳۳/۰	٪ ۱۳/۰	۰/۳×۱۰ <sup>-۱۰</sup>	٪ ۷۱/۲۵	۱۱/۳	کربوکسی‌متیل سلولز-نانو کیتوسان ۱٪
[۱۹]	۶۷/۹	٪ ۲۳/۵	٪ ۲۰/۴	۲/۳×۱۰ <sup>-۱۰</sup>	٪ ۵/۹	۲۰/۰	کربوکسی‌متیل سلولز-لیگنین
[۲۰]	۱۳۵/۰	٪ ۸/۰	٪ ۱۱/۶	۱/۷×۱۰ <sup>-۱۰</sup>	٪ ۳/۰	۱۲/۰	کربوکسی‌متیل سلولز-پلی وینیل الکل-آلویه ورا

\*\*\* نفوذ پذیری نسبت به بخار آب (g/pa.s.m)

\*\* کشیدگی در نقطه تسلیم

\* استحکام کششی (مگا پاسکال)

تنش-کرنش به‌دست‌آمده از این آزمون برای فیلم‌های فاقد و حاوی کلسیم آسکوربات در شکل ۲ نمایش داده شده است. برای بررسی تکرارپذیری روش و به‌دست‌آوردن مقادیر میانگین، هر آزمون در مورد سه نمونه فیلم مجزا تهیه شده، انجام گرفت. همان‌طور که مشاهده می‌شود در مورد فیلم‌های بدون کلسیم آسکوربات، میانگین استحکام کششی ۰/۷ مگاپاسکال و

کنترل کیفیت ویژگی مقاومت مکانیکی

برای بررسی ویژگی فیزیکی فیلم‌ها آزمون مقاومت کششی به‌کارگرفته شد. در این آزمون با کشیدن فیلم‌ها در دستگاه کششی، می‌توان واکنش آنان را در برابر نیروهای اعمالی تعیین کرد و هنگامی که ماده کشیده می‌شود می‌توان به استحکام کششی و افزایش طول آن ماده دست یافت. نمودارها

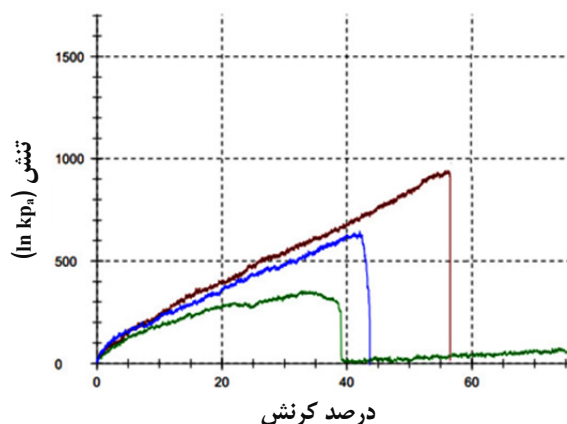
به طرز معنی‌داری نسبت به فیلم‌های پایه تغییر کرده‌اند. میانگین استحکام کششی ۲٫۷ مگاپاسکال به دست آمد که در مقایسه با فیلم‌های بدون کلسیم آسکوربات ۳٫۸ برابر بیشتر است. همچنین، میانگین درصد افزایش طول در محل پارگی ۱۰۶ درصد به دست آمد که نشان دهنده بهبود ۲٫۳ برابری کیفیت فیلم‌ها است. با توجه به جدول ۵ مشاهده می‌شود که این مقدار بسیار بالاتر از مقادیر گزارش شده در متون برای بسپارهای بر پایه کربوکسی‌متیل سلولز است. به احتمال دلیل این انعطاف بالا ایجاد پیوندهای بین شبکه‌ای ترکیب‌های موجود در اسانس نعنا و روغن زیتون با بسپار پایه است. همچنین، با توجه به نمودارها، همه نمونه‌ها به محض رسیدن به نقطه تسلیم بدون هیچ مقاومتی پاره شده‌اند که نشان دهنده ویژگی کشسانی فیلم‌ها است [۱۵].

#### اندازه‌گیری ویژگی پاداکسندگی فیلم

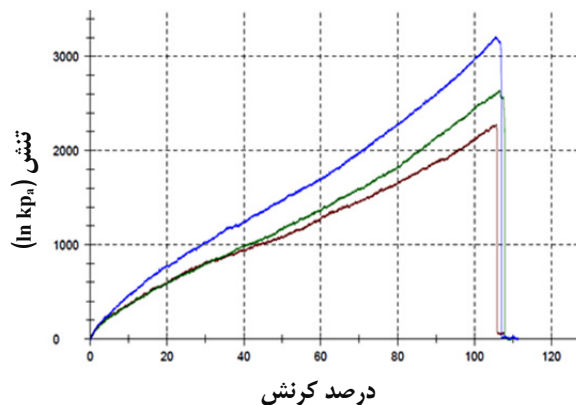
با توجه به مراجع، اسانس نعنا دارای ویژگی پاداکسندگی بالا است [۲۱]. بنابراین، انتظار می‌رود بتوان مقدار پاداکسندگی داخل اسانس نعنا را با روش الکتروشیمیایی اندازه‌گیری کرد. از این رو، رفتار الکتروشیمیایی یک محلول سولفوریک اسید که حاوی ۰٫۲ میلی‌لیتر اسانس نعنا بود، مطالعه شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود حوالی پتانسیل ۸۰۰ میلی‌ولت دارای قله آندی است. به نظر می‌رسد این قله برای ترکیب‌های پاداکسندگی موجود در داخل اسانس نعنا باشد. برای اطمینان از حضور پاداکسنده، برای محلول سولفوریک اسید بدون حضور اسانس نعنا در همان گستره، رفتار الکتروشیمیایی بررسی شد که هیچ قله‌ای در این گستره برای این محلول مشاهده نشد. در ادامه اثر افزایش غلظت اسانس و افزایش مقدار جریان بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۳-الف نمایش داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت جریان به طور چشمگیری افزایش یافته و مشاهده دو پیک آندی و کاتدی به معنای ویژگی برگشت‌پذیر بودن پاداکسنده‌های این اسانس است که این عامل موجب می‌شود از آلودگی‌های سطح الکترود جلوگیری شود. نمودار واسنجی که تغییرهای جریان را به نسبت

میانگین درصد افزایش طول در محل پارگی ۴۶٫۵ درصد به دست آمد که نشان دهنده کیفیت پایین فیلم‌ها است. برای بهبود کیفیت فیلم‌ها در مرحله ساخت، درصد بهینه‌شده از کلسیم آسکوربات افزوده شد.

(الف)



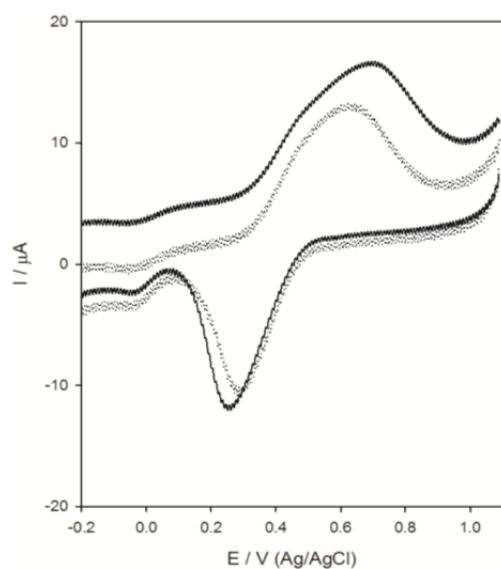
(ب)



شکل ۲ نمودار مربوط به آزمایش مقاومت کششی سه نمونه از فیلم پایه (الف) و فیلم اصلاح‌شده حاوی اسانس نعنا و روغن زیتون (ب)

با توجه به مقاله‌های ارائه‌شده، یون کلسیم به دلیل برقراری پیوندهای عرضی بین رنجیره‌های بسپار موجب افزایش استحکام فیلم می‌شود [۱۰]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در مورد فیلم‌های حاوی کلسیم آسکوربات نمودارهای تنش کرنش

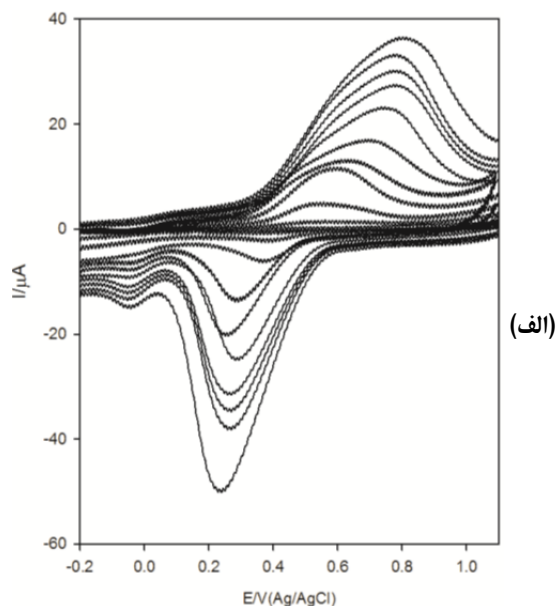
هدف از رسم نمودار واسنجی این بود که کارایی پاداکسنده در فیلم حاوی اسانس نعنا بررسی شود. برای این کار یک فیلم حاوی اسانس در ۲۵ میلی لیتر سولفوریک اسید حل و محلول رویی استخراج شد. نمودارهای ولت آمپرسنجی چرخه‌ای از محلول استخراج شده در شرایط مشابه با محلول های حاوی اسانس ثبت شد. مشاهده شد محلول استخراج شده از فیلم دارای قله‌ای در گستره پتانسیل ۰/۴۵ ولت است (شکل ۴ خط پر).



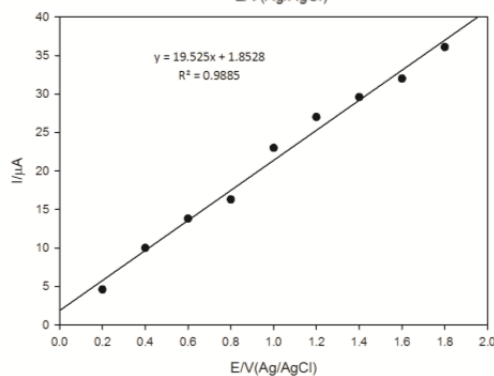
شکل ۴ نمودارهای ولت آمپرسنجی چرخه‌ای به دست آمده در سطح الکتروود مغز مداد در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه: در محلول استخراج شده با سولفوریک اسید ۰/۱ مولار از فیلم حاوی ۰/۴ میلی لیتر اسانس نعنا (خط پر) و در محلول سولفوریک اسید حاوی ۰/۴ میلی لیتر از اسانس نعنا (خط چین)

برای بررسی کارایی اسانس درون فیلم و مقایسه بهتر نمودارهای ولت آمپرسنجی چرخه‌ای به دست آمده در محلول سولفوریک اسید حاوی ۰/۴ میلی لیتر از اسانس نعنا، به صورت خط چین، در همین شکل نمایش داده شده است که هم خوانی بسیار خوبی با نمودار ولت آمپرسنجی مربوط به محلول استخراج

غلظت نشان می دهد برای این فیلم رسم شد که در شکل ۳-ب نمایش داده شده است. مشاهده می شود که جریان به صورت کامل خطی و منظم با افزایش غلظت افزایش می یابد.



(الف)



(ب)

شکل ۳ نمودارهای ولت آمپرسنجی چرخه‌ای به دست آمده در سطح الکتروود مغز مداد در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محلول سولفوریک اسید ۰/۱ مولار حاوی مقادیر متفاوت اسانس نعنا از ۰/۲ تا ۱/۸ میلی لیتر (الف) و نمودار واسنجی به دست آمده برای افزایش های متوالی اسانس نعنا (ب)

شد. نتیجه‌ها نشان داد که افزودن اسانس نعنا و روغن زیتون موجب کاهش ۲۷ درصد رطوبت، ۳۱ درصد تورم، ۳۰ درصد حلالیت و ۳۹ درصد نفوذپذیری بخار آب فیلم شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از نمودارهای تنش-کرنش نشان داد که میانگین استحکام کششی فیلم فاقد و حاوی کلسیم آسکوربات به ترتیب ۰/۷ و ۲/۷ مگاپاسکال و افزایش طول در نقطه تسلیم به ترتیب ۴۶/۵ و ۱۰۶ درصد بود. با توجه به اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، فیلم حاوی اسانس نعنا ویژگی پاداکسیدانی با پایداری و کارایی بالا داشت.

شده از فیلم دارد. پس از تصحیح جریان زمینه، با توجه به جریان به‌دست‌آمده و با استفاده از نمودار واسنجی، میزان پاداکسیدان موجود در فیلم معادل ۰/۴ میلی‌لیتر از اسانس نعنا به‌دست آمد. نکته جالب توجه این بود درست همین مقدار از اسانس در مرحله ساخت فیلم به‌کار رفته بود که نشان از پایداری و کارایی بسیار بالای اسانس درون فیلم داشت.

### نتیجه‌گیری

فیلم‌های خوراکی بر پایه کربوکسی‌متیل سلولز، حامل اسانس نعنا، کلسیم آسکوربات، ساکاروز و روغن زیتون ساخته

### مراجع

1. Panahirad S, Dadpour M, Peighambardoust SH, Soltanzadeh M, Gullón B, Alirezalu K, et al. Applications of carboxymethyl cellulose-and pectin-based active edible coatings in preservation of fruits and vegetables: A review. *Trends in Food Science & Technology*. 2021;110:663-73. doi: [org/10.1016/j.tifs.2021.02.025](https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.025)
2. Wang W, Deng X, Liu D, Luo F, Cheng H, Cao T, et al. Broadband radar-absorbing performance of square-hole structure. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2022;5:525-535. doi: [org/10.1007/s42114-021-00376-0](https://doi.org/10.1007/s42114-021-00376-0)
3. Tavassoli-Kafrani E, Shekarchizadeh H, Masoudpour-Behabadi M. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. *Carbohydrate Polymers*. 2016;137:360-74. doi: [org/10.1016/j.carbpol.2015.10.074](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.074)
4. Tesfay SZ, Magwaza LS, Mbili N, Mditshwa A. Carboxyl methylcellulose (CMC) containing moringa plant extracts as new postharvest organic edible coating for Avocado (*Persea americana* Mill.) fruit. *Scientia Horticulturae*. 2017;226:201-7. doi: [org/10.1016/j.scienta.2017.08.047](https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.08.047)
5. Dashipour A, Khaksar R, Hosseini H, Shojaee-Aliabadi S, Ghanati K. Physical, antioxidant and antimicrobial characteristics of carboxymethyl cellulose edible film cooperated with clove essential oil. *Zahedan Journal of research in medical Sciences*. 2014;16(8):34-42.
6. Yildirim-Yalcin M, Tornuk F, Toker OS. Recent advances in the improvement of carboxymethyl cellulose-based edible films. *Trends in Food Science & Technology*. 2022;129:179-193. doi: [org/10.1016/j.tifs.2022.09.022](https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.09.022)
7. Yaradoddi JS, Banapurmath NR, Ganachari SV, Soudagar MEM, Mubarak N, Hallad S, et al. Biodegradable carboxymethyl cellulose based material for sustainable packaging application. *Scientific Reports*. 2020;10(1):1-13. doi: [org/10.1038/s41598-020-78912-z](https://doi.org/10.1038/s41598-020-78912-z)
8. Sanyang ML, Sapuan SM, Jawaid M, Ishak MR, Sahari J. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch for food packaging. *Journal of Food Science and Technology*. 2016;53:326-36. doi: [org/10.1007/s13197-015-2009-7](https://doi.org/10.1007/s13197-015-2009-7)
9. Morozkina S, Strekalovskaya U, Vanina A, Snetkov P, Krasichkov A, Polyakova V, et al. The Fabrication of alginate-carboxymethyl cellulose-based composites and drug release

- profiles. *Polymers*. 2022;14(17):3604. doi: **org/10.3390/polym14173604**
10. Chan L, Jin Y, Heng P. Cross-linking mechanisms of calcium and zinc in production of alginate microspheres. *International journal of pharmaceutics*. 2002;242(1-2):255-8. doi: **org/10.1016/S0378-5173(02)00169-2**
  11. Cheng L, Abd Karim A, Seow C. Characterisation of composite films made of konjac glucomannan (KGM), carboxymethyl cellulose (CMC) and lipid. *Food Chemistry*. 2008;107(1):411-8. doi: **org/10.1016/j.foodchem.2007.08.068**
  12. Basavegowda N, Baek K-H. Synergistic antioxidant and antibacterial advantages of essential oils for food packaging applications. *Biomolecules*. 2021;11(9):1267. doi: **org/10.3390/biom11091267**
  13. Muppalla SR, Kanatt SR, Chawla S, Sharma A. Carboxymethyl cellulose–polyvinyl alcohol films with clove oil for active packaging of ground chicken meat. *Food Packaging and Shelf Life*. 2014;2(2):51-8. doi: **org/10.1016/j.fpsl.2014.07.002**
  14. Nadeem H, Naseri M, Shanmugam K, Dehghani M, Browne C, Miri S, et al. An energy efficient production of high moisture barrier nanocellulose/carboxymethyl cellulose films via spray-deposition technique. *Carbohydrate Polymers*. 2020;250:116911. doi: **org/10.1016/j.carbpol.2020.116911**
  15. Cao L, Ge T, Meng F, Xu S, Li J, Wang L. An edible oil packaging film with improved barrier properties and heat sealability from cassia gum incorporating carboxylated cellulose nano crystal whisker. *Food Hydrocolloids*. 2020;98:105251. doi: **org/10.1016/j.foodhyd.2019.105251**
  16. Dashipour A, Razavilar V, Hosseini H, Shojaee-Aliabadi S, German JB, Ghanati K, et al. Antioxidant and antimicrobial carboxymethyl cellulose films containing *Zataria multiflora* essential oil. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015;72:606-13. doi: **org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.006**
  17. Noshirvani N, Ghanbarzadeh B, Gardrat C, Rezaei MR, Hashemi M, Le Coz C, et al. Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. *Food Hydrocolloids*. 2017;70:36-45. doi: **org/10.1016/j.foodhyd.2017.03.015**
  18. Jannatyha N, Shojaee-Aliabadi S, Moslehishad M, Moradi E. Comparing mechanical, barrier and antimicrobial properties of nanocellulose/CMC and nanochitosan/CMC composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;164:2323-8. doi: **org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.249**
  19. Michelin M, Marques AM, Pastrana LM, Teixeira JA, Cerqueira MA. Carboxymethyl cellulose-based films: Effect of organosolv lignin incorporation on physicochemical and antioxidant properties. *Journal of Food Engineering*. 2020;285:110107. doi: **org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110107**
  20. Kanatt SR, Makwana SH. Development of active, water-resistant carboxymethyl cellulose-poly vinyl alcohol-Aloe vera packaging film. *Carbohydrate polymers*. 2020;227:115303. doi: **org/10.1016/j.carbpol.2019.115303**
  21. Park CH, Yeo HJ, Baskar TB, Park YE, Park JS, Lee SY, et al. In vitro antioxidant and antimicrobial properties of flower, leaf, and stem extracts of Korean mint. *Antioxidants*. 2019;8(3):75. doi: **org/10.3390/antiox8030075**

## سنتز سبز نانوذره‌های نقره از عصاره برگ نعنا دشتی و تهیه نانوالیاف نقره/پلی‌آمید ۶ الکتروریسی شده برای حذف یون‌های مس از محیط آبی و مطالعه هم‌دما و سینتیک جذب

شیمیا مهدوی قاجاری<sup>۱</sup>، محمدرضا الله‌قلی قصری<sup>۲\*</sup>، سجاد صداقت<sup>۳</sup>، فروغ ادهمی<sup>۴</sup> و سیما حبیبی<sup>۵</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. استاد تمام گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۴. دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۵. دانشیار مهندسی نساجی، گروه مهندسی نساجی، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: مهر ۱۴۰۱ بازنگری: دی ۱۴۰۱ پذیرش: دی ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1968287.2060



20.1001.1.27835324.1402.17.2.6.2

### چکیده

در این مطالعه، جذب موثر و سریع یون‌های مس بر نانوالیاف نقره/پلی‌آمید ۶ (Ag/PA 6) از محلول آبی بررسی شد. سنتز سبز نانو ذره‌های نقره با عصاره برگ گیاه نعنا دشتی انجام و نانوالیاف نقره/پلی‌آمید ۶ با نانوذره‌های سنتز شده، تهیه شدند. نانوذره‌های نقره سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شدند. همچنین، ریخت‌شناسی نانوالیاف پلی‌آمید ۶ و نانوالیاف نقره/پلی‌آمید ۶ با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. برای بهینه‌سازی عامل‌های تجربی از روش تک عاملی در یک زمان استفاده شد. بیشینه درصد حذف در pH برابر ۵، زمان تماس ۷۵ دقیقه، مقدار جاذب ۲ گرم و غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. بررسی مدل‌های هم‌دما نشان داد که هم‌دما لانگمویر با مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) برابر با ۰.۹۹۷۶، بهترین مدل برازش برای توصیف فرایند جذب بود. بیشینه ظرفیت جذب ( $q_{max}$ ) برابر ۷۱/۴۲ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. افزون‌براین، مدل سینتیک شبه‌مرتب دوم برای حذف یون‌های مس برازش بهتری را نشان داد ( $R^2$ ) برابر با ۰.۹۹۹۴. نتایج‌ها نشان دادند که Ag/PA 6 می‌تواند به‌عنوان یک جاذب ساده، کارآمد و سازگار با محیط‌زیست برای حذف آلاینده‌هایی مانند فلزهای سنگین از محیط‌های آبی استفاده شود.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره‌های نقره، نعنا دشتی، پلی‌آمید ۶، یون مس، بر جاذب.



مطالعه و توسعه روش‌های جدید حذف مس از آب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۷].

روش‌های متفاوتی از جمله تبادل یونی<sup>۱</sup> [۸]، اسمز معکوس<sup>۲</sup> [۹]، صافش [۱۰] و ته‌نشینی [۱۱] برای حذف یون‌های مس از محیط آبی گزارش شده است. مشکل و معایب عمده این فناوری‌ها از هزینه عملیاتی و نگهداری آن‌ها ناشی می‌شود. با وجود پرهزینه‌بودن، موجب تولید لجن نیز می‌شوند. این امر بهبود کیفیت آب را در مناطقی که خطر آلودگی زیاد است به یک کار دشوار تبدیل می‌کند [۱۲ و ۱۳].

جذب، در مقایسه با روش‌های یادشده، ارزان‌تر، انعطاف‌پذیرتر و مؤثرتر است. سادگی بیشتر در طراحی، سهولت کار، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی و تولید یک فراورده خالص‌شده با کیفیت بالا از دیگر ویژگی‌های فرایند جذب است. روش‌های جذب به دلیل کارایی آن‌ها در حذف آلاینده‌ها از آب یا پساب که با فرایندهای زیستی حذف نمی‌شوند، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۴]. نانوذره‌ها که اندازه آن‌ها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است و به دلیل ویژگی‌ها و ویژگی‌های بی‌همتای خود کاربردهای زیادی در حذف فلزهای سنگین دارند [۱۵]. نانوذره‌های فلزی و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی بی‌همتایی مانند نسبت سطح به حجم زیاد را از خود نشان می‌دهند که در زمینه‌های متفاوت، مفید است [۱۶]. نانو ذره‌های نقره (AgNPs) با ماهیت پادباکتری و جداسازی آسان آن‌ها، مشخص می‌شوند. افزون‌براین، فعالیت کاتالستی، ظرفیت جذب به نسبت بالا و مساحت سطح بالا به دلیل اندازه کوچک آن‌ها از دیگر ویژگی‌های مثبت مربوط به این نانوذره‌ها است. کاربردهای آن‌ها در تولید مواد غذایی، صنعت پوشاک، فراورده‌های خانگی، لوازم آرایشی، زخم‌پوش، زیست‌پزشکی و همچنین، تصفیه آب و هوا است [۱۷]. سنتز نقره در مقیاس نانو را می‌توان به راحتی با روش‌های متفاوت فیزیکی، فتوشیمیایی، الکتروشیمیایی و روش‌های دیگر به دست آورد.

با توجه به رشد سریع فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی همراه با رشد سریع جمعیت، آلودگی محیط‌زیست به تهدیدی جدی برای کیفیت آب و سلامت انسان تبدیل شده است. هزاران ریزآلاینده معدنی و آلی از جمله یون‌های فلزهای سنگین در محیط آب تخلیه می‌شوند [۱]. افزایش سطح فلزهای سنگین در آب یک نگرانی جدی برای سلامت انسان و سامانه بوم‌شناسی است. فلزهای سنگین از مهم‌ترین عواملی هستند که محیط‌زیست را آلوده کرده‌اند [۲]. فلزهای سنگین می‌توانند بیشتر از طریق معدن، آبکاری، متالورژی، کارخانه‌های شیمیایی، فاضلاب کشاورزی و خانگی و غیره وارد آب شوند. فلزهای سنگین می‌توانند تهدیدی جدی برای سلامت انسان باشند زیرا می‌توانند به صورت زیست‌شناسی در زنجیره غذایی انباشته شوند. به عنوان مثال، فلزهای سنگین می‌توانند به کلیه‌ها، عملکردهای ذهنی و عصبی مرکزی، ریه‌ها و سایر اندام‌ها آسیب وارد کنند. افزون بر این، فلزهای سنگین با ریزاندامگان‌ها قابل تجزیه نیستند، برعکس، از راه زنجیره غذایی تجمع می‌یابند [۳]. فلز سنگین مس سومین فلز پرمصرف صنعتی است و به دلیل تجمع روزافزون در موجودات زنده، یک خطر زیست‌محیطی به حساب می‌آید [۴]. این آلاینده خطرناک متداول بیشتر با صنایع متالورژی، آبکاری، مدارهای چاپ، کود و پالایش در محیط آبی آزاد می‌شود. برپایه مقررات سازمان جهانی بهداشت<sup>۱</sup>، مقدار مجاز برای یون مس در آب آشامیدنی ۲ میلی‌گرم بر لیتر است. با این حال، غلظت یون مس در پساب صنعتی از ده‌ها تا حتی هزاران میلی‌گرم بر لیتر در زمینه‌های متفاوت صنعتی متغیر است که بسیار بالاتر از حد مجاز است [۵]. غلظت بالای یون مس در آب آشامیدنی می‌تواند موجب آسیب شدید کبد، کلیه و سامانه عصبی مرکزی و تغییرات نکروز در کلیه و کبد شود [۶]. همچنین، اثر مس در غلظت بالا برای گیاهان و ماهی‌ها قوی‌تر می‌شود. به همین دلایل، امروزه

1. World health organization (WHO)

2. Ion-exchange

3. Reverse osmosis

بی‌همتا الکترونیکی، مغناطیسی، نوری و کاتالیستی ایجاد کنند. افزون بر استفاده از بسپارها به‌عنوان تثبیت‌کننده برای جلوگیری از تجمع در محلول، تهیه چندسازه‌های نانوذره‌های بسیار به‌طور گسترده مطالعه شده است. ادغام نانوذره‌های فلزی در بسترهای بسیار امکان توسعه موادی را فراهم کرده است که ویژگی بی‌همتای ناشی از اندازه و شکل نانوذره‌ها را نشان می‌دهند. تعداد زیادی از بسپارها با استفاده از روش‌های الکتروروسی<sup>۲</sup> به الیاف یکنواخت با قطرهای بین چند میکرومتر تا ده‌ها نانومتر تبدیل شده‌اند. فرایند الکتروروسی انعطاف‌پذیری عملیاتی را برای ترکیب گونه‌های دیگر در الیاف فراهم می‌کند [۲۴].

در این مطالعه، نانوذره‌های نقره با استفاده از عصاره برگ گیاه نعنا دشتی سنتز شدند. نانوالیاف پلی‌آمید ۶ الکتروروسی شده در ترکیب با نانوذره‌های نقره به‌عنوان یک جاذب کارآمد، مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط‌زیست برای حذف یون‌های مس از محیط آبی استفاده شد. نانوذره‌های نقره و نانوالیاف سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شدند. عامل‌های آزمایشگاهی شامل pH، زمان تماس، غلظت اولیه مس و مقدار جاذب بهینه شدند.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی مورد نیاز

نقره نیترات، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، فرمیک اسید، مس نیترات و پلی‌آمید ۶ (وزن مولکولی ۲۰۰۰۰ گرم بر میلی‌لیتر و چگالی ۱٫۰۸۴ گرم بر میلی‌لیتر) با خلوص بالا از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. برگ‌های نعنا با کد ۲۱۹ از شهرستان ساری، استان مازندران، شمال ایران در اردیبهشت ۱۳۹۹ جمع‌آوری شد.

بیشتر فرایندها برای تبدیل یون‌های نقره به عنصر نقره شامل استفاده از مواد شیمیایی خطرناک به‌عنوان کاهنده مانند هیدرازین، سدیم بوروهیدرید، سدیم سولفید؛ استفاده از مواد سطح‌فعال، بسپارها و دندرم‌ها به‌عنوان پوشاننده است یا دلالت بر شرایط واکنش شدید دارند و ممکن است فرآورده‌های جانبی سمی تولید کنند که منجر به آلودگی محیط‌زیست شود. این تأثیر منفی روش‌های یادشده منجر به توسعه رویکردهای سبز و سازگار با محیط‌زیست شدند [۱۸]. زیست‌سنتز نانو ذره‌های فلزی، سازگار با محیط‌زیست است که شامل استفاده از عصاره‌های گیاهی، آنزیم‌ها، کشت سلولی یا ریزاندامگان‌هایی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها، مخمرها و ویروس‌ها می‌شود. در این میان، فرآورده‌های گیاهی متداول‌ترین روش هستند، زیرا حمل و نقل آن‌ها بسیار ایمن‌تر است، به‌طور گسترده در دسترس هستند و توانایی عمل به‌عنوان عامل تثبیت و کاهش را دارند [۱۹ و ۲۰] عصاره‌های گیاهی در مقایسه با میکروبهایی که برای تولید آن‌ها به شرایط سترون و زمان نیاز است، ارزان و سریع آماده می‌شوند و اجزای فعالی دارند که کارایی نانوذره‌ها را بهبود می‌بخشد. در سال‌های اخیر سنتز نانوذره‌های نقره از عصاره گیاهی و ارزیابی فعالیت پادمیکروبی آن‌ها گزارش شده است [۲۱] نعنا دشتی<sup>۱</sup> گیاهی چند ساله است و به‌صورت تجاری در سراسر جهان کشت می‌شود. از برگ‌های تازه و خشک نعنا برای تهیه چای و مواد معطر استفاده می‌شود. مطالعه‌های داروشناختی نعنا دشتی ویژگی‌های زیستی زیادی مانند فعالیت‌های پادالتهابی، پاددرد، پادآندروژنی، محافظت کبدی، پاددیابت، پادباکتری و پادقارچ را نشان داد [۲۲]. این گیاه گزینه خوبی به‌عنوان عامل کاهنده است زیرا حاوی مولکول‌هایی مانند پلی‌فنل‌ها و فلاونوئیدها است [۲۳]. بنابراین، می‌توان از آن برای سنتز سبز نانوذره‌های نقره استفاده کرد.

بسپارها نقش مهمی در سنتز و کاربردهای نانوذره‌های فلزی ایفا می‌کنند و اجازه می‌دهند موادی با ویژگی‌های

1. Mentha spicata L

2. Electrospinning

محلول‌های پلی‌آمید افزوده شد و با حمام فراصوت به مدت ۲ ساعت همگن شدند تا محلول نانوالیاف Ag/PA 6 به دست آید.

#### فرایند الکتروریسی

دو سرنگ ۵ میلی‌لیتری با دو غلظت متفاوت (۱۵ و ۲۰ درصد وزنی/حجمی) از محلول‌های چندسازه آماده‌شده، پر شدند. ولتاژ الکتروریسی ۱۵ کیلوولت بود. در طول فرایند الکتروریسی در دمای  $23^{\circ}\text{C}$ ، فاصله بین سرهای جمع‌کننده ۱۵ سانتی‌متر و سرعت تلمبه‌زنی سرنگ  $0.2$  میلی‌لیتر بر ساعت ثابت شد.

#### حذف یون مس

حذف یون‌های مس (II) از محلول‌های آبی با نانوالیاف Ag/PA6 الکتروریسی‌شده انجام شد. برای بهینه‌سازی عامل‌های آزمایشگاهی، غلظت اولیه مس در گستره ۵ تا ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH بین ۳ تا ۸، مقدار جاذب  $0.1$  تا  $0.4$  گرم و زمان تماس ۱۰ تا ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد. نانوالیاف به‌عنوان جاذب به‌طور جداگانه به فلاسک‌های حاوی محلول یون مس با غلظت‌های متفاوت افزوده شد. پس از هر مرحله، جاذب یون مس با طیف‌نورسنج جذب اتمی تعیین شد. درصد حذف با معادله ۱ محاسبه شد.

$$(1) \quad \text{درصد حذف} = ((C_0 - C_e) / C_0) \times 100$$

$C_0$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در حالت تعادل یون مس بر حسب میلی‌گرم بر لیتر در محلول هستند [۲۵].

#### نتیجه‌ها و بحث

##### شناسایی و تعیین ساختار نانوذره‌های نقره

##### طیف UV-Vis

رنگ عصاره آبی نعنا دشتی از قهوه‌ای مایل به سبز به قهوه‌ای تیره در طی واکنش با نیترات نقره تغییر یافت (شکل ۱-الف) که کاهش زیستی یون‌های نقره و سنتز سبز نانوذره‌های

جذب نمونه‌ها با دستگاه طیف‌نورسنج (UV Bio-Tek, USA) ثبت شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (JEOL (JSM-6380LV)) بررسی شد. گروه‌های عاملی با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) (Perkin Elmer) مشخص شد. دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) (Philips, PW 1800) برای تعیین ساختار بلوری نانوذره‌ها به‌کارگرفته شد. اندازه‌گیری غلظت‌های یون مس با طیف‌نورسنج جذب اتمی (AAS) (VARIAN 220) انجام شد. واحد الکتروریسی (Kato tech. Co.) برای تولید نانوالیاف استفاده شد.

##### تهیه عصاره آبی نعنا دشتی

برگ‌های سبز نعنا دشتی با آب یون‌زدوده شسته، در سایه خشک و پودر شدند. ۱۰ گرم از پودر به‌دست‌آمده به ۱۰۰ میلی‌لیتر به آب مقطر افزوده شد. این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه تا دمای  $50^{\circ}\text{C}$  گرمادهی شد. سپس، با کاغذ صافی واتمن ۱۴ صاف شد. محلول زیر کاغذ صافی در یخچال با دمای  $10^{\circ}\text{C}$  نگهداری شد.

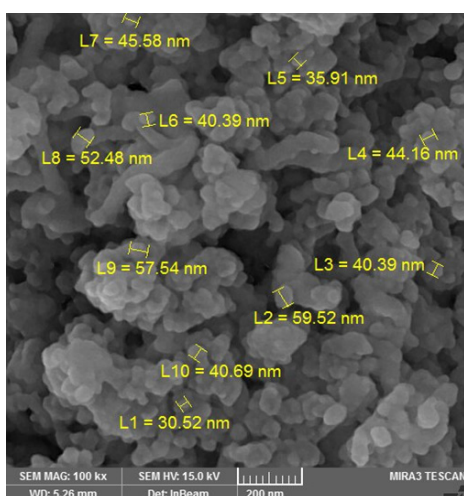
##### سنتز نانوذره‌های نقره

۱۳ میلی‌لیتر عصاره آبی نعنا دشتی قطره‌قطره به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نقره نیترات  $0.1$  مولار در حمام فراصوت افزوده شد و به مدت ۶۰ دقیقه باقی‌ماند. این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد و سپس با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه گریزانه شد. در نهایت، نانوذره‌های به‌دست‌آمده در کوره با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک شد.

##### تهیه محلول چندسازه الکتروریسی

در مرحله اول، دو محلول ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی/حجمی پلی‌آمید ۶ (PA 6) به‌طور جداگانه با فرمیک اسید به‌عنوان حلال تهیه شد و محلول‌ها در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت هم‌زده شدند. در مرحله دوم،  $0.2$  گرم نانوذره نقره به

سنتر سبز نانوذره‌های نقره از عصاره برگ نعنا دشتی و تهیه ...

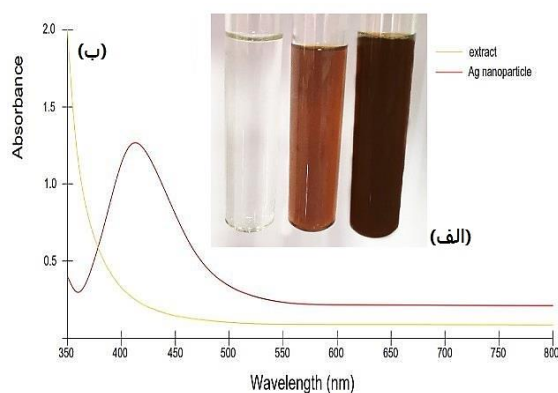


شکل ۲ تصویر SEM نانوذره‌های نقره سنتز شده با نعنا دشتی

#### طیف FTIR

نوارهای جذب در  $2931$  و  $3031$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی -OH و -CH- عصاره نعنا دشتی است [۲۷] (شکل ۳-الف). نوار جذبی در  $1747$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C=C آلکن است [۲۸]. نوارهای جذب در  $1310$ ،  $1421$  و  $1491$   $\text{cm}^{-1}$  متعلق به پیوند C=C ترکیب‌های آلکن هستند. نوار جذبی مربوط به پیوند C-O الکل‌ها، اترها و ترکیب‌های استر در  $1121$   $\text{cm}^{-1}$  پدیدار شده است [۲۹]. در شکل ۳-ب، نوار پهن جذبی در  $3274$  و  $3423$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به کاهش یون نقره به نانوذره‌های نقره است و ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل مربوط به الکل‌ها و فنل‌ها در عصاره نعنا را تایید می‌کنند [۳۰]. نوار  $2925$   $\text{cm}^{-1}$  به پیوند کششی C-H اختصاص داده شد [۳۱]. نوار جذبی در  $1604$   $\text{cm}^{-1}$  به دلیل کششی آلکنیل یا آروماتیک است. حضور نوار جذبی در  $1405$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی گروه C-O است. نوار مشاهده شده در  $1072$   $\text{cm}^{-1}$  به پیوند کششی C-N نسبت داده می‌شود [۳۲ تا ۳۴].

نقره را تایید کرد. طیف UV-Vis بیشینه جذب طول موج را در  $437$  نانومتر مربوط به رزونانس پلاسمون سطحی (SPR<sup>۱</sup>) نانوذره‌های نقره را نشان داد (شکل ۱-ب). بیشینه طول موج مشاهده شده بین شدت  $400$  تا  $450$  می‌تواند مربوط به حضور پلی‌فنل‌های فعال در عصاره‌های گیاهی و تحریک نقره کاهش یافته در هنگام جذب پرتو UV-Vis باشد [۲۶].



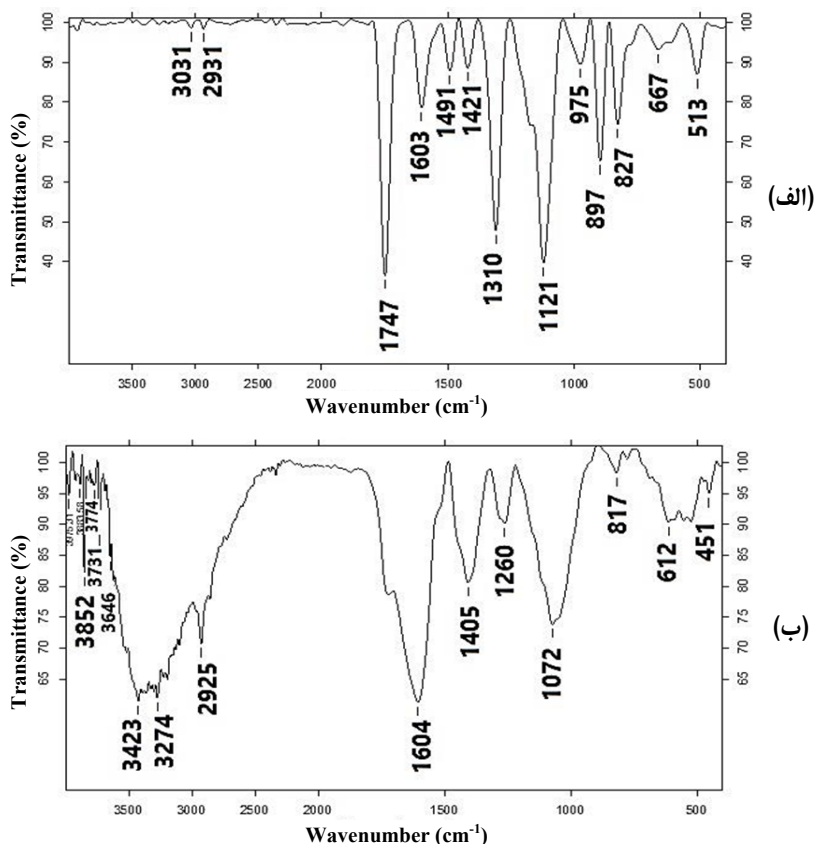
شکل ۱ تغییر رنگ محلول در طی واکنش (الف) و

طیف‌های UV-Vis نانوذره‌های نقره و عصاره برگ نعنا دشتی (ب)

#### تصویر SEM

شکل ۲ ساختار ظاهری نانوذره‌های نقره سنتز شده با استفاده از عصاره نعنا دشتی را نشان می‌دهد. نانوذره‌های نقره ساختار به تقریب کروی بدون تجمع دارند. تشکیل نانوذره‌های کروی نشان می‌دهد که نانوذره‌های نقره به خوبی سنتز شده‌اند. میانگین اندازه نانوذره‌ها  $44/71$  نانومتر به دست آمد.

1. Surface plasmon resonance (SPR)



شکل ۳ طیف‌های FTIR مربوط به عصاره نعنای دشتی (الف) و نانوذره‌های نقره سنتز شده با عصاره نعنای دشتی (ب)

#### شناسایی و تعیین ساختار نانوالیاف Ag/PA 6

تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف PA 6 الکترورسی شده با محلول‌هایی با ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی/حجمی به ترتیب در شکل ۵-الف و ب نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت محلول، قطر الیاف افزایش یافته است. میانگین قطر نانوالیاف ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی/حجمی به ترتیب ۸۱/۷۵ و ۱۱۴/۷۷ نانومتر به دست آمد. بنابراین، نانوالیاف با ۱۵ درصد وزنی/حجمی مناسب‌تر است. از طرفی، تصاویر SEM نانوالیاف Ag/PA 6 الکترورسی شده نشان داد که قطر نانوالیاف با افزودن نانوذره‌های نقره در محلول PA6 افزایش یافته است

#### الگوی XRD

ساختار بلوری نانوذره‌های نقره سنتز شده با پراش پروتو ایکس بررسی شد (شکل ۴). قله‌های مشاهده شده در  $2\theta$  برابر ۳۸، ۴۴، ۶۵ و ۷۷° به ترتیب به صفحه‌های ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰ و ۳۱۱ مربوط می‌شوند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانوذره‌های نقره دارای ساختار مکعب مرکزدار<sup>۱</sup> است که با کارت شماره (JCPDS No.: 04-0783) همخوانی دارد [۳۵]. اندازه بلوری نانوذره‌های نقره با معادله دبای-شرر<sup>۲</sup> برابر ۴۲ نانومتر به دست آمد.

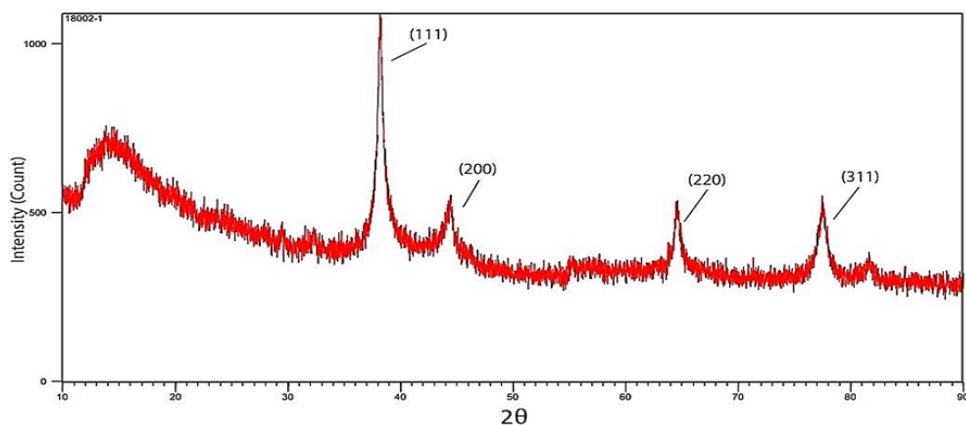
1. Face-centered-cubic (FCC)

2. Debye-Scherrer

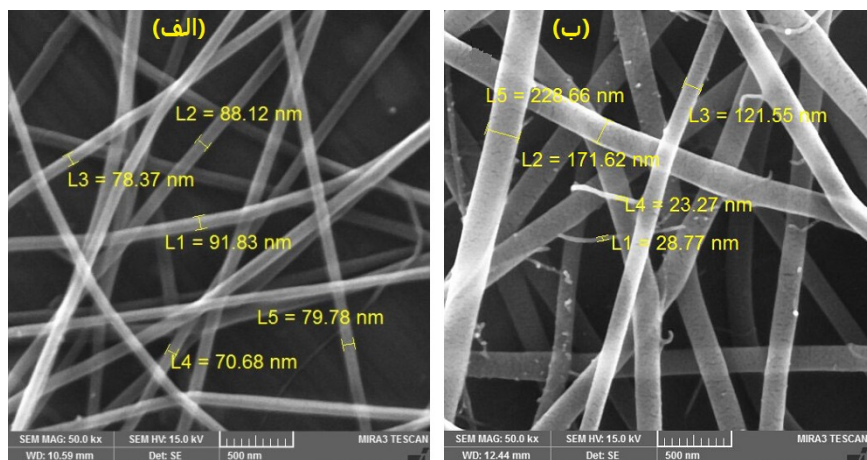
سنتز سبز نانوذره‌های نقره از عصاره برگ نعنا دشتی و تهیه ...

آمد. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار نانوذره‌های نقره، تجمع در بین نانوالیاف رخ داده است (شکل ۶-ب). بنابراین، نانوالیاف با مقدار ۰/۰۱ گرم نانوذره‌های نقره برای مراحل بعدی در نظر گرفته شد.

(شکل ۶). تغییرها در اندازه نانوالیاف می‌تواند به گرانروی و غلظت محلول مرتبط باشد. با افزودن ۰/۰۱ و ۰/۰۲ گرم نانوذره‌های نقره، نانوالیاف با قطر متوسط به ترتیب ۱۲۲/۲ نانومتر (شکل ۶-الف) و ۷۸/۵۷ نانومتر (شکل ۶-ب) به دست

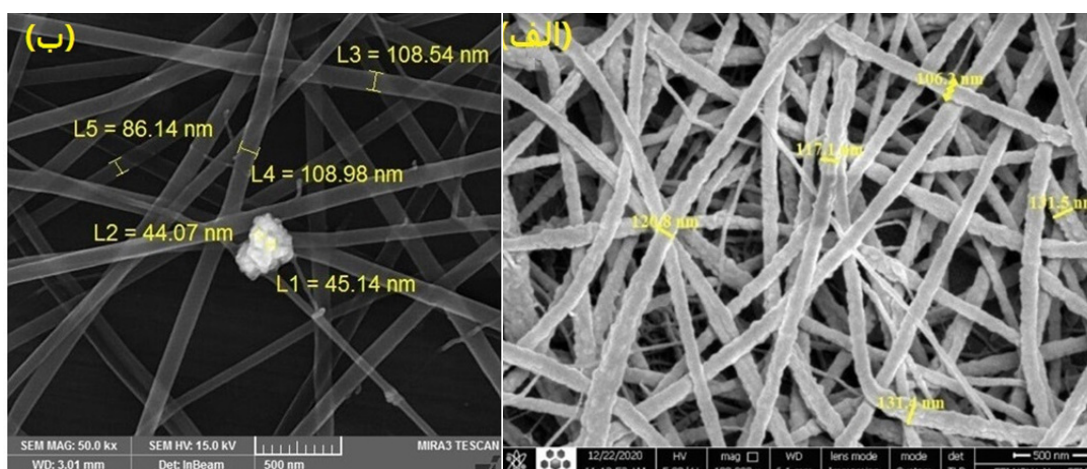


شکل ۴ الگوی XRD نانوذره‌های نقره سنتز شده با عصاره نعنا دشتی



شکل ۵ تصویرهای SEM نانوالیاف PA 6 الکتروسی شده با ۱۵ درصد وزنی/حجمی محلول (الف) و ۲۰

درصد وزنی/حجمی محلول (ب)



شکل ۶ تصویرهای SEM مربوط به نانوالیاف با ۰/۰۱ گرم نانوذره نقره (الف) و ۰/۰۲ گرم نانوذره نقره (ب)

#### بهینه‌سازی

#### اثر pH

جذب مس (II) به شدت به pH اولیه محلول آبی وابسته بود، زیرا pH بر بار سطحی جاذب، درجه یونش گروه‌های سطحی و ماهیت یون‌های مس تأثیر داشت. اثر pH در گستره ۴ تا ۸ بر فرایند جذب در شکل ۷-الف نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که بازده حذف یون‌های فلزی در pH پایین، بسیار کم بود. غلظت بالاتر و تحرک بیشتر یون‌های  $H^+$  موجود در محلول موجب جذب یون‌های هیدروژن بر سطح یون‌های مس (II) می‌شود. درصد حذف با افزایش pH از ۴ به ۵ افزایش یافت، ولی زمانی که pH از ۶ به ۸ افزایش یافت، حذف مس (II) کاهش یافت. تغییر در بازده حذف در گستره ۶ تا ۸ بیشتر به دلیل تأثیر pH بر ویژگی‌های جاذب است که نشان می‌دهد ظرفیت جذب نانوالیاف بهروشنی به pH وابسته است. آزمایش‌های جذب را نمی‌توان در pH بالاتر از ۷ انجام داد، زیرا یون‌های مس (II) به صورت  $Cu(OH)_2$  رسوب می‌کنند. بنابراین، pH برابر ۵ به عنوان pH بهینه در نظر گرفته شد [۳۶].

#### اثر زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر جذب مس (II) بر نانوالیاف در زمان‌های متفاوت (۵۰ تا ۱۲۵ دقیقه) بررسی شد (شکل ۷-ب). حذف مس در طول ۵۰ تا ۷۵ دقیقه افزایش یافت. تعادل در ۷۵ دقیقه به دست آمد و پس از آن حذف مس کاهش یافت. افزایش حذف مس (II) با نانوالیاف در ابتدا می‌تواند به در دسترس بودن سطح فراوان برای جذب یون‌های مس (II) نسبت داده شود. با افزایش زمان تماس، دسترسی به مکان‌های فعال بر سطح جاذب کاهش می‌یابد که منجر به کاهش مقدار حذف یون مس می‌شود [۳۷].

#### اثر غلظت اولیه یون مس

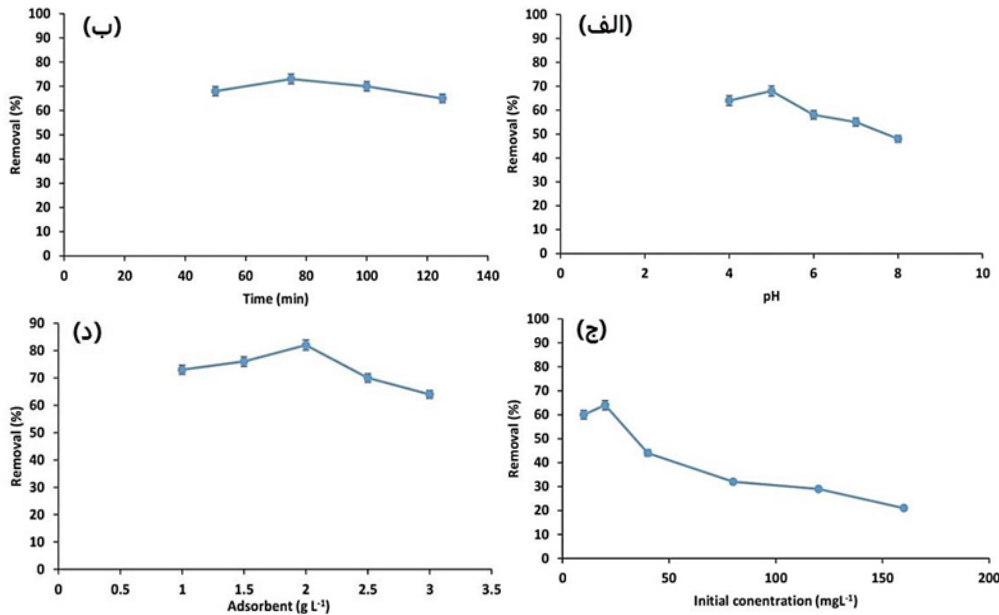
اثر غلظت اولیه بر بازده حذف یون مس با نانوالیاف در شکل ۷-ج نشان داده شده است. این جاذب مکان‌های جذب معین و محدودی دارد و محل جذب بیشتری بر سطح جاذب در غلظت‌های پایین (۲۰ میلی‌گرم بر لیتر) وجود دارد که موجب جذب سریع مس (II) و افزایش بازده حذف می‌شود. در غلظت‌های بالاتر، محل‌های جذب سیر می‌شود و بازده حذف جاذب کاهش می‌یابد [۳۸]. بنابراین، غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان بهینه غلظت در نظر گرفته شد.



اثر مقدار جاذب

دسترس برای یون‌های مس، افزایش می‌یابد [۳۹]. همان-  
طور که مشاهده می‌شود بیشترین مقدار حذف آلاینده با مقدار  
جاذب برابر ۲ گرم بر لیتر رخ داده است که به‌عنوان مقدار جاذب  
بهینه انتخاب شد.

اثر مقادیر متفاوت جاذب (۳ و ۲/۵، ۲، ۱/۵، ۱ گرم بر لیتر)  
بر درصد حذف مس مطالعه شد (شکل ۷-د). درصد حذف با  
افزایش مقدار جاذب تا ۲ گرم بر لیتر افزایش یافت. در مقادیر  
بالای جاذب تعداد مکان‌های جذب فعال بر سطح جاذب در



شکل ۷ اثر pH (الف)، زمان تماس (ب)، غلظت اولیه آلاینده (ج) و مقدار جاذب (د) بر درصد حذف یون مس

ارزیابی هم‌دما جذب

فروندلیچ به‌ترتیب در معادله‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند [۴۰] و  
[۴۱].

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

$$\log q_e = \log (K_F) + \frac{1}{n} \log (C_e) \quad (4)$$

که در آن  $C_e$  و  $q_e$  به‌ترتیب غلظت تعادلی محلول (میلی‌گرم بر  
لیتر) و ظرفیت جذب در حالت تعادل (میلی‌گرم بر گرم) هستند.  
بیشینه ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم) با  $q_{max}$  نشان داده  
می‌شود و  $K_L$  ثابت لانگمویر (L/mg) را نشان می‌دهد.  $K_F$   
نشان‌دهنده ثابت فروندلیچ (میلی‌گرم بر گرم) و  $1/n$  ضریب

برای بررسی مقدار جذب و ظرفیت جذب نانوالیاف از  
مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. در مدل  
لانگمویر، فرض بر این است که توزیع یکنواخت مکان‌های  
فعال بر سطح جاذب اتفاق می‌افتد و جذب فیزیکی صورت  
می‌گیرد. مدل هم‌دما فروندلیچ نشان‌دهنده جذب شیمیایی بر  
لایه‌های ناهمگن از راه برهم‌کنش مربوط به مولکول‌های  
جذب‌شده است. این هم‌دما را می‌توان برای سامانه‌های انرژی  
ناهمگن، مکان‌های جذب و توزیع نمایی انرژی برای  
ویژگی‌های جذب چندلایه اعمال کرد. مدل‌های لانگمویر و



ارزیابی سینتیک جذب

برای مطالعه مقدار جذب و سازوکار جذب، مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم ارزیابی شدند. این سینتیک‌های جذب با معادله‌های ۵ و ۶ توصیف می‌شوند. که در آن،  $K_1$  ثابت سرعت جذب ( $\text{min}^{-1}$ ) سینتیک شبه‌درجه اول را نشان می‌دهد،  $t$  زمان تماس (دقیقه)،  $q_e$  و  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) به ترتیب نشان‌دهنده مقدار جذب در زمان تعادل و در زمان معین  $t$  (دقیقه) است. مقادیر  $K_1$  و  $q_e$  به ترتیب از شیب و عرض از مبدا نمودار  $\text{Ln}(q_e - q_t)$  در مقابل  $t$  محاسبه می‌شود (شکل ۹-الف). همچنین، عبارت  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) نشان‌دهنده ثابت سرعت مرتبه دوم است که از عرض از مبدا نمودار  $t/q_t$  در مقابل  $t$  به دست می‌آید (شکل ۹-ب) [۴۳]. مقدارهای عامل‌های محاسبه‌شده مربوط به مدل‌های جنبشی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم در جدول ۲ خلاصه شده است. مقدار ضریب تعیین ( $R^2$ ) مدل جنبشی شبه‌مرتبه دوم بالاتر از شبه‌درجه اول است. می‌توان استنباط کرد که جذب مس با استفاده از نانوالیاف Ag/PA 6 بر پایه مدل جنبشی شبه‌مرتبه دوم است. براین پایه، می‌توان بیان کرد که جذب شیمیایی نقش اصلی در فرایند جذب مس داشته است [۴۴].

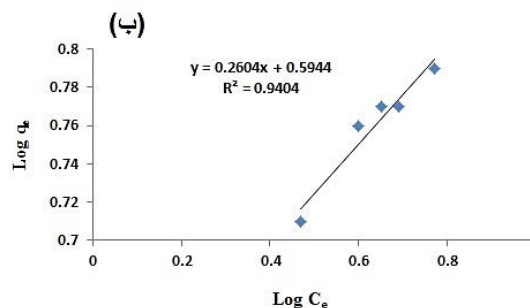
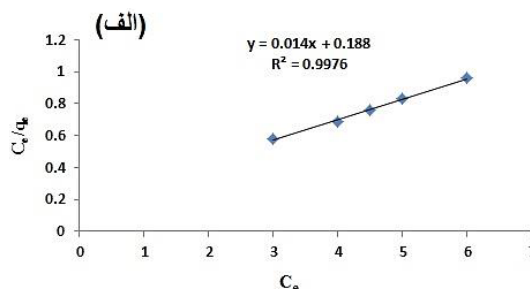
جدول ۱ عامل‌های به‌دست‌آمده از هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیچ

مقدار	عامل	هم‌دما
۷۱٫۴۲	$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	لانگمویر
۰٫۰۷۴	$K_L$	
۰٫۹۹۷۶	$R^2$	
۳۹۳۰	$K_f$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	فروندلیچ
۰٫۲۶۰۴	$1/n$	
۰٫۹۴۰۴	$R^2$	

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - K_1(t) \quad (۵)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۶)$$

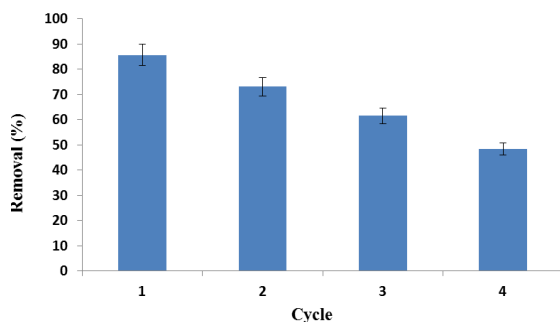
فروندلیچ (ضریب ناهمگنی) است که انحراف از خطی بودن جذب را بیان می‌کند. ماهیت جذب با مقدار  $1/n$  تعیین می‌شود. زمانی که  $1/n < 1$ ،  $1/n > 1$  و  $1/n = 1$  باشد، جذب به ترتیب مطلوب، نامطلوب و غیرقابل برگشت است [۴۲]. مقادیر  $q_m$  و  $K_L$  با رسم  $C_e/q_e$  در مقابل  $C_e$  (شکل ۸-الف) به دست می‌آیند که محاسبه  $q_m$  و  $K_L$  به ترتیب با شیب و عرض از مبدا به دست می‌آید. افزون‌براین، مقادیر  $n$  و  $K_F$  را می‌توان از شیب و عرض از مبدا  $\log q_e$  در مقابل  $\log C_e$  به دست آورد (شکل ۸-ب).



شکل ۸ هم‌دماهای لانگمویر (الف) و فروندلیچ (ب) برای جذب یون مس

مقادیر ضریب تعیین ( $R^2$ ) هم‌دما لانگمویر بالاتر از مدل فروندلیچ است. از این رو، هم‌دما لانگمویر با داده‌های جذب بهتر همخوانی دارد که نشان می‌دهد جذب مولکول‌های محلول بر یک تک‌لایه همگن است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مقدار  $q_{\max}$  برابر ۷۱٫۴۲ میلی‌گرم بر گرم است. مقدار  $1/n$  (۰٫۲۶۰۴) مطلوبیت فرایند جذب را تایید می‌کند.

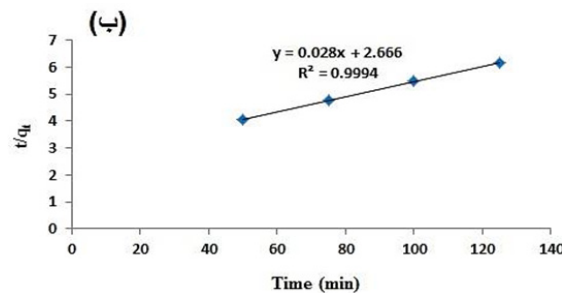
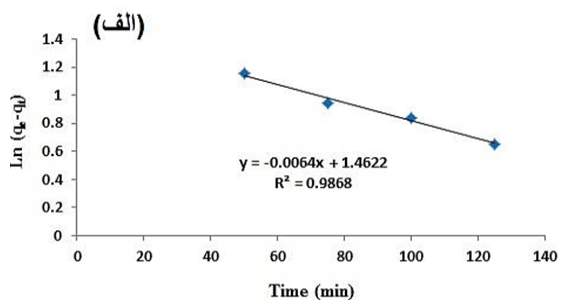
مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب در ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر یون مس در pH برابر ۵ به مدت ۷۵ دقیقه هم‌زده شدند. جاذب از محلول خارج شد و در محلول جدید در همان شرایط قرار داده شد تا یون‌های مس (II) برای بار دوم جذب شود. فرایند جذب برای سومین بار هم تکرار شد. بازده حذف از ۸۵/۶۳ درصد در سری جذب اول به ۷۳/۱۲ درصد در سری دوم، ۶۱/۵۲ درصد در سری سوم و ۴۸/۳۵ درصد سری چهارم تغییر یافت (شکل ۱۰). می‌توان نتیجه گرفت که نانوالیاف Ag/PA 6 پس از ۴ مرحله حذف، قابلیت استفاده دوباره را دارد.



شکل ۱۰ بازکاربردپذیری نانوالیاف Ag/PA 6

#### مقایسه با جاذب‌های متفاوت

عملکرد جذب جاذب پیشنهادی برای حذف یون مس، با سایر مواد جذبی مقایسه شد (جدول ۳). می‌توان این‌گونه استنباط کرد که نانوالیاف Ag/PA 6 نسبت به سایر جاذب‌ها دارای درصد حذف بالا و بیشینه ظرفیت جذب در زمان کوتاه‌تر است.



شکل ۹ سینتیک شبه‌درجه اول (الف) و سینتیک شبه‌درجه دوم برای حذف یون مس (ب)

جدول ۲ عامل‌های جنبشی به‌دست‌آمده برای حذف یون مس

مقدار	عامل	مدل جنبشی
۰/۰۰۶۴	$K_1 (\text{min}^{-1})$	شبه‌درجه اول
۴۳۱	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	
۰/۹۸۶۸	$R^2$	
$۲/۹۴ \times 10^{-۱۰}$	$K_2 (\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	شبه‌درجه دوم
۳۵/۷۱	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	
۰/۹۹۹۴	$R^2$	

#### بازکاربردپذیری

امکان چندین بار استفاده از جاذب‌ها استفاده از آن‌ها را در صنعت و از لحاظ اقتصادی توجیه می‌کند. در واقع، بازیافت جاذب یکی از موارد مهم برای کاهش هزینه‌ها و تولید ضایعات است.

جدول ۳ مقایسه جاذب‌های متفاوت برای حذف یون مس

مرجع	زمان (دقیقه)	درصد بازیابی	بیشینه ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)	جاذب
[۳۷]	۱۸۰	---	۲۲٫۷۷	PANI/Clay*
[۴۵]	۱۴۴۰	۹۸٫۴۷	۱۵٫۴۵	Zeolite
[۴۵]	۱۴۴۰	۹۹٫۹۶	۴٫۹۸	Steel slag
[۴۶]	---	۹۰٫۰۰	۴٫۸۰	Orange peel
[۴۷]	۶۰	۸۳٫۰۰	۶۶٫۲	BLAC**
[۴۸]	۱۰۰	---	۶۷٫۶۶	CS-GLA***
مطالعه حاضر	۷۵	۸۲٫۰۰	۷۱٫۴۲	Ag/PA 6

\* Polyaniline/Clay nanomaterials

\*\* Banana leaves activated carbon

\*\*\* Chitosan-alginate

تک‌لایه بر سطح نانوالیاف برابر با ۷۱٫۴۲ میلی‌گرم بر گرم بود. سازوکار پیشنهادی برای جذب یون مس، جذب شیمیایی است که به مدل جنبشی شبه‌مرتبه دوم اشاره دارد. حذف یون مس با جاذب سنتز شده، پس از ۴ بار بازیافت، بیش از ۴۰ درصد به‌دست آمد. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که نانوالیاف Ag/PA 6 دارای بازده حذف بالایی برای یون مس است. این نشان می‌دهد که نانوالیاف سنتز شده به‌عنوان یک جاذب کارآمد دارای پتانسیل قابل‌توجهی برای حذف فلزهای سنگین از محیط‌های آبی است.

## نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوالیاف Ag/PA 6 با عصاره نعنا دشتی برای حذف یون مس از محلول آبی سنتز شد. شناسایی نانو ذره‌های نقره و نانوالیاف Ag/PA 6 با SEM، FTIR و XRD بررسی شد. عامل‌های آزمایشگاهی مانند pH، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه مس بهینه شدند. توصیف بهتری از جذب مس با هم‌دما لانگمویر ارائه شد و همچنین، داده‌های جنبشی به‌دست‌آمده یک مدل شبه‌مرتبه دوم را تایید کرد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که بیشینه مقدار جذب

## مراجع

- [1] Verma M, Lee I, Sharma S, Kumar R, Kumar V, Kim H. Simultaneous removal of heavy metals and ciprofloxacin micropollutants from wastewater using ethylenediaminetetraacetic acid-functionalized  $\beta$ -cyclodextrin-chitosan adsorbent. ACS omega. 2021;6(50):34624-34. doi: [org/10.1021/acsomega.1c05015](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05015)
- [2] Bhargava S, Uma V. Rapid extraction of Cu (II) heavy metal from industrial waste water by using silver nanoparticles anchored with novel Schiff base. Separation Science and Technology. 2019;54(7):1182-93. doi: [10.1080/01496395.2018.1527853](https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1527853)
- [3] Yang J, Hou B, Wang J, Tian B, Bi J, Wang N, Li X, Huang X. Nanomaterials for the removal of heavy metals from wastewater. Nanomaterials. 2019;9(3):424. doi: [10.3390/nano9030424](https://doi.org/10.3390/nano9030424)
- [4] Khan J, Lin S, Nizeyimana JC, Wu Y, Wang Q, Liu X. Removal of copper ions from wastewater via adsorption on modified hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) iron oxide coated sand. Journal of Cleaner Production. 2021;319:128687. doi: [org/10.1016/j.jclepro.2021.128687](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128687)
- [5] Yan Y, Liang X, Ma J, Shen J. Rapid removal of copper from wastewater by Fe-based

- amorphous alloy. *Intermetallics*. 2020;124:106849. doi: [10.1016/j.jc.lepro.2021.128687](https://doi.org/10.1016/j.jc.lepro.2021.128687)
- [6] Ilyas N, Ilyas S, Yousaf S, Zia A, Sattar S. Removal of copper from an electroplating industrial effluent using the native and modified spirogyra. *Water Science and Technology*. 2018;78(1-2):147-55. doi: [10.2166/wst.2018.226](https://doi.org/10.2166/wst.2018.226).
- [7] Vicente-Martínez Y, Garratón M.C, García-Onsurbe M.C, Soto-Meca A. Silver nanoparticles functionalized with sodium mercaptoethane sulfonate to remove copper from water by the formation of a micellar phase. *Separations*. 2021;8:108. doi: [10.2166/wst.2018.226](https://doi.org/10.2166/wst.2018.226)
- [8] Chen Y, Pan B, Li H, Zhang W, Lv L, Wu J. Selective removal of Cu (II) ions by using cation-exchange resin-supported polyethyleneimine (PEI) nanoclusters. *Environmental Science & Technology*. 2010;44(9):3508-13. doi: [org/10.1021/es100341x](https://doi.org/10.1021/es100341x)
- [9] Shigidi I, Harharah RH, Abdalla GM, Elkhaleefa A, Alsaiani NS, Harharah HN, Amari A, Hassan MG. Studying different operating conditions on reverse osmosis performance in the treatment of wastewater containing nickel (II) ions. *Membranes*. 2022;12(11):1163. doi: [org/10.3390/membranes12111163](https://doi.org/10.3390/membranes12111163)
- [10] Aziz HA, Othman N, Yusuff MS, Basri DR, Ashaari FA, Adlan MN, Othman F, Johari M, Perwira M. Removal of copper from water using limestone filtration technique: determination of mechanism of removal. *Environment International*. 2001;26(5-6):395-9. doi: [10.1016/s0160-4120\(01\)00018-6](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(01)00018-6)
- [11] Ye L, Chai L, Li Q, Yan X, Wang Q, Liu H. Chemical precipitation granular sludge (CPGS) formation for copper removal from wastewater. *RSC Advances*. 2016;6(115):114405-11. doi: [org/10.1039/C6RA11165C](https://doi.org/10.1039/C6RA11165C)
- [12] Darweesh MA, Elgendy MY, Ayad MI, Ahmed AM, Elsayed NK, Hammad WA. A unique, inexpensive, and abundantly available adsorbent: Composite of synthesized silver nanoparticles (AgNPs) and banana leaves powder (BLP). *Heliyon*. 2022;8(4):e09279. doi: [org/10.1016/j.heliyon.2022.e09279](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09279)
- [13] Attasi IK, Nsiah F. Application of silver nanoparticles toward Co(II) and Pb(II) ions contaminant removal in groundwater. *Applied Water Science*. 2020;10(6):152. doi: [org /10.1007/s13201-020-01240-0](https://doi.org/10.1007/s13201-020-01240-0)
- [14] Kovacova Z, Demcak S, Balintova M. Removal of copper from water solutions by adsorption on spruce sawdust. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*. 2019;16(1):52. doi: [10.3390/proceedings2019016052](https://doi.org/10.3390/proceedings2019016052)
- [15] Samrot AV, Angalene JL, Roshini SM, Raji P, Stefi SM, Preethi R, Selvarani AJ, Madankumar A. Bioactivity and heavy metal removal using plant gum mediated green synthesized silver nanoparticles. *Journal of Cluster Science*. 2019;30(6):1599-610. doi: [10.1007/s10876-019-01602-y](https://doi.org/10.1007/s10876-019-01602-y)
- [16] Saha J, Begum A, Mukherjee A, Kumar S. A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of methylene blue dye. *Sustainable Environment Research*. 2017;27(5):245-50. doi: [org/10.1016/j-serj.2017.04.003](https://doi.org/10.1016/j-serj.2017.04.003)
- [17] Al-Senani GM, Al-Kadhi N. The synthesis and effect of silver nanoparticles on the adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions. *Applied Sciences*. 2020;10(14):4840. doi: [org/10.3390/app10144840](https://doi.org/10.3390/app10144840)
- [18] David L, Moldovan B. Green synthesis of biogenic silver nanoparticles for efficient catalytic removal of harmful organic dyes. *Nanomaterials*. 2020 Jan 24;10(2):202. doi: [org/10.3390/nano10020202](https://doi.org/10.3390/nano10020202)
- [19] Punnoose MS, Mathew B. Treatment of water effluents using silver nanoparticles. *Mater Sci Eng Int J*. 2018;2(5):159-166. doi: [10.15406/mseij.2018.02.00050](https://doi.org/10.15406/mseij.2018.02.00050)
- [20] Al Moharbi SS, Devi MG, Sangeetha BM, Jahan S. Studies on the removal of copper ions from industrial effluent by *Azadirachta indica*

- powder. Applied Water Science. 2020;10(1):23. doi: [org/10.1007/s13201-019-1100-z](https://doi.org/10.1007/s13201-019-1100-z)
- [21] Ekhtiari YS, Ezzatzadeh E. Rapid and eco-friendly synthesis of silver nanoparticles using *Thymus Trautvetteri* leaf extract and evaluation of their antimicrobial activity. Journal of Applied Research in Chemistry. 2018;11(4): 51-59. doi: [10.1049/iet-nbt.2018.5110](https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2018.5110)
- [22] Mahendran G, Verma SK, Rahman LU. The traditional uses, phytochemistry and pharmacology of spearmint (*Mentha spicata* L.): A review. Journal of Ethnopharmacology. 2021;278:114266. doi: [10.1016/j.jep.2021.114266](https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.114266)
- [23] Nava O, Murrieta-Rico FN, Martínez-Rosas ME, Chinchillas-Chinchillas MJ, Garrafa-Galvez HE, Vilchis-Nestor AR, Luque PA. Evaluation of electrochemical properties of zinc oxide based semiconductor nanoparticles biosynthesized with *Mentha spicata* for optoelectronic applications. Materials Letters. 2020;275:128101. doi: [org/10.1016/j.matlet.2020.128101](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128101)
- [24] Dong H, Wang D, Sun G, Hinestroza JP. Assembly of metal nanoparticles on electrospun nylon 6 nanofibers by control of interfacial hydrogen-bonding interactions. Chemistry of Materials. 2008;20(21):6627-32. doi: [10.1021/cm801077p](https://doi.org/10.1021/cm801077p)
- [25] Demirezen DA, Yıldız YŞ, Yılmaz DD. Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. 2019;11:100219. doi: [10.1016/j.enmm.2019.100219](https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100219)
- [26] Shireen F, Ahmad B, Ahmad L, Khan SA, Rauf A, Khalil AA, Zia A, Mabkhot YN, Almarhoon ZM, Ramadan MF, Sharifi-Rad J. Antineoplastic and cytotoxic evaluation of green AgNPs and crude extracts from *Agave americana*, *Mentha spicata*, and *Mangifera indica* Leaves. Journal of Nanomaterials. 2022;2022:ID 9723074. doi: [org/10.1155/2022/9723074](https://doi.org/10.1155/2022/9723074)
- [27] Kotp AA, Farghali AA, Amin RM, bdel Moaty SA, El-Deen AG, Gadelhak YM, Younes HA, Syame SM, Mahmoud RK. Green-synthesis of Ag nanoparticles and its composite with PVA nanofiber as a promising Cd<sup>2+</sup> adsorbent and antimicrobial agent. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019;7(2):102977. doi: [10.1016/j.jece.2019.102977](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102977)
- [28] Jain PK, Soni A, Jain P, Bhawsar J. Phytochemical analysis of *Mentha spicata* plant extract using UV-VIS, FTIR and GC/MS technique. J Chem Pharm Res. 2016;8(2):1-6.
- [29] Sadeghi B, Gholamhoseinpoor F. A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using *Ziziphora tenuior* (Zt) extract at room temperature. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2015;134:310-5. doi: [10.1016/j.saa.2014.06.046](https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.046)
- [30] Kumar V, Singh S, Srivastava B, Bhadouria R, Singh R. Green synthesis of silver nanoparticles using leaf extract of *Holoptelea integrifolia* and preliminary investigation of its antioxidant, anti-inflammatory, antidiabetic and antibacterial activities. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019 Jun 1;7(3):103094. doi: [10.1016/j.jece.2019.103094](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103094)
- [31] Wattimena SC, Reniwuryaan AA, Patty PJ. Physical-chemical and antibacterial properties of green-synthesized silver nanoparticles mediated by leaf extract of *Syzygium aromaticum* L. Journal of Physics: Conference Series 2021;1825:012090. doi: [10.1088/1742-6596/1825/1/012090](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1825/1/012090)
- [32] Benakashani F, Allafchian AR, Jalali SA. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Capparis spinosa* L. leaf extract and their antibacterial activity. Karbala International Journal of Modern Science. 2016;2(4):251-8. doi: [org/10.1016/j.kijoms.2016.08.004](https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2016.08.004)
- [33] Esmaili N, Mohammadi P, Abbaszadeh M, Sheibani H. Green synthesis of silver nanoparticles using *Eucalyptus comadulensis* leaves extract and its immobilization on

- magnetic nanocomposite (GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PAA/Ag) as a recoverable catalyst for degradation of organic dyes in water. *Applied Organometallic Chemistry*. 2020;34(4):e5547. doi: [org/10.1002/aoc.5547](https://doi.org/10.1002/aoc.5547)
- [34] Hamelian M, Zangeneh MM, Amisama A, Varmira K, Veisi H. Green synthesis of silver nanoparticles using *Thymus kotschyanus* extract and evaluation of their antioxidant, antibacterial and cytotoxic effects. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018 Sep;32(9):e4458. doi: [org/10.1002/aoc.4458](https://doi.org/10.1002/aoc.4458)
- [35] Aziz WJ, Jassim HA. Green chemistry for the preparation of silver nanoparticles using mint leaf leaves extracts and evaluation of their antimicrobial potential. *World News of Natural Sciences*. 2018;18(2):163-70.
- [36] Rashidi F, Sarabi RS, Ghasemi Z, Seif A. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the removal of lead (II) and copper (II) ions from aqueous solutions by nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. Superlattices and microstructures. 2010 Dec 1;48(6):577-91. doi: [10.1016/j.spmi.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.09.011)
- [37] Gusain D, Srivastava V, Sharma YC. Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu (II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(3):841-7. doi: [10.1016/j.jiec.2013.06.014](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.014)
- [38] Soltani H, Belmokhtar A, Zeggai FZ, Benyoucef A, Bousalem S, Bachari K. Copper (II) removal from aqueous solutions by PANI-clay hybrid material: fabrication, characterization, adsorption and kinetics study. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2019;29(3):841-50. doi: [10.1007/s10904-018-01058-z](https://doi.org/10.1007/s10904-018-01058-z)
- [39] Rahdar S, Taghavi M, Khaksefidi R, Ahmadi S. Adsorption of arsenic (V) from aqueous solution using modified saxaul ash: isotherm and thermodynamic study. *Applied Water Science*. 2019;9:1-9. doi: [10.1007/s13201-019-0974-0](https://doi.org/10.1007/s13201-019-0974-0)
- [40] Tapouk FA, Nabizadeh R, Nasser S, Mesdaghinia A, Khorsandi H, Yousefi M, Alimohammadi M, Khoobi M. Embedding of L-Arginine into graphene oxide (GO) for endotoxin removal from water: modeling and optimization approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;607:125491. doi: [101016/J.COLURFA.2020.125491](https://doi.org/10.1016/j.colurfa.2020.125491)
- [41] Ganguly P, Sarkhel R, Das P. Synthesis of pyrolyzed biochar and its application for dye removal: Batch, kinetic and isotherm with linear and non-linear mathematical analysis. *Surfaces and Interfaces*. 2020;20:100616. doi: [org/10.1016/j.surfin.2020.100616](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100616)
- [42] Saxena M, Sharma N, Saxena R. Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Surfaces and Interfaces*. 2020;21:100639. doi: [org/10.1016/j.surfin.2020.100639](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100639)
- [43] Mahmodi Sheikh Sarmast Z, Sedaghat S, Derakhshi P, Azar PA. Facile fabrication of silver nanoparticles grafted with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan for efficient removal of amoxicillin from aqueous solution: Application of central composite design. *Journal of Polymers and the Environment*. 2022;30(7):2990-3004. doi: [101007/s10924-022-02402-8](https://doi.org/10.1007/s10924-022-02402-8)
- [44] Yousefi M, Gholami M, Oskoei V, Mohammadi AA, Baziar M, Esrafil A. Comparison of LSSVM and RSM in simulating the removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using magnetization of functionalized multi-walled carbon nanotubes: Process optimization using GA and RSM techniques. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(4):105677. doi: [org/101016/j.jece.2021.105667](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105667)
- [45] Pfeifer A, Škerget M, Čolnik M. Removal of iron, copper, and lead from aqueous solutions with zeolite, bentonite, and steel slag. *Separation Science and Technology*. 2021;56(17):2989-3000. doi: [101080/01496395.2020.1866607](https://doi.org/10.101080/01496395.2020.1866607)

- [46] Surovka D, Pertile E. Sorption of iron, manganese, and copper from aqueous solution using orange peel: Optimization, isothermic, kinetic, and thermodynamic studies. Polish Journal of Environmental Studies. 2017;26(2):795-800. doi: [org/1015244/pjoes/60499](https://doi.org/10.1015244/pjoes/60499)
- [47] Darweesh MA, Elgendy MY, Ayad MI, Ahmed AM, Elsayed NK, Hammad WA. Adsorption isotherm, kinetic, and optimization studies for copper (II) removal from aqueous solutions by banana leaves and derived activated carbon. South African Journal of Chemical Engineering. 2022;40:10-20. doi: [org/10.1016/j.sajce.2022.01.002](https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.01.002)
- [48] Ngah WW, Fatinathan S. Adsorption of Cu (II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads. Chemical Engineering Journal. 2008;143(1-3):62-72. doi: [org/10.1016/j.cej.2007.12.006](https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.12.006)

## سنتر و شناسایی نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید عامل‌دارشده با نانوذره‌های پلاتین برای جذب موثر پادزیست سفیکسیم از محلول‌های آبی

پیام عربخانی<sup>۱</sup> و آرش اسفرم<sup>۲\*</sup>

۱. کارشناس ارشد شیمی، مرکز تحقیقات گیاهان دارویی، دانشگاه علوم پزشکی یاسوج، یاسوج، ایران.

۲. استادیار مرکز تحقیقات گیاهان دارویی، دانشگاه علوم پزشکی یاسوج، یاسوج، ایران.

دریافت: اسفند ۱۴۰۱ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۲ پذیرش: خرداد ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1981552.2105



20.1001.1.27835324.1402.17.2.7.3

### چکیده

سفیکسیم از پرمصرف‌ترین پادزیست‌ها در سراسر جهان به حساب می‌آید و وجود آن‌ها در محیط‌زیست حتی در غلظت‌های پایین، موجب پیدایش مشکل‌های جدی سلامت می‌شود. پژوهش حاضر، با هدف بررسی کارایی نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید عامل‌دارشده با نانوذره‌های پلاتین به‌عنوان یک نانوجاذب کارآمد در حذف پادزیست سفیکسیم از محلول‌های آبی صورت گرفت. بدین منظور، تأثیر متغیرهای عملیاتی اصلی بر بازده جاذب در حذف پادزیست با روش سطح‌پاسخ مطالعه و بهینه‌سازی شد. همچنین، ماهیت جذب با مطالعه‌های هم‌دما، سینتیک و ترمودینامیک بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که در شرایط بهینه بازده حذف تجربی سفیکسیم  $28.99 \pm 1.25$  درصد بود و بیشینه ظرفیت جذب لانگمویر برای آن  $213/41$  میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. همچنین، مطالعه‌های ترمودینامیکی نشان از ماهیت خودبه‌خودی جذب، گرماگیربودن و برگشت‌پذیربودن فرایند جذب سفیکسیم داشت. در مجموع نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان‌دهنده توانایی نانوجندسازه ارائه‌شده در حذف سفیکسیم از آب‌های آلوده بودند.

**واژه‌های کلیدی:** پادزیست، بهینه‌سازی روش، تصفیه آب، برجذب، نانوجندسازه.

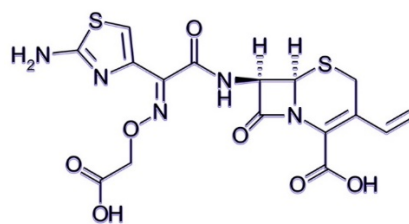
### مقدمه

از آنجایی که انسان و حیوان فقط می‌توانند ۳۰ درصد پادزیست‌ها را جذب کنند، بیشتر پادزیست استفاده‌شده دفع می‌شود [۱]. پادزیست‌های شناسایی‌شده در آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی، و فاضلاب‌های خانگی به‌دلیل فعالیت پادبakterی و گروه‌های عملکردی، اثرهای سمی قابل‌توجهی بر رشد و نمو ریزاندامگان‌ها، حیوانات و گیاهان خواهند داشت [۲ و ۳]. در این بین، سفیکسیم شکل ۱ یک پادزیست قوی نیم‌سنتری است که در درمان طیف

پادزیست‌ها مواد دارویی شیمیایی هستند که در طیف گسترده‌ای از درمان‌های پزشکی و آبی‌پروری مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال، می‌توانند در رشد طبیعی سلول‌های زنده نیز تداخل ایجاد کنند و سبب بروز مشکل‌های جدی سلامت شوند. برپایه گزارش‌های رسمی، ایران یکی از پرمصرف‌ترین کشورها در زمینه مصرف پادزیست در جهان است و



وسعی از بیماری‌های عفونی باکتریایی، مراقبت‌های بهداشتی، و کشاورزی استفاده می‌شود. این دارو در گروه داروهای پادباکتری سفالوسپورین قرار می‌گیرد و در برابر باکتری‌های هوازی گرم منفی و گرم مثبت فعال است، بدین صورت که به پروتئین‌هایی در دیواره سلولی متصل می‌شود و سنتز دیواره سلولی باکتری‌ها را مهار می‌کند [۴]. نتیجه‌های علمی نشان از آن دارد که حدود ۴۰ تا ۵۰ درصد از چنده<sup>۱</sup> خوراکی سفیکسیم می‌تواند از دستگاه گوارش جذب شود و باقی آن (حدود ۵۰ درصد) از راه ادرار در محیط آبی دفع می‌شود [۵]. با توجه به اینکه باقی‌مانده این پادزیست در محیط‌های آبی (حتی در غلظت‌های پایین) موجب ایجاد مقاومت چندگانه در باکتری‌ها می‌شود [۶] و قرار گرفتن طولانی مدت در برابر آن موجب ایجاد مشکل‌های شدید سلامتی برای آبی‌پروری، انسان، کشاورزی و دام می‌شود [۷ و ۸]. بنابراین، حذف موثر باقی‌مانده پادزیست‌ها، مانند سفیکسیم، از محیط‌های آبی همواره مورد توجه پژوهشگران در سراسر جهان بوده است و روش‌های متفاوتی مانند اکسایش پیشرفته، اوزون‌دار کردن، اسمز معکوس، صافش غشایی، روش‌های الکتروشیمیایی، و درمان‌های زیستی برای حذف پادزیست‌ها گزارش شده است [۹ و ۱۰]. با این حال، بسیاری از این روش‌ها پرهزینه‌اند و منجر به تشکیل فراورده‌های جانبی می‌شوند و یا بازده پایینی دارند.



شکل ۱ ساختار شیمیایی پادزیست سفیکسیم

### بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مس (II) استات مونوهیدرات، سدیم هیدروکسید، پلی اتیلن گلیکول ۱۲۰۰۰، نانوپودر گرافن اکسید، کلروپلاتینیک

در سال‌های اخیر، روش بر جذب در مقایسه با روش‌های دیگر تصفیه از نظر هزینه اولیه، استفاده دوباره از پساب، سادگی

1. Dose

از خشک شدن در آون، با ریزموج (۲/۴۵ گیگاهرتز، ۹۰۰ وات) به مدت ۱۰ دقیقه در هوا گرمادهی شد. در نهایت، رسوب سیاه رنگ به دست آمده به ترتیب با استون و آب دوبار تقطیر ۳ بار شسته شد و در آون با دمای  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت خشک شد.

#### تهیه نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید

نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید (CuO-GO) با استفاده از فرایند آسیای گلوله‌ای با انرژی بالا (Retsch، مدل PM 400، آلمان) تهیه شد [۲۲]. برای این انجام این کار، ابتدا ۳ گرم از نانوذره‌های مس اکسید سنتز شده و ۰/۲ گرم نانوصفحه‌های گرافن اکسید در مقدار کمی آب دوبار تقطیر با امواج فراصوت به خوبی پخش شدند. سپس در آون با دمای  $90^{\circ}\text{C}$  خشک و به یک بوته آسیا (حجم ۱۶۰ سانتی‌متر مکعب) انتقال داده شدند. سپس با گوی‌های فولادی پادزنگ (قطر ۵ میلی‌متر، نسبت توپ به پودر ۱:۱۰) به مدت ۲ ساعت در محیط آرگون ۹۹/۹۹ درصد در آسیای مکانیکی با سرعت ۳۳۰ دور در دقیقه قرار گرفتند تا پودری همگن به دست آمد.

#### سنتر نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید عامل‌دار شده با نانوذره‌های پلاتین

نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید عامل‌دار شده با نانوذره‌های پلاتین (CuO-GO@Pt) با روش بهینه شده آب-اتیلن گلیکول تهیه شد. در ابتدا، ۲ گرم نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید سنتز شده در ۵۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر با به‌کارگیری فراصوت به مدت ۵ دقیقه پخش شد. پس از آن، مخلوطی حاوی ۲۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول (عامل کاهنده) و ۱ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۱ مولار  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (پیش‌ساز پلاتین) به‌آرامی به مخلوط یادشده افزوده شد و ۶ ساعت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  هم‌زده شد. سپس، رسوب به دست آمده با دستگاه گریزانه (۱۸۰۰۰ دور در دقیقه) از محلول جدا و با اتانول و آب دوبار تقطیر به‌خوبی شسته شد. در نهایت رسوب شسته شده در خلأ و در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  طی یک شبانه روز خشک شد.

اسید، اتانول ۹۹/۸ درصد، استون، و پادزیست سفیکسیم با وزن مولکولی ۴۵۳/۴۵۲ گرم بر مول از شرکت سیگما-آلدريج خریداری و استفاده شد. اندازه‌گیری جذبی پادزیست سفیکسیم با طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (مدل HACH DR 6000-ساخت آمریکا) و با سل کوارتز انجام شد. خلوص و ساختار بلوری نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس (مدل Philips Analytical X-Ray-ساخت هلند) انجام گرفت. گروه‌های عاملی سطحی نمونه‌ها با طیف‌نورسنجی فرورسرخ تبدیل فوریه (مدل Nicolet iS50 ThermoFisher-ساخت آمریکا) بررسی شد. ریخت‌شناسی سطح، اندازه ذره‌ها، و تجزیه عنصری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (مدل ZEISS Sigma 500VP-ساخت کشور آلمان) و مجهز به آشکارساز پراش انرژی پرتو ایکس انجام شد. همچنین، به‌منظور تجزیه و تحلیل داده‌های آزمایش‌های جذب، از نرم افزارهای طراحی آزمایش دیزاین اکسپرت<sup>۱</sup> و استیستیکا<sup>۲</sup> برپایه طراحی سطح‌پاسخ با طرح مرکب مرکزی استفاده شد.

#### روش‌های سنتر

##### سنتر نانوذره‌های مس اکسید

نانوذره‌های مس اکسید با گرمادهی ریزموج سنتر شدند. برای این کار، ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۴ مولار مس استات و ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۰/۲ مولار سدیم هیدروکسید به‌طور جداگانه تهیه شدند. در ادامه، محلول‌های آماده‌شده با همزن مغناطیسی در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه با هم به خوبی مخلوط شدند. در یک بشر شیشه‌ای دیگر، مقدار ۰/۵ گرم پلی‌اتیلن گلیکول در مقداری کمی از محلول اتانولی ۱۰ درصد حل شد و به‌صورت قطره‌قطره تحت هم‌زدن ملایم به مخلوط بالا افزوده شد. سپس، مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در حال هم‌زدن در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  نگه داشته شد. مخلوط واکنش با کاغذ صافی صاف شد و رسوب جدا شده پس

سفیکسیم، غلظت باقی‌مانده سفیکسیم در محلول به‌طور مستقیم با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش در طول موج ۲۹۰ نانومتر سنجش شد. همچنین، اثرهای هم‌زمان متغیرهای عملیاتی آزمایش بر بازده جذب با طرح مرکب مرکزی جدول ۱ و روش سطح پاسخ بررسی و بهینه‌سازی شدند.

آزمون‌های جذب با افزودن وزن‌های مشخصی از جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول سفیکسیم با غلظت‌های مشخص در لوله‌های فالکون (مقیاس آزمایشگاهی) و با سه بار تکرار انجام شد. در هر آزمایش، پس از پایان زمان تماس جاذب با محلول

جدول ۱ متغیرهای موثر بر جذب سفیکسیم همراه با سطوح مربوط در طرح مرکب مرکزی

کد	متغیرها	سطوح				
		$(+2) + \alpha$	+۱	۰	-۱	$(-2) - \alpha$
X <sub>1</sub>	pH	۱۰٫۰	۸٫۰	۶٫۰	۴٫۰	۲٫۰
X <sub>2</sub>	غلظت سفیکسیم (میلی‌گرم بر لیتر)	۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰
X <sub>3</sub>	مقدار جاذب (میلی‌گرم)	۳۵	۲۸	۲۱	۱۴	۷٫۰
X <sub>4</sub>	زمان تماس (دقیقه)	۲۵	۲۰	۱۵	۱۰	۵٫۰
X <sub>5</sub>	دما (سلسیوس)	۴۵	۳۵	۲۵	۱۵	۵٫۰

ضرایب تعیین ( $R^2$ ) و تنظیم  $R^2$  تعیین شد. مدل‌سازی آزمایش‌های جذب بدین‌گونه انجام شد که پس از انجام ۳۲ حالت پیشنهادی و ترسیم نمودارهای سه بعدی برای بررسی اثرهای متقابل متغیرها، بهینه‌سازی متغیرها با بیشینه قراردادن مقدار پاسخ (درصد جذب) انجام شد و نقطه بهینه در هر متغیر به‌دست آمد. باید توجه داشت که در مدل پیش‌بینی‌شده مطلوبیت پاسخ بین یک و صفر متغیر است، به‌طوری‌که پاسخ هر چه به یک نزدیک‌تر باشد مطلوب‌تر تلقی می‌شود [۲۴].

همان‌طور که در جدول نشان داده شده است، طرح مرکب مرکزی برپایه اثرهای پنج متغیر مستقل شامل غلظت اولیه سفیکسیم (۱۰۰-۲۰ میلی‌گرم در لیتر)، pH (۱۰-۲)، زمان تماس (۲۵-۵ دقیقه)، جرم جاذب (۳۵-۷ میلی‌گرم)، و دما (۴۵-۵ سانتیگراد) مدل‌سازی شد و بازده جذب (حذف) پادزیست سفیکسیم به‌عنوان پاسخ در ۳۲ حالت بررسی شد. به‌طوری‌که با مشخص‌بودن غلظت اولیه ( $C_0$ ) سفیکسیم در هر آزمایش و تعیین غلظت نهایی ( $C_t$ ) پس از جذب، درصد حذف ( $R\%$ ) و ظرفیت جذب در هر زمان ( $Q_t$ ) با معادله‌های ۱ و ۲ تعیین شدند [۲۳].

### نتیجه‌ها و بحث

#### شناسایی ساختاری جاذب

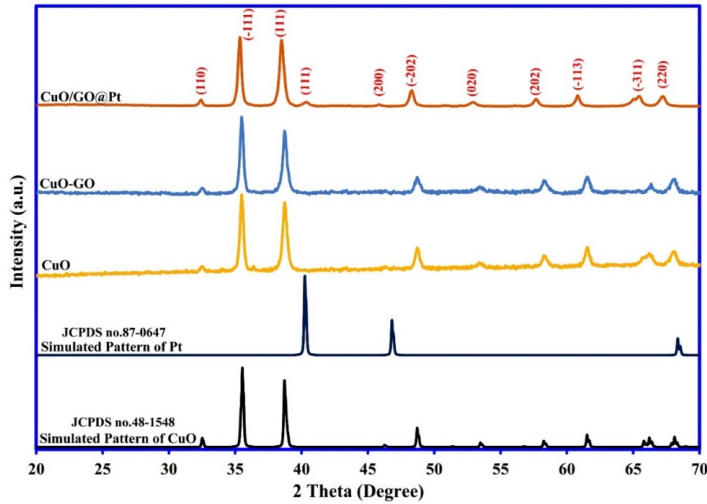
خلوص فاز و ساختار نمونه‌های سنتز شده با پراش پرتو ایکس مطالعه شد. الگوهای به‌دست‌آمده در شکل ۲ به همراه الگوهای مرجع مربوط نشان داده شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود، نمونه‌های سنتز شده دارای قله‌های تیز هستند که نشان‌دهنده بلورینگی خوب نمونه‌ها است. همچنین، شباهت الگوها با الگوهای مرجع خود حاکی از خلوص نمونه‌های سنتز شده است. با این‌حال،

$$R\% = ((C_0 - C_t)/C_0) \times 100 \quad (1)$$

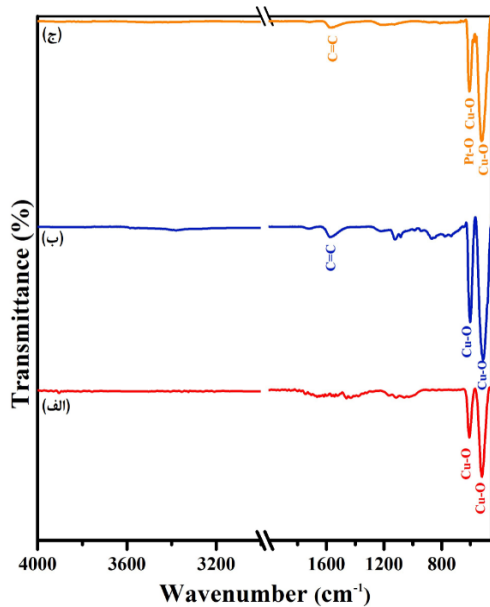
$$Q_t = (C_0 - C_t)V/m \quad (2)$$

که در آن  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $m$  جرم جاذب بر حسب گرم است. برای تحلیل آماری نتیجه‌ها و تعیین کفایت مدل، تجزیه و تحلیل وردایی ( $ANOVA^1$ ) به‌کارگرفته شد. همچنین، همبستگی بین مدل ارائه‌شده و داده‌های تجربی با

در الگوی نانوجندسازه CuO-GO@Pt قله شاخص مربوط به گرافن اکسید دیده نمی‌شود که می‌تواند مربوط به درصد وزنی پایین آن (۵ درصد وزنی) در نانوجندسازه باشد.

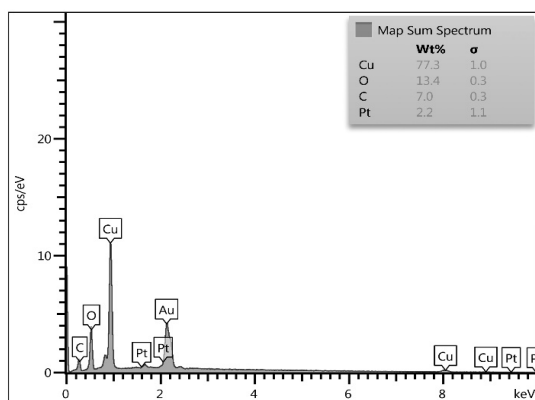


شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده



شکل ۳ طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه نانوذره‌های مس اکسید (الف)، نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید (ب) و نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید عامل‌دار شده با نانوذره‌های پلاتین (ج)

گروه‌های عاملی جاذب نقش اساسی را در سازوکارهای جذب ایفا می‌کنند و شناسایی و بررسی آن‌ها با طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه می‌تواند اطلاعات مفیدی را در مورد آن‌ها ارائه دهد. طیف‌های به‌دست‌آمده از نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌ها حاکی از آن است که نانوجندسازه CuO-GO@Pt سنتز شده به‌طور عمده دارای ترکیبی از گروه‌های عاملی Pt-O، Cu-O، و C=C بود که به‌ترتیب دلالت بر حضور پلاتین، مس اکسید و گرافن اکسید در ساختار نانوجندسازه داشت. با این‌حال، مشخص است که نوارهای مربوط به Pt-O و Cu-O به‌دلیل همپوشانی با یکدیگر به‌صورت واحد پدیدار شده‌اند.



شکل ۵ طیف EDS و نتیجه تجزیه عنصری نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید عامل دار شده با نانوذره‌های پلاتین

### تجزیه و تحلیل آماری طرح مرکب مرکزی

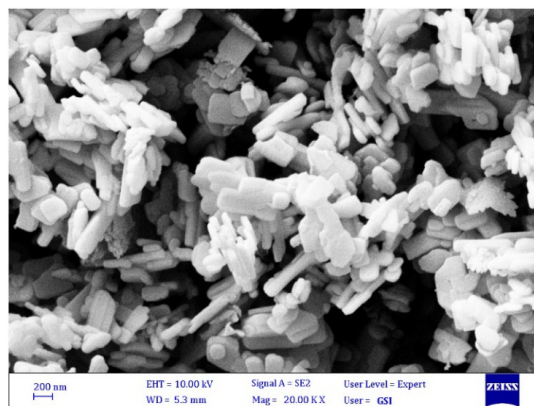
پاسخ‌های پیش‌بینی شده برای جذب سفیکسیم با مدل درجه دوم محاسبه شده است. معادله ۳، معادله مدل برای جذب مولکول‌های پادزیست سفیکسیم است.

$$R\%_{CFX} = - 32.01 + 52.21 X_1 + 1.01 X_2 + 6.22 X_3 + 8.18 X_4 + 5.64 X_5 + 0.06 X_1 X_2 - 0.04 X_2 X_3 + 0.02 X_2 X_4 - 3.81 X_1^2 - 0.13 X_2^2 - 0.08 X_3^2 - 0.24 X_4^2 - 0.08 X_5^2 \quad (3)$$

که در آن  $R\%_{CFX}$  نشان‌دهنده درصد حذف پادزیست سفیکسیم و  $X_1, X_2, X_3, X_4$  و  $X_5$  به ترتیب غلظت پادزیست سفیکسیم، pH، مقدار جاذب، زمان، و دما به عنوان متغیرهای مستقل جذب هستند. همچنین،  $X_1 X_2, X_2 X_3, X_2 X_4$  نشانگر برهم‌کنش بین متغیرها و  $X_1^2, X_2^2, X_3^2, X_4^2$  و  $X_5^2$  جمله‌های درجه دوم آن‌ها هستند. نتیجه‌های تحلیل وردایی مدل به کاررفته، در جدول ۲ خلاصه شده است. در نتیجه‌های ارائه شده، ارزش اعتبار مدل با آزمون‌های برازش مانند مقادیر P و F بررسی شد، بدین‌گونه که هنگامی که مقدار P کمتر از ۰/۰۵ و مقدار F زیاد باشد، نشان‌دهنده معنی‌دار بودن و اهمیت مدل و اثربخشی

افزون بر گروه‌های عاملی جاذب، اندازه و تخلخل جاذب نیز نقش بسیار مهمی را در فرایند جذب ایفا می‌کند و با ریزتر شدن و افزایش حفره‌های جاذب، سطح موثر آن افزایش می‌یابد که موجب دسترسی بیشتر مولکول‌های جذب‌شونده به مکان‌های فعال جاذب و در نتیجه بالا رفتن توانایی جذب در جاذب می‌شود. از این‌رو، ریخت‌شناسی سطح و اندازه ذره‌های نانوجندسازه CuO-GO@Pt با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مطالعه شد. تصویر مربوط در شکل ۴ نشان داده شده است.

همان‌طور که در تصویر مشخص است، ذره‌های نانوجندسازه CuO-GO@Pt سنتز شده دارای اندازه تقریبی زیر ۱۰۰ نانومتر بودند و در محل پیوند نانوذره‌ها به هم حفره‌ها و فضاهای خالی نانومتری بسیاری پدید آمده است که سطح موثر خوبی را برای جذب فراهم می‌کنند. همچنین، بررسی ترکیب عنصری نانوجندسازه CuO-GO@Pt با طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS) انجام شد (شکل ۵). برپایه نتیجه‌های به دست آمده، عناصر مس (نماینده حضور مس اکسید)، اکسیژن، کربن (نماینده حضور گرافن اکسید)، و پلاتین در ساختار نانوجندسازه تشخیص داده شدند که مس اکسید درصد وزنی قابل توجهی از آن را تشکیل می‌داد.



شکل ۴ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید عامل دار شده با نانوذره‌های پلاتین

متغیرهای آن است [۲۵]. همچنین، داده‌ها نشان داد که نتیجه‌های محاسبه‌شده و نتیجه‌های تجربی همخوانی خوبی با یکدیگر دارند (شکل ۶).

جدول ۲ تجزیه و تحلیل وردایی به‌دست‌آمده از مدل درجه دوم برای جذب پادزیست سفیکسیم

منبع	جمع مربع‌ها	درجه آزادی	میانگین مربع‌ها	مقدار P	مقدار F
مدل	۱۶۸۸۰٫۰	۲۰	۸۴۴٫۱	۱۴۲٫۶	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>1</sub>	۲۰۲٫۳	۱	۲۰۲٫۳	۳۴٫۲	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>2</sub>	۲۸۲۴٫۰	۱	۲۸۲۴٫۰	۴۷۷٫۰	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>3</sub>	۳۶۴٫۹	۱	۳۶۴٫۹	۶۱٫۶	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>4</sub>	۳۰۶۷٫۰	۱	۳۰۶۷٫۰	۵۱۸٫۱	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>5</sub>	۴۸۵٫۶	۱	۴۸۵٫۶	۸۲٫۰	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	۹۸٫۴	۱	۹۸٫۴	۱۶٫۶	۰٫۰۰۰۱۸
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	۲٫۰	۱	۲٫۰	۰٫۳	۰٫۵۷۵۳
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	۱۲٫۲	۱	۱۲٫۲	۲٫۱	۰٫۱۷۸۷
X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	۳۴۱٫۶	۱	۳۴۱٫۶	۴۰٫۸	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	۴۸۰٫۰	۱	۴۸۰٫۰	۸۱٫۱	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	۷۲٫۱	۱	۷۲٫۱	۱۲٫۲	۰٫۰۰۰۵۱
X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	۰٫۸	۱	۰٫۸	۰٫۱	۰٫۷۳۴۴
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	۸٫۶	۱	۸٫۶	۱٫۵	۰٫۲۵۴۵
X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	۱۴٫۶	۱	۱۴٫۶	۲٫۵	۰٫۱۴۵۲
X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	۳٫۶	۱	۳٫۶	۰٫۶	۰٫۴۵۴۸
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	۶۸۰۳٫۰	۱	۶۸۰۳٫۰	۱۱۴۹٫۰	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	۷۴۰٫۱	۱	۷۴۰٫۱	۱۲۵٫۰	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	۴۰۰٫۱	۱	۴۰۰٫۱	۶۷٫۶	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	۱۰۳۶٫۰	۱	۱۰۳۶٫۰	۱۷۵٫۰	<۰٫۰۰۰۰۱
X <sub>5</sub> <sup>2</sup>	۱۹۱۹٫۰	۱	۱۹۱۹٫۰	۳۲۴٫۲	<۰٫۰۰۰۰۱
باقی‌مانده	۶۵٫۱	۱۱	۵٫۹		
نبود برازش	۵۱٫۷	۶	۸٫۶	۳٫۲	۰٫۱۱۰۰
خطا خالص	۱۳٫۴	۵	۲٫۷		
مجموع	۱۶۹۵٫۰	۳۱			

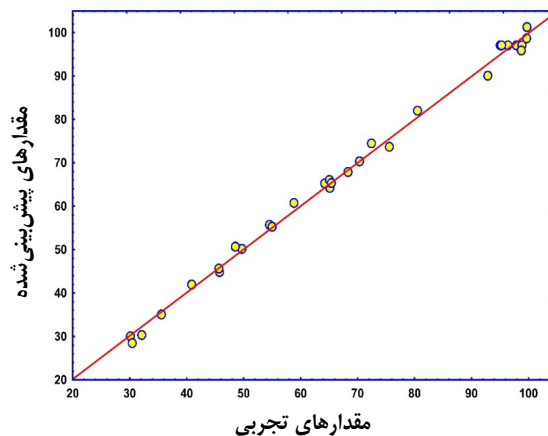
تاثیر متغیرهای تجربی بر فرایند جذب سفیکسیم

اثرهای هم‌زمان برخی از متغیرهای مهم تجربی شامل pH محلول، جرم جاذب، غلظت سفیکسیم، زمان تماس، و دما بر درصد حذف سفیکسیم با جاذب به‌طور گسترده مطالعه شد. نتیجه‌ها نشان داد که بیشترین درصد جذب در گستره pH برابر با ۶ تا ۸، غلظت‌های اولیه کمتر سفیکسیم (۲۰ تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر)، مقادیر وزنی بالاتر جاذب، و در دماها و زمان‌های تماس بالاتر رخ داده بود. به‌طور کلی، اثر قابل توجه pH محلول بر جذب سفیکسیم نشان داد که برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی نقش مهمی در فرایند جذب با جاذب ایفا کرده‌اند. از طرفی، افزایش درصد جذب سفیکسیم در دماهای بالاتر حاکی از گرماگیر بودن فرایند جذب بود. این ممکن است به افزایش نفوذ پادزیست در داخل ریز منافذ در دماهای بالاتر یا ایجاد مکان‌های فعال جدید نسبت داده شود [۳۶]. افزون‌بر آن، افزایش درصد جذب در مقادیر وزنی بالاتر جاذب و غلظت‌های پایین‌تر سفیکسیم ممکن است به دلیل افزایش مکان‌های جذب فعال در پی افزایش جرم جاذب باشد که با کاهش غلظت اولیه سفیکسیم نیز نسبت بیشتر مکان‌های فعال جاذب در مقایسه با تعداد کمتر مولکول‌های سفیکسیم منجر به جذب بالاتر و کامل مولکول‌های سفیکسیم شده است [۳۴]. همچنین، افزایش درصد جذب در زمان‌های تماس طولانی‌تر ممکن است به این دلیل بوده باشد که با افزایش زمان تماس مکان‌های جذب فعال بیشتری در دسترس قرار می‌گیرند [۲۶].

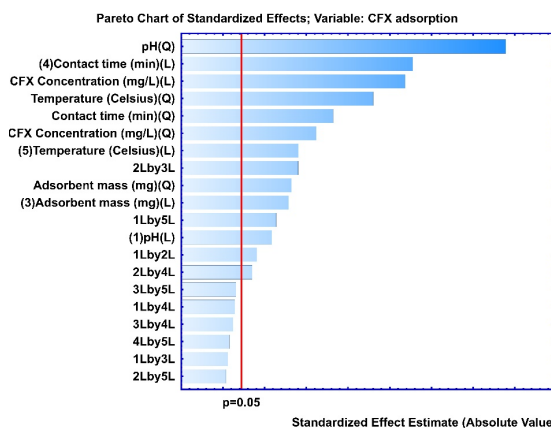
بهینه‌سازی فرایند جذب با طرح مرکب مرکزی

بهینه‌سازی فرایند جذب با کمک نرم افزار طراحی آزمایش و با به‌کارگیری طرح مرکب مرکزی صورت گرفت و پس از تجزیه و تحلیل متغیرهای تجربی موثر در بازده جذب سفیکسیم، شرایط بهینه جذب مشخص شد که در شکل ۸ نشان داده شده است. برپایه این شکل، گستره هر متغیر و مقدار بهینه آن (خط چین قرمز) ارائه شده است که pH محلول ۷٫۰، غلظت اولیه سفیکسیم ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، جرم جاذب ۲۱

از سوی دیگر، معنی‌دار بودن اثر متغیرها بر جذب سفیکسیم با نمودار پارتو نیز در شکل ۷ نشان داده شده است. متغیرهایی که از حد ۰٫۰۵ عبور کرده‌اند معنی‌دار تلقی می‌شوند. به طوری که، متغیری که بیشترین عبور را داشته است تأثیر گذارتر تلقی می‌شود.



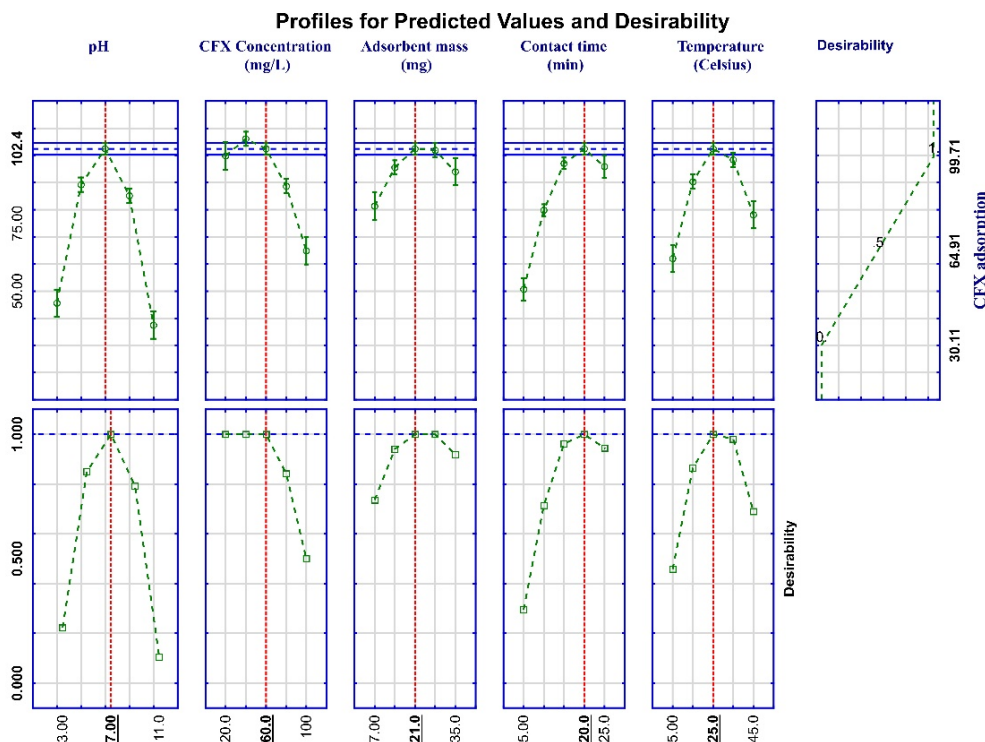
شکل ۶ نمودار مقدارهای تجربی بر حسب مقدارهای پیش‌بینی شده در طرح مرکب مرکزی برای جذب پادزیست سفیکسیم



شکل ۷ نمودار پارتو به‌دست‌آمده از طرح مرکب مرکزی برای جذب سفیکسیم (L: خطی و Q: درجه ۲)

و بازده حذف تجربی  $99.38 \pm 1.25$  درصد به دست آمد. پس از تأیید نتیجه‌ها مقادیر پیش‌بینی شده با نتیجه‌های تجربی و همخوانی بسیار نزدیک آن‌ها به یکدیگر، مشخص شد که راهبرد بهینه‌سازی شرایط جذب به منظور دستیابی به بیشینه بازده در حذف سفیکسیم موفقیت‌آمیز بوده است.

میلی‌گرم، زمان تماس (فراصوت) ۲۰ دقیقه، و دمای محلول  $25^{\circ}\text{C}$  به عنوان شرایط بهینه نشان داده شده‌اند. همچنین، درصد جذب پیش‌بینی شده در شرایط بهینه برابر ۱۰۰ درصد محاسبه شد. بدین منظور، در شرایط بهینه یادشده با نرم افزار، آزمایش‌های دیگری (۵ بار تکرار) برای تأیید نتیجه‌ها انجام شد



شکل ۸ تعیین نقاط بهینه برای جذب پادزیست سفیکسیم با به کارگیری تابع مطلوبیت

سازوکار پرکردن منافذ با ماهیت چندلایه) ارزیابی شد [۲۷]. برپایه نتیجه‌ها (جدول ۳)، مدل لانگمویر به دلیل ضریب تعیین ( $R^2$ ) بالاتر (۰.۹۹۶) آن، همخوانی بهتری با داده‌های تجربی به نسبت سایر مدل‌ها داشت و گویای آن است که احتمال جذب سفیکسیم در نانوجندسازه CuO-GO@Pt به صورت تک‌لایه در محل‌های فعال همگن بیشتر تر بوده است. به‌طورمعمول، جذب تک‌لایه نشان‌دهنده فرایند جذب شیمیایی است. در

بررسی هم‌دماهای تعادلی جذب

بررسی هم‌دماهای تعادلی جذب برای مطالعه سازوکارهای فرایند جذب و درک درست از ماهیت آن‌ها بسیار مهم هستند. از این‌رو، داده‌های تعادلی تجربی در شرایط بهینه با مدل‌های هم‌دما از جمله لانگمویر (با فرض جذب تک لایه)، فروندلیچ (با فرض جذب ناهمگن)، تمکین (با فرض کاهش خطی انرژی جذب با پوشش سطح)، و دویینین-رادوشکویچ (با فرض



احتمال جذب فیزیکی سفیکسیم در سطح جاذب نیز وجود دارد [۲۹]. بنابراین، اگرچه نتیجه‌های هم‌دما جذب همخوانی بهتری با مدل لانگمویر داشت، ولی این به معنای نادیده گرفتن نتیجه‌های مدل‌های دیگر نیست. زیرا، مدل‌های دیگر نیز دارای مقادیر ضریب تعیین ( $R^2$ ) قابل قبول و مجاور با لانگمویر داشتند و نمی‌توان فرض کرد که کل فرایند جذب به‌صورت تک‌لایه و مطابق با مدل لانگمویر بوده است. بنابراین، نتیجه‌های مدل‌سازی نشان داد که فرایند جذب ممکن است ترکیبی از هر دو فرایند جذب فیزیکی و جذب شیمیایی بوده باشد.

نانوچندسازه مس اکسید/گرافن اکسید عامل‌دار شده با نانوذره‌های پلاتین، بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه لانگمویر برای پادزیست سفیکسیم ۲۱۳/۴۱ میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد، درحالی‌که بیشینه ظرفیت جذب محاسبه‌شده در نانوذره‌های مس اکسید و نانوچندسازه مس اکسید/گرافن اکسید سنتز شده به‌ترتیب برابر با ۱۲۴/۵۸ و ۱۸۶/۷۴ میلی‌گرم بر گرم بود. از طرفی، عامل جداسازی ( $R_L$ ) و عامل‌های هم‌دما فروندلیچ ( $1/n$ ) بین ۰ تا ۱ بودند که نشان داد فرایند جذب مطلوب بوده است [۲۸]. از سوی دیگر، در مدل دویبینین-رادوشکوویچ، میانگین انرژی جذب محاسبه‌شده ( $E$ ) مقدار پایینی داشت (کمتر از ۸ کیلوژول بر مول) که نشان داد

جدول ۳ عامل‌های هم‌دما جذب پادزیست سفیکسیم در شرایط بهینه

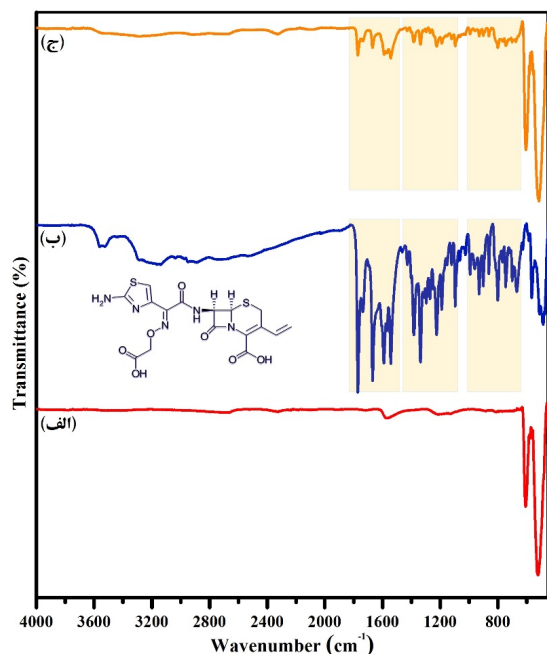
مقادیر	عامل	نمودار	معادله	هم‌دما
۲۱۳/۴۱	$Q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$C_e/q_e$ vs. $C_e$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$	لانگمویر
۲/۷۱۳	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )			
۰/۹۹۶	$R^2$			
۰/۰۰۴-۰/۰۳۶	$R_L=1/(1+(K_L \times C_0))$			
۰/۳۱۹	$1/n$	$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	فرندلیچ
۸/۰۵۹	$K_F$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )			
۰/۹۰۶	$R^2$			
۳/۰۶۶	$B_1$	$q_e$ vs. $\ln C_e$	$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e$	تمکین
۱/۰۰	$K_T$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )			
۰/۹۸۲	$R^2$			
۱۶۶/۰۶	$Q_s$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\ln q_e$ vs. $\varepsilon^2$	$\ln q_e = \ln Q_s - k\varepsilon^2$	دویبینین-رادوشکوویچ
-۲/۱۰	$\beta \times 10^{-8}$			
۴/۸۷۶	$E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )			
۰/۹۴۰	$R^2$			

تجزیه و تحلیل سینتیکی نشان داد که مدل سینتیکی شبه‌مرتب دوم بهترین برازش (با بالاترین مقدار ضریب تعیین، ۰/۹۹۶) را نسبت به سایر مدل‌ها، با داده‌ها داشت. همچنین، مقدار ظرفیت جذب محاسباتی از مدل سینتیکی شبه‌مرتب دوم (۱۵۶/۸۷ میلی‌گرم بر گرم) همخوانی بسیار نزدیکی با داده‌های تجربی

#### مطالعه‌های سینتیکی و ترمودینامیکی جذب

سینتیک جذب پادزیست سفیکسیم بر جاذب با مدل‌های شبه‌مرتب اول، شبه‌مرتب دوم، انتشار درون ذره‌ای، و مدل الویچ [۳۰] ارزیابی شد و مطلوب‌ترین مدل سینتیکی برپایه نزدیکی بیشتر ضریب تعیین آن‌ها ( $R^2$ ) به یک انتخاب شد. نتیجه‌های

شده‌اند که این امر نشان‌دهنده شرکت گروه‌های عاملی مذکور در فرایند جذب بود.



شکل ۹ طیف‌های FTIR جاذب پیش از جذب (الف)، پادزیست سفیکسیم (ب) و جاذب پس از جذب پادزیست سفیکسیم (ج)

در این راستا، نتیجه‌ها حاکی از آن بود که گروه‌های عاملی سطحی  $Cu-O$ ،  $Pt-O$  و  $C=C$  نقش کلیدی در فرایند جذب داشتند و نشان داد که فرایند جذب با ایجاد پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های  $\pi-\pi$  بسیار محتمل بوده است. همچنین، تاثیر بسزای pH محلول در درصد جذب بیانگر درگیر بودن جاذبه‌های الکترواستاتیکی در فرایند جذب بود. از سوی دیگر، پس از فرایند جذب، پیدایش برخی نوارهای اصلی جذب مرتبط با سفیکسیم در طیف جاذب (که با رنگ زرد نشان داده شده است)، بیانگر این واقعیت بود که احتمال مشارکت جذب شیمیایی در فرایند جذب نیز بسیار زیاد بوده است. پیش‌تر نیز برازش بهتر داده‌های تجربی با مدل هم‌دما لانگمویر، و مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم و همچنین، مقدار مثبت  $\Delta H^\circ$  نیز

(۱۴۱/۷۲ میلی‌گرم بر گرم) داشت. مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم بر این فرض استوار است که مقدار جذب با مجذور مکان‌های فعال جاذب نسبت مستقیم دارد. بنابراین، فرض می‌شود که جذب پادزیست سفیکسیم بر جاذب مذکور ممکن است به‌طور عمده از راه جذب شیمیایی رخ داده باشد [۳۱]. همچنین، رفتار ترمودینامیکی جذب پادزیست سفیکسیم بر جاذب با سه عامل اصلی ترمودینامیکی تغییر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، تغییر آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ )، و تغییر آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) در دماهای ۲۷۸/۱۵، ۲۸۸/۱۵، ۲۹۸/۱۵، ۳۰۸/۱۵، و ۳۱۸/۱۵ کلون بررسی شد. برپایه نتیجه‌ها، مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  در گستره ۰ تا -۲۰ کیلوژول بر مول بودند که ماهیت خودبه‌خودی جذب را تایید می‌کند و نشان می‌دهد که فرایندهای جذب به‌طور عمده با جذب فیزیکی (نیروهای واندروالس) رخ داده است. به‌طور کلی، مقادیر  $\Delta G^\circ$  در گستره ۰ تا ۲۰ کیلوژول بر مول به‌عنوان یک فرایند فیزیکی و ۸۰ تا ۴۰۰ کیلوژول بر مول به‌عنوان یک فرایند شیمیایی تعریف می‌شود [۳۲]. افزون‌براین، مقدار مثبت  $\Delta H^\circ$  یک فرایند جذب گرماگیر را نشان می‌دهد که مقادیر  $\Delta H^\circ$  بین ۲/۱ تا ۲۰/۹ و مقادیر  $\Delta H^\circ$  بین ۲۰/۹ تا ۴۱۸/۴ کیلوژول بر مول به‌ترتیب به جذب فیزیکی و شیمیایی نسبت داده شده است [۳۳]. بنابراین، مقدار  $\Delta H^\circ$  به‌دست‌آمده (۹۶/۸۵ کیلوژول بر مول) نشان داد که جذب شیمیایی گرماگیر بر فرایند جذب پادزیست سفیکسیم بر جاذب چیره است. همچنین، مقدار مثبت  $\Delta S^\circ$  به‌دست‌آمده (۳۵۱/۵۳ ژول بر مول بر کلون) نشان‌دهنده برگشت‌پذیر بودن فرایند جذب بود [۳۴].

#### سازوکار پیشنهادی جذب

جذب پادزیست سفیکسیم در نانوجندسازه  $CuO$ - $GO@Pt$  با طیف‌سنجی FTIR پیش و پس از فرایند جذب بررسی و تایید شد. مطالعه FTIR با جاذب پیش و پس از جذب سفیکسیم (شکل ۹) نشان داد که نوارهای جذب گروه‌های عاملی سطحی جاذب به طول موج‌های بالاتر و پایین‌تر منتقل

توصیف‌کننده حضور جذب شیمیایی در فرایند جذب بود. با این‌حال، میانگین انرژی جذب (E) محاسبه‌شده در مدل دوینین-رادوشکوویچ (کمتر از ۸ کیلوژول بر مول) و همچنین، مقادیر منفی  $\Delta G^\circ$  (۰ تا -۲۰ کیلوژول بر مول) حضور موثر جذب فیزیکی در فرایند جذب را نیز تایید کردند. بنابراین، می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که فرایند جذب می‌تواند با ترکیب برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی رخ داده باشد.

#### جذب پادزیست سفیکسیم در فاضلاب واقعی

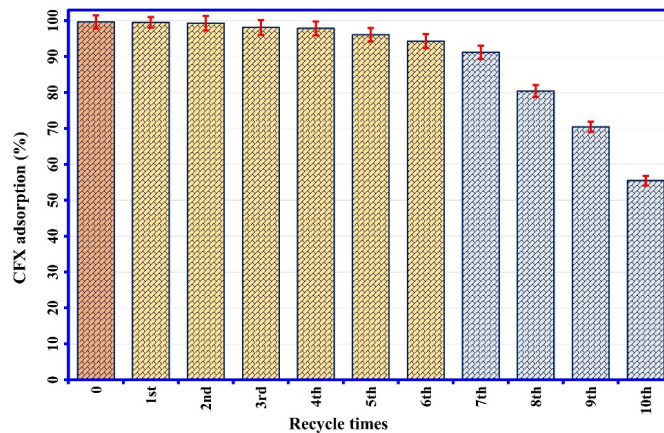
امکان‌سنجی جذب برای حذف باقی‌مانده‌های سفیکسیم از نمونه‌های آبی محیطی واقعی (آب رودخانه و پساب‌های بیمارستانی) بررسی شد. در ابتدا ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های واقعی آب بررسی و مشخص شد که پساب‌های بیمارستانی نمک‌های بیشتری نسبت به آب رودخانه داشتند (جدول ۴). همچنین، در ابتدای کار غلظت باقی‌مانده پادزیست سفیکسیم در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و زیر حد تشخیص یافت شد. سپس، با افزودن سفیکسیم به نمونه‌های واقعی، غلظت آن با غلظت بهینه تنظیم شد. سپس، کارایی جذب جذب برای پادزیست سفیکسیم بدون هیچ‌گونه تنظیم pH برای اطمینان از شرایط محیطی واقعی انجام شد (جدول ۴). همان‌طور که مشاهده می‌شود، به‌طور کلی کارایی جذب سفیکسیم در آب رودخانه به حدود  $99.35 \pm 2.23$  درصد و به‌ویژه در پساب‌های بیمارستانی به حدود  $73.35$  تا  $83.12$  درصد کاهش یافت. این کاهش مقدار بازده جذب ممکن است به دلیل وجود سایر نمک‌ها در نمونه‌های واقعی نسبت به نمونه‌های آزمایشگاهی خالص باشد که گاه موجب مهار و رقابت در جذب می‌شوند که در نتیجه آن بازده جذب مولکول‌های هدف (سفیکسیم) کاهش می‌یابد. همچنین، بازده جذب پایین‌تر سفیکسیم در پساب‌های بیمارستانی در مقایسه با آب رودخانه را می‌توان به همین غلظت بالاتر نمک‌ها و یا آلاینده‌ها در پساب‌های بیمارستانی نسبت داد. افزون‌براین، همان‌طور که در مطالعه اثر pH محلول بر درصد جذب

جدول ۴ کارایی جذب جذب برای حذف پادزیست سفیکسیم از آب رودخانه و پساب‌های بیمارستانی (۵ بار تکرار)

نمونه واقعی	انحراف استاندارد نسبی $\pm$ درصد حذف
آب رودخانه	$99.35 \pm 2.23$
پساب بیمارستان ۱	$83.12 \pm 1.89$
پساب بیمارستان ۲	$75.45 \pm 3.10$
پساب بیمارستان ۳	$73.35 \pm 2.85$

#### بررسی بازکاربردپذیری جذب

اقتصادی‌ترین گزینه عملی برای به کمینه رساندن هزینه‌های فرایند جذب به‌کارگیری دوباره جذب‌ها است. بدین منظور، جذب به‌کارگرفته‌شده پس از جداسازی از محیط واکنش با حلال شوینده مناسب (سدیم هیدروکسید) شسته شد تا واجذب سفیکسیم جذب‌شده در جذب صورت پذیرد. پس از واجذب، جذب دوباره با آب دوبار تقطیر شسته شد و پس از خشک شدن در آن برای به‌کارگیری دوباره در چرخه‌های جذب-واجذب بعدی آماده شد. در این مطالعه همان‌طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، قابلیت استفاده مجدد جذب در ۱۰ چرخه جذب/واجذب مورد آزمون قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که حدود ۱۰ درصد کاهش در بازده جذب پس از ۶ دوره به‌دست آمد که نشان‌دهنده مقرون به صرفه‌بودن جذب از نظر اقتصادی است.



شکل ۱۰ درصد جذب سفیکسیم در بازکاربردپذیری جاذب پس از بازیابی با سدیم هیدروکسید (۰٫۱ مول بر لیتر (نوارهای خطا با انحراف استاندارد به دست آمده از سه بار تکرار)

شیمیایی رخ داده باشد. همچنین، عامل‌های ترمودینامیکی ماهیت گرماگیر، برگشت‌پذیر و خودبه‌خودی جذب را نیز نشان دادند. در نهایت، بازده جذب بالای جاذب در نمونه‌های واقعی آب (رودخانه و پساب‌های بیمارستانی) و همچنین، توانایی خوب بازسازی و بازکاربردپذیری جاذب نشان داد که جاذب پیشنهادی به‌عنوان یک گزینه امیدوارکننده برای اهداف تصفیه آب است.

### سپاسگزاری

این مقاله برگرفته از طرح پژوهشی با کد اخلاق IR.YUMS.REC.1401.158 دانشگاه پزشکی یاسوج است که با حمایت مالی و معنوی این دانشگاه انجام شد. نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی یاسوج، ایران قدردانی می‌کنند.

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوجندسازه مس اکسید/گرافن اکسید عامل‌دارشده با نانوذره‌های پلاتین با موفقیت سنتز و کارایی آن به‌عنوان جاذب در حذف جذبی باقی‌مانده‌های پادزیست سفیکسیم از محلول آبی و نمونه‌های واقعی پساب مطالعه شد. در ابتدا، خلوص و ساختار، گروه‌های عاملی سطحی، ریخت‌شناسی و اندازه ذره‌ها، و همچنین، ترکیب عنصری جاذب سنتز شده به دقت بررسی شد. سپس، آزمایش‌های جذب با نرم افزار طراحی آزمایش مدل‌سازی شد و تاثیر هم‌زمان متغیرهای آزمایشی با به‌کارگیری طرح مرکب مرکزی و روش‌های سطح‌پاسخ بهینه‌سازی شد. در شرایط بهینه، بیشینه درصد حذف تجربی سفیکسیم از محلول آبی  $99.38 \pm 1.25$  % به دست آمد. مطالعه‌های سینتیک، هم‌دما و ترمودینامیکی نشان دادند که فرایند جذب می‌تواند با ترکیب هر دو برهم‌کنش‌های فیزیکی و

### مراجع

1. Rodriguez-Mozaz S, Chamorro S, Marti E, Huerta B, Gros M, Sánchez-Melsió A, et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban

wastewaters and their impact on the receiving river. Water Res. 2015;69:234-42. doi: org/10.1016/j.watres.2014.11.021

2. Tell J, Caldwell DJ, Häner A, Hellstern J, Hoeger B, Journal R, et al. Science-based targets for antibiotics in receiving waters from pharmaceutical manufacturing operations. *Integr Environ Assess Manag*. 2019;15(3):312-9. **doi: org/10.1002/ieam.4141**
3. Wu J, Liu H, Ge S, Wang S, Qin Z, Chen L, et al. The preparation, characterization, antimicrobial stability and in vitro release evaluation of fish gelatin films incorporated with cinnamon essential oil nanoliposomes. *Food Hydrocoll*. 2015;43:427-35. **doi: org/10.1016/j.foodhyd.2014.06.017**
4. Anushree C, Krishna DNG, Philip J. Synthesis of Ni doped iron oxide colloidal nanocrystal clusters using poly(N-isopropylacrylamide) templates for efficient recovery of cefixime and methylene blue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022;650:129616. **doi: org/10.1016/j.colsurfa.2022.129616**
5. Gordanshekan A, Arabian S, Solaimany Nazar AR, Farhadian M, Tangestaninejad S. A comprehensive comparison of green Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> S-scheme heterojunctions for photocatalytic adsorption/degradation of Cefixime: Artificial neural network, degradation pathway, and toxicity estimation. *Chemical Engineering Journal*. 2023;451:139067. **doi: org/10.1016/j.cej.2022.139067**
6. Seifrtova M, Novakova L, Lino C, Pena A, Solich P. An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters. *Analytica Chimica Acta*. 2009;649(2):158-79. **doi: org/10.1016/j.aca.2009.07.031**
7. Pan M, Chu L. Adsorption and degradation of five selected antibiotics in agricultural soil. *Sci Total Environ*. 2016;545:48-56. **doi: org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.040**
8. Du C, Zhang Z, Yu G, Wu H, Chen H, Zhou L, et al. A review of metal organic framework (MOFs)-based materials for antibiotics removal via adsorption and photocatalysis. *Chemosphere*. 2021;272:129501. **doi:org /10.1016/j.chemosphere.2020.129501**
9. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J Environ Manag*. 2011;92(10):2304-47.
10. Phoon BL, Ong CC, Saheed MSM, Show P-L, Chang J-S, Ling TC, et al. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;400:122961. **doi: org/10.1016/j.jhazmat.2020.122961**
11. Tamanna T, Bulitta JB, Yu A. Controlling antibiotic release from mesoporous silica nano drug carriers via self-assembled polyelectrolyte coating. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2015;26(2):117. **doi: org/10.1007/s10856-015-5444-0**
12. Cığeroğlu Z, Küçükyıldız G, Erim B, Alp E. Easy preparation of magnetic nanoparticles-rGO-chitosan composite beads: Optimization study on cefixime removal based on RSM and ANN by using Genetic Algorithm Approach. *Journal of Molecular Structure*. 2021;1224:129182. **doi: org/10.1016/j.molstruc.2020.129182**
13. Hasanzadeh V, Rahmanian O, Heidari M. Cefixime adsorption onto activated carbon prepared by dry thermochemical activation of date fruit residues. *Microchemical Journal*. 2020;152:104261. **doi: org/10.1016/j. microc. 2019.104261**
14. Fakhri A, Adami S. Adsorption and thermodynamic study of Cephalosporins antibiotics from aqueous solution onto MgO nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014;45(3):1001-6. **doi: org/10.1016/j.jtice.2013.09.028**
15. Al-husseiny RA, Kareem SL, Naje AS, Ebrahim SE. Effect of green synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial on the removal of cefixime from aqueous solution. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2023. **doi: org/10.1007/s13399-023-03921-7**
16. Samadi-Maybodi A, Rahmati A. Synthesis and characterization of dual metal zeolitic imidazolate frameworks and their application for removal of cefixime. *J Coord Chem*.

- 2019;72(18):3171-82. doi: [org/10.1080/00958972.2019.1682562](https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1682562)
17. Mohseni-Bandpei A, Eslami A, Kazemian H, Zarrabi M, Venkataraman S, Sadani M. Enhanced adsorption and recyclability of surface modified hydrophobic silica aerogel with triethoxysilane: removal of cefixime by batch and column mode techniques. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(1):1562-78. doi: [org/10.1007/s11356-022-22277-5](https://doi.org/10.1007/s11356-022-22277-5)
  18. Pham TD, Bui TT, Trang Truong TT, Hoang TH, Le TS, Duong VD, et al. Adsorption characteristics of beta-lactam cefixime onto nanosilica fabricated from rice HUSK with surface modification by polyelectrolyte. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;298:111981. doi: [org/10.1016/j.molliq.2019.111981](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111981)
  19. Malwal D, Gopinath P. Efficient adsorption and antibacterial properties of electrospun CuO-ZnO composite nanofibers for water remediation. *Journal of hazardous materials*. 2017;321:611-21. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.050](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.050)
  20. Zavareh S, Eghbalazar T. Efficient and selective removal of cefixime from aqueous solution by a modified bionanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(4):3337-47. doi: [org/10.1016/j.jece.2017.06.042](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.042)
  21. Emami N, Farhadian M, Solaimany Nazar AR, Tangestaninejad S. Adsorption of cefixime and lamotrigine on HKUST-1/ZIF-8 nanocomposite: isotherms, kinetics models and mechanism. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2023;20(2):1645-72. doi: [org/10.1007/s13762-022-04679-7](https://doi.org/10.1007/s13762-022-04679-7)
  22. Abdellahi M, Bahmanpour H, Bahmanpour M. The best conditions for minimizing the synthesis time of nanocomposites during high energy ball milling: Modeling and optimizing. *Ceramics International*. 2014;40(7, Part A):9675-92. doi: [org/10.1016/j.ceramint.2014.02.049](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.049)
  23. Liang S, Zhang H, Dai H, Wan X, Zhu F, Xu Q, et al. Efficient, rapid and simple adsorption method by polydopamine polystyrene nanofibers mat for removal of multi-class antibiotic residues in environmental water. *Chemosphere*. 2022;288(Pt 3):132616. doi: [org/10.1016/j.chemosphere.2021.132616](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132616)
  24. Geroeeyan A, Niazi A, Konoz E. Investigation of simultaneous removal of Basic Orange 2 dye and Ni (II) from aqueous solutions by modified nanoclay in continuous washing system using response surface methodology (RSM). *Journal of Applied Research in Chemistry*. 2022;16(3):109-24. doi: [org/10.30495/jacr.2022.698061](https://doi.org/10.30495/jacr.2022.698061)
  25. Chen T, Li B, Fang L, Chen D-s, Xu W-b, Xiong C-h. Response surface methodology for optimizing adsorption performance of gel-type weak acid resin for Eu(III). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(12):4207-15. doi: [org/10.1016/S1003-6326\(15\)64071-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64071-7)
  26. Arabkhani P, Asfaram A, Ateia M. Easy-to-prepare graphene oxide/sodium montmorillonite polymer nanocomposite with enhanced adsorption performance. *Journal of Water Process Engineering*. 2020;38. doi: [org/10.1016/j.jwpe.2020.101651](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101651)
  27. Şenol ZM, Gürsoy N, Şimşek S, Özer A, Karakuş N. Removal of food dyes from aqueous solution by chitosan-vermiculite beads. *Int J Biol Macromol*. 2020;148:635-46. doi: [org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.166](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.166)
  28. Kaur N, Kaur M, Singh D. Fabrication of mesoporous nanocomposite of graphene oxide with magnesium ferrite for efficient sequestration of Ni (II) and Pb (II) ions: Adsorption, thermodynamic and kinetic studies. *Environ Pollut*. 2019;253:111-9. doi: [org/10.1016/j.envpol.2019.05.145](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.145)
  29. Pandiarajan A, Kamaraj R, Vasudevan S, Vasudevan S. OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: Adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies.

- Bioresour Technol. 2018;261:329-41. doi: [org/10.1016/j.biortech.2018.04.005](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.005)
30. Li J, Zhang N, Ng DHL. Synthesis of a 3D hierarchical structure of [gamma]-AlO(OH)/Mg-Al-LDH/C and its performance in organic dyes and antibiotics adsorption. Journal of Materials Chemistry A. 2015;3(42):21106-15. doi: [org/10.1039/C5TA04497A](https://doi.org/10.1039/C5TA04497A)
31. Mohan S, Kumar V, Singh DK, Hasan SH. Effective removal of lead ions using graphene oxide-MgO nanohybrid from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic modeling of adsorption. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017;5(3):2259-73. doi: [org/10.1016/j.jece.2017.03.031](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.031)
32. Ahsan MA, Islam MT, Imam MA, Hyder AHMG, Jabbari V, Dominguez N, et al. Biosorption of bisphenol A and sulfamethoxazole from water using sulfonated coffee waste: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2018;6(5):6602-11. doi: [org/10.1016/j.jece.2018.10.004](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.004)
33. Yang J, Huang B, Lin M. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by a Chitosan/Bentonite Composite: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamics Studies. Journal of Chemical & Engineering Data. 2020;65(5):2751-63. doi: [org/10.1021/acs.jced.0c00085](https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00085)
34. Arabkhani P, Asfaram A. The potential application of bio-based ceramic/organic xerogel derived from the plant sources: A new green adsorbent for removal of antibiotics from pharmaceutical wastewater. Journal of Hazardous Materials. 2022;429:128289. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2022.128289](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128289)

## سنتر فضاگزین ۲، ۲-آزان دی ایل دی فوماراتها و ۲-بنزوئیل فوماراتها با کاتالیست تری فنیل-فسفین: تهیه مشتق‌های داروی تکفیدرا

سید جواد حسینی\* و صفا علی عسگری

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

دریافت: بهمن ۱۴۰۱ بازنگری: اسفند ۱۴۰۱ پذیرش: اسفند ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2023.1979025.2095



20.1001.1.27835324.1402.17.2.8.4

### چکیده

واکنش بین تری فنیل فسفین، دی‌آکیل استیلن‌دی‌کربوکسیلات و آمونیم استات در استونیتریل، در دمای اتاق و شرایط ملایم، منجر به تولید ۲، ۲-آزان دی ایل دی فوماراتها با بازده خوب شد. همچنین، واکنش بین تری فنیل فسفین، دی‌متیل استیلن‌دی‌کربوکسیلات و بنزالدهیدها در دی‌کلرومتان در شرایط ملایم منجر به تولید مشتق‌های ۲-بنزوئیل فومارات با بازده مناسب شد. در هر دو واکنش، تری فنیل فسفین در نقش کاتالیست با حمله هسته‌دوستی به کربن استیلنی، حدواسط ۱، ۳-دوقطبی را تولید می‌کند و در مرحله پایانی واکنش به‌عنوان گروه ترک‌کننده خارج شد. هر دو واکنش به‌صورت فضاگزین بودند. از بین همپارهای فضایی ممکن تنها یک همپار جداسازی شد. ترکیب‌های سنتز شده که به‌عنوان مشتق‌های داروی تکفیدرا (دی‌متیل فومارات) که در درمان بیماری ام‌اس استفاده می‌شوند، با اهمیت هستند. ساختار فرآورده‌ها با داده‌های طیف‌سنجی‌های تشدید مغناطیسی هسته  $^1\text{H}$  (NMR) و  $^{13}\text{C}$  (NMR)، فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، تجزیه عنصری و پراش پرتو ایکس تک بلور مشخص شدند.

**واژه‌های کلیدی:** تری فنیل فسفین، دی‌آکیل استیلن‌دی‌کربوکسیلات، تتراآکیل ۲، ۲-آزان دی ایل دی فومارات، ۲-بنزوئیل فوماراتها

### مقدمه

بسیار واکنش‌پذیری را ایجاد می‌کند که ممکن است با الکترون دوست‌های متفاوت به دام انداخته شوند. واکنش تری فنیل فسفین با دی‌متیل استیلن‌دی‌کربوکسیلات<sup>۳</sup> در کنار ترکیب‌های اسیدی آلی (X=C, O, N, S, XH)، برای به دام انداختن حدواسط

افزایش تری فنیل فسفین<sup>۱</sup> به‌عنوان هسته‌دوست به پیوندهای سه‌گانه دارای کمبود الکترون، حدواسط زویتریونی<sup>۲</sup>

1. Triphenylphosphine (TPP)

2. Zwitterionic intermediate

3. Dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD)



روش عمومی سنتز ۳،۲-آزان دی ایل دی فومارات های ۹a-b  
 به محلولی در حال هم زدن از ۲ میلی مول  
 تری فنیل فسفین و ۲ میلی مول آمونیم استات در ۵  
 میلی لیتر حلال استونیتریل که تا  $10^{\circ}\text{C}$  - سرد شده بود،  
 محلول رقیق شده دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (۴  
 میلی مول در ۲ میلی لیتر استونیتریل) به صورت قطره قطره  
 افزوده شد. دمای مخلوط واکنش به آرامی تا دمای محیط  
 افزایش یافت و هم زدن تا ۴ ساعت ادامه داشت. حلال  
 تحت فشار کاهش یافته حذف و اجزای باقی مانده  
 چسبناک با ستون سوانگاری پر شده با سیلیکاژل و  
 مخلوط ۳:۷ هگزان-اتیل استات به عنوان فاز متحرک،  
 جداسازی شد. فراورده خالص با تبلور دوباره در دی اتیل  
 اتر به دست آمد.

روش عمومی سنتز ۲-بنزوئیل فومارات های ۱۳a-c  
 به محلولی در حال هم زدن از ۲ میلی مول تری  
 فنیل فسفین و ۲ میلی مول مشتق بنزالدهیدی در ۵ میلی لیتر  
 حلال دی کلرومتان که تا  $10^{\circ}\text{C}$  - سرد شده بود، محلول  
 رقیق شده دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۴ میلی مول در  
 ۲ میلی لیتر دی کلرومتان) به صورت قطره قطره افزوده شد.  
 دمای مخلوط واکنش به آرامی تا دمای محیط افزایش  
 یافت و هم زدن تا ۱۲ ساعت ادامه داشت. حلال تحت  
 فشار کاهش یافته حذف و اجزای باقی مانده چسبناک با  
 ستون سوانگاری پر شده با سیلیکاژل و مخلوط ۲:۸  
 هگزان-اتیل استات به عنوان فاز متحرک، جداسازی شد.  
 فراورده خالص با تبلور دوباره در دی اتیل اتر به دست آمد.

زوبتریونی به طور گسترده بررسی شده است [۱ تا ۶]. در بیشتر این  
 واکنش ها، ایلیدهای فسفر به عنوان فراورده اولیه یا فراورده  
 نهایی گزارش شده اند (شکل ۱، مسیر a). همچنین، گزارش های  
 زیادی نیز در مورد واکنش بین تری فنیل فسفین و استرهای  
 استیلنی در کنار یک مرکز الکترون دوست وجود دارد که در آن  
 تری فنیل فسفین به عنوان کاتالیست عمل می کند (شکل ۱،  
 مسیر b) [۷ تا ۱۳]. پژوهش حاضر واکنش حدواسط زوبتریونی  
 با برخی مراکز الکترون دوست متفاوت را بررسی و فراورده های  
 را معرفی کرده است که مشتق های داروی تکفیدرا<sup>۱</sup> (دی متیل  
 فومارات) هستند. از این دارو برای درمان بیماری ام اس<sup>۲</sup> استفاده  
 می شود [۱۴ تا ۱۷].

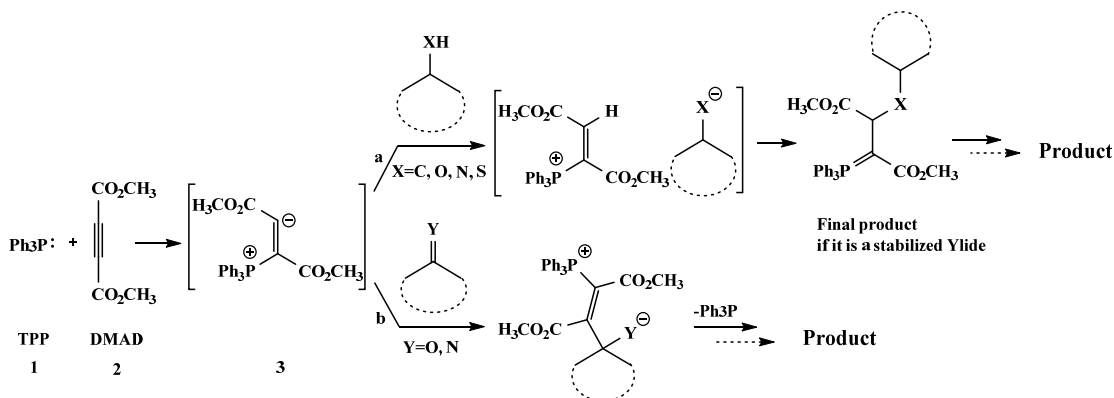
## بخش تجربی

### مواد و دستگاه ها

دی متیل استیلن دی کربوکسیلات، دی اتیل استیلن  
 دی کربوکسیلات، تری فنیل فسفین، آمونیم استات، استونیتریل و  
 مشتق های بنزالدهید از شرکت مرک خریداری و بدون هیچ گونه  
 خالص سازی استفاده شدند. دی کلرومتان (حلال) با فسفر  
 پنتاکلرید رطوبت زدایی شد. تعیین نقطه ذوب و تجزیه عنصری  
 فراورده، به ترتیب، با دستگاه Electrothermal 9100 و دستگاه  
 Heraeus CHN-O-Rapid analyzer انجام شد. طیف های  
 $^{13}\text{C}$  NMR و  $^1\text{H}$  NMR فراورده با دستگاه BRUKER  
 AVANCE Spectrometer DRX-300 و به ترتیب، در  
 فرکانس های ۳۰۰ MHz و ۷۵ MHz به دست آمد. طیف  
 FTIR فراورده ها با دستگاه Perkin Elmer FT-IR Spectrometer  
 RX1 ثبت شد. ستون سوانگاری پر شده با سیلیکاژل (Merck  
 silica gel 60, 230-400) برای جداسازی فراورده ها  
 به کار گرفته شد.

1. Tecfidera

2. Multiple sclerosis (MS)



شکل ۱ طرحواره واکنش تری فیل فسفین با DMAD و به دام انداختن حدواسط زویتیونی به دست آمده با ترکیب های اسیدی آلی (مسیر a) یا یک الکترون دوست (مسیر b)

(ppm): 14.2, 14.6 (4CH<sub>3</sub>), 60.9 and 62.6 (4OCH<sub>2</sub>), 100.7 (C-C=C), 143.6 (C=C), 164.2 and 168.0 (C=O); Anal. Calc. for C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>8</sub>: C, 54.08; H, 5.96; N, 3.94, Found: C, 54.15; H, 6.05; N, 3.98.

#### دی متیل ۲-(۴-نیتروبنزوئیل) فومارات (13a)

این ترکیب بلوری زرد رنگ با نقطه ذوب ۱۱۴ تا ۱۱۶ °C و بازده ۷۰ درصد سنتز شد که تجزیه عنصری و داده های طیفی آن به صورت زیر است:

FTIR (KBr,  $\nu_{max}$ , cm<sup>-1</sup>): 1742 (C=O ketone), 1632, 1685 (C=O ester); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_H$  (ppm)): 3.68, 3.81 (6H, 2s, OCH<sub>3</sub>), 7.15 (1H, s, CH olefin), 8.04 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=4.3 Hz, Ar-H), 8.33 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=4.3 Hz, Ar-H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_C$  (ppm)): 52.7 and 53.4 (2OCH<sub>3</sub>), 124, 129, 133, 139 (arom), 131 (C=CH), 150 (CO-C=CH), 162.9 and 164.1 (C=O ester), 190.7 (C=O ketone); Anal. Calc. for C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>7</sub>: C, 53.25; H, 3.78; N, 4.78, Found: C, 52.99; H, 3.71; N, 4.66.

#### دی اتیل ۲-(۴-کلروبنزوئیل) فومارات (13b)

این ترکیب زرد رنگ با نقطه ذوب ۱۰۰ تا ۱۰۵ °C و بازده ۶۵ درصد سنتز شد که تجزیه عنصری و داده های طیفی آن به صورت زیر است:

## نتیجه ها و بحث

مشخصه های فرآورده های سنتز شده

#### تترا متیل ۲،۲-آزان دی ایل دی فومارات (9a)

این ترکیب بی رنگ با نقطه ذوب ۱۲۱ تا ۱۲۲ °C و بازده ۷۰ درصد سنتز شد که داده های طیفی آن به صورت زیر است:

FTIR (KBr,  $\nu_{max}$ , cm<sup>-1</sup>): 1742, 1685 (C=O); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_H$  (ppm)): 3.79, 3.81 (12H, 2s, OCH<sub>3</sub>), 5.82 (2H, s, CH), 11.66 (1H, br s, NH); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_C$  (ppm)): 52.2 and 53.2 (4OCH<sub>3</sub>), 100.5 (C-C=C), 143.4 (C=C), 164.4 and 168.3 (C=O); Anal. Calc. for C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>8</sub>: C, 48.17; H, 4.38; N, 4.68, Found: C, 47.99; H, 4.42; N, 4.85.

#### تترا متیل ۲،۲-آزان دی ایل دی فومارات (9b)

این ترکیب بی رنگ با نقطه ذوب ۹۴ تا ۹۶ °C و بازده ۵۸ درصد سنتز شد که تجزیه عنصری و داده های طیفی آن به صورت زیر است:

FTIR (KBr,  $\nu_{max}$ , cm<sup>-1</sup>): 1737, 1689 (C=O); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_H$  (ppm)): 1.29 and 1.33 (12H, 2t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.1 Hz 4CH<sub>3</sub>), 4.21 and 4.27 (8H, 2q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.1 Hz 4OCH<sub>2</sub>), 5.81 (2H, s, CH) 11.57 (1H, br s, NH); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_C$

$\delta_C$  (ppm): 52.7 and 53.4 (2OCH<sub>3</sub>), 130, 132, 134, 145 (arom), 133 (C=CH), 149 (CO-C=CH), 163.3 and 164.2 (C=O ester), 190.2 (C=O ketone); Anal. Calc. for C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>5</sub>: C, 47.73; H, 3.39; Br, 24.43, Found: C, 47.56; H, 3.31.

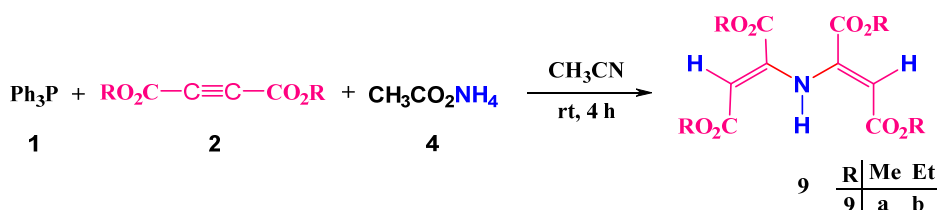
در ادامه پژوهش‌های پیشین در مورد واکنش فسفر سه‌ظرفیتی با استرهای استیلنی در کنار ترکیب‌های اسیدی آلی [۱۸-۲۰]، در این پژوهش واکنش حدواسط ۳،۱-دوقطبی ۳ به‌دست آمده از حمله هسته‌دوستی تری‌فنیل‌فسفین به استرهای استیلنی با آمونیم استات به‌عنوان یک NH اسید بررسی شد. واکنش در حلال استونیتریل و در دمای اتاق انجام شد و ۲،۲-آزان‌دی‌ایل‌دی‌فومارات‌ها (۹a-b) با بازده بسیار مناسب جداسازی شدند (شکل ۲).

FTIR (KBr,  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 1759 (C=O ketone), 1680 (C=O ester); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_H$  (ppm)): 3.67, 3.80 (6H, 2s, OCH<sub>3</sub>), 7.11 (1H, s, CH Olefin), 7.48 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=4.3 Hz, Ar-H), 7.83 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=4.3 Hz, Ar-H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_C$  (ppm)): 52.6 and 53.3 (2OCH<sub>3</sub>), 129, 132, 133, 144 (arom), 130 (C=CH), 151 (CO-C=CH), 163.3 and 164.1 (C=O ester), 190.1 (C=O ketone); Anal. Calc. for C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>5</sub>: C, 55.24; H, 3.92; Cl, 12.34, Found: C, 54.99; H, 3.79.

### دی‌متیل ۲-(۴-بروموبنزوئیل)فومارات (13c)

این بلورهای زردکم‌رنگ با نقطه ذوب ۷۶ تا ۷۷ °C و بازده ۶۰ درصد سنتز شد که تجزیه عنصری و داده‌های طیفی آن به صورت زیر است:

FTIR (KBr,  $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 1719 (C=O ketone), 1630, 1685 (C=O ester); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_H$  (ppm)): 3.66, 3.79 (6H, 2s, OCH<sub>3</sub>), 7.11 (1H, s, CH Olefin), 7.62 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=4.3 Hz, Ar-H), 7.75 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=4.3 Hz, Ar-H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>,



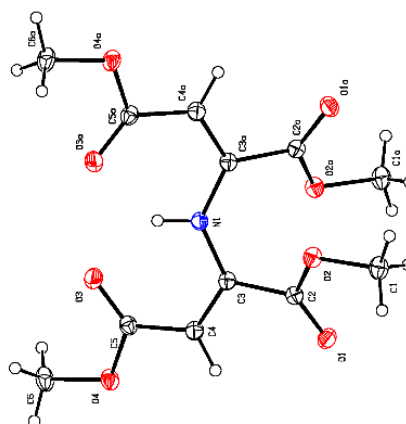
شکل ۲ طرحواره سنتز تتراآلکیل ۲،۲-آزان‌دی‌ایل‌دی‌فومارات با واکنش تری‌فنیل‌فسفین با استرهای استیلنی در کنار آمونیم استات

نشانه در ۱۰۰/۵ و ۱۴۳/۴ ppm مربوط به کربن‌های وینیلی است. دو نشانه در ۱۶۴/۴ و ۱۶۸/۳ ppm برای چهار گروه کربنیل استری مشاهده می‌شود. در طیف IR دو جذب قوی در ۱۷۴۲cm<sup>-1</sup> و ۱۶۸۵ وجود گروه‌های کربنیل استری را تأیید می‌کند. ساختار و شیمی فضایی ترکیب ۹a با پراش پرتو ایکس تک بلور مشخص شد (شکل ۳). جداسازی فقط همپار Z,Z به طور روشن نشان می‌دهد که واکنش به‌صورت فضاگزين پیشرفت کرده است.

ساختار فراورده‌های ۹a-b با تجزیه و تحلیل داده‌های <sup>1</sup>H NMR، <sup>13</sup>C NMR، IR و تجزیه عنصری بررسی شد. در طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب ۹a دو نشانه تک‌شاخه در ۳/۷۹ و ۳/۸۱ ppm برای پروتون‌های چهار گروه متوکسی، یک نشانه تک‌شاخه تیز در ۵/۸۲ ppm برای دو پروتون وینیلی و یک نشانه تک‌شاخه در ۱۱/۶۶ ppm برای پروتون آمینی مشاهده می‌شود. در طیف <sup>13</sup>C NMR ترکیب ۹a دو نشانه در ۵۲/۲ و ۵۳/۲ ppm مربوط به کربن‌های گروه‌های متوکسی و دو

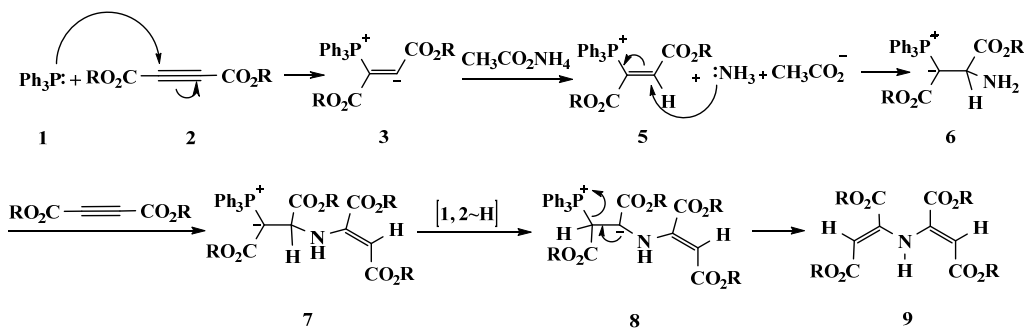
نشانه در ۶۰/۶ و ۶۲/۶ ppm مربوط به کربن‌های گروه‌های متیلن و دو نشانه در ۱۰۰/۷ و ۱۴۳/۶ ppm مربوط به کربن‌های وینیلی است. دو نشانه در ۱۶۴/۲ و ۱۶۸/۰ ppm برای چهار گروه کربنیل استری مشاهده می‌شود. طیف IR با دو جذب قوی در ۱۶۸۹ و ۱۷۳۷  $\text{cm}^{-1}$  وجود گروه‌های کربنیل استری را تأیید می‌کند.

سازوکار پیشنهادی برای تشکیل فراورده‌های ۹a-b در شکل ۴ نشان داده شده است. واکنش با افزایش هسته‌دوستی فسفر سه‌ظرفیتی به استر استیلنی و تشکیل حدواسط ۳، ۱-۳-دوقطبی آغاز می‌شود که پس از دریافت پروتون از یون آمونیم و سپس حمله هسته‌دوستی آمونیاک حدواسط ۶ را تشکیل می‌دهد. در ادامه، در پی حمله هسته‌دوستی عامل آمینی به دومین مولکول استر استیلنی و سپس جابه‌جایی هیدروژن حدواسط ۸ به وجود می‌آید. در نهایت، پس از جابه‌جایی الکترون و خروج تری‌فنیل فسفین، تتراآکیل ۲، ۲-آزان دی ایل-دی فومارات ۹ تشکیل می‌شود.



شکل ۳ ساختار پروتو ایکس تک بلور ترکیب ۹a

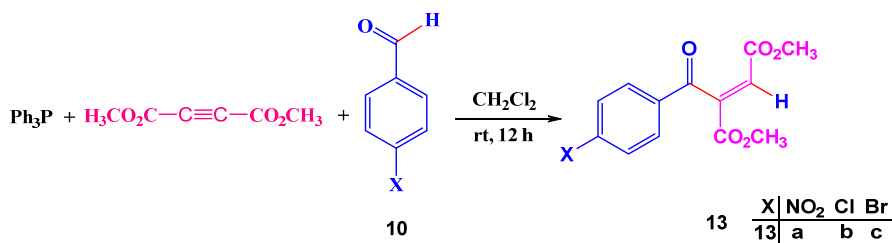
طیف  $^1\text{H}$  NMR ترکیب ۹b، دو نشانه سه‌شاخه با شکافتگی ۷/۱ Hz در ۱/۲۹ و ۱/۳۳ ppm برای پروتون‌های چهار گروه متیل، دو نشانه چهارشاخه با شکافتگی ۷/۱ Hz در ۴/۲۱ و ۴/۲۷ ppm برای پروتون‌های چهار گروه متیلن، یک نشانه تک‌شاخه تیز در ۵/۸۱ ppm برای دو پروتون وینیلی و یک نشانه تک‌شاخه در ۱۱/۵۷ ppm برای پروتون آمینی نشان می‌دهد. در طیف  $^{13}\text{C}$  NMR ترکیب ۹b دو نشانه در ۱۴/۲ و ۱۴/۶ ppm مربوط به کربن‌های گروه‌های متیل، دو



شکل ۴ طرحواره سازوکار پیشنهادی برای تشکیل ۲، ۲-آزان دی ایل دی فومارات های ۹a-b

در دمای اتاق انجام شد و ۲-بنزوئیل فومارات‌ها، از حمله هسته‌دوستی حد واسط زوپتریونی ۳ به گروه کربنیل آلدئیدی، با بازده مناسب تشکیل شدند (شکل ۵).

واکنش تری‌فنیل فسفین با دی‌متیل استیلنی دی‌کربوکسیلات در کنار برخی مشتق‌های بنزالدهید (۱۰) به‌عنوان مرکز الکترون دوست نیز بررسی شد. واکنش در حلال دی‌کلرومتان و

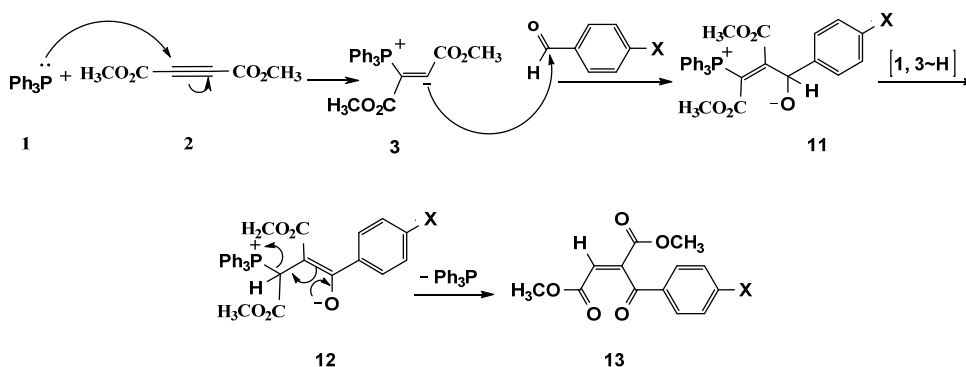


شکل ۵ طرحواره سنتز ۲-بنزوئیل فوماراتها از واکنش DMAD با بنزالدهیدها در کنار تری فنیل فسفین

کربنیل کتون نشان می‌دهد. طیف FTIR با سه جذب قوی در ۱۶۲۵، ۱۶۸۵ و ۱۷۴۲ ppm وجود گروه‌های کربنیل را تأیید می‌کند. طیف‌های  $^1H$  NMR،  $^{13}C$  NMR و FTIR ترکیب‌های ۱۳b-c مشابه طیف‌های ترکیب ۱۳a هستند و ساختارهای مرتبط را تأیید می‌کنند.

سازوکار پیشنهادی برای تشکیل فراورده‌های ۱۳a-c در شکل ۶ نشان داده شده است. واکنش با افزایش هسته‌دوستی فسفر سه‌ظرفیتی به استر استیلنی و تشکیل حدواسط ۳، ۱-۳-دوقطبی آغاز می‌شود. سپس با حمله هسته‌دوستی به گروه کربنیل آلدئید ابتدا به حدواسط ۱۱ و بعد با جابه‌جایی هیدروژن به حدواسط ۱۲ تبدیل می‌شود. در نهایت، پس از جابه‌جایی الکترون و خروج تری فنیل فسفین فراورده ۱۳ تشکیل می‌شود.

ساختار فراورده‌های ۱۳a-c با تجزیه و تحلیل داده‌های  $^1H$  NMR،  $^{13}C$  NMR، IR و تجزیه عنصری بررسی شد. در طیف  $^1H$  NMR ترکیب ۱۳a دو نشانک تک‌شاخه در ۳/۶۸ ppm و ۳/۸۱ برای پروتون‌های دو گروه متوکسی، یک نشانک تک‌شاخه تیز در ۷/۲۵ ppm برای پروتون وینیلی و دو نشانک دو شاخه در ۸/۳۳ و ۸/۰۴ ppm برای پروتون‌های آروماتیک مشاهده می‌شود. طیف  $^{13}C$  NMR ترکیب ۱۳a، دو نشانک در ۵۲/۷ و ۵۳/۴ ppm برای کربن‌های دو گروه متوکسی، چهار نشانک در ۱۲۴، ۱۲۹، ۱۳۳ و ۱۳۹ ppm برای کربن‌های آروماتیک، دو نشانک در ۱۳۱ و ۱۵۰ ppm برای کربن‌های وینیلی، دو نشانک در ۱۶۲/۹ و ۱۶۴/۱ ppm برای دو گروه کربنیل استری و یک نشانک در ۱۹۰/۷ ppm برای گروه



شکل ۶ طرحواره سازوکار پیشنهادی برای تشکیل بنزوئیل فوماراتهای ۱۳a-c

### کاربردهای دارویی دی متیل فومارات

بررسی مسیر b در شکل ۱ یعنی واکنش حدواسط زوبتریونی با برخی مراکز الکتروندوست متفاوت (موضوع این پژوهش) فراورده‌هایی را تولید کرد که مشتقات داروی تکفیدرا هستند. از سال ۲۰۱۳، دی متیل فومارات با نام تجاری تکفیدرا به عنوان گزینه درمانی برای افراد بزرگسال مبتلا به ام.اس. عودکننده مورد تأیید سازمان غذا و داروی ایالات متحده قرار گرفته است [۱۴].

این دارو از طریق یک اثر ضدالتهابی و محافظ سلولی برای درمان بیماری ام اس (Multiple sclerosis) استفاده می‌شود [۱۵]. در ۲۰۱۷، استفاده پزشکی از دی متیل فومارات با نام تجاری اسکیلارنس (Skilarence) برای درمان پسوریازیس پلاکی توسط اتحادیه اروپا تأیید شد [۱۶]. در ادامه پژوهش‌ها در مورد دی متیل فومارات، در ۲۰۲۱، این ترکیب برای درمان کووید-۱۹ در بریتانیا مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۷].

### نتیجه گیری

از واکنش تری فنیل فسفین با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات در کنار آمونیم استات به عنوان NH اسید در حلال استونیتریل و در دمای اتاق، تترا آلکیل ۲، ۲-آزان دی ایل دی فومارات با بازده خوب تولید شد. همچنین، واکنش تری فنیل فسفین با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در کنار مشتق‌های بنزالدهید در حلال دی کلرومتان و در دمای اتاق منجر به تولید مشتق‌های ۲-بنزوئیل فومارات با بازده مناسب شد. تشکیل این اولفین‌های پراستخلاف نتیجه عمل کاتالیستی تری فنیل فسفین در حمله هسته‌دوستی به پیوندهای سه گانه دارای کمبود الکترون، فعال کردن کربن استیلنی به عنوان هسته‌دوست و خارج شدن به عنوان گروه ترک کننده است. سنتر این ترکیب‌ها به عنوان مشتق‌های داروی تکفیدرا که در درمان بیماری ام اس استفاده می‌شود، دارای اهمیت است.

### مراجع

- [1] Corbridge DE. Applications of phosphorous compounds. Phosphorus. an outline of its chemistry, biochemistry and technology. 5th ed. Amsterdam: Elsevier Science; 1995.
- [2] Yavari I, Adib M, Hojabri L. Vinyltriphenylphosphonium salt mediated serendipitous synthesis of aryliminophosphoranes. Tetrahedron. 2002;58(36):7213-9. doi: 10.1016/S0040-4020(02)00788-3
- [3] Engel R. Synthesis of carbon-phosphorus bonds. London: CRC press; 2003.
- [4] Trost BM, Dake GR. Nucleophilic  $\alpha$ -addition to alkynoates: A synthesis of dehydroamino acids. Journal of the American Chemical Society. 1997;119(32):7595-6. doi: 10.1021/ja971238z
- [5] Mosslemin MH, Anary-Abbassinejad M, Hassanabadi A, Mohebat M, Nateghi MR. Reaction between triphenylphosphine and acetylenic esters or acetylenic ketones in the presence of mercaptoesters. Synthetic Communications. 2009;39(19):3482-92. doi: 10.1080/00397910902778027
- [6] Salehitabar L, Yavari I. One-pot synthesis of phosphorylsuccinates and triphenylphosphanylidenesuccinates containing a thioamido group. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2018;193(11):731-9. doi: 10.1080/10426507.2018.1506784
- [7] Nair V, Vinod AU, Nair JS, Sreekanth AR, Rath NP. The reaction of cyclohexyl isocyanide and dimethyl acetylenedicarboxylate with o-and p-quinones: A novel synthesis of iminolactones. Tetrahedron Letters. 2000;41(34):6675-9. doi: 10.1016/S0040-4039(00)01114-X

- [8] Yavari I, Hekmat-Shoar R, Zonouzi A. A new and efficient route to 4-carboxymethylcoumarins mediated by vinyltriphenylphosphonium salt. *Tetrahedron Letters*. 1998;39(16):2391-2. doi: **10.1016/S0040-4039(98)00206-8**
- [9] Yavari I, Adib M, Hojabri L. Vinyltriphenylphosphonium salt mediated synthesis of functionalized coumarins. *Tetrahedron*. 2001;57(35):7537-40. doi: **10.1016/S0040-4020(01)00703-7**
- [10] Yavari I, Amiri R, Haghdadi M. Triphenylphosphine-mediated synthesis of 5-oxo-2, 5-dihydrofurans through the reaction of dialkyl acetylenedicarboxylates and butane-2, 3-dione. *Journal of Chemical Research*. 2004;2004(11):766-7. doi: **10.3184/0308234043431546**
- [11] Yavari I, Khajeh-Khezri A, Halvagar MR. A Synthesis of Novel Perinaphthenones from acetylenic esters and acenaphthoquinone-malononitrile adduct in the presence of triphenylphosphine. *Synlett*. 2018;29(15):2011-4. doi: **10.1055/s-0037-1610253**
- [12] Somarajan Nair J, Rath N. Triphenylphosphine promoted addition of dimethyl acetylenedicarboxylate to 1,2-benzoquinones: Facile synthesis of novel  $\gamma$ -spirolactones. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 1997(21):3129-30. doi: **10.1039/A706272I**
- [13] Nair V, Sreekanth AR, Abhilash N, Biju AT, Devi BR, Menon RS, Rath NP, Srinivas R. Novel pyridine-catalyzed reaction of dimethyl acetylenedicarboxylate with aldehydes and N-Tosylimines: Efficient synthesis of 2-Benzoylfumarates and 1-Azadienes. *Synthesis*. 2003;2003(12):1895-902. doi: **10.1055/s-2003-41000**
- [14] Lategan TW, Wang L, Sprague TN, Rousseau FS. Pharmacokinetics and bioavailability of monomethyl fumarate following a single oral dose of Bafiertam™ (monomethyl fumarate) or Tecfidera® (dimethyl fumarate). *CNS drugs*. 2021;35:567-74. doi: **10.1007/s40263-021-00799-9**
- [15] Linker RA, Haghikia A. Dimethyl fumarate in multiple sclerosis: Latest developments, evidence and place in therapy. *Therapeutic advances in chronic disease*. 2016;7(4):198-207. doi: **10.1177/2040622316653307**
- [16] Blair HA. Dimethyl fumarate: A review in moderate to severe plaque psoriasis. *Drugs*. 2018;78:123-30. doi: **10.1007/s40265-017-0854-6**
- [17] RECOVERY Collaborative Group, Horby PW, Peto L, Staplin N, Campbell M, Pessoa-Amorim G, Mafham M, Emberson JR, Stewart R, Prudon B, Uriel A. Dimethyl fumarate in patients admitted to hospital with COVID-19 (RECOVERY): A randomised, controlled, open-label, platform trial. *medRxiv*. 2022:2022-09. doi: **10.1101/2022.09.23.22 0285**
- [18] Azizian J, Hosseini J, Mohammadi M, Sheikholeslami F. Efficient route for the synthesis of highly substituted pyrroles. *Synthetic Communications®*. 2010 Nov 3;40(23):3472-9. doi: **10.1080/003979109 03457266**
- [19] Ali-Asgari S, Hosseini SJ, Pourshamsian K, Bagheri M, Naghizadeh E. Diastereoselective synthesis of stable phosphorus yields by a three-component reaction between Ph<sub>3</sub>P and acetylenic esters in the presence of hydrazine derivatives. *Journal of Applied Chemical Research*. 2014;8(4):65-73. doi: **20.1001.1.20083815.2014.8.4.7.3**
- [20] Baharfar R, Tajbakhsh M, Hamedaninejad A, Hosseini SJ. An efficient synthesis of substituted alkyl acrylates using  $\alpha$ -keto amides. *Chinese Chemical Letters*. 2008;19(2):175-9. doi: **10.1016/j.ccl.2007.12.014**

## نانوچندسازه منیزیم فریت/گرافن اکسید کاهیده و کاربرد فتوکاتالیستی آن در تخریب آلاینده و تولید سوخت

مجید غنیمتی<sup>۱\*</sup>، محسن لشگری<sup>۲\*</sup> و واسیلیوس بیناس<sup>۳</sup>

۱. پژوهشگر پسادکتری دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، ایران.
۲. دانشیار گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، ایران.
۳. پژوهشگر موسسه ساختار الکترونیکی و لیزر هراکلیون، بنیاد تحقیقات و فناوری-هلاس، یونان.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: تیر ۱۴۰۲ پذیرش: تیر ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1984952.2120



20.1001.1.27835324.1402.17.2.9.5

### چکیده

تهیه مواد نانوچندسازه کارآمد با استفاده از عناصر فراوان زمین و ترکیب‌های دوستدار محیط‌زیست و کاربرد آن‌ها با هدف تخریب نور کاتالیستی مواد خطرناک و تولید سوخت، یک راهبرد پایدار برای حذف آلاینده و تامین هیدروژن به‌عنوان سوخت سبز (فاقد کربن) در دنیای مدرن است. در این پژوهش، نیم‌رسانای نانو ساختار منیزیم فریت ( $MgFe_2O_4$ ) سنتز و برای تولید گاز هیدروژن از راه شکافت نوری محلول قلیایی سیر شده از  $H_2S$  و تخریب فتوکاتالیستی آلاینده مقاوم رنگ آزو (متیل اورانژ) استفاده شد. بررسی‌ها مشخص کرد فتوکاتالیست سنتزی، از توانایی لازم برای تخریب آلاینده و تولید هیدروژن برخوردار است. برای بهبود فعالیت فتوکاتالیست، پیش‌ساز گرافن اکسید به روش هامرز اصلاح‌شده تهیه و از آن به شکل مستقیم در سنتز آب‌گرمایی نانوچندسازه منیزیم فریت/گرافن اکسید کاهیده استفاده شد. شواهد نشان داد وجود گرافن اکسید کاهیده و تشکیل نانوچندسازه قادر است توانایی رنگ‌زدایی و تولید هیدروژن را از راه افزایش مساحت سطح فتوکاتالیست، کاهش بازترکیب الکترون-حفره و تقویت جذب فوتون، به مقدار قابل توجهی افزایش دهد. بازده تخریب پس از یک ساعت کار فتوواکنشگاه برابر با ۸۴ درصد و سرعت آزادسازی هیدروژن برابر با ۵۵۶۷ میکرومول بر ساعت بر گرم فتوکاتالیست به‌دست آمد که بیانگر عملکرد خوب فتوکاتالیست نانوچندسازه برای حذف آلاینده و تولید سوخت است.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژن سولفید، تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌ها، تولید هیدروژن، نانوچندسازه نیم‌رسانا، منیزیم فریت، گرافن اکسید کاهیده، حذف رنگ متیل اورانژ.



رنگ سمی، زیست‌تخریب‌ناپذیر، سرطان‌زا، جهش‌زا و دارای اثرات مخرب بر سلامت (بینایی، قلب، سامانه تنفسی، پوست و دستگاه گوارش) است [۱۴ و ۱۵]. از راهکارهای موجود برای حذف و تخریب این آلاینده می‌توان به ترسیب شیمیایی، لخته‌سازی، تبادل یونی، روش‌های الکتروشیمیایی، تخریب فتوکاتالیستی، بر جذب و تخریب زیستی اشاره کرد [۱۶ و ۱۷]. در این میان تخریب فتوکاتالیستی این آلاینده‌ها با استفاده از فوتون و ترکیب‌های فتوکاتالیستی راهکاری نوین، سبز، ارزان و امید بخش به حساب می‌آید [۱۶ و ۱۸]. برای فتو تخریب/تبدیل آلاینده‌ها، طراحی و سنتز ترکیب‌های نیم‌رسانای جدید و کارآمد با مواد ارزان و دوستدار محیط‌زیست، دارای مساحت سطح بالا، قابلیت خوب جذب واکنشگر، قدرت جمع‌آوری فوتون در ناحیه مرئی و بازترکیب پایین زوج الکترون/حفره مورد نیاز است. در سال‌های اخیر ترکیب‌های نیم‌رسانای اکسیدی، سولفیدی، فسفیدی و نیتریدی گوناگونی معرفی و سنتز شده است [۶].

در میان فتوکاتالیست‌های معرفی شده، اکسیدهای نانوساختار فلزهای واسطه به دلیل داشتن پایداری بالا در محیط واکنش، ویژگی کاتالیستی، مغناطیسی و الکترونیکی یگانه، بیشتر مورد توجه بوده است [۱۹]. در بین ترکیب‌های مذکور، نیم‌رسانای مغناطیسی نوع n منیزیم فریت ( $MgFe_2O_4$ ) با داشتن مزایایی مانند کاف نوار باریک (۲/۱-۱/۹ الکترون ولت)، قیمت پایین، غیرسمی بودن، پایداری نوری خوب، فعالیت فتوکاتالیستی بالا، موقعیت مناسب نوار رسانش و ظرفیت و داشتن جایگاه‌های کاتالیستی فراوان بیشتر مورد توجه است و از آن در واکنش‌های حذف آلاینده و شکافت آب استفاده شده است [۲۰ تا ۲۲]. این ترکیب دارای توانایی جذب آلاینده‌های متفاوت و برهم‌کنش خوب با هیدروژن سولفید است. با این حال فعالیت فتوکاتالیستی و بازده این ترکیب به دلیل بازترکیب الکترون-حفره‌های فتو تولید شده پایین است [۲۳]. یکی از مناسب‌ترین راهکارها برای بهبود جدایش الکترون-حفره (کاهش بازترکیب) و در نتیجه افزایش بازده فتوکاتالیست، ساخت ترکیب‌های نانوچندسازه از فتوکاتالیست مربوط است [۲۴]. در این راستا و برای افزایش عملکرد فتوکاتالیستی از راه افزایش مساحت سطح، بهبود توانایی جذب (فوتون و واکنشگر)

با گسترش و توسعه صنایع و افزایش جمعیت جوامع، از یک سو تامین منابع انرژی و آبی پایدار و از سوی دیگر کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی به‌عنوان مهم‌ترین چالش پیش‌روی بشر امروزی مطرح هستند. این مشکل‌ها روزبه‌روز در حال گسترش است تا جایی که برپایه پیش‌بینی‌های انجام گرفته تا چندسال دیگر بسیاری از مناطق جهان برای تامین انرژی و آب مورد نیاز خود با مشکل جدی روبه‌رو خواهند شد. از مهم‌ترین و خطرناک‌ترین آلاینده‌های زیست‌محیطی می‌توان به  $H_2S$  و رنگ‌های آلی اشاره کرد [۱ تا ۴].  $H_2S$  ترکیبی بسیار سمی، خطرناک و مضر برای موجودات زنده است که در حجم وسیع طی فرایندهای متفاوت طبیعی (تنفس میکروبی و سوخت و ساز باکتری‌های کاهنده سولفور/سولفات و فعالیت‌های زمین گرمایی/آتشفشانی) و مصنوعی (سولفورزدایی هیدروژنی از نفت خام، استخراج نفت و گاز ترش، اسید شویی کانی‌های معدنی حاوی سولفید) تولید می‌شود [۵ و ۶]. با افزایش تقاضا برای انرژی و سوخت و در نتیجه سرعت گرفتن استخراج و کاهش ذخایر نفت و گاز شیرین، موضوع تولید  $H_2S$  به شکل یک آلاینده گازی خطرناک یا آب ترش در این صنایع به‌طور جدی مطرح شده است [۷ و ۸]. فتوشکافت محیط حاوی  $H_2S$  و تولید سوخت پاک هیدروژن روشی کارآمد، مؤثر، اقتصادی و سبز برای حذف و استفاده بهینه از این آلاینده مضر است [۹]. رنگ‌های آلی منبع آلاینده خطرناک دیگری هستند که به‌طور وسیع در صنایع متفاوت نساجی، غذایی، دارویی، مواد آرایشی، چرم و کاغذ کاربرد دارند [۱۰]. این صنایع سالانه میلیون‌ها تن پساب آلوده به مواد رنگی را وارد محیط‌زیست (منابع آبی) می‌کنند [۱۱]. رنگ‌های آزو به دلیل قیمت پایین، ماندگاری بالا و روش تهیه و کاربرد آسان‌تر نسبت به سایر رنگ‌ها به‌عنوان یکی از پرکاربردترین رنگ‌های سنتزی جهان به‌شمار می‌روند [۱۲]. این ترکیب‌ها به شدت سمی هستند و اثرات مخربی بر سلامت موجودات زنده و محیط‌زیست دارند. از مهم‌ترین و پرکاربردترین رنگ‌های آزو می‌توان به رنگ آنیونی متیل اورانژ اشاره کرد که به‌طور وسیع در صنایع متفاوت نساجی، غذایی، دارویی، مواد آرایشی بهداشتی و چرم استفاده می‌شود [۱۳]. این

و کاهش باز ترکیب، از گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) استفاده [۲۵] و ترکیب نانو چندسازه  $rGO/MgFe_2O_4$  به روش آب گرمایی و یک مرحله‌ای با گرافن اکسید سنتز شد. در فرایندهای تخریب رنگ و فتوشکافت، محلول قلیایی سیر شده از  $H_2S$  با هدف تولید هیدروژن با بازده بالا استفاده شد.

### بخش تجربی

#### سنتز فتوکاتالیست

برای سنتز گرافن اکسید از روش اصلاح شده هامرز<sup>۱</sup> با کمی تغییر سنتز استفاده شد [۲۶]. برای این منظور ابتدا ۲ گرم پودر گرافیت (ساخت شرکت تحقیقات نانومواد آمریکا<sup>۲</sup> با خلوص ۹۹ درصد) و ۴ گرم سدیم نیترات ( $NaNO_3$ )، ساخت شرکت فلوکا با خلوص ۹۹ درصد) به ۱۰۰ میلی لیتر محلول سولفوریک اسید غلیظ (۹۸ درصد ساخت شرکت مرک) افزوده شد. مخلوط مذکور درون حمام آب یخ زیر هواپر<sup>۳</sup> قرار گرفت و به مدت نیم ساعت (با سرعت ۳۰۰ rpm) هم زده شد. بدون خارج کردن ظرف واکنش از حمام آب یخ، در ادامه با رعایت نکات ایمنی و با احتیاط به تدریج مقدار ۴ گرم پتاسیم پرمنگنات ( $KMnO_4$ )، ساخت شرکت فلوکا با خلوص ۹۹ درصد) به محلول یاد شده افزوده و به مدت ۴ ساعت هم زده شد (در صورت بی-دقتی، دمای واکنشگاه ناگهان افزایش می یابد و انفجار رخ می-دهد). مخلوط گران رو اسیدی به دست آمده از مرحله پیش به-آرامی به محلول حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب یون زدوده و ۱۰ میلی لیتر آب اکسیژنه (ساخت شرکت مرک با خلوص ۳۰ درصد) افزوده شد و به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. سپس، رسوب به-دست آمده از این مرحله صاف و با هیدروکلریک اسید رقیق (۰/۱ مولار) و پس از آن چندین بار با آب یون زدوده شسته شد. در پایان رسوب به دست آمده در دمای  $70^\circ C$  خشک شد.

برای سنتز ترکیبات  $MgFe_2O_4$  و  $rGO/MgFe_2O_4$  از روش آب گرمایی استفاده شد [۲۷ تا ۲۹]. بدین منظور برای سنتز ترکیب منیزیم فریت ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول حاوی ۵

میلی مول منیزیم نیترات  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ساخت شرکت فلوکا با خلوص ۹۸ درصد) و ۱۰ میلی مول آهن نیترات ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )، ساخت شرکت مرک با خلوص ۹۸ درصد) تهیه شد. سپس همراه با هم زدن قطره قطره محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار تا رسیدن به pH برابر با ۱۱ به آن افزوده شد. در ادامه مخلوط به دست آمده به دم فشار منتقل و در دمای  $160^\circ C$  به مدت ۱۲ ساعت گرمادهی شد. در پایان رسوب به دست آمده پس از چند بار شستشو با آب مقطر در دمای  $70^\circ C$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. برای ساخت ترکیب نانو چندسازه حاوی گرافن اکسید کاهیده، فرایند سنتز در حضور مقدار مناسب GO (۲ درصد وزنی [۳۰]) انجام شد. برای این منظور، ابتدا ۵۰ میلی لیتر محلول آبی حاوی گرافن اکسید به مدت نیم ساعت با حمام امواج فراصوت<sup>۴</sup> پراکنده شد. سپس به مخلوط به دست آمده، ۵ میلی مول منیزیم نیترات و ۱۰ میلی مول آهن نیترات افزوده و مراحل بیان شده برای سنتز ترکیب منیزیم فریت دنبال شد.

#### روش های مشخصه یابی فتوکاتالیست

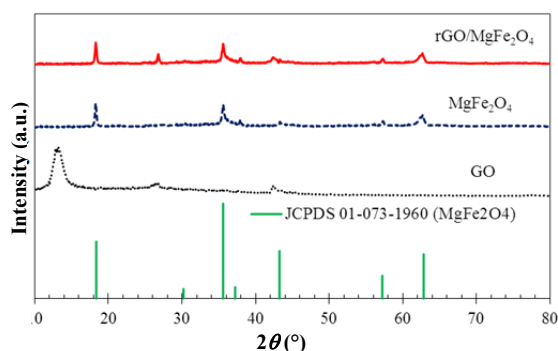
ساختار بلورشناسی فتوکاتالیست های سنتز شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه فیلیپس با پرتو  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$ ) تعیین شد. طیف فرابنفش-مرئی بازتابی پخشی نیم رساناهای سنتزی با طیف سنج Varian Cary5e ثبت شد. منحنی های جذب و واجذب نیتروژن و آزمایش های تخلخل سنجی در دمای ۷۷ کلون با دستگاه (BELSORB max-BEL) انجام شد. مقدار نشر (باز ترکیب) نیم رساناها با دستگاه طیف سنج فلوتورسانس Cary Eclipse (طول موج تحریک ۳۵۰ نانومتر) مطالعه شد. همچنین، ریخت شناسی فتوکاتالیست های سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (دستگاه JEOL JSM-6390LV) بررسی شد. طیف فرابنفش-مرئی محلول های رنگی با طیف سنج UV-Vis مدل ۴۰۰۰ Pharmatic Biotech Ultrospect تهیه شد.

1. Modified Hummer's

2. US Research Nanomaterials

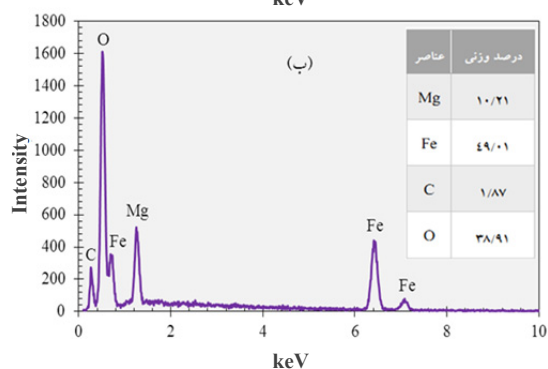
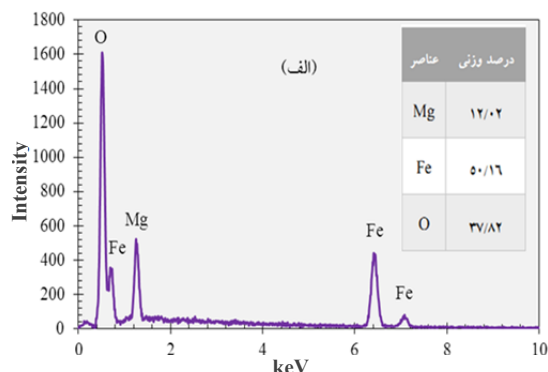
3. Hood

4. Ultrasonic bath



شکل ۱ الگوهای XRD ترکیب‌های فتوکاتالیستی سنتز شده

حضور عناصر سازنده فتوکاتالیست‌ها با طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) تایید شد که نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آن در شکل ۲ آورده شده است. این مشاهده نیز به نوعی گواهی بر سنتز موفق این ترکیب‌ها است.



شکل ۲ طیف EDS و درصد وزنی عناصر فتوکاتالیست‌های سنتزی MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (الف) و rGO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ب)

## تخریب نوری آلاینده‌ها

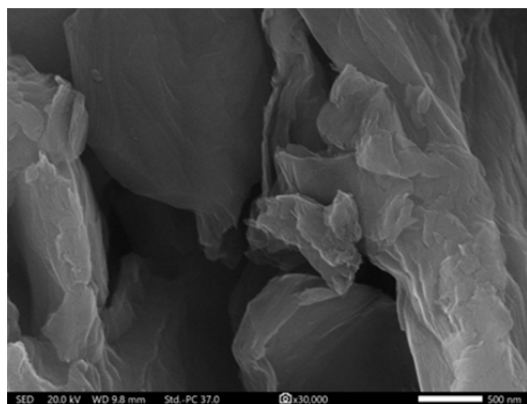
واکنش‌های تخریب نوری آلاینده‌ها درون سل دو جداره دست‌ساز با حجم ۵۰ میلی‌لیتر و تحت تابش لامپ زنون با شدت ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع (دلیل استفاده از لامپ زنون به‌عنوان منبع تابش، مشابهت طیف این لامپ با نور خورشید است) انجام شد. برای انجام واکنش فتوشکافت محلول H<sub>2</sub>S، به ۵۰ میلی‌لیتر محلول نیم مولار NaOH گاز H<sub>2</sub>S دمیده شد تا محلول از هیدروژن سولفید سیر شود. از آنجایی که بیشترین مقدار آزادسازی هیدروژن برپایه گزارش‌های پیشین در pH برابر با یازده (در این pH ممدار بی‌سولفید بیشینه است) رخ می‌دهد. بنابراین، pH محلول در عدد یازده تنظیم شد. اندازه‌گیری گاز هیدروژن آزاد شده به روش حجم‌سنجی برپایه گزارش‌های پیشین انجام شد [۴]. برای انجام واکنش تخریب نوری محلول رنگی، به ۵۰ میلی‌لیتر محلول رنگ (حاوی ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر متیل اورانژ) مقدار ۵۰ میلی‌گرم فتوکاتالیست افزوده شد و مخلوط به واکنشگاه منتقل شد. برای برقراری تعادل جذب-واجذب این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط تاریکی هم‌زده شد [۳۱ و ۳۲]. برای بررسی مقدار عملکرد فتوکاتالیست‌های سنتزی هر ۱۰ دقیقه یک بار مقداری نمونه از محلول واکنش تحت تابش خارج شد و پس از جداسازی با گریزان، طیف فرابنفش-مرئی آن به‌دست آمد.

## نتیجه‌ها و بحث

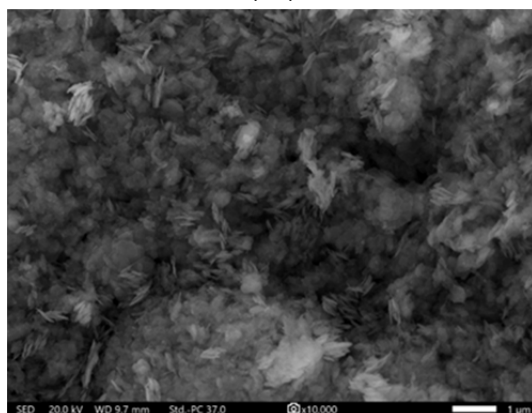
### مشخصه‌یابی فتوکاتالیست

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) گرافن اکسید، منیزیم فریت (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) و ترکیب نانوجندسازه تهیه‌شده از آن‌ها در شکل ۱ آورده شده است. در الگوی XRD ترکیب GO قله قوی مشاهده‌شده در ۲θ برابر با ۱۲/۵° قله مشخصه گرافن اکسید (مربوط به صفحه ۰۰۱) وجود دارد که به‌نوعی بیانگر سنتز این ترکیب است. دو قله ضعیف مشاهده‌شده در ۲θ برابر با ۲۶/۵° و ۴۲/۵° نیز به ترتیب مربوط به صفحه‌های (۰۰۲) و (۱۰۱) گرافیت است [۳۳ و ۳۴]. قله‌های مشاهده‌شده برای MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با قله‌های گزارش‌شده برای این ترکیب همخوانی و نشان‌دهنده ساختار اسپینل برای این نیم‌رسانا است [۲۰ و ۳۵].

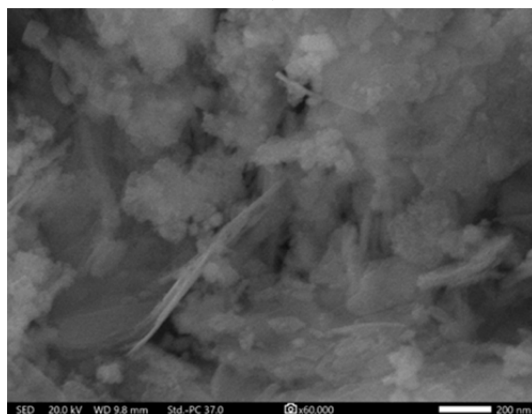
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌های سنتزی GO (الف)،  $MgFe_2O_4$  (ب) و  $rGO/MgFe_2O_4$  (ج)

در حین سنتز (آب‌گرمایی)  $rGO/MgFe_2O_4$ ، فرایند کاهش آب‌گرمایی گرافن اکسید رخ داده و قله مشخصه گرافن اکسید ( $12/5^\circ$ ) ناپدید می‌شود، ولی دو قله در  $2\theta$  برابر با  $26/5^\circ$  و  $42/5^\circ$  مشاهده می‌شود که این قله‌ها به‌عنوان قله‌های مشخصه rGO در مراجع گزارش شده است [۳۳ و ۳۴]. در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب نانوحندسازه افزون بر قله‌های مربوط به گرافن اکسید کاهیده (rGO) قله‌های مربوط به ترکیب منیزیم فریت نیز مشاهده می‌شود که گواهی بر سنتز ترکیب نانوحندسازه  $rGO/MgFe_2O_4$  است. با توجه به پهنای قله در نصف شدت بیشینه و معادله شرر، قطر بلورها ۱۷ نانومتر به‌دست آمد [۳۶].

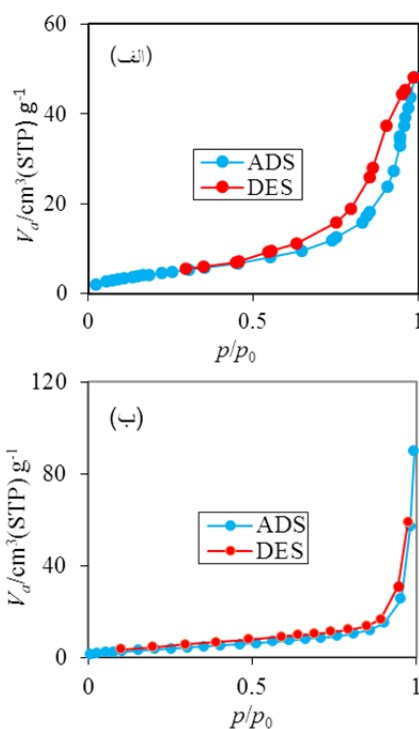
تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱</sup> (FESEM) ترکیب‌های GO،  $MgFe_2O_4$  و ترکیب نانوحندسازه  $rGO/MgFe_2O_4$  سنتز شده از آن‌ها در شکل ۳ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود گرافن اکسید سنتزی (شکل ۳-الف) از نانوصفحه‌های مسطح که به صورت لایه‌لایه روی هم قرار گرفته‌اند و ترکیب منیزیم فریت سنتز شده (شکل ۳-ب) از نانوپرک‌ها و نانوذره‌ها تشکیل شده است. همچنین، در ترکیب نانوحندسازه  $rGO/MgFe_2O_4$  (شکل ۳-ج) حضور نانوصفحه‌های گرافنی و نانوذره‌های مربوط به ترکیب منیزیم فریت به‌خوبی مشاهده می‌شود. آزمون‌های جذب/واجذب  $N_2$  (روش BET) نشان داد (شکل ۴) همه ترکیب‌های سنتز شده از نوع مزوحفره (قطر بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) بودند [۴] که این موضوع به‌صورت حلقه پسماند در نمودارهای هم‌دمای جذب/واجذب مشاهده می‌شود. با ساخت ترکیب نانوحندسازه از ترکیب‌های پایه، مساحت سطح فتوکاتالیست افزایش یافت (جدول ۱) که می‌تواند منجر به افزایش عملکرد فتوکاتالیستی آن شود.

جدول ۱ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش BET برای

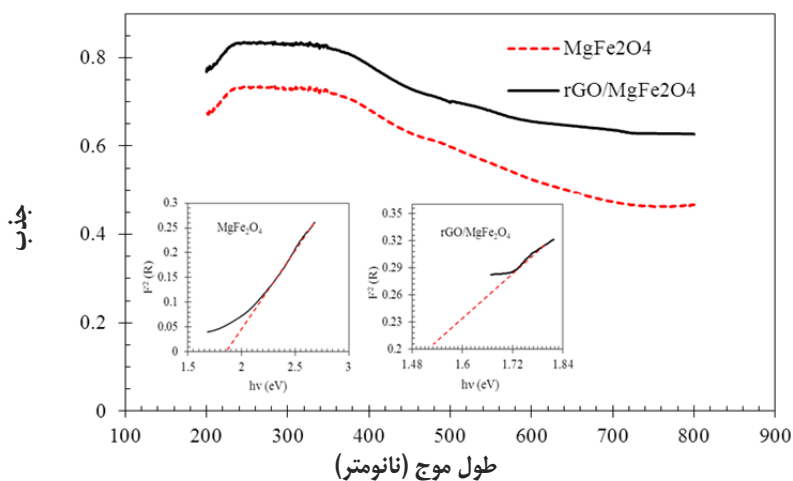
ترکیب‌های سنتز شده

مساحت سطح ( $m^2g^{-1}$ )	میانگین قطر حفره‌ها (nm)	فتوکاتالیست
۱۷	۱۷٫۷۵	$MgFe_2O_4$
۴۱	۱۱٫۱۲	rGO/ $MgFe_2O_4$

طیف فرابنفش-مرئی فتوکاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۵ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ترکیب  $MgFe_2O_4$  دارای جذب خوب در ناحیه فرابنفش و مرئی است و با افزودن rGO و تشکیل چندسازه، شدت جذب در ناحیه گسترده (فرابنفش و مرئی) افزایش می‌یابد. با داده‌های جذب به روش کوبلکا-مانک [۳۶]، کاف نوار ۱٫۸۶ و ۱٫۵۳ الکترون‌ولت به‌ترتیب برای نیم‌رساناهای  $MgFe_2O_4$  و rGO/ $MgFe_2O_4$  به‌دست آمد (شکل ۵).



شکل ۴ هم‌دمای جذب/وا جذب نمونه‌های سنتزی  $MgFe_2O_4$  (الف) و rGO/ $MgFe_2O_4$  (ب)

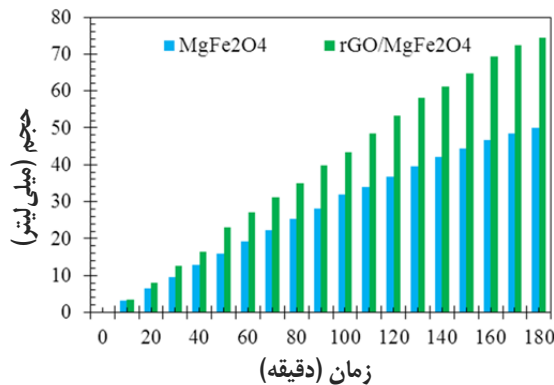


شکل ۵ طیف فرابنفش-مرئی نمونه‌های سنتز شده  $MgFe_2O_4$  و rGO/ $MgFe_2O_4$  و منحنی‌های کوبلکا-مانک به‌دست‌آمده از آن‌ها

۵۰۰ و ۵۳۹ نانومتر برای منیزیم فریت به‌عنوان قله‌های نشر شناخته شده برای این ترکیب گزارش شده است [۳۷ و ۳۸]. با افزودن گرافن اکسید و ساخت ترکیب نانچندسازه rGO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> فرایند جدایش بار بهبود و مقدار نشر به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد که می‌تواند موجب افزایش بازده فتوکاتالیستی شود [۲۷].

عملکرد فتوکاتالیست در تخریب نوری آلاینده‌ها و تولید هیدروژن

مقدار هیدروژن آزاد شده از واکنش تخریب نوری محیط حاوی H<sub>2</sub>S با فتوکاتالیست‌های سنتزی در شکل ۷ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هر دو ترکیب سنتز شده توانایی فتوشکافت محیط حاوی هیدروژن سولفید را دارند. سرعت آزادسازی هیدروژن در اثر افزودن گرافن اکسید و تهیه ترکیب نانچندسازه به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. بهبود توانایی فتوکاتالیست در اثر افزودن گرافن اکسید کاهیده را می‌توان از راه افزایش مساحت سطح فتوکاتالیست، افزایش مقدار جذب فوتون و کاهش فرایند بازترکیب الکترون-حفره توجیه کرد.

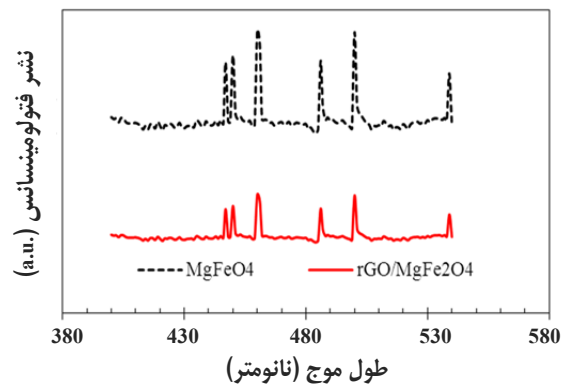


شکل ۷ مقدار آزادسازی هیدروژن از راه تخریب نوری محلول قلیایی سیر شده از H<sub>2</sub>S در حضور فتوکاتالیست‌های سنتزی تحت تابش نور زنون با شدت ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتیمتر مربع (حجم گاز آزاد شده هر ده دقیقه ثبت و pH محلول واکنش در ۱۱ تنظیم شد).

در کنار داشتن مساحت سطح بالا و جذب خوب فوتون در بخش گسترده‌ای از طیف نور تابشی، یک فتوکاتالیست مطلوب می‌بایستی از باز ترکیب الکترون-حفره پایینی نیز برخوردار باشد که این موضوع را می‌توان با مطالعه نشر فتولومینسانس (شکل ۶) بررسی کرد [۵]. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود ترکیب MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بیشترین مقدار نشر فتولومینسانس (بالاترین مقدار بازترکیب) را دارد.

قله‌های نشر مشاهده شده در حوالی ۴۴۷، ۴۵۰، ۴۶۰، ۴۸۶ و ۵۰۰ نانومتر برای منیزیم فریت به‌عنوان قله‌های نشر شناخته شده برای این ترکیب گزارش شده است [۳۷ و ۳۸]. با افزودن گرافن اکسید و ساخت ترکیب نانچندسازه rGO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> فرایند جدایش بار بهبود و مقدار نشر به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد که می‌تواند موجب افزایش بازده فتوکاتالیستی شود [۲۷].

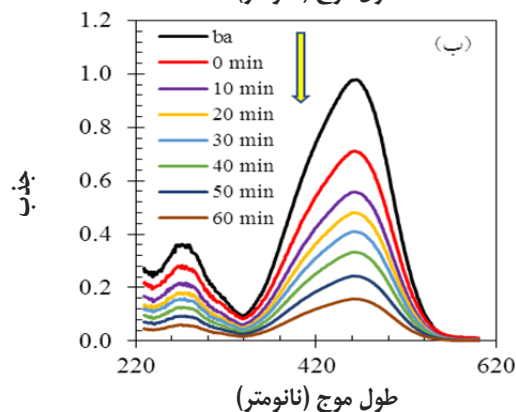
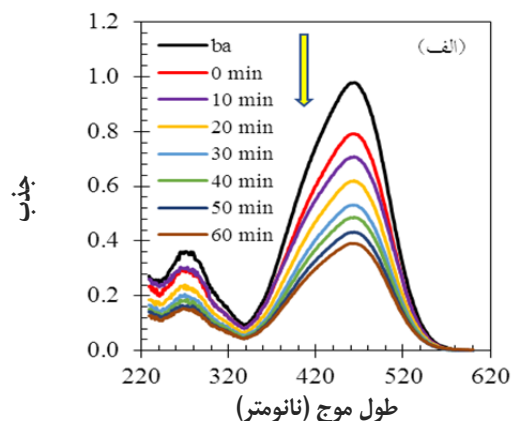
در کنار داشتن مساحت سطح بالا و جذب خوب فوتون در بخش گسترده‌ای از طیف نور تابشی، یک فتوکاتالیست مطلوب می‌بایستی از باز ترکیب الکترون-حفره پایینی نیز برخوردار باشد که این موضوع را می‌توان با مطالعه نشر فتولومینسانس (شکل ۶) بررسی کرد [۵].



شکل ۶ طیف‌های فتولومینسانس فتوکاتالیست‌های سنتز شده

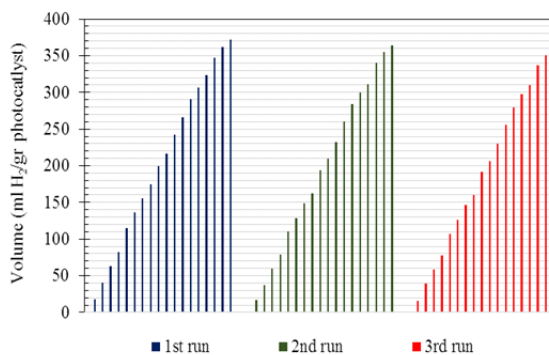
همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود ترکیب MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بیشترین مقدار نشر فتولومینسانس (بالاترین مقدار بازترکیب) را دارد. قله‌های نشر مشاهده شده در حوالی ۴۴۷، ۴۵۰، ۴۶۰، ۴۸۶،

برجذب رنگ بر فتوکاتالیست پایه سنتزی (دقیقه صفر؛ شروع واکنش) نشان می‌دهد که این ترکیب توانایی جذب رنگ را دارد و با افزودن گرافن اکسید به این ترکیب و سنتز نانوجندسازه (مینیزیم فریت/گرافن اکسید کاهیده)، مقدار برجذب افزایش می‌یابد. بازده فتوکاتالیستی ترکیبات سنتز شده برای تخریب رنگ، ۵۷ و ۸۳ درصد به ترتیب برای ترکیب‌های  $MgFe_2O_4$  و  $rGO/MgFe_2O_4$  به دست آمد. این بررسی نشان داد، ساخت ترکیب نانوجندسازه و حضور گرافن اکسید کاهیده توانایی فتوکاتالیست را در فرایند تخریب رنگ نیز به مقدار قابل توجهی افزایش داده است.



شکل ۹ طیف جذبی فرابنفش-مرئی متیل اورانژ در طی فرایند تخریب فتوکاتالیستی با نیم‌رساناهای سنتزی  $MgFe_2O_4$  (الف) و  $rGO/MgFe_2O_4$  (ب) پیش از انجام فرایند جذب در تاریکی (ba)، شروع واکنش (0) و حین فرایند تخریب

از آنجایی که یک فتوکاتالیست کارآمد لازم است در چرخه‌های زیادی قابل استفاده باشد، این آزمایش‌ها برای ترکیب نانوجندسازه حاوی rGO سه بار تکرار شد (شکل ۸). بررسی‌ها نشان داد پس از سه چرخه متوالی (۹ ساعت کار فتوکاتالیست) توانایی فتوکاتالیست برای تولید هیدروژن به مقدار ناچیزی کاهش می‌یابد.



شکل ۸ حجم گاز هیدروژن تولید شده به ازای یک گرم فتوکاتالیست نانوجندسازه ( $rGO/MgFe_2O_4$ ) طی سه چرخه متوالی سه ساعته

توانایی فتوکاتالیست‌های سنتز شده در تخریب نوری رنگ متیل اورانژ با روش طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی نیز بررسی شد (شکل ۹). برای تعیین بازده تخریب، از معادله ۱ استفاده شد.

$$\text{درصد بازده رنگ‌زدایی} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در معادله ۱،  $C_0$  غلظت اولیه رنگ و  $C$  غلظت رنگ در هر لحظه است که برای تعیین آن با توجه به قانون بیرلامبرت، مقادیر جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر استفاده شد. بیشینه جذب در طول موج ۴۶۴ نانومتر رخ داد و کاهش مقدار جذب در این ناحیه بیانگر رنگ‌زدایی و تخریب رنگ متیل اورانژ بود [۳۹]. مطالعه متون نشان می‌دهد متیل اورانژ یک رنگ سخت‌تخریب‌پذیر است و تحت تابش نور مرئی در نبود فتوکاتالیست به صورت بسیار ناچیز تخریب می‌شود [۴۰]. بررسی

## نتیجه گیری

است. ترسیم نمودار انرژی نشان داد فتوکاتالیست مورد استفاده از توانایی لازم برای کاهش پروتون و اکسایش هیدروژن بی سولفید برخوردار است. افزودن گرافن اکسید به ترکیب پایه منیزیم فریت و سنتز ترکیب نانوحندسازه حاوی گرافن اکسید کاهنده (rGO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) با افزایش مساحت سطح و توانایی جذب فوتون، و کاهش بازترکیب همراه بوده و به مقدار قابل توجهی توانایی فتوکاتالیست برای تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از محلول قلیایی سیر شده از هیدروژن سولفید و فتوتخریب رنگ (متیل اورانژ) را بهبود می دهد. مقدار تولید هیدروژن برای نانوحندسازه rGO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> پس از یک ساعت کار فتوواکنشگاه به ازای یک گرم فتوکاتالیست ۵۵۶۷ میکرومول بر ساعت و بازده تخریب رنگ متیل اورانژ با این ترکیب نانوحندسازه ۸۴ درصد به دست آمد.

در پژوهش حاضر ابتدا با استفاده از مواد ارزان و دوستدار محیط زیست، ترکیب های نانو ساختار گرافن اکسید (به روش هامرز اصلاح شده) و MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (به روش آب گرمایی) سنتز شد. سپس، در ادامه به روش آب گرمایی و به صورت تک مرحله ای نانوحندسازه rGO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> تهیه شده و این ترکیب های نیم رسانا برای انجام فرایندهای تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیل اورانژ و تخریب نوری گاز خطرناک H<sub>2</sub>S و تولید سوخت سبز هیدروژن استفاده شدند. روش های XRD، تخریب سنجی، BET و SEM نشان داد ترکیب سنتز شده دارای ساختار مزومتخلخل با مساحت سطح ۱۷ مترمربع بر گرم و متشکل از نانوصفحه ها و نانوذره های چندوجهی با توزیع یکنواخت و میانگین ابعاد بلوری ۱۷ نانومتر

## مراجع

- [1] Luo C, Wang S, Wu D, Cheng X, Ren H. UV/Nitrate photocatalysis for degradation of Methylene blue in wastewater: Kinetics, transformation products, and toxicity assessment. *Environmental Technology & Innovation*. 2022;25:102198. doi: 10.1016/j.eti.2021.102198
- [2] Yönten V, Sanyürek NK, Kivanç MR. A thermodynamic and kinetic approach to adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from Vitis vinifera L. *Surfaces and Interfaces*. 2020;20:100529. doi: 10.1016/j.surfin.2020.100529
- [3] Ahmad K, Parveen S, Aziz T, Naseem HA, Ashfaq M, Rauf A. Metal Organic Framework (KIUB-MOF-1) as efficient adsorbent for cationic and anionic dyes from brackish water. *Journal of Molecular Structure*. 2021;1242:130898. doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130898
- [4] Lashgari M, Ghanimati M. Photocatalytic degradation of H<sub>2</sub>S aqueous media using sulfide nanostructured solid-solution solar-energy-materials to produce hydrogen fuel. *Journal of Hazardous materials*. 2018;345:10-7. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.062
- [5] Rao VN, Reddy NL, Kumari MM, Ravi P, Sathish M, Kuruville KM, Preethi V, Reddy KR, Shetti NP, Aminabhavi TM, Shankar MV. Photocatalytic recovery of H<sub>2</sub> from H<sub>2</sub>S containing wastewater: Surface and interface control of photo-excitons in Cu<sub>2</sub>S@TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019;254:174-85. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.04.090
- [6] Lashgari M, Ghanimati M. An excellent heterojunction nanocomposite solar-energy material for photocatalytic transformation of hydrogen sulfide pollutant to hydrogen fuel and elemental sulfur: A mechanistic insight. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2019;555:187-94. doi: 10.1016/j.jcis.2019.07.095
- [7] Lashgari M, Ghanimati M. A new efficient eco-friendly quaternary solid-solution nanoenergy material for photocatalytic hydrogen fuel production from H<sub>2</sub>S aqueous feed. *Chemical Engineering Journal*. 2019;358:153-9. doi: 10.1016/j.cej.2018.10.011
- [8] Mestre-Escudero R, Puerta-Arana A, González-Delgado ÁD. Assessment of a sour water treatment unit using process simulation, parametric sensitivity, and exergy analysis.



- ACS omega. 2020;5(37):23654-61. doi: **10.1021/acsomega.0c02300**
- [9] Vikrant K, Kim KH, Deep A. Photocatalytic mineralization of hydrogen sulfide as a dual-phase technique for hydrogen production and environmental remediation. Applied Catalysis B: Environmental. 2019;259:118025. doi: **10.1016/j.apcatb.2019.118025**
- [10] Deb A, Kanmani M, Debnath A, Bhowmik KL, Saha B. Ultrasonic assisted enhanced adsorption of methyl orange dye onto polyaniline impregnated zinc oxide nanoparticles: kinetic, isotherm and optimization of process parameters. Ultrasonics sonochemistry. 2019;54:290-301. doi: **10.1016/j.ultsonch.2019.01.028**
- [11] de Oliveira Guidolin T, Possolli NM, Polla MB, Wermuth TB, de Oliveira TF, Eller S, Montedo OR, Arcaro S, Cechinel MA. Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles. Journal of Cleaner Production. 2021;318:128556. doi: **10.1016/j.jclepro.2021.128556**
- [12] Khan AU, Zahoor M, Rehman MU, Shah AB, Zekker I, Khan FA, Ullah R, Albadrani GM, Bayram R, Mohamed HR. Biological mineralization of methyl orange by pseudomonas aeruginosa. Water. 2022;14(10):1551. doi: **10.3390/w14101551**
- [13] Liu S, Wang W, Cheng Y, Yao L, Han H, Zhu T, Liang Y, Fu J. Methyl orange adsorption from aqueous solutions on 3D hierarchical PbS/ZnO microspheres. Journal of colloid and interface science. 2020;574:410-20. doi: **10.1016/j.jcis.2020.04.057**
- [14] Dhir R. Photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV irradiation in the presence of synthesized PVP capped pure and gadolinium doped ZnO nanoparticles. Chemical Physics Letters. 2020;746:137302. doi: **10.1016/j.cplett.2020.137302**
- [15] Narendhran S, Shakila PB, Manikandan M, Vinoth V, Rajiv P. Spectroscopic investigation on photocatalytic degradation of methyl orange using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub>/FeWO<sub>4</sub> nanomaterials. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2020;232:118164. doi: **10.1016/j.saa.2020.118164**
- [16] Naikwade AG, Jagadale MB, Kale DP, Gophane AD, Garadkar KM, Rashinkar GS. Photocatalytic degradation of methyl orange by magnetically retrievable supported ionic liquid phase photocatalyst. ACS omega. 2020;5(1):131-44. doi: **10.1021/acsomega.9b02040**
- [17] Sun X, Xu D, Dai P, Liu X, Tan F, Guo Q. Efficient degradation of methyl orange in water via both radical and non-radical pathways using Fe-Co bimetal-doped MCM-41 as peroxy monosulfate activator. Chemical Engineering Journal. 2020;402:125881. doi: **10.1016/j.cej.2020.125881**
- [18] Lashgari M, Ghanimati M. Pollutant photo-conversion strategy to produce hydrogen green fuel and valuable sulfur element using H<sub>2</sub>S feed and nanostructured alloy photocatalysts: Ni-dopant effect, energy diagram and photo-electrochemical characterization. Chemical Engineering Research and Design. 2020;162:85-93. doi: **10.1016/j.cherd.2020.07.024**
- [19] Mark JA, Venkatachalam A, Pramothkumar A, Senthilkumar N, Jothivenkatachalam K, prince Jesuraj J. Investigation on structural, optical and photocatalytic activity of CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared via simple co-precipitation method. Physica B: Condensed Matter. 2021;601:412349. doi: **10.1016/j.physb.2020.412349**
- [20] Yuan X, Wang H, Wu Y, Chen X, Zeng G, Leng L, Zhang C. A novel SnS<sub>2</sub>-MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide flower-like photocatalyst: Solvothermal synthesis, characterization and improved visible-light photocatalytic activity. Catalysis Communications. 2015;61:62-6. doi: **10.1016/j.catcom.2014.12.003**
- [21] Bose S, Tripathy BK, Debnath A, Kumar M. Boosted sono-oxidative catalytic degradation of Brilliant green dye by magnetic MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst: Degradation mechanism, assessment of bio-toxicity and cost analysis. Ultrasonics Sonochemistry. 2021;75:105592. doi: **10.1016/j.ultsonch.2021.105592**

- [22] Sahoo SK, Hota G. Surface functionalization of GO with MgO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> binary oxides: A novel magnetic nanoadsorbent for removal of fluoride ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(2):2918-31. doi: **10.1016/j.jece.2018.04.054**
- [23] Fan W, Li M, Bai H, Xu D, Chen C, Li C, Ge Y, Shi W. Fabrication of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure nanowires for photoelectrochemical catalysis. *Langmuir*. 2016;32(6):1629-36. doi: **10.1021/acs.langmuir.5b03887**
- [24] Jia J, Du X, Zhang Q, Liu E, Fan J. Z-scheme MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunction photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity for malachite green removal. *Applied Surface Science*. 2019;492:527-39. doi: **10.1016/j.apsusc.2019.06.258**
- [25] Cai D, Qu B, Li Q, Zhan H, Wang T. Reduced graphene oxide uniformly anchored with ultrafine CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as advance anode materials for lithium and sodium storage. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;716:30-6. doi: **10.1016/j.jallcom.2017.05.023**
- [26] Aghajani M, Safaei E, Karimi B. Selective and green oxidation of sulfides in water using a new iron (III) bis (phenol) amine complex supported on functionalized graphene oxide. *Synthetic Metals*. 2017;233:63-73. doi: **10.1016/j.synthmet.2017.08.003**
- [27] Yan Z, Gao J, Li Y, Zhang M, Guo M. Hydrothermal synthesis and structure evolution of metal-doped magnesium ferrite from saprolite laterite. *Rsc Advances*. 2015;5(112):92778-87. doi: **10.1039/C5RA17145H**
- [28] Ghanbari D, Salavati-Niasari M. Hydrothermal synthesis of different morphologies of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and magnetic cellulose acetate nanocomposite. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2015;32:903-10. doi: **10.1007/s11814-014-0306-x**
- [29] Wang Y, Hu G, Cao Y, Peng Z, Du K. One-pot synthesis of pre-reduced graphene oxide for efficient production of high-quality reduced graphene oxide and its lithium storage application. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;265:124523. doi: **10.1016/j.matchemphys.2021.124523**
- [30] Zhang P, Liu H, Li X. Plasmon-driven engineering in bimetallic CuCo combined with reduced graphene oxide for photocatalytic overall water splitting. *Applied Surface Science*. 2021;559:149865. doi: **10.1016/j.apsusc.2021.149865**
- [31] Abbas M, Trari M. Contribution of adsorption and photo catalysis for the elimination of Black Eriochrome (NET) in an aqueous medium-optimization of the parameters and kinetics modeling. *Scientific African*. 2020;8:e00387. doi: **10.1016/j.sciaf.2020.e00387**
- [32] Boukhatem H, Djouadi L, Abdelaziz N, Khalaf H. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CdS-montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*. 2013;72:44-8. doi: **10.1016/j.clay.2013.01.011**
- [33] Rout DR, Jena HM. Removal of malachite green dye from aqueous solution using reduced graphene oxide as an adsorbent. *Materials Today: Proceedings*. 2021;47:1173-82. doi: **10.1016/j.matpr.2021.03.406**
- [34] Gomez-Alvarez MA, Diaz A, Mota I, Cabrera V, Resendiz L. Nanocomposites of zinc oxide on graphene oxide: A rapid reduction of graphene oxide. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*. 2021;16(1). doi: **chalcogen.ro/101\_Gomez-AlvarezMA**
- [35] El Shabrawy S, Bocker C, Rüssel C. Crystallization of MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from a glass in the system K<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Solid State Sciences*. 2016;60:85-91. doi: **10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.007**
- [36] Lashgari M, Ghanimati M. A highly efficient nanostructured quinary photocatalyst for hydrogen production. *International Journal of Energy Research*. 2015;39(4):516-23. doi: **10.1002/er.3265**
- [37] Wang L, Yang H, Yang J, Yang Y, Wang R, Li S, Wang H, Ji S. The effect of the internal magnetism of ferromagnetic catalysts on their catalytic activity toward oxygen reduction reaction under an external magnetic field.

- Ionics. 2016;2195-202. doi: **10.1007/s11581-016-1746-6**
- [38] Yamamoto T, Tayakout-Fayolle M, Geantet C. Gas-phase removal of hydrogen sulfide using iron oxyhydroxide at low temperature: Measurement of breakthrough curve and modeling of sulfidation mechanism. Chemical Engineering Journal. 2015;262:702-9. doi: **10.1016/j.cej.2014.09.093**
- [39] Zhong W, Jiang T, Dang Y, He J, Chen SY, Kuo CH, Kriz D, Meng Y, Meguerdichian AG, Suib SL. Mechanism studies on methyl orange dye degradation by perovskite-type  $\text{LaNiO}_3-\delta$  under dark ambient conditions. Applied Catalysis A: General. 2018;549:302-9. doi: **10.1016/j.apcata.2017.10.013**
- [40] Azad K, Gajanan P. Photodegradation of methyl orange in aqueous solution by the visible light active Co: La:  $\text{TiO}_2$  nanocomposite. Chem. Sci. J. 2017;8(3):1000164-74. doi: **10.4172/2150-3494.10001**

## Application of nanohydrogels in improving the performance of wound dressings and drug delivery

M.H. Karami<sup>1,5</sup>, M. Abdouss<sup>2,\*</sup>, M.R. Kalae<sup>3,5</sup>, O. Moradi<sup>4</sup>

1. Postdoctoral Researcher of Faculty of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.
2. Professor of Faculty of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.
3. Associate Professor of Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Associate Professor of Department of Chemistry, Shahre-Qods Branch, Islamic Azad University, Shahre-Qods, Iran.
5. NanoTechnology Research Center, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran, Iran.

**Abstract:** One of the most common clinical diseases is skin scarring, which is defined as damage to the structure or integrity of skin tissue. Nanohydrogel can help in sustained release of drug by entrapping drug or loading drugs and thus promote wound healing. A hydrogel is a three-dimensional hydrophilic network that is insoluble in water or aqueous solutions and is able to absorb water or other biological fluids that can promote wound healing. Various nanohydrogels have been designed to improve the design of wound dressings. Nanohydrogels are also used in drug release. The advantage of hydrogels over traditional wound dressings is their ability in the wound healing process. Hydrogels meet most criteria for modern wound dressings due to their unique properties. Among the unique properties of nanohydrogels, the ability to absorb wound secretions, maintain a moist environment, gas exchange, removing the dressing from the wound surface without pain, and ease of movement for surgery can be mentioned. In this research, an overview of the use of nanohydrogels in improving the performance of wound dressings and drug delivery, along with the investigation of antibacterial properties, introduction of commercial wound dressings, and wound healing mechanisms, has been discussed.

**Keywords:** Wound Dressing, Nanohydrogel, Metal Nanoparticles, Drug Release, Antibacterial.

## **Biodiesel production from castor oil in the presence of lipase/calcium alginate biocatalyst: Optimizing and evaluation of temperature, catalyst amount, and methanol to oil ratio effects**

**A. Davoodimehr<sup>1</sup>, A. Shakeri<sup>2</sup>, M. Barati<sup>3,4,\*</sup>**

1. M.Sc. Student of Applied Chemistry Department, School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Professor of Applied Chemistry Department, School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Applied Chemistry Department, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran.
4. Institute of Nano Science and Nano Technology, University of Kashan, Kashan, Iran.

**Abstract:** In this study, biodiesel was produced from castor oil in the presence of lipase/calcium alginate biocatalyst. *Porcine pancreatic* lipase was immobilized on calcium alginate and used in the esterification of castor oil to fatty acid methyl esters (FAMES). The synthesized calcium alginate was characterized using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis. Also, after lipase immobilization, the protein content of the synthesized biocatalyst, as well as the hydrolysis activity and the esterification activity were evaluated. In order to optimize the reaction of biodiesel production, the design of the experiment was carried out using SAS JMP Pro software. For this purpose, three factors of reaction temperature, amount of catalyst and ratio of methanol to oil were considered and data analysis was done using response surface methodology (RSM). The results showed that the highest biodiesel yield (86.96%) was obtained at a temperature of 48.2 °C, the ratio of methanol to oil of 0.50, and in the presence of 0.32 g catalyst. It was also found that high amounts of each of these factors have negative effect on the efficiency of biodiesel production, which is due to the inherent characteristics of the enzyme, including inactivation at higher temperatures and high methanol amounts, as well as coagulation and conformational changes in the high catalyst concentrations.

**Keywords:** Biodiesel, Biocatalyst, Lipase, Process optimization, Castor oil.

## Comparative study on the effect of natural rubber protein content obtained by Kjeldahl method and FTIR spectroscopy on the tensile properties of the natural rubber based compound

M. Sadeghi<sup>1</sup>, M. Malekzadeh<sup>2,\*</sup>, S. Taghvaei-Ganjali<sup>3</sup>, F. Motiee<sup>2</sup>

1. PhD student of Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. Assistant prof. of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

3. Professor of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** Protein is one of the non-elastomeric constituents in natural rubber that has important effects on its properties. In this work, a comparative study on the effect of the natural rubber protein content obtained by Kjeldahl method and Fourier transform infrared spectroscopy was conducted on the tensile properties of rubber compounds and second order correlation models were obtained. These models were used to predict the tensile properties of natural rubber based compounds. The results showed that the Fourier transform infrared spectroscopy method is more successful for prediction of the properties. Tensile strength and modulus 100% were predicted by less than 10% error, elongation at break and modulus 300% were also estimated by less than 25% error. This new approach makes it possible to predict the tensile properties of rubber compounds before preparing, by consuming a small amount of natural rubber and using a fast and non-destructive technique.

**Keywords:** Protein, Natural Rubber, Kjeldahl method, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy; Tensile properties.

## Performance Investigation of MoO<sub>3</sub>/Clin and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Clin nanocomposites in adsorption/catalytic oxidation process of thiophen

M. Khatamian<sup>1,\*</sup>, Z. Chenari<sup>2</sup>, A. Yavari<sup>3</sup>, B. Divband<sup>3</sup>, Z. Karimi<sup>4</sup>,  
S. Mohammadzadeh<sup>4</sup>, B. Mardangahi<sup>4</sup>, S. Fazli-Shokouhi<sup>5</sup>

1. Prof. of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. M. Sc. of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
3. Ph.D. of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
4. M.Sc. of Chemical Engineering, East Azarbaijan gas company, Tabriz, Iran.
5. M.Sc. of Nanomaterial Engineering, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

**Abstract:** In this research, the clinoptilolite (clin) ore from Mianeh in East Azarbaijan was used for the preparation of nanocomposites. MoO<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> oxides were loaded on acid-washed zeolites by impregnation method and MoO<sub>3</sub>/Clin and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Clin composites with 18 wt. % of corresponding oxides were prepared. The prepared composites were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform of infrared (FTIR) spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS). The presence of patterns related to the MoO<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides in the XRD patterns of the composites and the existence of approximately spherical nanoparticles with sizes of lower than 100 nm in their SEM images confirmed the preparation of the composites. The catalytic activity of the nanocomposites for removing thiophene was studied by adsorption/oxidation process and the effect of solvent type, temperature, and oxidant on removal efficiency of thiophene was investigated. The results showed that Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Clin composite has better catalytic activity than MoO<sub>3</sub>/Clin in removing thiophene. Moreover, the increasing of temperature and applying NaClO as an oxidant improved the thiophene's degradation efficiency by this composite. The highest removal efficiency was obtained at 298 K in water-ethanol solvent by using oxidant for Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Clin composite which was about 66%. By changing the solvent from a polar solution (water and ethanol) to a nonpolar solvent (n-hexane), the removal efficiency decreased.

**Keywords:** MoO<sub>3</sub>, Thiophene, Clinoptilolite, Composite.

## Preparation and investigation of antioxidant behavior of edible films based on carboxymethyl cellulose containing mint essential oil and olive oil

S. Pourbeyram<sup>1,\*</sup>, M. Koshesh<sup>2</sup>

1. Associate Professor of Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

2. M.Sc. Student of Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

**Abstract:** The production of edible films based on the carboxymethyl cellulose as a biodegradable polymer containing the essential oil extracted from the mint plant as a source of antioxidants, was performed in this work. To improve the quality of these films, materials such as calcium ascorbate as a binder, sucrose as an emulsifier, and olive oil to make the films hydrophobic were used. The results of the quality control tests showed that the addition of peppermint essential oil and olive oil significantly improved the quality of the base films. So that 27% of humidity, 31% of swelling, 30% of solubility, and 39% of water vapor permeability were reduced in the case of the modified films. The results of the stress-strain diagrams showed that by adding calcium ascorbate to the composition of the films, the average tensile strength increased by 3.8 times and the elongation at break point increased by 2.3 times. According to the electrochemical measurements, the films containing peppermint essential oil had antioxidant properties and the stability and efficiency of the essential oil inside the film was high.

**Keywords:** Edible film, Electrochemical measurement, Antioxidant, Mint.



## Green synthesis of silver nanoparticles mediated using *Mentha spicata* leaf extract and electrospun silver/polyamide 6 nanofibers preparation for removal of copper ions from aqueous medium and isotherm and kinetics adsorption study

S. Mahdavi Ghajari<sup>1</sup>, M.R. Allah Gholi Ghasri<sup>2,\*</sup>, S. Sedaghat<sup>3</sup>, F. Adhami<sup>4</sup>,  
S. Habibi<sup>5</sup>

1. Ph.D Student of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Professor of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Professor of Department of Chemistry, College of Science, Shahr-e-Qods Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Associate Professor of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
5. Associate Professor of Textile Engineering, Department of Textile Engineering, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this study, the efficient and fast adsorption of copper ions on silver/polyamide 6 (Ag/PA 6) nanofibers from an aqueous solution were investigated. Green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) was obtained from the leaf extract of the *Mentha spicata* and silver/polyamide 6 nanofibers were prepared using the synthesized nanoparticles. The characterization of synthesized AgNPs was investigated by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD). Also, morphology of polyamide 6 and silver/polyamide 6 nanofibers was studied with a scanning electron microscope. To optimize the experimental factors, one factor at a time (OFAT) method was used. The maximum removal percentage was obtained at pH equal to 5, contact time of 75 min, the adsorbent dosage of 2 g, and initial concentration of 20 mg/l. The isotherm models study showed that the Langmuir isotherm with the coefficient of determination ( $R^2$ ) equal to 0.9976 was the best fitting model to describe the adsorption process. The maximum adsorption capacity ( $q_{max}$ ) was obtained at 71.42 mg/g. In addition, the pseudo-second-order kinetic model showed a better fit for the removal of copper ions ( $R^2 = 0.9994$ ). The results showed that Ag/PA 6 can be used as a simple, efficient and environmentally friendly adsorbent to remove pollutants such as heavy metals from aqueous environments.

**Keywords:** Silver nanoparticles, *Mentha spicata*, Polyamide 6, Copper ion, Adsorption.

\* Corresponding author Email:  
ghasri\_mr@iausr.ac.ir

## Synthesis and characterization of copper oxide/graphene oxide nanocomposite functionalized with nanoplatinum for efficient adsorption of cefixime antibiotic from aqueous solutions

P. Arabkhani<sup>1</sup>, A. Asfaram<sup>2,\*</sup>

1. M.Sc. of Chemistry, Medicinal Plants Research Center, Yasuj University of Medical Sciences, Yasuj, Iran.
2. Assistant Prof. of Medicinal Plants Research Center, Yasuj University of Medical Sciences, Yasuj, Iran.

**Abstract:** Cefixime is one of the most widely used antibiotics in the world that its presence in the environment, even at low concentrations, causes serious health problems. The current study was conducted with the aim of evaluating the efficiency of copper oxide/graphene oxide nanocomposite functionalized with platinum nanoparticles as efficient nanoadsorbent in removing cefixime antibiotic from aqueous solutions. For this purpose, the effect of the main operating variables on the efficiency of the adsorbent in antibiotic removal was studied and optimized with the surface response method. Also, the adsorption behavior was investigated by isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. The results showed that under optimal conditions, the experimental removal efficiency of cefixime was  $99.38 \pm 1.25\%$  and the Langmuir maximum adsorption capacity was calculated to be  $213.41 \text{ mg g}^{-1}$ . Also, thermodynamic studies indicated that the adsorption process was spontaneous in nature, endothermic, and reversible. The obtained results showed the potential ability of the presented nanocomposite in removing cefixime from polluted water.

**Keywords:** Antibiotic, Method optimization, Water treatment, Adsorption, Nanocomposite.

\* Corresponding author Email:  
arash.asfaram@yums.ac.ir

## Stereoselective and triphenylphosphine-catalyzed synthesis of 2,2'-azanediyldifumarate and 2-benzoylfumarate: Preparation of the Tekfidra drug derivatives

S. J. Hosseini\*, S. Ali-Asgari

Assistant Prof. of Department of Chemistry, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran.

**Abstract:** The reaction between triphenylphosphine, dialkyl acetylenedicarboxylate and ammonium acetate in acetonitrile under mild conditions leads to the production of 2,2'-azanediyldifumarates with a good yield. Also the reaction between triphenylphosphine, dimethyl acetylenedicarboxylate and benzaldehydes in dichloromethane under mild condition and room temperature leads to the production of 2-benzoylfumarate derivatives with a suitable yield. In both reactions, triphenylphosphine, as a catalyst, produces a 1,3-dipolar intermediate by nucleophilic attack on acetylenic carbon, and it is removed as a leaving group in the final stage of the reaction. Both reactions are stereoselective, and only one isomer was isolated among the possible stereoisomers. Synthesized compounds are important as derivatives of the Tekfidra drug (dimethyl fumarate) which is used in the treatment of MS disease. The structures of the products were determined by <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR, IR, elemental analysis and single crystal X-ray diffraction data.

**Keywords:** Triphenylphosphine, Dimethyl acetylenedicarboxylate, 2,2'-azanediyldifumarates, 2-benzoylfumarates

## Magnesium ferrite/reduced graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic application in pollutant degradation and fuel production

M. Ghanimati<sup>1,\*</sup>, M. Lashgari<sup>2,\*</sup>, V. Binas<sup>3</sup>

1. Postdoctoral researcher of Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran.
2. Associate Prof. of Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran.
3. Associate researcher of Institute of Electronic Structure and Laser (IESL), FORTH, Vasilika Vouton, GR-70013, Heraklion, Greece.

**Abstract:** Preparation of effective nanocomposite materials using Earth-abundant elements and eco-friendly chemicals for application in photocatalytic degradation of hazardous materials and production of fuel is a sustainable strategy for pollutant removal and supplying hydrogen, the green/carbon-free fuel in modern world. In this article, the nanostructured magnesium ferrite ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) semiconductor was synthesized and employed for the production of hydrogen gas through the light-induced splitting of alkaline solution saturated with  $\text{H}_2\text{S}$  and photocatalytic degradation of methyl orange as a refractory azo dye. Investigations revealed that the synthesized photocatalyst has the ability to destroy pollutant and produce hydrogen. To improve the photocatalyst activity, graphene oxide (GO) precursor was prepared through the modified Hummers method and utilized directly in the hydrothermal synthesis of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  nanocomposite. The evidence showed that the presence of rGO (reduced graphene oxide) and the formation of nanocomposite can significantly increase the decolorization ability and hydrogen release in terms of enlarging the photocatalyst surface area, slowing down the electron-hole recombination, and enhancing photon absorption. The degradation efficiency was 84% (measured after one hour operation of the photoreactor) and the rate of hydrogen release was 5567  $\mu\text{mol/h}$  (per gram of photocatalyst), indicated the good performance of the nanocomposite photocatalyst in pollutant removal and fuel production.

**Keywords:** Hydrogen sulfide, Photocatalytic pollutants degradation, Hydrogen production, Semiconducting nanocomposite, Magnesium ferrite, Reduced graphene oxide, Methyl orange dye removal.

## Editorial Board

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

## Advisory Board

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

**Application of nanohydrogels in improving the performance of wound dressings and drug delivery** 111

M.H. Karami, M. Abdouss, M.R. Kalaei, O. Moradi

**Biodiesel production from castor oil in the presence of lipase/calcium alginate biocatalyst: Optimizing and evaluation of temperature, catalyst amount, and methanol to oil ratio effects** 112

A. Davoodimehr, A. Shakeri, M. Barati

**Comparative study on the effect of natural rubber protein content obtained by Kjeldahl method and FTIR spectroscopy on the tensile properties of the natural rubber based compound** 113

M. Sadeghi, M. Malekzadeh, S. Taghvaei-Ganjali, F. Motiee

**Performance Investigation of MoO<sub>3</sub>/Clin and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Clin nanocomposites in adsorption/catalytic oxidation process of thiophen** 114

M. Khatamian, Z. Chenari, A. Yavari, B. Divband, Z. Karimi, S. Mohammadzadeh, B. Mardangahi, S. Fazli-Shokouhi

**Preparation and investigation of antioxidant behavior of edible films based on carboxymethyl cellulose containing mint essential oil and olive oil** 115

S. Pourbeyram, M. Koshesh

**Green synthesis of silver nanoparticles mediated using Mentha spicata leaf extract and electrospun silver/polyamide 6 nanofibers preparation for removal of copper ions from aqueous medium and isotherm and kinetics adsorption study** 116

S. Mahdavi Ghajari, M.R. Allah Gholi Ghasri, S. Sedaghat, F. Adhami, S. Habibi

**Synthesis and characterization of copper oxide/graphene oxide nanocomposite functionalized with nanoplatinum for efficient adsorption of cefixime antibiotic from aqueous solutions** 117

P. Arabkhani, A. Asfaram

**Stereoselective and triphenylphosphine-catalyzed synthesis of 2,2'-azanediyldifumarate and 2-benzoylfumarate: Preparation of the Tekfidra drug derivatives** 118

S.J. Hosseini, S. Ali-Asgari

**Magnesium ferrite/reduced graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic application in pollutant degradation and fuel production** 119

M. Ghanimati, M. Lashgari, V. Binas



# JARC

## Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 17, No. 2, Summer 2023

**Copyright and Publisher:**  
*Islamic Azad University, North Tehran Branch*

---

### Scientific Rank Certificate

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

---

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

### *Editors:*

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

### *Head of Secretariat:*

*M. Alem (Ph. D)*

### *Designer:*

**M. Saki Entezami**

### **Address:**

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

**Tel-Fax: 021-77009848**

**Email: [jacr@iaiu-tnb.ac.ir](mailto:jacr@iaiu-tnb.ac.ir)**

**[www.jacr.ir](http://www.jacr.ir)**





- **Application of nanohydrogels in improving the performance of wound dressings and drug delivery** 111  
M.H. Karami, M. Abdouss, M.R. Kalaei, O. Moradi
- **Biodiesel production from castor oil in the presence of lipase/calcium alginate biocatalyst: Optimizing and evaluation of temperature, catalyst amount, and methanol to oil ratio effects** 112  
A. Davoodimehr, A. Shakeri, M. Barati
- **Comparative study on the effect of natural rubber protein content obtained by Kjeldahl method and FTIR spectroscopy on the tensile properties of the natural rubber based compound** 113  
M. Sadeghi, M. Malekzadeh, S. Taghvai-Ganjali, F. Motiee
- **Performance Investigation of MoO<sub>3</sub>/Clin and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/Clin nanocomposites in adsorption/catalytic oxidation process of thiophen** 114  
M. Khatamian, Z. Chenari, A. Yavari, B. Divband, Z. Karimi, S. Mohammadzadeh, B. Mardangahi, S. Fazli-Shokouhi
- **Preparation and investigation of antioxidant behavior of edible films based on carboxymethyl cellulose containing mint essential oil and olive oil** 115  
S. Pourbeyram, M. Koshesh
- **Green synthesis of silver nanoparticles mediated using Mentha spicata leaf extract and electrospun silver/polyamide 6 nanofibers preparation for removal of copper ions from aqueous medium and isotherm and kinetics adsorption study** 116  
S. Mahdavi Ghajari, M.R. Allah Gholi Ghasri, S. Sedaghat, F. Adhami, S. Habibi
- **Synthesis and characterization of copper oxide/graphene oxide nanocomposite functionalized with nanoplatinum for efficient adsorption of cefixime antibiotic from aqueous solutions** 117  
P. Arabkhani, A. Asfaram
- **Stereoselective and triphenylphosphine-catalyzed synthesis of 2,2'-azanediyldifumarate and 2-benzoylfumarate: Preparation of the Tekfidra drug derivatives** 118  
S.J. Hosseini, S. Ali-Asgari
- **Magnesium ferrite/reduced graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic application in pollutant degradation and fuel production** 119  
M. Ghanimati, M. Lashgari, V. Binas