

# JARC

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی  
(علمی - پژوهشی)

سال چهاردهم، شماره ۴، زمستان ۹۹

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

---

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

---

## (اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

دکتر حمیدرضا آقابزرگ	استاد شیمی معدنی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر سعید تقوایی	استاد شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر محمدرضا جعفری نصر	استاد مهندسی شیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی
دکتر مرتضی خسروی	استاد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر رضا زادمرد	دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر محمدرضا 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 آزاده ابراهیمیان	دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده فنی فومن، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران
دکتر عبدالرضا ابری	دانشیار شیمی آلی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان
دکتر سیدحمید احمدی	دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر غلامرضا اسلامپور	استاد شیمی فیزیک، دانشگاه خوارزمی
دکتر اکبر ایرانودخت	استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر یونس ایپکچی	استاد شیمی آلی، دانشگاه گیسن آلمان
دکتر هادی پرستار شهری	دانشیار شیمی، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر سجاد پیرسا	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه ارومیه
دکتر فرهاد رحمانی چپانه	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان
دکتر مرتضی رضاپور	استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر محمدرضا سازگار	استادیار شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
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 فتح الله صالحی راد	استادیار شیمی فیزیک، 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 بابک عاقل	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه
دکتر علی عباسیان	استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات
دکتر محمدسعید عیابی	استاد شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر هومن فتوره چی	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران
دکتر نرگس فلاح	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر
دکتر میرحمیدرضا قریشی	استاد مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
دکتر کریم کاکایی	استاد الکتروشیمی، دانشگاه مراغه
دکتر محمد کرابی	دانشیار مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
دکتر محمدرضا گنجعلی	استاد شیمی تجزیه، دانشگاه تهران
دکتر عبدالرضا مقدسی	دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه اراک
دکتر ابوالقاسم مقیمی	استاد شیمی آلی، دانشگاه امام حسین (ع)
دکتر مرسده ملک زاده	استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر مریم میرزا آقاییان	دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر مجتبی هادی بیدخویدی	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه قم
دکتر هنگامه هنرکار	استادیار شیمی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

- مروری بر غشاهای نانوصافش بستر مختلط بر پایه پلی سولفون و پلی اترسولفون/نانوذرات کربنی ..... ۱  
نادر غلامی و حسین مهدوی
- پیش بینی عملکرد غشای فراصافش بر پایه گرانروی محلول بسیاری ..... ۲۵  
مونا دهقانکار، تورج محمدی، مریم توکل مقدم و فاطمه رکابدار
- حذف یون کادمیم از روی اکسید مورد استفاده در صنایع لاستیک با مشتق کالیکس[۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل ..... ۳۵  
اشکان باقری چناری، منوچهر مامقانی، ماندانا صابرتهرانی و محمد نیک پسند
- بسته بندی فعال و هوشمند مواد غذایی با به کارگیری عامل های پادباکتریایی و شناساگر با خاستگاه طبیعی ..... ۴۴  
سمیه محمودی اسکندرآبادی، مهدی محمودیان و کاوه رحمانی فرح
- تهیه و شناسایی نانوذرات نقره عامل دار شده با ۴-بنزن سولفونامید تیوفنل و بررسی پیوند آن با دی اکسی ریبونوکلوئیک اسید (DNA) و سرم آلبومین انسانی (HSA) و سرم آلبومین گاوی (BSA) به روش های متفاوت طیف نورسنجی ..... ۵۲  
فرشته امیری، مرضیه صادقی و طاهره شگری
- گوگردزدایی زیستی دی بنزوتیوفن به عنوان الگوی ترکیب گوگردی نفت کوره با باکتری تثبیت شده بر پلی اتیلن ..... ۷۵  
بابک قربانی برناجی، سرور صادقی و فرهاد سلیمی
- سنتز و بررسی ویژگی های تریبولوژیکی مایعات یونی به عنوان بسته افزودنی بدون خاکستر در روغن های هیدرولیک ..... ۸۷  
شهریار کشاورزی، محمد رضا نعیمی جمال و محمد قربان دکامین
- بررسی سینتیک واکنش تخریب استانیلید از پساب صنایع دارویی با فرایند ازون زنی ..... ۹۶  
عارف شگری و میثم عبدالکریمی

تهیه مشتقات فنیل کاربامات با آمینواسیدها و بررسی اثر آنها بر ریخت سلول‌های فنوکروماسیتوما (PC12) .. ۱۰۸  
مهشید نیکپورنزهتی، غلامحسین ریاضی، صفیه‌سادات گلستانه‌فر، فاطمه‌سادات حسینی‌رستمی، حمید محمدحسینی و ثمانه گلستانی

تهیه نانوجندسازه مغناطیسی قلع اکسید - مگمایت پوشش‌دهی شده با بسیار حساس به pH کیتوسان و بررسی  
شرایط بارگذاری و رهایش داروی کوئرستین ..... ۱۲۴  
مازیار عاشوری‌تلوکی، محسن قربانی و سهراب کاظمی

به‌کارگیری ماکروسیکل کالیکس [۴]آرن به‌عنوان عامل افزایش‌دهنده استحکام خام در آمیزه‌های لاستیکی ..... ۱۳۵  
فرشته مطبعی، سعید تقوایی گنجعلی و هنریک مارقاریان پکاچکی

بررسی سنتتیک و مطالعه طول عمر مواد ۵-برومو-۲-((۱-هیدروکسی‌بوتان-۲-ایل) ایمینو) متیل) فنل و ۲-((۲-  
((۲-هیدروکسی‌بنزیدین) آمینو) اتیل) آمینو) فنل به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی با روش‌های الکتروشیمیایی نوین  
تبدیل فوریه سریع ..... ۱۴۵  
محسن مرکزی، جواد شعبانی شابه و بهنام راسخ

## مروری بر غشاهای نانوصافش بستر مختلط برپایه پلی سولفون و پلی اترسولفون / نانوذرات کربنی

نادر غلامی<sup>۱</sup> و حسین مهدوی<sup>۲\*</sup>

۱. دکترای شیمی در دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲. استاد دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

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

**چکیده:** باوجود آنکه فناوری غشایی نسبت به روش‌های متداول جداسازی، دارای مزایایی مانند توانایی حذف بالا، انعطاف‌پذیری عملیات، اثربخشی بهتر در جداسازی است، ولی گرفتگی محدودیت اصلی در به‌کارگیری بیشتر فناوری غشایی است که دلیل اصلی آن آب‌گریزی ذاتی مواد سازنده غشا است. برای غلبه بر این اشکال از غشاهای نانوجندسازه استفاده می‌شود. در بین فرایندهای غشایی، نانوصافش (NF) کاربردهایی در تصفیه انواع آب‌های زیرزمینی و سطحی، تصفیه پساب و پیش عملیات نمک‌زدایی دارد. از آنجا که فرایند NF در فشار پایین‌تری انجام می‌شود، از دید مصرف انرژی فرایندی بسیار با صرفه‌تر است. در این مقاله مروری، اصلاح غشاهای پلی‌سولفون/پلی‌اترسولفون در رابطه با عملکرد ضدگرفتگی و سازوکار کاهش گرفتگی برپایه روش‌های متفاوت اصلاح غشا بررسی شده است. این بررسی نشان می‌دهد که آب‌دوستی در سطح غشا پلی‌سولفون/پلی‌اترسولفون بهبود می‌یابد. همچنین، مطالعه‌ای جامع در باره ساخت غشاهای نانوجندسازه‌ای به‌دست آمده از به‌کارگیری نانوذرات در غشا بسپاری بستر مختلط، ویژگی و کاربرد آن‌ها با پرکننده‌های آلی (مانند گرافن و نانولوله کربنی) انجام شده است. روش‌های شناسایی به‌کارگرفته‌شده برای غشاهای اصلاح شده نیز موردبررسی قرارگرفته است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوصافش، گرفتگی، آب‌دوستی، آب‌گریزی، پلی‌اترسولفون، پلی‌سولفون، غشا بستر مختلط

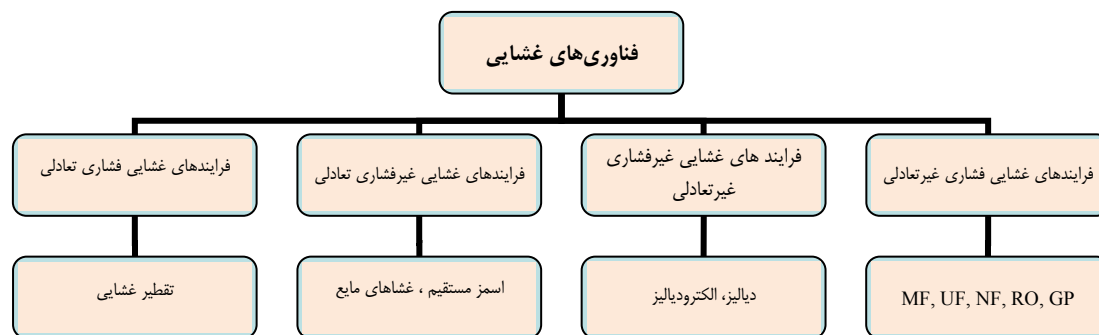
### مقدمه

[۱]. به‌منظور تحقق این امر باید از فرایندهای جداسازی مدرن و مقرون به‌صرفه در صنایع شیمیایی، دارویی، غذایی، بیوفناوری و زیست محیطی، برای تهیه آب آشامیدنی از آب دریا، تصفیه پساب‌های صنعتی، جداسازی مواد اضافی از آن و بازیافت اجزاء با ارزش، استفاده شود. خوشبختانه، تاکنون

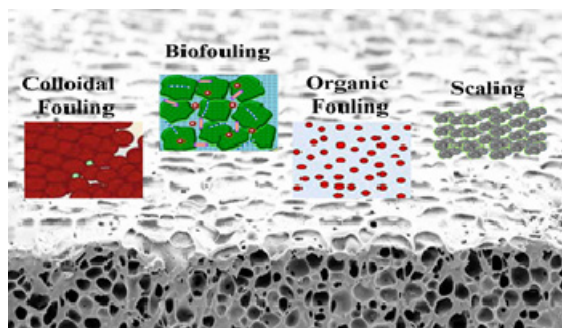
بارزترین چالش امروز بشر به‌دست آوردن آب آشامیدنی تمیز از آب شور دریا به‌عنوان فراوان‌ترین منبع آب جهان، تصفیه و بازیافت پساب و حذف ترکیبات خطرناک تولیدی به‌وسیله صنایع متفاوت مانند نساجی، چرم، رنگ و ... است

تغییر فاز، سازگاری با محیط زیست (دوست‌دار محیط زیست)، دسترسی آسان نسبت به روش‌های متداول جداسازی است [۳]. در اصلی‌ترین فرایندهای غشایی از نیروی فشار به‌عنوان نیروی جلوبرنده استفاده می‌شود که شامل میکروصافش، فراصافش (UF) Ultrafiltration) نانوصافش (Nanofiltration (NF))، اسمز معکوس (Reverse Osmosis (RO)) و سایر فرایندها مانند جداسازی گاز و پیش‌تبخیری (Pre-evaporation (PV)) است [۴]. ثابت شده است که فرایندهای جداسازی غشایی، یک روش مؤثر در از بین بردن طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آب است [۵]. در شکل ۱ طرح‌واره‌ای از فرایندهای غشایی متفاوت نشان داده شده است.

روش‌های متفاوت تصفیه آب توسعه داده شده و آب آشامیدنی سالم تأمین می‌شود. این روش‌ها شامل: انعقاد/لخته‌شدن (Flocculation)، ته‌نشینی (Sedimentation)، صافش (Filtration)، و انواع روش‌های غشایی است [۲]. لازم به‌ذکر است که هیچ یک از این روش‌ها به‌تنهایی به‌کارگرفته نشده و به‌طور معمول با توجه به منبع و کیفیت آب مورد تصفیه، ترکیبی از آن‌ها استفاده می‌شود. به‌هر حال، فناوری غشا در بسیاری از بخش‌های صنایع غذایی، پزشکی، دارویی، فرایندهای تصفیه پساب و مواد شیمیایی نسبت به سایر روش‌های جداسازی و تصفیه اهمیت زیادی پیدا کرده است. دلیل این موضوع مزایای بیشتر این فناوری مانند توانایی حذف بالا، انعطاف‌پذیری عملیات، اثربخشی در جداسازی، سادگی شرایط عملیاتی، مصرف کم انرژی، عدم



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از فرایندهای غشا

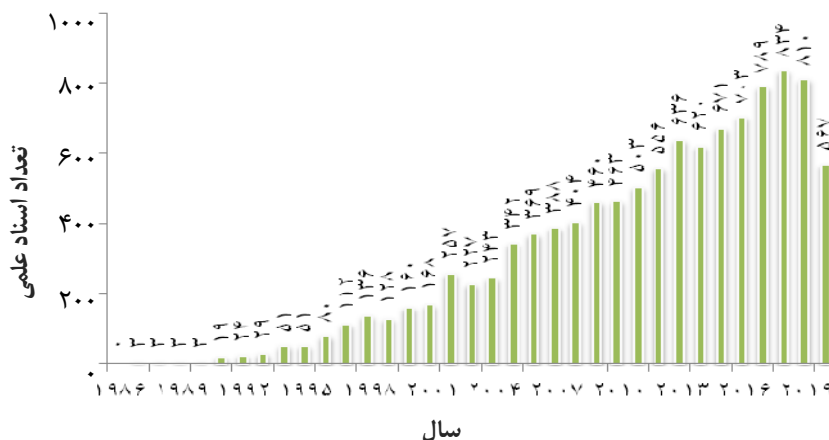


شکل ۲ تصویر کلی انواع گرفتگی و رسوب بر غشا

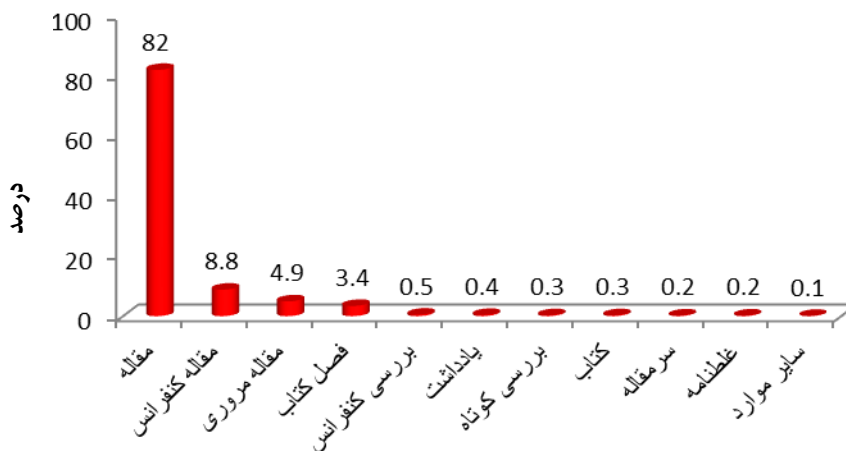
به موازات قابلیت فرایندهای جداسازی غشایی در افزایش کیفیت آب به‌دست‌آمده از پساب، چالش بروز پدیده گرفتگی و هزینه‌های مرتبط بر آن به‌ویژه در رابطه با فرایندهای فراصافش، نانو صافش و اسمز معکوس بسیار جدی [۶] بوده و در واقع نقطه ضعف اصلی به‌کارگیری فناوری غشایی، کاهش شار در حین صافش به‌دلیل همین پدیده گرفتگی است. تصویر کلی انواع متفاوت گرفتگی و رسوب بر غشاها در شکل ۲ مشاهده می‌شود.

عملیاتی است [۸]. از فرایند NF در موارد بسیاری به‌ویژه در تصفیه آب و پساب، داروسازی، زیست‌فناوری و مهندسی مواد غذایی استفاده می‌شود. برپایه پایگاه اطلاعاتی Scopus (نمودار شکل ۳)، از سال ۱۹۸۶ تا سال ۲۰۲۰ حدود ۱۰۸۱۳ سند علمی مانند کتاب، مقاله، پتنت و ... منتشر شده که، به تفکیک در نمودار شکل ۴ آمده است.

در بین فرایندهای غشایی، نانوصافش از اواخر دهه ۱۹۸۰ وارد عرصه شده و جنبه‌های متفاوتی از آن در مقاله‌های بررسی شده است [۷]. غشاهای نانوصافش از نظر ویژگی‌های عملکردی مابین غشاهای اسمز معکوس و فراصافش قرار گرفته است. از مهم‌ترین مزایای فرایند نانوصافش، نیاز به فشارهای کم، شار زیاد، پس‌زنی بالایی نمک‌های چندظرفیتی، هزینه‌های کم سرمایه‌گذاری و



شکل ۳ نمودار تعداد اسناد منتشر شده در زمینه فرایند نانوفیلتراسیون از سال ۱۹۸۶ تا ۲۰۱۹



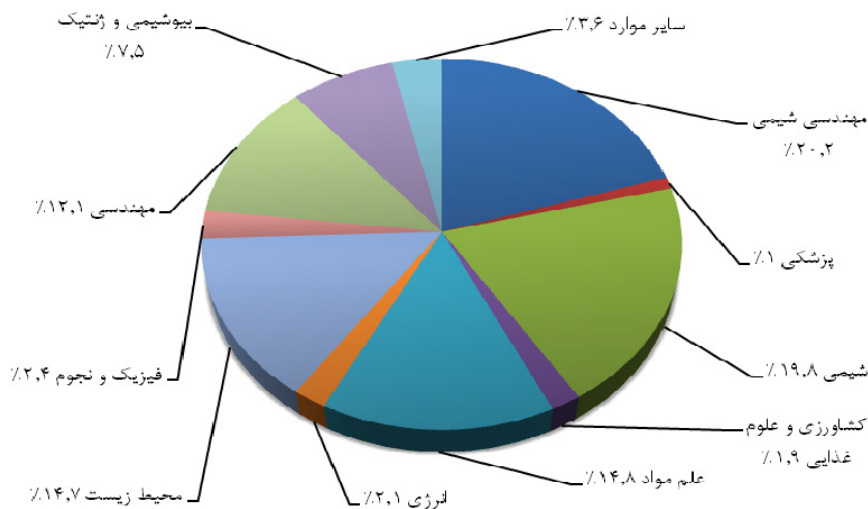
شکل ۴ نمودار درصد نوع اسناد منتشرشده در زمینه فرایند نانوفیلتراسیون از سال ۱۹۸۶ تا ۲۰۱۹

فرایند NF از سال ۱۹۸۶ تا سال ۲۰۲۰ مشاهده می‌شود. تمرکز اصلی در این مقاله‌های بر غشاهای NF در کاربردهای

برپایه اطلاعات به دست آمده از پایگاه اطلاعاتی یاد شده، در شکل ۵ گروه‌بندی مقاله‌های چاپ‌شده در زمینه

(۲۱٪)، فیزیک و نجوم (۲/۴٪)، مهندسی (۱۲/۱٪) و سایر موارد (۳/۶٪) است.

محیط زیست (۱۴/۷٪)، مهندسی شیمی (۲۰/۲٪)، بیوشیمی و ژنتیک (۷/۵٪)، پزشکی (۱٪)، شیمی (۱۹/۸٪)، کشاورزی و علوم غذایی (۱/۹٪)، علم مواد (۱۴/۸٪)، انرژی



شکل ۵ نمودار گروه‌بندی مقاله‌های چاپ شده در زمینه فرایند نانوصافش از سال ۱۹۸۶ تا سال ۲۰۲۰

مقاومت شیمیایی، ویژگی گرمایی و مکانیکی بسیار مناسب به‌طور گسترده در ساخت غشا استفاده شده است [۱۱]. از طرف دیگر پلی‌سولفون به‌دلیل کم هزینه‌تر و در دسترس بودن [۱۲] و پایداری شیمیایی و گرمایی بسیار مناسب، گسترده‌ترین ماده غشایی مورد استفاده است [۱۳]. پلی-سولفون به‌طور گسترده در زمینه‌های متفاوتی مانند میکروصافش [۱۴] فراصافش [۱۵]، و همچنین غشاهای نانوصافش [۱۶] در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی [۱۷] مورد استفاده قرار گرفته است. معایب پلی‌سولفون و پلی‌اتر سولفون ویژگی به نسبت آب‌گریزی آن است که منجر به گرفتگی در غشاها و ناشی از جذب محلول‌های خوراک بر سطح غشا و حفره‌ها شده و منجر به کاهش شدید در شار نفوذی در طول زمان عملیات می‌شود [۱۱].

#### ساختار و ویژگی مواد بسیاری سازنده غشاها

به‌طور کلی مواد بسیاری سازنده غشاها ساختار و ویژگی متنوعی دارند. در این میان بسپارهای متفاوتی مانند سلولز نیترات، پلی‌سولفون (Polysulfone (PSF))، پلی‌اتر سولفون (Polyethersulfone (PES))، پلی‌اکریلونیتریل (Polyacrylonitrile (PAN))، پلی‌وینیلیدن فلوراید (Polyvinylidene fluoride (PVDF))، پلی‌پروپیلن (Polypropylene (PP))، پلی‌وینیل‌الکل (Polyvinyl alcohol (PVA))، پلی‌تترافلورواتیلن (Polytetrafluoroethylene (PTFE)) و پلی‌ایمید (Polyimide (PI))، سلولز استات (Celuloseacetate (CA))، پلی‌آمید (Polyamide (PA))، پلی‌اتریمید (Polyetherimide (PEI)) و پلی (فنیلن‌اتر سولفون) (Polyetherimide (PEI))، پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن و ... به‌طور گسترده به‌عنوان مانند پایه در ساخت غشا مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۹ و ۱۰]. پلی‌اتر سولفون به‌دلیل



متفاوتی مانند  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{Ag}$ ،  $\text{CNT}$ ،  $\text{GO}$  و غیره در تهیه غشاهای نانوجندساز در کاربردهای جداسازی استفاده شده است [۲۵]. از میان روش‌های اصلاحی مربوط به توده بسیار، سولفون‌شدن و کربوکسیله‌شدن بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند، هرچندکه بیشتر از سولفون‌شدن استفاده می‌شود. به‌منظور افزایش آب‌دوستی، بهبود ویژگی ضدگرفتگی و عامل‌دارکردن سطح غشاها و اصلاح سطح آن‌ها از روش‌های پیش‌جذبی [۲۰]، آمایش با پلاسما [۲۶]، بسیارش پیوندی روی سطح غشا، القا بسیارش پیوندی با تابش UV یا پیوندزدن با UV القایی [۲۷]، بسیارش پیوندی القاشده با تابش‌های یونی یا پیوندزدن از راه تابش پرتو یون [۲۸]، بسیارش پیوندی القاشده با آغازگرهای اکسایش-کاهش یا پیوندزدن پس از آغاز اکسایش-کاهش [۲۹]، شبکه‌ای‌شدن القاشده گرمایی [۳۰]، اصلاح به‌کمک نانوذرات، اصلاح سطح با مواد افزودنی، اصلاح سطح باروش‌های پوشش‌دهی، اکسایش شیمیایی، واکنش‌های آلی کلاسیک استفاده می‌شود. آلیاژکردن و مخلوط‌سازی پلی‌سولفون و پلی‌اترسولفون به‌طور معمول به افزایش آب‌دوستی کمک می‌کند. با بررسی پژوهش‌های متمرکز بر اصلاح غشاهای تهیه‌شده برپایه خانواده پلی‌سولفون، به‌صورت خلاصه مهم‌ترین کارهای انجام شده در این زمینه در جدول ۱ آورده شده است. همچنین، در جدول ۲، روش‌های متفاوت دیگر اصلاح غشاها نشان داده شده است.

روش‌های اصلاح غشاهای پلی‌سولفون و پلی‌اترسولفون یکی از مهم‌ترین رویکردهای اصلاح غشاهای پلی‌سولفونی آب‌دوست‌کردن سطح غشا است. با انجام اصلاح، غشا تمایل بیشتری برای تماس با آب پیدا کرده و در نتیجه مواد آلاینده نمی‌توانند به‌راحتی بر روی سطح غشا بچسبند و غشا خیلی دیرتر دچار پدیده گرفتگی<sup>۱</sup> می‌شود و کاربرد غشا در فرایند بهبود می‌یابد [۱۸]. گرفتگی غشاها به‌دلیل وجود مواد پروتئینی و آلی آب‌گریز طبیعی و پذیرفته شده است. از این‌رو، افزایش آب‌دوستی غشا می‌تواند موجب کاهش گرفتگی شود. محدودیت اصلی پلی‌سولفون و پلی‌اترسولفون ویژگی به‌نسبت زیاد آب‌گریزی آن‌هاست که به‌دلیل جذب املاح غیرقطبی و ذرات آب‌گریز یا باکتری‌ها روی سطح آن‌ها می‌تواند به گرفتگی شدید غشا منجر شود [۱۹]. این روند منجر به کاهش تدریجی شار، نیاز به تمیزسازی مداوم غشا، کاهش عمر مفید غشا و کاربردهای آن می‌شود [۲۰]. بنابراین، دستیابی به ویژگی مطلوب سطح با اصلاح در ویژگی غشا پلی‌سولفون و پلی‌اترسولفون، هدفی سودمند و مهم برای پژوهشگران و صنایع غشایی است. ساخت غشاهای بسیاری آب‌دوست با روش‌های متفاوتی انجام می‌شود. برای مثال، پولورونیک F127 یک هم‌بسیار دوگانه‌دوست بوده که به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده سطح و حفره‌ساز برای ساخت غشاهای فراصافش پلی‌اترسولفون (PES) استفاده شده است [۲۱]. به‌طور کلی اصلاح و بهبود ویژگی غشاهای بسیاری به سه روش اصلاح توده<sup>۲</sup> بسیار، اصلاح سطح و آلیاژکردن<sup>۳</sup> بسیارها انجام می‌گیرد [۲۲]. مهم‌ترین روش‌های اصلاح توده؛ افزودن نانوذرات متفاوت [۲۳]، سولفون‌شدن [۲۲]، کربوکسیله‌شدن [۲۲]، نیترودارشدن PES [۲۴] و نیز پیوندزدن بسیارهای عاملی متفاوت بر پیکره PES است [۲۲]. تاکنون از نانوذرات

جدول ۱ مهم‌ترین پژوهش‌های انجام شده در زمینه اصلاح غشاهای پلی‌سولفونی

ماده غشایی	اصلاح
PES	تهیه CNT پوشش شده با Ni-Pd-Sn به‌عنوان کاتالیست در بستر غشا مختلط پلی‌اترسولفون اصلاح‌شده با بسپار پرشاخه [۳۱]
PES	نوع جدیدی از چارچوب آلی فلزی <sup>۱</sup> بر پایه Zn برای تهیه غشاهای بستر مختلط* PES برای افزایش نفوذپذیری CO <sub>2</sub> و CH <sub>4</sub> و کاهش انتخاب‌پذیری [۳۲]
PES	اصلاح کارآمد و تهیه غشا مختلط PES/SMA با استفاده از هم‌بسپار آب‌دوست انیدرید استایرن-مالئیک (SMA) از طریق واکنش باز شدن حلقه گروه‌های انیدریدی آن با دی‌اتانول آمین (DEA) [۳۳]
PES	تهیه غشا نانوصافش چندسازه‌ای لایه نازک** کارآمد پلی‌اورتان بر روی پشتیبان PES از طریق بسپارش بین‌سطحی متیلن‌دی‌فنیل‌دی‌ایزوسیانات (MDI) و تولید پلی‌استرهای پرشاخه ۲ و ۲-بیس (هیدروکسی متیل) پروپیونیک اسید (بیس-MPA) (HBPE) یا Boltron® [۳۴]
PES	آمایش با پلاسما سطح غشا PES با واکنش بین ۳-آمینو پروپیل‌تری‌اتوکسیلان (APTES) و ۲-پیریدین کربآلدهید بر سطح PES تحت آمایش با پلاسما و تولید غشا ۲-پیریدین کربآلدئید-پلی‌اترسولفون (PY-PES) [۳۵]
PSf	بررسی اثر هم‌بسپارهای پیوندی پلی‌سولفون به‌عنوان عوامل اصلاح‌شده در غشاهای ترکیبی و تهیه غشا ترکیب پلی‌سولفون با (پلی‌سولفون-گرافت‌شده-پلی (n-بوتیل آکریلات) و پلی‌سولفون-گرافت‌شده-پلی (tert-بوتیل آکریلات) با روش ترکیب کردن*** [۳۶]
PES	ساخت غشاهای نانوجندسازه‌ای PES/GO و PES/sulfonated GO [۲۵]
PES	تهیه دو بسپار ترکیبی پلی‌اترسولفون/پلی‌استر پرشاخه و پلی‌آمین استر پرشاخه و استفاده از پلی‌استر و پلی (آمین استر) پرشاخه، به‌عنوان مواد افزودنی در تهیه آن‌ها [۳۷]
PSf	تهیه غشا ترکیبی هم‌بسپار پلی‌سولفون-پیوندزدن-پلی (tert-بوتیل‌آکریلات) و پلی‌سولفون با کمک روش پیوندزدن ATRP، tert-butylacrylate از پلی‌سولفون کلرومتیله‌شده برای تهیه هم‌بسپار پیوندشده [۳۸]
PSf	پلی‌سولفون پیوندی اصلاح‌شده با پیوند ATRP، پیوندزدن ATRP، tert-butylacrylate از پلی‌سولفون کلرومتیله‌شده [۳۹]

\* Mixed Matrix Membrane      \*\* Thin-film composite (TFC)      \*\*\* Blending

جدول ۲ روش‌های متفاوت دیگر اصلاح غشاهای پلی‌سولفونی

ماده غشایی	الف-اصلاح سطح غشا
PES	جذب سطحی PVA و شبکه‌ای شدن با محلول بوراکس [۴۰]
PSf	بسپارش پیوند القایی UV با نمک (۳-متاکریلویلامینو) پروپیل-دی‌متیل (۳ سولفو پروپیل) آمونیم هیدروکسید (MPDSAH) با استفاده از بنزوفنون به‌عنوان آغازگر نوری [۴۱]
PES	پوشش PVA و غوطه‌وری در حمام شبکه‌ای‌کننده ۵٪ وزنی گلو تار آلدئید و ۵٪ / ۰ / ۵ وزنی H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [۴۲]
PES	پوشش O-،N-کربوکسی متیل کیتوسان (NOCC) بر روی غشا PES و سپس شبکه‌ای کردن با استفاده از گلو تار آلدئید [۴۳]
PES	ریختن مخلوط بسپار آکریلونیتریل بوتادین استایرن/ کیتوسان بر روی بستر PES [۴۴]
ماده غشایی	ب-اصلاح واکنشی
PES	تترائیل تیتانات (TET) با مقدار مناسب HCl و آب یون زدوده (DI) به DMAC برای تهیه محلول TET اضافه و سپس افزودن به محلول PES-DMAC [۴۵]

1. Metal organic framework

آمده است. بالتا و همکارانش [۵۳] از ZnO به منظور جایگزینی برای  $TiO_2$  در قالب مواد با هزینه پایین استفاده کردند. آن‌ها تهیه و بررسی عملکرد غشاهای چندسازه PES/ZnO با مقادیر متفاوت نانوذرات ZnO را گزارش کردند. نتایج بهبود تراوایی، پس‌زنی رنگ، و مقاومت در برابر گرفتگی با افزودن نانوذرات ZnO را نشان داد. در پژوهشی دیگر، هس و همکارانش [۵۴] از مشارکت نانوذرات ZnO با قطر حفرات (کمتر از ۲۰ تا بیش از ۱۰۰nm) همراه با گلیسرول برای بستر PES استفاده کردند. افزودن نانوذرات ZnO بهبود تراوایی، پس‌زنی رنگ، و مقاومت در برابر گرفتگی را نشان داد. در پژوهشی دیگر، افزودن تیتانیوم دی‌اکسید به پلی‌اتر سولفون موجب کاهش اندازه حفرات و نفوذپذیری شد [۵۵]. سوتو و همکارانش [۵۶] به منظور اصلاح ویژگی غشاهای PES از نانوذرات  $TiO_2$  به همراه حلال دی‌متیل‌فرمامید (DMF) و اتانول استفاده کردند. نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد اندازه و نوع حفرات، ساختار بخش پشتیبان و زیرلایه و نفوذپذیری بستگی محسوسی به غلظت  $TiO_2$  و اتانول داشت و موجب بهبود ویژگی ضد گرفتگی شد، ولی در بازداری تغییر چشم‌گیری دیده نشد. در پژوهشی دیگر، پراشاتا [۵۷] از  $TiO_2$  به منظور تقویت بستر PES سولفون استفاده و نتایج کاهش نفوذپذیری نسبت به متانول و کاهش هدایت پروتون در غشاهای پیل سوختی<sup>۲</sup> را نشان داد. باعه و گروه پژوهشی وی [۵۸] نیز غشا چندسازه‌ای را از غوطه‌وری PES در محلول حاوی  $TiO_2$  تهیه و بهبود ویژگی ضد گرفتگی را مشاهده کردند.

در پژوهشی دیگر، لای و همکارانش [۵۹] غشاهای چندسازه‌ای PES- $TiO_2$  را به روش وارونگی فاز<sup>۳</sup> با پراکنده‌سازی نانوذرات  $TiO_2$  در محلول ریخته‌گری PES تهیه کردند. نتایج نشان داد که با افزودن نانوذرات  $TiO_2$

#### اصلاح غشاهای پلی‌سولفونی با نانوذرات

غشاهای نانوجندسازه‌ای از اختلاط نانوذرات (NPs) معدنی، آلی با بستر غشا بسپاری ساخته می‌شوند. نانوذرات مورد نظر در توسعه غشاهای نانوجندسازه‌ای به طور معمول عبارت‌اند از: تیتانیوم دی‌اکسید ( $TiO_2$ )، آلومینیم اکسید ( $Al_2O_3$ )، روی‌اکسید (ZnO)، سیلیکا ( $SiO_2$ )، زیرکونیا ( $ZrO_2$ )، منگنز دی‌اکسید آبدار (HMO)، منیزیم هیدروکسید  $Mg(OH)_2$ ، کلسیم کربنات ( $CaCO_3$ )، اکسید مضاعف سیلیکون تیتانیوم ( $TiSiO_4$ )، نانوذرات آلی مانند نانولوله‌های کربن (CNT) و گرافن-اکسید (GO)، نانوذرات چندسازه‌ای  $TiO_2-ZrO_2$ ،  $SiO_2-TiO_2$ ،  $GO-SiO_2$ ،  $Ag-TiO_2$ ،  $Ag-SiO_2$ ،  $Al_2O_3-SiC$  و  $Zn-CeO_2$  نانوذراتی مانند Ag، Si و زئولیت‌ها [۴۶ تا ۴۸]. تا به امروز، به منظور بهبود آب‌دوستی سطح غشا PES نانوذرات متفاوتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به طور معمول استفاده از نانومواد در ساختار غشا، منجر به ایجاد ساختار متخلخل‌تری در غشا می‌شود که ممکن است نسبت به پلی‌سولفون تنها، شار آب بالاتری داشته باشند [۲۳].

#### اصلاح غشاهای چندسازه به کمک نانوذرات معدنی (فلزی و اکسید فلزی)

استفاده از نانوذرات فلزی به واسطه روش‌های به نسبت آسان و مقرون به صرفه آن‌ها و همچنین مقدار بالای تأثیر آن‌ها در کارایی غشاهای تهیه شده، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در دو دهه گذشته، مقاله‌های زیادی در ارتباط با کاربرد نانوذرات  $TiO_2$  به دلیل اثر فوتوکاتالیستی عالی آن‌ها در تجزیه مواد آلی ایجادکننده گرفتگی و میکروب‌ها، عملکرد چندمنظوره و کاربردهای گسترده آن در تصفیه آب و پساب در غشاهای بسپاری منتشر شده که این اثر به خوبی در کارهای پژوهشی میائوچی و همکارانش [۴۹] و مدائنی و قائمی [۵۰] و چندین پژوهش دیگر [۵۱ و ۵۲]

1. Dimethyl formamide (DMF)

2. Fuel Cell

3. Phase inversion method

جدول ۳ اصلاح غشاهای پلی سولفونی با نانوذرات فلز/فلز اکسید

ماده غشایی	الف- روش اصلاح به کمک نانوذرات $TiO_2$
PES	ترکیب کردن و خودتجمعی [۶۴]
PSf, PVDF, PAN	ترکیب کردن و ترسیب فشاری [۶۵]
Sulfonated PES (s-PES)	خودتجمعی [۵۸]
PES	خودتجمعی [۶۶]
PES	سل- ژل [۶۷]
PSf	ترکیب کردن [۶۸]
PSf	سل- ژل [۶۹]
PES	ترکیب کردن [۷۰]
PSf/Chitosan (CS)	ترکیب کردن نانولوله‌های $TiO_2$ [۷۱]
PES	ترکیب کردن نانولوله‌های $TiO_2$ [۷۲]
PES	ترکیب کردن [۷۳]
PSf	ترکیب کردن [۷۴]
PES	ترکیب کردن [۵۳]
ماده غشایی	ب- روش اصلاح به کمک نانوذرات $SiO_2$
PSf	ترکیب کردن [۷۵]
PES	سل- ژل [۷۶]
PES	ترکیب کردن محلول $ZrO_2$ تهیه شده از زیرکونیل کلرید [۷۷]
PSf	ترکیب کردن نانوذرات $Fe_3O_4$ جذب سطحی به کمک آکرلیک اسید مانند سپارش بین سطحی با پلی آمید و نانوذرات آهن اکسید [۷۸]
PES	ترکیب کردن نانوذرات $SiO_2$ , $Fe_3O_4$ پوشش شده با نانوذرات $Fe_3O_4$ اصلاح آمینه آن و ... درون محلول ریخته‌گری [۷۹]

#### اصلاح غشاها بر پایه نانوفناوری کربن

از دهه‌های گذشته، فناوری نانوکربن به دلیل ویژگی متفاوت حیرت‌انگیز در مقایسه با پیش ماده‌های ماکرو یا میکرو آن‌ها، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است [۸۰]. مواد نانوساختار پایه کربنی مانند گرافن اکسید به دلیل زیادبودن نسبت مساحت به سطح، انعطاف‌پذیری ساختار، تحرک عالی در حمل بار، رسانایی الکتریکی و گرمایی خوبی

به PES، پایداری گرمایی بهبود، استحکام مکانیکی ارتقا و آبدوستی غشاهای چندسازه‌ای افزایش یافت.

مینگل‌یانگ و همکارانش [۶۰] برای تهیه غشا فراسافش PES سولفون به دلیل پایداری، در دسترس بودن و آبدوستی از  $TiO_2$  استفاده کردند. نتایج بهبودی قابل توجهی را در آبدوستی سطح غشا نشان داد. لیو و همکارانش [۶۱] در پژوهش‌های خود تهیه غشاهای فراسافش چندسازه‌ای آلی-معدنی PES- $SiO_2$  به روش وارونگی فاز رسوبدهی-غوطه‌وری را بررسی تا از نتایج آن در پیل سوختی  $H_2/Cl_2$  و جایگزینی غشاهای تبادل یونی استفاده کنند. غشا چندسازه‌ای به دست آمده آبدوستی و تخلخل<sup>۱</sup> بالا داشت.

جمشیدی‌گوهری و همکارانش [۶۲] یک غشا بستر مختلط فراسافش منگنز دی‌اکسید آبدار (HMO) در PES را برای حذف Pb(II) تهیه کردند. به دلیل افزایش تخلخل، آبدوستی بیشتر و زبری سطح غشا، شار آب خالص افزایش یافت. نتایج مطالعات جذب نشان داد که PES/HMO قادر به حذف Pb(II) است. جمشیدی‌گوهری و همکارانش [۶۳] در پژوهشی دیگر، به منظور توسعه ویژگی ضد گرفتگی غشا PES، غشاهای بستر مختلط را با وارد کردن نانومواد منگنز دی‌اکسید آبدار در PES به روش رسوبدهی-غوطه‌وری ساختند. نتایج این بررسی نشان داد که HMO آبدوست، موجب ارتقا آبدوستی غشا مختلط PES/HMO، افزایش شار آب نسبت به غشا PES و افزایش مقدار پس‌زنی فاضلاب تهیه شده حاوی ۱۰۰۰ ppm نفت، شده است. در جدول ۳ به صورت خلاصه برخی دیگر از پژوهش‌های انجام شده در این زمینه آورده شده است.

1 Porosity

از نانوجندسازهای بسیاری مشتقات گرافنی در تهیه غشاهای متفاوت برای کاربردهای تبادل سل سوختی [۹۲]، اولترافاش [۹۳]، نانوصافش [۹۴]، پیش‌تبخیری [۹۵] و جداسازی گاز [۹۶] استفاده شده است. در طی چند سال گذشته، پژوهشگران متعددی مشارکت GO را در بسترهای غشایی بسیاری متداول مانند پلی‌سولفون (PSf)، پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌وینیلیدن‌دی‌فلوراید (PVDF)، پلی‌آکریلونیتریل (PAN) و هم‌بسپارهای آن‌ها با هدف توسعه غشاهای نانوجندسازهای ضد گرفتگی بررسی کرده‌اند [۹۷ تا ۹۹].

GO به صورت‌های متفاوت مانند غشاهای اصلاح‌شده سطح به کمک GO و غشاهای تهیه شده با اختلاط GO به منظور بهبود ویژگی غشایی برای کاربرد نمک‌زدایی استفاده شده است. بررسی‌ها نشان داده است که ویژگی متفاوت غشایی مانند مقاومت مکانیکی، ویژگی ضد میکروبی و ضد گرفتگی، انتخاب‌پذیری، شار آب و ویژگی گرمایی و فتوکاتالیستی پس از اختلاط GO به طور قابل توجهی در TFC<sup>۳</sup>، RO، NF، UF، MF، زیست‌واکنشگاه‌های غشایی و پیش‌تبخیری نسبت به غشاهای خالص و تنها، بهبود می‌یابد. گزارش عملکرد غشاهای حاوی GO در حذف رنگ‌ها، جداسازی یون‌های یک و دو ظرفیتی، و آب‌گیری از مخلوط‌های حلال و آب مثبت بوده است [۲۵].

رحیمی و همکارانش [۸۶] غشا نانوصافش نوین بستر مختلط پلی‌اتر سولفون حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید (GO) را ساختند. نتایج نشان داد که پس از افزایش گرافن اکسید به محلول ریخته‌گری شار آب به دلیل آب‌دوستی غشاهای تهیه‌شده، به طور قابل توجهی بهبود و غشاهای بستر مختلط تهیه‌شده ساختار انگشت مانند داشتند. غشاهای حاوی GO ظرفیت لازم برای حذف رنگ قرمز مستقیم ۱۶<sup>۴</sup> را

[۸۱] که دارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. بسپارها، روش‌های اصلاح غشا با نانوذرات پایه کربنی، مقدار املاح و مواد پس‌زده شده، روش‌های تهیه و روش‌های شناسایی در جدول ۴ آمده است.

مزیت استفاده از GO (با فرم مسطحی که دارد) نسبت به CNTs (همتای لوله‌ای GO) آن است که GO در دو طرف برای عامل‌دار کردن مکان‌های بیشتری دارد [۸۸]. همچنین، در روش‌های تهیه GO، فراورده آب‌دوست از صفحه‌های گرافیت به دست می‌آید، در حالی که CNTs، به طور ذاتی آب‌گریز و بی‌اثرند و از این رو، به اسیدکاری نیاز دارند.

#### اصلاح غشاها به کمک نانوذرات گرافن اکسید

مواد پایه گرافنی یکی از جدیدترین تحولات مواد در زمینه نانومواد است [۸۹]. گرافن و گرافن اکسید گروهی از نانومواد کربنی با ویژگی چشم‌گیر مانند نسبت بزرگ سطح به وزن، انعطاف‌پذیری، انتقال الکترونی برجسته، ویژگی مکانیکی و گرمایی بسیار مناسب هستند [۲]. صفحه‌های دو بعدی GO پایداری مکانیکی، ویژگی پایداری فیزیکی-شیمیایی قابل قبول و حفرات نانومتری داشته و از این رو، به خوبی کاربردهای آن‌ها را در تصفیه آب توجیه و آن را به یک افزودنی جذاب در تهیه غشاهای چندسازهای تبدیل می‌کند (به‌ویژه برای نانوصافش NF و نمک‌زدایی<sup>۱</sup>) [۹۰]. نانوصفحه‌های گرافن اکسید<sup>۲</sup> (GO) دارای اکسیژن فراوان با گروه‌های عاملی (مانند گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و اپوکسی) هستند و در نتیجه آب‌دوستی بالا و واکنش‌پذیری برای آن‌ها ایجاد می‌شود [۹۱].

1. Desalination

2 Graphene oxide nanosheets

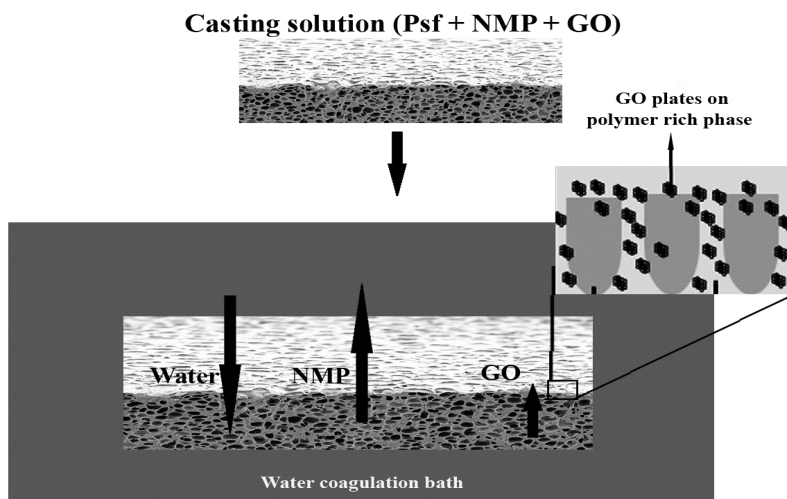
3. Thin-film composite

4. Direct red 16 dye

گانش و همکاریانش [۹۴] تهیه غشاهای بستر مختلط GO/PSf را با پراکنده کردن GO در حلال N-متیل پیرولیدون (NMP) و (N-Methyl pyrrolidone (NMP)) و سپس اختلاط آن‌ها در محلول PSf-NMP تهیه کردند. نتایج بررسی نشان داد که عملکرد غشاهای اصلاح شده در پس زنی نمک، شار آب خالص و ویژگی آب دوستی بهبود یافته است. غشا به دست آمده ویژگی مکانیکی مناسب و بازداری نمک در حدود ۷۲٪ در مقابل سدیم سولفات و افزایش شار و آب دوستی داشت. شکل ۶ تصویر کلی تهیه غشا پلی سولفون حاوی گرافن اکسید را نشان می‌دهد.

نسبت به غشاهای PES فاقد GO داشتند. مقاومت غشاها در برابر گرفتگی به کمک صافش محلول پودر شیر نشان داد که از میان غشاهای حاوی GO، غشا حاوی ۰/۵ درصد وزنی GO بهترین ویژگی ضد گرفتگی زیستی، بالاترین میانگین شعاع حفره، تخلخل و شار آب را دارد و نانوصفحه‌های GO، از جمله مواد ضد گرفتگی عالی بوده و کاربردهای جدید این نوع غشا یک امیدواری به حساب می‌آید.

نعمت‌اله‌زاده و همکاریانش [۱۰۰] غشاهای نانوجندسازهای پلی سولفون/گرافن اکسید (PSf/GO) را به روش وارونگی فاز تهیه کردند. از غشاهای تهیه شده (PSf و PSf/GO) برای جداسازی متیلن بلو (Methylene blue (MB)) از محلول آبی استفاده شد. غشا چندسازه PSf/GO در مقایسه با غشا PSf، جذب رنگ متیلن بلو بیشتری را نشان داد. با افزایش نسبت GO در غشا PSf به بیش از ۰/۷۵ درصدوزنی، جذب رنگ متیلن بلو تغییر قابل توجهی نکرد. بازده دفع با غشا 1.25% PSf/GO از سایر غشاها بالاتر بود.



شکل ۶ سازوکار NIPS در تهیه غشا پلی سولفون حاوی نانوصفحه‌های گرافن اکسید بر سطح غشا و سطح حفره

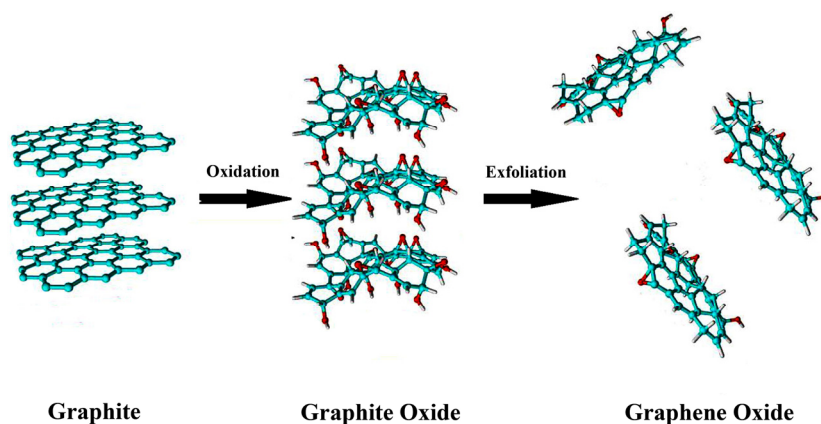
در ساختار غشایی منجر به تشکیل خوشه‌های تجمع یافته می‌شود. این موضوع به دلیل پراکندگی غیرهمسان GO در غلظت‌های بالا بر عملکرد غشاها تأثیر منفی می‌گذارد.

ژانگ و همکاریانش [۱۰۱] غشاهای با چارچوب نانومتری گرافن اکسید را برای حذف فلزات سنگین در نانوصافش بررسی کردند. برپایه متون علمی، مقادیر بیش از حد نانومواد

ضدگرفتگی را نشان داد. در پژوهش دیگر، ناصری و همکارانش [۱۰۵] غشا PES فوق‌العاده نازک با پوشش GO را به‌منظور حذف آرسنیک تهیه کردند. نتایج بررسی عملکرد غشا، حاکی از افزایش مقدار حذف آرسنیک بود. هوم و همکارانش [۱۰۶] اصلاح غشاهای میکروصافش PES را با GO به‌منظور حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول آبی بررسی کردند. غشا اصلاح‌شده مقدار پس‌زنی بسیار بالاتری را نسبت به غشا اصلاح‌نشده نشان داد و مشخص شد که به‌کارگیری نانوصفحه‌های GO در اصلاح سطح غشا موجب بهبود کارایی آن‌ها شده است. در یک پژوهش، با شبکه‌ای شدن نانوصفحه‌های GO بر روی پشتیبان PES اصلاح‌شده با پلی‌دوپامین مقدار شار ۴ تا ۱۰ بار بیشتر از اغلب غشاهای نانوصافش تجاری شد [۱۰۷].

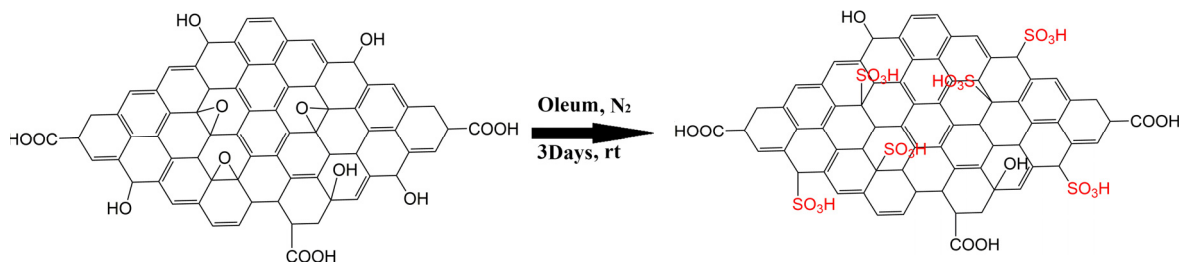
غلامی [۲۵] نانوذرات گرافن‌اکسید و گرافن‌اکسیدسولفونه (Sulfonated graphene oxide) را سنتز و از آن‌ها برای ساخت غشاهای نانوپندسازه PES به روش وارونگی فاز استفاده کرد. گرافن‌اکسید و گرافن‌اکسیدسولفونه به‌ترتیب برپایه شکل‌های ۷ و ۸ تهیه شدند.

زین‌الدینی و همکارانش [۸۶] غشا بستر مختلط نانوصافش PES حاوی نانوصفحه‌های GO با غلظت‌های متفاوت را تولید و با توجه به نتایج بررسی، غشا ۰/۵ درصدوزنی GO بالاترین میانگین شعاع حفره، تخلخل، آب‌دوستی، شار آب خالص و عملکرد ضدگرفتگی را داشت. به‌دلیل تجمع و کاهش مساحت سطح مؤثر نانوصفحه‌های GO در غلظت‌های بالاتر از این مقدار، کاهش این ویژگی‌ها که ناشی از کاهش تعداد گروه‌های عاملی در سطح غشا است، مشاهده می‌شود. در پژوهشی دیگر، مه‌لینگام و همکارانش [۱۰۲] غشاهای اولتراصافش PES جدید را با مقادیر متفاوت نانوذرات GO به‌عنوان پرکننده تهیه و شار بالاتر و ویژگی بازدارندگی خوبی را برای غشاهای اصلاح‌شده مشاهده کردند. گورگوو و همکارانش [۱۰۳] غشاهای اولتراصافش بستر مختلط PES را با نانوذرات GO ساختند. غشاها دارای شار بالاتر، پس‌زنی بیشتر و مقاومت در برابر گرفتگی بهتری نسبت به PES داشتند. در یک کار پژوهشی، جونز و همکارانش [۱۰۴] سطح غشا PES را با روش تابش UV آمینه کردند و سپس سطح غشا را با نانوصفحه‌های GO به‌منظور بهبود ویژگی ضدگرفتگی، پوشش دادند. نتایج به‌دست آمده افزایش ویژگی



شکل ۷ تهیه گرافن اکسید از گرافیت به روش بهبود یافته هامر

درصدوزنی این نانوذرات، کمترین مقادیر کاهش نسبت شار را نشان داد. این نتیجه نشان‌دهنده توانایی ضدگرفتگی بالاتر آن‌هاست. افزون‌براین، پس‌زنی بالای فلزات سنگین (Cr, Cd, Cu و Ni) برای نمونه حاوی ۱ درصدوزنی s-GO، به‌دست آمد. نتایج به‌دست آمده از این بررسی نشان داد که نانوذرات GO و به‌ویژه s-GO یک ماده افزودنی عالی به‌عنوان ماده ضدگرفتگی است که برای کاربردهای جدید نویدبخش است.



شکل ۸ تهیه گرافن اکسید سولفونه از گرافن اکسید

میکرومتخلخل)، آب‌دوستی سطح، زبری و بار است. در مقایسه با غشا TFC، غشاهای TFN حاوی GO شار آب خالص بالاتر، نفوذپذیری محلول نمک و پس‌زنی نمک نشان دادند. از همه مهم‌تر، غشا TFN ساخته‌شده از بستر نانوپندسازه‌ای نشان داد که به‌دلیل ویژگی‌های بهبود یافته بستر ناشی از مشارکت نانوصفحه‌های بسیار آب‌دوست و حامل بار منفی GO، آن‌ها به‌عنوان راه حلی امیدوارکننده برای غلبه بر اثر بین شار آب و پس‌زنی نمک غشا TFC مطرح هستند. ایزلور و همکارانش [۹۴] گرافن‌اکسید غشا بستر مختلط پلی‌سولفون را با روش وارونگی فاز تهیه کردند. واردکردن GO به بستر بسیار منجر به افزایش آب‌دوستی، شار آب و ویژگی پس‌زنی نمک  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  شد. همچنین، مشاهده شد که pH محلول خوراک بر عملکرد پس‌زنی

نتایج FTIR نشان داد که با مهاجرت نانوذرات GO و s-GO به بالای سطح، گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیلیک اسید و حلقه‌های اپوکسی به‌مقدار زیادی در دسترس هستند. عملکرد نانوصافش غشاهای تهیه‌شده به‌کمک بازداری رنگ بررسی شد. به‌روشنی مشاهده شد که پس‌زنی رنگ در مورد غشاهای حاوی ۰/۵ درصدوزنی s-GO نسبت به بالاتر است. همچنین نتایج نشان داد که شار آب خالص غشاهای تهیه‌شده از غشا PES به‌دلیل آب‌دوستی غشا بالاتر است. بستر مختلط PES/s-GO حاوی ۰/۵

لائو و گو [۱۰۸] غشاهای نانوپندسازه لایه نازک (TFN<sup>۱</sup>) را با مقادیر متفاوت گرافن اکسید در بستر میکرومتخلخل پلی‌سولفون ساختند و لایه پلی‌آمیدی به‌ترتیب را بر PSf و PSf-GO به‌منظور تولید TFC و غشا TFN با روش بسپارش بین‌سطحی مونومرهای پی‌پرازین و تری‌مزویل کلرید، تشکیل دادند. نتایج نشان داد که افزایش بارگذاری GO در بسترهای PSf می‌تواند علاوه بر تشکیل میکروحفرات بزرگتر، آب‌دوستی بستر را افزایش و منجر به پس‌زنی بیشتر نمک‌های دو ظرفیتی یا چندظرفیتی و نمک‌های تک‌ظرفیتی مانند NaCl نیز بشود. همچنین، نتایج نشان داد که وجود مقدار کمی از GO (۰/۳ درصدوزنی) در بستر PSf قادر به بهبود ویژگی‌های فیزیکو-شیمیایی بستر PSf و لایه انتخابی PA با توجه به ساختار (بستر



نتایج نشان داد که پس‌زنی آرسنیک در غشاهای PSf/GO در مقایسه با غشا PSf خالص به مقدار قابل توجهی به دلیل پدیده دافعه دونان ناشی از بارهای منفی GO سطح غشا افزایش یافت.

ژانگ و همکارانش [۱۱۱] نانوصفحه‌های هیبریدی<sup>۲</sup> (EHT/GO) را از راه رسوبدهی لخته تهیه کردند تا بتواند آن را به‌طور یکنواخت در محلول پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) پراکنده و از آن به‌عنوان فاز آبی در بسپارش بین‌سطحی استفاده کنند. غشاهای هیبریدی پس از مشارکت EHT/GO در غشا PA در مقایسه با غشا NF خالص و غشا NF حاوی GO، ویژگی بار مثبت داشتند. به دلیل اینکه EHT/GO می‌تواند کانال انتقال مطلوب‌تری را برای مولکول‌های آب فراهم کند، شار آب به‌طور چشمگیری بهبود یافت. افزون‌براین، پس‌زنی غشا برای محلول‌های خوراک  $MgCl_2$  و  $Na_2SO_4$  یک کاربرد نهانی در نرم‌سازی آب سخت را نشان داد.

#### اصلاح غشاها به‌کمک نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی نخستین بار در سال ۱۹۹۱ گزارش و به‌عنوان عضوی از خانواده مواد کربنی و در کنار عضو صفر بعدی فولرن‌های کروی با شبکه شش ضلعی کربن یافت شد [۱۱۲]. نانولوله‌های کربنی ویژگی عالی شیمیایی، مکانیکی، گرمایی و جذب سطحی دارند [۱۱۳]. نانولوله‌های کربنی می‌توانند تک‌دیواره ( $SWCNT^3$ ) یا چنددیواره ( $MWCNT^4$ ) باشند. از مزایای نانولوله‌های کربنی (CNTs)، به‌ویژه نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT)، می‌توان به افزایش مقیاس آسان، خلوص بالاتر و هزینه تولید کمتر اشاره کرد [۱۱۴].

در یک کار پژوهشی، سلیک و همکارانش [۱۱۵] غشا چندسازه‌ای PES را به‌روش وارونگی فاز از نانولوله‌های

نمک غشا تأثیر گذاشت و غشا در pH بالاتر، افزایش پس‌زنی نمک را نشان داد. GO نقش عمده‌ای در اصلاح ریخت غشا ایفا کرد. بدان معنا که سطح غشا بار منفی داشت که این بار منفی با گروه‌های عاملی موجود در سطح GO، منتقل می‌شد.

دنگ و همکارانش [۱۰۹] غشا مختلط نوین ضدگرفتگی پلی‌اتر سولفون را به‌روش وارونگی فاز با میدان الکتریکی جریان مستقیم ( $DC^1$ ) با افزودن غلظت بسیار کم گرافن اکسید تهیه کردند. به‌کمک میدان الکتریکی در غشا مختلط و در مقایسه با غشا PES، نه تنها شار آب خالص بالاتر رفت، بلکه افزایش پس‌زنی متیل‌رد نیز اتفاق افتاد. در غشاهای PES/GO تهیه شده با میدان الکتریکی، نسبت بازیافت شار به‌طور قابل توجهی افزایش و مقدار نسبت گرفتگی برگشت‌ناپذیر به‌حالت فاقد میدان الکتریکی کاهش یافت که نشان‌دهنده توانایی ضدگرفتگی بهبودیافته از میدان الکتریکی در غشاهای مختلط است. نتایج نشان داد که استفاده از میدان الکتریکی روشی مؤثر در دستیابی به عملکرد جداسازی بالای غشاها و توانایی ضدگرفتگی با افزایش بسیار کم غلظت GO است.

ناصری و همکارانش [۱۱۰] غشا نانوجندسازه‌ای پلی‌سولفون/گرافن اکسید را تهیه و مقدار پس‌زنی آرسنات از آب را بررسی کردند. آزمایش‌های نفوذ و زاویه تماس نشان داد که با افزایش GO، آب‌دوستی غشا و شار آب خالص افزایش یافت. وجود گروه‌های عاملی آب‌دوست فراوان بر GO، موجب افزایش قدرت آب‌دوستی و نفوذپذیری غشا شد. با افزایش مقدار GO در محلول ریخته‌گری، ساختار زیر لایه، شکل غشا بهبود، زاویه تماس غشا کاهش، مقدار تخلخل و شار آب خالص افزایش یافت و حفره‌های قطره‌ای شکل در غشا PSf خالص به موازات افزایش تخلخل در غشا PSf/GO به ماکروحفره‌ها تغییر یافت. افزون بر آن،

1. Direct current

2. Exfoliated Hydrocalcite

3. Single-walled carbon nanotube

4. Multi-walled carbon nanotube

(PAA) پیوندزده بر سطح MWCNTs را اصلاح کردند. افزودن مقادیر متفاوت PAA-g-MWCNT (برای مقایسه با MWCNTs و غشا PES) در انتخاب مقدار ۰/۸ درصدوزنی از MWCNTs اصلاح شده به عنوان مقدار بهینه برای بهبود شار آب و پس زنی نمک غشا نتیجه داد و گروه‌های عاملی PAA در PAA-g-MWCNTs علت اصلی پس زنی بیشتر غشا نانوچندسازه بود.

وطن پور و همکارانش [۱۱۸] غشاهای نانوفیلتراسیون نانوچندسازه PES با نانولوله‌های کربنی چنددیواره آمین دار با آمین نامتقارن ورق تخت PES/NH<sub>2</sub>-MWCNTs را به روش وارونگی فاز با مقادیر متفاوت نانوپرکننده تهیه کردند. نتایج نشان داد که قراردادن NH<sub>2</sub>-MWCNTs به بستر PES موجب افزایش آبدوستی و شار آب غشاهای و افزایش pH محلول نمک، موجب بار منفی بیشتر سطح و بازداري بیشتر آن شد.

وانگ و همکارانش [۱۱۹] غشاهای نانوصافش بستر مختلط، PES/CNTs را با روش وارونگی فاز تهیه کردند. CNTs کربوکسیله با اندازه و غلظت متفاوت برای بهبود عملکرد غشاهای NF در بستر بسیار وارد شد و با ورود CNTs، غشاهای شار و پس زنی نمک بیشتری را نسبت به غشا PES نشان دادند. غشا PES/CNTs با CNT نازک تر نسبت به غشا با CNT ضخیم تر عملکرد صافش بهتری داشت.

داراموولا و همکارانش [۱۲۰] غشاهای چندسازه‌های بسیاری را از نانولوله‌های کربنی، پلی سولفون و پلی وینیل الکل تهیه کردند. نتایج نشان داد که غشا PSf با پوشش CNTs بیشترین نفوذپذیری و PSf خالص، کمترین مقدار نفوذپذیری را داشت. غشا تقویت شده fCNTs و پوشش PVA بالاترین پس زنی فنل از پساب را داشت. همچنین، با کاهش فشار و افزایش غلظت CNTs در غشا بسیاری، کاهش پس زنی مشاهده شد. شایان ذکر است که غشا PSf بارگذاری شده با

کربنی چنددیواره برای تصفیه آب و بررسی رفتار گرفتگی با پروتئین BSA ساختند. نتایج نشان داد که جذب غشاهای چندسازه‌ای در مقایسه با غشا PES کمتر بود و غشاهای چندسازه‌ای پتانسیل محدودکننده ضدگرفتگی پروتئین داشتند.

در پژوهشی دیگر، ژانگ و همکارانش [۱۱۶] نانولوله‌های هالوسیت ترکیب شده با نانوذرات نقره را برای اصلاح غشاهای PES به کار بردند. مطالعات بررسی عملکرد غشا نشان داد که شار آب خالص غشا اصلاح شده نسبت به غشا PES بیشتر است.

مدائتی و همکارانش [۸۳] غشا بستر پلی اترسولفون را که بر آن نانولوله‌های کربنی اکسید شده اسیدی چنددیواره (MWCNTs) تعبیه شده بود را تهیه کردند. به دلیل مهاجرت این نانوذرات عامل دار در طی فرایند وارونگی فاز به سطح غشا، آبدوستی غشا مختلط افزایش یافت. نتایج به دست آمده از بررسی عملکرد ضدگرفتگی غشا بستر مختلط PES/MWCNTs، افزایش آبدوستی و شار آب نسبت به غشا PES را نشان داد. زبری سطح غشاهای نقش مهمی در مقاومت ضدگرفتگی زیستی غشاهای MWCNT داشت و غشا با زبری کمتر ویژگی ضدگرفتگی بیشتری را نشان داد. رفتار غشاهای مخلوط شده با MWCNT در آزمایش‌های بازداري نمک نشان داد که سازوکار پس زنی نمک سازوکار حذف دونان ناشی از بار منفی سطح غشاهاست. توالی بازداري نمک برای PES/MWCNT پس از ۶۰ دقیقه صافش به صورت: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (75%) > MgSO<sub>4</sub> (42%) > NaCl (17%) بود.

در یک پژوهش مهدوی و همکارانش [۱۱۷] نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) به کمک بسپارش درجا محلول آبی اکریلیک اسید (AA) در حضور پتاسیم پرسولفات (KPS) به عنوان آغازگر و اتیلن گلیکول (EG) در نقش عامل شبکه‌ای کردن برای دستیابی به پلی اکریلیک اسید

[۱۲۲]. جهانشاهی و همکارانش [۴۲] غشاهای جدید نانوصافش چندسازه پلی‌اتر سولفون/پلی‌وینیل الکل/TiO<sub>2</sub> را با پوشش‌دهی از راه غوطه‌وری غشا PES در محلول آبی PVA و نانوذرات TiO<sub>2</sub> تهیه کردند. از گلو تار آلدئید (GA) به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌شدن برای غشا بسپاری چندسازه‌ای به‌منظور تقویت مقاومت شیمیایی، گرمایی و مکانیکی استفاده شد. عملکرد غشاها، از نظر شار نفوذی، پس‌زنی یون بررسی و مشخص شد که افزایش غلظت محلول TiO<sub>2</sub> می‌تواند بر ریخت سطح و عملکرد صافش غشاهای پوشش داده شده بسیار تأثیر بگذارد. ویژگی آب‌دوستی غشا چندسازه‌ای PVA/PES با پوشش نانوذرات TiO<sub>2</sub> به‌طور قابل‌توجهی بهبود یافت. به‌عنوان نتیجه نهایی، پس‌زنی NaCl به‌طور قابل‌توجهی برای غشا اصلاح‌شده نسبت به غشا اصلاح‌نشده با TiO<sub>2</sub> بهبود یافت.

تانگ و وو [۱۱۲] غشا هیبریدی بر پایه پلی‌سولفون را با تزریق نانوهیبرید SiO<sub>2</sub>-GO توسعه دادند. غشاهای ترکیبی با پس‌زنی آلبومین تخم مرغ به‌مقدار بالا، نفوذپذیری آب را بهبود داد. در مقایسه با غشاهای هیبریدی SiO<sub>2</sub>/PSf و GO/PSf، غشا هیبریدی SiO<sub>2</sub>-GO/PSf بهترین ویژگی از جمله مقدار شار آب، پس‌زنی پروتئین و توانایی ضدگرفتگی را به‌عنوان نتیجه ویژگی بی‌همتای SiO<sub>2</sub>-GO نانوهیبرید ارائه داد که در مورد نانوهیبرید SiO<sub>2</sub>-GO می‌توان گفت سیلیکا به‌طور متراکم و یکنواخت در سطح GO پراکنده و موجب آب‌دوستی زیاد SiO<sub>2</sub>-GO می‌شود. محمد و همکارانش [۱۲۳] غشاهای هیبریدی بر پایه PSf را به‌کمک GO آغشته به نقره ساختند. آب‌دوستی، شار آب خالص، و پس‌زنی برای همه غشاهای نانوهیبریدی (غشا بستر مختلط) افزایش یافت. نتایج به‌دست آمده از این بررسی نشان داد که با زاویه تماس کمتر، شار و تخلخل بالاتر شد. همچنین، غشاهای نانوهیبریدی ویژگی ضدباکتریایی<sup>۲</sup> بسیار

fCNTs و پوشش PVA پس‌زنی (۹۹/۸٪) را برای نفت سفید و بنزین و پس‌زنی به مقدار ۶۵٪ را برای فنل نشان داد.

مامبا و همکارانش [۱۲۱] سه نوع نانولوله کربنی نیتروژن‌دار fN-CNTs، CNTs (fCNTs) و (CNT) فسفردار fP-CNTs به‌عنوان افزودنی‌های عامل‌دار را برای اصلاح غشا PSf به کار بردند و بهبود عملکرد آن‌ها در عامل‌هایی مانند شار و پس‌زنی املاح ناشی از ایجاد ساختارهای انگشتی و افزایش تخلخل غشا و اندازه حفره‌ها را مشاهده کردند. شار آب و پس‌زنی نمک به‌دلیل افزایش اندازه حفره و ماکرو حفره‌ها به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت.

اصلاح غشاها به‌کمک نانوذرات تلفیقی/ترکیبی آلی- معدنی

در حالی که پژوهش و توسعه بر نانوذرات پایه کربنی عامل‌دار شده ادامه دارد، پژوهش بر نانومواد نوین از ترکیب مواد (چندسازه‌ها) مانند TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>، Ag-SiO<sub>2</sub> و GO-TiO<sub>2</sub> نیز در جریان است [۸۰]. با افزایش تقاضای مواد جدید برای مقابله با بحران‌های آب و انرژی و پایداری محیط زیست، به‌طور کامل بر نوع جدیدی از نانوذرات ترکیبی با ویژگی تقویت‌شده در مقایسه با نانوذرات منفرد توسط بسیاری از پژوهشگران علوم شیمی و مواد، کار شده است. برای مثال، می‌توان به پوشش نانوذرات بر میکروسفرها، تزئین نانوذرات با دیگر نانومواد، مشارکت نانوذرات با سایر نانومواد، عامل‌داری نانوذرات و غیره اشاره کرد [۴].

اصلاح غشاها به‌کمک نانوذرات تلفیقی/ترکیبی حاوی GO به‌تازگی، مواد چندسازه حاوی گرافن (گرافن/TiO<sub>2</sub>) به‌عنوان کاتالیست‌های نوری برای تصفیه آلاینده‌ها و جلوگیری از ریزاندامگان<sup>۱</sup>ها در آب و هوا ساخته شده‌اند

تجزیه رنگ برلیان سیاه<sup>۲</sup> شد. با توجه به شار زیاد، ویژگی فوتوکاتالیستی و ویژگی پس‌زنی غشاها در فشارهای کم، این غشاها را برای کاربرد با انرژی کم در مناطق روستایی کشورهای در حال توسعه که آب در آن‌ها بدون هیچ‌گونه روش تصفیه استفاده می‌شود، مناسب است.

مهلنگو و همکارانش [۱۲۶] همچنین، غشاهای پلی‌اتر سولفون اصلاح‌شده GO-ZnO و پلی‌وینیل‌پیرولیدون<sup>۳</sup> (PVP) را برای احیا پساب ساختند. GO-ZnO و PVP موجب افزایش نفوذپذیری آب خالص، آب‌دوستی و استحکام کششی غشا شد در حالی‌که پس‌زنی نمک اندکی افزایش و پس‌زنی ترکیبات آلی کل (TOrcs) و ویژگی ضدگرفتگی بهبود یافت. در مقایسه با غشاهای تجاری در شرایط آزمایشگاهی مشابه، غشاهای نوین شار بیشتر، گرفتگی کمتر و پس‌زنی بیشتر TOrcs را داشتند. بنابراین، غشاهای جدید GO-ZnO پتانسیل رقابت با غشاهای تجاری برای احیای پساب را دارند و برای کاربردهای کم انرژی و تصفیه پساب آلوده به داروها مناسب هستند.

محمد و همکارانش [۱۲۷] غشاهای نانوهیبریدی به‌دست آمده از دو نانوذره ZnO و GO-ZnO را با جاسازی درصدهای متفاوتی از نانوذرات ZnO و GO-ZnO ساختند. عملکرد این دو غشا مانند بهبود آب‌دوستی، نفوذپذیری و تخلخل زیاد، سرعت پس‌زنی هیومیک اسید<sup>۴</sup> مانند ضدگرفتگی خوب و کنترل ضدباکتریایی به‌طور قابل‌توجهی بهبود یافت. نتیجه گرفته شد که ترکیب نانوذره ZnO و نانوذره کامپوزیتی ZnO-GO در غشاهای PSf رویکردی پیشرفته در ایجاد غشاهای بهتر با آب‌دوستی قابل‌توجه و افزایش کنترل گرفتگی است که برای کاربردهای متفاوت جداسازی و تصفیه مناسب است.

عالی از خود نشان دادند که می‌تواند تشکیل گرفتگی زیستی را به تأخیر انداخته و یا مانع از تشکیل آن بر سطح غشاها شود تا فرصتی را برای کاربردهای جدید در آینده فراهم می‌کند. نتایج نشان داد که نانوصفحه‌های گرافنی آغشته به نقره یک ماده نانوپرکننده عالی هستند که نویدبخش کاربردهای جدید برای غشاهای PSf است.

دیزجه و همکارانش [۱۲۴] غشاهای چندسازه‌ای پلی‌اتر سولفون را از ترکیب با GO و TiO<sub>2</sub> و ZnO تهیه کردند. نتایج بررسی عملکرد نشان داد کربوکسیلیک‌اسید، هیدروکسیل و سایر گروه‌های عاملی تشکیل‌شده بر گرافن، آب‌دوستی را تأمین و شار آب را افزایش دادند. GO عامل‌دارشده با غشا چندسازه‌ای ZnO، موجب آب‌دوستی بیشتر غشا PES شد اما شار آب غشا GO عامل‌دارشده با TiO<sub>2</sub> کاهش یافت که این نتیجه ناشی از انسداد حفره‌های غشا با نانوذرات TiO<sub>2</sub> است. کمترین مقدار شار از غشاهای عامل‌دارشده با GO-TiO<sub>2</sub> به‌دست آمد. سرعت بازیابی شار غشا عامل‌دارشده بیش از پنج برابر غشا تنها بود و بهبود قابل‌توجهی در جلوگیری از گرفتگی زیستی در GO و غشا چندسازه‌ای GO عامل‌دارشده مشاهده شد. از این بررسی نتیجه گرفته شد که GO ماده ضدگرفتگی عالی بود. همچنین، عامل‌داری این غشاها ویژگی آب‌دوستی غشاها را نسبت به غشا PES بهبود می‌بخشد.

مهلنگو و همکارانش [۱۲۵] با هدف ساختن غشاهای پلی‌اتر سولفون مورد استفاده در تصفیه پساب دارویی، غشاهای ترکیبی GO-ZnO و PES را تهیه کردند. نتایج بررسی عملکرد نشان داد GO-ZnO موجب افزایش آب‌دوستی و نفوذپذیری آب خالص غشا شد. پس‌زنی ترکیبات آلی کل (TOrcs<sup>۱</sup>) و ضدگرفتگی بهبود یافت. مقاومت در برابر گرفتگی غشاهای GO-ZnO/PES موجب

1. Total organic compounds

2. Brilliant Black

3. Polyvinyl pyrrolidone

4. Humic acid

مشاهده و به دلیل مهاجرت نانوصفحه‌های چندسازه‌ای GOC به بالای سطح و پراکندگی کامل آن‌ها، غشاهای تهیه‌شده، سطحی صافتر در مقایسه با PES و غشا حاوی GO داشتند. به دلیل کاهش تخلخل و وجود مکان‌های فعال‌تر برای جذب، پس‌زنی آن به شدت افزایش یافت. با توجه به پراکندگی غیریکنواخت GOCs، غشاهای یادشده عملکرد ضدگرفتگی بهتری نسبت به غشاهای حاوی GO داشتند.

مهدوی و همکارانش [۱۲۹] غشا RO نوین ZGO/TFN را تهیه و عملکرد غشا بهبود یافته در نتیجه ترکیب با ZGO را بررسی کردند. نتایج به دست آمده از آزمایش تماس نشان داد که سطح غشاهای ZGO/TFN زبری کمتر، آبدوستی بیشتر و زاویه تماس کمتری را در مقایسه با غشا TFC و غشاهای GO/TFN دارند. بارگذاری زیاد ZGO منجر به کاهش شار آب شد که به مقاومت هیدرولیکی اضافی ناشی از مقدار زیاد نانوصفحه‌های ZGO نسبت داده می‌شود. وقتی از نانوذرات ZGO در غشا TFN استفاده شد، اثرات منفی آن (کاهش پس‌زنی نمک و افزایش زبری سطح) که به تمایل تجمع نانوذرات بر عملکرد غشا اشاره دارد، در مقایسه با نانوذرات GO کاهش یافت. سادگی اختلاط بسپارهای زوج-یون به لایه نازک غشا TFC/RO از راه GO اصلاح‌شده زوج-یونی نشان می‌دهد که این روش‌ها می‌تواند انتخاب امیدوارکننده برای محدودسازی گرفتگی غشا TFC برای کاربردهای تصفیه آب باشد.

محمدی و همکارانش [۸] غشاهای هیبریدی باردار مثبت TETA-MWCNT نانوفیلتراسیون PES با مشارکت MWCNT عامل‌دار (TETA) را با موفقیت ساختند. در مقایسه با غشا PES، شار آب خالص غشا ترکیبی TETA-MWCNT/PES بیش از دو برابر افزایش یافت. پس‌زنی بسیار زیاد دو رنگ کاتیونی و دو رنگ آنیونی، نشانه توانایی چشمگیر غشا در حذف رنگ و به‌ویژه برای کاربردهای فرایند رنگ کاتیونی نساجی است. در سال‌های

زور و همکارانش [۸۷] به کمک روش تهیه سبز، چندسازه PANI/tGO را تولید و غشا بر پایه را ساختند. چندسازه PANI/tGO سازگاری مناسبی را با اجزاء بسپاری به نمایش گذاشت و منجر به تراکم کمی شد. غشا چندسازه‌ای نشان داد که شار آب خالص به دلیل افزایش آبدوستی غشا بالاتر از غشا PSf است. آزمایش‌ها نشان داد که چندسازه PANI/tGO اصلاح‌کننده خوبی برای پس‌زنی نمک است. همچنین، این مسیر تهیه آنزیمی، ساده و سریع بوده و انتظار می‌رود که بستری امیدوارکننده برای ادغام صفحه‌های گرافن با سایر بسپارها برای تهیه چندسازه‌های نوین گرافن/بسپار و تولید غشا چندسازه‌ای پایه گرافنی با استفاده از آنزیم‌های متفاوت و تکپارهای قابل بسپارش باشد.

مقدسی و همکارانش [۱۱] غشا نانوصافش بستر مختلط پلی‌اتر سولفون را به روش وارونگی فاز تهیه کردند. نانوصفحه‌های پلی‌آنیلین/گرافن اکسید (PANI/GO) را به‌عنوان ماده افزودنی در تهیه غشا به کار بردند. پس‌زنی نمک با افزودن نانوصفحه‌های PANI/GO به شدت افزایش و به‌طور معناداری مقدار پس‌زنی نمک غشاهای تهیه‌شده را برای اصلاح PES بهبود بخشید. استحکام کششی غشا با افزایش غلظت PANI/GO در غشا بستر مختلط برپایه PES بهبود و به‌طور قابل‌توجهی قدرت مکانیکی غشاها را افزایش داد. تخلخل غشایی نیز با نانوصفحه‌های PANI/GO افزایش یافت. غشا اصلاح‌شده حاوی نانوصفحه‌های PANI/GO، ویژگی ضدگرفتگی مناسبی را نشان داد.

واندربروگن و همکارانش [۱۲۸] غشاهای نانوصافش نوین با عملکرد برجسته و ویژگی ضدگرفتگی را از مشارکت نانوصفحه‌های چندسازه‌ی گرافن اکسید/کیتوسان (GOC) ساختند. نتایج نشان داد که آبدوستی غشا برای کل غلظت‌های نانوصفحه‌های GOC افزایش یافت. بهبود قابل‌توجهی در مقدار شار آب خالص و ویژگی ضدگرفتگی

اخیر، مواد چندسازهای حاوی گرافن (گرافن/ $TiO_2$ ) به عنوان کاتالیست‌های نوری برای تصفیه آلاینده‌ها و جلوگیری از میکروارگانیسم‌ها در آب و هوا ساخته شده‌اند [۱۲۳]. گائو و همکارانش [۱۳۰] غشا تجاری PSf را به کمک  $TiO_2$  و GO اصلاح و تصفیه پساب را با متیلن آبی به عنوان یک آلاینده ارگانیک بررسی کردند. همچنین، شار در غشاهای پلی‌سولفونی که سطحشان با  $TiO_2$  و GO اصلاح شده بود به طور قابل توجهی افزایش و تخریب آلاینده‌ها نیز افزایش یافت.

#### اصلاح غشاها به کمک نانوذرات تلفیقی/ترکیبی حاوی CNTs

مادائی و همکارانش [۱۳۱] نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) عامل‌دار اسیدی را در واکنش سه بسپار آب‌دوست اصلاح کردند. برای دستیابی به تعداد بیشتری از گروه‌های عاملی بر MWCNTs، سیتریک اسید (CA)، اکریلیک اسید (AA) و آکریل‌امید (AAm) بر MWCNTs عامل‌دار بسپارش شدند. برپایه نتایج به دست آمده غشاهای بستر مختلط، شار آب خالص بالاتری را نسبت به غشا PES نشان دادند. شار آب خالص بالاتر با افزودن مقدار ثابتی از PAA و PAAM و MWCNT اصلاح شده به بستر غشا، به دست آمد. آب‌دوستی غشا نانوجندسازه اصلاح شده PES/MWCNT در هر سه بسپار بهبود یافت. پلی‌سیتریک اسید پرشاخه (PCA) بر MWCNTs با تعداد زیادی از گروه‌های عاملی به طور قابل توجهی مقاومت در برابر گرفتگی غشا را در مورد پروتئین‌های آب پنی‌ر بهبود بخشید. پراکندگی مؤثر PCA اصلاح شده بر MWCNT و وجود دندیم‌های PCA در MWCNT با بسیاری از گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل دندیم‌ر تشکیل داده که منجر به آب‌دوستی بهتر در غشا PES شده و در محلول ریخته‌گری منجر به آب‌دوستی و صافی سطح غشا و در نتیجه نسبت بالاتر بازافت شار شد.

زین‌الدینی و همکارانش [۱۳۲] نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) پوشش‌دهی شده با نانوذرات روی اکسید (ZnO) با بستر پلی‌اتر سولفون را به منظور بررسی تأثیرات غشا نانوجندسازه تهیه شده بر عملکرد و ویژگی ضدگرفتگی زیستی ترکیب تهیه کردند. شار آب خالص غشا نانوجندسازه پس از افزودن ZnO/MWCNTs به طور قابل توجهی بهبود یافت. همچنین، غشا توانایی بازداری رنگ قرمز مستقیم ۱۶ بیشتری را نسبت به PES تنها داشت. به دلیل کاهش زبری سطح غشا و افزایش آب‌دوستی، ویژگی ضدگرفتگی غشاهای حاوی نانوذره افزایش یافت. بررسی ضدگرفتگی زیستی با صافش لجن فعال نشان داد که غشا به دست آمده به دلیل آب‌دوستی زیاد و زبری سطح کم القایی شده از نانوذرات قرارداده شده، بهترین ویژگی ضدگرفتگی زیستی را دارد و ممکن است به ماده غشایی مناسبی در زیست‌واکنشگاه غشایی ( $MBR^1$ ) تبدیل شود.

#### نتیجه‌گیری

با بررسی مقاله‌های علمی، به روشنی مشاهده می‌شود که زمینه پژوهشی نانوصافش مورد توجه زیادی قرار گرفته است. موضوعات اصلی مورد علاقه در این زمینه، فرایندهای مربوط به آب شامل تصفیه پساب و تولید آب تمیز، ساخت غشا و اصلاح سطح غشایی بوده است.

در این مقاله مروری، به فرایند NF به عنوان یکی از فرایندهای برپایه فشار (MF، UF، NF و RO) در قالب تمایل به گرفتگی و کنترل گرفتگی به عنوان یک پدیده طبیعی به کمک غشاهای اصلاح شده پرداخته و مشخص شد که غشاهای NF می‌توانند برای تصفیه آب و از بین بردن آلاینده‌ها و مواد آلی مانند مواد آلی طبیعی، سموم دفع آفات، اورانیم محلول، آرسنیت، کرومات و سایر فلزها استفاده شوند و در تصفیه آب و پساب، نمک‌زدایی، داروسازی، زیست‌فناوری و مواد غذایی مناسب

به کمک روش‌های متفاوت اصلاح مانند پیوندزدن، پوشش دادن، شبکه‌ای شدن و آلیاژ کردن انجام شود. آب‌دوستی عاملی مهم به منظور ارتقاء سطح غشا پلی‌سولفون/پلی‌اترسولفون برای به حداقل رساندن گرفتگی است. آلیاژ کردن ساده‌ترین روش است، ولی با توجه به محدودیت امتزاج‌پذیری بسپارهای آب‌گریز و آب‌دوست، کاربرد آن محدود است. در میان روش‌های متفاوت، روش آلیاژ کردن ارزاترین روش و روشی مؤثر به منظور بهبود غشا پلی‌سولفون/پلی‌اترسولفون از راه مشارکت مواد است. روش‌های اصلاح ترکیبی می‌توانند ابزاری مفید و همه‌کاره برای بهبود بی‌همتای ویژگی آب‌دوستی باشد. این مقاله، بررسی جامعی را بر غشاهای بستر مختلط بسپاری (MMM)، ساخت غشا با بسپارهای متفاوت و پرکننده‌های متفاوت آلی و معدنی، ویژگی‌ها و ارتباط آن‌ها، انجام داد. غشاهای بستر مختلط چندسازه‌ای بسپاری، پتانسیلی قوی برای کاربرد در زمینه‌های متنوعی همچون پزشکی، کاتالیست و الکتروشیمیایی دارند.

از دهه گذشته تا به حال نانوذرات  $TiO_2$  به اندازه کافی به کار گرفته شده و باید در استفاده از آن‌ها به عنوان مواد ترکیبی با پرکننده‌های معدنی مانند  $SiO_2$ ،  $Al_2O_3$  و پرکننده‌های آلی مانند GO، MWCNT و فلزها و اکسیدهای فلزی Ag و زئولیت و MOFs به طور گسترده در MMM تلاش شود. نانوذرات اکسید فلزی می‌تواند برای آب‌دوستی سطح غشا و برای بهبود عملکرد ضد گرفتگی استفاده شوند. عامل دار شدن نانومواد پایه کربنی مانند گرافن، گرافن اکسید و نانولوله‌های کربنی به کمک نانوذرات فلز/اکسید فلز، می‌تواند به خوبی موجب ارتقاء ویژگی کاتالیستی و ویژگی آب‌دوستی آن‌ها شود. گرافن و CNT از مهم‌ترین پرکننده‌های آلی با وزن مخصوص کم، قیمت پایین و طبیعتی تجدیدپذیر، هستند. همچنین، امروزه با توجه به ساختارهای متخلخل متنوع و مساحت سطح بالاتر، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) در مقایسه با پرکننده‌های معمولی، نظرات قابل توجهی را به خود جلب کرده و برای

باشند. روش‌های ساخت غشاهای NF به دلیل انتخاب‌پذیری بهتر، شار بهبود یافته و ویژگی ضد گرفتگی بهتر عمل کرده‌اند. هنوز هم روش اصلی ساخت غشاهای NF بر پایه بسپارش بین‌سطحی در تولید غشاهای چندسازه‌ای لایه نازک یا نانوجندسازه استوار و ورود نانومواد در لایه نازک تأثیر معناداری بر عملکرد غشایی داشته است. سازوکار جداسازی NF بیشتر برخاسته از اثرات فضایی و بار است. بیشتر مدل‌سازی‌ها در NF با مدل‌های مبتنی بر معادله توسعه یافته نرنست-پلانک صورت گرفته است. یک مدل خوب منجر به پیش‌بینی بهتر و بهینه‌سازی فرایندهای غشایی NF خواهد شد. در حال حاضر، گرفتگی غشا هنوز هم بزرگترین چالش و مهم‌ترین مانع در اجرای گسترده فرایندهای غشایی است و به مقدار قابل توجهی عملکرد غشا را کاهش، هزینه‌های عملیاتی را افزایش و عمر غشا را کوتاه می‌کند. متأسفانه، به صفررسانی گرفتگی غشا غیرممکن است اما به کمینه‌رساندن گرفتگی غشا می‌تواند به صورتی کارآمد، انجام شود.

شایان ذکر است به دلیل ویژگی‌هایی مانند مقاومت شیمیایی عالی، حلالیت در برخی حلال‌های قطبی آپروتیک، پایداری اکسایشی، گرمایی، هیدرولیتیکی، پایداری شیمیایی و مکانیکی به دلیل حضور گروه‌های آروماتیک در پلی‌سولفون/پلی‌اترسولفون در ساخت غشاها، حدود ۷۰٪ نشریات مرتبط با اصلاح غشا پلی‌سولفون/پلی‌اترسولفون بر بهبود ویژگی ضد گرفتگی تمرکز یافته‌اند. در دهه‌های اخیر و به ویژه در دهه گذشته، برای بهبود ویژگی ضد گرفتگی غشاهای پلی‌سولفون/پلی‌اترسولفون به روش‌های متفاوتی اصلاح شده اما سه روش متمایز اصلاح غشاها می‌تواند اصلاح توده، اصلاح سطح و آلیاژ کردن باشد. اصلاح توده می‌تواند با کربوکسیل‌دار شدن انجام شود، ولی بیشتر از سولفون‌شدن استفاده می‌شود. در مورد غشاهای تجاری بیشتر از روش‌های اصلاح توده در زمان تهیه استفاده می‌شود. اصلاح سطح غشا بیشتر یکی از روش‌های مورد استفاده برای افزایش مقاومت غشا در برابر گرفتگی است. بهبود آب‌دوستی می‌تواند

به دلیل ماهیت چندمنظوره و ویژگی قابل توجه، موجب پژوهش‌های جدید و اختراع نانومواد نوین و انواع بسپارهای مصنوعی شده است. بنابراین، نوآوری در روش‌های فرایندهای غشایی برای دستیابی به رفتار مناسب مواد در مقیاس نانو، ضروری است.

کاربردهای مهمی مانند کاتالیست مولکولی انتخابگر اندازه، جذب/ذخیره‌سازی گاز، جذب مولکول‌های آلی، به عنوان حامل ماده میدل پروتون استفاده می‌شوند. MOFs به عنوان موادی بسیار مناسب برای رقابت با نانومواد پایه کربنی در کاربردهای غشایی در حال ظهور هستند. در یک نتیجه گیری، باید گفت غشا چندسازه‌ای با نانوپرکننده آلی یا معدنی

## مراجع

- [1] Lee, K.P.; Arnot, T.C.; Mattia, D.; J. Membr. Sci. 370, 1-22, 2011.
- [2] Lee, A.; Elam, J.W.; Darling, S.B.; Environ. Sci. Water Res. Technol 2(1), 17-42, 2016.
- [3] Liu, Y.; Zhang, S.; Wang, G.; Desalination 316, 127-136, 2013.
- [4] Jhaveri, J.-H.; Murthy, Z.V.P.; Desal. Water Treat. 57(55), 1-17, 2016.
- [5] Wang, B.; Liang, W.; Guo, Z.; Liu, W.; Chem. Soc. Rev. 44, 336-361, 2015.
- [6] Shi, Q.; Su, Y.L.; Jian, Z.Y.; J. Membr. Sci. 319, 271-278, 2008.
- [7] Mohammad, A.W.; Teow, Y.H.; Ang, W.L.; Chung, Y.T.; Oatley-Radcliffe, D.L.; Hilal, N.; Desalination 356, 226-254, 2015.
- [8] Peydayesh, M.; Mohammadi, T.; Bakhtiari, O.; Sep. Purif. Technol. 194, 488-502, 2018.
- [9] Soyekwo, F.; Zhang, Q.G.; Deng, C.; Gong, Y.; Zhu, A.M.; Liu, Q.L.; J. Membr. Sci. 454, 339-345, 2014.
- [10] Rakhshan, N.; Pakizeh, M.; Korean J. Chem. Eng. 32, 2524-2533, 2015.
- [11] Moochani, M.; Moghadassi, A.; Hosseini, S.M.; Bagheripour, E.; Parvizian, F.; Korean J. Chem. Eng. 33(9), 2674-2683, 2016.
- [12] Pedicini, R.; Carbone, A.; Saccà, A.; Gatto, I.; Di Marco, G.; Passalacqua, E.; Polym. Test 27(2), 248-259, 2008.
- [13] Barth, C.; Gonçalves, M.C.; Pires, A.T.N.; Roeder, J.; Wolf, B.A.; J Membr Sci. 169(2), 287-299, 2000.
- [14] Liu, S.X.; Kim, J.T.; J Adhes. Sci. Technol. 25(1-3), 193-212, 2012.
- [15] Wang, Y.; Su, Y.; Sun, Q.; Ma, X.; Ma, X.; Jiang Z.; J. Membr. Sci. 282(1-2), 44-51, 2006a.
- [16] Boussu, K.; Van der Bruggen, B.; Volodin, A.; Van Haesendonck, C.; Delcour, J.A.; Van der Meeren, P.; Vandecasteele, C.; Desalination 191(1-3), 245-253, 2006.
- [17] Razali, N.F.; Mohammad, A.W.; Hilal, N.; Leo, C.P.; Alam, J.; Desalination 311, 182-191, 2013.
- [18] Stengaard, F.F.; J. Membr. Sci. 36, 251-275, 1988.
- [19] Khulbe, K.C.; Feng, C.; Matsuura, T.; J Appl Polym Sci. 115(2), 855-895, 2010.
- [20] Zhao, C.; Xue, J.; Ran, F.; Sun, S.; Prog. Mater Sci. 58, 76-150, 2013.
- [21] Zhao, W.; Su, Y.; Li, C.; Shi, Q.; Ning, X.; Jiang, Z.; J. Membr. Sci. 318(1-2), 405-412, 2008.
- [22] Van der Bruggen, B.; J Appl Polym Sci. 114, 630-642, 2009.
- [23] Huang, J.; Wang, H.; Zhang, K.; Desalination 336, 8-17, 2014.
- [24] Chowdhury, S.R.; Kumar, P.; Bhattacharya, P.K.; Kumar, A.; Sep. Purif. Technol. 24, 271-282, 2001.
- [25] Gholami, N.; Mahdavi, H.; Adv Polym Technol. 37, 8, 3529-3541, 2018.
- [26] Mahdavi, H.; Heidari, A.A.; Polym Adv Technol. 29, 2, 989-1001, 2018.
- [27] Peeva, P.D.; Pieper, T.; Ulbricht, M.; J. Membr. Sci. 362, 1-2, 560-568, 2010.



- [28] Keszler, B.; Kova'cs, G.; To'th, A.; Berto'li, I.; Hegyi, M.; J Membr. Sci. 62, 201-210, 1991.
- [29] Zhao, X.; Su, Y.; Chen, W.; Peng, J.; Jiang, Z.; J. Membr. Sci. 382(1-2), 222-230, 2011.
- [30] Qin, H.; Sun, C.; He, C.; Wang, D.; Cheng, C.; Nie, S.; Sun, S.; Zhao, C.; J. Membr. Sci. 468, 172-183, 2014.
- [31] Mahdavi, H.; Kazemi Shariat Panahi, M.; Shahalizade, T.; Polym. Bull. 75, 5677-5694, 2018.
- [32] Mahdavi, H.; Moradi-Garakani, F.; Chemical Engineering Research and Design 125, 156-165, 2017.
- [33] Mahdavi, H.; Ardeshiri, F.; J. Iran. Chem. Soc. 13, 873-880, 2016.
- [34] Mahdavi, H.; Razmi, F.; Shahalizade, T.; Sep. Purif. Technol. 162, 37-44, 2016.
- [35] Mahdavi, H.; Heidari, A.A.; Polym Adv Technol. 29(2), 989-1001, 2018.
- [36] Mahmoudian, M.; Ghasemi Kochameshki, M.; Mahdavi, H.; Vahabi, H.; Enayati, M.; Polym Adv Technol. 29, 2690-2700, 2018.
- [37] Mahdavi, H.; Hosseinzadeh, M.T.; Shahalizade, T.; J IRAN CHEM SOC. 12, 1465-1472, 2015.
- [38] Mahdavi, H.; Mahmoudian, M.; Shikhasani, F.; Polymer Science, Ser. B, 56(4), 494-503, 2014.
- [39] Mahdavi, H.; Mahmoudian, M.; J IRAN CHEM SOC. 11, 1275-1285, 2014.
- [40] Ma, X.; Su, Y.; Sun, Q.; Wang, Y.; Jiang, Z.; J. Membr. Sci. 300, 71-78, 2007.
- [41] Yu, H.; Cao, Y.; Kang, G.; Liu, J.; Li, M.; Yuan, Q.; J. Membr. Sci. 342, 6-13, 2009.
- [42] Pourjafar, S.; Rahimpour, A.; Jahanshahi, M.; J. Ind. Eng. Chem. 18, 1398-1405, 2012.
- [43] Boricha, A.G.; Murthy, Z.V.P.; J. Appl. Polym. Sci. 110, 3596-3605, 2008.
- [44] Boricha, A.G.; Murthy, Z.V.P.; J. Membr. Sci. 339, 239-249, 2009.
- [45] Luo, M.-l.; Tang, W.; Zhao, J.-q.; Pu, C.-s.; J. Mater. Process. Technol. 172, 431-436, 2006.
- [46] Garcia-ivars, J.; Iborra-clar, M.; Alcaina-miranda, M.; Sep. Purif. Technol. 135, 88-99, 2014.
- [47] Das, R.; Ali, M.E.; Hamid, S.B.A.; Ramakrishna, S.; Chowdhury, Z.Z.; Desalination 336, 97-109, 2014.
- [48] Khorshidi, B.; Hajinasiri, J.; Sadrzadeh, M.; J. Membr. Sci. 500, 151-160, 2016.
- [49] Miyauchi, M.; Nakajima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K.; Chem. Mater. 14, 6, 2812-2816, 2002.
- [50] Madaeni, S.S.; Ghaemi, N.; J. Membr. Sci. 303, 221-233, 2007.
- [51] Zhang, X.W.; Wang, D.K.; Lopezn, D.R.S.; da Costa, J.C.D.; Chem. Eng. J. 236, 314-322, 2014.
- [52] Kanakaraju, D.; Glass, B.D.; Oelgemoller, M.; Environ. Chem. Lett. 12, 27-47, 2014.
- [53] Balta, S.; Sotto, A.; Luis, P.; Benea, L.; Van der Bruggen, B.; Kim, J.; J. Membr. Sci. 389, 155-161, 2012.
- [54] Hess, S.C.; Kohll, A.X.; Raso, R.A.; Schumacher, C.M.; Grass, R.N.; Stark, W.J.; ACS Appl. Mater. Interfaces. 7(1), 611-617, 2015.
- [55] Yang, Y.; Zhang, H.; Wang, P.; Zheng Q.; Li, J.; J. Memb. Sci. 288(1-2), 231-238, 2007.
- [56] Sotto, A.; Boromand, A.; Zhang, R.; Luis, P.; Arsuaga, J. M.; Kim, J.; Van der Bruggen, B.; J. Colloid Interface Sci. 363, 2, 540-550, 2011.
- [57] Prashantha, K.; Park, S.G.; J. Appl. Polym. Sci. 98(5), 1875-1878, 2005.
- [58] Bae, T.-H.; Kim, I.-C.; Tak, T.-M.; J. Memb. Sci. 275(1-2), 1-5, 2006.
- [59] Li, J.-F.; Xu, Z.-L.; Yang, H.; Yu, L.-Y.; Liu, M.; Appl. Surf. Sci. 255, 9, 4725-4732, 2009.
- [60] Mingliang, L.; Qingzhi, W.; Jialin, L.; Hongjian, L.; Zilong J.; Chin. J. Chem. Eng. 19(1), 45-51, 2011.
- [61] Liu, S.; Yu, H.; Zhou, L.; Wang, P.; Shao, Z.; Yi, B.; Int. J. Hydrogen Energy. 37(15), 11425-11430, 2012.

- [62] Jamshidi Gohari, R.; Lau, W.J.; Matsuura, T.; Halakoo, E.; Ismail, A.F.; Sep. Purif. Technol. 120, 59-68, 2013.
- [63] Jamshidi Gohari, R.; Halakoo, E.; Lau, W.J.; Kassim, M.A.; Matsuura, T.; Ismail, A.F.; RSC Adv. 4(34), 17587-17596, 2014.
- [64] Rahimpour, A.; Madaeni, S.S.; Taheri, A.H.; Mansourpanah, Y.; J. Membr. J. Membr. Sci. 313(1-2), 158-169, 2008.
- [65] Bae, T.-H.; Tak, T.-M.; J. Membr. Sci. 249, 1-8, 2005.
- [66] Luo, M.-L.; Zhao, J.-Q.; Tang, W.; Pu, C.-S.; Appl. Surf. Sci. 249, 76-84, 2005.
- [67] Li, X.; Fang, X.; Pang, R.; Li, J.; Sun, X.; Shen, J.; Han, W.; Wang, L.; J. Membr. Sci. 467, 226-235, 2014.
- [68] Hamid, N.A.A.; Ismail, A.F.; Matsuura, T.; Zularisam, A.W.; Lau, W.J.; Yuliyati, E.; Abdullah, M.S.; Desalination 273, 85-92, 2011.
- [69] Yang, Y.; Wang, P.; Polymer 47, 2683-2688, 2006.
- [70] Vatanpour, V.; Madaeni, S.S.; Khataee, A.R.; Salehi, E.; Zinadini, S.; Monfared, H.A.; Desalination 292, 19-29, 2012.
- [71] Kumar, R.; Isloor, A.M.; Ismail, A.F.; Rashid, S.A.; Ahmed, A.A.; Desalination 316, 76-84, 2013.
- [72] Shaban, M.; AbdAllah, H.; Said, L.; Hamdy, H.S.; Khalek, A.A.; Chem. Eng. Res. Des. 95, 307-316, 2015.
- [73] Shen, J.N.; Ruan, H.M.; Wu, L.G.; Gao, C.J.; Chem. Eng. J. 168(3), 1272-1278, 2011.
- [74] Ahmad, A.L.; Majid, M.A.; Ooi, B.S.; Desalination 268(1-3), 266-269, 2011.
- [75] Leo, C.P.; Lee, W.P.C.; Ahmad, A.L.; Mohammad, A.W.; Sep. Purif. Technol. 89, 51-56, 2012.
- [76] Zhao, S.; Yan, W.; Shi, M.; Wang, Z.; Wang, J.; Wang, S.; J. Membr. Sci. 478, 105-116, 2015.
- [77] Pang, R.; Li, X.; Li, J.; Lu, Z.; Sun, X.; Wang, L.; Desalination 332, 60-66, 2014.
- [78] Homayoonfal, M.; Mehrnia, M.R.; Shariaty-Niassar, M.; Akbari, A.; Ismail, A.F.; Matsuura, T.; Desalination 354, 125-142, 2014.
- [79] Ghaemi, N.; Madaeni, S.S.; Daraei, P.; Rajabi, H.; Zinadini, S.; Alizadeh, A.; Heydari, R.; Beygzadeh, M.; Ghouzivand, S.; Chem. Eng. J. 263, 101-112, 2015.
- [80] Jhaveri, J. -H.; Murthy, Z.V.P.; Desalination 379, 137-154, 2016.
- [81] Geim, A.K.; Science, 324(5934), 1530-1534, 2009.
- [82] Choi, J. -H.; Jegal, J.; Kim, W.-N.; J. Membr. Sci. 284, 406-415, 2006.
- [83] Vatanpour, V.; Madaeni, S.S.; Moradian, R.; Zinadini, S.; Astinchap, B.; J. Membr. Sci. 375, 284-294, 2011.
- [84] Son, M.; Choi, H.-G.; Liu, L.; Celik, E.; Park, H.; Choi, H.; Chem. Eng. J. 266, 376-384, 2015.
- [85] Ionita, M.; Pandeale, A.M.; Crica, L.; Pilan, L.; Compos. Part B 59, 133-139, 2014.
- [86] Zinadini, S.; Zinatizadeh, A.A.; Rahimi, M.; Vatanpour, V.; Zangeneh, H.; J. Membr. Sci. 453, 292-301, 2014.
- [87] Akin, I.; Zor, E.; Bingol, H.; Ersoz, M.; J. Phys. Chem. B 118, 5707-5716, 2014.
- [88] Goh, P.S.; Ismail, A.F.; Desalination 356, 115-128, 2015.
- [89] Liu, H.; Wang, H.; Zhang, X.; Adv. Mater. 27, 249-254, 2015.
- [90] Han, Y.; Xu, Z.; Gao, C.; Adv. Funct. Mater. 23, 3693-3700, 2013.
- [91] Zhang, Y.; Chung, T.S.; Current Opinion in Chemical Engineering 16, 9-15, 2017.
- [92] Heo, Y.; Im, H.; Kim, J.; J. Membr. Sci., 425-426, 11-22, 2013.
- [93] Zhao, Y.; Xu, Z.; Shan, M.; Min, C.; Zhou, B.; Li, Y.; Li, B.; Liu, L.; Qian, X.; Sep. Purif. Technol. 103, 78-83, 2013.
- [94] Ganesh, B.M.; Isloor, A.M.; Ismail, A.; Desalination 313, 199-207, 2013.
- [95] Wang, N.; Ji, S.; Zhang, G.; Li, J.; Wang, L.; Chem. Eng. J. 213, 318-329, 2012.
- [96] Liang, J.; Huang, Y.; Zhang, L.; Wang, Y.; Ma, Y.; Guo, T.; Chen, Y.; Adv. Funct. Mater. 19, 2297-2302, 2009.

- [97] Safarpour, M.; Vatanpour, V.; Khataee A.; Desalination 393, 65-78, 2016.
- [98] Yin, J.; Zhu, G.; Deng, B.; Desalination 379, 93-101, 2015.
- [99] Surwade, S.P.; Smirnov, S.N.; Vlassiuk, I.V.; Unocic, R.R.; Veith, G.M.; Dai, S.; Mahurin, S.M.; Nature Nanotechnology 10, 459-464, 2015.
- [100] Badrinezhad, L.; Ghasemi, S.; Azizian-Kalandaragh, Y.; Nematollahzadeh, A.; Polym. Bull. 75, 469-484, 2018.
- [101] Zhang, Y.; Zhang, S.; Chung, T.S.; Environ. Sci. Technol. 49, 10235-10242, 2015.
- [102] Mahalingam, D.K.; Kim, D.L.; Nunes, S.P.; Mater. Res. 2(46), 2505-2511, 2017.
- [103] Abdel-Karim, A.; Leaper, S.; Alberto, M.; Vijayaraghavan, A.; Fan, X.; Holmes, S.M.; Souaya, E. R.; Badawy, M.I.; Gorgojo, P.; Chem. Eng. J. 334, 789-799, 2018.
- [104] Igbiginu, E.; Fennell, Y.; Malaisamy, R.; Jones, K.L.; Morris, V.; J. Membr. Sci., 514, 518-526, 2016.
- [105] Rezaee, R.; Nasser, S.; Mahvi, A.H.; Jafari, A.; Safari, M.; Shahmoradi, B.; Alimohammadi, M.; Khazaei, M.; Maroosi, M.; J. Adv. Environ. Health Res. 4(3), 169-175, 2016.
- [106] Homem, N.C.; Yamaguchi, N.U.; Vieira, M.F.; Amorim, M.T.S.P.; Bergamasco, R.; Chem. Eng. Trans. 60, 259-264, 2017.
- [107] Hu, M.; Mi, B.; Environ. Sci. Technol. 47(8), 3715-3723, 2013.
- [108] Lai, G.S.; Lau, W.J. Goh, P.S.; Ismail, A.F.; Yusof, N.; Tan, Y.H.; Desalination 387, 14-24, 2016.
- [109] Wang, X.; Feng, M.; Liu, Y.; Deng, H.; Lu, J.; J. Membr. Sci. 577, 41-50, 2019.
- [110] Rezaee, R.; Nasser, S.; Mahvi, A.H.; Nabizadeh, R.; Mousavi, S.A.; Rashidi, A.; Jafari, A.; Nazmara, S.; Journal of Environmental Health Science & Engineering 13, 61-71, 2015.
- [111] Wang, X.; Wang, H.; Wang, Y.; Gao, J.; Liu, J.; Zhang, Y.; Desalination 451, 209-218, 2019.
- [112] Wu, H.; Tang, B.; Wu, P.; J. Membr. Sci. 451, 94-102, 2014.
- [113] Kou, L.; Gao, C.; Nanoscale 3(2), 519-528, 2011.
- [114] Goei, R.; Lim, T.; Water Res. 59, 207-218, 2014.
- [115] Celik, E.; Liu, L.; Choi, H.; Water Res. 45(16), 5287-5294, 2011.
- [116] Zhang, J.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Du, L.; Zhang, B.; Zhang, H.; Liu, J.; Wang, K.; Ind. Eng. Chem. Res. 51(7), 3081-3090, 2012.
- [117] Daraei, P.; Madaeni, S.S.; Ghaemi, N.; Ahmadi Monfared, H.; Khadivi, M.A.; Sep. Purif. Technol. 104, 32-44, 2013.
- [118] Vatanpour, V.; Esmaceli, M.; Davood Abadi Farahani, M.H.; J. Membr. Sci. 466, 70-81, 2014.
- [119] Wang, L.; Song, X.; Wang, T.; Wang, S.; Wang, Z.; Gao, C.; Appl. Surf. Sci. 330, 118-125, 2015.
- [120] Daramola, M.O.; Sadare, O.O.; Oluwasina, O.O.; Iyuke, S. E.; J. Membr. Sci. Res. 5, 310-316, 2019.
- [121] Yokwana, K.; Gumbi, N.; Adams, F.; Mhlanga, S.; Nxumalo, E.; Mamba, Bheki; J. Appl. Polym. Sci. 132, 41835-41844, 2015.
- [122] Morales-Torres, S.; Pastrana-Martinez, L.; Figueiredo, J.; Faria, J.; Silva, A.T.; Environ. Sci. Pollut. Res. 19, 3676-3687, 2012.
- [123] Mahmoudi, E.; Ng, L.Y.; Ba-Abbad, M.M.; Mohammad, A.W.; Chem. Eng. J. 277, 1-10, 2015.
- [124] Dizge, N.; Gonuldas, H.; Ozay, Y.; Ates, H.; Ocakoglu, K.; Harputlu, E.; Yildirimcan, S.; Unyayar, A.; Water Sci. Technol. 75(3), 670-685, 2017.
- [125] Mahlangu, O.T.; Nackaerts, R.; Mamba, B.B.; Verliedde, A.R.D.; Water Sci. Technol. 76, 501-514, 2017.
- [126] Mahlangu, O.T.; Nackaerts, R.; Thwala, J.M.; Mamba, B.B.; Verliedde, A.R.D.; J. Membr. Sc. 524, 43-55, 2017.
- [127] Chung, Y.T.; Mahmoudi, E.; Mohammad, A.W.; Benamor, A.; Johnson, D.; Hilal, N.; Desalination 402, 123-132, 2017.

- [128] Bagheripour, E.; Moghadassi, A.R.; Hosseini, S.M.; Van der Bruggen, B.; Parvizian, F.; J. Ind. Eng. Chem. 62(25), 311-320, 2018.
- [129] Mahdavi, H.; Rahimi, A.; Desalination 433, 94-107, 2018.
- [130] Gao, Y.; Hu, M.; Mi, B.; J. Membr. Sci. 455, 349-356, 2014.
- [131] Daraei, P.; Madaeni, S.S.; Ghaemi, N.; Khadivi, M.A.; Astinchap, B.; Moradian, R.; J. Membr. Sci. 444, 184-191, 2013.
- [132] Zinadini, S.; Rostami, S.; Vatanpour, V.; Jalilian, E.; J. Membr. Sci. 529, 133-141, 2017.

## پیش بینی عملکرد غشای فراصافش برپایه گران روی محلول بسپاری

مونا دهقانکار<sup>۱</sup>، تورج محمدی<sup>۲</sup>، مریم توکل مقدم<sup>۳\*</sup> و فاطمه رکابدار<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
۲. استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
۳. استادیار پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
۴. مربی پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: آذر ۹۸ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

**چکیده:** یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار در تشکیل غشا به روش جدایش فازی، گران روی محلول بسپاری است. در این پژوهش، با هدف ارایه راهکاری برای پیش‌بینی عملکرد غشاهای بسپاری، تأثیر دمای محلول و سرعت ریخته‌گری بر گران روی محلول پلی(وینیلیدن فلورید) (PVDF) بررسی شده است. بدین منظور، گران روی محلول PVDF/DMAc با افزودنی‌های LiCl و پلی(اتیلن گلیکول) (PEG) در گستره دمایی ۱۰ تا ۵۰ °C در فشار اتمسفر با شارش‌سنج دقیق اندازه‌گیری شد. عملکرد غشاهای فراصافش PVDF با ترکیب درصد (۳ درصد وزنی از PEG و ۷ درصد وزنی از LiCl) ارزیابی و مدلی تجربی با روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی برای پیش‌بینی مقدار شار و پس‌زنی غشا برپایه دو متغیر دمای محلول و سرعت ریخته‌گری، ارایه شده است. برای تعیین ویژگی‌های غشاهای ساخته‌شده از روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، شار آب خالص و پس‌زنی غشا، استفاده شد. نتایج حاکی از سازگاری خوب مدل با داده‌های تجربی است. برپایه نتایج طراحی آزمایش، سرعت ریخته‌گری برابر با ۱/۲ m/min و دمای محلول بسپاری برابر با ۵۰ °C، شرایط بهینه به‌منظور دستیابی به غشایی با بالاترین مقدار شار آب و پس‌زنی است.

**واژه‌های کلیدی:** فراصافش، گران روی، افزودنی LiCl، غشای PVDF

## مقدمه

همچنین، گرانروی به دلیل تشکیل کمپلکس‌های بین DMAC و LiCl و شبکه‌های نوسان‌کننده درشت‌مولکولی بین گروه‌های الکترون‌دهنده PVDF و  $\text{Li}^+$  افزایش می‌یابد. بنابراین، نتایج حاکی از این است که حضور هم‌زمان این مواد افزودنی در محلول‌های پیش‌ساز برای عملکرد غشاهای UF PVDF مفید است [۴]. برای مثال، ترکیب مقادیر کم PEG و PVP منجر به تشکیل درشت‌حفره‌های جدید در پایه بسیار می‌شود. یولیواتی و همکارانش  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  را در غشای  $\text{PVDF} / \text{TiO}_2$  ترکیب کردند تا اندازه منافذ و تخلخل سطح غشاء افزایش یابد و حداکثر شار آب به دست آید [۵]. از طرفی، افزایش افزودنی‌های متفاوت به محلول بسیاری، گرانروی محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهد. از این رو، مطالعه رفتار شاش‌شناختی محلول‌های بسیاری حاوی افزودنی‌های متفاوت بر مبنای داده‌های گرانروی در روند ساخت غشاهای بسیاری، ضروری است. هو و همکارانش تأثیر گرانروی محلول پیش‌ساز PVDF حاوی افزودنی LiCl را در ساخت غشا الیاف توخالی بررسی و به افزایش استحکام غشاهایی که از محلول‌هایی با گرانروی بالاتر ساخته شده‌اند، اشاره کردند [۶]. از سوی دیگر سرعت ریخته‌گری و دمای محلول از جمله عوامل موثر بر ریخت غشا است که به‌طور موثر و هم‌زمان گرانروی محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهند. بوچوری نیز تأثیر سرعت ماشین ریخته‌گری بر غشای سلولز استات را بررسی کرد. نتایج نشان داد که با کاهش سرعت ریخته‌گری اندازه حفره‌های غشا کاهش و ساختار متراکم به دست می‌آید [۷]. در مورد مدل‌سازی و مطالعه شرایط عملیاتی ساخت غشاهای بسیاری نیز پژوهش‌های بسیاری صورت گرفته است [۸ تا ۱۰]. با وجود تأثیر قابل‌توجه گرانروی محلول بسیاری در روند ساخت غشاهای بسیاری، اطلاعات بسیار اندکی در این حوزه و به ویژه رفتار شارش‌شناختی محلول‌های بسیاری حاوی

غشاهای فراصافش ( $\text{UF}^1$ ) با شار آب و درصد پس‌زنی بالا و همچنین، مصرف انرژی پایین کاندیداهای خوبی برای نمک‌زدایی و تصفیه پساب، جداسازی پروتئین از مواد لبنی و تصفیه فاضلاب دارویی هستند. پلی(وینیلیدن فلوراید) آب‌گریز ویژگی‌های برتری مانند پایداری مکانیکی، شیمیایی و گرمایی دارد که به‌طور گسترده برای ساخت غشاهای فراصافش با روش جدایی فاز، به‌کارگرفته می‌شود. در روش جدایی فاز با القای پادحلال عامل‌های متفاوتی از جمله غلظت بسیارش، نوع حلال، دمای حمام انعقاد، سرعت ریخته‌گری<sup>۲</sup>، نوع پادحلال، دمای ریخته‌گری و مواد افزودنی آبدوست مانند پلی(اتیلن گلیکول) ( $\text{PEG}^4$ )، لیتیم کلرید (LiCl) و پلی(وینیل پیرولیدون) (PVP) بر ریخت غشاهای PVDF تأثیر می‌گذارد [۱ و ۲]. با بررسی جامع مطالعات انجام‌شده بر افزودن مواد آبدوست به پایه بسیار می‌توان نتیجه گرفت که برای غلظت آن‌ها یک غلظت بهینه وجود دارد که در آن غلظت ساختار متخلخل و حفره‌ها بزرگتر تشکیل می‌شود و پیش از آن غلظت به‌علت ناپایداری ترمودینامیکی و پس از آن به‌علت ناپایداری سینتیکی ساختار متراکم و نامطلوب ایجاد می‌شود. Li و همکارانش اثر PEG را بررسی کردند و دریافتند که با افزایش PEG به عنوان افزودنی، در درصد کم، افزودنی و بسیار می‌تواند به‌طور کامل در حلال پراکنده و در نتیجه گرانروی کم شود. با این حال، هنگامی که محتوای PEG بیش از ۶ درصد وزنی افزایش یابد، امتزاج پذیری بسپارها ضعیف‌شده و در نتیجه تبلور موضعی بلورهای PVDF، ژل تشکیل می‌شود. در نتیجه، گرانروی محلول تا حد زیادی افزایش می‌یابد [۳]. بوتینو و همکارانش، نشان دادند که افزودن LiCl به محلول PVDF منجر به افزایش هم‌زمان شار و پس‌زنی غشای PVDF می‌شود.

1. Ultrafiltration  
4. Polyethylene glycol (PEG)

2. Polyvinylidene fluoride (PVDF)

3. Casting speed

خشک و برای استفاده در ساخت غشا آماده شد. برای تهیه محلول همگن، ابتدا PEG به حلال DMAc افزوده و ۱۰ دقیقه در دمای ۵۰°C با همزن، به خوبی حل شد. سپس بسیار PVDF به محلول به دست آمده افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰°C حل شد. سپس نمک لیتیم کلرید را به آن افزوده و به مدت ۲۴ ساعت اختلاط صورت گرفت. محلول تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط در مکانی ساکن به منظور حباب زدایی قرار داده شد. در ادامه، ۳ حمام روغن با دماهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰°C آماده و محلول های حباب زدایی شده در آن قرار داده شد تا به دمای حمام روغن برسند. سپس، یک لایه از محلول بسیاری به ضخامت ۲۰۰ میکرومتر بر یک شیشه مسطح که با پارچه نایافته پلی استر از قبل پوشانده شده بود با سرعت های ۰/۳، ۰/۷۵ و ۱/۲ m/min کشیده شد. بی درنگ شیشه را داخل حمام آب ۱۷°C فروبرده و اجازه داده شد تا نفوذ حلال به داخل حمام انجام و جدایی فازی تکمیل و غشا تشکیل شده از شیشه جدا شود. غشاهای ساخته شده به ۲۴ ساعت در حمام آب باقی ماندند تا باقیمانده حلال از ساختار غشا خارج و فرایند تشکیل غشا متخلخل تکمیل شود.

ترکیب درصد وزنی مواد در محلول پیش ساز PVDF در جدول ۱ آورده شده است. لازم به ذکر است ترکیب درصد محلول بسیاری برپایه فرمولاسیون بهینه ارایه شده در کار پژوهشی پیشین نویسندگان مقاله، انتخاب شده است [۱۱].

جدول ۱ ترکیب درصد وزنی مواد در محلول پیش ساز

PVDF	DMAc	LiCl	PEG
۱۵	۷۵	۷	۳

برای بررسی رابطه سرعت برشی و دمای محلول بسیاری با شار و پس زنی غشا، نرم افزار Design Expert (Version 11) به کار گرفته شد. مرحله اول طراحی آزمایش، به روش سطح پاسخ با طرح مرکب مرکزی صورت گرفت. برای این منظور سه سطح دما (۳۰، ۴۰ و ۵۰°C) و سه سطح

افزودنی های متفاوت وجود دارد. همچنین، مطالعاتی در مورد اثر سرعت ریخته گری و دمای محلول بر فرایند غشای فراصافش PVDF در مراجع یافت نشده است. در این پژوهش، با هدف ارایه مدلی برای پیش بینی عملکرد غشاهای بسیاری برپایه داده های گرانروی، تاثیر دمای محلول و سرعت ریخته گری بر گرانروی محلول PVDF بررسی شده است. از نکات مهم این پژوهش بررسی اثر عامل های مذکور در محلول PVDF/DMAc حاوی دو افزودنی PEG و LiCl است که در گزارش های پیشین مطالعه نشده است. همچنین، عملکرد غشاهای فراصافش PVDF ارزیابی شده و مدلی تجربی با استفاده از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی<sup>۱</sup> برای پیش بینی مقدار شار و پس زنی غشا بر مبنای داده های گرانروی و برپایه دو متغیر دمای محلول و سرعت ریخته گری که بر گرانروی محلول بسیاری ساخت غشا مؤثراند، ارایه شده است.

## بخش تجربی

مواد

PVDF (Solef 1015) تهیه شده از شرکت Solvay بلژیک و N,N-دی متیل - استامید (DMAc) خریداری شده از مرک آلمان برای ساخت غشاهای PVDF UF استفاده شد. لیتیم کلرید (LiCl) و پلی (اتیلن گلیکول) (PEG، ۲۰۰ Da، Mw: از سیگما - آلدريج آلمان خریداری و به عنوان مواد افزودنی محلول پیش ساز PVDF به کار گرفته شد. آلبومین سرم گاوی<sup>۲</sup> (BSA، Mw: ۶۷ KDa) تهیه شده از مرک آلمان برای آنالیز پس زنی غشا به عنوان خوراک استفاده شد.

روش تهیه غشا

برای زدودن رطوبت احتمالی، بسیار PVDF به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰°C در آون قرار گرفت. به این ترتیب بسیار

1. Central Composite Design (CCD)

2. Bovine Serum Albumin

که در آن،  $J$  شار آب خالص ( $L/(m^2h)$ )،  $V$  حجم جریان عبوری از غشا ( $L$ )،  $A$  مساحت غشا ( $m^2$ ) و  $\Delta t$  زمان نفوذ ( $h$ ) است. برای کاهش خطا هر محاسبه شار ۳ بار تکرار شد.

#### ارزیابی پس زنی غشا

محلول پروتئینی از حل کردن پروتئین سرم آلبومین (BSA) در محلول بافر فسفات تهیه شده است و غلظت پروتئین در آب در تمام آزمایش‌ها در  $1 \text{ g/L}$  ( $1000 \text{ ppm}$ ) ثابت نگه داشته شد. در همه آزمایش‌ها pH محلول پروتئینی با محلول بافر فسفات (IM, PBS) در مقدار  $7/2$  ثابت نگاه داشته شد. میزان پس زنی BSA با غشا از معادله ۲ به دست آمد.

$$R(\%) = \left[ 1 - \left( \frac{C_p}{C_f} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

که در آن،  $C_p$  غلظت پروتئین در جریان عبوری از غشا و  $C_f$  غلظت پروتئین در جریان خوراک است و برای اندازه‌گیری آن‌ها طیف‌نورسنج (UV Shimadzu) در  $280 \text{ nm}$  به کار گرفته شد.

#### اندازه‌گیری تخلخل

تخلخل ( $\varepsilon$  %) غشا برپایه روش وزنی<sup>۲</sup> با معادله ۳ به دست آمد.

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{\rho_w \cdot A \cdot l} \quad (3)$$

که در آن،  $m_1$  وزن نمونه خیس غشا ( $g$ ) و  $m_2$  وزن نمونه خشک غشا ( $g$ )،  $\rho_w$  چگالی آب ( $0.998 \text{ g/cm}^3$ )،  $A$  سطح مؤثر غشا ( $cm^2$ ) که در اینجا سطح مؤثر غشا برابر با  $28.26 \text{ cm}^2$  و ضخامت غشا ( $cm$ ) است. نمونه خشک از قراردادن نمونه خیس غشا در آون در دمای  $60^\circ \text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت تهیه شد.

سرعت ریخته‌گری متفاوت  $0.3$ ،  $0.75$  و  $1.2 \text{ m/min}$  بررسی شد (جدول ۲). جدول ۳ طراحی آزمایش را نشان می‌دهد.

#### تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی از غشا

برای مشاهده ساختار غشا از تصویر میکروسکوپی سطح مقطع غشا، استفاده شد. نمونه‌ها در ابتدا برای شستشو ۱۵ دقیقه در اتانول قرارداده شد. سپس، نمونه‌ها در دمای محیط خشک و در داخل نیتروژن مایع شکسته و با دستگاه لایه‌نشانی طلا در مرکز پژوهش متالورژی رازی تهران، با لایه‌ای  $80 \text{ \AA}$  انگسترومی از طلا پوشانده شدند. پس از آن عکس‌های میکروسکوپی غشا با دستگاه MIRA3Tescan- XMU تهیه شد.

#### اندازه‌گیری گران‌روی محلول بسپاری

از آنجاکه گران‌روی عامل تاثیرگذاری در فرایند جدایش فازی است، گران‌روی محلول‌های بسپاری با دستگاه شارش‌سنج<sup>۱</sup> شرکت Anton Paar مدل PhysicaMCR501 در دماهای ( $10$ ،  $20$ ،  $30$ ،  $40$  و  $50^\circ \text{C}$ ) اندازه‌گیری شد.

#### شار آب خالص

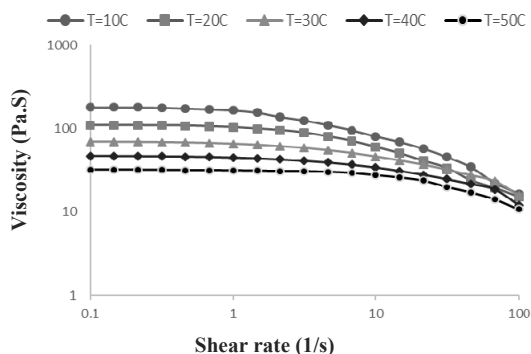
پیش از ارزیابی غشاهای آماده‌شده در سامانه انتها بسته، غشا متراکم‌سازی شد. برای این منظور غشا با اندازه موردنظر در سامانه قرارداده شد و به مدت  $30$  دقیقه تحت فشار  $4$  بار قرار گرفت. پس از آن نفوذپذیری غشا با عبور آب یون‌زدوده از غشا فشرده‌شده، تعیین شد. شار آب خالص غشاها در حالت پایدار و ثابت با سامانه مذکور در فشار  $1$  بار و در دمای اتاق، اندازه‌گیری شد. شار آب خالص با معادله ۱ محاسبه شد.

$$J = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

1. Rheometer

2. Gravimetric





شکل ۱ تغییرات گرانروی محلول پیش ساز PVDF/DMAc/PEG/LiCl با سرعت برشی در دماهای ۱۰ تا ۵۰ °C

جدول ۲ گرانروی اندازه گیری شده

در سطوح متفاوت دمای محلول و سرعت ریخته گری

گرانروی محلول (Pa.s)	دمای محلول (°C)	سرعت ریخته گری (m/min)
۶۱,۳۵	۱۰	۰,۳
۴۶,۲۵	۲۰	
۳۴,۳۵	۳۰	
۲۵,۳۰	۴۰	
۲۰,۶۰	۵۰	
۲۲,۲۰	۱۰	۰,۷۵
۱۹,۴۰	۲۰	
۲۳,۳۰	۳۰	
۱۸,۶۰	۴۰	
۱۳,۲۰	۵۰	
۱۲,۵۰	۱۰	۱,۲
۱۱,۲۰	۲۰	
۱۵,۸۰	۳۰	
۱۴,۲۰	۴۰	
۱۰,۷۶	۵۰	

روش محاسبه میانگین اندازه حفره

میانگین اندازه حفرهها بر پایه معادله ۴ اندازه گیری شد.

$$R_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (۴)$$

که در آن  $R_m$  میانگین شعاع حفرهها،  $\eta$  گرانروی آب خالص برابر با  $(۸,۹ \times 10^{-4} \text{ Pa.s})$ ،  $l$  ضخامت غشا (m)،  $Q$  حجم آب عبور داده شده از غشا ( $\text{m}^3/\text{s}$ )،  $\varepsilon$  تخلخل کلی،  $A$  سطح مؤثر غشا ( $\text{m}^2$ ) و  $\Delta P$  فشار اعمال شده ( $0.1 \text{ MPa}$ ) روی غشاست [۱۱].

### نتیجه‌ها و بحث

گرانروی محلول بسیاری از عامل‌های مهم و تاثیرگذار در فرایند ساخت غشاهای بسیاری به روش جدایی فاز، به حساب می‌آید. توضیح اینکه از دید عملیاتی ریخته‌گری در گرانروی خیلی پایین به علت نفوذ محلول بسیاری به زیر لایه و در گرانروی‌های خیلی بالا به علت عدم امکان ریخته‌گری میسر نیست. گستره گرانروی برای هر فرمولاسیون بسیاری با توجه به گونه‌های متفاوت بسیار و افزودنی‌های متفاوتی که کارگرفته می‌شود بی‌همتا است. در این پژوهش، با توجه به شکل ۱ برای محلول مورد استفاده شرایط ریخته‌گری و سطوح متغیرهای طرح آزمایش به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که گرانروی از  $10 \text{ Pa.s}$  کمتر و از  $25 \text{ Pa.s}$  بیشتر نشود. همچنین، گرانروی اندازه‌گیری شده در دماها و سرعت‌های برشی متفاوت در جدول ۲ ارایه شده است.

بر این پایه نتایج داده‌های تجربی شار آب مقطر و پس‌زنی BSA غشاها بر پایه طرح آزمایش در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳ طراحی آزمایش با دو عامل دما و سرعت ریخته‌گری با نرم افزار Design expert و نتایج شار و پس‌زنی غشاها

آزمون	عامل ۱ سرعت (m/min)	عامل ۲ دما (°C)	پاسخ ۱ شار (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	پاسخ ۲ پس‌زنی (%)
۱	۰٫۳۰	۳۰٫۰۰	۱۲۳	۷۰٫۵
۲	۰٫۷۵	۴۰٫۰۰	۱۵۶	۱۰٫۷۴
۳	۱٫۲۰	۳۰٫۰۰	۱۴۰	۱۰٫۷۳
۴	۰٫۷۵	۳۰٫۰۰	۱۳۳	۷۲٫۰
۵	۰٫۳۰	۴۰٫۰۰	۱۴۸	۷۲٫۷
۶	۱٫۲۰	۵۰٫۰۰	۱۷۰	۸۲٫۰
۷	۰٫۷۵	۵۰٫۰۰	۱۶۴	۷۹٫۴
۸	۰٫۳۰	۵۰٫۰۰	۱۵۹	۷۶٫۷
۹	۱٫۲۰	۴۰٫۰۰	۱۶۱	۷۶٫۰
۱۰	۰٫۷۵	۴۰٫۰۰	۱۵۶	۷۴٫۰

اگر ماشین ریخته‌گری صنعتی مانند دو صفحه‌ی موازی که صفحه بالا ثابت و صفحه پایین با سرعت  $V$  شروع به حرکت می‌کند در نظر گرفته شود و محلول بین این دو صفحه ریخته شود، با حرکت صفحه (تیغه ریخته‌گری) تنش برشی موجب حرکت محلول و افت گران‌روی می‌شود [۱۲]. از آنجایی که گران‌روی بر عملکرد غشا بسیار موثر است در این پژوهش به بررسی ارتباط گران‌روی و عملکرد غشا (شار و پس‌زنی) پرداخته شده است. شار و پس‌زنی به لایه سطحی غشا بستگی دارد. دمای محلول و سرعت فیلم‌کشی نقش مهمی در ساختار غشا ایفا می‌کنند. با افزایش گران‌روی نرخ تبادل حلال و پادحلال کاهش یافته و جدایش با تاخیر اتفاق می‌افتد. در نتیجه ساختار متراکم و ضخیم‌تر در لایه بالایی

ایجاد می‌شود [۱۲ تا ۱۶]. سرعت برشی از معادله ۵ محاسبه می‌شود.

$$\dot{\gamma} = V/h \quad (5)$$

که در آن،  $\dot{\gamma}$  سرعت برشی ( $s^{-1}$ )،  $V$  سرعت ریخته‌گری (m/min) و  $h$  ضخامت تیغه ریخته‌گری (m) است. نتایج ANOVA برای شار و پس‌زنی در جدول ۴ ارائه شده است. مدل پیشنهاد شده به وسیله نرم‌افزار برای شار و پس‌زنی Quadratic است (معادله‌های ۶ و ۷):

$$J = -44.13 + 28.51 V + 7.5 T - 0.34 VT - 0.07T^2 \quad (6)$$

$$R = 83.49 - 2.11 V - 0.88 T + 0.15 VT + 0.01 T^2 \quad (7)$$

که در آن‌ها،  $J$  شار آب (LMH) و  $R$  درصد پس‌زنی BSA است. همچنین،  $V$  سرعت ریخته‌گری (m/s) و  $T$  دمای محلول ریخته‌گری ( $^{\circ}C$ ) است. در مدل ارائه شده برای شار و پس‌زنی، عامل  $V^2$  به دلیل بالا بودن مقدار  $P$  (که به ترتیب برابر با ۰٫۴۸۳۳ و ۰٫۱۳۹۷ است) و برای بهبود جوابدهی مدل حذف شده است. در جدول ۵ میانگین اندازه حفره و تخلخل غشاهایی که مورد بررسی قرار گرفته‌اند ارائه شده است. از آنجایی که سرعت تیغه ریخته‌گری با سرعت برشی رابطه مستقیم دارد، با افزایش سرعت برشی، گران‌روی محلول کاهش یافته و نرخ تبادل حلال و پادحلال افزایش می‌یابد و ساختار متخلخل تشکیل می‌شود. همچنین، با افزایش تنش برشی (سرعت برشی) اندازه حفره‌های سطحی غشا کاهش یافته و پس‌زنی غشا افزایش می‌یابد. کاهش اندازه حفره‌ها را می‌توان به جهت‌یابی ملکولی تحریک‌شده با نرخ برشی در طول فرایند ریخته‌گری فیلم بسپاری نسبت داد. درشت‌ملکول‌هایی که در دسترس نرخ برشی بالاتر قرار دارند نسبت به آن‌هایی که در معرض نرخ برشی کمتری قرار دارند تمایل بیشتری به مرتب‌سازی و هم‌تراز شدن دارند. افزایش جهت‌گیری ملکولی موجب می‌شود زنجیره‌های بسپار به هم نزدیک‌تر شوند و منجر به کاهش حجم آزاد و یا اندازه حفره‌های سطحی شود [۱۲ تا ۱۴].

جدول ۴ نتایج ANOVA شار آب (a) و پس زنی BSA (b)

(a)

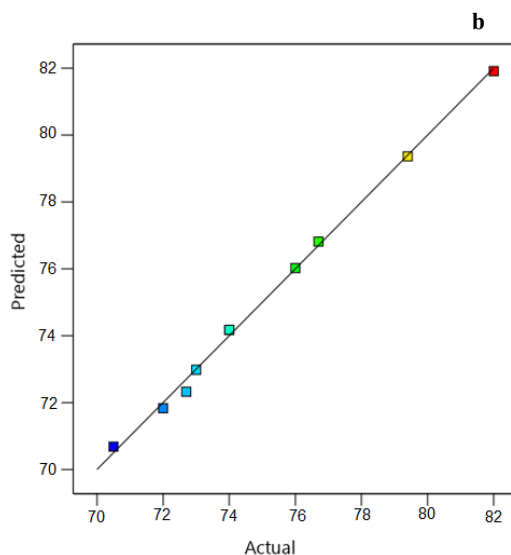
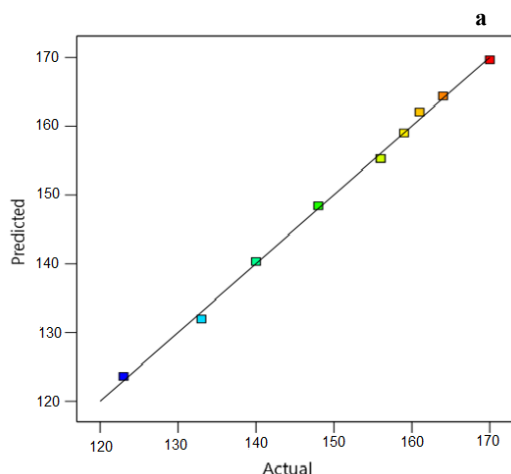
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی*	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۹۷۷٫۷۵	۴	۴۹۴٫۴۴	۵۸۱٫۶۹	<۰٫۰۰۰۱
A-V	۲۸۰٫۱۷	۱	۲۸۰٫۱۷	۳۳۹٫۶۱	<۰٫۰۰۰۱
B-T	۱۵۶۸٫۱۷	۱	۱۵۶۸٫۱۷	۱۸۴۴٫۹۰	<۰٫۰۰۰۱
AB	۹٫۰۰	۱	۹٫۰۰	۱۰٫۵۹	۰٫۰۲۲۶
B <sup>2</sup>	۱۲۰٫۴۲	۱	۱۲۰٫۴۲	۱۴۱٫۶۷	<۰٫۰۰۰۱
باقی مانده	۴٫۲۵	۵	۰٫۸۵۰۰		
عدم انطباق**	۴٫۲۵	۴	۱٫۰۶		
۹۹٫۷۹					R <sup>2</sup> (%)

\* Degree of freedom (df)

\*\* Lack of fit

(b)

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی*	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۱۲٫۵۰	۴	۲۸٫۱۲	۴۹۱٫۹۶	<۰٫۰۰۰۱
A-V	۲۰٫۵۳	۱	۲۰٫۵۳	۳۵۹٫۳۱	<۰٫۰۰۰۱
B-T	۸۵٫۱۳	۱	۸۵٫۱۳	۱۴۸۹٫۱۰	<۰٫۰۰۰۱
AB	۱٫۹۶	۱	۱٫۹۶	۳۴٫۲۹	۰٫۰۰۲۱
B <sup>2</sup>	۴٫۸۷	۱	۴٫۸۷	۸۵٫۲۵	۰٫۰۰۰۳
باقی مانده	۰٫۲۸۵۸	۵	۰٫۰۵۷۲		
عدم انطباق**	۰٫۲۸۵۸	۴	۰٫۰۷۱۵		
۹۹٫۷۶					R <sup>2</sup> (%)



شکل ۲ نمودار مقادیر پیش بینی شده به وسیله مدل های شار (a) (بر حسب LMH) و درصد پس زنی (b) در برابر مقادیر تجربی

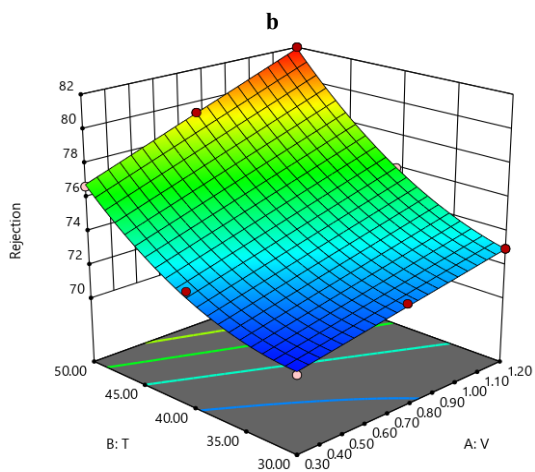
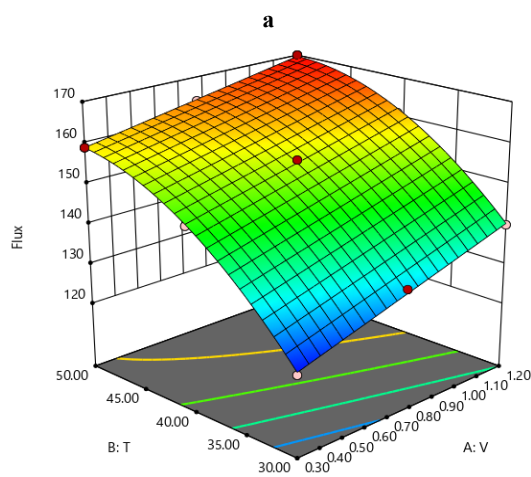
همان طور که در جدول ۴ مشاهده می شود برای هر دو مدل مقدار F به اندازه کافی بزرگ است که اهمیت مدل را نشان می دهد. برای هر عامل مقدار P کمتر از ۰٫۰۵ نشان دهنده معنی دار بودن آن عامل است. R<sup>2</sup> برای مدل پس زنی ۹۹٫۷۶٪ و برای مدل شار ۹۹٫۷۹٪ که مقادیر مربوط بالا و سازگاری خوبی با داده های تجربی دارند. ۰٫۲۴٪ و ۰٫۲۱٪ انحراف از داده های تجربی را می توان به خطای آزمایشگاهی ربط داد. بنابراین، هر دو مدل از نظر آماری معتبر است و می تواند برای پیش بینی عملکرد غشای

شده و اندازه منافذ سطحی غشا کاهش یافته است. نتیجه‌های به دست آمده با نتیجه‌های گزارش شده دیگر همخوانی دارد [۱۴ تا ۱۶]. اندازه حفره‌های سطح غشا در جدول ۵ ارایه شده است.

جدول ۵ میانگین اندازه حفره‌های سطح و تخلخل کل غشا

غشا	میانگین شعاع حفره‌ها (nm)	حجم کل تخلخل (%)
R1	۵,۹	۵۰,۰
R3	۵,۱	۵۵,۷
R4	۵,۶	۵۳,۰
R6	۴,۵	۶۵,۸

با بهینه‌سازی عامل‌ها بر پایه دستیابی به بیشینه شار آب و پس‌زنی غشا، سرعت  $۱,۲ \text{ m/min}$  و دمای  $۵۰^\circ\text{C}$  به‌عنوان شرایط بهینه ساخت غشا تعیین شد. شرایط بهینه برپایه نتایج آزمایش‌های شار و پس‌زنی که در جدول ۳ نیز ارایه شده است، قابل تأیید است. به دلیل محدودیت‌های عملیاتی، امکان انتخاب سرعت‌هایی متفاوت از سرعت‌های ارزیابی‌شده در مدل نبود و برای اعتبارسنجی مدل‌های به‌دست‌آمده، سرعت  $۱,۲ \text{ m/min}$  و دمای  $۴۵^\circ\text{C}$  در نظر گرفته شد. بدین منظور، محلول بسپاری در دمای  $۴۵^\circ\text{C}$  تهیه و با سرعت  $۱,۲ \text{ m/min}$  ریخته‌گری شد و از غشا تهیه‌شده آزمون شار آب خالص و پس‌زنی گرفته و مقادیر آزمایشگاهی با نتایج پیش‌بینی‌شده با مدل توسعه‌یافته در این مقاله مقایسه شد. نتایج اعتبارسنجی در جدول ۶ ارایه شده است و سازگاری خوبی با داده‌های تجربی نشان می‌دهد.



شکل ۳ نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی تغییرات هم‌زمان شار (a) (بر حسب LMH) و درصد پس‌زنی (b) غشای PVDF در دما و سرعت‌های متفاوت

افزایش سرعت ریخته‌گری، شار آب و پس‌زنی پروتئین را افزایش می‌دهد، چون که نرخ تبادل حلال و پادحلال افزایش می‌یابد و جدایش سریع‌تر اتفاق می‌افتد. همچنین، حفره‌های انگشت مانند تشکیل و اندازه حفره‌های سطح غشا کاهش می‌یابد. با افزایش دمای محلول، شار آب و پس‌زنی BSA نیز افزایش یافته است. همان‌طور که در تصاویر SEM (شکل ۴) نشان داده شده است با افزایش دما، منافذ انگشتی بزرگ تولید

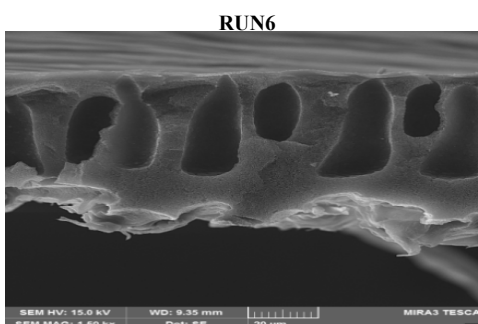
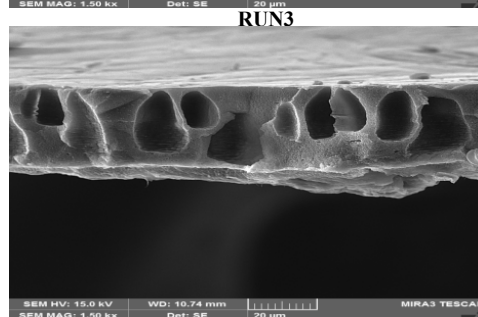
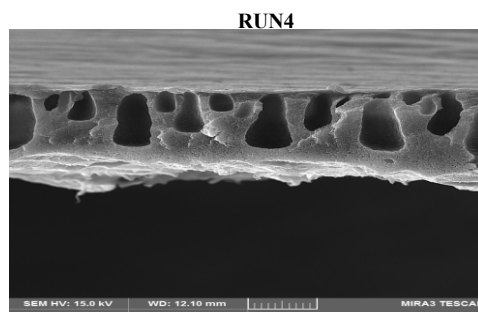
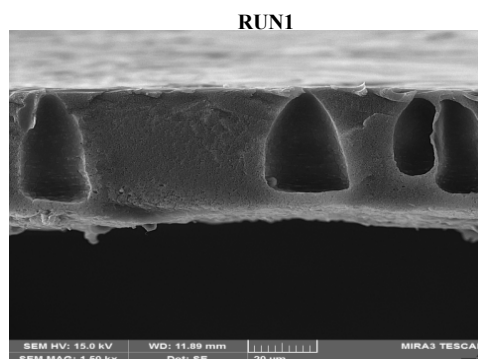
جدول ۶ نتایج اعتبارسنجی مدل ارایه شده برای شار و پس زنی غشا

$J_c=167,4$	$J_e=166,9$	Error%=0,34
$R_c=77,8$	$R_e=77,4$	Error%=0,52

اندیس های c و e به ترتیب بیانگر مدل و داده های تجربی است.

### نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، اثر سرعت برشی و دما برگرانروی محلول PVDF و تاثیر گرانروی بر علمکرد غشای فراصافش بررسی شد. با توجه به انتخاب شرایط ریخته گری و سطوح متغیرهای طرح آزمایش، مدل در گستره گرانروی مناسب برای ریخته گری، سازگاری خوبی با داده های تجربی نشان داد. نتایج این پژوهش حاکی از آن است که نمودارهای تجربی گرانروی محلول بسپاری بر حسب سرعت برشی، ابزار مناسبی برای تعیین شرایط عملیاتی ریخته گری در فرایند ساخت غشاهای بسپاری به روش وارونگی فازی به حساب می آید. برپایه مدل ارایه شده در این پژوهش شرایط بهینه عملیاتی در گستره گرانروی مناسب برای ریخته گری، معادل سرعت  $1,2 \text{ m/min}$  و دمای محلول بسپاری  $50^\circ\text{C}$  تعیین شد.



شکل ۴ تصاویر FESEM مقطع عرضی غشاهای خالص PVDF

## مراجع

- [1] Kang, G.-D.; Cao, Y.-M.; Journal of Membrane Science 463, 145-165, 2014.
- [2] Jung, Jun Tae, Jeong F. Kim, Ho Hyun Wang, Emanuele Di Nicolo, Enrico Drioli, and Young Moo Lee. Journal of Membrane Science 514, 250-263, 2016.
- [3] Li, H.-B.; Shi, W.-Y.; Zhang, Y.-F.; Liu, D.-Q.; Liu, X.-F.; Polymers 6(6), 1846-1861, 2014.
- [4] Bottino, A.; Capannelli, G.; Munari, S.; Turturro, A.; Desalination 68(2-3), 167-177, 1988.
- [5] Yuliwati, E.; Ismail, A.F.; Desalination 273(1), 226-234, 2011.
- [6] Hou, T.; Chen, H.; Zhang, L.; Acta Polymerica Sinica 12, 271-281, 2008.
- [7] Buchori, L.; International Journal of Science and Engineering 1(2), 38-40, 2010.
- [8] Haponka M.; Trojanowska, A.; Nogalska, A.; Jastrzab, R.; Gumi, T.; Tylkowski, B.; Polymers 9(12), 718-731, 2017.
- [9] Shen J.L.; Zhang, Q.; Yin, Q.; Cui, Z.L.; Li, W.X.; Xing, W.H.; Journal of Membrane Science 521, 95-103, 2017.
- [10] Tavakolmoghadam, M.; Mokhtare, A.; Rekabdar, F.; Esmaeili, M.; Khali Khaneghah, A.H.; Materials Research Express 7(1), 015312, 2020.
- [11] Rajabi, Sh.; Khodadadi, F.; Tavakolmoghadam, M.; Rekabdar, F.; Membrane Water Treatment 11(4), 237-245, 2020.
- [12] Bitterlich, B.; Lutz, C.; Roosen, A.; Ceramic International 28(6), 675-683, 2002.
- [13] Zhang, L.Q.; Zang, G.; Advanced Materials Research 1048, 448-451, 2014.
- [14] Khayet, M.; Feng, C.Y.; Khulbe, K.C.; Matsuura, T.; Desalination 148(1-3), 321-327, 2002.
- [15] Lin, D.-J., Chang, C.-L., Huang, F.-M.; Cheng, L.-P.; Polymers 44(2), 413-422, 2003.
- [16] Yeow, M.L.; Liu, Y.T.; Li, K.; Journal of Applied Polymer Science 92(3), 1782-1789, 2004.

## حذف یون کادمیم از روی اکسید مورد استفاده در صنایع لاستیک با مشتق کالیکس[۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل

اشکان باقری چناری<sup>۱</sup>، منوچهر مامقانی<sup>۲</sup>، ماندانا صابرتهرانی<sup>۳\*</sup> و محمد نیک پسند<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران
۲. استاد شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران
۳. استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۴. دانشیار شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

دریافت: مهر ۹۸ بازنگری: آبان ۹۸ پذیرش: آبان ۹۸

**چکیده:** روی اکسید به عنوان یک ماده صنعتی مهم در صنایع متفاوت به ویژه صنعت لاستیک به حساب می آید. از این رو، حذف این ناخالصی ها به ویژه کادمیم، به دلیل تاثیر در فرایند پخت آمیزه های لاستیکی و همچنین اثرات مخرب زیست محیطی، مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، ابتدا تتراکلروسولفونیل کالیکس[۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل با روش های موجود در مراجع تهیه و به عنوان جاذب یون های کادمیم از محلول اسیدی روی اکسید به کار گرفته شد. حذف این یون از محلول مورد نظر در هر مرحله با طیف سنجی جذب اتمی دنبال شد. با استفاده از غلظت یون های کادمیم در محلول در مراحل متفاوت، درصد جذب و ظرفیت جذب محاسبه شد. نتایج به دست آمده نشان دهنده حذف موثر یون های کادمیم از محلول روی اکسید با تتراکلروسولفونیل کالیکس[۴] آرن تثبیت شده روی بستر سیلیکاژل بود و این در حالی است که استفاده از سیلیکاژل به تنهایی، تاثیری در جذب این یون ها نداشت.

**واژه های کلیدی:** روی اکسید، کادمیم، آمیزه لاستیکی، تتراکلروسولفونیل کالیکس[۴] آرن، سیلیکاژل

### مقدمه

گوگرد-شتاب دهنده-روی اکسید با افزایش اسیدهای چرب به صورت روی استنارات، روی لورات و... فعال می شود [۲ و ۳]. این ترکیب به صورت صنعتی با دو روش فرانسوی و آمریکایی تولید می شود که در فرایند فرانسوی فلز خالص را برای تشکیل روی اکسید تبخیر می کنند، ولی در فرایند آمریکایی فلز روی را

روی اکسید در صنایع متفاوتی مانند صنایع لاستیک، دارویی، آرایشی بهداشتی، نساجی و ... کاربرد دارد [۱]. بیش از صد سال است که از روی اکسید به عنوان پرکننده و فعال کننده در آمیزه های لاستیکی به کار گرفته می شود. سامانه الاستومر-

هسته‌های هیدروژن و کربن، تجزیه عنصری و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند [۲۲ تا ۱۸]. پس از تأیید ساختارها، تأثیر ترکیب تتراکلروسولفونیل کالیکس [۴] آرN تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل (CSC[4]A-SiO<sub>2</sub>) به عنوان جاذب برای حذف یون‌های کادمیم از محلول روی اکسید بررسی شد.

#### مواد و دستگاه‌ها

پارا-ترشی بوتیل فنل، دی فنیل اتر، سدیم هیدروکسید، دی اتیل اتر، متانول، سیلیکاژل، هیدروکلریک اسید ۳۷٪، استیک اسید گلاسیال و کاغذ TLC از شرکت مرک، کلروسولفونیک اسید از شرکت سیگما-آلدریج، فرمالدهید، دی کلرومتان، کلروفرم، استون، اتیل استات، زایلن، سولفوریک اسید ۹۷٪ و نیتریک اسید ۶۵٪ از شرکت صنایع شیمیایی دکتر مجلی تهیه شدند. طیف‌های <sup>1</sup>H NMR و <sup>13</sup>C NMR به ترتیب با دستگاه Bruker AM-500 MHz و Bruker AM-125 MHz در حلال‌های کلروفرم و دی متیل سولفو کسید دوتریم دار، طیف‌های FTIR با Bruker Tensor 27، تجزیه عنصری با دستگاه Vario III، تصاویر SEM با دستگاه Vega Tescan و طیف‌سنجی جذب اتمی با دستگاه Varian AA-240 انجام شد.

تهیه ۵، ۱۱، ۱۷ و ۲۳-تترا ترشی-بوتیل کالیکس [۴] آرN در یک بالن سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری ۳ گرم (۲۰ میلی مول) پارا-ترشی بوتیل فنل به ۰/۱ گرم سدیم هیدروکسید حل شده در آب به همراه ۳ میلی لیتر فرمالدهید ۳۷٪ افزوده شد. دمای این مخلوط ضمن هم‌زدن بوسیله هم‌زن مکانیکی تا ۱۳۰ °C افزایش یافت. گرمادهی تا زمانی که مخلوط واکنش از زرد روشن به توده گران‌رو زرد تیره تبدیل شد، ادامه پیدا کرد. در طول این مدت، حدود ۳۰ میلی لیتر دی فنیل اتر تا حدود ۵۰ °C گرمادهی و به مخلوط واکنش افزوده شد. بالن دوباره درون حمام روغن قرار داده شد. این

با زغال سنگ گرمادهی می‌کنند تا اکسید آن تشکیل شود [۴]. وجود ناخالصی فلزات سنگین از جمله کادمیم در روی اکسید تهیه شده به روش صنعتی بر ویژگی‌های آمیزه‌های لاستیکی و همچنین محیط‌زیست تأثیرگذار است. از یک طرف کادمیم موجب به تاخیر افتادن تشکیل نخستین پیوندهای عرضی در آمیزه‌های لاستیکی می‌شود و از این راه زمان ایمنی پخت<sup>۱</sup> را افزایش می‌دهد [۵]؛ از طرف دیگر وجود این فلز در پساب کارخانه‌های تولید و بازیافت تایر، صنایع شیمیایی و ... موجب نفوذ آن به منابع آب و آلودگی این منابع می‌شود [۶ تا ۸]. کادمیم یک فلز سمی است که به‌ویژه در کلیه تجمع پیدا کرده و تماس مستقیم با این فلز سبب اختلال در عملکرد کلیه، استخوان، جگر و خون می‌شود [۱۴ تا ۱۹]. در این راستا و برای حذف فلزات سنگین از آب و پساب‌ها، مشتقات کالیکس آرN‌ها در پژوهش‌های بسیاری به کار گرفته شده است. یاماتو و همکارانش در سال ۱۹۹۸ موفق به تهیه ترکیب (۲-پیریدیل متوکسی) کالیکس آرN شدند که از آن برای حذف یون‌های نقره از محلول آبی استفاده کردند [۱۵]. در همان سال یوردانو و همکارانش از کالیکس آرN‌هایی که دارای اتم گوگرد در ساختار خود بودند برای استخراج انتخابی فلزات سنگینی مانند سرب و کادمیم از محلول آبی استفاده کردند [۱۶]. در سال ۲۰۰۳ نیز ماتسومیا و همکارانش از تیا کالیکس [۴] آرN تتراسولفات بارگذاری شده بر بستر یک رزین، موفق به حذف انتخابی یون‌های کبالت، جیوه، مس، روی و کادمیم از محیط اسیدی و خنثی شدند [۱۷]. در سال‌های بعد پژوهش‌های بیشتری برای تهیه و به‌کارگیری مشتقات کالیکس آرN‌ها برای حذف انتخابی یون‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی انجام شد [۲۲ تا ۱۸]. در این پژوهش، مشتق کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرN تهیه و بر بستر سیلیکاژل تثبیت شد. ساختارهای تهیه شده با روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، رزونانس مغناطیسی

1. Scorch time



مقدار اضافی (۵ میلی‌لیتر) از کلروسولفونیک اسید به آهستگی و در مقادیر ۰/۵ میلی‌لیتر و به فاصله هر ۷ الی ۸ دقیقه یک بار به مخلوط واکنش افزوده شد. در این مدت دمای مخلوط واکنش واپایش شد تا از صفر درجه سانتی‌گراد تجاوز نکند. از آنجایی که کلروسولفونیک اسید سریع تجزیه می‌شود و بخارهای آن بسیار سمی و خورنده هستند، عمل افزایش آن با سرنگ ویژه و دستکش پاداسید انجام شد. زمانی که افزایش کلروسولفونیک اسید پایان یافت، این مخلوط در حالی که به شدت هم می‌خورد، به مدت ۱ ساعت بازروانی شد. پیشرفت واکنش مرتباً با TLC<sup>۲</sup> دنبال شد. پس از پایان واکنش، مخلوط تا دمای محیط سرد و سپس ۳۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل اتر خشک به آن افزوده شد. در حین انجام این کار رنگ مخلوط واکنش از قهوه‌ای تیره به نارنجی تغییر پیدا کرد و کلروسولفونیل‌کالیکس [۴]آرن به صورت رسوب سفید رنگ ته‌نشین شد. این رسوب با کاغذ صافی جداسازی و چندین بار با متانول شسته شد تا همه ناخالصی‌ها از فرآورده نهایی خارج شود. در انتها پودر سفید رنگ کلروسولفونیل‌کالیکس [۴]آرن به مقدار ۱/۵ گرم با بازده ۹۲٪ و نقطه ذوب °C ۲۳۰ > به دست آمد (شکل ۱).

Mp: >230 °C; FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 650, 1163, 1356, 3190; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ<sub>H</sub>: 3.94 (s, 8H, CH<sub>2</sub>), 7.37 (s, 8H, Ar-H), 8.82 (s, 4H, OH) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub>: 30.4, 126.4, 127.3, 138.3, 151.4 ppm.

تهیه کلروسولفونیل‌کالیکس [۴]آرن تثبیت‌شده بر بستر سیلیکاژل (CSC[4]A-SiO<sub>2</sub>)  
الف) فعال‌سازی سیلیکاژل

ابتدا برای فعال‌سازی سیلانول‌های سطح سیلیکاژل ۱۰۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۹۷٪ به همراه ۲۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ در یک بالن مجهز به مبرد ریخته و مقدار ۴ گرم

مخلوط در حالی که با همزن مکانیکی مداوم هم‌زده می‌شد تا دمای °C ۱۲۰ گرمادهی شد. گرمادهی درحالی‌که گاز نیتروژن از یک دهانه بالن وارد مخلوط و از دهانه دیگر خارج می‌شد به مدت ۲ الی ۳ ساعت ادامه یافت. سپس، پی‌پت ورودی گاز نیتروژن از بالن جدا و بالن به یک منتل گرمایی انتقال داده شد. همراه با همزن مکانیکی، مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای °C ۲۶۰ بازروانی شد. در نهایت مخلوط واکنش سرد شد تا دمای آن به دمای محیط برسد. ۳۰ میلی‌لیتر اتیل‌استات به مخلوط نهایی افزوده و به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد. با افزوده کردن اتیل‌استات، بلورهای کالیکس‌آرن ته‌نشین شدند. این بلورها با شیشه متخلخل<sup>۱</sup> و ارلن خلاء صاف و با استیک اسید، اتیل‌استات و استون هر کدام به مقدار ۱۰ میلی‌لیتر شسته شد. در انتها پارا-ترشی-بوتیل‌کالیکس [۴]آرن به مقدار ۱/۹۸ گرم، با بازده ۶۱٪ و با نقطه ذوب ۳۴۴-۳۴۲ تا °C ۳۴۴ به دست آمد (شکل ۱).

Mp: 342-344 °C; FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1482, 1606, 2953, 3169; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>H</sub>: 1.14 (s, 36H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.46 (d, J = 12.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.22 (d, J = 12.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.98 (s, 8H, Ar-H), 10.27 (s, 4H, OH) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ<sub>C</sub>: 31.8, 32.5, 34.0, 126.2, 128.1, 144.5, 146.8 ppm.

تهیه ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳-تترا کلروسولفونیل‌کالیکس [۴]آرن  
مخلوطی از پارا-ترشی-بوتیل‌کالیکس [۴]آرن تهیه شده از مرحله پیش (۱/۳ گرم معادل ۲ میلی‌مول) و دی‌کلرومتان بدون آب (۲۵ میلی‌لیتر) به یک بالن ته‌گرد سه دهانه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مبرد و دهانه بسته‌شده با درپوش غشایی منتقل شد. این مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق و جو نیتروژن هم‌زده شد. دمای مخلوط واکنش با حمام یخ و نمک بین -۵ تا °C ۱۰- قرار داده شد و پس از آن با واپایش دمای حمام در همین گستره،

1. Sintered glass

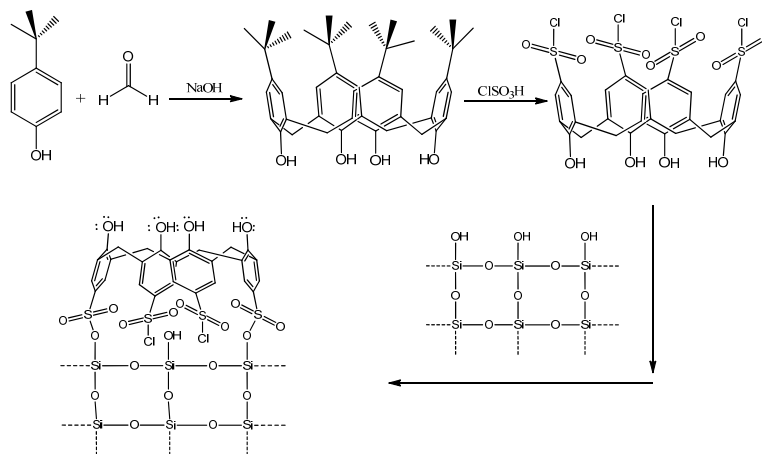
2. Thin layer chromatography (TLC)

دمای  $140^{\circ}\text{C}$  به مدت ۹۰ ساعت بازروانی شد. به منظور جلوگیری از خرد شدن ذرات سیلیکا و در نتیجه تغییر مساحت سطح ویژه این ذرات در طول واکنش، همزدن از طریق ایجاد حباب‌های گاز نیتروژن در مخلوط انجام شد. پس از پایان زمان بازروانی، مخلوط واکنش با شیشه متخلخل صاف و ماده جامد به دست آمده به ترتیب با ۳۰ میلی لیتر دی کلرومتان، ۳۰ میلی لیتر دی اتیل اتر، ۳۰ میلی لیتر متانول و ۳۰ میلی لیتر استون شسته شد. کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن‌های واکنش نداده و محبوس شده داخل خلل و فرج سیلیکاژل با استفاده از سامانه سوکسله به مدت ۱۲ ساعت با استون استخراج شد. محلول استون به طور مرتب با TLC بررسی شد تا لک مربوط به کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن‌های واکنش نداده ناپدید شد. پس از پایان عملیات سوکسله، صافی انگشتانه‌ای حاوی ترکیب CSC[4]A-SiO<sub>2</sub> به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  در آون خشک شد (شکل ۱).

سیلیکاژل به آن افزوده شد. پس از ۲۴ ساعت، این مخلوط با سینتر گلاس صاف شده و پودر بسیار ریز و سفید رنگ سیلیکاژل با آب یون زدوده تا خنثی شدن کامل شسته شد. در مرحله بعد سیلیکاژل به دفعات با استون، متانول و دی کلرومتان شسته و سپس، در آون با دمای  $300^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت خشک شد.

ب) تثبیت تترا-کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن بر بستر سیلیکاژل

سیلیکاژل فعال شده به مدت ۱ ساعت در جریان گاز نیتروژن قرار گرفت و بلافاصله به یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی لیتری مجهز به سامانه بازروانی و یک لوله برای هدایت کردن گاز HCl آزاد شده حین واکنش به داخل محلول نیترات نقره انتقال یافت و مقدار ۱۵۰ میلی لیتر زایلین خشک و ۳ گرم کلروسولفونیل-کالیکس [۴] آرن سنتز شده از مرحله ی قبل به آن افزوده شد. این مخلوط در حالی که مداوم همزده می شد، تحت جو نیتروژن در



شکل ۱ مراحل تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل (CSC[4]A-SiO<sub>2</sub>)

به این ترتیب که ۴ گرم از روی اکسید در ۲۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر هم زده شد تا به حالت تعلیق درآمد. سپس ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۳۷/۵٪ به آن افزوده و در حالی که مداوم هم می خورد، تا نقطه جوش گرمادهی شد. در مرحله

حذف فلز کادمیم از محلول اسیدی روی اکسید با CSC[4]A-SiO<sub>2</sub> برای حذف ناخالصی‌های یون‌های کادمیم، ابتدا روی اکسید دارای ناخالصی کادمیم در مخلوط آب و اسید حل شد.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال چهاردهم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۹

درصد جذب و ظرفیت جذب با معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد.

$$\text{درصد جذب} = ((C_i - C_f) / C_i) \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = ((C_i - C_e)V) / m \quad (2)$$

که در آن‌ها،  $C_i$  غلظت اولیه،  $C_f$  غلظت پایانی،  $C_e$  غلظت در حال تعادل،  $V$  حجم محلول،  $m$  جرم جاذب به‌کارگرفته‌شده و  $q_e$  ظرفیت جذب است. برپایه داده‌های به‌دست آمده از جذب اتمی برای هر مرحله درصد جذب و ظرفیت جذب محاسبه شد (جدول ۱).

بعد ۱/۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ افزوده و ۵ الی ۱۰ دقیقه در نقطه جوش گرمادهی و در نهایت این محلول به یک بالن ژوژه ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل و به حجم رسانده شد [۲۶ و ۲۷]. ۵۰ میلی‌لیتر از محلول روی اکسید تهیه‌شده به ترتیب با ۱، ۲ و ۳ گرم از ترکیب تهیه‌شده به‌عنوان جاذب در زمان‌های متفاوت بین ۰/۵ تا ۶ ساعت هم‌زده شد و در هر مرحله برای بررسی حذف یون‌های کادمیم از محلول موردنظر طیف جذب اتمی در طول موج ۲۲۸/۸ نانومتر تهیه شد.

## نتیجه‌ها و بحث

جدول ۱ درصد جذب و ظرفیت یون کادمیم به‌دست آمده برای جاذب‌های تهیه‌شده

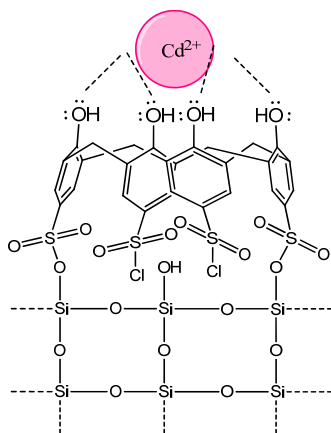
ردیف	زمان (ساعت)	جاذب I			جاذب II			جاذب III			جاذب IV	
		غلظت یون کادمیم (ppm)	درصد جذب یون کادمیم	ظرفیت جذب یون کادمیم (mg/g)	غلظت یون کادمیم (ppm)	درصد جذب یون کادمیم	ظرفیت جذب یون کادمیم (mg/g)	غلظت یون کادمیم (ppm)	درصد جذب یون کادمیم	ظرفیت جذب یون کادمیم (mg/g)	غلظت یون کادمیم (ppm)	درصد جذب یون کادمیم
۱	۰	۴۳/۵	۰/۰	۰/۰	۴۳/۵	۰/۰	۰/۰	۴۳/۵	۰/۰	۰/۰	۴۳/۵	۰/۰
۲	۰/۵	۴۱/۹	۳/۷	۰/۰۸	۴۰/۱	۷/۸	۰/۰۹	۳۸/۶	۱۱/۳	۰/۸	۴۳/۵	۰/۰
۳	۱	۴۰/۲	۷/۶	۰/۱۶	۳۷/۰	۱۴/۹	۰/۱۶	۳۳/۹	۲۲/۱	۰/۱۶	-	-
۴	۱/۵	۲۸/۸	۱۰/۸	۰/۲۳	۳۴/۹	۱۹/۸	۰/۲۲	۲۹/۹	۳۱/۳	۰/۲۳	۴۳/۵	۰/۰
۵	۲	۳۷/۶	۱۳/۶	۰/۳۰	۳۲/۴	۲۵/۵	۰/۲۸	۲۶/۱	۴۰/۰	۰/۲۹	-	-
۶	۲/۵	۳۶/۶	۱۵/۹	۰/۳۵	۳۰/۱	۳۰/۸	۰/۳۴	۲۳/۴	۴۶/۲	۰/۳۴	-	-
۷	۳	۳۵/۸	۱۷/۷	۰/۳۹	۲۸/۶	۳۴/۳	۰/۳۸	۲۱/۳	۵۱/۰	۰/۳۷	-	-
۸	۳/۵	۳۶/۲	۱۶/۸	-	۲۹/۷	۳۱/۷	-	۲۴/۸	۴۳/۰	-	-	-
۹	۴	۳۷/۸	۱۳/۳	-	۳۴/۹	۲۰/۵	-	۲۸/۳	۳۴/۹	-	-	-
۱۰	۴/۵	۳۹/۹	۸/۳	-	۳۷/۴	۱۴/۰	-	۳۳/۳	۲۳/۴	-	-	-
۱۱	۵	۴۲/۱	۳/۲	-	۴۰/۱	۷/۸	-	۳۷/۴	۱۴/۰	-	-	-
۱۲	۵/۵	۴۲/۸	۱/۶	-	۴۲/۱	۳/۲	-	۴۰/۸	۶/۲	-	-	-
۱۳	۶	۴۳/۵	۰/۰	-	۴۳/۵	۰/۰	-	۴۳/۵	۰/۰	-	-	-

I مقدار ۱ گرم کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل در ۵۰ میلی‌لیتر محلول روی اکسید  
 II مقدار ۲ گرم کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل در ۵۰ میلی‌لیتر محلول روی اکسید  
 III مقدار ۳ گرم کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل در ۵۰ میلی‌لیتر محلول روی اکسید  
 IV مقدار ۱ گرم سیلیکاژل مورد استفاده در تهیه ترکیب جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول روی اکسید

افزایش یافت. بیشترین مقدار جذب در ۳ ساعت اتفاق افتاد که زمان بهینه برای جذب یون‌های کادمیم از محلول روی اکسید است، چراکه پس از آن واجذب اتفاق افتاده و بتدریج

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان هم‌زدن محلول روی اکسید با جاذب از ۰/۵ تا ۳ ساعت، غلظت یون‌های کادمیم در محلول کاهش و در نتیجه درصد جذب

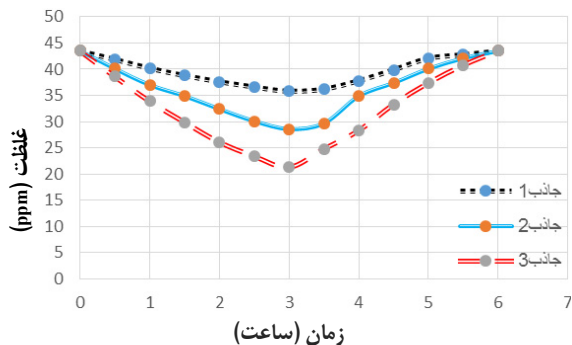
کالیکس‌آرن‌ها در ساختار خود حفره‌های آب‌گریز دارند و می‌توانند یون‌ها و مولکول‌های دیگر را به عنوان مهمان بپذیرند که این اتفاق از طریق ایجاد پیوندهای غیرکووالانسی امکان‌پذیر می‌شود. حال با توجه به ساختار تتراکلروسولفونیل‌کالیکس [۴] آرن تثبیت‌شده بر بستر سیلیکاژل که از راه ایجاد پیوندهای شیمیایی بین گروه‌های سولفونیل با گروه‌های سیلانول موجود در سطح سیلیکاژل بر این بستر قرار گرفته است، چهار گروه هیدروکسی مشتق کالیکس‌آرن با داشتن جفت الکترون‌های غیرپیوندی، می‌توانند با یون‌های متفاوت با بار مثبت برهم‌کنش‌های یون-دو قطبی ایجاد کرده و آن‌ها را به عنوان مهمان درون حفره کالیکس‌آرن بپذیرند (شکل ۴).



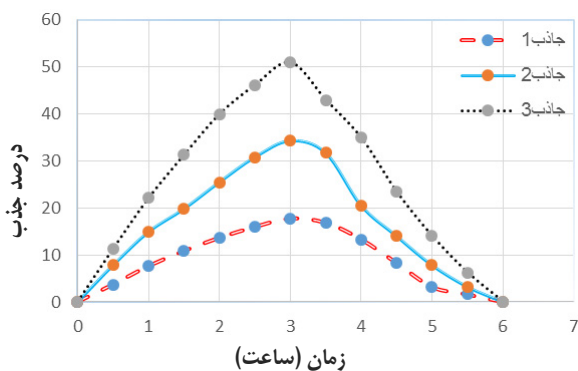
شکل ۴ ایجاد برهم‌کنش یون - دو قطبی بین گروه‌های هیدروکسی کالیکس‌آرن و یون کادمیم

متناسب با افزایش غلظت جاذب، غلظت پایانی یون‌های کادمیم در محلول در هر مرحله کاهش بیشتری را نشان داد. بنابراین، ظرفیت جذب در غلظت‌های متفاوت، تفاوت معناداری را نشان نمی‌دهد (جدول ۲)، ولی روند افزایشی ظرفیت جذب بین ۰/۵ تا ۳ ساعت کاهش می‌یابد که این نتیجه می‌تواند به علت اشغال شدن جایگاه‌های فعال برای

تا ۶ ساعت یون‌های کادمیم به درون محلول باز می‌گردند. افزایش غلظت جاذب در محلول نیز با افزایش درصد جذب همراه بود چراکه در واقع با افزایش غلظت آن تعداد جایگاه‌های پذیرش یون‌های کادمیم افزایش می‌یابد (شکل‌های ۲ و ۳). از طرف دیگر، سیلیکاژل مورد استفاده برای تهیه ترکیب  $CSC[4]A-SiO_2$  به عنوان شاهد برای حذف یون‌های کادمیم از محلول مورد آزمون استفاده شد. همان‌طور که داده‌های به‌دست آمده از جذب اتمی نشان می‌دهد که پس از ۰/۵ و ۱/۵ ساعت هم‌زدن، هیچ‌گونه جذب یونی صورت نگرفت که این نشان‌دهنده جذب یون با مشتق کالیکس‌آرن تثبیت‌شده بر بستر سیلیکاژل است.



شکل ۲ نمودار تغییرات غلظت یون کادمیم در مجاور جاذب بر حسب زمان



شکل ۳ نمودار تغییرات درصد جذب یون کادمیم بر حسب زمان

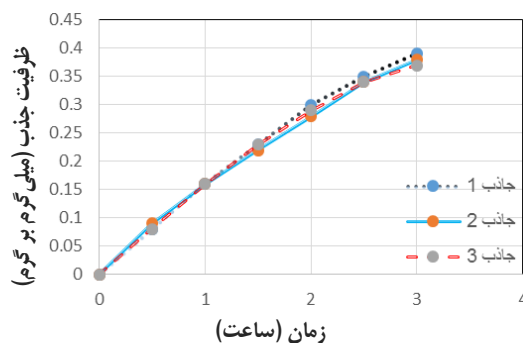
### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از تتراکلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن تثبیت شده بر بستر سیلیکاژل به عنوان جاذب برای حذف یون‌های کادمیم از محلول اسیدی روی اکسید استفاده شد. نتایج به دست آمده از جذب اتمی نشان داد که این ترکیب به عنوان جاذب، ظرفیت قابل توجهی برای جذب یون‌های کادمیم از محلول مورد نظر دارد و همچنین، با افزایش غلظت ترکیب جاذب در محلول، ظرفیت جذب حفظ می‌شود و درصد جذب به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

### سپاسگزاری

از جناب آقای پروفسور سعید تقوایی بابت راهنمایی و همکاری در انجام این پژوهش و همچنین، مرکز تحقیقات لاستیک ایران به دلیل در اختیار قرار دادن آزمایشگاه برای انجام کارهای عملی این پژوهش بسیار سپاسگزاریم.

پذیرش یون کادمیم در جاذب باشد که با افزایش زمان، تعداد جایگاه‌های اشغال نشده کمتری برای جذب یون‌ها باقی می‌ماند و در نتیجه ظرفیت جذب کاهش می‌یابد (شکل ۵).



شکل ۵ نمودار تغییرات ظرفیت جذب برحسب زمان

### مراجع

- [1] Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T.; Materials 7(4), 2833-2881, 2014.
- [2] Moezzi, A.; McDonagh, A.M.; Cortie, M.B. Chem. Eng. J. 185, 1-22, 2012.
- [3] Bahnemann, D.W.; Kormann, C.; Hoffmann, M.R.; J. Phys. Chem. 91(14), 3789-3798, 1987.
- [4] Sahoo, S.; Maiti, M.; Ganguly, A.; Jacob George, J.; J. Appl. Polym. Sci. 105(4), 2407-2415, 2007.
- [5] Cotton, F.H.; Westhead, J.; Rubber Chem. Technol. 11(2), 331-347, 1938.
- [6] Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q.; J. Hazard Mater. 211, 317-331, 2012.
- [7] Naiya, T.K.; Bhattacharya, A.K.; Das, S.K.; J. Colloid Interface Sci. 333(1), 14-26, 2009.
- [8] Zhao, G.; Wu, X.; Tan, X.; Wang, X.; Open Colloid. Sci. J. 4(1), 19-31, 2010.
- [9] Järup, L.; Berglund, M.; Elinder, C.G.; Nordberg, G.; Vanter, M.; Scandinavian Journal of Work, Environment & Health, 1-51, 1998.
- [10] Pan, J.; Plant, J.A.; Voulvoulis, N.; Oates, C.J.; Ihlenfeld, C.; Environ Geochem Health 32(1), 1-12, 2010.
- [11] Martin, S.; Griswold, W.; Environ. Sci. Technol. Briefs Citizens 15, 1-6, 2009.
- [12] Järup, L.; Åkesson, A.; Toxicol. Appl. Pharmacol. 238(3), 201-208, 2009.
- [13] Ryan, J.A.; Pahren, H.R.; Lucas, J.B.; Environ Res, 28(2), 251-302, 1982.
- [14] Huang, C.; Hu, B.; Spectrochimica Acta B. 63(3), 437-444, 2008.
- [15] Yamato, T.; Haraguchi, M.; Nishikawa, J.I.; Ide, S.; J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1(3), 609-614, 1998.

- [16] Yordanov, A.T.; Whittlesey, B.R.; Roundhill, D.M.; *Inorg. Chem.* 37(14), 3526-3531, 1998.
- [17] Matsumiya, H.; Masai, H.; Terazono, Y.; Iki, N.; Miyano, S.; *Bull. Chem. Soc. of Jpn.* 76(1), 133-136, 2003.
- [18] Tabakci, M.; Ersoz, M.; Yilmaz, M.; *J. Macromol. Sci, A.* 43(1), 57-69, 2006.
- [19] Tabakci, M.; Erdemir, S.; Yilmaz, M.; *J. Hazard Mater.* 148(1-2), 428-435, 2007.
- [20] Tabakci, M.; Yilmaz, M.; *Bioresour Technol.* 99(14), 6642-6645, 2008.
- [21] Konczyk, J.; Nowik-Zajac, A.; Kozlowski, C.A.; *Sep. Sci. Technol.* 51(14), 2394-2410, 2016.
- [22] Kamboh, M.A.; Wan Ibrahim, W.A.; Rashidi Nodeh, H.; Zardari, L.A.; Sanagi, M.M.; *Environ. Technol.* 40(19), 2482-2493, 2019.
- [23] Gutsche, C.D.; Iqbal, M.; Stewart, D.; *J. Org. Chem.* 51(5), 742-745, 1986.
- [24] Coquière, D.; Cadeau, H.; Rondelez, Y.; Giorgi, M.; Reinaud, O.; *J. Org. Chem.* 71(11), 4059-4065, 2006.
- [25] Taghvaei-Ganjali, S.; Zadnabad, R.; Saber-Tehrani, M.; *Appl. Surf. Sci.* 258, 5925-5932, 2012.
- [26] Rubber compounding ingredients – zinc oxide – test methods, ISO Standard 9298, 1995,
- [27] Standard test methods for analysis of white zinc pigments, ASTM Standard D 3280, 1985 (Reapproved 1994)

## بسته‌بندی فعال و هوشمند مواد غذایی با به‌کارگیری عامل‌های پادباکتریایی و شناساگر با خاستگاه طبیعی

سمیه محمودی اسکندرآبادی<sup>۱</sup>، مهدی محمودیان<sup>۲\*</sup> و کاوه رحمانی‌فرح<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، گروه نانوفناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۲. استادیار دانشکده علوم، گروه نانوفناوری، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

۳. استادیار پژوهشکده تحقیقات دریاچه ارومیه، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

دریافت: اسفند ۹۸ بازنگری: تیر ۹۹ پذیرش: آبان ۹۹

**چکیده:** یکی از اهداف مهم در بسته‌بندی غذایی، حفاظت محتویات آن از آسیب‌های فیزیکی، شیمیایی و میکروبی است. در سال‌های اخیر بسته‌بندی‌های هوشمند مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این نوع بسته‌بندی‌ها، از مواد و نانوذرات متفاوتی برای جلوگیری از فساد مواد غذایی و تشخیص آن استفاده می‌شود. در این مطالعه، اتیلن‌وینیل استات (EVA)، افشره رزماری و نانوذرات روی اکسید و آنتوسیانین به ترتیب به عنوان بستر سپاری، عامل پاداکسنده، پادباکتری و شناساگر برای تهیه بسته‌بندی‌های هوشمند مورد استفاده قرار گرفتند. از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای بررسی ساختار نانوذرات و فیلم‌های حاوی آن‌ها بهره‌گرفته شد. همچنین، با آزمایش‌های ظرفیت پاداکسندگی و هاله عدم رشد باکتری کارایی فیلم‌ها در جلوگیری از فساد ماده غذایی سنجیده شد. بیشترین اثر پادباکتریایی و پاداکسندگی مربوط به فیلم حاوی افشره رزماری است.

**واژه‌های کلیدی:** بسته‌بندی فعال، نانوذرات پادباکتری، بسته‌بندی هوشمند، شناساگر pH

### مقدمه

کیفیت در فروشگاه و قفسه باقی بماند و سلامت خود را حفظ کنند [۱]. در حالت کلی، هدف از بسته‌بندی، محافظت ماده غذایی در برابر محیط و مقابله با آلودگی‌های فیزیکی از جمله باکتری و گرد و غبار و خرابی‌های شیمیایی ناشی از شرایط محیطی است. این شرایط شامل نور، اکسیژن، تبخیر

انتخاب یک روش بسته‌بندی متناسب با نوع ماده غذایی، نکته‌ای مهم و پایه‌ای در صنایع غذایی است که اگر به درستی انجام شود، موجب می‌شود فراورده‌های غذایی ماندگاری بالاتری داشته باشند و مدت بیشتری بدون افت

پراکنده می‌شوند [۱۲]. در این پژوهش، اتیلن‌وینیل استات (EVA<sup>۲</sup>) به دلیل مزایایی مانند شفافیت و انعطاف‌پذیری به‌عنوان بستر بسپاری انتخاب شد. رنگینه آنتوسیانین<sup>۳</sup> از افشره کلم قرمز استخراج و به بستر بسپاری افزوده شد. آنتوسیانین یک رنگینه طبیعی و شناساگر نهانی برای pH نیز به‌حساب می‌آید که در این پژوهش به اثبات رسید. افزون‌براین، از عامل پادمیکروبی نانوذرات روی اکسید و افشره رزماری<sup>۴</sup> در بستر بسپار استفاده شد. هدف از این پژوهش، مطالعه و بررسی کارایی نانوجندسازهای تهیه‌شده به‌عنوان بسته‌بندی هوشمند و فعال در صنایع غذایی بود. فعالیت پادباکتریایی و پاداکسندگی نانوجندسازهای بسپاری تهیه‌شده نیز بررسی شد.

### بخش تجربی

#### مواد

اتیلن وینیل استات با وزن مولکولی ۷۰۰۰۰ g/mol از شرکت Hanwha Chemical خریداری شد. پلی‌وینیل الکل با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰ g/mol به صورت صنعتی تهیه شد. حلال‌های کلروفرم، متانول و اتانول و واکنشگرهایی مانند روی نیترات، دی‌فنیل‌پیکریل هیدرازیل (DPPH)، هیدروکلریک - اسید، Brain heart broth و Muller Hinton Agar از شرکت مرک تهیه شد. کلم قرمز برای استخراج آنتوسیانین از بازار محلی ارومیه خریداری شد و افشره رزماری متعلق به شرکت ایده آراگستر بود.

#### روش‌های تهیه و شناسایی

ساختار بلوری نانوذرات تهیه‌شده و همچنین، فیلم‌های نانو-چندساز با پراش پرتو ایکس (XRD, XPertPro, Holland) در 40 kV، 30 mA و گستره  $2\theta$  از ۵ تا ۸۰ درجه بررسی شد.

آب و گرما هستند [۲ و ۳]. در این زمینه مواد متفاوتی به‌کارگرفته می‌شوند. این بسپارها می‌توانند مانند نشاسته یا کیتوسان، طبیعی و یا اینکه سنتزی باشند [۴]. گروه دوم نسبت به بسپارهای زیستی مزیت‌هایی دارند که شامل مقاومت بالا در برابر عوامل محیطی، رطوبت و گذردهی گاز هستند. تاکنون، انواع متفاوتی از بسپارهای تهیه‌شده برای بسته‌بندی به‌کارگرفته شده‌اند که شامل پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌وینیل الکل [۵] هستند. شرایط تهیه برخی از این بسپارها نامطلوب و سخت است. از این رو، موجب محدودیت کاربری آن‌ها می‌شود [۶]. بسته‌بندی پادمیکروبی و فعال یک فناوری نوین و نویدبخش در صنایع غذایی است. افزایش ماندگاری ماده غذایی در چنین بسته‌بندی‌هایی بیشتر به کمک افزایش ویژگی پادباکتریایی و کاهش نرخ رشد ریزاندامگان<sup>۱</sup>ها انجام می‌شود [۷]. افزودن عوامل فعال و پادمیکروبی با ویژگی‌های پاداکسندگی در مواد بسته‌بندی در سال‌های اخیر به‌طور چشمگیری گزارش شده است. تولیدکنندگان مواد غذایی بایستی واپایش نسبی را برای جلوگیری از فساد مواد غذایی فراهم کنند که در این زمینه روش‌های بسته‌بندی با قابلیت آزادسازی واپایش‌شده عوامل پادمیکروبی، می‌توانند مفید باشند [۸]. با توسعه نانوفناوری و رویکردهای جدید در این حوضه، دانشمندان رشته صنایع غذایی نیز از نانومواد متنوعی در تولید بسته‌بندی‌های هوشمند و فعال مواد غذایی استفاده کردند [۹]. نانومواد و نانوذرات در علم و فناوری نانو به عنوان سنگ بنا و اجزای سازنده این علم هستند که از اهمیت بالایی برخوردارند. افزودن نانومواد در بسته‌بندی‌ها برای بهبود ویژگی‌ها و عملکرد آن‌ها انجام می‌شود [۱۰]. بنابراین، ویژگی پادمیکروبی نانوذراتی مانند روی اکسید [۱۱]، نقره و مس اکسید به‌طور گسترده در مقاله‌ها مطالعه شده است. این نانوذرات بیشتر در یک بستر یا لایه بسپاری

1. Microorganism  
3. Anthocyanin

2. Ethylenevinyl acetate (EVA)  
4. Rosemary



### فعالیت پاداکسندگی

دی فنیل پیکریل هیدرازیل (DPPH<sup>1</sup>) برای بررسی اثر فیلم‌ها در مهار رادیکال‌های آزاد استفاده شد. ابتدا به 0/05 g از فیلم‌های تهیه شده، 5 میلی لیتر متانول افزوده و به مدت 20 دقیقه نگه داشته شدند تا افشره پاداکسندگی فیلم‌ها وارد متانول شد و محلول آن برای بررسی فعالیت پاداکسندگی با روش DPPH مورد استفاده قرار گرفت. 0/004 گرم DPPH در 100 میلی لیتر متانول به مدت 30 دقیقه تحت هم‌زدن، حل شد. 1 میلی لیتر از محلول حاوی افشره پاداکسندگی به 3 میلی لیتر محلول DPPH افزوده و به شدت مخلوط شدند. مخلوط به دست آمده 30 دقیقه در محیط تاریک در دمای اتاق قرار گرفت. سپس جذب آن در طول موج 515 نانومتر خوانده شد. جذب خود محلول متانولی DPPH نیز در 515 نانومتر خوانده و از معادله 1 میزان فعالیت پاداکسندگی محاسبه شد.

$$I\% = [(A_{\text{blank}} - A_{\text{sample}}) / A_{\text{blank}}] \times 100 \quad (1)$$

که در آن، I فعالیت پاداکسندگی است.  $A_{\text{blank}}$  و  $A_{\text{sample}}$  به ترتیب مربوط به جذب نمونه شاهد و نمونه آزمایش است.

### هاله عدم رشد باکتری

برای بررسی فعالیت پادباکتریایی مواد، از دو باکتری اشرشیاکلی<sup>2</sup> و استافیلوکوکوس اورئوس<sup>3</sup> استفاده شد. دلیل انتخاب این دو باکتری، به ترتیب گرم منفی و گرم مثبت بودن آنها است تا اثر پادباکتریایی بر انواع باکتری مورد آزمایش قرار گیرد. ابتدا محلول 50 میلی لیتر از محلول افشره رشد مغز و قلب<sup>4</sup> تهیه شد و به مدت 15 دقیقه در دمای 30°C در دستگاه دم‌فشار قرار گرفت. سپس باکتری با غلظت 0/5 کروفرولند به آن افزوده و به مدت 24 ساعت برای رشد

بر پایه داده‌های الگوی XRD نمونه‌ها میانگین اندازه بلورها با معادله شرر محاسبه شد. تصاویر سطح فیلم‌های تهیه شده و نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبش گسیل میدانی (FESEM, Hitachi S4160, Japan) در مقیاس‌های 200، 500 و 1000 نانومتر ثبت شد.

### نانوذرات روی اکسید

برای تهیه نانوذرات روی اکسید، محلول‌های 0/1 M از Zn(NO<sub>3</sub>).6H<sub>2</sub>O و PVA به کار گرفته شد. پس از افزودن هر دو محلول به یکدیگر، محلول 1 M از KOH آرام آرام به آن افزوده شد تا pH به 12 برسد و رسوب به دست آید. رسوب به دست آمده صاف و در مدت 24 ساعت در دمای 30°C خشک شد. سپس یک ساعت در دمای 500°C کلسینه شد.

### استخراج آنتوسیانین

به 150 گرم کلم قرمز خرد و له شده، 80 میلی لیتر آب و اتانول (7:3) افزوده شد. pH محلول با 2 میلی لیتر HCl با غلظت 1 M به 2 رسید. مخلوط به دست آمده 24 ساعت در دمای 5°C به دور از نور آفتاب نگهداری شد. سپس مخلوط به مدت 10 دقیقه در دستگاه گریزان به سرعت 2000 دور در دقیقه قرار داده شد. با افزودن محلول 2/5 M سود، pH آن به 7 رسید.

### تهیه فیلم‌های فعال و هوشمند

بسپار EVA به عنوان بستر به کار گرفته شد. افزودنی‌های متفاوت مطابق با جدول 1 به بسپار افزوده و فیلم‌های مورد آزمایش تهیه شدند.

1. Diphenylpicrylhydrazyl  
3. Staphylococcus aureus

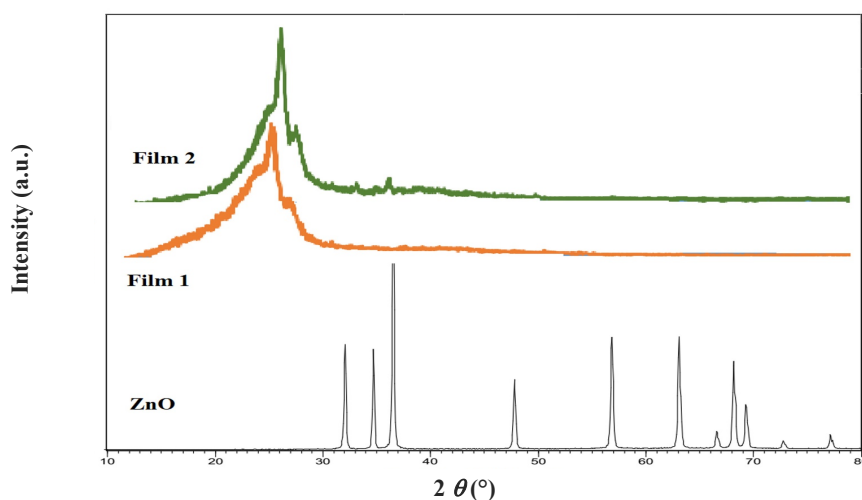
2. Escherichia coli  
4. Brain heart broth

روش XRD برای تأیید ساختار بلوری نانوذرات روی اکسید و فیلم نانوچندسازه به کار گرفته شد. شکل ۱، الگوی XRD مربوط به نانوذرات ZnO بسیار EVA و فیلم حاوی ZnO را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۱، موقعیت پیک‌های الگوی ZnO با الگوی استاندارد مربوط (JCPDS = 79-0208) سازگاری دارد و نشان‌دهنده ساختار بلوری هگزاگونال نانوذرات ZnO است. پیک‌های مشخصه ZnO در  $2\theta$  برابر با  $33.3^\circ$ ،  $34.5^\circ$  و  $36.5^\circ$  دیده می‌شوند. با به کارگیری معادله شرر [۱۳]، میانگین اندازه دانه‌های بلوری روی اکسید،  $38.5$  نانومتر محاسبه شد. الگوی پراش پرتو ایکس فیلم EVA بدون افزودنی، پیک مشخصه‌ای را در  $2\theta$  برابر با  $25^\circ$  نشان می‌دهد که با الگوی استاندارد مربوط (ICDD = 002-062-1289) سازگاری دارد و حاکی از ماهیت بلورین این بسیار است [۱۴]. با توجه به الگو XRD فیلم حاوی نانوذرات ZnO، پیک‌های مربوط به ZnO با شدت کم، همراه با پیک مربوط به EVA ظاهر شده‌اند که تأییدی بر حضور و پراکندگی نانوذرات درون بستر بسیاری است. علت شدت کم پیک‌ها، درصدوزنی کم نانوذرات ZnO در بسیار است.

باکتری‌ها نگهداری شد.  $50$  میلی‌لیتر محلول آگار مولر هینتون تهیه و به مدت  $15$  دقیقه در دم‌فشار با دمای  $50^\circ\text{C}$  قرار داده شد. سپس محلول کشت آگار در ظرف‌های کشت ریخته شد. محلول باکتری‌ها به روش کشت چمنی بر محیط آگار کشت و فیلم‌های تهیه‌شده در ابعاد  $1 \times 1$  cm بر محیط کشت حاوی باکتری‌ها قرار داده شد و به مدت  $24$  تا  $48$  ساعت در گرم‌خانه برای رشد باکتری‌ها قرار گرفت. پس از این دوره زمانی قطر هاله عدم رشد باکتری اندازه‌گیری شد. منظور از هاله عدم رشد باکتری، گستره‌ای از اطراف فیلم است که باکتری در آن منطقه رشد نکرده و در اصل فیلم با اعمال ویژگی پادباکتریایی در اطراف خود مانع رشد باکتری شده است. هرچه قطر هاله اطراف فیلم بیشتر باشد یعنی ویژگی پادباکتریایی قوی‌تری داشته است.

## نتایج و بحث

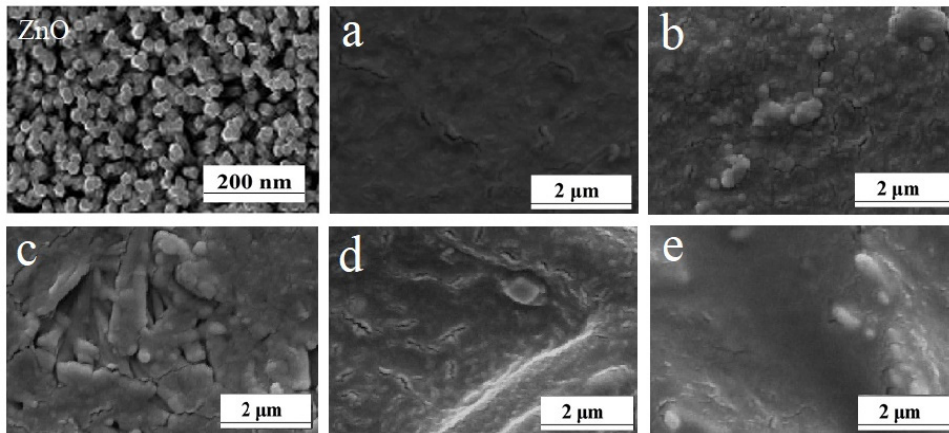
### روش‌های شناسایی



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات روی اکسید و فیلم‌ها

می‌شود آنتوسیانین ساختار صاف و یکنواخت فیلم را به طور کامل بهم ریخته و سطحی ناهموار ایجاد کرده است. علت این پدیده آن است که آنتوسیانین، برخلاف بسپار، در آب محلول است. شکل ۲-d، تصویر فیلم حاوی افشره رزماری را نشان می‌دهد. رزماری ترکیبی مایع است و همانند آنتوسیانین با افزودن شدن به فیلم، سطح ناهمواری ایجاد می‌کند و پراکندگی مناسبی نسبت به نانوذرات ندارد. اما در فیلم حاوی همه افزودنی‌ها (شکل ۲-e)، ذرات و ناهمواری‌هایی مشاهده می‌شوند که مربوط به نانوذرات روی اکسید و افشره رزماری و آنتوسیانین هستند. با کنار هم قرارگیری تمام افزودنی‌ها، تصویر FESEM فیلم مربوط نیز به نوعی ویژگی سایر فیلم‌ها را همزمان دارد، به گونه‌ای که هم دانه‌های نانوذرات ZnO و هم سطح ناهموار ایجاد شده از رزماری و آنتوسیانین به خوبی قابل مشاهده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، تصویر FESEM مربوط به نانوذرات روی اکسید، به تفریب کروی شکل هستند. افزون‌براین، اندازه ذرات حدود ۴۰ نانومتر است که با نتایج XRD سازگاری دارد. تصویر فیلم بدون افزودنی (شکل ۲-a) سطحی صاف داشته و یکنواخت است. ترک‌هایی که در سطح آن قابل مشاهده است، به علت انرژی زیاد برخورد الکترون‌ها در حین تصویر برداری دستگاه FESEM است. با توجه به شکل ۲، وجود افزودنی‌ها در فیلم موجب ناهمواری سطح آن شده و یکنواختی فیلم را تا حدی از بین می‌برد. نانوذرات ZnO به صورت دانه‌های ریز درون بستر بسپاری به صورت یکنواخت پخش شده‌اند (شکل ۲-b). شکل ۲-c، تصویر مربوط به فیلم حاوی آنتوسیانین است، همان‌طور که مشاهده



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلم EVA بدون افزودنی (a)، فیلم حاوی ZnO (b)، فیلم حاوی آنتوسیانین (c)، فیلم حاوی رزماری (d) و فیلم حاوی همه ترکیبات (e)

جذب کند. DPPH به طور گسترده‌ای جدای از دیگر پاد-اکسندها به عنوان جاذب رادیکال به کار می‌رود [۱۵ و ۱۶]. جدول ۲ نتایج جذب رادیکال DPPH را نشان می‌دهد. برپایه نتایج فیلم‌های چندسازه‌ای قابلیت پاداکسندهی بسیار بیشتری

#### فعالیت پاداکسندهی

تاثیر مهار رادیکال آزاد DPPH با فیلم‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. پاداکسنده، میکروساختاری است که می‌تواند با واکنش‌های زنجیری اکسایش، رادیکال‌های آزاد را

عدم رشد باکتری داشته است. شکل ۳-۵ مربوط به فیلم بدون افزودنی است که هاله عدم رشد باکتری ندارد. این نتیجه منطقی است چرا که بسیار خود ویژگی پادباکتریایی ندارد. اما در شکل ۳-۵ مربوط به فیلم حاوی ZnO نیز ویژگی‌های پادباکتریایی مشاهده نمی‌شود. دلیل آن این است که یون‌های  $Zn^{2+}$  بر خلاف افشره‌ها توانایی رهایش به بیرون از فیلم را ندارند تا بر دیواره سلولی باکتری اثر گذاشته و آن را از بین ببرند. هرچند که ویژگی پادباکتریایی پودر ZnO به تنهایی در منابع به اثبات رسیده باشد [۱۹]. افشره آنتوسیانین بارگذاری شده در درون فیلم موجب قطر هاله عدم رشد ۶ تا ۸ میلی‌متر شده است (شکل ۳-۶) که نشان‌دهنده اثربخشی این فیلم در برابر باکتری‌ها است. شکل‌های ۳-۷ و ۳-۸ بیشترین قطر هاله عدم رشد باکتری را دارند. دلیل آن به کار رفتن افشره رزماری درون ساختار آن‌ها است. افشره رزماری ویژگی پادباکتریایی قوی دارد اما با ترکیب شدن با سایر افزودنی‌ها مقداری از ویژگی آن کاسته می‌شود. همین نتیجه در بخش پاداکسندگی نیز مشاهده شد. فیلم حاوی رزماری تنها برخلاف فیلم حاوی همه ترکیبات، ویژگی پاداکسندگی بیشتری داشت. برپایه شکل ۳ می‌توان گفت که تاثیر پادباکتریایی نانوذرات و فیلم‌ها بر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس بیشتر بوده است. دلیل آن چندلایه‌بودن و پیچیدگی پوشش سلولی باکتری‌های گرم منفی است که مقاومت آن‌ها را در برابر پادزیست‌ها و عوامل خارجی بیشتر می‌کند. در نتیجه باکتری گرم مثبت که ساختار سلولی ساده‌تری دارد به راحتی در برابر عوامل پادباکتریایی تخریب می‌شود و از بین می‌رود. بورا و همکارانش در سال ۲۰۲۰، نانوجندسازه کیتوسان-ZnO را به‌عنوان فیلم با ویژگی پادباکتریایی مورد آزمایش قرار دادند. فیلم تهیه‌شده، ویژگی پادباکتریایی بر باکتری اشرشیاکلی نشان داد [۲۰]. همچنین، فاول و همکارانش در سال ۲۰۲۰، هدف خود از تهیه بسته‌بندی پادباکتریایی را کاهش آلودگی‌های زیست

نسبت به فیلم EVA دارند. بالاترین فعالیت پاداکسندگی مربوط به فیلم‌های حاوی رزماری است. ترکیب آنتوسیانین و رزماری با نانوذرات در فیلم‌ها موجب کاهش فعالیت پاداکسندگی آن‌ها شده است. یعنی وجود نانوذرات بر ویژگی پاداکسندگی رزماری تاثیر منفی داشته است. فعالیت پاداکسندگی آنتوسیانین، رزماری و ZnO در مطالعات قبلی اثبات شده است [۱۷]. امجدی و همکارانش در سال ۲۰۲۰، از نانوالیاف زئین، رزماری و نانوذرات روی اکسید فیلم فعالی تهیه کردند. فیلم تهیه‌شده ویژگی پاداکسندگی در تماس با DPPH از خود نشان داد. افزون‌براین، فیلم ویژگی زهرناکی<sup>۲</sup> نیز داشته است که به دلیل این ویژگی‌ها به راحتی به‌عنوان بسته‌بندی فعال در مواد غذایی قابل استفاده است [۱۸].

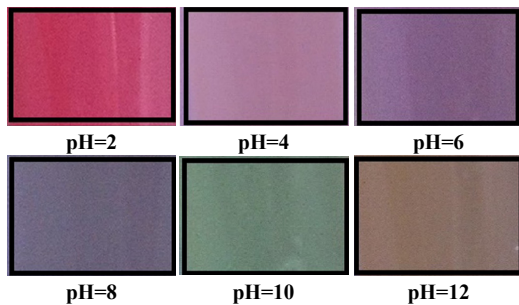
جدول ۲ اثر پاداکسندگی فیلم‌ها

فیلم	I%
۱	۵,۳
۲	۱۷,۶
۳	۲۹,۷
۴	۳۵,۳
۵	۳۱,۲

#### فعالیت پادباکتریایی

داده‌های به‌دست آمده از آزمون باکتریایی در جدول ۳ آورده شده است. برای بررسی فعالیت پادباکتریایی فیلم‌های تهیه شده، از دو باکتری اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس استفاده شد. در شکل ۳ تصاویر مربوط به فعالیت پادباکتریایی نانوذرات ZnO و فیلم‌ها که میزان هاله عدم رشد باکتری را نشان می‌دهند، آورده شده است. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود پودر ZnO تنها بر باکتری استافیلوکوکوس اورئوس مؤثر بوده و حدود ۵ میلی‌متر هاله

قلیایی آزاد می‌کند و این مواد با تغییر pH و در نتیجه تغییر رنگ موجب اطلاع از فساد می‌شوند [۲۲]. تغییر رنگ آنتوسیانین تحت شرایط اسیدی و بازی در شکل ۴ قابل مشاهده است.

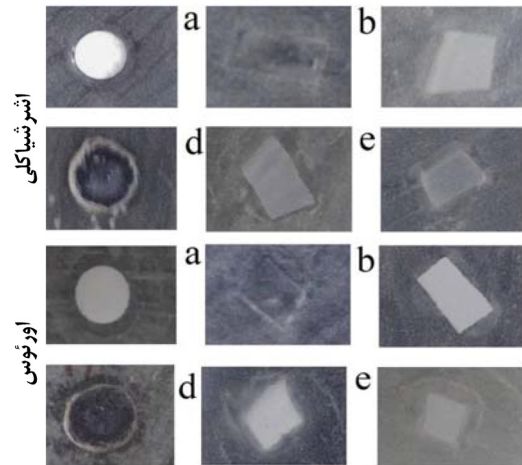


شکل ۴ تغییر رنگ آنتوسیانین در pH های متفاوت

### نتیجه گیری

در این مطالعه از نانوجندسازه اتیلن وینیل استات حاوی نانوذرات روی اکسید و افشیره‌های رزماری برای بهبود ویژگی فیلم‌ها، از جمله خواص پادباکتریایی و پاداکسندگی استفاده و آنتوسیانین به عنوان شناساگر در فیلم‌ها وارد شد. فیلم‌های تهیه شده با روش‌های XRD و FESEM مورد ارزیابی قرار گرفتند. کارایی فیلم‌ها با آزمون‌های پادباکتریایی و پاداکسندگی بررسی شد. برپایه نتایج، فیلم حاوی افشیره رزماری (فیلم ۴) ویژگی پاداکسندگی و پادباکتریایی بیشتری در مقایسه با فیلم خالی و دیگر فیلم‌ها داشت. ویژگی پادباکتریایی بیشتر بر باکتری گرم مثبت تأثیرگذار بود. همچنین، شناساگر به کار گرفته شده در برابر ترکیبات قلیایی از قرمز به سبز تغییر رنگ داد. این تغییر رنگ به خوبی قابلیت آنتوسیانین برای تشخیص ترکیبات آمینی فرار که ماهیت قلیایی دارند و از فساد مواد غذایی ایجاد می‌شوند را ثابت می‌کند. در نتیجه با به کارگیری این فیلم‌ها به عنوان بسته بندی، هم عمر مفید ماده غذایی داخل آن افزایش

محیطی و جلوگیری از هدررفت مواد غذایی بیان کردند. آن‌ها از هیدروکسی متیل سلولز و ZnO در آزمایش‌های خود استفاده کردند. برپایه نتایجی که به دست آوردند، فیلم تهیه شده، ۹۰٪ بر باکتری استافیلوکوکوس و ۶۰٪ بر باکتری اشرشیاکلی مؤثر بود [۲۱].



شکل ۳ هاله عدم رشد باکتری در فیلم EVA بدون افزودنی (a)، فیلم حاوی ZnO (b)، فیلم حاوی آنتوسیانین (c)، فیلم حاوی رزماری (d) و فیلم حاوی همه ترکیبات (e)

جدول ۳ هاله عدم رشد باکتری در فیلم‌های متفاوت

فیلم	قطر هاله (میلی متر)	
	اشرشیاکلی	استافیلوکوکوس اورئوس
۰	۰	۰
۱	۰	۰
۲	۶	۸
۳	۱۲	۱۵
۴	۱۲	۱۴

### شناساگر pH

آنتوسیانین ماده‌ای با قابلیت تغییر رنگ در pH های متفاوت است. از این قابلیت برای تشخیص فساد ماده غذایی به ویژه گوشت استفاده می‌شود. چراکه فساد گوشت ترکیبات

با تغییر رنگ مطلع می‌کند.

می‌یابد و هم در صورت بروز فساد، شناساگر مصرف‌کننده را

## مراجع

- [1] Busolo, M.A.; Lagaron, J.M.; *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 16, 211-217, 2012.
- [2] Ozdemir, M.; Floros, J.D.; *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 44(3), 185-193, 2014.
- [3] Ghosal. G.; *Food packaging and preservation* 10, 343-374, 2018.
- [4] Jo, Y.; *Food Bioscience* 23, 83-90, 2018.
- [5] Yu, Z.; Li, B.; Chu, J.; Zhang, P.; *Carbohydrate Polymers* 184, 214-220, 2018.
- [6] Noorbakhsh-Soltani, S.M.; Zerafat, M.M.; Sabbaghi, S.; *Carbohydrate Polymers* 189, 48-55, 2018.
- [7] Zare, M.; Namratha, K.; Byrappa, K.; Surendra, D.M.; Yallappa, S.; Hungund, B.; *Journal of Materials Science & Technology*, 34(6), 1035-1043, 2018.
- [8] Wattananawinrat, K.; Threepopnatkul, P.; Kulsetthanchalee, C.; *Energy Procedia* 56, 1-9, 2014.
- [9] da Silva Dannenberg, G.; Funck, G.D.; Mattei, F.J.; da Silva, W.P.; Fiorentini, Â.M.; *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 36, 120-127, 2016.
- [10] Khorsand Zak, A.; Razali, R.; Abd Majid, W.H.; Darroudi, M.; *International Journal of Nanomedicine*, 6, 1399-1403, 2011.
- [11] Zhang, L.; Ding, Y.; Povey, M.; York, D.; *Progress in Natural Science* 18(8), 939-944, 2008.
- [12] Braga, L.R.; *Food Packaging and Shelf Life* 15, 122-129, 2018.
- [13] Kumbhakar, P.; Singh, D.; Tiwary, C.S.; Mitra, A.K.; *Chalcogenide Letters* 5(12), 387-394, 2008.
- [14] Zhou, S.; Zhang, L.; Wang, Y.; Zuo, Y.; Gao, S.; Li, Y.; *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics* 51(1), 1-11, 2012.
- [15] Avşar, C.; Özler, H.; Berber, İ.; Cİvek, S.; *Pollen Grains from Black Sea Region of Turkey* 23, 1711-1716, 2016.
- [16] Nagajyothi, F.; Weiss, L.M.; Zhao, D.; Koba, W.; Jelick, L.A.; Cui, M.H.; *PLoS Negl Trop Dis*. 8(10), e3118, 2014.
- [17] Topuz, F.; Uyar, T.; *Food Research International* 130, 10-27, 2020.
- [18] Amjadi, S.; Almasi, H.; Ghorbani, M.; Ramazani, S.; *Carbohydrate Polymers* 232, 15-22, 2020.
- [19] Cox, P.; Betts, R.; Jones, C.; Spall, S.; Totterdell, I.; *Nature* 408, 184-187, 2000.
- [20] Boura-Theodoridou, O.; Giannakas, A.; Katapodis, P.; Stamatis, H.; Ladavos, A.; Barkoula, N.; *Food Packaging and Shelf Life* 23, 14-30, 2020.
- [21] El Fawal, G.; Hong, H.; Song, X.; Wu, J.; Sun, M.; He, C.; Mo, X.; Jiang, Y.; Wang, H.; *Packaging and Shelf Life* 23, 100462, 2020.
- [22] Eskandarabadi, S.; Mahmoudian, M.; Farah, K.; Abdali, A.; Nozad, E.; Enayati, M.; *Food Packaging and Shelf Life* 22, 100389, 2019.

## تهیه و شناسایی نانوذرات نقره عامل دار شده با ۴-بنزن سولفونامید تیوفنل و بررسی پیوند آن با دی اکسی ریبونوکلئیک اسید (DNA) و سرم آلبومین انسانی (HSA) و سرم آلبومین گاوی (BSA) به روش های متفاوت طیف نورسنجی

فرشته امیری<sup>۱</sup>، مرضیه صادقی<sup>۲\*</sup> و طاهره شکری<sup>۲</sup>

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، دانشگاه پیام نور، مرکز خوی، ایران

۲. استادیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

دریافت: اسفند ۹۸ بازنگری: مهر ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

**چکیده:** نانوذرات نقره عامل دار شده با ۴-بنزن سولفونامید تیوفنل (BSATP-AgNPs) تهیه و تشکیل نانوذرات BSATP-AgNPs با روش های طیفسنجی فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف های رزونانس مغناطیسی (H NMR)، میکروسکوپی عبوری الکترونی (TEM) و طیف نورسنجی UV-Vis شناسایی شد. برهم کنش نانوذرات با دی اکسی ریبونوکلئیک اسید (DNA) و سرم آلبومین انسانی (HSA) و سرم آلبومین گاوی (BSA) با روش های طیف نورسنجی UV-Vis، طیفسنجی فلورسانس، طیفسنجی دورنگ نمایی دورانی (CD)، اندازه گیری گران روی و داکینگ مولکولی بررسی شد. داده های طیفی دورنگ نمایی دورانی نشان داد که پیوند نانوذرات با DNA منجر به تغییر در ساختار DNA می شود که نشان دهنده حالت پیوند شیار جزئی است. در فلورسانس نانوذرات BSATP-AgNPs در حضور مقادیر متفاوت DNA کاهش شدت مشاهده شد. عامل های ترمودینامیکی نشان داد که پیوند یونی نقش اصلی را در پیوند نانوذرات به DNA دارند. مطالعه های داکینگ مولکولی نیز حاکی از وجود شیار جزئی پیوند است. با توجه به نتایج و داده های آزمایشی، برهم کنش قابل توجهی بین نانوذرات BSATP-AgNPs با HSA و BSA مشاهده شد. نتایج داده های CD نشان داد که صورت بندی مولکول های HSA و BSA به طور قابل توجهی در حضور نانوذرات BSATP-AgNPs تغییر می کند. مقادیر  $\Delta H^0$  منفی و  $\Delta S^0$  مثبت نشان داد که برهم کنش عمده بین نانوذرات و HSA پیوندهای هیدروژنی و نیروهای ضعیف واندروالس است. افزون بر این، با توجه به داده های ترمودینامیکی (آنتالپی منفی و تغییرات آنتروپی مثبت)، آبگریزی نقش پایه ای در پیوند نانوذرات به BSA ایفا کرده است. نتایج آزمایش های رقابتی نشان دهنده های جایگاه پیوند تایید کرد که نانوذرات BSATP-AgNPs به سرم آلبومین انسانی در مکان I زیرگروه IIA و به BSA در مکان II پیوند شده است.

**واژه های کلیدی:** نانوذرات نقره عامل دار شده با BSATP، DNA، سرم آلبومین انسانی، سرم آلبومین گاوی، مطالعات

اسپکتروسکوپی، داکینگ مولکولی

## مقدمه

بالا، سمیت بالا، عوارض جانبی و پیدایش مقاومت دارویی محدود شده است. با وجود پیشرفت تشخیص زودرس و درمان، کشف درمان‌های جایگزین، ابزار و دارو برای وضعیت مطلوب ضروری است. توسعه نانوذرات دارویی برای تحویل دارو به‌شدت مورد مطالعه قرار گرفته است که شامل تولید، پایداری، فرمولاسیون و دارورسانی است [۳ و ۴]. در میان نانومواد متنوع، نانوذرات نقره به دلیل ویژگی‌های بی‌همتا مانند رسانایی، کاتالیتیسی، پادباکتریایی، زیست‌سازگار بودن با شرایط محیط بدن و تهیه آسان مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. نقره و فراورده‌های نقره با توجه به فعالیت پادمیکروبی برای طیف گسترده‌ای از ریزاندامگان<sup>۱</sup>ها مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها، تک‌یاخته‌ها و به تازگی ویروس‌ها به‌کار گرفته شده‌اند [۵].

امروزه نانوذرات فلزهای نجیب و از آن میان نانوذرات نقره در زمینه‌های دارویی و پادسرطانی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶ تا ۱۰]. گروه‌های بنزن سولفونامیدها، گستره وسیعی از ویژگی‌های زیستی و دارویی را دارند. این داروها در درمان بسیاری از بیماری‌های عفونی و انگلی (مانند مالاریا) کاربرد دارند و سازوکار اثر آن‌ها مهار سنتز اسیدنوکلئیک است. سولفونامیدها با مهار رقابتی آنزیم دی‌هیدروپتروآت سنتتاز (DHPS<sup>۲</sup>) موجب توقف رشد سلول می‌شوند [۱۱ و ۱۲]. در این پژوهش تلاش شد با قراردادن این گروه بر نانوذره‌های نقره و با توجه به ویژگی ذکر شده این نانوذره‌ها، ترکیبی با ویژگی پادتوموری ساخته شود.

برهم‌کنش نانوذره‌های نقره با بازهای DNA با روش‌های طیف‌سنجی رزونانس پلاسمون سطحی (SPRS<sup>۳</sup>) و پراکندگی ارتقاء یافته سطحی رامان (SERS) توسط باسو و همکارانش بررسی شد [۹]. در پژوهش آن‌ها تجمع نانوذره‌ها در اثر برهم‌کنش با بازهای آدنین، گوانین و سیتوزین موجب

برهم‌کنش مولکول‌های کوچک با DNA (دئوکسی‌ریبونوکلئیک اسید) در سال‌های اخیر مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است، چرا که این برهم‌کنش‌ها می‌تواند پایه بسیاری از فرایندهای داخل سلولی باشد و موجب شود که تغییرات در رونویسی و همانند سازی DNA قابل پیش‌بینی باشد. از این پیش‌بینی‌ها می‌توان در بررسی مرگ سلولی، تکثیر سلولی، جهش‌های ژنی، علل ایجاد سرطان و درمان آن استفاده کرد. ترکیب‌های پیوندشونده به DNA می‌توانند طیف گسترده‌ای از اثرات نهانی پادسرطان، پادویروس یا سرطان‌زایی را داشته باشند. از بررسی انواع برهم‌کنش‌های ترکیب‌ها با DNA می‌توان در طراحی داروهایی با کارایی بیشتر، مطالعه تغییرات ساختار DNA در اثر واکنش با ترکیب‌های متفاوت و حتی در مطالعه ساختارهای پروتئین-نوکلئیک اسید استفاده کرد.

بیشتر داروهای موجود افزون بر سلول‌های بافت هدف به سلول‌های سالم بدن نیز آسیب‌های زیادی وارد می‌کنند. این اثرات جانبی موجب محدودیت استفاده از این داروها می‌شود و اثربخشی آن‌ها در مهار بیماری را تا حد زیادی کاهش می‌دهد. امروزه با پیدایش مقاومت‌های دارویی و عوارض جانبی شدید، داروهای شیمی‌درمانی متفاوت سرطان به‌عنوان تهدیدی برای زندگی و عامل مهمی برای مرگ‌ومیر در سراسر جهان تبدیل شده است [۱]. از این‌رو، نیاز فوری به توسعه روش‌های درمانی برای تشخیص زودهنگام و درمان سرطان با کمترین عوارض جانبی احساس می‌شود. در این راستا، پژوهش‌های اخیر به توسعه متنوع نانومواد، دستگاه‌ها و عوامل درمانی برای تشخیص زودهنگام و درمان سرطان منجر شده است [۲ و ۳]. امروزه، استفاده از داروهای شیمی‌درمانی موجود مانند دوکسوروبیسین، دانوروبیسین، بلئومایسین، و سیس پلاتین با ویژگی‌های ضعیف، هزینه

1. Microorganism

2. Dihydropteroate synthase (DHPS)

3. Surface plasmon resonance spectroscopy (SPRS)



آلبومین انسانی و گاوی و همچنین، ارایه پژوهش‌های بیشتر در مورد رفتار دارویی BSATP-AgNPs فراهم می‌کند.

#### مواد و دستگاه‌ها

همه مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان و دزوکسی ریبو نوکلئیک اسید تیموس گوساله (ct-DNA) از شرکت سیگما آلدریج خریداری شدند. همه محلول‌ها با آب دو بار تقطیر تهیه شدند. طیف ارتعاشی فروسرخ تبدیل فوریه FTIR از نانوذرات BSATP-AgNPs در ناحیه ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  با طیف‌سنج بروکر و با قرص پتاسیم برمید گرفته شد. طیف‌های رزونانس مغناطیسی ( $^1\text{H NMR}$ ) با دستگاه NMR مدل بروکر Avance DRX-500 MHz استاندارد داخلی ترامتیل سیلان گرفته شد. ریخت‌شناسی و تعیین اندازه نانوذره‌های نقره در این پژوهش با میکروسکوپ عبوری الکترونی (XL 30, Philips TEM) هلند انجام شد. طیف‌های فرابنفش-مرئی با طیف‌نورسنج فرابنفش-مرئی مدل اجیلنت HP 8453 ثبت شد. طیف‌های فلورسانس با دستگاه جاسکو مدل JASCO FP 6200 و طیف‌های دورنگ‌نمایی دورانی با دستگاه جاسکو مدل JASCO J-810 گرفته و گران‌روی با گران‌روی‌سنج مدل SCHOT-AVS 450 اندازه‌گیری شد. تنظیم pH با بافر هپس و با pH متر مدل JENWAY 3345 انجام شد.

#### تهیه نانوذره‌های نقره عامل دار شده با ۴-بنزنسولفونامیدتیوفنل (BSATP-AgNPs)

در ابتدا آمینوتیوفنل برپایه روش گزارش شده آماده شد [۱۳]. به یک بالن ته‌گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری محلول نقره نیترات (۶/۰ میلی‌مول، ۱/۰ گرم) در آب (۲۰ میلی‌لیتر) و متانول (۱۰ میلی‌لیتر) افزوده شد. مواد فوق در حمام بخ (۲۷۴ کلوین) قرار گرفت و با همزن مخلوط شد. سپس ۴-آمینوتیوفنل (۲ میلی‌مول، ۳/۰ گرم) حل شده در متانول (۱۰ میلی‌لیتر) به آرامی به آن افزوده شد و

تجمع نانوذره‌ها و تغییر در طیف آن‌ها شد. در مطالعه دیگری برهم‌کنش نانوذره نقره در حضور ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (NanoAg-CTMAB) و کاربردهای تجزیه‌ای آن مورد بررسی قرار گرفت [۱۰]. در کار آن‌ها از نانوذره‌های نقره با ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید به عنوان پروب برای اندازه‌گیری غلظت نوکلئیک اسیدها در DNA اسپرم ماهی (fsDNA)، تیموس گوساله (ct-DNA) و مخمر (yRNA) در مقادیر کمتر از نانوگرم بر لیتر استفاده شد. این مطالعه نشان داد که کمپلکس NanoAg-CTMAB قادر به ایجاد تغییرهای ساختاری و همچنین، تغییر در مقدار پیچش DNA است. نقش نانوذرات طلا و نقره به‌عنوان نانودارو در پژوهش‌های سرطان توسط چونگ و همکارانش بررسی شد [۷]. آن‌ها عملکرد نانوذره‌های طلا و نقره در درمان‌های سرطان با داروهای مرسوم در این زمینه را مقایسه و مشخص کردند که نانوداروهای یادشده عوارض نامطلوب جانبی داروهای مرسوم سرطان را ندارند. در این کار انواع روش‌های تهیه، مشخصه‌یابی و سازوکارهای تهیه این نانوذره‌ها بررسی شد.

در این گزارش، تهیه و بررسی ویژگی نانوذره‌ها نقره عامل دار شده با ۴-بنزنسولفونامیدتیوفنل و همچنین، برهم‌کنش آن‌ها با DNA تیموس گوساله (ct-DNA) و سرم آلبومین انسانی (HSA) و سرم آلبومین گاوی (BSA) با روش‌های متفاوت مانند طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی، طیف‌سنجی فلورسانس، طیف دورنگ‌نمایی دورانی ( $^1\text{CD}$ )، اندازه‌گیری گران‌روی و داکینگ مولکولی ابزاری انجام شد. تا به حال برهم‌کنش بین این نوع از نانوذره‌ها BSATP-AgNPs با ct-DNA و سرم آلبومین انسانی (HSA) و سرم آلبومین گاوی (BSA) صورت نگرفته است. نتایج تجربی با نتایج به‌دست آمده از مطالعه داکینگ مولکولی سازگاری داشت. این پژوهش بینش مهمی از برهم‌کنش BSATP-AgNPs با DNA و سرم

کلوین در یخچال نگهداری شد. برای اندازه‌گیری غلظت ct-DNA از روش طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی استفاده شد. در این روش جذب محلول ct-DNA در طول موج بیشینه جذب مربوط در ۲۶۰ نانومتر ( $\epsilon_{DNA} = 6600$ ) اندازه‌گیری و با قانون بیر تعیین غلظت شد. برای اطمینان از خلوص DNA و عدم حضور پروتئین‌ها، جذب محلول در دو طول موج ۲۶۰ و ۲۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. نسبت جذب در این دو طول موج ۱/۹ به‌دست آمد. برای تهیه محلول‌های آلبومین انسانی و آلبومین گاوی به غلظت  $10^{-4} \times 3$  مولار، ۰/۴۹۵ گرم از HSA و BSA با ۹۶٪ خلوص به‌صورت پودر لیوفیلیز شده با وزن مولکولی ۶۷۰۰۰ دالتون در ۲/۵ میلی‌لیتر آب مقطر دو بار تقطیر شده، حل شد. این محلول در دمای ۲۷۴ کلوین در یخچال و به دور از نور نگهداری شد و به‌طور روزانه مورد استفاده قرار می‌گرفت.

#### اندازه‌گیری‌های جذب و فلورسانس

در یک سل کوآرتز با طول مسیر یک سانتی‌متر غلظت‌های متفاوتی از ct-DNA به محلولی با غلظت  $10^{-5} \times 5$  مولار از BSATP-AgNPs افزوده شد و در دمای ۲۹۸ کلوین و در ناحیه ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر طیف‌های جذبی فرابنفش ثبت شد. طیف‌های جذبی محلول‌های  $10^{-4} \times 3$  مولار از BSA و HSA در نبود و بودن مقادیر متفاوت نانوذره‌های نقره در یک سل کوآرتز با طول مسیر یک سانتی‌متر در دمای ۲۹۸ کلوین و در ناحیه ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر ثبت شد. طول موج بیشینه ( $\lambda_{max}$ ) سرم آلبومین ۲۸۰ و نانوذره ۴۱۰ نانومتر بود.

در ثبت طیف‌های فلورسانس نانوذره‌های نقره پهنای شکاف مونوکروماتور برانگیختگی ۵ نانومتر و مونوکروماتور نشر ۱۰ نانومتر انتخاب شد و در درون سل کوآرتز با طول مسیر ۱ سانتی‌متر با شدت میانگین آشکارساز ثبت شد. اندازه‌گیری‌های فلورسانس با طیف‌سنج فلورسانس JASCO FP6200 با ثابت نگه‌داشتن غلظت BSATP-AgNPs در گستره غلظت DNA از  $10^{-4}$  تا  $4/0 \times 10^{-4}$  مولار انجام شد.

محلول زرد رنگ شفاف به‌دست آمد. سپس، محلول تازه‌ای از سدیم بورهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) (۳ میلی‌مول، ۰/۱ گرم) در ۵ میلی‌لیتر آب آماده شد. سدیم بورهیدرید آب‌دوست در مدت بیش از ۵ ثانیه به محلول سرد افزوده و به مخلوط اجازه‌داده شد به‌تدریج (حدود ۱۸ ساعت) به دمای اتاق برسد. به مخلوط به‌دست آمده ۲۰۰ میلی‌لیتر متانول افزوده و سپس مخلوط در دمای ۲۷۴ کلوین به‌مدت ۲۴ ساعت درون ظرفی ثابت نگه‌داشته شد. پس از این مدت محلول بالای نانوذره‌ها با پیت خارج و ۲۰۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به آن افزوده شد. این عمل سه بار تکرار شد تا حلال تعویض شود. عدم حضور ۴-آمینوتیوفنل آزاد در محلول نانوذره‌ها با طیف FTIR تایید شد. مخلوط به‌دست آمده پس از فراصوت‌دهی، در حمام یخ (۲۷۴ کلوین) قرار گرفت و با همزن مخلوط هم‌زده شد. سپس، سدیم هیدروکسید (۲ نرمال، ۸/۰ میلی‌لیتر) به آن افزوده شد. پس از ۱۰ دقیقه محلول بنزن سولفونیل کلرید (۴ میلی‌مول، ۳۲۰ میکرولیتر) حل شده در دی‌کلرومتان (۵ میلی‌لیتر) با سرنگ به صورت قطره‌های بسیار ریز آهسته به ظرف واکنش افزوده شد. در ظرف به‌طور کامل پوشانده شد و به مخلوط در همان وضعیت، ۲۴ ساعت زمان داده شد تا به تدریج به دمای اتاق برسد. یک مخلوط دو فاز به‌دست آمد و با جدا کردن حلال که فازی شفاف و بی‌رنگ بود مخلوط نانوذره قهوه‌ای رنگ درون آب به خوبی حل شد. طرح وارده تهیه نانوذره‌ها BSATP-AgNPs در شکل ۱ نشان داده شده است.

#### تهیه محلول‌ها

بافر هپس با غلظت ۰/۰۵ مولار در آب دوبار تقطیر تهیه شد و pH آن به کمک محلول سدیم هیدروکسید در ۷/۴ تنظیم شد. از بافر فسفات ۰/۵ مولار برای تهیه محلول موردنیاز آزمایش دورنگ‌نمایی دورانی CD استفاده شد. برای تهیه محلول، ۱ تا ۲ میلی‌گرم از ct-DNA در ۲ میلی‌لیتر بافر هپس ۰/۰۵ مولار حل و به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۷۴

### اندازه‌گیری گران‌روی

چگونگی تغییرات گران‌روی نسبی  $(\eta/\eta_0)^{1/3}$  محلول در اثر برهم‌کنش با BSATP-AgNPs در این پژوهش بررسی شد. گران‌روی ۱۵ میلی‌لیتر از محلول ct-DNA با غلظت  $5/0 \times 10^{-5}$  مولار به تنهایی و همراه با مقادیر متفاوت از BSATP-AgNPs در دمای ۲۹۸ کلوین اندازه‌گیری شد. گران‌روی با معادله ۱ محاسبه شد.

$$\eta_0 = (t_{DNA} - t_0) / t_0 \quad (1)$$

که در آن،  $t$  مدت لازم برای عبور نمونه DNA مورد نظر و  $t_0$  مدت لازم برای عبور بافر است [۱۴]. در ابتدا زمان عبور ۱۵ میلی‌لیتر بافر از لوله موئین و زمان لازم برای عبور محلول ct-DNA تنها، اندازه‌گیری شد. سپس، محلول‌های ct-DNA همراه با مقادیر متفاوت BSATP-AgNPs تهیه و زمان لازم برای انتقال محلول‌ها از بین لوله موئین حداقل سه بار برای هر محلول اندازه‌گیری شد.

### بررسی اثر قدرت یونی

در این بررسی از محلول مادر سدیم کلرید ۴ مولار در بافر هپس ۰/۰۵ مولار استفاده شد. برای مطالعه اثر قدرت یونی طیف‌سنجی جذبی فرابنفش- مرئی به کار رفت. بدین منظور در یکی از نسبت‌های غلظتی مشخص از DNA و BSATP-AgNPs و مقادیر متفاوت از نمک NaCl افزوده شد و طیف‌های جذبی ثبت شد.

### نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های نانوذره‌های نقره BSATP-AgNPs شکل ۱ طرح‌واره تهیه مستقیم نانوذره‌های نقره عامل‌دار شده با ۴- بنزن سولفونامیدتیوفنل را نشان می‌دهد. در نانوذره‌های فلزی پدیدۀ تشدید پلاسمون سطحی به شعاع نانوکره و ضریب شکست محیط اطراف آن بستگی دارد و موجب ویژگی‌های

در ثبت طیف‌های فلورسانس سرم آلبومین انسانی و گاوی، پهنای شکاف مونوکروماتور برانگیختگی ۵ نانومتر و تک‌فام‌ساز نشر ۱۰ نانومتر انتخاب شد و در درون سل کوارتز با طول مسیر یک سانتی‌متر با شدت میانگین آشکارساز ثبت شد. در این مطالعات، نشر ذاتی HSA در  $\lambda_{em}$  برابر با ۳۴۰ نانومتر و نشر ذاتی BSA در  $\lambda_{em}$  برابر با ۳۴۳ و طول موج برانگیختگی ( $\lambda_{ex}$ ) برابر با ۲۹۰ نانومتر به کار رفت.

شدت نشر فلورسانس محلول  $3/0 \times 10^{-5}$  M از HSA و BSA در نبود و بودن مقادیر متفاوت از نانوذره‌های BSATP-AgNPs در دماهای متفاوت ثبت شد.

در مطالعه نشان‌دهنده جایگاه، پیش و پس از افزودن مقداری از هر کدام از نشان‌دهنده‌های جایگاه (ایوبروفن و وارفارین)، مقادیر متفاوت BSATP-AgNPs در دمای ۲۹۸ کلوین افزوده و شدت نشر فلورسانس HSA و BSA ثبت شد. ایوبروفن و وارفارین در  $\lambda_{em}$  برابر با ۲۹۵ نانومتر، نشر بسیار ضعیفی دارند که تداخلی ایجاد نمی‌کند.

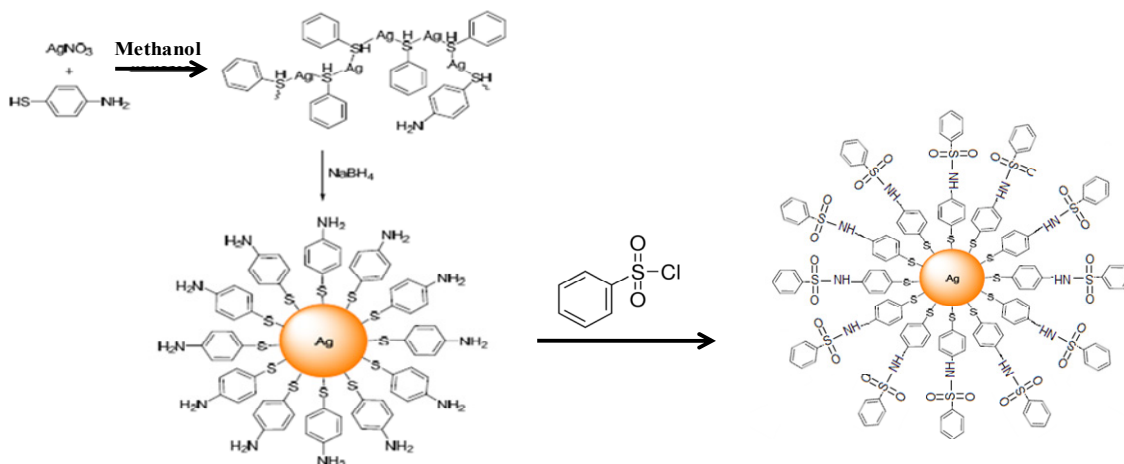
### اندازه‌گیری طیف دورنگ‌نمایی دورانی

اثر نانوذره‌های BSATP-AgNPs بر ساختار دوم ct-DNA با روش طیف‌سنجی دورنگ‌نمایی دورانی مطالعه شد. طیف‌ها در ناحیه ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر ثبت شد. برای بررسی اثر BSATP-AgNPs بر طیف، DNA غلظت ثابت،  $10^{-5} \times 50$  مولار، همراه با افزودن غلظت‌های متفاوت از BSATP-AgNPs در بافر هپس در دمای ۲۹۸ کلوین به کار رفت.

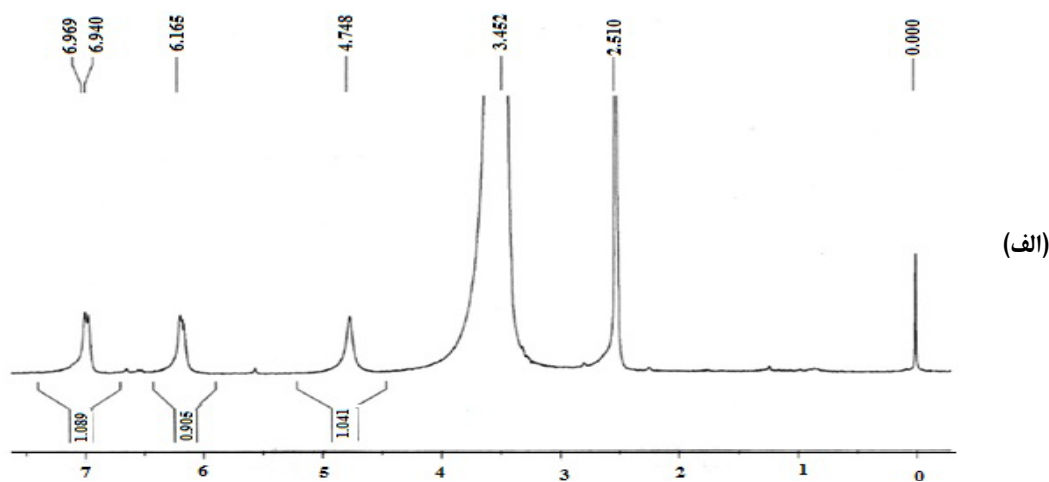
اثر BSATP-AgNPs بر ساختار دوم HSA و BSA به روش طیف‌سنجی CD مطالعه شد. طیف‌ها در گستره ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر در سل کوارتز ۱ سانتی‌متر ثبت شد. طیف دورنگ‌نمایی دورانی محلول  $3/0 \times 10^{-6}$  مولار از HSA و BSA در نبود و بودن مقادیر متفاوت نانوذره‌ها BSATP-AgNPs در دمای ۲۹۸ کلوین بررسی شد.

آمین است. پیک په‌ن ناحیه ۴۷۵ ppm به گروه  $\text{NH}_2$  اختصاص دارد. در شکل ۲-ب، طیف  $^1\text{H}$  NMR مربوط به نانوذره‌هایی است که با گروه بنزن سولفونیل عامل‌دار شده‌اند. دو گروه پروتون به صورت چندتایی در ناحیه ۷/۵۶ و ۷/۳ و به ترتیب مربوط به پروتون‌های ارتو نسبت به گروه سولفونیل و سه پروتون دیگر است که در ناحیه آروماتیک قرار گرفته است [۱۱، ۱۶ و ۱۷].

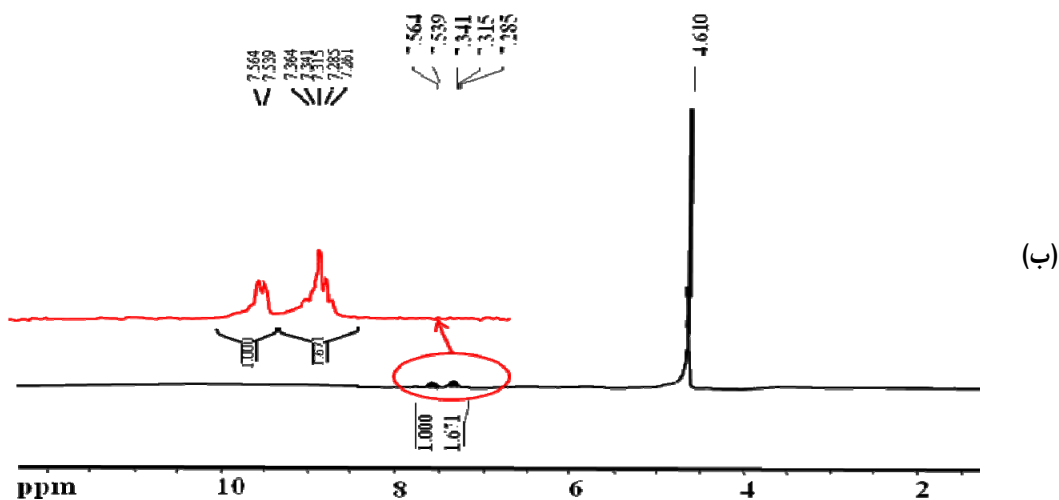
نوری بی‌همتا آنهاست [۱۵]. پیک جذبی نانوذره‌های نقره در گستره ۴۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر قرار دارد (شکل ۵). برای اثبات عامل‌دار شدن نقره از روش رزونانس مغناطیسی هسته استفاده شد. طیف  $^1\text{H}$  NMR نانوذره نقره عامل‌دار شده با ۴-آمینوتیوفنل در شکل ۲-الف نشان داده شده است. دو پیک دوتایی در ۶۹۵ و ۶۱۰ ppm مربوط به پروتون‌های موقعیت ارتو نسبت به گروه تیول و دیگر پروتون‌های ارتو نسبت به گروه



شکل ۱ طرح‌واره تهیه مستقیم نانوذره نقره عامل‌دار شده با ۴-بنزن سولفونامیدتیوفنل (BSATP-AgNPs)



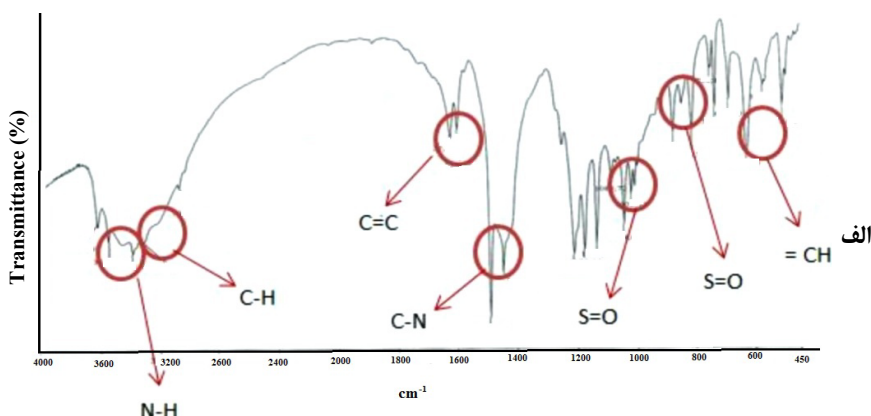
شکل ۲ طیف‌های  $^1\text{H}$  NMR نانوذره‌های نقره عامل‌دار شده با ۴-آمینوتیوفنل (الف) و ۴-بنزن سولفونامیدتیوفنل (ب)

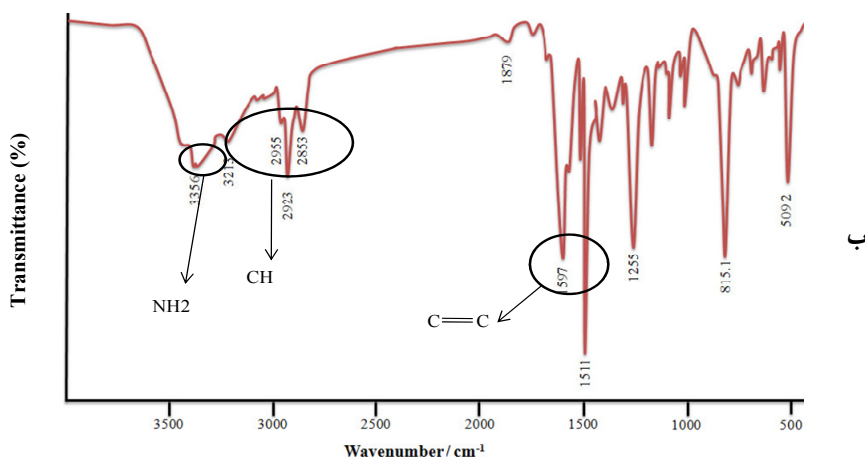


ادامه شکل ۲ طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  نانوذره‌های نقره عامل‌دار شده با ۴-آمینوتیوفنل (الف) و ۴-بنزن‌سولفونامیدتیوفنل (ب)

$633\text{cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}$ ) پدیدار شده‌اند، دلیلی بر تهیه موفق نانوذرات BSATP-AgNP است [۱۶].  
اندازه و شکل نانوذره‌های تولیدی با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تعیین شد. شکل ۴ تصویر TEM از پودر نانوذره‌های نقره را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، نانوذره‌های نقره کروی با میانگین اندازه ۱۰ تا ۱۲ نانومتر است.

برای شناسایی ماهیت سطح نانوذره‌های نقره عامل‌دار شده، طیف‌های FTIR آن‌ها در شکل ۳ آورده شده است. حضور پیک‌های ارتعاشی در ناحیه  $3356$  ( $\text{NH}_2$ )،  $2853$  تا  $2955$  ( $\text{C-H}$ ) و  $1470$  تا  $1597$  ( $\text{C=C}$ ) آروماتیک) در شکل ۳-الف شاهدهی برقرار گرفتن ۴-آمینوتیوفنل بر نانوذره‌های نقره است. پیک‌های ارتعاشی در شکل ۳-ب مربوط به طیف فروسرخ نانوذره‌های BSATP-AgNPs که در  $3300$  تا  $3600$  ( $\text{NH}$ )،  $3060$  ( $\text{CH}$ )،  $1590$  تا  $1620$  ( $\text{C=C}$ )،  $1489$  ( $\text{CN}$ )،  $1080$  و  $870$  ( $\text{S=O}$ )

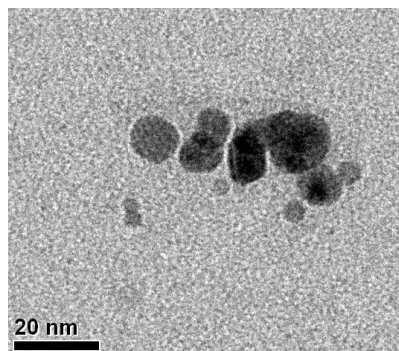




شکل ۳ طیف های FTIR نانوذره های نقره عامل دار شده با ۴-آمینوتیوفنل (الف) و ۴- بنزن سولفونامیدتیوفنل (ب)

می تواند به صورت اثر بیش رنگی<sup>۱</sup> (افزایش در شدت جذب)، اثر کم رنگی<sup>۲</sup> (کاهش شدت جذب)، انتقال به سرخ<sup>۳</sup> (انتقال به سمت طول موج های بیشتر - جابه جایی سرخ) و انتقال به آبی<sup>۴</sup> (انتقال به طول موج های کمتر - جابه جایی آبی) باشد. تغییر الگو روی هم افتادگی بازهای DNA، شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی بین لایه های مکمل موجود در ساختار DNA، شکسته شدن پیوندهای کووالانسی بین جفت بازهای DNA و تغییر در ساختار مارپیچ و صورت بندی DNA موجب ایجاد تغییرات در طیف جذبی می شود [۱۹ و ۲۰].

طیف جذبی فرابنفش-مرئی مربوط به تیترا کردن نانوذره های BSATP-AgNPs در محلول بافر هپس با افزایش ct-DNA در شکل ۵-الف آورده شده است. همان طور که در شکل دیده می شود با هر بار افزودن DNA به سل حاوی نانوذره ها تغییرات مشهودی در طیف جذبی BSATP-AgNPs رخ می - دهد. این تغییرها در طیف جذبی BSATP-AgNPs به شکل



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذره های نقره BSATP-AgNPs

مطالعه بر هم کنش BSATP-AgNPs با DNA تیموس گوساله طیف سنجی جذبی فرابنفش-مرئی

طیف سنجی جذبی فرابنفش-مرئی روش مناسبی برای بررسی برهم کنش مولکول های متفاوت با DNA است [۱۸ و ۱۹]. مولکول DNA به دلیل انتقالات  $\pi$  به  $\pi^*$  مربوط به جفت بازهای DNA پیک بیشینه جذبی ( $\lambda_{max}$ ) در طول موج ۲۶۰ نانومتر دارد. برهم کنش DNA با لیگاندهای متفاوت، می تواند  $\lambda_{max}$  و ضریب جذب مولی ( $\epsilon$ ) را تغییر دهد. این تغییرها طیفی

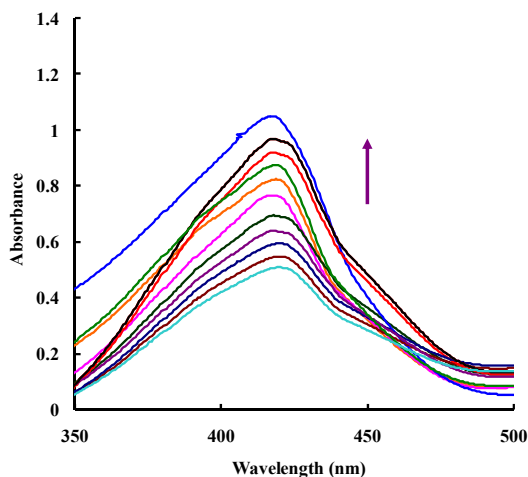
1. Hyperchromic effect  
3. Bathochromic shift

2. Hypochromic effect  
4. Hypsochromic shift

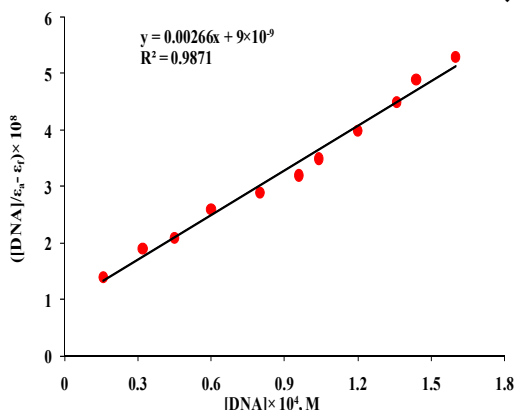
افزایش شدت در ۴۱۰ نانومتر با تغییر کمی در طول موج بیشینه است.

جابه‌جایی کوچکتر از ۷ نانومتر یا عدم وجود جابه‌جایی در طول موج جذبی می‌تواند دلیل بر پیوند شیاری باشد. همچنین، تغییر جزئی در طول موج جذب در این نوع پیوند می‌تواند نشان‌دهنده تغییر در قطبیت اطراف مولکول باشد. تحت شرایطی که جابه‌جایی در طول موج کم است نمایانگر پیوند ضعیف دارو با جفت بازها است و پیش‌بینی می‌شود برهم‌کنش با شیاریهای کوچک با بی‌نظمی کمی در ساختار DNA همراه باشد [۱۹ تا ۲۱]. با توجه به افزایش در شدت جذب همراه با هیپسوکرومی کمتر از ۷ نانومتر، نوع پیوند الکترواستاتیک برای برهم‌کنش BSATP-Ag NPs با DNA پیشنهاد می‌شود. به منظور محاسبه ثابت پیوند BSATP-AgNPs با DNA به روش طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی تیتراژ کردن غلظت ثابتی از BSATP-AgNPs با DNA انجام شد. اگر فرض شود که پس از تیتراژ کردن محلول، تعادل زیر برقرار می‌شود از معادله ولف-اشمیر (معادله ۲) می‌توان برای محاسبه ثابت پیوند استفاده کرد [۲۲].

الف



ب



شکل ۵ طیف جذبی فرابنفش-مرئی محلول  $5.70 \times 10^{-5}$  مولار نانوذره‌های BSATP-AgNPs در حضور غلظت‌های متفاوت از DNA ( $1.60 \times 10^{-4}$  -  $1.0$ ) مولار در دمای ۲۹۸ کلوین و در pH=۷٫۴ (الف) و نمودار معادله ولف-اشمیر در برهم‌کنش نانوذره‌های BSATP-AgNPs با DNA در دمای ۲۹۸ کلوین (ب) واکنش ۱



$$\frac{[\text{DNA}]}{(\epsilon_a - \epsilon_f)} = \frac{[\text{DNA}]}{(\epsilon_b - \epsilon_f)} + \frac{1}{K_b(\epsilon_b - \epsilon_f)} \quad (2)$$

که در آن، [DNA] غلظت DNA افزوده شده و  $\epsilon_f$  ضریب جذب مولی برای BSATP-AgNPs در حالت آزاد،  $\epsilon_b$  ضریب جذب مولی BSATP-AgNPs در کمپلکس و  $\epsilon_a$  ضریب جذب ظاهری است. با رسم نمودار (شکل ۵-ب) و استفاده از معادله ولف-اشمیر ثابت پیوند محاسبه شد. ثابت پیوند از نسبت شیب به عرض از مبدأ نمودار به دست آمد. مقدار  $K_b$  به دست آمده برابر با  $1.0^5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}$  ( $0.9 \pm 0.3$ ) بود که قابل مقایسه با مقادیر گزارش شده برای پیونددهنده‌های الکترواستاتیک و شیاری است [۲۳ و ۲۴].

#### طیف‌سنجی فلوروسانس

مطالعه بر طیف فلوروسانس درشت‌مولکول‌ها و به‌ویژه خاموش شدن فلوروسانس، می‌تواند اطلاعات ارزشمندی در مورد

هر دو) می‌توان از وابستگی خاموشی به عواملی مانند غلظت خاموش‌کننده و دما استفاده کرد.

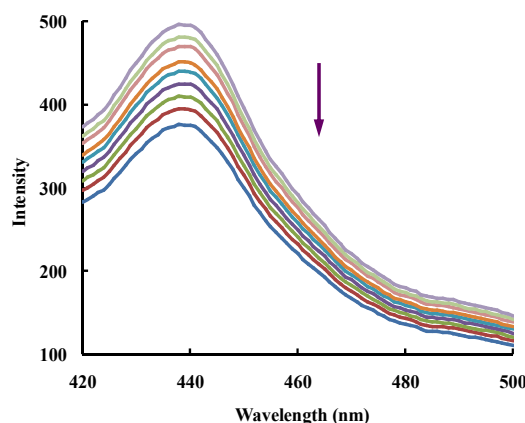
معادله استرن-ولمر (معادله ۳) رابطه مقدار خاموشی به غلظت خاموش‌کننده را نشان می‌دهد.

$$F_0/F = 1 + k_q\tau_0[Q] = 1 + K_{sv}[Q] \quad (3)$$

که در آن،  $F_0$  و  $F$  به ترتیب شدت فلورسانس نانوذرات BSATP-AgNPs در نبود و بودن خاموش‌کننده  $K_{sv}$ ، DNA ثابت خاموشی استرن ولمر،  $k_q$  ثابت سرعت خاموشی نشرکننده،  $\tau_0$  طول عمر نشرکننده (در نبود خاموش‌کننده) و  $[Q]$  غلظت DNA است. رسم تغییرات  $F_0 / F$  بر حسب غلظت‌های متفاوت DNA در گستره ویژه‌ای از غلظت، خطی است و شیب خط به دست آمده  $K_{sv}$  است (شکل ۷). با توجه به مقدار میانگین  $\tau_0$  در درشت‌مولکول‌های زیستی ( $k_q$ )  $10^{-8}$  محاسبه شد. تغییرهای نشر نانوذره‌ها BSATP-AgNPs با DNA در دماهای متفاوت ثبت شد. جدول ۱ نتایج بررسی داده‌ها را در دماهای متفاوت نشان می‌دهد.

افزایش دما موجب افزایش سرعت نفوذ مولکول‌ها و نیز افزایش میزان برخوردها می‌شود. در نتیجه مقدار ثابت خاموشی دینامیک با افزایش دما افزایش می‌یابد. در صورتی که سازوکار خاموشی استاتیک باشد، حالت عکس ممکن است رخ دهد، یعنی افزایش دما می‌تواند موجب سست شدن پیوند بین نشرکننده و خاموش‌کننده شود و در نتیجه، ثابت خاموشی کاهش یابد. داده‌های جدول ۱ حاکی از کاهش ثابت خاموشی با افزایش دما است که نشان می‌دهد به احتمال سازوکار خاموشی استاتیک است.  $k_q$  نیز با افزایش دما کاهش یافته است، مقدار آن در ۲۹۸ کلوین برابر با  $4.34 \times 10^{12} M^{-1}$  بود که این مقدار بیشتر از بیشینه  $k_q$  برای خاموشی دینامیک ( $2 \times 10^{11} M^{-1}$ ) در درشت‌مولکول‌هاست و موید سازوکار خاموشی استاتیک است [۱۹].

ساختار فضایی درشت‌مولکول، جایگاه‌های پیوند، برهم‌کنش حلال، درجه انعطاف‌پذیری، فواصل درون مولکولی و غیره به دست دهد. در واقع خاموش شدن فلورسانس به فرایندی گفته می‌شود که موجب کاهش شدت فلورسانس نمونه شود [۲۵]. شکل ۶ تغییرات نشر فلورسانس نانوذره‌ها BSATP-AgNPs با افزایش DNA در نسبت‌های مولی متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییرها منظم و با افزایش DNA شدت فلورسانس کمپلکس کاهش یافته است.



شکل ۶ طیف فلورسانس محلول  $5.0 \times 10^{-6}$  مولار نانوذرات BSATP-AgNPs در حضور غلظت‌های متفاوت از DNA ( $3.0 \times 10^{-4}$  -  $0.1$ ) مولار در ۲۹۸ کلوین و در  $pH = 7.4$

به‌طور خلاصه، خاموشی فلورسانس از راه سازوکارهای دینامیک و استاتیک صورت می‌گیرد [۲۵]. در خاموشی استاتیک، در حالت پایه مولکول، بین نشردهنده و خاموش‌کننده پیوند برقرار شده و گونه جدیدی تشکیل می‌شود که نشر ندارد. از این‌رو، شدت فلورسانس نشردهنده خاموش می‌شود. در حالی که در خاموشی دینامیک یا برخوردی، نشردهنده در حالت برانگیخته یا خاموش‌کننده برخورد می‌کند و در نتیجه موجب از دست رفتن انرژی به صورت غیرتابشی و خاموشی فلورسانس می‌شود. برای پی‌بردن به انواع سازوکار خاموشی (استاتیک یا دینامیک یا



که در آن،  $F_0$  و  $F$  به ترتیب شدت فلورسانس-BSATP-AgPs در نبود و بودن مقادیر متفاوت خاموش کننده DNA و  $n$  استوکیومتری کمپلکس است. نتیجه‌های به دست آمده از معادله خطی  $\log(F_0 - F)/F$  در مقابل  $\log[Q]$  در دماهای متفاوت در جدول ۲ آورده شده‌اند. با افزایش دما، ثابت پیوند کاهش یافت که به احتمال نشان دهنده کاهش پایداری کمپلکس DNA-BSATP-AgNPs در دماهای بالاتر است.

جدول ۲ مقادیر محاسبه شده تشکیل و استوکیومتری برهم کنش ct-DNA با BSATP-AgNPs در دماهای متفاوت

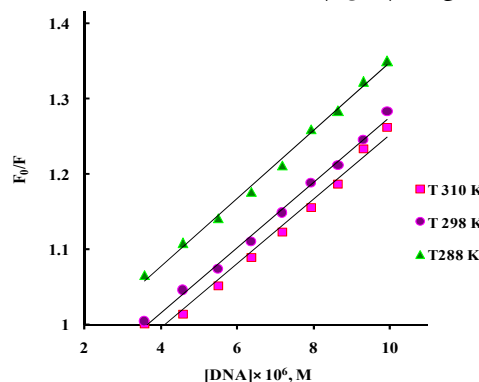
$K_f (M^{-1}) \times 10^6$	$\log K_f$	$n$	$T (K)$
۱,۴۱	۶,۱۵	۱,۳۲	۲۸۸
۱,۱۲	۶,۰۵	۱,۳۲	۲۹۸
۸,۹۰	۵,۹۵	۱,۳۲	۳۱۰

از داده‌های فلورسانس در دماهای متفاوت برای محاسبه عامل‌های ترمودینامیکی استفاده شد. محاسبه تغییرات آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس در طی یک واکنش اطلاعات مفیدی را در ارتباط با وضعیت تعادلی در اختیار می‌دهد.  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  با استفاده از شیب و عرض از مبدأ منحنی وانت-هوف تعیین شد. این منحنی تغییرات  $\ln K_f$  در مقابل  $1/T$  است که شیب منحنی  $(-\Delta H^0/R)$  و عرض از مبدأ آن  $\Delta S^0/R$  است.

$$\ln K_f = -(\Delta H^0/RT) + (\Delta S^0/RT) \quad (5)$$

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، با توجه به مقدار آنتالپی فرایند تشکیل کمپلکس در گستره دمایی مورد مطالعه گرمازا است ( $\Delta H^0 < 0$ ). با توجه به مثبت بودن آنتروپی می‌توان گفت که تشکیل کمپلکس-BSATP-AgNPs-DNA منجر به افزایش بی‌نظمی در محیط می‌شود.

مطالعه جذب فرابنفش-مرئی برای اثبات سازوکار خاموشی سودمند است. خاموشی دینامیک که از برخورد مولکول‌ها با هم به دست می‌آید، به‌طور معمول تاثیری در طیف جذبی ندارد ولی خاموشی استاتیک که از تشکیل کمپلکس-BSATP-AgPs DNA به دست می‌آید، موجب تغییر در طیف جذبی UV-Vis می‌شود. با افزودن DNA به محلول نانوذره‌ها BSATP-AgNPs مقدار جذب افزایش یافته است که می‌تواند حاکی از تشکیل کمپلکس باشد (شکل ۶).



شکل ۷ منحنی‌های استرن ولمر مربوط به خاموشی فلورسانس نانوذره‌های نقره در حضور غلظت‌های متفاوت DNA در دماهای ۲۸۸، ۲۹۸ و ۳۱۰ کلون

جدول ۱ مقادیر محاسبه شده ثابت خاموشی استرن ولمر و ثابت سرعت خاموشی در دماهای متفاوت مربوط به برهم کنش نانوذره‌های نقره BSATP-AgNPs و DNA

$T (K)$	$K_{sv} (M^{-1})$	$Kq \times 10^{12} (M^{-1} S^{-1})$	$N$
۲۸۸	$۴,۵۰ \times ۱۰^{-۴}$	۴,۵۰	۰,۹۰
۲۹۸	$۴,۳۴ \times ۱۰^{-۴}$	۴,۳۴	۰,۸۵
۳۱۰	$۴,۲۵ \times ۱۰^{-۴}$	۴,۲۵	۰,۸۳

ثابت پیوند  $(K_f)$  DNA با نانوذره‌ها BSATP-AgNPs با استفاده از داده‌های فلورسانس به کمک معادله ۴ محاسبه شد.

$$\log (F_0 - F)/F = \log K_f + n \log [Q] \quad (4)$$

جدول ۳ مقادیر ترمودینامیکی به دست آمده برای برهم کنش

DNA و BSATP-AgNPs

$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> )	T (K)
۳۳,۸۴	-۱۵,۵۰ ± ۰,۴۸	۶۳,۶۸ ± ۱,۶۳	۲۸۸
۳۴,۴۵			۲۹۸
۳۵,۲۵			۳۱۰

مشخص کرد. مشخصه طیف CD مربوط به B-DNA راست گرد یک نوار منفی در ۲۴۵ نانومتر و یک نوار مثبت در ۲۷۵ نانومتر است [۲۰]. طیف منفی متناظر با ساختار مارپیچ دوگانه DNA و طیف مثبت متناظر با روی هم افتادگی جفت بازهای DNA است. داروها بسته به ساختارشان اثرات متفاوتی بر صورت بندی DNA می گذارند. اثر افزایش مقادیر BSATP-AgNPs بر طیف دورنگ نمایی DNA خالص بررسی شد. طیف های CD نشان داد که افزایش نانوذره های BSATP-AgNPs به DNA موجب افزایش شدت نوار منفی همراه با یک جابه جایی اندک (نانومتر ۳ ≈) و کاهش شدت نوار مثبت شد. طیف CD شامل یک گروه مثبت در ۲۷۵ نانومتر به دلیل انباشتگی پایه و یک گروه منفی در ۲۳۵ نانومتر با توجه به مارپیچی شکل بودن است. پیوند شیار ساده و برهم کنش الکترواستاتیک مولکول های کوچک با DNA هیچ اختلالی در شدت دو نوار ایجاد نمی کند یا اینکه اختلال کمی به وجود می آید. DNA با BSATP-AgNPs اختلال کمی از دو نوار را نشان می دهد که بیانگر تعامل غیرجای گیری بین لایه های BSATP-AgNPs و DNA، همچنین، نوع پیوند شیاری است. تغییرهای مشاهده شده قابل مقایسه با نتایج گزارش شده در مقالات مشابه است. برخی پژوهشگران معتقدند که افزایش و کاهش مشاهده شده در نوارهای مثبت و منفی، ممکن است اشاره به انتقال ساختار B-DNA به سمت A-DNA باشد [۲۷]. برخی از پژوهشگران نیز معتقدند که این پدیده ناشی از پیوند به شیارهای DNA است که موجب پایداری B-DNA می شود. برخی دیگر معتقدند که افزایش نوار مثبت DNA در نتیجه اختلال در ساختار DNA است [۲۸]. در پژوهشی از احمدی و همکارانش، روش طیف سنجی دورنگ نمایی دورانی برای مطالعه تغییرهای ساختاری DNA در برهم کنش با ترکیب ۲-ایمیدازولیدیتینون به کار گرفته شده است. تغییرات CD آن

نیروهای اصلی در پیوند مولکول های کوچک به یک درشت مولکول و در آب به طور اصلی شامل برهم کنش واندروالسی، برهم کنش الکترواستاتیک و اثر آب گریزی (رهایی مولکول از لایه آبپوشی به داخل توده حلال) است. تیماشف، رز و سابرامانین [۲۶] روابط بین عامل های ترمودینامیکی و فرایند درگیر در پیوند را مشخص کردند، برپایه این نظریه:

- اگر  $\Delta H^0 < 0$  و  $\Delta S^0 > 0$  باشد، فرایند اصلی درگیر در ایجاد پیوند، یونی است.

- هنگامی که  $\Delta S^0 < 0$  و  $\Delta H^0 < 0$  باشد فرایند اصلی درگیر در ایجاد پیوند، واندروالسی یا تشکیل پیوند هیدروژنی است.

- هنگامی که  $\Delta S^0 > 0$  و  $\Delta H^0 > 0$  فرایند اصلی درگیر در ایجاد پیوند، پیوستگی آب گریزی است.

برپایه داده های تغییرهای آنتالپی ( $\Delta H^0$ ) و تغییرات آنتروپی ( $\Delta S^0$ )، مدل برهم کنش بین دارو و درشت مولکول زیستی قابل پیش بینی است [۲۶]. با توجه به اینکه در این مطالعه  $\Delta H^0 < 0$  و  $\Delta S^0 > 0$  بود (جدول ۳) پیش بینی می شود که فرایند اصلی درگیر در ایجاد پیوند BSATP-AgNPs به DNA، یونی باشد.

#### طیف سنجی دورنگ نمایی دورانی (CD)

طیف CD در گستره طول موج فرابنفش-مرئی اطلاعات مهمی در مورد صورت بندی اسیدهای نوکلئیک محلول فراهم می آورد. با دورنگ نمایی دورانی می توان نوع پیوند لیگاند به DNA را تشخیص داد، ولی نمی توان جایگاه دقیق پیوند را

نشان می‌دهد که نوار ۲۴۵ نانومتر شدت‌ش را کم کرده و ( $\approx 3$  نانومتر) به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا شده درحالی- که نوار مثبت در ۲۷۵ نانومتر یک افزایش جزئی به سمت مقادیر مثبت داشته است. در پژوهش آن‌ها حدس زده شد که افزایش در نوار ۲۷۵ نانومتر در اثر تغییرات در الگو روی هم افتادگی جفت‌بازها است. در محلول‌های آبی، DNA یک مولکول صلب نیست، و مولکول‌های آب نقش مهمی روی صورت‌بندی DNA ایفا می‌کنند. برهم‌کنش ۲- ایمیدازولیدیتینون با شیارهای کوچک DNA به صورت یک رقابت بین مولکول‌های آب که DNA در آن حل شده، اتفاق می‌افتد. بنابراین، آب موجود در محیط کوچک اطراف DNA کاهش یافته و صورت‌بندی DNA از شکل B به شکل A تغییر می‌کند [۲۹]. بنابراین، حدس زده می‌شود تغییرهای مشاهده شده می‌تواند ناشی از تغییر صورت‌بندی B-DNA به A-DNA از راه برهم‌کنش با شیارهای DNA باشد.

پلی‌آنیون است و به دلیل وجود دافعه بارهای منفی در آن، یک مولکول گسترده و طویل است. زمانی که کاتیون‌ها (مانند یک کاتیون فلزی) با پیوند الکترواستاتیک با گروه‌های فسفات بر هم‌کنش می‌دهند، اندکی از بار منفی DNA را خنثی می‌کنند که موجب انقباض رشته DNA و کاهش گران‌روی آن می‌شوند [۳۱]. لیگاند‌هایی که با شیارهای DNA پیوند می‌خورند موجب ایجاد تغییرهای مثبت یا منفی می‌شوند که مقدار این تغییرها اندک بوده یا هیچ اثری در گران‌روی DNA ندارند [۲۷]. نمودار تغییرهای گران‌روی نسبی ( $\eta/\eta_0^{1/3}$ ) محلول DNA در مقابل R (نسبت غلظت  $[BSATP-AgNPs]/[DNA]$ ) در حضور مقادیرهای متفاوت BSATP-AgNPs در محلول رسم شد. تغییرات جزئی گران‌روی DNA با افزایش نانوذرات نقره مشاهده شد که نشان‌دهنده پیوند ضعیف BSATP-AgNPs با DNA در ناحیه شپاری است [۳۱].

#### اندازه‌گیری گران‌روی

داده‌های اسپکتروسکوپی برای مطالعه برهم‌کنش لازم، اما کافی نیستند. تغییرهای هیدرودینامیک حلال نسبت به افزایش طول درشت‌مولکول‌های حل شده در آن‌ها بسیار حساس هستند. بنابراین، می‌توان برای مطالعه برهم‌کنش در محلول و در نبود داده‌های بلورشناسی و NMR، از گران‌روی استفاده کرد [۲۷]. ترکیب‌های جای‌گیرنده بین‌لایه‌ای کلاسیک معروف از جمله اندیوم برماید و پروفلاوین موجب افزایش گران‌روی نسبی محلول‌های DNA می‌شوند. این افزایش نتیجه قرار گرفتن مولکول‌های این ترکیب‌ها بین بازهای DNA و باز شدن رشته DNA و طول شدن مارپیچ دو رشته‌های DNA است. در مقابل یک بین‌لایه‌ای شدن جزئی یا جای‌گیری بین‌لایه‌ای غیر کلاسیک لیگاند مارپیچ DNA را خم کرده و طول مؤثر آن و به‌طور هم‌زمان گران‌روی را کاهش دهد [۳۰]. مولکول DNA یک مولکول

#### بررسی اثر قدرت یونی بر برهم‌کنش DNA با نانوذره‌ها BSATP-AgNPs

مطالعه اثر قدرت یونی روشی کارآمد برای تشخیص نوع پیوند دارو به DNA است. اگر دارو بین جفت‌بازهای مجاور هم از DNA جای‌گیری کند، تغییرهای محیطی را حس نمی‌کند زیرا ترکیبی که جای‌گیری بین‌لایه‌ای می‌کند تحت حفاظت جفت‌بازهای بالایی و پایینی است. در نوع پیوند شپاری چون مولکول دارو بیشتر در دسترس حلال قرار دارد، حساس به تغییرهای محیطی است و گرچه با افزایش قدرت یونی، پیوند بین مولکول و مارپیچ سست می‌شود، ولی برای مولکول‌های پیوندشده شپاری سخت است که به داخل دارو نفوذ کنند [۲۷]. در نوع پیوند یونی، مولکول دارو متصل به DNA با افزایش قدرت یونی وارد یک رقابت با یون‌های نمک در پیوند به DNA شده و در داخل محلول آزاد می‌شود. این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت نمک، جذب فرابنش‌سمرئی محلول

AgNPs است. HSA دارای یک نوار جذبی بزرگ در ۲۰۰ تا ۲۳۰ نانومتر به دلیل انتقالات الکترونی  $\pi$  به  $\pi^*$  در CO اسکلت پلی پپتیدی ساختار و نوار جذبی دوم با بیشینه جذب در طول موج ۲۸۰ نانومتر ناشی از اسکلت پلی پپتیدی و باقی مانده های آمینواسید آروماتیک به ویژه تریپتوفان است [۳۴].

باقی مانده های آمینو اسید، به ویژه تریپتوفان، به محیطی که در آن قرار دارند حساس هستند. تغییر در صورت بندی و قطبیت محیط اطراف می تواند شدت جذب یا طول موج بیشینه جذب را تغییر دهد.

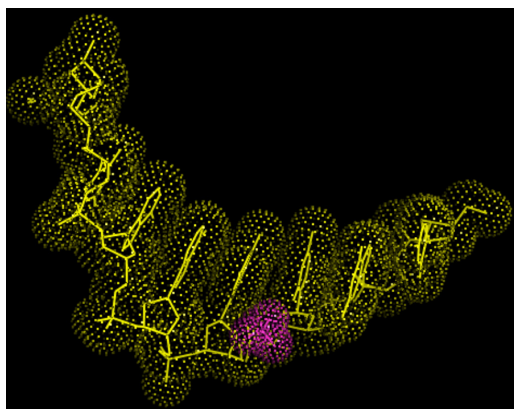
تغییرهای طیف جذبی HSA و BSA در نبود و بودن غلظت های متفاوت BSATP-AgNPs در دمای ۲۹۸ کلوین بررسی شد. برپایه نتایج به دست آمده از مطالعات، شدت جذب HSA و BSA بدون جابه جایی در طول موج بیشینه جذب در ۲۸۰ نانومتر با افزودن BSATP AgNPs کاهش یافت. کاهش جذب با افزایش غلظت BSATP-AgNPs، تغییر در صورت بندی HSA و BSA به دلیل تشکیل یک گونه جدی پروتئین BSATP-AgNPs را نشان می دهد. پیوند پپتیدی ویژگی جزئی دوگانه دارد، پیوند BSATP-AgNPs به آلبومین ممکن است مانع از چرخش اطراف پیوند پپتیدی و در نتیجه منجر به تغییر در صورت بندی پروتئین شود. دلیل دیگر تغییر صورت بندی می تواند گسترده تر شدن رشته مولکول پروتئین بر اثر افزایش BSATP AgNPs به پروتئین باشد، این امر ممکن است قطبیت اطراف تریپتوفان را تغییر دهد. از این رو، آب گیری را نیز تغییر می دهد [۳۴].

همان طور که از قبل مطرح شد، خاموشی دینامیک هیچ اثری بر طیف جذبی مولکول ندارد. کاهش در طیف جذبی HSA و BSA با افزودن BSATP-AgNPs نشان دهنده وجود برهم کنش بین BSA - BSATP-AgNPs و HAS - BSATP-AgNPs و خاموشی استاتیک است. تغییرها در نوار جذبی دوم در ۲۸۰ نانومتر ممکن است حاکی

کاهش یافته است که نشان دهنده رقابت یون  $Na^+$  با نانوذره های نقره در پیوند به DNA بوده و تعیین کننده نوع پیوند است.

#### مطالعه های مدل سازی مولکولی برهم کنش نانوذره ها و DNA

پژوهش های داکینگ، چندین دیدگاه از برهم کنش بین لیگاند و درشت مولکول را فراهم می کند که می تواند نتیجه های آزمایشگاهی را تایید کند. پیوند دهنده های شیارهای کوچک به منظور قرارگیری در انحنای باریک شیار مارپیچ و با جابه جایی مولکول آب اجازه چرخش پپتیدی را به آن می دهد [۳۲]. مطابق با نتیجه های به دست آمده از مطالعات داکینگ صورت بندی مولکول BSATP-4 پس از پایدار شدن انرژي با مدل سازی، انحنای طبیعی شیار کوچک B-DNA است [۳۳] (شکل ۷).



شکل ۷ نتایج داکینگ مولکولی بررسی ساختار سه بعدی برهم-کنش BSATP-AgNPs با توالی B-DNA در تشکیل جهت گیری بهینه و محل پیوند BSATP-AgNPs

بررسی برهم کنش HSA و BSA با نانوذره های نقره عامل دار شده با ۴-بنزن سولفونامید تیوفنیل طیفسنجی جذبی فرابنفش - مرئی طیفسنجی جذبی UV-Vis یک روش ساده و کاربردی به منظور مطالعه برهم کنش بین سرم آلبومین و BSATP-

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

از تغییر در محیط اطراف تریپتوفان به دلیل حضور BSATP AgNPs باشد.

#### مطالعه‌های انتقال انرژی فلورسانس

طیف‌سنجی فلورسانس روشی کارآمد در مطالعه برهم‌کنش درشت‌مولکول‌ها یا ترکیب‌های دارویی است. مطالعه طیف‌سنجی فلورسانس برهم‌کنش BSA و HSA برپایه این واقعیت است که باقی‌مانده‌های تریپتوفان، تیروزین و فنیل‌آلین در پروتئین‌ها دارای فلورسانس ذاتی هستند. از آنجا که فنیل‌آلین بهره‌کوانتومی پایینی دارد و تیروزین به‌طور معمول یونیده می‌شود و یا نزدیک گروه‌های آمینو، گروه کربوکسیل یا باقی‌مانده تریپتوفان خاموش می‌شود، نشر فلورسانس باقی‌مانده تیروزین نیز کم است. از این‌رو، شدت نشر فلورسانس ذاتی HSA و BSA بیشتر ناشی از باقی‌مانده تریپتوفان است [۳۴ و ۳۵].

برای مطالعه پیوند BSATP-AgNPs به آلبومین سرم انسانی و آلبومین سرم گاوی، طیف فلورسانس HSA و BSA در گستره ۳۰۰ تا ۴۵۰ نانومتر در نبود و بودن مقادیر متفاوت BSATP-AgNPs ثبت شد. نشر فلورسانس بدون جابه‌جایی در طول موج بیشینه با افزودن مقادیر متفاوت BSATP-AgNPs خاموش شد طول موج بیشینه نشر تریپتوفان داخل پروتئین در محیط آبی بر اثر عدم تاخوردگی پروتئین از طول موج‌های پایینتر به بالاتر جابه‌جا می‌شود و شدت نشر تریپتوفان داخل پروتئین‌های بزرگ و طیف نشری آن منعکس‌کننده میانگین از محیط تریپتوفان است. همچنین، تغییر در نشر تریپتوفان، به دلیل تغییر در صورت‌بندی پروتئین است [۳۴ تا ۳۶]. خاموشی مشاهده‌شده در طیف فلورسانس HSA و BSA پس از افزودن BSATP-AgNPs ناشی از تغییر در صورت‌بندی پروتئین و نشان‌دهنده وجود برهم‌کنش بین BSATP-AgNPs با BSA و HSA است.

#### مطالعه خاموشی فلورسانس HSA و BSA

همان‌طور که پیش از این بیان شد، خاموشی فلورسانس از راه سازوکارهای دینامیک و استاتیک صورت می‌گیرد و به‌منظور تشخیص نوع سازوکار خاموشی (استاتیک یا دینامیک و یا هر دو) می‌توان از وابستگی خاموشی به عواملی مانند غلظت خاموش‌کننده و دما استفاده کرد. از معادله استرن - ولمر برای بررسی سازوکار خاموشی نانوذره‌های BSATP AgNPs با HSA و BSA در دمای ۲۹۸ کلوین استفاده شد. به طور کلی انحراف مثبت از خطی بودن منحنی استرن - ولمر زمانی اتفاق می‌افتد که ترکیبی از خاموشی استاتیک و دینامیک روی داده باشد [۳۷] و یا با افزایش غلظت خاموش‌کننده ماهیت درشت‌مولکول تغییر کرده و موجب تغییر روند خاموشی شده باشد. منحنی خطی استرن - ولمر به طور کلی نشان‌دهنده یک نوع نشرکننده در پروتئین است که دسترسی یکسانی به خاموش‌کننده دارند. همچنین، می‌تواند به این معنی باشد که تنها یک سازوکار خاموشی دینامیک یا استاتیک اتفاق افتاده است. همچنین، برپایه بررسی‌های افتینک [۳۸]، مشخص شده که اگر فرض شود که سازوکار خاموشی فلورسانس دینامیک باشد با مشاهده انحراف مثبت مشخص می‌شود که فرایند خاموشی استاتیک اضافی اتفاق افتاده است (معادله ۷).

$$F_0/F = 1 + K_D[Q] (1 + K_S[Q]) \quad (7)$$

که در آن،  $K_D$  ثابت فرونشانی دینامیک و  $K_S$  ثابت خاموشی استاتیک است. اگر  $K[Q]$  خیلی کوچک باشد برپایه بسط مک‌لورن  $\exp K[Q] = 1 + K[Q]$  که در اینجا مقدار  $K_D[Q]$  کوچک و  $K_D$  به صورت  $V$  نام‌گذاری شده است. پس به منظور تعیین ثابت خاموشی استاتیک و دینامیک، رابطه اصلاح‌شده استرن ولمر به کار برده شده است [۳۹].

$$F_0/F = 1 + K_{SV}[Q] (\exp V[Q]) \quad (8)$$

با رسم منحنی  $\text{Log } F_0 - F/F$  در مقابل  $\text{Log } [Q]$  ثابت پیوند از عرض از مبدأ منحنی خطی قابل محاسبه است. نتایج نشان داد که ثابت پیوند با افزایش دما کاهش می‌یابد (جدول ۵). این کاهش به احتمال مربوط به کاهش پایداری گونه‌های BSATP-AgNPs-HSA و BSATP-AgNPs-BSA در دماهای بالاتر است.

جدول ۵ مقادیر محاسبه شده ثابت پیوند و استوکیومتری برهم کنش BSATP-AgNPs با HSA و BSA در دماهای متفاوت

نمونه	T(K)	n	$\log K_f$	$R^2$
HSA	۲۸۸	۱٫۱۰	۵٫۲۲	۰٫۹۸
	۲۹۸	۱٫۰۹	۴٫۷۲	۰٫۹۷
	۳۱۰	۱٫۰۱	۳٫۹۱	۰٫۹۲
BSA	۲۸۸	۱٫۵۰	۷٫۱۲	۰٫۹۸
	۲۹۸	۱٫۵۰	۷٫۰۲	۰٫۹۸
	۳۱۰	۱٫۴۸	۶٫۷۶	۰٫۹۹

با کمک داده‌های فلورسانس محاسبه تغییرات آنتالپی، آنترپی و انرژی آزاد گیبس در طی واکنش اطلاعات مفیدی را در ارتباط با وضعیت تعادلی در اختیار قرار می‌دهد. به طور معمول  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  با شیب و عرض از مبدأ منحنی و انت هوف تعیین می‌شود (جدول ۶).

جدول ۶ مقادیر ترمودینامیکی به دست آمده برای برهم کنش HSA و BSA با BSATP-AgNPs در دماهای متفاوت

نمونه	T(K)	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> )
HSA	۲۸۸	-۲۸٫۷۱	-۹۷٫۵۷ ± ۹٫۹۷	-۲۳۸٫۳۴ ± ۴٫۰۳
	۲۹۸	-۲۶٫۹۶		
	۳۱۰	-۲۳٫۴۷		
BSA	۲۸۸	-۳۹٫۴۳	-۳۱٫۱۵ ± ۶٫۶۱	۲۹٫۰۷ ± ۱٫۴
	۲۹۸	-۳۹٫۹۶		
	۳۱۰	-۴۰٫۰۸		

در این معادله  $K_{SV}$  ثابت خاموشی استرن - ولمر (خاموشی استاتیک)،  $V$  ثابت خاموشی دینامیک،  $F_0$  و  $F$  به ترتیب شدت فلوروسانس در نبود و بودن مقادیر متفاوت BSATP-AgNPs است BSATP-AgNPs غلظت  $[Q]$  و NPs رسم تغییرات  $F_0/F$  بر حسب  $\exp(V[Q])$  در گستره ویژه‌ای از غلظت خطی است که شیب خط  $K_{SV}$  است. مقدار  $V$  (ثابت خاموشی دینامیک) با  $(F_0/F)^{-1}$   $\exp(V[Q])$  در مقابل  $[Q]$  توسط تغییر  $V$  تا دستیابی یک منحنی خطی محاسبه شد. مقدار  $V$  و  $K_{SV}$  در دماهای ۲۸۸، ۲۹۸، ۳۱۰، کلین به دست آمد. داده‌های جدول ۴ مشخص می‌کند که به احتمال سازوکار خاموشی با BSATP AgNPs، خاموشی استاتیک است، چرا که  $K_{SV}$  با افزایش دما کاهش یافته و  $V$  نشان دهنده ثابت خاموشی دینامیک با افزایش دما، افزایش یافته است.

جدول ۴ مقادیر محاسبه شده ثابت خاموشی و ثابت سرعت خاموشی HSA و BSA با نانوذره‌های BSATP AgNPs در دماهای متفاوت و

$$pH = 7.4$$

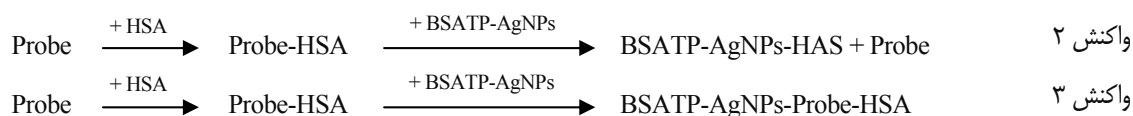
نمونه	T(K)	$K_q(M^{-1} S^{-1}) \times 10^{12}$	$K_{SV}(M_4^{-1}) \times 10$	$R^2$
HSA	۲۸۸	۹٫۹۶	۴٫۹۸	۰٫۹۸
	۲۹۸	۲٫۶۰	۱٫۳۰	۰٫۹۷
	۳۱۰	۱٫۸۶	۰٫۹۳	۰٫۹۲
BSA	۲۸۸	۱۱٫۴۶	۵٫۸۳	۰٫۹۸
	۲۹۸	۷٫۸۸	۳٫۸۹	۰٫۹۸
	۳۱۰	۵٫۵۲	۲٫۷۶	۰٫۹۹

ثابت پیوند و تعداد جایگاه‌های پیوند برای برهم کنش BSATP-AgNPs با HSA و BSA می‌تواند از اطلاعات و داده‌های خاموشی فلوروسانس مطابق با معادله ۴ به دست آید. در این معادله  $F_0$  و  $F$  به ترتیب شدت نشر فلورسانس HSA و BSA در نبود و بودن BSATP-AgNPs،  $n$  استوکیومتری پیوند و  $[Q]$  غلظت خاموش کننده (BSATP-AgNPs) هستند.

مراحل پیوند و مشارکت در پایداری کمپلکس-BSATP-AgNPs و نقش بزرگی را ایفا می کنند.

بررسی موقعیت پیوند نانوذره های BSATP-AgNPs با HSA و BSA با نشان دهنده های جایگاه

به منظور شناسایی جایگاه پیوند BSATP AgNPs بر HSA و BSA آزمایش های نشان دهنده جایگاه رقابتی انجام شده است. از وارفارین و ایبوپروفن که به طور ویژه به ترتیب در جایگاه های I و II در HSA و BSA متصل می شوند به عنوان نشان دهنده جایگاه استفاده می شوند [۳۴]. نشان دهنده های جایگاه پیوند I وارفارین، فنیل بوتازون و آزاپروپازون هستند. نشان دهنده های جایگاه II ایبوپروفن، فلوفنامیک اسید و کتوپروفن است. جایگزینی پروپ های ویژه HSA و BSA با BSATP AgNPs می تواند ویژگی و قدرت نسبی پیوند به دو جایگاه را مشخص سازد. وقتی دو لیگاند (پروپ و نانوذره های نقره BSATP-AgNPs) به HSA و BSA به طور همزمان متصل می شوند. دو نوع برهم کنش ممکن است رخ دهد [۴۰].

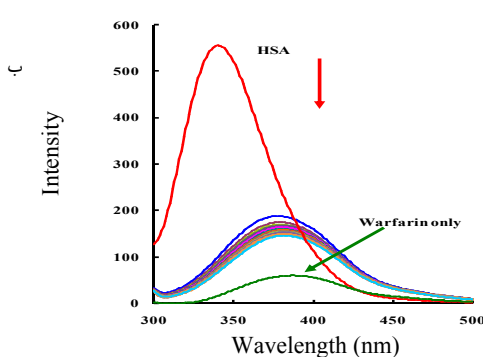
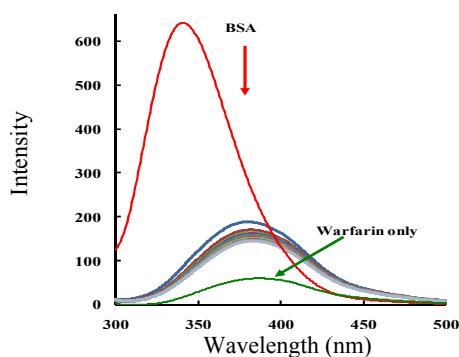


نشان دهنده جایگاه) در گستره ۳۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر ثبت شد (شکل ۸). بر پایه جدول ۷، تغییرات ثابت پیوند نانوذره به HSA در حضور وارفارین نسبت به ایبوپروفن بیشتر است که نشان می دهد نانوذره با جایگاه I و زیر گروه IIA پیوند برقرار کرده است. همچنین، تغییرات ثابت پیوند نانوذره به BSA در حضور ایبوپروفن بیشتر است. بنابراین، نانوذره های نقره عامل دار شده با جایگاه II و زیر گروه IIIA برهم کنش داشته است.

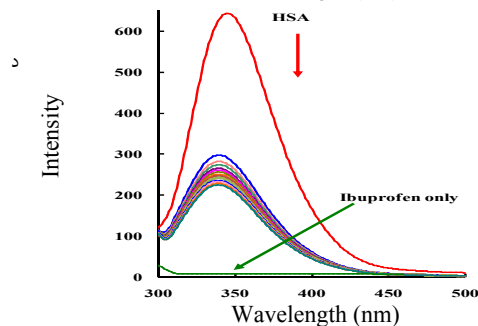
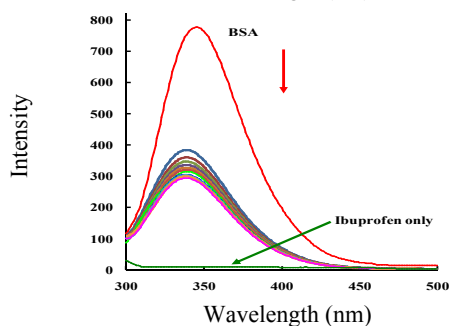
شیب مثبت نشان دهنده آن است که فرایند تشکیل کمپلکس در گستره دمایی مورد مطالعه گرمازا است. مقادیر محاسبه شده توابع ترمودینامیکی در جدول ۶ گزارش شده است. با توجه به اینکه برای HSA در این مطالعه  $\Delta H^0 < 0$  و  $\Delta S^0 < 0$  است، گمان می رود که برهم کنش اصلی بین HSA و BSATP-AgNPs پیوند هیدروژنی و نیروی ضعیف واندروالس بوده است [۳۴].

برای BSA در این مطالعه  $\Delta H^0 < 0$  و  $\Delta S^0 > 0$  است. با توجه به قوانین خلاصه شده توسط راس و سابرامنیام [۲۶]، از آنجا که محلول آبی کمپلکسی از BSATP-AgNPs و BSA را شکل می دهد، مقدار مثبت  $\Delta S^0$  بیانگر آب گریز بودن برهم کنش این دو ترکیب است. زیرا مولکول های آب که در اطراف لیگاند و پروتئین منظم شده اند یک پیکربندی تصادفی را به دست آورده اند. از طرفی مقدار منفی  $\Delta H^0$  می تواند به طور پایه ای به پیوند هیدروژنی نسبت داده شود. بنابراین، برهم کنش های آب گریز و پیوندهای هیدروژنی در

از خاموشی فلورئورسانس HSA و BSA پس از افزودن BSATP AgNPs به سامانه Probe و BSA (و یا HSA) بر BSATP-AgNPs، می توان جایگاه پیوند Probe-BSA و HSA-Probe را تعیین کرد. هنگامی که نانوذره های نقره در رقابت با نشان دهنده های جایگاه در پیوند به پروتئین هستند می تواند ثابت پیوند را تحت تأثیر قرار دهند. محلول BSATP AgNPs به داخل سیستم HSA و BSA و نشان دهنده جایگاه افزوده می شوند، سپس طیف فلورئورسانس مخلوط سه جزیی (BSATP-AgNPs) - پروتئین -



الف



ج

شکل ۸ اثر نشان‌دهنده‌های جایگاه (وارفارین و ایبوپروفن) بر خاموشی HSA (الف و ج) و BSA (ب و د) با نانوذره‌های BSATP-AgNPs در گستره غلظت پروفن و وارفارین برابر با  $(1 \times 10^{-5} - 10^{-6})$  مولار و غلظت سرم آلبومین انسانی و گاوی برابر با  $3 \times 10^{-5}$  مولار است. طول موج تحریک ۲۹۰ نانومتر در دمای ۲۹۸ کلوین

جدول ۷ ثابت پیوند HSA و BSA در شرایط آزمایشگاهی مشابه به منظور مقایسه نشان‌دهنده‌های جایگاه (وارفارین و ایبوپروفن) در دمای ۲۹۸ کلوین و  $pH=7.4$

نمونه	نشان‌دهنده جایگاه	$\log K_f$	$K_f \times 10^6 (M^{-1})$	n	$R^2$
HSA	-	۵,۲۲	۵,۴۰	۰,۸۶	۰,۹۹
	ایبوپروفن	۳,۱۸	۳,۱۸	۱,۱۰	۰,۹۸
	وارفارین	۰,۵۶	۰,۵۶	۰,۹۹	۰,۹۷
BSA	-	۷,۱۲	۱۳,۳۹	۱,۶۲	۰,۹۸
	ایبوپروفن	۶,۹۵	۹,۰۰	۰,۸۳	۰,۹۸
	وارفارین	۷,۰۸	۱۲,۱۸	۱,۱۷	۰,۹۶



در معادله ۱۱،  $F(\lambda)$  شدت فلورسانس تصحیح شده دهنده در گستره طول موج ( $\lambda$  تا  $\lambda + \Delta\lambda$ ) و  $\varepsilon(\lambda)$  ضریب برانگیختگی مولار پذیرنده در طول موج ( $\lambda$ ) است. در محاسبه بهره انتقال انرژی (E) نسبت غلظت مولار BSATP-AgNPs به آلبومین سرم ۱:۱ است.

در این محاسبه ها  $K^2$  برابر با  $2/3$ ،  $\phi$  برابر با  $0.15$  (برای HSA) و  $0.19$  (برای BSA) و  $N$  برابر با  $0.336$  است که در این فاصله انتقال انرژی انجام می شود. مقدار  $r$  در  $R_0 < r < 1.5 R_0$ ، مشخص کننده انتقال انرژی بین HSA و BSA با BSATP-AgNPs است [۴۱]. مطابق با محاسبه ها مقدار  $r$  کمتر از  $8$  نانومتر بود که دلیل بر وجود سازوکار خاموشی استاتیک در خاموشی نشر BSATP-AgNPs با افزودن BSA و HSA است.

جدول ۸ عامل های انتقال انرژی برای پیوند نانوذره های

BSA و HAS با BSATP-AgNPs

ترکیبات	r (nm)	R <sub>0</sub> (nm)	E × 10 <sup>3</sup>	J (cm <sup>6</sup> mmol <sup>-1</sup> ) 10 <sup>-14</sup>
BSATP-AgNPs-HSA	۱,۶۴	۲,۷۹	۰,۹۸	۰,۰۴۷
BSATP-AgNPs-BSA	۳,۰۴	۴,۸۲	۴,۱۳	۰,۰۴۷

BSA و HSA با BSATP-AgNPs برهم کنش CD

دورنگ نمایی دورانی مطالعه طیف

CD یک روش حساس برای مشاهده تغییر صورت بندی پروتئین در نتیجه بر هم کنش با مولکول کوچک است. HSA دو نوار  $208$  و  $222$  نانومتر در طیف CD دارد. هردو پیک منفی  $208$  نانومتر و  $222$  نانومتر، ناشی از انتقال  $\pi$  به  $\pi^*$  برای پیوندهای پپتیدی از ماریچ  $\alpha$  هستند. با افزودن BSATP-AgNPs به محلول HSA و BSA شدت نوارهای طیف CD کاهش یافت (شکل ۹).

بررسی انتقال انرژی بین BSATP-AgNPs و HSA و BSA انتقال انرژی رزونانسی فلورسانس<sup>۱</sup> FRET یک فرایند انتقال انرژی از مولکول نشرکننده در یک حالت غیربرانگیخته به یک مولکول همسایه آن از راه برهم کنش دوقطبی- دوقطبی غیرتابشی است. رایج ترین کاربرد FRET محاسبه فاصله پیوند بین دو جایگاه در درشت مولکول ها و تخمین جهت گیری لیگاندهای نشرکننده و پذیرنده است. انتقال انرژی رزونانسی فلورسانس هنگامی روی می دهد که طیف فلورسانس نشرکننده (دهنده) با طیف جذبی دیگر مولکول (پذیرنده) همپوشانی کند. برپایه نظریه انتقال انرژی غیرتابشی فورستر بهره انتقال انرژی وابسته به گستره همپوشانی طیف نشری دهنده (HSA و BSA) با طیف جذبی پذیرنده (BSATP-AgNPs)، جهت گیری نسبی دهنده و پذیرنده به صورت دو قطبی و فاصله بین دهنده و پذیرنده، کمتر از  $7$  نانومتر است [۴۱]. انتقال انرژی مربوط به فاصله  $R_0$  بین دهنده و پذیرنده با معادله ۹ به دست آمد.

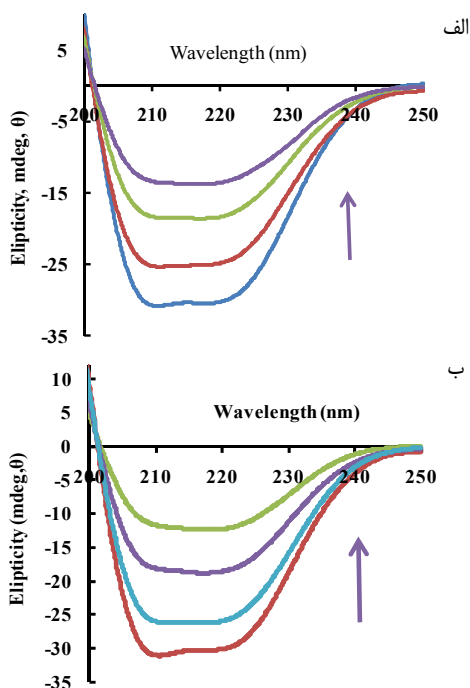
$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} = 1 - \frac{F}{F_0} \quad (9)$$

که در آن،  $r$  فاصله لیگاند تا باقی مانده تریپتوفان پروتئین،  $R_0$  فاصله بحرانی (وقتی بهره انتقال  $50\%$  باشد)،  $F_0$  و  $F$  شدت فلورسانس در نبود و بودن غلظت  $1$  به  $10$  خاموش کننده است.  $R_0$  از معادله  $10$  به دست آمد. در این معادله  $K^2$  عامل جهت گیری فضایی بین نشر دو قطبی دهنده و جذب دوقطبی از پذیرنده،  $N$  ضریب شکست محیط،  $\phi$  بهره کوانتمی فلورسانس دهنده و  $J$  انتگرال همپوشانی طیف نشری دهنده و طیف جذبی پذیرنده است.  $J$  از معادله ۱۱ به دست آمد.

$$R_0^6 = 8.73 \times 10^{-25} K^2 N^{-4} \phi J \quad (10)$$

$$J = \frac{\int_0^\infty F(\lambda) \varepsilon(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int_0^\infty F(\lambda) d\lambda} \quad (11)$$

1. Fluorescence resonance energy transfer (FRET)



شکل ۹ پیک‌های دورنگ‌نمایی دورانی محلول  $10^{-6} \times$  ۳ مولار از HSA (الف) و BSA (ب) در نبود و بودن BSATP-AgNPs ( $10^{-6} \times 5.4 - 0.10$ ) مولار در دمای ۲۹۸ کلوین و  $pH = 7.4$

جدول ۹ تغییرهای درصد مارپیچ آلفا HSA و BSA در حضور مقادیر متفاوت نانوذره‌های نقره BSATP-AgNPs

$\alpha$ -helix (%)		[BSATP-AgNPs]/[HSA] یا [BSA]
HSA	BSA	
۴۳٫۷۶	۴۹٫۳۰	۰٫۰
۳۳٫۵۸	۳۴٫۴۷	۱٫۰
۲۰٫۸۵	۱۹٫۷۸	۱٫۴
۱۰٫۹۸	۹٫۸۶	۱٫۸

مدل‌سازی مولکولی برهمکنش HSA و BSA با BSATP-AgNP  
به منظور شفاف‌سازی برهم‌کنش 4-BSATP-  
AgNPs با HSA و BSA مطالعه مدل‌سازی مولکولی انجام

#### 1. Ellipticity

سال چهاردهم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۹

نتایج CD در عبارت میانگین بیضوی بودن<sup>۱</sup> باقی‌مانده (MRE) در  $1 \text{ deg cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$  برپایه معادله ۱۲ بیان می‌شود.

$$MRE = \theta_{Obs} / (10 \ln Cp) \quad (12)$$

$\theta_{Obs}$  دورنگ‌نمایی دورانی مشاهده‌شده بر حسب میلی‌درجه، n تعداد باقیمانده‌های آمینو اسید (۵۸۵ برای HSA و ۵۸۳ برای BSA) طول مسیر سل یک سانتی‌متر و  $C_p$  غلظت مولار است. مقدار پیچش  $\alpha$  محاسبه‌شده بر پایه تغییر مقدار BSATP-AgNPs در ۲۰۸ نانومتر از معادله ۱۳ توسط گرینفیلد و فازمن تعیین شده است [۴۲].

$$-\text{helix}(\%) = \frac{-MRE_{208} - 4000}{33000 - 4000} \quad (13)$$

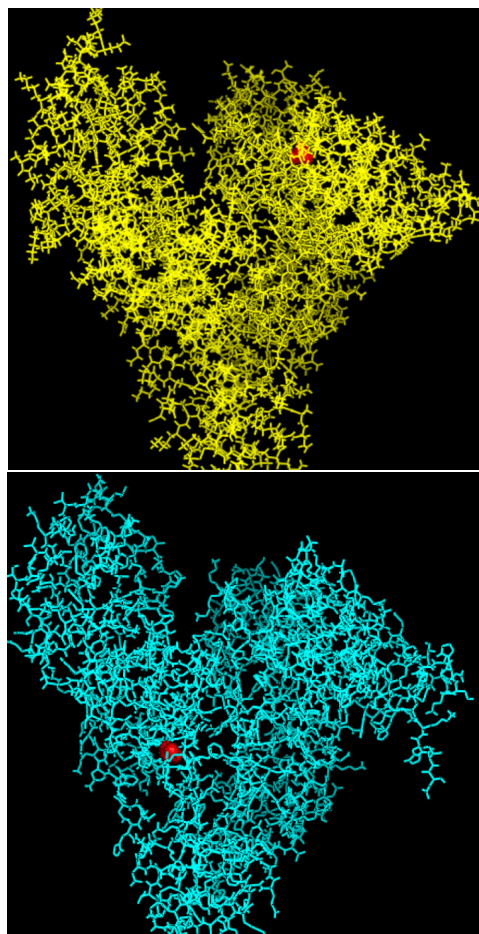
در این معادله  $MRE_{208}$  مقدار MRE مشاهده‌شده در ۲۰۸ نانومتر، ۴۰۰۰ مقدار MRE شکل- $\beta$  و صورت‌بندی مارپیچ تصادفی عبور کرده در ۲۰۸ نانومتر و ۳۳۰۰۰ مقدار MRE از یک مارپیچ  $\alpha$  خالص در ۲۰۸ نانومتر است. نتایج نشان داد که سیگنال CD از HSA بدون جابه‌جایی در پیک برپایه افزایش غلظت BSATP AgNPs افزایش یافته است. افزایش سیگنال CD به سبب افزایش محتوی ساختار ثانویه مارپیچ آلفا است. مقدار مارپیچ آلفا در ساختار ثانویه HSA با معادله ۱۳ محاسبه می‌شود. با افزایش غلظت BSATP-AgNPs مقدار مارپیچ آلفا محاسبه‌شده افزایش یافت (جدول ۹). این افزایش نشان می‌دهد که پیوند BSATP-AgNPs به HSA عامل ایجاد تغییر صورت‌بندی HSA بوده است.

### نتیجه گیری

مولکول BSATP-AgNPs برهم کنشی با DNA برقرار می کند که با روش های متفاوت سازوکار این برهم کنش بررسی و مشخص شد که یک برهم کنش الکترواستاتیک در شیارهای کوچک DNA است. پیک جذبی BSATP-AgNPs در اثر برهم کنش با DNA جابه جایی کمتر از ۷ نانومتر دارد که دلیل بر پیوند شیاری است. تغییرهای بسیار اندک در مقدار گرانروی نشان می دهد که تغییرهای صورت بندی در بخش شیاری DNA برقرار کرده است. نتایج CD نشان داد که با افزایش BSATP-AgNPs تغییرهای صورت بندی در ماریچ DNA رخ می دهد. شدت نوار منفی افزایش و نوار مثبت کاهش یافت که نشان دهنده پیوند شیاری است. نتایج محاسبه های کامپیوتری داکینگ نشان داد که BSATP-AgNPs در محل شیارهای کوچک DNA پیوند دارد. مطالعه اثر قدرت یونی، یک کاهش در شدت پیک جذبی فرابنفش-مرئی محلول BSATP-AgNPs و DNA را نشان داد که تایید کننده نوع پیوند الکترواستاتیک است. در محاسبه ثابت پیوند BSATP-AgNPs با DNA به روش طیفسنجی جذبی، مقدار  $K_b$  به دست آمده ( $1.05 \times 10^4 M^{-1}$ ) با مقادیر گزارش شده پیوند دهنده های الکترواستاتیک و شیاری همخوانی دارد. مقادیر به دست آمده آنتالپی ( $\Delta H^0 < 0$ ) و آنتروپی ( $\Delta S^0 > 0$ ) تایید کرد که نیروی اصلی پیوند BSATP-AgNPs با DNA نیروی الکترواستاتیک است.

با روش های متفاوت مشخص شد که BSATP-AgNPs در HSA در مکان I زیر گروه IIA و در BSA در مکان II پیوند برقرار کرده است. کاهش شدت پیک جذبی فرابنفش-مرئی در حضور مقادیر متفاوت BSATP-AgNPs نیز نشان دهنده وجود برهم کنش بین BSATP-AgNPs با BSA و HSA است. بررسی خاموشی فلورسانس HSA و BSA با افزودن BSATP-AgNPs نشان داد که هردو سازوکار خاموشی

شد. هدف این ترویج فهم بصری از جایگاه پیوند در سطح مولکولی بود. مطابق با مدل سازی مولکولی انجام شده، پایدارترین صورت بندی با کمترین انرژی پیوند برای مشخص کردن جایگاه پیوند BSATP-AgNPs به HSA و BSA به کار رفت. همان طور که مشاهده می شود BSATP-AgNPs در HSA در مکان I زیر گروه IIA و در BSA در مکان II شکل قرار گرفته است (شکل ۱۰).



شکل ۱۰ صورت بندی به دست آمده برای برهم کنش بین HSA (الف) و BSA (ب) با BSATP Ag NPs از بهینه سازی مدل سازی مولکولی داکینگ است. جایگاه پیوند مشخص شده مربوط به BSATP-AgNPs به رنگ قرمز نشان داده شده است.

فاصله ۴/۸۲ نانومتر برای BSA از راه محاسبه به دست آمد. مطالعه طیف‌های CD مربوط به HSA و BSA نشان داد که با افزودن مقادیر متفاوت BSATP-AgNPs شدت پیک‌ها در طیف و درصد مارپیچ  $\alpha$  محاسبه شده افزایش می‌یابد که دلیلی بر تغییر صورت‌بندی HSA و BSA در اثر برهم‌کنش است. مدل‌سازی مولکولی نیز موید پیوند BSATP-Ag NPs به HSA در مکان I زیر گروه IIA و پیوند به BSA در مکان II است.

استاتیک و دینامیک در خاموشی فلورسانس تاثیرگذار بودند. ثابت پیوند محاسبه‌شده از روش فلورسانس برای HSA و BSA به ترتیب  $1.0^5 \times 10^7$  و  $1.0^6 \times 10^7$  بود. عامل‌های ترمودینامیکی مشخص کرد که برهم‌کنش اصلی بین HSA و BSATP-AgNPs پیوند هیدروژنی و نیروی ضعیف واندروالس بوده است و در پایداری کمپلکس BSATP-AgNPs و BSA برهم‌کنش‌های آب‌گریز و پیوندهای هیدروژنی در مراحل پیوند و مشارکت نقش بزرگی را ایفا می‌کنند. در مطالعه‌های انتقال انرژی فلورسانس، فاصله پیوند ۲/۷۹ نانومتر برای HSA و

## مراجع

- [1] Opar, A; Nat. Rev. Drug Discov. 8(6), 437-8, 2009.
- [2] Yezhelyev, M.V; Gao, X.; Xing, Y.; Al-Hajj, A.; Nie, S.; O'Regan, R.M.; Lancet Oncol. 7, 657-667, 2006.
- [3] Choi, Y.H; Han, H.K.; J. Pharm. Investig. 48, 43-60, 2018.
- [4] CHAN, H.K.; Adv. Drug Deliver. Rev. 63(6), 405-40, 2011.
- [5] Russell, A.D.; Hugo, W.B.; "7 Antimicrobial activity and action of silver", Progress in Medicinal Chemistry, Elsevier, UK, 1994.
- [6] Lee, S.H.; Jun, B.H.; Int. J. Mol. Sci. 20, 865-889, 2019.
- [7] Chugh, H.; Sood, D.; Chandra, I.; Tomar, V.; Dhawan, Chandra, G.; Artif. Cells Nanomed. Biotechnol, 46, 1210-1220, 2018.
- [8] Ravindran, A.; Chandran, P.; Khan, S.S.; Colloids Surf. B 105, 342-352, 2013.
- [9] Basu, S.; Jana, S.; Pande, S.; Pal, T.; J. Colloid Interface Sci. 321, 288-293, 2008.
- [10] Zheng, J.; Wu, X.; Wang, M.; Ran, D.; Xu, W.; Yang, J.; Talanta 74, 526-532, 2008.
- [11] Rutkauskas, K.; Zubrienė, A.; Tumosienė, I.; Kantminienė, K.; Kažemėkaitė, M.; Smirnov, A.; Kazokaite, J.; Mourkunaite, V.; Capkauskaitė, E.; Manakova, E.; Grazulis, S.; Zigmuntas, J.B.; Matulis, D.; Anhydrases Molecules 19, 17356-17380, 2014.
- [12] Kalgutkar, A.S; JONES, R.M.; Sawant, A; "Sulfonamide as an essential functional group in drug design (Chap. 5)" in "Metabolism, Pharmacokinetics and Toxicity of Functional Groups: Impact of Chemical Building Blocks on ADMET, Edited by Dennis, A.S.", Royal Society of Chemistry, UK, 2010.
- [13] Kordestani, D.; Ph.D Thesis, Razi University, Kermanshah, Iran, 2013.
- [14] Akdi, K.; Vilaplana, R.A.; Kamah, S.; González-Vilchez, F.; J. Inorg. Biochem. 99(6), 1360-1368, 2005.
- [15] Amendola, V.; Bakr, O.M.; Stellacci, F.; Plasmonics 5(1), 85-97, 2010.
- [16] Asker, F.W; Mahamad, Z.Z.; Eliwei, A.G.; Nief, O.A; Int. J Appl. Chem. 13(2), 169-177, 2017.
- [17] Başar, E; Tunca, E; Bülbül, M; Kaya, M; J Enzyme Inhib. Med. Chem. 31(6), 1356-1361, 2016.
- [18] Liu, Z.C.; Wang, B.D.; Yang, Z.Y.; Li, Y.; Qin, D.D.; Li, T.R.; Europ J Med. Chem. 44, 4477-4484, 2009.
- [19] Shahabadi, N.; Amiri, S.; Zhaleh, H.; J Coord. Chem. 73, 1-17, 2020.

- [20] Shi, S.; Liu, J.; Li, J.; Zheng, K.C.; Huang, X.M.; Tan, C.P.; Chen, L.M.; Ji, L.N.; J. Inorg. Biochem. 100, 385-395, 2006.
- [21] Kumar, K.A.; Reddy, K.L.; Satyanaryana, S.; Transit. Metal Chem. 35, 713-720, 2010.
- [22] Wolfe, A.R.; Meehan, T.; Nucleic Acids Res. 22, 3147-3150, 1994.
- [23] Jalali, F.; Dorraji, P.; J. Pharm. Biomed. Anal. 70, 598-601, 2012.
- [24] Kashanian, S.; Zeidali, S.H.; DNA Cell Biol. 30, 499-505, 2011.
- [25] Lakowicz, J.R.; "Principles of fluorescence spectroscopy 2<sup>nd</sup> Ed.", Springer, USA, 2013.
- [26] Ross, P.D.; Subramanian, S.; Biochemistry 20, 3096-3102, 1981.
- [27] Sahabadi, N.; Maghsudi, M.; Dyes and Pigm. 96(2), 377-382, 2013.
- [28] Patra, A.K.; Nethaji, M.; Chakravarty, A.R.; J. Inorg. Biochem. 2007, 101(2), 233-244.
- [29] Ahmadi, F.; Alizadeh, A.A.; Bakhshandeh, F.; Jafari, B.; Khodadadian, M.; Food Chem. Toxicol. 48(1), 29-36, 2010.
- [30] Yang, H.; Xing-Ming W.; J. Mol. Struct. 1036, 51-55, 2013.
- [31] Freifelder, D.M.; "Physical biochemistry: Applications to biochemistry and molecular biology", 2<sup>nd</sup> Edition, Amazon Book, USA, 1982.
- [32] Silverman, R.B.; Holiaday, M.W.; The organic chemistry of drug design and drug action. Academic press, 2014.
- [33] Neidle, S. Nat. Prod. Rep. 18(3), 291-309, 2001.
- [34] Shahabadi, N.; Hadidi, S.; Feizi, F.; Spectrochimica Acta A 138, 169-175, 2015.
- [35] Abou-Zied, O.K.; Al-Shishi, O.I.K.; J. Am. Chem. Soc. 130 (32), 10793-10801, 2008.
- [36] Permyakov, E.A.; Luminescent spectroscopy of proteins, CRC Press, USA, 1992.
- [37] Keizer, J.; J. Am. Chem. Soc. 105, 1494-1498, 1983.
- [38] Eftink, M.R.; Ghiron, C.A.; Biochemistry 16(25), 5546-5551, 1977.
- [39] Boaz, H.; Rollefson, G.K.; J. Am. Chem. Soc. 72(8), 3435-3443, 1950.
- [40] Dufour, C.; Dangles, O.; Biochim. Biophys. Acta (BBA), 1721(1), 164-173, 2005.
- [41] Förster, T.; J. Biomed. Optics 17(1), 0110021-01100210, 2012.
- [42] Greefield, N.J.; Fasman, G.D.; Biochemistry 8(10), 4108- 4116, 1969.

## گوگردزدایی زیستی دی‌بنزوتیوفن به‌عنوان الگوی ترکیب گوگردی نفت کوره با باکتری تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن

بابک قربانی‌برناجی<sup>۱</sup>، سرور صادقی<sup>۲\*</sup> و فرهاد سلیمی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.
۲. استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.
۳. استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، واحد کرمانشاه، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمانشاه، ایران.

دریافت: آبان ۹۸ بازنگری: دی ۹۸ پذیرش: بهمن ۹۸

**چکیده:** در این پژوهش، روش گوگردزدایی زیستی (BDS) با باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پایه پلی‌اتیلن برای گوگردزدایی زیستی دی‌بنزوتیوفن (DBT) به‌عنوان نمونه الگوی گوگردی در نفت کوره (مازوت) بررسی شد. نتایج به‌دست آمده برپایه روش طیف‌سنجی نوری در طول موج ۳۲۵ نانومتر نشان‌دهنده حذف زیستی ۹۰/۵۴ درصد از دی‌بنزوتیوفن در غلظت اولیه  $5 \text{ mg.l}^{-1}$  در pH برابر با ۷ در دمای  $37^\circ\text{C}$  پس از ۹۰ دقیقه زمان تماس با ۰/۱ گرم از زیست‌کاتالیست بود. شرایط بهینه به‌دست آمده برای نمونه مازوت مورد استفاده قرار گرفت و کاهش کل مقدار گوگرد (TSC) به کمک طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان‌دهنده حذف ۳۳/۰۷۵ درصد از کل ترکیبات گوگرددار موجود در نمونه مازوت است. مطالعه‌های سینتیک نشان‌دهنده فرایند جذب شیمیایی بود و سرعت واکنش از معادله شبه‌درجه دوم پیروی می‌کرد. اطلاعات به‌دست آمده از جذب دی‌بنزوتیوفن بر زیست‌کاتالیست با هم‌دما فروندلیچ همخوانی داشت. ریخت سطح و گروه‌های عامل سطحی زیست‌کاتالیست به‌ترتیب با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد.

**واژه‌های کلیدی:** گوگردزدایی زیستی، سودوموناس آئروژینوزا، پلی‌اتیلن، نفت کوره (مازوت)، دی‌بنزوتیوفن.

## مقدمه

به دلیل عدم توانایی ریزاندامگان<sup>۴</sup>ها در زنده ماندن برای مدت طولانی در محیط فاز مایع از امولسیون آب/ ماده نفتی باشد [۷، ۹ و ۱۷].

بهینه‌سازی زیستی با تثبیت‌کننده‌های شیمیایی برای ساکن کردن سلول‌ها از راه جذب سطحی، برهم‌کنش بین واکنش‌دهنده‌ها را در سامانه دوفازی افزایش داده است [۱۸ تا ۲۲]. این مواد شیمیایی باید نسبت به حمله زیستی خنثی بوده و در محیط کشت نامحلول باشند. همچنین، برای سلول‌های میکروبی غیرسمی باشند. با توجه به این اصول بنیادی، بسپارها انتخاب مناسبی هستند [۱۸ و ۲۲]. ظرفیت جذب، مقاومت شیمیایی و استحکام مکانیکی پایه بسپاری و عامل‌های انحلال عوامل اصلی در انتخاب پایه بسپاری هستند [۲۳ و ۲۴].

مطالعه‌های بسیار کمی بر روی تاثیر پایه معدنی بر فعالیت ریزاندامگان‌ها در فرایند گوگردزایی زیستی انجام شده‌اند [۲۵ تا ۲۸]. در پژوهشی با بهره‌گیری از پتانسیل پلی‌وینیل الکل فرارامغناطیس برای تثبیت سلول‌های گونه-ای از باکتری سودوموناس، هزینه گوگردزایی دی‌بنزوتیوفن در مدل نفتی کاهش و به موازات آن بازده افزایش یافته است [۲۹]. در پژوهش‌های پیشین [۱۸ و ۲۲]، در دو مطالعه اولیه گوگردزایی بنزین و نفت خام انجام شد و نتایج بسیار قابل توجهی به دست آمدند که پایه پژوهش حاضر شد. تثبیت سلول‌های باکتری ردوکوکوس اریتروپولیس<sup>۵</sup> بر پلی‌وینیل الکل انجام شد که موجب افزایش بازده گوگردزایی از بنزین و همچنین، افزایش عمر سلول‌ها در محیط نفتی شد. حذف تیوفن به عنوان نمونه الگوی گوگردی در کنار ۰/۱ گرم زیست‌کاتالیست تهیه شده در شرایط بهینه برابر با ۹۷/۴۱ درصد و حذف تیوفن در نمونه حقیقی بنزین ۲۶/۶۷ درصد و بنزوتیوفن ۳۸/۸۹ درصد گزارش شد. ظرفیت زیست‌کاتالیست

سوختن ترکیب‌های حاوی گوگرد در سوخت‌های فسیلی، همواره موجب انتشار ترکیب‌هایی مانند گوگرد اکسید در اتمسفر بوده است که اثرات زیان‌باری بر سلامت و محیط‌زیست داشته و هزینه‌های مصرفی را افزایش داده‌اند [۱ تا ۳]. سطوح بالاتر گوگرد در سوخت‌های فسیلی از ترکیب‌های هتروسیکل آروماتیک ایجاد می‌شوند که شکسته شدن مولکول آن‌ها خطرهای زیست‌محیطی بسیاری را موجب می‌شوند [۴ و ۵]. تلاش‌های بسیاری در مسیر گسترش روش‌های کارآمد و جدید گوگردزایی هیدروژنی و غیرهیدروژنی انجام شده است. فناوری گوگردزایی به کمک هیدروژن (HDS<sup>۱</sup>) با وجود موثر بودن، مصرف انرژی بسیاری دارد و بازده آن در حذف ترکیب‌های هتروسیکل گوگردی مانند دی‌بنزوتیوفن (DBT<sup>۲</sup>) و مشتقات آن بسیار پایین است [۳ و ۶]. در مقابل آن گوگردزایی زیست-کاتالیستی با انواع سوبه‌های میکروبی بررسی شده است [۴ و ۷]. سوبه‌های باکتریایی بسیاری قادر به اکسایش و کاهش انتخابی اتم گوگرد در ترکیب‌های تیوفنی مانند دی‌بنزوتیوفن هستند، بدون اینکه اسکلت کربنی دچار تجزیه زیستی شود. سازوکار گوگردزایی زیستی دی‌بنزوتیوفن شناخته شده است و مسیر 4S نامیده می‌شود که شامل چهار واکنش پی‌درپی از یک سامانه کاتالیستی چند آنزیمی است و فرآورده نهایی ۲- هیدروکسی‌بی‌فیل است [۸ تا ۱۱]. گوگردزایی زیستی (BDS<sup>۳</sup>)، به دلیل شرایط دما و فشار متعادل و عدم نیاز به کاربرد سایر فناوری‌ها برای جداسازی مولکول‌های مواد سمی تولیدشده در طول آزمایش به‌عنوان یک روش دوستدار محیط‌زیست شناخته شده است [۱۲ تا ۱۵]. فرایند گوگردزایی زیستی شامل یک سامانه دو فازی است که در آن سلول‌ها به‌عنوان یک زیست‌کاتالیست در فاز مایع با فاز نفتی بر هم‌کنش دارند [۱۶]. در برخی روش‌های گوگردزایی زیستی بازده کم ممکن است

1. Hydrodesulphurization

2. Dibenzothiophene

3. Biodesulphurization

4. Microorganism

5. Rhodococcus erythropolis

هدف این پژوهش، در ادامه ساخت زیست کاتالیست به دست آمده از تثبیت باکتری سودوموناس آئروژینوزا بر پلی اتیلن، بررسی توانایی زیستی این زیست کاتالیست برای حذف گوگرد از دی بنزوتیوفن به عنوان الگوی گوگردی از راه مسیر 4S است که در نهایت برای گوگردزدایی زیستی نفت کوره مورد استفاده قرار می گیرد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

دی بنزوتیوفن، هگزان، گرانونل پلی اتیلن و دی پتاسیم هیدروژن فسفات از مرک (آلمان) تهیه شده است. محیط های کشت و محلول ها با آب مقطر یون زدوده تهیه شده اند. محیط کشت باکتری، محلول تریپتون سویا برات با pH برابر با ۷ بوده است که از انحلال ۱۷ گرم پیتون از کازئین، ۳ گرم پیتون از سویا، ۲/۵ گرم گلوکز مونوهیدرات (+)D، ۵ گرم سدیم کلرید و ۲/۵ گرم دی پتاسیم هیدروژن فسفات در ۱ لیتر آب مقطر یون زدوده تهیه شده است.

#### دستگاه ها

طیف سنج فروسخ تبدیل فوریه Bruker- FTIR (ALPHA) برای تجزیه کیفی زیست کاتالیست به کار گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی زیست کاتالیست با دستگاه SEM (MIRA TESCAN SEM) تهیه شدند. اندازه گیری رشد سلولی در نیمه فاز لگاریتمی با کدورت سنجی با دستگاه Spectro scan 60 DV انجام شد. دستگاه گریزانه<sup>۴</sup> (Froilabo SW14) برای برداشت سلول های کشت شده مورد استفاده قرار گرفت. طیف سنج نوری برای تعیین غلظت دی بنزوتیوفن در ۳۲۵ نانومتر با دستگاه UV Spectrophotometer (Spectro scan 60 DV) انجام گرفت. برای تعیین مقدار گوگرد کل (TSC<sup>۵</sup>) نمونه

در جذب تیوفن در پژوهش یاد شده برابر با  $19.48 \text{ mg.g}^{-1}$  گزارش شد [۱۸]. همچنین، تثبیت سلول های باکتری سودوموناس آئروژینوزا<sup>۱</sup> بر پلی اتیلن برای گوگردزدایی زیستی تیوفن در الگوی نفت خام انجام شد. حذف تیوفن به عنوان نمونه الگوی گوگردی در کنار ۰/۵ گرم از زیست کاتالیست تهیه شده، ۸۳/۳ درصد بود. این مقدار در حضور پتاسیم هگزاسیانوفرات در مدت کمتر به ۹۴/۸ درصد افزایش یافت. ظرفیت جذب تیوفن با این زیست کاتالیست برابر با  $\text{mg.g}^{-1}$  ۸/۳۳۳ محاسبه شد [۲۲]. نتایج به دست آمده از این دو پژوهش بنیادی، پایه های انجام پژوهش پیش رو بر نمونه نفت کوره<sup>۲</sup> (مازوت<sup>۳</sup>) را تشکیل داده اند.

فراورده انتهایی تقطیر نفت خام مازوت است، نفت کوره سنگین که شامل آسفالتن، رزین ها، آلکان ها، آلکان های حلقوی و ترکیب های ناجور حلقه است. وجود این هیدروکربن های سنگین، مازوت را به یک فراورده گران رو تبدیل می کند که تجزیه آن بسیار سخت است. مازوت بسته به ترکیب های هیدروکربنی آن انواع متفاوتی دارد و ترکیب های هتروسیکل گوگرد دار بسیاری دارد که بسیار سخت تجزیه می شوند. دی بنزوتیوفن یکی از بیشترین ترکیب های هتروسیکل مازوت است [۳۰]. همچنین، وجود ترکیب های گوگردی و فلزهای سنگین استفاده از مازوت را بسیار سخت تر کرده است و به دلیل این محدودیت ها در مقایسه با سایر فراورده های نفتی پژوهش های بسیار محدودی برای گوگردزدایی نفت کوره انجام شده است [۳۱]. گزارش های علمی بسیار کمی در باره شناسایی و جداسازی ریزاندامگان های قادر به تجزیه نفت کوره سنگین موجود است که اهمیت انجام پژوهش در این زمینه را روشن تر می سازد [۳۰ و ۳۲ و ۳۳].

1. Pseudomonas aeruginosa  
4. Centrifuge

2. Fuel oil  
5. Total Sulphur Content

3. Mazut



مدت ۷۲ قرارداد شده شدند. تعداد سلول‌های تثبیت شده با اندازه-گیری میزان کاهش کدورت محلول در ۶۰۰ نانومتر ( $OD_{600}$ ) بررسی شده است. زیست‌کاتالیست تهیه شده به‌عنوان سامانه سلول باکتری/ پایه جامد بسیاری تهیه شدند [۲۵]. برای ریخت‌شناسی و بررسی سطح زیست‌کاتالیست، پیش و پس از فرایند تثبیت تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی تهیه و مقایسه شدند. برای تعیین گروه‌های عاملی سطح زیست‌کاتالیست و برهم‌کنش بین سلول‌های جذب شده و پایه بسیاری، طیف FTIR در گستره  $4000\text{ cm}^{-1}$  تا  $400$  بررسی شد.

#### گوگردزدایی زیستی دی‌بنزوتیوفن با باکتری تثبیت شده بر پلی‌اتیلن

برای مطالعه سامانه دوفازی BDS، تعلیق مجدد سلول‌ها در بافر پتاسیم و نرمال هگزان با نسبت حجمی (۱:۱) انجام شد [۹]، ۱۸ و ۲۲]. شرایط بهینه واکنش با مقادیر متفاوت زیست-کاتالیست (۰/۱ تا ۰/۵ گرم) در ارلن حاوی ۱۰ میلی‌لیتر از دی‌بنزوتیوفن با غلظت‌های متغیر از ۵ تا  $20\text{ mg.l}^{-1}$ ، به‌عنوان مدل ترکیب گوگردی نفت کوره انجام شد. نمونه کنترل نفت کوره از پالایشگاه نفت کرمانشاه تهیه شد. برای تشخیص کل مقدار گوگرد پیش و پس از فرایند گوگردزدایی زیستی، پس از رقیق‌سازی نمونه در نرمال هگزان، از طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس استفاده شده است. واکنش در دمای  $37^\circ\text{C}$  در تکاننده چرخان با ۲۰۰ دور در دقیقه در مدت ۳ ساعت انجام شد. فاز نفتی از فاز مایع به کمک گریزانه با دور در دقیقه ۱۲۰۰۰ جداسازی شد. پس از انجام BDS برای تجزیه عنصری مقدار TSC نمونه نفت کوره، طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس به‌کار گرفته شد.

XRF روش بسیار دقیق در اندازه‌گیری TSC در سوخت‌های فسیلی است [۳۴ و ۳۵]. تجزیه گوگرد نفت کوره

حقیقی نفت کوره، روش فلورسانس پرتو ایکس (XRF) با دستگاه (PHILIPS PW-2404) برپایه روش-D-ASTM<sup>1</sup> 2622 که روش استاندارد تجزیه گوگرد در نفت خام و فرآورده‌های نفتی است، به‌کار گرفته شد.

#### باکتری و تثبیت آن بر پلی‌اتیلن

باکتری سودوموناس آئروژینوزا گونه کنترل کیفی از AFNOR<sup>2</sup> بوده است که از گردابه ریزاندامگان‌های صنعتی ایران (PTCC<sup>3</sup>) تهیه شدند. محیط کشت پس از تهیه، در دم‌فشار<sup>4</sup> اتوکلاو با دمای  $121^\circ\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه سترون<sup>5</sup> شدند. برای کشت سویه باکتری سودوموناس، ۵۰ میلی‌لیتر از محیط کشت با دی‌بنزوتیوفن با غلظت mM ۰/۲۵ در تکاننده (IKA KS130 basic) با دمای  $37^\circ\text{C}$  و ۲۰۰ دور در دقیقه برای ۹۶ ساعت رشد داده شد. در طول دوره کشت، بخشی از محیط کشت برای اندازه‌گیری رشد سلولی با کدورت‌سنجی (Spectro scan 60 DV) در ۶۰۰ نانومتر، نمونه‌برداری شد [۲۰]. برداشت سلول‌ها در نیمه فاز لگاریتمی ( $OD_{600\text{nm}}^6 = 1$ ) با گریزانه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد و سپس در ۵۰ میلی‌لیتر بافر پتاسیم فسفات ۰/۱ M با pH برابر با ۷ به‌صورت تعلیق در آمدند و شسته شدند [۹]. پیش از فرایند تثبیت سلولی، گرانول‌های پلی‌اتیلن در  $120^\circ\text{C}$  به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه دم‌فشار قرارداد شدند و همچنین، اصلاح ساختار باکتری با پیش‌تصفیه توده زیستی برای رسیدن به بیشینه ظرفیت جذب زیستی با پتاسیم هیدروکسید انجام شد. سلول‌های معلق باکتری با پایه بسیاری با نسبت حجمی (۱:۱) در  $37^\circ\text{C}$  در تکاننده چرخان با ۲۰۰ دور در دقیقه به

1. American Society for Testing and Materials  
3. Persian Type Culture Collection  
5. Sterile

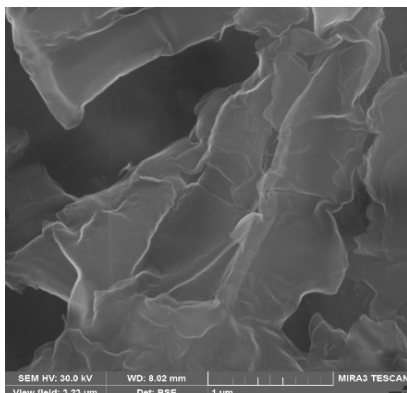
2. Association Francaise de Normalization  
4. Autolave  
6. Optical Density

بر پایه روش ASTM -D-2622 انجام شد. این روش استاندارد برای تعیین گوگرد کل در نفت خام و فراورده‌های نفتی مایع یا نیم‌جامد و جامدی است که در گرمای ملایم به صورت مایع روان در می‌آیند و یا در حلال‌های هیدروکربنی محلول هستند.

## نتیجه‌ها و بحث

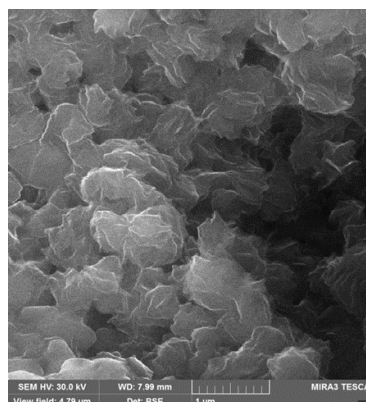
### شناسایی زیست‌کاتالیست

ریخت سطح زیست‌کاتالیست و جذب سطحی باکتری سودوموناس آئروژینوزا بر پلی‌اتیلن با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد (شکل ۱). در مقایسه با شکل ۲ که تصویر SEM باکتری‌های آزاد است، مشاهده می‌شود که سلول‌های آزاد و تثبیت‌نشده پس از ۶۰ روز از فرایند کشت، شکل منظم دیواره سلولی خود را از دست داده‌اند که نشان‌دهنده عدم وجود فعالیت دگرگشتی<sup>۲</sup> در سلول است. در صورتی که بیشتر سلول‌های تثبیت‌شده بر بسیار پس از گذشت زمان مشابه همچنان ساختار زیستی خود را حفظ کرده‌اند.

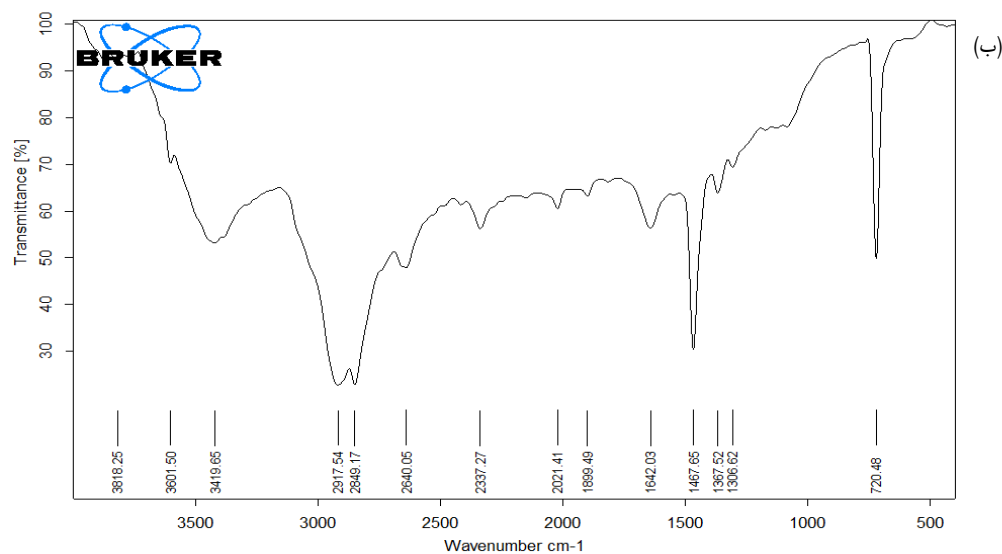
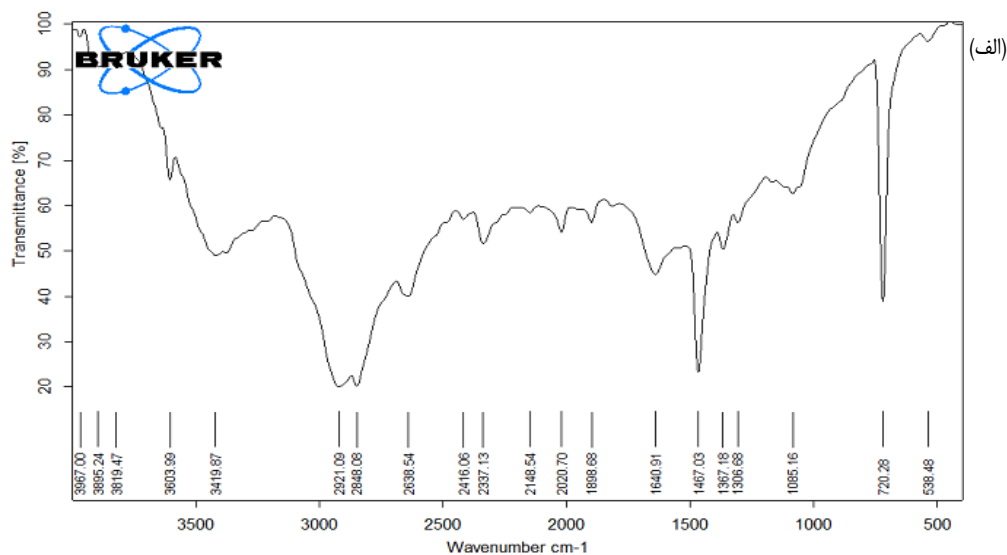


شکل ۲ تصویر SEM سلول‌های آزاد باکتری سودوموناس آئروژینوزا ۶۰ روز پس از کشت سلولی

تائید از بین نرفتن گروه‌های عاملی موجود در سطح زیست‌کاتالیست، با مقایسه طیف FTIR پیش و پس از تثبیت سلولی انجام شده است. شکل ۳-الف طیف FTIR باکتری سودوموناس اصلاح‌شده و شکل ۳-ب طیف FTIR مربوط به این باکتری پس از تثبیت بر پلی‌اتیلن است.



شکل ۱ تصویر SEM زیست‌کاتالیست به‌دست آمده از تثبیت باکتری سودوموناس آئروژینوزا بر پلی‌اتیلن ۶۰ روز پس از تثبیت سلولی



شکل ۳ طیف‌های FTIR باکتری اصلاح ساختار شده (الف) و باکتری تثبیت شده بر پلی اتیلن (ب)

پروتئین و اسیدهای چرب است که حالت خمشی آن در  $cm^{-1}$   $3419.87$  و  $3619.47$  ظاهر شده است. نوار ضعیف  $cm^{-1}$   $3003.99$  مربوط به خمش گروه‌های متیل و متیلن اسیدهای چرب و پروتئین‌ها و حالت خمشی C-H در آلکن در  $cm^{-1}$   $2921.09$  و  $2848.08$  پدیدار شده است و نوار ضعیف  $cm^{-1}$   $2148.54$  مربوط به گروه C=N در آمین

در شکل ۳-الف، نوار  $cm^{-1}$   $3419.87$  مربوط به حالت کششی گروه هیدروکسیل و گروه آمینو در آمید نوع دوم است. نوار  $cm^{-1}$   $3619.47$  مربوط به حالت کششی گروه کربونیل در ساختار پروتئین‌هاست. نوارهای  $cm^{-1}$   $2921.09$  و  $cm^{-1}$   $2848.08$  مربوط به حالت کششی در گروه‌های متیل و متیلن در ساختار

متفاوت دی بنزوتیوفن به عنوان الگوی گوگردی نفت کوره و در مدت‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. دما و pH در همه آزمایش‌ها در بهترین شرایط زیستی باکتری به ترتیب برابر با ۳۷ °C و ۷ تنظیم شد. همه آزمایش‌ها برای بررسی تکرارپذیری فرایند سه بار تکرار شدند. برپایه نتایج به دست آمده، افزایش بازده گوگردزدایی زیستی با کاهش مقدار زیست کاتالیست و افزایش مدت تماس صورت گرفت. همچنین، بیشترین بازده در کمترین غلظت اولیه دی بنزوتیوفن به دست آمد. فعالیت گوگردزدایی زیستی به صورت بازده زیست کاتالیست بهبود یافته در جدول ۱ ارائه شده است. در حضور ۰/۱ گرم زیست کاتالیست، بازده تجزیه زیستی دی بنزوتیوفن برای محلول (mg.l<sup>-1</sup>) ۵ پس از ۱۸۰ دقیقه برابر با ۹۲/۵۳ درصد بود.

است. در طیف باکتری تثبیت شده بر پلی اتیلن نیز همین نوارها با اندکی جابه‌جایی مشاهده می‌شوند (شکل ۳-ب). این طیف‌ها نشان می‌دهند که با تثبیت باکتری‌ها بر پلی اتیلن، گروه‌های عاملی تخریب نشده‌اند.

#### گوگردزدایی زیستی دی بنزوتیوفن با زیست کاتالیست

بهینه‌سازی فرایند گوگردزدایی زیستی با تثبیت بر بسپار موجب افزایش بازده و سرعت واکنش در مقایسه با فعالیت سلول‌های مجزا بوده که این روند در اثر زمان بیشتر فعالیت متابولیسمی باکتری‌ها بوده است. برای تأیید تاثیر فرایند تثبیت زیست کاتالیست، تصاویر SEM از سلول‌های تثبیت شده بر پایه بسپاری تهیه شد. شرایط بهینه برای گوگردزدایی با مقادیر متفاوت زیست کاتالیست در غلظت‌های

جدول ۱ گوگردزدایی زیستی دی بنزوتیوفن با زیست کاتالیست در ۳۷ °C و pH = ۷

BDS بازده ± RSD (%)	Ce (mg.l <sup>-1</sup> )	C <sub>0</sub> (mg.l <sup>-1</sup> )	زمان تماس (دقیقه)	مقدار زیست کاتالیست (گرم)
۲۲,۶۵±۰,۰۹	۳,۳۶۷۰	۵	۳۰	۰,۱
۱۷,۴۲۶±۰,۰۸	۸,۲۵۷۴	۱۰	۳۰	۰,۱
۹,۸±۰,۰۸	۱۳,۵۲۶۹	۱۵	۳۰	۰,۱
۶,۰۲±۰,۰۸	۱۸,۷۹۶۴	۲۰	۳۰	۰,۱
۸۸,۱۴±۰,۰۸	۰,۵۹۲۸	۵	۶۰	۰,۱
۹۰,۵۴±۰,۰۸	۰,۴۷۳۰	۵	۹۰	۰,۱
۹۱,۷۴±۰,۰۸	۰,۴۱۳۱	۵	۱۲۰	۰,۱
۹۲,۵۳±۰,۰۳	۰,۳۷۳۲	۵	۱۸۰	۰,۱
۸۵,۷۵±۰,۰۸	۰,۷۱۲۵	۵	۱۸۰	۰,۲
۷۱,۳۸±۰,۰۸	۱,۴۳۱۱	۵	۱۸۰	۰,۳
۴۸,۶۲±۰,۰۸	۲,۵۶۸۸	۵	۱۸۰	۰,۴
۲۹,۴۶±۰,۰۸	۳,۵۲۶۹	۵	۱۸۰	۰,۵

ارزیابی قرار گرفت. اطلاعات سینتیکی با معادله سرعت شبه‌درجه اول (PFO) در شکل خطی آن (معادله ۱)

مدل‌های سینتیکی برای بررسی نتایج به دست آمده برای تعیین ثابت سرعت فرایند و مرتبه واکنش BDS مورد

در این معادله  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) مقادیر دی‌بنزوتیوفن جذب‌شده بر زیست‌کاتالیست در شرایط تعادل و  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) مقادیر جذب‌شده دی‌بنزوتیوفن در زمان‌های تماس متفاوت است.  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) ثابت سرعت برای معادله سرعت شبه‌درجه دوم است [۳۷] مقادیر  $k_2$  و  $q_e$  از شیب و عرض از مبدا نمودار خطی  $t/q_t$  برحسب زمان به‌دست آمده است. جدول ۲ عامل‌های محاسبه‌شده از این دو الگوی سینتیکی را نشان می‌دهد.

همخوانی داشت. در این معادله  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) مقادیر دی‌بنزوتیوفن جذب‌شده بر زیست‌کاتالیست در شرایط تعادل و  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) مقادیر جذب‌شده دی‌بنزوتیوفن در زمان‌های تماس متفاوت است.  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) ثابت سرعت برای معادله سرعت شبه‌درجه اول است [۳۶]. مقادیر  $k_1$  و  $q_e$  از شیب و عرض از مبدا نمودار  $\log(q_e - q_t)$  برحسب زمان به‌دست آمده است. مطالعه‌های سینتیکی همچنین، با معادله شبه‌درجه دوم (PSO) همخوانی داشت (معادله ۲).

$$(t/q_t) = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (2)$$

جدول ۲ عامل‌های سینتیکی واکنش گوگردزایی زیستی دی‌بنزوتیوفن با باکتری

سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن

$q_t$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$t/q_t$	$\log(q_e - q_t)$	$C_e$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	زمان تماس (دقیقه)	$C_0$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	مقدار زیست‌کاتالیست (گرم)
۴,۴۰۷	۱۳,۶۱	-۰,۶۵۸	۰,۵۹۲۸	۶۰	۵	۰,۱
۴,۵۳۷	۱۹,۸۸	-۱,۰۰۱	۰,۴۷۳۰	۹۰	۵	۰,۱
۴,۵۸۷	۲۶,۱۶	-۱,۳۹۹	۰,۴۱۳۱	۱۲۰	۵	۰,۱
۴,۶۳۷	۹,۳۸	-	۰,۳۷۳۲	۱۸۰	۵	۰,۱

نشان‌دهنده ایجاد یک پوشش تک‌لایه از دی‌بنزوتیوفن روی زیست‌کاتالیست، با تعداد محدودی از مکان‌های جذب سطحی با انرژی‌های یکنواخت و بدون انتقال دی‌بنزوتیوفن به سطوح داخلی‌تر زیست‌کاتالیست است. معادله لانگمویر در فرم خطی خود به صورت معادله ۳ است.

برپایه محاسبه‌های انجام‌شده جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن بر باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن برای تجزیه زیستی با الگوی سینتیکی شبه‌درجه دوم همخوانی کامل دارد.

با توجه به شکل ۴ مقادیر  $q_e$  محاسبه‌شده از رابطه شبه‌درجه اول به‌طور مشخصی با مقادیر به‌دست آمده از مشاهده‌های آزمایشگاهی تفاوت دارند و این مقایسه نشان‌دهنده آن است که جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن از سینتیک واکنش شبه‌درجه اول پیروی نمی‌کند.

هم‌دماهای لانگمویر<sup>۱</sup> و فروندلیچ<sup>۲</sup> برای مقایسه نتایج به‌دست آمده مورد بررسی قرار گرفته است. هم‌دما لانگمویر

1. Langmuir

2. Freundlich

$$R_L = 1/(1 + b.C_0) \quad (4)$$

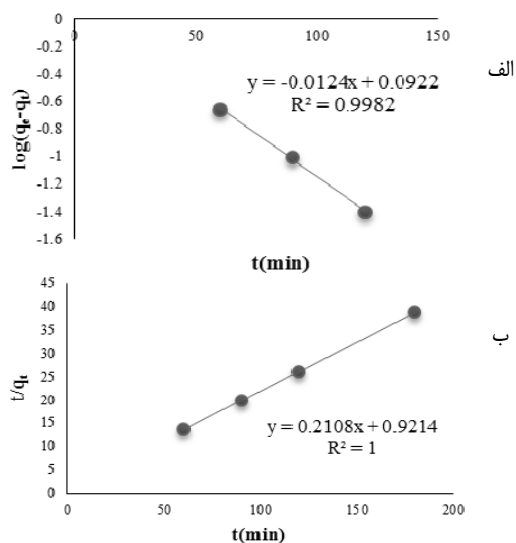
همدم فروندلیچ یک معادله تجربی برپایه جذب سطحی بر یک سطح ناهمگن یا سطحی که حاوی مکان‌هایی با تمایل‌های متفاوت برای جذب است، استوار است. به‌بیان‌دیگر، مکان‌هایی که پیوند قوی‌تر ایجاد می‌کنند در ابتدا اشغال می‌شوند و قدرت پیوند با افزایش اشغال شدن مکان‌های جذب، کاهش می‌یابد. معادله فروندلیچ در فرم خطی خود به‌صورت معادله ۵ است.

$$\log q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

معادله همدم فروندلیچ دو ثابت  $1/n$  و  $K_f$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

دارد که از عرض از مبدا و شیب نمودار  $\log q_e$  برحسب  $\log C_e$  محاسبه می‌شوند. ثابت  $K_f$  ضریب نفوذ جذب سطحی و نشان‌دهنده مقدار دی‌بنزوتیوفن جذب سطحی شده بر زیست کاتالیست در واحد غلظت تعادلی است. ثابت  $1/n$  نشان‌دهنده شدت جذب زیستی یا ناهمگنی سطح است.

جدول ۳ مقادیر محاسبه‌شده  $q_e$  در استفاده از مقادیر متفاوت زیست کاتالیست را نشان می‌دهد. افزایش مقدار زیست کاتالیست موجب کاهش ظرفیت جذب زیستی در اثر اشباع شدن مکان‌های اتصال شده است که در نتیجه آن سطح فعال کمتری در دسترس قرار می‌گیرد. همچنین، کاهش بازده گوگردزدایی با افزایش مقدار زیست کاتالیست به این علت است که باکتری موجود بر زیست کاتالیست در مقدارهای بالا، تشکیل توده‌های سلولی می‌دهد که دسترسی به سطح فعال جذب زیستی را کاهش می‌دهد. به‌عبارت دیگر، یک ارتباط معکوس بین مقدار زیست کاتالیست و جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن مشاهده شده است.



شکل ۴ سینتیک شبه‌درجه اول واکنش گوگردزدایی زیستی دی‌بنزوتیوفن با باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت شده بر پلی‌اتیلن ( $k_1=0.0285 \text{ min}^{-1}$ ,  $q_{e1}=1.236 \text{ mg.g}^{-1}$ ) (الف) و سینتیک شبه‌درجه دوم گوگردزدایی دی‌بنزوتیوفن با باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت شده بر پلی‌اتیلن ( $k_2=0.048 \text{ g.mg}^{-1}$ ,  $q_{e2}=4.744 \text{ mg.g}^{-1}$ ) (ب)

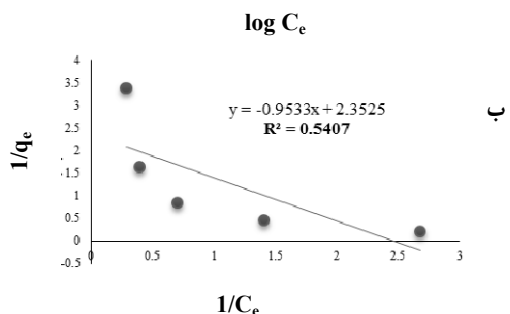
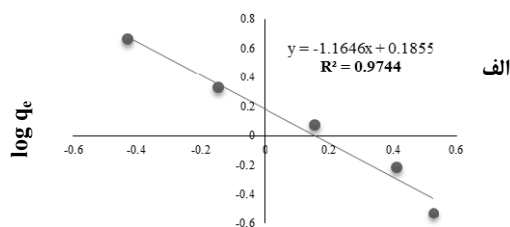
$$(1/q_e) = (1/q_{\max}) + (1/b.q_{\max}) (1/C_e) \quad (3)$$

که در آن،  $C_e$  ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) غلظت باقیمانده دی‌بنزوتیوفن پس از گوگردزدایی است و  $q_{\max}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) بیشینه ظرفیت جذب و  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) مقدار دی‌بنزوتیوفن جذب شده روی سطح زیست کاتالیست در شرایط تعادل و  $b$  ( $\text{l.mg}^{-1}$ ) ثابت لانگمویر است که از شیب و عرض از مبدا نمودار  $C_e/q_e$  برحسب  $C_e$  محاسبه می‌شود. بررسی همدم لانگمویر با عامل جداسازی  $R_L$  انجام می‌شود که نشان‌دهنده شکل همدم و تمایل دی‌بنزوتیوفن به جذب سطحی بر زیست کاتالیست است، اگر  $R_L$  عددی بین صفر تا یک باشد.

جدول ۳ عامل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ برای گوگردزدایی دی‌بنزوتیوفن با باکتری

سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن

مقدار زیست‌کاتالیست (گرم)	زمان تماس (دقیقه)	$C_0$ ( $mg.l^{-1}$ )	$C_e$ ( $mg.l^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg.g^{-1}$ )	$1/c_e$ ( $l.mg^{-1}$ )	$1/q_e$ ( $g.mg^{-1}$ )	$\log C_e$	$\log q_e$
۰/۱	۱۸۰	۵	۰/۳۷۳۲	۴/۶۲۶۸	۲/۶۷۹	۰/۲۱۶۱	-۰/۴۲۸۱	۰/۶۶۵۳
۰/۲	۱۸۰	۵	۰/۷۱۲۵	۲/۱۴۳۷	۱/۴۰۳۵	۰/۴۶۶۵	-۰/۱۴۷۲	۰/۳۳۱۲
۰/۳	۱۸۰	۵	۱/۴۳۱۱	۱/۱۸۹۶	۰/۶۹۸۸	۰/۸۴۰۶	۰/۱۵۵۷	۰/۰۷۵۴
۰/۴	۱۸۰	۵	۲/۵۶۸۸	۰/۶۰۷۸	۰/۳۸۹۳	۱/۶۴۵۳	۰/۴۰۹۷	-۰/۲۱۶۰
۰/۵	۱۸۰	۵	۳/۵۲۶۹	۰/۲۹۴۶	۰/۲۸۳۵	۳/۳۹۴۲	۰/۵۲۷۴	-۰/۵۳۱۰



شکل ۵ الگو هم‌دمای فروندلیچ در جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن بر زیست‌کاتالیست طی واکنش گوگردزدایی زیستی با باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن ( $k_F=0.5328$ ) ( $mg.g^{-1}$ ) (الف) و الگو هم‌دمای لانگمویر در جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن بر زیست‌کاتالیست طی واکنش گوگردزدایی زیستی با باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت‌شده بر پلی‌اتیلن ( $R_L=-$ ) (ب) (0.08)

برپایه هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ مربوط به جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن (شکل ۵)، مقدار ضریب همستگی بالاتر نمودار فروندلیچ ( $R^2=0.9744$ ) نشان‌دهنده هماهنگی و همخوانی بسیار بالای نتایج به‌دست آمده با الگوی جذب فروندلیچ است ( $K_F=1.5328 mg.g^{-1}$ )، همچنین مقدار منفی  $R_L$  که از نمودار لانگمویر به‌دست آمده است ( $R_L=-0.08$ ) نشان می‌دهد که جذب زیستی دی‌بنزوتیوفن از الگوی هم‌دمای لانگمویر پیروی نمی‌کند.

#### گوگردزدایی زیستی نفت کوره با زیست‌کاتالیست

گوگردزدایی زیستی نفت کوره در شرایط بهینه به‌دست آمده از واکنش دی‌بنزوتیوفن انجام شد. ویژگی‌های اولیه نمونه نفت کوره در جدول ۴ آورده شده است. نمونه نفت کوره از پالایشگاه نفت کرمانشاه تهیه شد و برای تشخیص کل مقدار گوگرد پیش و پس از فرایند گوگردزدایی زیستی از طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس استفاده شد. بر پایه آنالیزهای XRF از مقدار کل ( $mg.l^{-1}$ )  $22500$  ترکیب‌های گوگردی باقی‌مانده در نمونه نفت کوره پس از پایان گوگردزدایی ( $mg.l^{-1}$ )  $7441875$  با زیست‌کاتالیست حذف شده است، به‌عبارت‌دیگر  $337075$  درصد از کل ترکیبات گوگردار در این فرایند حذف شده‌اند.

جدول ۴ ویژگی‌های نمونه نفت کوره

۰٫۹۵	وزن مخصوص نمونه نفت کوره در ۱۵٫۵۶°C
۸۰-۱۰۰ °C	نقطه اشتعال
۲۴ °C	نقطه ریزش
۲۵۰-۳۷۰ (c.St.)	گران روی سینتیکی در ۲۰ °C
٪ ۰٫۰۶	درصد خاکستر
۲٫۵ (wt. %)	مقدار جامد کل
۲۲۵۰۰ (mg.l <sup>-1</sup> )	مقدار گوگرد کل

### نتیجه گیری

عامل‌های وابسته و مستقل معادله بود. همچنین، مقدار  $Q_e$  محاسبه شده از معادله شبه درجه دوم بسیار نزدیک به مقدار  $Q_e$  به دست آمده از آزمایش‌ها بود. سینتیک شبه درجه دوم نمایانگر نقش فرایند جذب شیمیایی در تعیین سرعت فرایند است. همچنین، نشان دهنده این است که فرایند جذب دی بنزوتیوفن بر زیست کاتالیست، از نوع جذب شیمیایی است و سرعت اشغال مکان‌های فعال زیست کاتالیست با مربع تعداد مکان‌های فعال سطحی اشغال نشده بر سطح زیست کاتالیست در ارتباط است. بررسی هم‌دمای جذب نمونه نشان دهنده پیروی از هم‌دمای فروندلیچ بود. گوگردزدایی نمونه نفت کوره با در نظر داشتن حضور هیدروکربن‌های سنگین که آن را به یک ماده بسیار گران‌رو و سخت تجزیه پذیر تبدیل کرده، بازده قابل قبولی داشت. بنابراین، در کل می‌توان نتیجه گرفت که زیست کاتالیست به دست آمده از باکتری سودوموناس آئروژینوزا تثبیت شده بر پلی اتیلن می‌تواند در فرایند گوگردزدایی زیستی ترکیبات تیوفنی و نفت کوره بسیار موثر باشد. مطالعه حاضر نشان داد که تثبیت کردن سلول‌های باکتریایی قادر به تجزیه ترکیبات گوگردی، به کمک جذب سطحی بر پایه بسیار، یک روش بسیار بهینه در فرایندهای گوگردزدایی است و تثبیت بر بسیار موجب طولانی تر شدن دوره استفاده از زیست کاتالیست شده است. این روش یک بهینه سازی زیستی کاربردی برای ساخت زیست کاتالیست‌هایی با دگرگشتی فعال زیستی است که با سرعت بخشیدن به برهم کنش بین باکتری و فاز نفتی، موجب پیشرفت در کارایی زیست کاتالیست شده است. از این رو، می‌تواند برای فرایند حذف زیستی آلاینده‌های شیمیایی در فراورده‌های نفتی و سوخت‌های فسیلی بررسی شود.

در این پژوهش، یک نوع زیست کاتالیست موثر و قابل بازیابی تثبیت شده بر پایه بسیاری برای حذف ترکیبات گوگردی از نفت کوره تهیه شد. فعالیت باکتریایی و سرعت فرایند و بهینه سازی شرایط جذب زیستی و تجزیه زیستی ترکیبات گوگردی در حضور این زیست کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM نشان دهنده آن بود که در فرایند تثبیت، سطح بسیار به طور کامل با سلول‌های باکتری پوشیده شده بود. همچنین، این تصویرها یک شکل لایه لایه‌ای منظم در سطح زیست کاتالیست را نمایش دادند. مقایسه طیف‌های FTIR پیش و پس از فرایند تثبیت، نشان دهنده آن بود که گروه‌های عاملی سطح سلول که همان مکان‌های فعال سطحی برای پیوند به ترکیبات گوگردی هستند، همچنان بدون تخریب وجود داشتند. بررسی روند جذب دی بنزوتیوفن در زمان‌های تماس متفاوت نشان دهنده ایجاد تعادل در زمان ۹۰ دقیقه و جذب سریع در ۳۰ دقیقه اول بود. مطالعات سینتیکی نشان دهنده این بود که سینتیک شبه درجه دوم توصیف کننده سرعت واکنش جذب زیستی بود، ضریب همبستگی بالا ( $R^2=1$ ) نمایشگر ارتباط خطی دقیق بین

### مراجع

- [1] Leflaive, P.; Lemberton, J.L.; Perot, G.; Mirgain, C.; Carriat, J.Y.; Colin, J.M.; Appl. Catal. A: General. 227, 201-215, 2002.
- [2] Brunet, S.; Mey, D.; Pérot, G.; Bouchy, C.; Diehl, F.; Appl. Catal. A General. 278, 143-172, 2005.



- [3] Song, C.; Catal. Today. 86, 211-263, 2003.
- [4] Díaz, E.; International Microbiol. 7, 173-180, 2010.
- [5] Fujikawa, T.; Kimura, H.; Kiriyama, K.; Hagiwara, K.; Catal. Today 111, 188-193, 2006.
- [6] Ito, E.; Van Veen, J.R.; Catal. Today 116, 446-460, 2006.
- [7] Nuhu, A.A.; Rev. Environ. Sci. Bio. Technol. 12, 9-23, 2013.
- [8] Davoodi, F.; Vosoughi, M.; Ziaee, A.A.; Bioresour. Technol. 101, 1102-1105, 2010.
- [9] Caro, A.; Boltes, K.; Letón, P.; García-Calvo, E.; Biochem. Eng. J. 35, 191-197, 2007.
- [10] Li, W.; Wang, M.D.; Chen, H.; Chen, J.M.; Shi, Y.; Biotechnol. Lett. 28, 1175-1179, 2006.
- [11] Aggarwal, S.; Karimi, I.A.; Kilbane, J.J.; Lee, D.Y.; Mol. BioSyst. 8, 2724-2732, 2012.
- [12] Li, W.; Zhang, Y.; Wang, M.D.; Shi, Y.; FEMS Microbiol. Lett. 247, 45-50, 2005.
- [13] Kilbane, J.J.; Curr. Opin. Biotechnol. 17, 305-314, 2006.
- [14] Chen, H.; Zhang, W.J.; Chen, J.M.; Cai, Y.B.; Li, W.; Bioresour. Technol. 99, 3630-3634, 2008.
- [15] Li, Y.G.; Gao, H.S.; Li, W.L.; Xing, J.M.; Liu, H.Z.; Bioresour. Technol. 100, 5092-5096, 2009.
- [16] Takada, M.; Nomura, N.; Okada, H.; Nakajima-Kambe, T.; Nakahara, T.; Uchiyama, H.; Biotechnol. Lett. 27, 871-874, 2005.
- [17] Caro, A.; Boltes, K.; Letón, P.; García-Calvo, E.; Chemosphere. 73, 663-669, 2008.
- [18] Fatahi, A.; Sadeghi, S.; Lett. Appl. Microbiol. 64, 370-378, 2017.
- [19] Feng, J.; Zeng, Y.; Ma, C.; Cai, X.; Zhang, Q.; Tong, M.; Yu, B.; Xu, P.; Appl. Environ. Microbiol. 72, 7390-7393, 2006.
- [20] Shan, G.; Xing, J.; Zhang, H.; Liu, H.; Appl. Environ. Microbiol. 71, 4497-4502, 2005.
- [21] Hou, Y.; Kong, Y.; Yang, J.; Zhang, J.; Shi, D.; Xin, W.; Fuel 84, 1975-1979, 2005.
- [22] Karimi, A.M.; Sadeghi, S.; Salimi, F.; Ecol. Chem. Eng. S. 24, 371-379, 2017.
- [23] Shao, P.; Huang, R.Y.M.; J. Membr. Sci. 287, 162-179, 2007.
- [24] Rychlewska, K.; Konieczny, K.; Bodzek, M.; Archiv. Environ. Prot. 41, 3-11, 2015.
- [25] Dinamarca, M.A.; Ibacache-Quiroga, C.; Baeza, P.; Galvez, S.; Villarroel, M.; Olivero, P.; Ojeda, J.; Bioresour. Technol. 101, 2375-2378, 2010.
- [26] Dinamarca, M.A.; Rojas, A.; Baeza, P.; Espinoza, G.; Ibacache-Quiroga, C.; Ojeda, J.; Fuel. 116, 237-241, 2014.
- [27] Zhang, H.; Liu, Q.; Li, Y.; Li, W.; Xiong, X.; Xing, J.; Liu, H.; Sci. China Series B: Chem. 51, 69-77, 2008.
- [28] Zhang, H.; Shan, G.; Liu, H.; Xing, J.; Surf. Coat. Technol. 201, 6917-6921, 2007.
- [29] Guobin, S.; Jianmin, X.; Chen, G.; Huizhou, L.; Jiayong, C.; Lett. Appl. Microbiol. 40, 30-36, 2005.
- [30] Khorasani, A.C.; Mashreghi, M.; Yaghmaei, S.; Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 10, 2-9, 2013.
- [31] Jiang, Z.; Hongying, L.U.; Zhang, Y.; Can, L.I.; Chin. J. Catal. 32, 707-715, 2011.
- [32] Khorasani, A.C.; Mashreghi, M.; Yaghmaei, S.; Transaction Chem. Chem. Eng. 20, 1929, 2013.
- [33] Khorasani, A.C.; Mashreghi, M.; Yaghmaei, S.; J. Environ. Health. Sci. Eng. 12, 98, 2014.
- [34] Labana, S.; Pandey, G.; Jain, R.K.; Lett. Appl. Microbiol. 40, 159-163, 2005.
- [35] Guobin, S.; Huaiying, Z.; Jianmin, X.; Guo, C.; Wangliang, L.; Huizhou, L.; Biochem. Eng. J. 27, 305-309, 2006.
- [36] Lagergren, S.; K Svenska Vetenskapsakademiens Handl. 24, 1-39, 1898.
- [37] Ho, Y.S.; McKay, G.; Process biochem. 34, 451-465, 1999.

## سنتز و بررسی ویژگی‌های تریبولوژیکی مایعات یونی به‌عنوان بسته افزودنی بدون خاکستر در روغن‌های هیدرولیک

شهریار کشاورزی<sup>۱\*</sup>، محمد رضا نعیمی جمال<sup>۲\*</sup> و محمد قربان دکامین<sup>۲</sup>

۱. دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲. استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دریافت: فروردین ۹۹ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

**چکیده:** با توجه به پیشرفت دانش روانکاری و گستره وسیعی از مواد افزودنی در روانکارها پرداختن به این شاخه از فناوری اهمیت ویژه‌ای دارد. در این پژوهش دو نوع مایع یونی با کاتیون ایمیدازول و آنیون‌های بیس (تری‌فلورومتیل‌سولفونیل) آمید (TFSA) و تریس (تترافلورواتیل) تری‌فلورو فسفات (FAP) تهیه شدند. از این مواد به‌عنوان افزودنی روغن هیدرولیک گرید ۳۲ ISO استفاده شد و ویژگی‌های تریبولوژی آن‌ها با آزمون‌های گران‌روی سینماتیک در دمای ۴۰ °C، قابلیت جدا شدن آب از روغن، خوردگی مس، عدد اسیدی، سایش (آزمون چهار ساچمه) و خاکستر سولفات برسی و مشخص شد همه ویژگی‌های تریبولوژیک روغن حاوی افزودنی‌های مایع‌های یونی نسبت به روغن حاوی افزودنی متداول روی دی‌آلکیل‌دی‌تیوفسفات (ZDDP) و ویژگی‌های مشابه یا بهتری داشتند. همچنین، نتایج آزمون‌های چهار ساچمه و تصاویر میکروسکوب الکترونی (SEM) نشان داد که روغن‌های حاوی مایع‌های یونی سایش کمتری نسبت به روغن هیدرولیک حاوی افزودنی ZDDP دارند.

**واژه‌های کلیدی:** روانکارها، روغن هیدرولیک، مایعات یونی، تریبولوژی

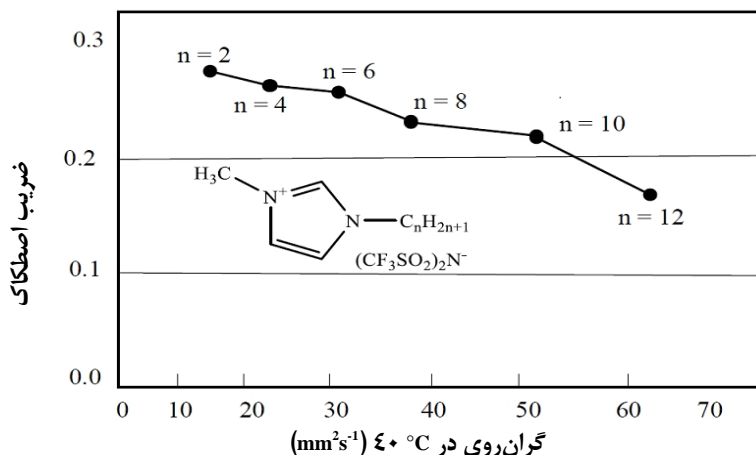
### مقدمه

بزرگ و یک آنیون معدنی است. بزرگ‌بودن مولکول و طبیعت شیمیایی کاتیون و آنیون و پراکنده‌بودن بار الکتریکی روی این نمک‌ها و نیروی الکترواستاتیکی کم میان آنیون و کاتیون و عدم تقارن موجب می‌شود تا ساختار بلوری منظم غیرممکن بوده و همیشه به‌صورت مایع باشند. از طرفی به خاطر حالت زوج یونی کاتیون/آنیون ویژگی پوشش‌دهی خوبی روی سطح دارند و در روانکار مرزی نقش بسزایی دارند

آغاز قرن ۲۱ مصادف با شروع پژوهش‌های گسترده در زمینه انرژی پاک و سوخت و روان‌کننده سبز است. با توجه به کاربرد زیاد روانکارها و ایجاد آلودگی زیست‌محیطی و منابع روبه پایان آن‌ها، روانکارها و افزودنی‌های زیست تخریب‌ناپذیر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. مایع‌های یونی ترکیب‌هایی هستند که متشکل از کاتیون‌های آلی نامتقارن

سایدگی و تخریب ماشین آلات شود. پژوهش‌ها نشان داده است که ساختار کاتیون و گروه آلکیل کاتیون نقش مهمی در افزایش ویژگی تریبولوژیکی دارد [۴ تا ۸] پایداری گرمایی، ویژگی‌های پاداکسایشی، پادسایش و ویژگی فشارپذیری (EP) از جمله ویژگی‌های مهمی است که به طول زنجیر آلکیل کاتیون و همچنین، آنیون بستگی دارد. بزرگ بودن طول زنجیر گروه آلکیلی در کاتیون ایمیدازولیم بر ضریب اصطکاک و حلالیت روغن و ویژگی‌های EP تأثیر مثبتی دارد (Error! Reference source not found.) [۹ و ۱۰]. وارد کردن دو گروه ایمیدازول موجب افزایش گرانروی و کاهش ضریب اصطکاک و پایداری گرمایی می‌شود.

[۲]. به دلیل ویژگی‌های بی‌همتای زیاد شامل فراریت ناچیز، نقطه اشتعال و پایداری گرمایی بالا، برای پژوهشگران علم روانکاری بسیار با اهمیت هستند. در صنعت به کارگیری روانکارهایی که پایداری گرمایی و مقاومت شیمیایی بالا و همچنین، طول عمر زیاد دارند، بسیار مورد توجه است. مایع‌های یونی به طور معمول بالاتر از  $350^{\circ}\text{C}$  تجزیه می‌شوند، حتی در بعضی از موارد آن‌ها تا دمای  $450^{\circ}\text{C}$  نیز تجزیه‌ناپذیر هستند [۳]. روغن‌های هیدرولیک و توربین ایده‌آل بایستی گستره دمایی عملیاتی  $-50^{\circ}\text{C}$  تا  $400^{\circ}\text{C}$  را داشته باشند. قطبیت بالای مایع‌های یونی موجب می‌شود که فیلم نازکی از این روانکار بین سطوح تشکیل شود و مانع از



شکل ۱ نقش طول زنجیر گروه آلکیل در کاتیون ایمیدازولیم بر ضریب اصطکاک

مرطوب می‌شود، اما در مقابل، آنیون‌های آب‌گریز خوردگی کمتری و ویژگی‌های روان‌کنندگی بهتری از خود نشان می‌دهند. آنیون‌های تریس (تترافلورواتیل)تری‌فلورو فسفات (FAP<sup>۱</sup>) و بیس (تری‌فلورومتیل‌سولفونیل)‌آمید (TFSA<sup>۲</sup>) نسبت به بقیه آنیون‌ها آب‌گریزتر هستند [۱۱ و ۱۲]. حلالیت

مایع‌های یونی تهیه شده در این پژوهش به دلیل فشار بخار پایین، پایداری گرمایی خوب، ویژگی‌های روانکاری مناسب، عدم تولید آلاینده‌های زیست محیطی، بالا بودن نقطه اشتعال و عدم خوردگی تجهیزات یک بسته افزودنی مناسب در تولید روانکارهای صنعتی به حساب می‌آیند. آنیون‌های موجود در ساختار مایع‌های یونی تأثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های روان‌کنندگی آن‌ها دارند. آنیون‌های آبدوست مانند  $\text{PF}_6^-$  و  $\text{BF}_4^-$  گاهی سبب خوردگی فولاد در شرایط

1. Tris(tetrafluoroethyl)trifluorophosphate (FAP)

2. bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA)

- مواد پادکف: این مواد به دلیل تأثیر روی کشش سطحی روغن و کم کردن آن موجب آزاد شدن هوای حبس شده در روغن می‌شوند و به صورت سیلیکونی یا غیرسیلیکونی هستند.

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاه‌ها

مواد مصرفی شامل متیل‌ایمیدازول، برومودکان، بروموهگزادکان، استونیتربیل، اتیل استات، منیزیم سولفات، بیس (تری‌فلورومتیل سولفونیل) آمیدوتریس (تترافلورواتیل) تری‌فلور و فسفات، از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. نمونه‌های تهیه شده با دستگاه‌های طیف‌سنج NMR، ساخت Bruker با فرکانس 300 MHz و حلال  $DMSO-D^6$  و یا  $D_2O$  در حضور شاهد TMS و طیف‌سنج FTIR مدل Nicolet800 بررسی شدند. برای طیف FTIR نمونه‌های جامد به صورت قرص جامد KBr (۵٪) و مایع‌های یونی به صورت فیلم نازک از نمونه بر قرص KBr تهیه شدند. برای بررسی رفتار تریبولوژی مایع-های یونی تهیه شده به‌عنوان مواد افزودنی روغن هیدرولیک، دستگاه‌های آزمون خوردگی مدل TAMSON (PMT) ساخت انگلستان برپایه استاندارد ASTM D130، آزمون چهار ساچمه (4-Ball) با دستگاه مدل STANHOPE-SETA ساخت انگلستان برپایه استاندارد ASTM D2596، آزمون جدایش آب از روغن با دستگاه مدل SCVAVINI ساخت کشور ایتالیا برپایه استاندارد ASTM D1401، آزمون آزاد سازی هوا از روغن با دستگاه مدل STANHOPE-SETA ساخت کشور انگلستان برپایه استاندارد ASTM D3427 و آزمون خاکستر سولفات با دستگاه مدل STANHOPE-SETA ساخت انگلستان برپایه استاندارد ASTM D874، آزمون اسیدینگی<sup>۱</sup> با دستگاه مدل METROHM ساخت سوئیس برپایه استاندارد ASTM D664، و آزمون گران‌روی با دستگاه مدل SVM

مایع یونی برپایه کاتیون ۱-دسیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم در آب را نشان می‌دهد.

جدول ۱-خلالیت مایع یونی در آب برپایه

کاتیون ۱-دسیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم

خلالیت در آب (ppm)	ساختار
$1/1 \times 10^4$	TFSA
$2 \times 10^3$	FAP

برای اینکه روغن‌های روان‌کننده صنعتی همه ویژگی لازم را داشته باشند و بتوانند وظایف خود را انجام بدهند احتیاج به یک سری مواد افزودنی دارند که به منظور تأمین ویژگی‌های مناسب به روغن پایه اضافه می‌شود.

مهم‌ترین و اصلی‌ترین مواد افزودنی روغن‌های صنعتی عبارت‌اند از:

- مواد افزودنی پادسایش: این مواد مانع سایش قطعات فلزی در تماس با یکدیگر می‌شوند.

- مواد افزودنی پاداکسایش: این مواد رادیکال‌هایی که در اثر تنش‌های گرمایی و مکانیکی در هیدروکربن به‌وجود می‌آید را به‌دام می‌اندازد و مانع از اکسید شدن روغن و در نتیجه تولید اسیدهای آلی می‌شوند.

- مواد پادخوردگی و پادزنگ: موادی هستند که مانع خوردگی یاتاقان‌ها از جنس مس، سرب و آهن می‌شوند. این مواد با خنثی کردن اسیدهای آلی و جلوگیری از رسیدن رطوبت به سطوح فلزی موجب کاهش زنگ‌زدگی و خوردگی می‌شوند.

- بهبوددهنده اصطکاک: این گروه از مواد موجب کاهش اصطکاک درونی سیال و در نتیجه کم شدن اصطکاک می‌شوند و مصرف سوخت نیز کاهش می‌یابد.

1. Acidity

3001 ساخت آلمان بر پایه استاندارد ASTM D445 به کار گرفته شدند.

#### تهیه مایع های یونی پایه کاتیون /ایمیدازولیم

مایع های یونی تهیه شده در این کار پس از تهیه واکنشگرها و تجهیزات مورد نظر در طی دو مرحله کلی تهیه کاتیون ایمیدازولیم و تبدیل آن به نمک یا جفت یون اولیه و در پایان تعویض آنیون (تعویض آنیون هالید با آنیون FAP و TFSA) تهیه شدند. لازم به ذکر است که گاهی هریک از این مراحل برای تهیه ترکیب مورد نظر در چند مرحله انجام می شدند.

تریس (تترافلورواتیل) تری فلورو فسفات افزوده شد. به مخلوط واکنش ۷ میلی لیتر آب مقطر نیز افزوده شد. مخلوط واکنش در شرایط اتمسفر بی اثر (گاز نیتروژن) در دمای محیط به مدت ۲ ساعت هم زده شد. پس از تبخیر آب با دستگاه تبخیرکننده چرخان، مقدار ۳/۲ میلی لیتر دی کلرومتان و ۱/۲ گرم منیزیم سولفات به ظرف واکنش افزوده و مخلوط واکنش برای یک ساعت راکد نگه داشته شد. پس از صاف شدن، در دمای ۳۰ °C حلال موجود در بالن تبخیر شد و مایع زرد رنگ گران رو با بازده ۸۶ درصد به دست آمد [۱۴].

#### تهیه مایع یونی ۱-دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم تریس (تترافلورواتیل) تری فلورو فسفات (IL-2):

به یک بالن سه دهانه ۵۰ میلی لیتری حاوی ۳/۸۶ گرم (معادل ۰/۰۱۷ مول) از ۱-دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم، ۸/۲۲ گرم (معادل ۰/۰۱۷ مول) از تریس (تترافلورواتیل) تری فلورو فسفات افزوده شد. به مخلوط واکنش ۷ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد. مخلوط واکنش در شرایط اتمسفر بی اثر (گاز نیتروژن) در دمای محیط به مدت ۲ ساعت هم زده شد. پس از تبخیر آب با دستگاه تبخیرکننده چرخان، ۳ میلی لیتر دی کلرومتان و ۱/۲ گرم منیزیم سولفات به ظرف واکنش افزوده شد و برای یک ساعت مخلوط واکنش راکد نگه داشته شد. پس از آن در دمای ۳۰ °C حلال موجود در بالن تبخیر شد و مایع زرد رنگ گران رو با بازده ۸۵ درصد به دست آمد [۱۵].

#### نتیجه ها و بحث

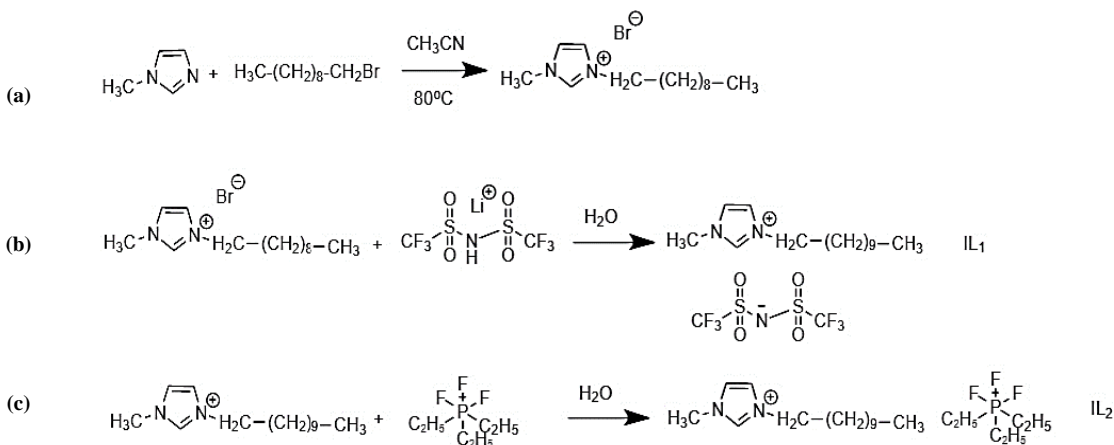
ساختار مولکولی همه ترکیب های تهیه شده در این پژوهش، در نشان داده شده است.

#### تهیه ۱-دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید

به یک بالن سه دهانه ۵۰ میلی لیتری حاوی ۵/۰۵ گرم (معادل ۰/۰۶۱ مول) از ۱-متیل ایمیدازول، مقدار ۱۷/۶۸ گرم (معادل ۰/۰۸ مول) از ۱-برمودکان افزوده شد. به مخلوط واکنش ۳/۵ میلی لیتر از حلال استونیتریل نیز افزوده شد. مخلوط واکنش در شرایط اتمسفر بی اثر (گاز نیتروژن) برای ۱۲ ساعت و در دمای ۱۵۰ °C هم زده شد. پس از خنک شدن محتویات بالن، مایع یونی ۱-دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید با ۸ میلی لیتر استونیتریل و ۳۰ میلی لیتر اتیل الکل خشک شسته شد تا واکنشگرهای واکنش نداده احتمالی از مخلوط واکنش جدا شوند. در پایان حلال موجود در ظرف واکنش در تبخیرکننده چرخان تبخیر شد و مایع یونی با بازده ۸۵ درصد به دست آمد [۱۳].

#### تهیه مایع یونی ۱-دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم بیس (تری فلورومتان سولفونیل آمید) (IL-1):

به یک بالن سه دهانه ۵۰ میلی لیتری حاوی ۳/۸۶ گرم (معادل ۰/۰۱۷ مول) از ۱-دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم، مقدار ۵/۵۲ گرم (معادل ۰/۰۱۷ مول) از



شکل ۲ مراحل کلی تهیه مایع‌های یونی پایه کاتیون ایمیدازولیم

داده‌های طیفی مایع یونی ۱-دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم

بیس(تری‌فلورومتان‌سولفونیل‌آمید):

FTIR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3151-3116 (Ar-H), 2936, 2864 ( $\text{CH}_2$ ), 1566 (C=C), 1352 [ $(\text{SO}_2)$ ];  $^1\text{H NMR}$  ((DMSO- $\text{D}^6$ ),  $\delta$  (ppm)): 9.52 (1H, s, N-CH-N), 7.89 (1H, s, CH, imidazolium ring), 7.79 (1H, s, CH, imidazolium ring), 4.5 (2H, t, N- $\text{CH}_2$ ), 3.89 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.32 (2H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ).

داده‌های طیفی مایع یونی ۱-دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم

تریس(تترافلورواتیل)تری‌فلوروسفات:

FTIR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3442 (imidazole ring), 3145 (CH aromatic), 2936 (CH alkane), 1572 (C=C aromatic), 1465 (CH alkane), 1309 (C-N aromatic);  $^1\text{H NMR}$  ((DMSO),  $\delta$  (ppm)): 9.56 (1H, s, N-CH-N), 7.82 (1H, s, CH, imidazolium ring), 7.80 (1H, s, CH, imidazolium ring), 4.55 (2H, t, N- $\text{CH}_2$ ), 3.87 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.38 (2H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ).

فرمولاسیون روغن‌ها

برای ساخت روغن هیدرولیک از روغن پایه ۳۲ ISO استفاده شد که ویژگی‌های آن در جدول ۲ ارائه شده است.

شناسایی مایع‌های یونی تهیه‌شده

مایع‌های یونی تهیه‌شده با روش‌های H-NMR و FTIR بررسی شدند. نوار گستره ۳۱۲۲ تا  $3442 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حلقه ایمیدازول و نوار ناحیه  $1572 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی C=C حلقه ایمیدازول و جذب  $1309 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به حالت ارتعاشی C-N است. نوارهای جذب‌شده در گستره‌های ۱۲۶۹ تا  $1352 \text{ cm}^{-1}$  و ۱۱۹۴ تا  $1269 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده TFSA و FAP هستند. داده‌های طیفی نمونه‌ها در زیر ارائه شده‌اند:

داده‌های طیفی مایع یونی ۱-دسیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید:

FTIR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3442 (imidazole ring), 3145 (CH aromatic), 2936 (CH alkane), 1572 (C=C aromatic), 1465 (CH alkane), 1309 (C-N aromatic), 1169 ( $\text{CH}_2\text{X}$  alkyl halide), 622 (C-Br);  $^1\text{H NMR}$  ((DMSO),  $\delta$  (ppm)): 9.47 (1H, s, N-CH-N), 7.8 (1H, s, CH, imidazolium ring), 7.79 (1H, s, CH, imidazolium ring), 4.32 (2H, t, N- $\text{CH}_2$ ), 3.85 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3.65 (2H, t,  $\text{CH}_2-\text{Br}$ ), 2.27 ppm (6H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ).

جدول ۲ ویژگی های روغن پایه ISO۳۲

ویژگی ها	نتیجه ها
گران روی در °C ۱۰۰ (سانتی استوک)	۵/۴۸
گران روی در °C ۴۰ (سانتی استوک)	۳۳/۴
شاخص گران روی	۹۹
نقطه اشتعال (°C)	۲۰۰
نقطه ریزش (°C)	-۱۲
جداشدن آب از روغن برحسب دقیقه	۳-۳۷-۴۰ در ۵ دقیقه
اسیدینگی (میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه)	۰/۱

ساخته شده با مایع یونی کمتر از ZDDP است. میزان خاکستر سولفات مایع های یونی تهیه شده به میزان ۰/۱ درصد هست در صورتی که میزان خاکستر ZDDP چهار برابر بیشتر است (۰/۰۴ درصد). هر چقدر میزان خاکستر کمتر باشد کیفیت روغن بهتر است [۱۷].

#### تجزیه سطحی

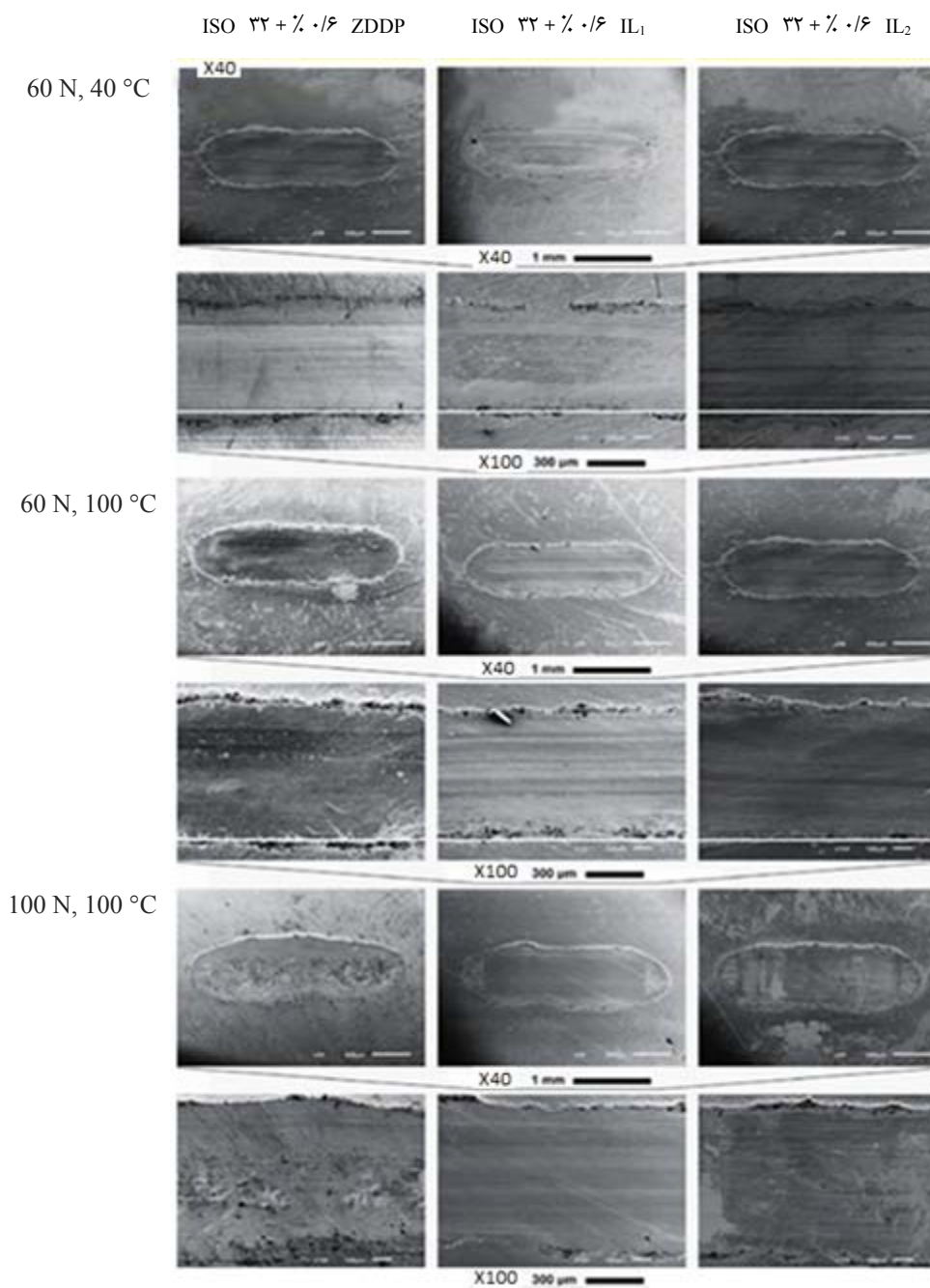
برای انجام آزمون چهارساقچه نمونه ها با ۰/۶ درصد وزنی مایع یونی برپایه فرمولاسیون روغن های هیدرولیک با روغن پایه ISO ۳۲ مخلوط و وزن هر کدام از نمونه ها به ۱۰۰ گرم رسانده شد. همین عملیات برای ZDDP به عنوان افزودنی رایج یا مرجع نیز انجام گرفت. پس از آماده سازی نمونه روغن های هیدرولیک، آزمایش چهارساقچه بر سه نمونه روغن ساخته شده انجام گرفت. در این آزمون ساقچه های روغنکاری شده تحت نیروها و زمان های متفاوت قرار گرفته و سایش آن ها با میکروسکوپ الکترونی بررسی شد (شکل ۳). با توجه به نتیجه های به دست آمده می توان نتیجه گرفت که مقدار سایش بر سطح، در حضور فراورده افزودنی مایع های یونی تهیه شده بسیار کمتر از زمانی است که ZDDP در فرمولاسیون روغن هیدرولیک به کاررفته است. مایع های یونی بخاطر داشتن ویژگی های قطبی و فشارپذیری بالا یک لایه مقاوم بر سطح ایجاد می کنند. این لایه تا اندازه زیادی از خوردگی و سایش سطح جلوگیری می کند. همچنین، در بالاترین بزرگ نمایی می توان مشاهده کرد که افزودنی تهیه شده تحت عنوان IL<sub>1</sub> و IL<sub>2</sub> در مقایسه با ZDDP موجب کاهش شدت سایش می شود [۱۸ و ۱۹].

برای ساخت روغن هیدرولیک مطابق فرمولاسیون متداول در شرکت های روغن ساز از روغن پایه و میزان ۰/۶ درصد از مواد افزودنی استفاده شد. مایع یونی ساخته شده به مقدار ۰/۶ درصد وزنی به روغن پایه افزوده شد و ویژگی های روانکاری آن ها در مقایسه با روغن پایه اولیه و ZDDP اندازه گیری شد که نتیجه های آن در جدول ۳ شامل روغن پایه و روغن هیدرولیک با استفاده از IL<sub>2</sub>، IL<sub>1</sub> و ZDDP نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود ویژگی های روانکاری روغن هیدرولیک حاوی مایع های یونی تهیه شده به مراتب بهتر از افزودنی ZDDP و روغن پایه بدون افزودنی است [۱۶]. نتایج تحمل بار برای روغن هیدرولیک ساخته شده با استفاده از مایع های یونی ۲۰۰ کیلوگرم است در صورتی که برای روغن پایه و روغن هیدرولیک ساخته شده با ZDDP به ترتیب ۱۲۰ کیلوگرم و ۱۶۰ کیلوگرم است. عدد اسیدینگی در مقایسه با ZDDP کمتر است که شرایط خوردگی کمتری را به دنبال دارد و مدت جداشدن آب از روغن نیز در روغن های هیدرولیک

جدول ۳ ویژگی‌های روانکاری اندازه‌گیری شده روغن پایه و روغن هیدرولیک

ISO ۳۲ + ZDDP (% ۰/۶)	ISO ۳۲ + IL <sub>2</sub> (% ۰/۶)	ISO ۳۲ + IL <sub>1</sub> (% ۰/۶)	ISO ۳۲	استاندارد	نام آزمون
۳۳/۳	۳۳/۵۴	۳۳/۴۲	۳۳/۲۴	ASTM D445	گران‌روی در ۴۰ °C (سانتی استوک)
۱a	۱a	۱a	۱a	ASTM D130	خوردگی مس
۰/۳۰	۰/۱۲	۰/۱۳	۰/۱	ASTM D664	عدد اسیدی (میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نمونه)
۳-۳۷-۴۰ ۵ دقیقه	۳-۳۷-۴۰ ۱۰ دقیقه	۳-۳۷-۴۰ ۷ دقیقه	۳-۳۷-۴۰ ۶ دقیقه	ASTM D1401	قابلیت جدایش از آب (دقیقه)
۱۰	۶	۷	۵	ASTM D3427	زمان آزادسازی هوا از روغن (دقیقه)
۰/۱۱	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۱	ASTM D874	خاکستر سولفاته (درصد وزنی)
۱۶۰	۲۰۰	۲۰۰	۱۲۰	ASTM D2596	چهارساجمه (کیلوگرم)





شکل ۳ میزان سایش سطوح روانکاری در حضور افزودنی های متفاوت

مایع‌های یونی افزون‌بر اینکه افزودنی‌های بهتری برای روانکارها هستند، برای تجزیه‌پذیری نیز آثار سوء محیط‌زیستی کمتری دارند. لازم به ذکر است بیشتر پژوهش‌ها که در این زمینه گزارش شده مربوط به روغن‌های موتور و گریس است. این پژوهش جزء نخستین کارهای پژوهشی روغن هیدرولیک است که دستاوردی جدید برای صنعت روغن است و قابل‌استفاده برای روغن‌های توربین نیز است.

## نتیجه‌گیری

در این مقاله دو ترکیب مایع یونی به‌عنوان افزودنی روانکار تهیه شد. سپس مایع‌های یونی تهیه‌شده در فرمولاسیون روغن هیدرولیک با روغن پایه ISO ۳۲ به‌کار برده شدند. ویژگی‌های روانکاری روغن‌ها اندازه‌گیری شد. روغن هیدرولیک‌های فرموله‌شده با مایع‌های یونی ویژگی‌های تریبولوژیک به مراتب بهتری از روغن هیدرولیک فرموله‌شده با افزودنی متداول ZDDP از خود نشان دادند.

## مراجع

- [1] Marques, P.M.T.; Fernandes, C.M.C.G.; Martins, R.C.; Seabra, J.H.O.; Tribol. Int. 71, 7-16, 2014.
- [2] Fernandes, C.M.C.G.; Martins, R.C.; Seabra, J.H.O.; Tribol. Int. 70, 83-93, 2014.
- [3] Fernandes, C.M.C.G.; Martins, R.C.; Seabra, J.H.O.; Tribol. Int. 58, 47-54, 2013.
- [4] Fernandes, C.M.C.G.; Martins, R.C.; Seabra, J.H.O.; Tribol. Int. 59, 121-128, 2013.
- [5] Fernandes, C.M.C.G., Amaro, P.M.P.; Martins, R.C.; Seabra, J.H.O.; Tribol. Int. 66, 194-202, 2013.
- [6] Fernandes, C.M.C.G., Amaro, P.M.P.; Martins, R.C.; Seabra, J.H.O.; Tribol. Int. 67, 72-80, 2013.
- [7] Totolin, V.; Minami, I.; Gabler, Ch.; Dörr, N.; Tribol. Int. 67, 191-198, 2013.
- [8] Stolte, S.; Steudte, S.; Areitioaurtena, O.; Pagano, F.; Thöming, J.; Stepnowski, P.; Igartua, A.; Chemosphere 89, 1135-1141, 2013.
- [9] Ye, C.F.; Liu, W.M.; Chen, Y.X.; Yu, L.G.; Chem. Commun. 10, 2244-2245, 2001.
- [10] Kamimura, H.; Kubo, T.; Minami, I.; Mori, S.; Tribol. Int. 40, 620-625, 2007.
- [11] Fareghi Alamdari, A.; Ghorbani Zamani, F.; Journal of Energetic Materials 10(2), 13-23, 2015.
- [12] Jimenez, A.E.; Bermudez, M.D.; Tribol. Lett. 37, 431-443, 2010.
- [13] Viesca, J.L.; Garcia, A.; Battez, A.H.; Gonzalez, R.; Monge, R.; Fernandez-Gonzalez, A.; Hadfield, M.; Tribol Lett. 52, 431-437, 2013.
- [14] Jimenez, A.E.; Bermudez, M.D.; Wear 265, 787-798, 2008.
- [15] Hamrock, B.J.; Schmid, S.R.; Jacobson, B.O.; "Fundamentals of Fluid Film Lubrication, 2nd Ed.", CRC Press, USA, 2004.
- [16] Dowson, D.; in "History of Tribology", 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, USA, 1998.
- [17] Rudnick, L.R. (Editor); "Lubricant Additives: Chemistry and Applications", 2<sup>nd</sup> Ed., CRC Press, USA, 2009.
- [18] Jost, H.P.; "Lubrication: Tribology, Education and Research, Report on the Present Position and Industry's Needs (submitted to the Department of Education and Science by the Lubrication Engineering and Research) Working Group", Her Majesty's Stationery Office, London, 1966.
- [19] Minami, I.; Molecules, 14(6), 2286-2305, 2009.

## بررسی سینتیک واکنش تخریب استانیلید از پساب صنایع دارویی با فرایند ازون زنی

عارف شکری<sup>۱\*</sup> و میثم عبدالکریمی<sup>۲</sup>

۱. دکترای شیمی کاربردی گروه شیمی، دانشگاه پیام نور تهران، تهران، ایران.
۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تفرش، تفرش، ایران.

دریافت: فروردین ۹۹ بازنگری: تیر ۹۹ پذیرش: مرداد ۹۹

**چکیده:** استانیلید یکی از مهم‌ترین مواد شیمیایی واسطه در صنایع داروسازی است که به‌عنوان تب‌بر و پادرد استفاده می‌شود. تاکنون برای تصفیه و تخریب پساب حاوی این آلاینده هیچ کار پژوهشی انجام نشده است. در این پژوهش، برای نخستین بار پساب تهیه‌شده حاوی استانیلید با فرایند ازون‌زنی موردتصفیه قرار گرفت. اثر متغیرهای فرایندی با روش طراحی آزمایش باکس بنکن در واکنشگاه نیم‌پیوسته بررسی شد. مقدار ازون برابر با ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۹ و غلظت اولیه استانیلید برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌عنوان شرایط بهینه به‌دست آمد و در این شرایط در مدت ۳۰ دقیقه، ۱۰۰٪ از آلاینده و ۶۱٫۵٪ از اکسیژن موردنیاز شیمیایی (COD) حذف شد. مهم‌ترین عامل تاثیرگذار بر فرایند pH بود. به‌علت تشکیل رادیکال هیدروکسیل، بازده تخریب آلاینده در محیط قلیایی بیشتر بود. به‌علت تولید ترکیبات حد واسطه کربوکسیلیک اسیدی، مقدار تخریب استانیلید بسیار بیشتر از سرعت معدنی‌سازی و حذف اکسیژن موردنیاز شیمیایی بود. معادله سرعت تخریب آلاینده از نوع شبه‌درجه اول بود و ثابت سرعت و زمان نیمه‌عمر واکنش تخریب، به ترتیب برابر با  $10^{-3} \text{ min}^{-1} \times 155/2$  و  $4/55$  دقیقه تعیین شد.

**واژه‌های کلیدی:** استانیلید، فرایند ازون‌زنی، واکنشگاه‌های نیم‌پیوسته، اکسیژن موردنیاز شیمیایی، طراحی آزمایش باکس بنکن.

### مقدمه

مشتق‌های آروماتیکی در بسیاری از فرایندهای صنعتی مانند مواد منفجره، تهیه حشره‌کش‌ها، صنایع نساجی و کاغذسازی کاربرد دارند. بنابراین، این ترکیب‌ها در اثر رهاسدن به محیط زیست بیشتر به عنوان آلاینده‌های آب شناخته می‌شوند [۲]. اگر پساب‌های حاوی این ترکیب‌ها بدون تصفیه وارد منابع آبی شوند، می‌توانند برای محیط‌زیست و انسان‌ها خطرناک باشند [۳]. فرایند اکسایش پیشرفته برای تخریب و حذف ترکیب‌های سمی، زیست‌تخریب‌ناپذیر و آلاینده‌های معدنی و آلی، روشی موثر و کارآمد خواهد بود [۴ تا ۵].

در پساب تعدادی از شرکت‌های داروسازی ترکیب‌های حاوی استانیلید و سایر آلاینده‌های آروماتیکی موجود است. استفاده از مشتق‌های آروماتیکی در مقیاس صنعتی در دهه گذشته منجر به آلودگی‌های زیست محیطی شدید شده است. افزون‌براین، حجم گسترده‌ای از پساب‌ها توسط شرکت‌های پتروشیمیایی، داروسازی و بسیاری وارد محیط‌زیست می‌شوند. بیشتر این پساب‌های آروماتیکی در برابر روش‌های کلاسیک تصفیه شیمیایی و زیستی مقاوم هستند [۱].

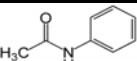
تاکنون هیچ کار پژوهشی روی تخریب استانیلید و تصفیه پساب محتوی آن انجام نگرفته است، در این پروژه برای نخستین بار حذف استانیلید از پساب تهیه شده که مشابه غلظت آن در نمونه پساب واقعی بود، با فرایند ازون زنی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و اثر عوامل تاثیرگذار مانند pH، جریان ازون تزریقی به واکنشگاه و نیز غلظت اولیه آلاینده بررسی شد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

استانیلید (۹۷٪)، سدیم هیدروکسید، کلریدریک اسید، سدیم تیوسولفات و پتاسیم یدید از درجه آزمایشگاهی بودند و از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. ازون نیز با یک دستگاه ازون ساز که از اکسیژن فاقد رطوبت تغذیه می شد، تولید شد. همه واکنش گرها بدون هیچ گونه خالص سازی اولیه و به همان صورتی که خریداری شدند، مصرف شدند. در این پژوهش از آب دو بار تقطیر استفاده شد. ویژگی شیمیایی استانیلید مورد استفاده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ ویژگی های استانیلید مورد مطالعه

فرمول مولکولی	جرم مولکولی (گرم بر مول)	ساختار مولکولی	حلالیت در آب (در دمای ۲۰ °C)
(C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO)	۱۳۵٫۱۷		۴ گرم بر لیتر

#### دستگاهها و تجهیزات

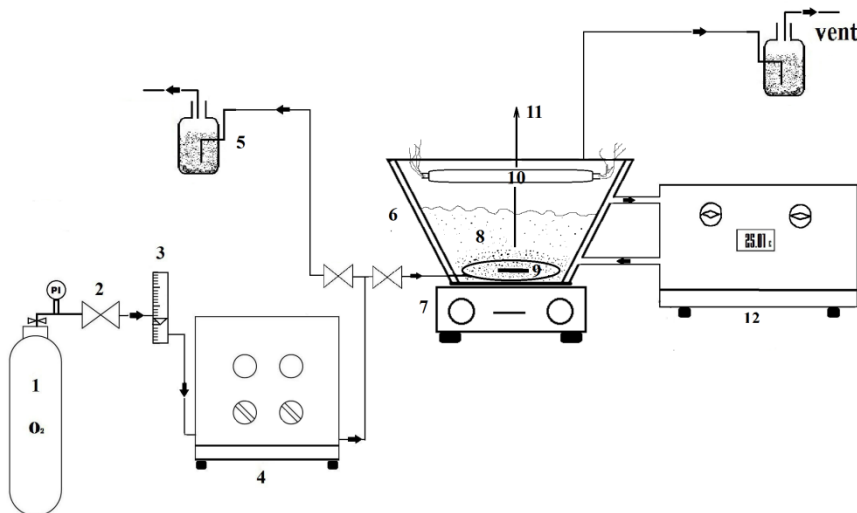
همه آزمایشها در یک واکنشگاه نیم پیوسته (پیوسته نسبت به ازون و ناپیوسته نسبت به پساب حاوی استانیلید) انجام شد. از یک کپسول تحت فشار، اکسیژن خالص برای تولید ازون وارد یک دستگاه ازون ساز ساخت شرکت ARDA از ایران می شد. دمای واکنشگاه با یک مبدل گرمایی متصل به ترموستات مدل BW20G ساخت شرکت کره ای، در

بسیاری از آلاینده های آروماتیکی سمی و غیر قابل تجزیه هستند و حذف آنها با روش های اکسایش پیشرفته مانند ازون زنی، ازون زنی کاتالیستی، فوتوکاتالیستی، به کارگیری تابش فرابنفش و آب اکسیژنه و غیره مطالعه شده است. در این فرایندها رادیکال هیدروکسیل که عاملی اکسنده قوی و غیر گزینشی است، تولید می شود [۶]. ازون به عنوان یکی از عوامل اکسنده موثر برای تخریب آلاینده های آلی از پساب بشمار می رود و این فرایند در محیط قلبی از روش های اکسایش پیشرفته به حساب می آید [۷]. ازون زنی روشی موثر و مفید برای تخریب آلاینده های آلی در محلول های آبی بوده است. ازون به دو روش با ترکیب های آلی واکنش می دهد، در روش مستقیم که در pH های اسیدی صورت می گیرد، بسیار گزینش پذیر است و موجب کاربرد ویژه آن در کشتن ریزاندامگان<sup>۱</sup>، اکسید کردن ترکیب های معدنی و آلی و همچنین، تجزیه ترکیبات آلی که گروه های عاملی فعال دارند، می شود [۸ تا ۹]. روش دیگر، اکسایش ترکیب ها با رادیکال های آزاد هیدروکسیل است که طی تجزیه ازون تولید می شوند. ازون با یک یا دو سازوکار با آلاینده های موجود در محلول واکنش می دهد. این دو سازوکار برای یافتن مواد شیمیایی و اکسید کردن آنها با هم رقابت می کنند. اکسایش مستقیم در مقایسه با اکسایش رادیکال های آزاد هیدروکسیل به نسبت کند انجام می شود. ولی در عوض غلظت ازون محلول بیشتر از رادیکال هاست، برعکس واکنش رادیکال هیدروکسیل سریع است، ولی در شرایط معمول ازون زنی، غلظت آنها به نسبت کم است [۱۰].

در کار پیشین ما مطالعات مقایسه ای فرایندهای ازون زنی، ازون و نور فرابنفش، ازون و آب اکسیژنه و ازون، آب اکسیژنه و نور فرابنفش برای حذف ترکیب های آروماتیک از پساب صنایع پتروشیمی صورت گرفت [۱۱]. کار با پساب تهیه شده بسیار متفاوت با پساب واقعی است، با توجه به اینکه

ساخت شرکت Agilent آمریکا آزمایش می‌شد. با افزایش مقدار کمی از سدیم تیوسولفات واکنش‌های اکسایش متوقف شد. اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) نمونه‌ها با واکنشگاه COD و طیف‌نورسنج مدل DR/5000U ساخت شرکت HACH آمریکا اندازه گرفته شد.

۲۵ °C تنظیم شد (شکل ۱). pH محلول با کلریدریک اسید و سود سوزآور یک دهم مولار با دستگاه pH متر مدل PT-10P Sartorius ساخت کشور آلمان تنظیم شد. در بازه‌های زمانی مشخص، ۵ میلی‌لیتر از محتویات واکنشگاه بیرون کشیده می‌شد و با دستگاه طیف‌نورسنج مدل 5443



شکل ۱ طرح‌واره واکنشگاه و سامانه به کار گرفته در مقیاس آزمایشگاهی

(۱) اکسیژن خالص، ۲ شیر سوزنی، ۳ جریان‌سنج چرخان، ۴ مولد ازون، ۵ ظرف حاوی محلول ۲ درصد وزنی KI، ۶ واکنشگاه، ۷ دستگاه همزن، ۸ پخش‌کننده ازون، ۹ میله مغناطیسی، ۱۰ لامپ فرابنفش (در این پروژه خاموش بود)، ۱۱ سامانه نمونه‌گیری و ۱۲ ترموستات.

ظرف واکنش به بهترین نحو انجام می‌شد. برپایه اسناد شرکت سازنده در صورتی که جریان اکسیژن عبوری برابر با دو لیتر بر دقیقه تنظیم شده باشد، این دستگاه ۱۰ گرم بر ساعت ازون تولید خواهد کرد. خروجی دستگاه ازون‌ساز مخلوطی از ازون و اکسیژن بود که مقدار ازون آن برابر با ۶ درصد وزنی مخلوط بود. این نتیجه‌ها که با اسناد شرکت سازنده دستگاه ازون‌ساز به دست آمده بود، به طور کامل با آزمایش‌های یدسنجی<sup>۲</sup> برای اندازه‌گیری ازون تایید شد. ازون‌های واکنش نکرده خروجی از سطح ظرف، پس از ورود به یک

دمای واکنشگاه مورد استفاده با جریان آب خنک‌کننده و ترموستات در ۲۵ °C تنظیم می‌شد. اکسیژن خالص در یک کیپسول نگهداری می‌شد و پس از عبور از یک شیرکشویی وارد جریان‌سنج چرخان<sup>۱</sup> می‌شد. جریان اکسیژن خالص با یک شیر سوزنی تنظیم و وارد دستگاه ازون‌ساز می‌شد. ازون نیز با دستگاه ازون‌ساز تولید و از راه یک لوله تفلونی وارد پخش‌کننده و از پایین ظرف در واکنشگاه پخش می‌شد. قطر منافذ پخش‌کننده بسیار ریز بود لذا سطح تماس و انتقال جرم و در نتیجه واکنش بین ازون و ماده آلاینده موجود در

1. Rotameter

2. Iodometry

طرف شستشو با محلول دو درصد وزنی پتاسیم یدید و روش بدستجی اندازه گیری می شد. همه این آزمایش ها در زیر هود انجام گرفت. در این پژوهش، لامپ فرابنفش دستگاه در همه آزمایش ها خاموش بود.

#### روش کار آزمایشگاهی

ابتدا محلول حاوی استانیلید در واکنشگاه تهیه شد. نمونه های مورد استفاده در آزمایش از مخلوطی از استانیلید و آب مقطر تهیه شدند. درصد حذف استانیلید با روش طیف نورسنجی در بیشترین طول موج جذب برابر با ۲۴۰ نانومتر تعیین شد. مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی آن ها نیز بر پایه روش استاندارد اندازه گیری شد. مجموعه بسته تقطیر برگشتی با روش طیف شناسی برای اندازه گیری جذب نمونه های COD در ۶۰۰ نانومتر به کار گرفته شد. واکنشگاه مورد استفاده در آزمایش COD ساخت شرکت Hatch آمریکا بود. در طول هر آزمایش دو لیتر از پساب تهیه شده وارد واکنشگاه می شد. در طول واکنش از محلول نمونه گیری می شد. مقدار درصد حذف COD و درصد حذف آلاینده با معادله های ۱ و ۲ محاسبه شدند.

$$\text{درصد حذف استانیلید} = \left( \frac{[AC]_0 - [AC]}{[A]_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{درصد حذف COD} = \left( \frac{[COD]_0 - [COD]}{[COD]_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

که در آن ها  $[AC]_0$  و  $[COD]_0$  به ترتیب غلظت استانیلید و مقدار COD در ابتدای واکنش،  $[AC]$  و  $[COD]$  مقدار این کمیت ها در زمان  $t$  هستند. در فرایند ازون زنی زمان ابتدای واکنش لحظه تزریق ازون به طرف واکنش بود. مقدار pH محلول در سطح مورد نظر با افزودن سود و سولفوریک اسید یک دهم مولار اندازه گیری شد [۱۲].

#### طراحی آزمایش

در این پژوهش، از روش طراحی آزمایش برای بهینه سازی حذف آلاینده استفاده شد. برای بررسی شرایط بهینه در فرایند ازون زنی درصد حذف آلاینده استانیلید به عنوان پاسخ انتخاب شد. همچنین، سه عامل مهم برای ارزیابی اثر متغیرهای عملیاتی بر بازده حذف استانیلید انتخاب شد. مواردی مثل دما و عامل های دیگر نیز مهم است که در این پژوهش دما در  $25^\circ\text{C}$  با حمام آب ثابت نگه داشته شد. در صورت تعیین متغیرهای مهم تر تعداد آزمایش ها خیلی بیشتر می شد. از این رو، سه متغیر تاثیرگذار بررسی شد. فرایند تابع عامل های متفاوتی همچون غلظت اولیه استانیلید، pH و مقدار ازون مصرفی بود. متغیرهای ورودی و سطح هر کدام در آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است. از طراحی پاسخ مرکزی برای سه متغیر مستقل pH، غلظت استانیلید و مقدار ازون برای بهینه سازی فرایند تخریب آلاینده استفاده شده است.

جدول ۲ سطح و نوع متغیرهای مورد مطالعه

متغیرها	سطح و گسترده ها		
	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
غلظت اولیه استانیلید ( $X_1$ ) (میلی گرم بر لیتر)	۳۰	۶۰	۹۰
pH اولیه محلول ( $X_2$ )	۳	۶	۹
غلظت ازون ( $X_3$ ) (میلی گرم بر لیتر)	۶	۱۲	۱۸

در این پژوهش، ابتدا بر پایه آزمایش های اولیه و مطالعه های پیشین سطوح متغیرها انتخاب شد. آزمایش ها در pH های ۳، ۶ و ۹ انجام و این سه مقدار به عنوان سطوح انتخاب شدند. pH های بالاتر از ۹ آزمایش نشد، به علت اینکه در محیط خیلی قلیایی غلظت یون هیدروکسید خیلی بالا بود و در اثر تزریق ازون، رادیکال هیدروکسید تولیدی افزایش

گرفت. معادله حذف استانیلید را می‌توان به صورت معادله ۴ نشان داد. برای ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته از معادله پاسخ چندجمله‌ای درجه دوم استفاده شد (معادله ۵).

جدول ۳ طراحی ترکیب مرکزی و تابع پاسخ (درصد حذف

استانیلید) در زمان واکنش ۳۰ دقیقه

درصد حذف استانیلید	pH	غلظت ازون (میلی گرم بر لیتر)	غلظت اولیه استانیلید (میلی گرم بر لیتر)	آزمایش
۹۹,۳	۹	۱۸	۶۰	۱
۷۹,۴	۶	۱۲	۶۰	۲
۳۴,۳	۳	۶	۶۰	۳
۷۷,۲	۶	۱۸	۳۰	۴
۴۶,۶	۳	۱۸	۶۰	۵
۵۷,۰	۶	۶	۳۰	۶
۸۰,۰	۶	۱۲	۶۰	۷
۸۶,۰	۹	۱۲	۹۰	۸
۷۸,۰	۹	۶	۶۰	۹
۹۸,۰	۹	۱۲	۳۰	۱۰
۵۷,۰	۶	۱۸	۹۰	۱۱
۳۸,۰	۶	۶	۹۰	۱۲
۳۲,۰	۳	۱۲	۹۰	۱۳
۷۹,۳	۶	۱۲	۶۰	۱۴
۴۵,۲	۳	۱۲	۳۰	۱۵

در نتیجه پدیده خودخوری رادیکال‌ها موجب بازده کاهش می‌شد. در لحظه تزریق ازون در هر آزمایش مقدار pH با توجه به جدول طراحی آزمایش با محلول رقیق اسید و سود از پیش تعیین شد.

#### تجزیه و تحلیل داده‌ها

در معادله ۳ برپایه طراحی آزمایش، الگو با پاسخ به شکل یک تابع چندجمله‌ای متناسب شده است.

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum \sum b_{ij} x_i x_j + \sum \sum b_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (3)$$

که در آن،  $b_0$  یک مقدار ثابت،  $\varepsilon$  عبارت باقی مانده،  $b_{ij}$  اثر برهم‌کنش خطی بین متغیرهای ورودی  $X_i$  ( $i=1, 2, 3$ )،  $X_j$  ( $j=1, 2, 3$ ) متغیرها،  $b_i$  شیب متغیرها،  $b_{ii}$  متغیرهای درجه دوم ورودی است. برای بررسی اهمیت هر عبارت در معادله ۳ از تجزیه و تحلیل وردایی<sup>۱</sup> استفاده شد [۱۳]. از نرم‌افزار مینی‌تب نسخه ۱۷ برای تعیین ضرایب این معادله چندجمله‌ای با روش روبه پاسخ استفاده شد. طراحی آزمایش شامل ۱۵ تا آزمایش بود و برای کاهش دادن خطاهای آزمایشگاهی همه آزمایش‌ها تصادفی انجام گرفت. در جدول ۳ بازده حذف استانیلید که پاسخ‌ها آزمایش‌ها بود، مشخص شده است.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### روش طراحی روبه مرکزی

هدف عمده این بخش تعیین شرایط بهینه برای بیشترین حذف استانیلید در فرایند ازون‌زنی است. مراحل روش طراحی مرکزی توسط پژوهشگران زیادی توضیح داده شده است [۱۴ تا ۱۷]. نتیجه‌های آزمایشگاهی و ماتریس‌های طراحی مرکزی پاسخ درصد حذف استانیلید در جدول ۳ نشان داده شده است. روابط ریاضی بین پاسخ‌ها و سه متغیر مهم را می‌توان به‌طور تقریبی به‌عنوان یک معادله درجه دوم در نظر

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{13} X_1 X_3 + b_{33} X_{23} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} AC = -67.4 + 1.66 C_{AC} + 11.44 C_{pH} \\ + 8.54 C_{O_3} - 0.01195 C_{AC}^2 \\ - 0.39 C_{pH}^2 - 0.3197 C_{O_3}^2 \\ + 0.0033 C_{AC} C_{pH} - 0.00167 C_{AC} C_{O_3} \\ + 0.125 C_{O_3} C_{pH} \end{aligned} \quad (5)$$

عامل‌های مقدار T، مقدار P به همراه عامل‌های محاسبه شده دیگر در جدول ۴ نشان داده شده است. عامل مقدار P به عنوان ابزاری برای کنترل اهمیت هر کدام از ضرایب که به نوبه خود برای بررسی برهم‌کنش بین متغیرها لازم بود، به کار گرفته شد.

جدول ۴ تجزیه و تحلیل وردایی داده‌ها

منبع	درجه آزادی*	Adj SS**	Adj MS***	مقدار F	مقدار P
الگو	۹	۷۲۲۷٫۹۶	۸۰۳٫۱۱	۹۵٫۰۹	۰٫۰۰۰
خطی	۳	۶۳۴۲٫۱۸	۲۱۱۴٫۰۶	۲۵۰٫۳۲	۰٫۰۰۰
C <sub>DEP</sub>	۱	۵۱۸٫۴۲	۵۱۸٫۴۲	۶۱٫۳۹	۰٫۰۰۱
C <sub>Ferrous</sub>	۱	۵۱۶٫۲۸	۵۱۶٫۲۸	۶۱٫۱۴	۰٫۰۰۰
C <sub>H2O2</sub>	۱	۶۲۲٫۴۸	۶۲۲٫۴۸	۷۸٫۴۴	۰٫۰۰۰
مربع	۳	۸۶۴٫۸۱	۲۸۸٫۲۷	۴۳٫۱۳	۰٫۰۰۱
C <sub>DEP</sub> <sup>2</sup>	۱	۴۲۷٫۳۵	۴۲۷٫۳۵	۵۰٫۶۰	۰٫۰۰۱
C <sub>Ferrous</sub> <sup>2</sup>	۱	۴۵٫۴۵	۴۵٫۴۵	۵٫۳۸	۰٫۰۶۸
C <sub>H2O2</sub> <sup>2</sup>	۱	۴۸۹٫۰۲	۴۸۹٫۰۲	۵۷٫۹۰	۰٫۰۰۱
C <sub>DEP</sub> • C <sub>Ferrous</sub>	۱	۳۰٫۹۷	۳۰٫۹۷	۰٫۸۳	۰٫۵۳۳
C <sub>DEP</sub> • C <sub>DEP</sub>	۱	۰٫۳۶	۰٫۳۶	۰٫۰۴	۰٫۸۴۵
C <sub>Ferrous</sub> • C <sub>H2O2</sub>	۱	۲۰٫۲۵	۲۰٫۲۵	۲٫۴	۰٫۱۸۲
خطا	۵	۴۲٫۲۳	۸٫۴۵		
عدم انطباق	۳	۴۱۹٫۹۴	۱۳۹٫۸	۹۷٫۵۳	۰٫۰۱۰
خطا خالص	۲	۰٫۲۹	۰٫۱۴		
مجموع	۱۴	۷۲۷۰٫۱۸			

\* Degree of freedom (DF)

\*\* Adjusted mean squares (Adj MS)

\*\*\* Adjusted sum of squares (Adj SS)

که در آن، Y متغیر پاسخ برای حذف استانیلید، b<sub>1</sub>، b<sub>2</sub> و b<sub>3</sub> به ترتیب ضرایب وایازشی<sup>۱</sup> برای اثرهای خطی، اثرهای درجه دوم و سطح متغیرهای مورد آزمایش هستند. برپایه این نتیجه‌ها، رابطه‌ای تجربی بین پاسخ و متغیرهای مستقل به دست آمد که با معادله چندجمله‌ای درجه دوم بیان شده است (معادله ۵). با توجه به شکل ۲ روشن است که همخوانی خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و نتیجه‌های به دست آمده از پیشگویی الگو وجود دارد.

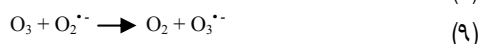
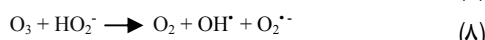
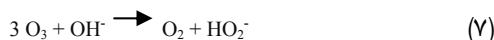
## تجزیه و تحلیل وردایی

نتیجه‌های الگوی سطح پاسخ درجه دوم برای برازش کردن به صورت ANOVA برای بازه تخریب آلاینده، در جدول ۴ نشان داده شده است. برای آزمایش مناسب و با اهمیت بودن الگو، ANOVA به کار گرفته شد [۱۸ و ۱۹]. برپایه ANOVA بازه حذف پیش‌بینی شده با معادله‌های ۴ و ۵ همخوانی خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشت. ضریب همبستگی R<sup>2</sup> معیاری کمی برای قضاوت در مورد ارتباط بین داده‌های آزمایشی و مقادیر پیش‌بینی شده بود. مقایسه بین داده‌های پیش‌بینی شده و آزمایشی مشخص کرد که همخوانی خوبی بین آن‌ها وجود داشته است (R<sup>2</sup> = ۰/۹۹۴).

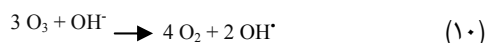
کمیت R<sup>2</sup><sub>adj</sub> معیاری از برازش صحیح بوده و برای مقایسه مدل‌های با تعداد متفاوت از متغیرهای مستقل مناسب است و همان‌طور که در جدول ۵ نشان داده شده است برای حذف استانیلید برابر با ۰/۹۸۳۷ به دست آمد که نزدیک به مقدار R<sup>2</sup> متناظر با آن‌ها بود. نتیجه‌ها بین مقادیر محاسبه و مشاهده شده آزمایش مطابقت خوبی نشان داده است، بنابراین در فرایند حذف استانیلید تاثیر خطی همه متغیرها شامل ضرایب b<sub>1</sub>، b<sub>2</sub>، b<sub>3</sub> و اثر متقابل غلظت استانیلید و آب اکسیژنه (b<sub>13</sub>) و همچنین، تاثیر درجه دوم غلظت آب اکسیژنه (b<sub>33</sub>) از عامل‌های مهم و موثر بودند.



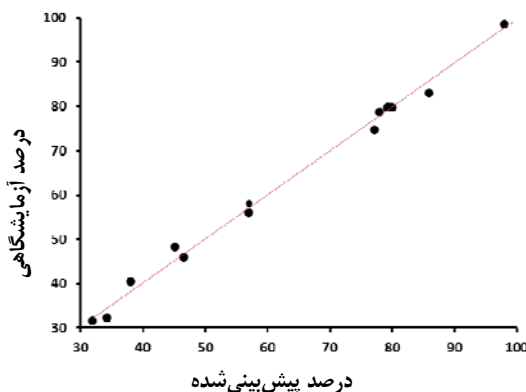
سوپراکسید آنیونی، رادیکال  $O_3^{\cdot-}$  تشکیل می‌شود که به‌طور سریع تجزیه و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود [۲۱]. پژوهش‌های انجام‌شده نشان‌دهنده است که تحت شرایط اسیدی مهم‌ترین سازوکار، اکسایش مستقیم با ازون مولکولی است. شرایطی که رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند، شامل زمانی است که pH زیاد و یا در معرض UV قرار داشته و یا پراکسید هیدروژن افزوده شده باشد. واکنش‌های انجام شده به‌صورت زیر هستند (واکنش‌های ۶ تا ۱۰).



تجزیه  $O_3$  به  $O_2$  در غلظت‌های بالا این ترکیب بیشتر انجام می‌شود. نتیجه واکنش ازون با یون‌های هیدروکسید موجود در آب سه نوع رادیکال آزاد به‌شدت واکنش‌پذیر است که در فرایندهای تصفیه پساب می‌توانند بسیار کارا باشند.



همان‌طور که از شکل ۳ مشخص است اثر تخریبی ازون روی استانیلید با افزایش pH افزایش یافته است، ولی وقتی pH بیشتر از ۹ شد، کدورت نمونه‌ها به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته که روی بازدهی تخریب آلاینده اثر معکوس داشته است. آزمایش‌ها در pHهای ۳، ۶، و ۹ انجام شد و نشان داد که تخریب آلاینده در شرایط بازی افزایش یافته و pH بهینه برابر ۹ به‌دست آمده است. در pH برابر با ۳ تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل خیلی کم بود. از این‌رو، واکنش‌های رادیکالی بسیار کم اتفاق افتاد به‌طوری‌که ازون کافت مولکولی واکنش غالب بود. در حقیقت ازون به‌طور مستقیم با استانیلید در pH پایین وارد واکنش می‌شود، ولی در محیط قلبایی رادیکال هیدروکسیل که عامل اکسنده قوی



شکل ۲ مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی و مقادیر قابل پیشگویی درصد حذف استانیلید

با توجه به داده‌های جدول ۴، خلاصه الگو در جدول ۵ ارائه شده است.

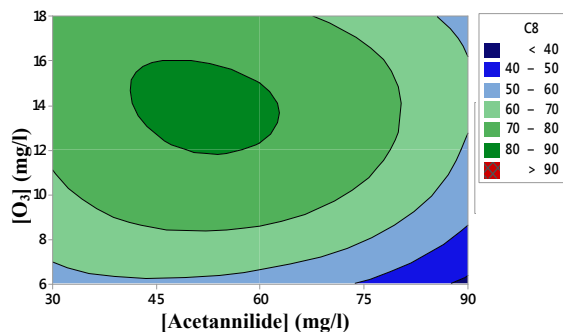
جدول ۵ خلاصه الگو (با توجه به داده‌های جدول ۴)

$R^2_{pred}$	$R^2_{adj}$	$R^2$	S
% ۹۰٫۷۶	% ۹۸٫۳۷	% ۹۹٫۴۲	۲٫۹۰۶۰۹

#### اثر pH روی حذف استانیلید

فرایند ازون تنها در صورتی به‌عنوان یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته شناخته می‌شود که ازون تجزیه و رادیکال هیدروکسیل تولید شود (معادله ۸). گزارش شده است که pH واکنش یک عامل عملیاتی مهم است که به‌طور قابل‌توجهی بر کارایی فرایند ازون‌زنی اثرگذار است [۲۰]. در pH بالا، ازون به‌طور تقریبی به‌طور غیرگزینشی با آلاینده‌ها واکنش می‌دهد. وقتی pH افزایش می‌یابد، تجزیه ازون در آب بیشتر می‌شود. اکسایش مواد آلی ممکن است به‌علت ترکیب واکنش‌ها با ازون مولکولی و نیز با رادیکال هیدروکسیل رخ دهد [۲۱]. واکنش بین یون‌های هیدروکسید و ازون منجر به تشکیل رادیکال سوپراکسید آنیونی  $O_2^{\cdot-}$  و رادیکال هیدروپروکسید  $HO_2^{\cdot}$  می‌شود. با واکنش بین ازون و رادیکال

تاثیرگذار است. مقادیر کم ازون منجر به بازدهی ضعیف فرایند اکسایش می‌شود در حالی که مقدار تزریقی زیاد ازون موجب می‌شود که مقدار اضافی ازون از محلول به صورت واکنش نکرده خارج و فرآورده حد واسط ایجاد شود که این مقدار تزریق اضافی ازون بر فرایند تصفیه بی‌تاثیر بوده و یا خیلی مواقع اثر منفی نیز دارد.

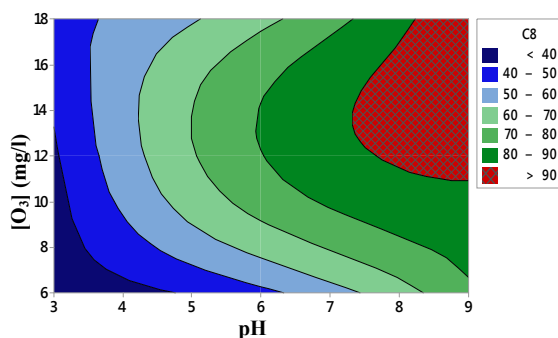


شکل ۴ نمودارهای کانتور (دو بعدی) برای حذف استانیلید بر پایه متغیرهای مستقل مقدار ازون و غلظت استانیلید

#### اثر غلظت اولیه استانیلید بر بازده تخریب آلاینده

محلول‌های حاوی ۳۰، ۶۰ و ۹۰ میلی‌گرم بر لیتر از استانیلید تهیه شد. با افزایش غلظت اولیه استانیلید مقدار تخریب آن کاهش یافت. دلیل پیشنهادی آن این است که با افزایش غلظت اولیه استانیلید مقدار زیادی از مولکول‌های این ماده با رادیکال‌های هیدروکسیلی که از فرایند ازون‌زنی تولید شده‌اند وارد واکنش شده و تعداد رادیکال‌های هیدروکسیلی کاهش می‌یابد. اثر غلظت اولیه استانیلید روی بازده تخریب آن در شکل ۵ نشان داده شده است. افزایش غلظت اولیه ماده آلاینده موجب طولانی‌تر شدن زمان تصفیه و مصرف بیشتر ازون شده است [۲۳]. با افزایش غلظت آلاینده به علت کاهش نسبت رادیکال هیدروکسیلی تولیدی به مولکول‌های آلاینده، بازده تخریب کاهش یافته است.

است از واکنش مستقیم یون‌های هیدروکسید با ازون در pHهای بالا ایجاد می‌شود و این عامل واکنش‌های زنجیری ازون را که غیرگزینشی و بسیار سریع است را ایجاد می‌کند [۲۲]. به نظر می‌رسد پیوندهای دوگانه حلقه استانیلید با ازون تخریب و حدود ۱۰۰ درصد از استانیلید پس از ۳۰ دقیقه از واکنش، در pH بهینه تخریب می‌شود (شکل ۳). فرایند ازون تنها در صورتی به‌عنوان یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته شناخته می‌شود که ازون تجزیه و رادیکال هیدروکسیل را تولید شود.

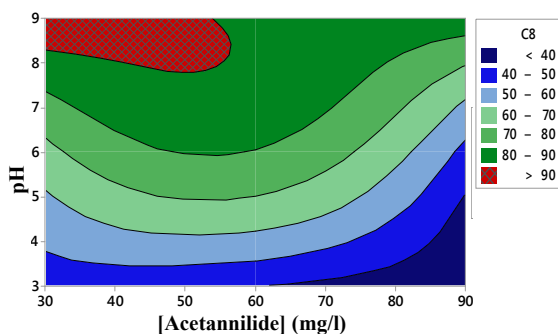


شکل ۳ نمودارهای کانتور (دو بعدی) برای حذف استانیلید بر پایه متغیرهای مستقل pH و مقدار ازون

#### اثر مقدار جریان ازون بر حذف استانیلید

اثر غلظت ازون بر تخریب استانیلید در شکل ۴ نشان داده شده است. روشن است که در غلظت‌های کم از ۶ تا ۱۲ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار تخریب با شیب زیادی افزایش یافته است، زیرا افزایش مقدار ازون موجب افزایش انتقال جرم به دلیل افزایش تماس ازون در مایع می‌شود، ولی در غلظت‌ها و مقادیر بیشتر، ازون به صورت واکنش نکرده از محلول خارج شده و تاثیر کمتری بر درصد حذف استانیلید داشته است. همان‌طور که غلظت ازون در فاز مایع به بیشترین مقدار خود می‌رسد و فرایند با پیشرفت واکنش کنترل می‌شود [۲۲]. مقدار ازون عامل مهمی برای تصفیه پساب است و به‌طور مستقیم بر بازدهی تخریب آلاینده و هزینه‌های عملیاتی

یکی از مهم‌ترین مشکل‌های آزون تولید حدواسط کربوکسیل مقاوم است. بنابراین، تنها تخریب استانیلید از اولویت‌های این پژوهش نبوده است، زیرا ممکن است استانیلید به ترکیب‌های حدواسطی تبدیل شود که برای محیط‌زیست بسیار خطرناک‌تر از استانیلید اولیه باشد. از این رو، در این پژوهش از آزمایش COD نیز استفاده شد که تخریب آلاینده به فرآورده‌ها و واسطه‌های معدنی بی‌ضرر همچون ازت، آب و کربن دی‌اکسید را بررسی می‌کند، که حذف حدود ۶۱٫۵٪ از COD بیانگر این موضوع است.



شکل ۵ نمودارهای کانتور (دو بعدی) برای حذف استانیلید بر پایه متغیرهای مستقل pH و غلظت استانیلید

### بهینه‌سازی و تایید پاسخ

در این مطالعه، هدف عمده به‌دست آوردن متغیرهای بهینه برای تخریب آلاینده در فرایند آزون‌زنی بود. تابع هدف مورد انتظار با عناوین درصد حذف استانیلید برای به‌دست آوردن بیشینه بازدهی معرفی شدند. بازده تخریب شدن آلاینده در مقادیر بهینه از متغیرهای فرایندی در جدول ۶ نشان داده شده است و آزمایش‌ها بیشتری در شرایط بهینه انجام شد که نتایج الگو را تایید کرد. نتایج نشان داد که بیشینه بازدهی تصفیه در حالتی که هر متغیر در حالت بهینه بود به‌دست آمد که با نتایج به‌دست‌آمده از الگو همخوانی خوبی داشت و نشان داد که روش به‌کاربرده شده برای بهینه‌سازی شرایط تصفیه استانیلید با فرایند آزون‌زنی، روشی موفق بوده است.

جدول ۶ بازده تخریب استانیلید در مقادیر بهینه از متغیرهای فرایندی

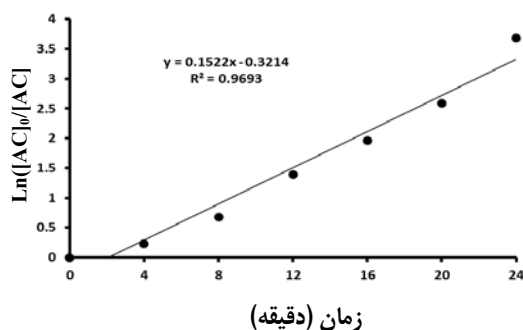
متغیرها	مقادیر بهینه برای حذف استانیلید
غلظت اولیه استانیلید (میلی‌گرم بر لیتر)	۵۰
pH اولیه	۹
مقدار آزون (میلی‌گرم بر لیتر)	۱۵
درصد حذف استانیلید	مقدار پیش‌بینی (۱۰۱٫۳٪) و مقدار آزمایشی (۱۰۰٪)

### سرعت حذف استانیلید در محلول آبی

آزون توسط یک یا هر دو سازوکار زیر با استانیلید واکنش می‌کند: اکسایش مستقیم با آزون مولکولی و اکسایش آلاینده با رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل که طی تجزیه آزون تولید شده‌اند. این دو سازوکار برای یافتن مولکول‌های استانیلید و اکسید کردن آن‌ها با هم رقابت می‌کنند [۲۴]. اکسایش مستقیم در مقایسه با اکسایش رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل به‌نسبت کند انجام می‌شود. ولی در عوض غلظت آزون محلول بیشتر از رادیکال‌هاست. برعکس واکنش رادیکال هیدروکسیل سریع است اما در شرایط معمول آزون‌زنی، غلظت آن‌ها به نسبت کم است. پژوهش‌های انجام‌شده نشان داده است که تحت شرایط اسیدی مهم‌ترین سازوکار، اکسایش مستقیم با آزون مولکولی است. تجزیه سریع آزون طی چند مرحله انجام می‌شود. هر چند سازوکار دقیق و نیز واکنش‌های مربوط معلوم نیستند ولی الگوهایی برای بیان سازوکار ارائه شده است. عقیده بر آن است که رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان یک فرآورده واسط در تجزیه آزون به‌دست می‌آیند. سرعت واکنش می‌تواند به‌صورت معادله ۹ معرفی شود.

$$(-d[AC]/dt) = k_{O_3}[AC][O_3] + k_{OH\cdot}[AC][OH\cdot] \quad (9)$$

در معادله ۱۳، مقادیر  $[AC]_0$  و  $[AC]_t$  به ترتیب غلظت استانیلید در زمان صفر و  $t$  و  $k_{app}$  ثابت سرعت شبه درجه اول واکنش است.



شکل ۶ بررسی سرعت تخریب استانیلید با زمان در شرایط بهینه (pH برابر با ۹، ۵۰ میلی گرم بر لیتر از استانیلید و ۱۵ میلی گرم بر لیتر از غلظت ازون)

جدول ۷ ثابت سرعت و زمان نیمه-عمر واکنش تخریب استانیلید در شرایط بهینه

فرایند	$k \times 10^{-3}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$
ازون زنی	۱۵۲٫۲	۴٫۵۵	۰٫۹۶۹

### نتیجه گیری

ازون قدرت اکسایش بی‌همتایی دارد. بنابراین، قادر است که ساختار ترکیبات آلی را تخریب و آن‌ها را به ترکیبات آلی سبک‌تر یا به طور مستقیم به کربن دی‌اکسید و آب تبدیل کند. در این پروژه پساب تهیه‌شده حاوی استانیلید با فرایند ازون‌زنی تصفیه شد و به‌طور عمده اثر مقدار غلظت ازون، غلظت اولیه آلاینده و pH بر تخریب استانیلید مطالعه شد که مقادیر بهینه آن‌ها به ترتیب برابر با ۱۵ میلی گرم بر لیتر از ازون، ۵۰ میلی گرم بر لیتر از استانیلید و pH برابر با ۹ به دست آمد. سازوکار اکسایش استانیلید بر پایه واکنش آن با رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی در فرایند است. با افزایش مقدار جریان ازون سطح تماس بین

که در آن،  $k_{O_3}$  و  $k_{OH^\bullet}$  به ترتیب ثابت سرعت برای واکنش ازون با مولکول‌های استانیلید و همچنین، ثابت سرعت مربوط به رادیکال هیدروکسیل با مولکول آلاینده است. غلظت رادیکال هیدروکسیل و مولکول استانیلید را نیز به ترتیب با  $[OH^\bullet]$  و  $[AC]$  نشان داده شده است. با توجه به پژوهش‌های گذشته مشخص است که رادیکال هیدروکسیل و ازون مولکولی به مقدار اضافه در محلول وجود دارند، لذا تغییرهای آن‌ها در طول فرایند ناچیز است و غلظت آن‌ها را می‌توان ثابت در نظر گرفت. لذا معادله ۹ را می‌توان به صورت معادله‌های ۱۰ تا ۱۲ نوشت.

$$(-d[AC]/dt) = k'_{O_3}[AC] + k'_{OH^\bullet}[AC] \quad (10)$$

$$(-d[AC]/dt) = (k'_{O_3} + k'_{OH^\bullet})[AC] \quad (11)$$

$$k = k'_{O_3} + k'_{OH^\bullet} \quad (12)$$

با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌ها مشخص است که تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار بیشتر از تعداد مولکول‌های استانیلید است. از این رو، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل را می‌توان به‌طور تقریبی ثابت در نظر گرفت. ثابت سرعت واکنش با تحلیل داده‌های آزمایشگاهی و معادله سینتیکی شبه درجه اول به دست آمد. این سینتیک پیشنهادی با نتایج بسیاری از پژوهشگران دیگر همخوانی داشت [۲۴ و ۲۵]. همان طور که در معادله ۱۳ و شکل ۶ نیز نشان داده شده است برای ارزیابی ثابت‌های سرعت واکنش، عبارت  $\ln [AC]_0/[AC]$  بر حسب زمان واکنش رسم شد. همان طور که در جدول ۷ نشان داده شده پس از تجزیه و تحلیل وایزش خطی، ثابت سرعت واکنش درجه اول و زمان نیمه-عمر واکنش به دست آمد.

$$\ln\left(\frac{[AC]_0}{[AC]}\right) = k_{app} \times t \quad (13)$$

قوی ناپایدار بود. با افزایش غلظت اولیه استانیلید مقدار تخریب آن کاهش یافت. با توجه به نتیجه‌های آزمایش‌ها، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل به‌طور تقریبی ثابت در نظر گرفته شد و ثابت سرعت واکنش شبه‌درجه اول و زمان نیمه-عمر به‌دست آمد.

### سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی است. بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه تفرش به خاطر حمایت مالی این طرح تقدیر و تشکر می‌شود.

ازون و محلول افزایش یافته و این پدیده منجر به افزایش غلظت ازون در محلول و در نتیجه افزایش مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی شد و به دنبال آن مقدار تخریب آلاینده‌ها افزایش یافت.

با افزایش pH، واکنش‌های رادیکال هیدروکسیل و ازون هر دو مهم بودند. در pHهای بالا تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل سریع بود. بنابراین، به‌علت مصرف سریع ازون برای تولید رادیکال هیدروکسیل، واکنش ازون کافت کمتر بود و رادیکال هیدروکسیل عامل اکسندۀ قوی‌تری نسبت به ازون مولکولی بود. فرایند ازون‌زنی بیشترین بازده تخریب را در محیط به‌نسبت قلیایی داشت. با افزایش pH بیشتر از ۹، مقدار حذف آلاینده کاهش یافت، زیرا ازون در محیط قلیایی

### مراجع

- [1] Zareen, K.; Anjaneyulu, Y.; J. Hazard Mater. B 118, 161–169, 2005.
- [2] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D.; J. Environ. Chem. Eng. 4, 585–598, 2016.
- [3] Song, S.; Xia, M.; He, Z.; Ying, H.; Lu, B.; Chen, J.; J. Hazard Mater. 144, 532–537, 2007.
- [4] Mohadesi, M.; Shokri, A.; Desal. Water Treat. 81, 199–208, 2017.
- [5] Shokri, A.; Hassani Joshaghani A.; Russ. J. Appl. Chem. 89, 1985–1990, 2016.
- [6] Shokri, A.; Int. J. Nano Dimens. 7, 160–167, 2016.
- [7] Gharbani, P.; Tabatabaie, S.M.; Mehrizad, A.; Int. J. Environ. Sci. Tech. 5, 495–500, 2008.
- [8] Benitez, F.J.; Beltran Heredia, J.; Acero, J.L.; Rubio, F.J.; J. Hazard Mater. 79, 271–285, 2000.
- [9] Diwani, G.E.; Rafie, S.E.; Hawash, S.; Int. J. Environ. Sci. Tech. 6, 619–628, 2009.
- [10] Panjeshahi, M.H.; Ataei, A.; Int. J. Environ. Sci. Tech. 5, 251–262, 2008.
- [11] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D.; Desal. Water Treat. 57, 16473–16482, 2016.
- [12] Elsouly, K.; Hussen, A.; Hartani, K.; ElAila, H.; J J Chem, 2, 97–103, 2007.
- [13] Moradi, H.; Sharifnia, S.; Rahimpour, F.; Mater. Chem. Phys. 158, 38–44, 2015.
- [14] Majdi, H.; Esfahani, J.A.; Mohebbi, M.; Computers and Electronics in Agriculture 156, 2019, 574–584.
- [15] Mahesh, R.; Gadekar, M.; Ahammed, M.; J. Environ. Manage. 231, 2019, 241–248.
- [16] Ahmadi, M.; Rahmani, K.; Rahmani, A.; Rahmani, H.; Pol. J. Chem. Technol. 19(1), 104–112, 2017.
- [17] Gasemloo, S.; Khosravi, M.; Sohrabi, M.R.; J Cleaner Production 208, 2019, 736–742.
- [18] Moradi, M.; Ghanbari, F.; Tabrizi, E.M.; Toxicological & Environ. Chem. 97, 2015, 700-709.
- [19] Mohadesi, M.; Shokri, A.; Int. J. Env. Sci. Technol. 16(11), 7349-7356, 2019.
- [20] Muthukumar, M.; Sargunamani, D.; Selvakumar, N.; Rao, V.J.; Dyes Pigments 63, 127–134, 2004.
- [21] Song, S.; Xia, M.; He, Z.; Ying, H.; Lu, B.; Chen, J.; J. Hazard Mater. 144, 532–537, 2007.

- [22] Tawabini, B.; Zubair, A.; Desalination 267, 16–19, 2011.
- [23] Gharbani, P.; Khosravi M.; Tabatabaai S.M.; Zare K.; Dastmalchi S.; Mehrizad A.; Int. J. Environ. Sci. Tech. 7, 377–384, 2010.
- [24] Shokri, A.; Russ. J. Appl. Chem. 88, 2038–2043, 2015.
- [25] Shokri, A.; Desal Wat Treat, 58, 258–266, 2017.

## تهیه مشتقات فنیل کاربامات با آمینواسیدها و بررسی اثر آن‌ها بر ریخت سلول‌های فئوکروموسیتوما (PC12)

مهشید نیکپورنزهتی<sup>۱\*</sup>، غلامحسین ریاضی<sup>۲</sup>، صفیه‌سادات گلستانه‌فر<sup>۳</sup>،  
فاطمه‌سادات حسینی‌رستمی<sup>۳</sup>، حمید محمدحسینی<sup>۳</sup> و ثمانه گلستانی<sup>۳</sup>

۱. استادیار شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲. استاد بیوشیمی، مرکز تحقیقات بیوشیمی و بیوفیزیک، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۳. کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، واحد تهران مرکزی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: آذر ۹۸ بازنگری: بهمن ۹۸ پذیرش: اسفند ۹۸

**چکیده:** در این پژوهش، مشتقات جدیدی از (۲-کلرو-۵-تری‌فلوئورومتیل) فنیل کاربامیک اسید فنیل استر با آمینواسیدهای سیستمین، تریپتوفان، آسپارتیک اسید، ایزولوسین که منتخب چهار گروه اصلی آمینواسیدهای آلفاتیک غیرقطبی، آروماتیک غیرقطبی، قطبی بدون بار و قطبی با بار منفی هستند و متیل استر به‌دست آمده از آن‌ها تهیه و با روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیس هسته‌ای (<sup>1</sup>H NMR) شناسایی و مورد تأیید قرار گرفتند. تأثیر ترکیب‌های خالص (۲-کلرو-۳-تری‌فلوئورومتیل) فنیل کاربامیک اسید فنیل استر، ((۲-کلرو-۵-تری‌فلوئورومتیل) فنیل کارباموئیل)-D-تریپتوفان و (۱-۲-کلرو-۵-تری‌فلوئورومتیل) فنیل کاربامیک اسید فنیل استر، (۴-کربوکسیلیک اسید بر ریخت سلول‌های فئوکروموسیتوما (PC12) به کمک عکس‌برداری میکروسکوپی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت کشنده محاسبه‌شده برابر ۱۰ میکرومولار و زمان موردسنجش ۴۸ ساعت تعیین شد. بررسی تصاویر میکروسکوپ معکوس حاکی از اثر کشندگی قابل قبول فرآورده‌های تهیه‌شده بود.

**واژه‌های کلیدی:** فنیل کاربامات، سیستمین، تریپتوفان، آسپارتیک اسید، ایزولوسین

### مقدمه

کشاورزی روزبه‌روز در حال افزایش است [۱ تا ۱۰]. به‌تازگی، بررسی کاربامات‌ها به‌دلیل گسترش فعالیت این گروه به‌عنوان عوامل پادقارچ، پادسرطان، پاد HIV، پادانقباد، پادمیکروب، پادصرع، پادمالاریا، پادسل، پادآلزایمر و پادعقونی اهمیت بسزایی یافته است [۱۱ و ۱۲]. این ترکیبات مشابه ترکیبات ارگانوفسفره

کاربامات‌ها (OCONH<sub>2</sub>) نقش بسزایی در تهیه ترکیبات آلی دارند. کاربرد فراوان آن‌ها به‌عنوان حلال، گروه محافظت‌کننده الکل‌ها و دیول‌ها در تهیه مواد زیستی، و ترکیبات مؤثر در تهیه بسپارها، فرآورده‌های دارویی، صنعتی و

قابل قبول و کمترین مقدار ناسازگاری با محیطزیست، از واکنش آمینو اسیدها با ترکیبات کاربامات تهیه و مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد و دستگاهها

همه مواد آزمایش از شرکت مرک تهیه و بدون خلص- سازی ثانویه استفاده شدند. نقاط ذوب با دستگاه BAMSTEAB Electro thermal Mode 9100 اندازه-گیری شدند. طیف  $^1\text{H NMR}$  با دستگاه BRUKER 500 UltraShield TM (500 MHz) و حلالهای  $\text{CDCl}_3$  و  $\text{CD}_3\text{OH}$  ثبت و جابه‌جایی شیمیایی ( $\delta$ ) بر پایه ppm گزارش شد. طیف FTIR نیز با دستگاه JASCO420 و به روش قرص‌سازی با KBr برآورد شد.

رده سلولی PC12 با NCBI NO.C153 رشدیافته در محیط کشت DMEM (Dulbeco's modified Eagle's medium) و سرم جنین گاوی، با میانگین اندازه ۱۰ میکرومتر، از انستیتو پاستور ایران تهیه، به‌صورت زنده و متصل به ته فلاسک به آزمایشگاه انتقال یافت. سپس، در دمای  $37^\circ\text{C}$  و رطوبت اتمسفر نگه‌داری و پاساژهای متفاوتی از آن تهیه شد. همه تصاویر سلولی با میکروسکوپ معکوس<sup>۴</sup> مدل Axiovert 25 ساخت Ziess آلمان ثبت شد.

#### روش عمومی تهیه

تهیه ( ( ۲-کلرو-۵-(تری‌فلوئورومتیل)فنیل) کاربامیک اسید) فنیل استر (ترکیب ۱)

مخلوطی از ۳-آمینو-۴-کلروبنزوتری‌فلوئورید (۸ میلی‌مول)، حلال پیریدین و دی‌کلرومتان ( $10^3 \times 224$  میلی‌مول) در دمای صفر درجه سانتی‌گراد تهیه شد. به

عمل می‌کنند و با تجمع استیل‌کولین‌استراز از عمل طبیعی این آنزیم در محل سیناپس‌های عصبی جلوگیری و موجب مسمومیت و مرگ موجود زنده می‌شود [۱۳]. فنیل‌کاربامات‌ها از مشتقات سمی کاربامات‌ها و از گروه متیل‌کاربامات‌ها هستند. این گروه از ترکیبات برای پژوهش در فعالیت‌های زیستی شامل مهار آنزیم و فعالیت‌های پادمیکروبی تهیه شده‌اند. مگزاکاربامات‌ها، پروپوکسور و میتوکارباب‌ها از مهم‌ترین مشتقات این گروه هستند. کاربامات‌ها به‌طور عموم از فوسژن، مشتقات فوسژن یا ایزوسیانات‌ها در واکنش با الکل‌ها و آمین‌ها تهیه می‌شوند. از آنجایی‌که این روش‌ها هیچ یک بی‌خطر و بی‌تأثیر بر محیطزیست نیستند، واکنش‌دهنده‌های دیگری شامل تترا‌تیل‌آمونیم‌هیدروژن کربنات، کربن مونوکسید و کلروفورمات برای کاهش اثرات منفی این روش‌های تهیه معرفی شدند [۱۰]. سلول‌های PC12 یک رده سلولی مشتق شده از فئوکروموسیتوما<sup>۱</sup> هستند [۱۴] که از مدولای آدرنال رت<sup>۲</sup> جدا می‌شوند [۱۵ و ۱۶]. این سلول‌ها به‌دلیل داشتن گیرنده عامل رشد نوروئی، برای بررسی مسیرهای انتقال پیام، آزادسازی انتقال‌دهنده‌های عصبی، تمایز نوروئی، بیان ژن‌های متفاوت و بررسی بیماری‌های مثل آلزایمر و نوروپاتی محیطی به‌عنوان مدل سلولی جایگزین سلول‌های نوروئی ادوژن مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷ تا ۱۹].

در این پژوهش، با الهام از ساختار ۴-(۴-کلرو-۳-تری‌فلوئورومتیل)فنیل) کاربامویل‌آمینو(فنوکسیل)-N-متیل پیریدین-۲-کربوکسامید یا سورافنیب<sup>۳</sup> [۲۰] به‌عنوان یک مشتق N و N<sub>۱</sub> اوره غیرمقارن و مهارکننده مولتی‌کیناز [۲۱ و ۲۲] مؤثر در درمان سرطان‌های کبد [۲۳ و ۲۴]، کلیه [۲۵ و ۲۶]، تخمدان [۲۷]، تیروئید و میلوما، درصدد دستیابی به ترکیباتی با فعالیت مؤثرتر بر سلول‌های سرطانی برآمدیم. در نهایت، مشتقات تهیه‌شده، بدون نیاز به کاتالیز، با بازده

1. Pheochromocytoma  
4. Inverted microscope

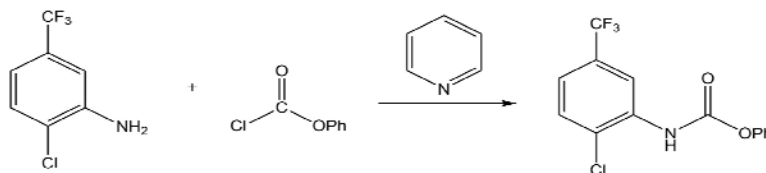
2. Rat adrenal medulla

3. Sorafenib



سديم سولفات خشک، برای جداسازی آب باقی‌مانده، بر فاز آلی جداشده با قیف، ریخته شد. پس از صاف‌کردن مخلوط، محلول زیر صافی به تبخیرکننده چرخان منتقل، و حلال جدا شد [۲۸].

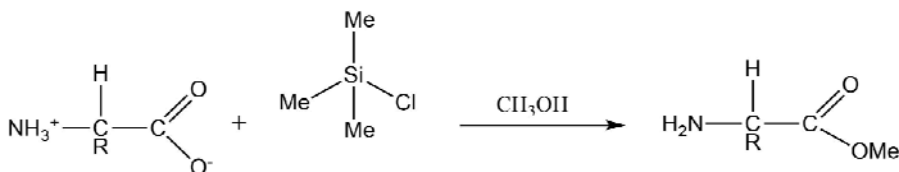
مخلوط به دست آمده درحالی که هم‌زده می‌شد، قطره‌قطره فنیل کلروفرمات (۹/۵ میلی‌مول) افزوده شد. پس از هم‌زدن مخلوط در دمای اتاق، به رسوب سفید رنگ به دست آمده، هیدروکلریک اسید ۱۰٪ حجمی و پس از آن دوباره حلال دی‌کلرومتان ( $10^3 \times 112$  میلی‌مول) افزوده شد. مقداری



شکل ۱ واکنش مربوط به تهیه ۲-کلرو-۵-تری‌فلوئورومتیل‌فنیل‌کاربامیک اسید فنیل استر

میلی‌مول) هم‌زده شد. در پایان حلال با تبخیرکننده چرخان در دمای  $50^\circ\text{C}$  و دور چرخش ۵۰ دور در دقیقه جدا شد.

روش عمومی تهیه متیل استر آمینواسیدها (ترکیبات ۲ تا ۵) مخلوط آمینواسید (حدود ۱۰ میلی‌مول)، متانول ( $10^2 \times 672$  میلی‌مول) و کلروتتری‌متیل‌سیلان ( $10^3 \times 2/5$ )



شکل ۲ واکنش مربوط به تهیه متیل استر آمینواسیدهای ۲ تا ۵

۱ (با مقدار ۰/۸۲۲ میلی‌مول) در دمای  $80^\circ\text{C}$  بازروانی، و در پایان رسوب موردنظر تحت خلأ از حلال جدا شد [۲۸]. این مشتق‌ها در جدول ۱ ارایه شده‌اند.

روش عمومی تهیه مشتق‌های (۲-کلرو-۵-تری‌فلوئورومتیل‌فنیل‌کاربامیک اسید فنیل استر (ترکیبات ۶ تا ۱۳)

پیریدین ( $10^3 \times 112$  میلی‌مول)، آمینواسید موردنظر (متیل استرهای ۲ تا ۵) به مقدار ۰/۸۲۲ میلی‌مول به همراه ترکیب

جدول ۱ مشتقات (۲-کلرو-۵-تری فلوئورومتیل)فنیل(کاربامیک اسید) فنیل استر

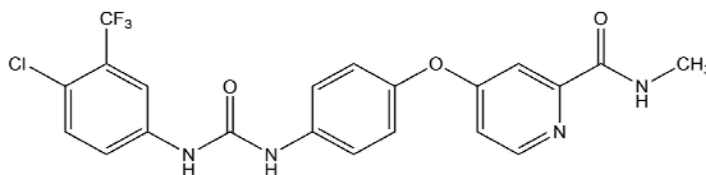
R'''	R''	R'	پیوند از	ترکیب
H	H	SH	S	۶
H	H		NR'''	۷
	H	COOH	R', NR'''	۸
H	H	CH <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NR'''	۹
H	CH <sub>3</sub>	SH	NR'''	۱۰
H	CH <sub>3</sub>		NR'''	۱۱
	CH <sub>3</sub>	COOH	R', NR'''	۱۲
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NR'''	۱۳

آن‌ها بر سلول‌های سرطانی امکان تبدیل آن‌ها به عامل‌های دارویی تأیید یا رد می‌شود. ریخت‌شناسی می‌تواند شامل اندازه‌گیری اندازه سلول‌ها، تعداد سلول‌های درگیر در فرایند و مقدار رشد یا طول نوریت‌ها باشد [۲۹]. اگر سلول‌های

#### ریخت‌شناسی سلول‌های PC12

بررسی عملکرد نمونه‌های تهیه‌شده بر سلول‌های سرطانی، مراحل متفاوتی دارد و نخستین مرحله، ریخت‌شناسی است. در ریخت‌شناسی نمونه‌ها، با بررسی تأثیر

است. همچنین، از دید ایمنی در سطح بالایی قرار دارد، ولی از دید ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و اثرگذاری درمانی بر برخی انواع سرطان از جمله ملانوما بدخیم، عملکرد مؤثری نداشته [۳۴] و از این رو، توجه زیادی به بهینه‌سازی این ترکیب جلب شده است. بنابراین، مسئله اصلی این پژوهش، تهیه مشتقاتی بود که در ساختار آن‌ها با به‌کارگیری آمینواسید به‌عنوان بخش آبدوست، به جای زنجیره جانبی اتر در ترکیب اصلی سارفانین (شکل ۳)، ترکیباتی به‌دست آیند که افزون بر سازگاری با محیط بدن، قابلیت ایجاد ویژگی دارویی را نیز داشته باشند تا با تغییر شرایط شیمیایی و به‌دست آوردن عامل‌های بهینه مربوط، گام مؤثری در زمینه تهیه این گروه از ترکیبات برداشته شود. همچنین، در انتخاب آمینواسیدها گروه‌بندی‌های متداول، برای مقایسه هرچه بیشتر ترکیبات تهیه‌شده، مورد توجه قرار گرفت. این گروه‌بندی به‌ترتیبی است که ایزولوسین نماینده گروه اول (اسیدهای آمینه با گروه R آلیفاتیک غیرقطبی)، تریپتوفان (اسیدهای آمینه با گروه R آروماتیک غیرقطبی)، سیستئین نماینده گروه سوم (اسیدهای آمینه با گروه R قطبی ولی بدون بار) و آسپارتیک اسید نماینده گروه چهارم (اسیدهای آمینه با گروه R قطبی و بار منفی) هستند.



شکل ۳ ساختار سارفانین

سرطانی از فراورده‌های تهیه‌شده به‌عنوان منابع تأمین N, C, P استفاده کنند (که در این صورت به‌طور معمول تغییری در ظاهر سلول مشخص نمی‌شود)، فراورده سرطان‌زا است، ولی اگر فراورده موجب تغییر شکل و مرگ سلول‌های سرطانی شود، قابلیت تبدیل به دارو را نشان می‌دهد [۳۰]. در این بررسی، مقدار ۱۰ میکرومولار از محلول ترکیبات خالص ۱، ۷ و ۸ به‌عنوان لئال دوز برآورد شد و سلول‌های PC12 به صورت مجزا، به مدت ۴۸ ساعت تحت تأثیر هر یک این ترکیبات قرار گرفت.

### نتیجه‌ها و بحث

مشتقات اوره با شاخه‌های متفاوت متصل به اتم نیتروژن، نقش مهمی به‌عنوان بازدارنده‌های مولتی‌کیناز نشان داده‌اند [۳۱ و ۳۲] و با مهار کردن سلول‌های تومور، ویژگی پادسرطانی خود را بروز می‌دهند [۲۰]. یکی از انواع مؤثر این ترکیبات، سورافانین یا نکسآوار است که نمک توسیلات آن به‌عنوان داروی شیمی درمانی استفاده می‌شود. سورافانین توسیلات در اثر پیوند پیکولینامیدفنیل اتر، با ۴-کلرو-۳- (تری‌فلوئورومتیل) فنیل ایزوسیانات و به دنبال آن تشکیل نمک، تهیه می‌شود [۳۳]. سورافانین در گستره وسیعی از بیماری‌های سرطانی قابلیت درمانی قابل توجهی نشان داده

تهیه‌شده، واکنش آمینواسیدهای سیستئین، تریپتوفان، آسپارتیک اسید و ایزولوسین و متیل استر به‌دست آمده از آن‌ها با (۲-کلرو-۵- (تری‌فلوئورومتیل) فنیل) کاربامیک اسید فنیل استر (۱)

با توجه به بررسی طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  و FTIR، نتایج سوانگاری<sup>۱</sup> لایه نازک و ستونی در مورد ساختار و خلوص ترکیبات

Aliphatic CH), (1749.12, C=O), (Left shoulder of 1579, NH), (1579.41, C=C), (1438.64, CH<sub>2</sub>), (1354.75, CH<sub>3</sub>), (1212.04, C-O).

#### Dimethyl L-aspartate- 4.

Yield: > 90%; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O), (δ: ppm); (4.37-4.35, 1 H [CH]), (3.82, 2 H [CH<sub>2</sub>]), (3.72, 3 H [OCH<sub>3</sub>]), (3.15-3.10, 5 H [OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>]) ppm. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3456.78, NH), (2957.30, Aliphatic CH), (1743.33, C=O Ester), (1617.02, NH), (1442.49, CH<sub>2</sub>), (1390.00, CH<sub>3</sub>), (125158, CO).

#### Methyl-2-amino-3-methylpentanoate- 5

Yield: > 90%; M.P.: 58 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (δ: ppm); (4.02-4.01, 1.99-1.98, 1.55-1.50, 1.40-1.35, 4H [Aliphatic]), (3.84-3.31, 3H [OCH<sub>3</sub>]), (1.06-0.92, 6H [2CH<sub>3</sub>]). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3429.78, NH), (2964.05, Aliphatic CH), (1739.48, C=O), (1592.91, NH), (Left shoulder of 1400, CH<sub>2</sub>), (Right shoulder of 1400, CH<sub>3</sub>), (1239.04, C-O).

#### (2-chloro-5-(trifluoromethyl)phenyl)carbamoyl cysteine- 6

Yield: 50%. M.P.: 204.6 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OH), (δ: ppm); (8.52-8.51, 1 H [NH]), (8.26, 3 H [Aromatic]), (7.60-7.53, 3 H [Aromatic, phenol]), (7.37-7.33, 2 H [Aromatic]), (7.26-7.22, 1 H [Aromatic]), (3.01-2.96, 5 H [NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, CH]) ppm. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3302.50, NH, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), (3043.12, Aromatic CH), (Right shoulder of 3000, Aliphatic CH), (1650.77, C=O), (1650.77, 1590.02, COO<sup>-</sup>), (1590.02, NH bending), (1408.75, CH<sub>2</sub>), (1124.30, C-N), (1042.34, C-S), (753.07, C-Cl).

#### ((2-chloro-5-(trifluoromethyl) phenyl) carbamoyl)-D-tryptophan- 7

Yield: A pair of diastereomers 50:50, the racemic mixture. M.P.: > 300 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OH, DMSO), (δ: ppm); (11.01, 2 H [OH of each diastereomer]), (9.53-8.65, 4 H [2 Amid NH of each diastereomer]), (8.09, 7.81-

به ترتیب منجر به تولید ترکیبات ((۲-کلرو-۵-تری فلوئورومتیل) فنیل) کارباموئیل) سیستین (۶)، ((۲-کلرو-۵-تری فلوئورومتیل) فنیل) کارباموئیل) -D- تریپتوفان (۷)، ((۲-کلرو-۵-تری فلوئورومتیل) فنیل) -۲ و ۶-دی اکسوهگزا هیدرو پیریمیدین-۴-کربوکسیلیک اسید (۸)، ((۲-کلرو-۵-تری فلوئورومتیل) فنیل) اورئیدو-۳-متیل پنتانوئیک اسید (۹)، ((۲-کلرو-۵-تری فلوئورومتیل) فنیل) اورئیدو-۴-مرکاپتوبوتانوات (۱۰)، ((۲-کلرو-۵-تری فلوئورومتیل) فنیل) کارباموئیل) -D- تریپتوفان (۱۱)، ((۲-کلرو-۵-تری فلوئورومتیل) فنیل) اورئیدو-۳-متیل پنتانوئیک اسید (۱۲) و متیل پنتانوئیک اسید (۱۳) شد.

نقطه ذوب و داده‌های طیفی نمونه‌های تهیه شده

#### (2-chloro-5-(trifluoromethyl)phenyl)carbamic acid phenyl ester - 1

Yield: > 90%; M.P.: 121.5 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (δ: ppm); (8.59, 1 H [NH]), (7.54-7.20, 8 H [Aromatic]); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3310.21, 1609, N-H), (3052.76, CH [Aromatic]), (1722.12, C=O), (1538.92, 1430.92, C=C), (1335.46, C-F), (1243.86, C-O), (1081.87, C-N), (884.20, C-Cl).

#### Methyl cysteinat- 2

Yield: > 90%; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OH), (δ: ppm); (4.39-4.36, 2 H [NH<sub>2</sub>]), (3.91-3.87, 3 H [CH<sub>3</sub>]), (3.31, 3.30, 1 H [CH]), (3.16, 3.15, 2 H [CH<sub>2</sub>]), (3.12-3.10, 1 H [SH]) ppm. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3037.34, NH), (2832.92, Aliphatic CH), (2641.04, SH), (1743.33, C=O Ester), (1581.34, NH), (1443.46, CH<sub>2</sub>), (1246.75, C-OH).

#### Methyl D-tryptophan- 3

Yield: > 90%; M.P.: > 300 °C. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OH), (δ: ppm); (7.55-7.53, 6 H [Aromatic]), (4.35-4.31, 3.49-3.36, 5 H [CH, CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>]), (3.84-3.79, 3 H [OCH<sub>3</sub>]) ppm. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3475.10, NH), (3262.97, Aromatic CH), (2998.77,

(7.96, 2 H [CH]), (7.58-7.08, 7 H [Aromatic]), (4.88-4.82, 1 H [CH]), (3.82, 3.72, 3 H [CH<sub>3</sub>]), (3.06-3.04, 2 H [CH<sub>2</sub>]), (1.60, 1 H [SH]) ppm. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3426.89, NH), (Left shoulder of 3000, Aromatic CH), (Right shoulder of 3000, Aliphatic CH), (2361.41, SH), (1640.16, C=O), (Left shoulder of 1400, CH<sub>3</sub>), (Right shoulder of 1400, CH<sub>2</sub>), (674.00, C-Cl) cm<sup>-1</sup>.

Methyl ((2-chloro-5-(trifluoromethyl) phenyl) carbamoyl)-D-tryptophan- **11**

Yield: 25.8%; M.P.: > 300 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OH), (δ: ppm); (8.84, 1 H [NH]), (8.58-8.55, 8.44-8.42, 7.63-7.59, 5 H [Aromatic]), (8.16-8.14, 2 H [NH]), (8.07, 1 H [NH]), (7.59-7.53, 1 H [Aromatic]), (7.03, 2 H [CH]), (6.88-6.63, 4 H [Aromatic]), (7.31-7.15, 8 H [Aromatic]), (4.9-4.8, 1 H [CH]), (3.66, 3 H [CH<sub>3</sub>]), (3.30-3.29, 2 H [CH<sub>2</sub>]) ppm. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3405.67, NH), (3103.87, Aromatic CH), (2884.99, Aliphatic CH), (1719.23, C=O), (Left shoulder of 1551, NH), (1551.45, C=C), (Left shoulder of 1400, CH<sub>2</sub>), (1333.53, CH<sub>3</sub>), (748.25, C-Cl).

Methyl-1-(2-chloro-5-(trifluoromethyl) phenyl)-2,6-dioxoheptahydroprimidine-4-carboxylate- **12**

Yield: 20%; M.P.: viscose compound; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (δ: ppm); (8.50, 1 H [NH]), (7.68, 7.32-7.28, 6.86, 5 H [Pyridine]), (7.14, 3H [Aromatic]), (6.69-6.63, 1 H [CH]), (4.92, 1 H [CH-ester]), (4.64-4.61, 4.18-4.09, 2 H [CH<sub>2</sub>]), (3.81-3.76, 3 H [Ester]), (3.65, 3 H [OCH<sub>3</sub>]), (3.26-2.85, 3 H [Ester]), (2.32-2.26, 2.10-2.07, 2 H [CH<sub>2</sub>]), (1.30-1.25, 2 H [NH<sub>2</sub>]) ppm. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3374.82, NH), (3067.00, Aromatic CH), (2928.38, Aliphatic CH), (1734.66, C=O) (Right shoulder of 1734, Dioxoheptahydroprimidine C=O), (Left shoulder of 1550, NH), (1550.49, C=C), (1436.71, CH<sub>2</sub>), (1334.50, CH<sub>3</sub>), (1039.44, C-O), (822.49, C-Cl).

Methyl-2-(3-(2-chloro-5-(trifluoromethyl)-phenyl)ureido)-3-methylpentanoate- **13**

7.77, 2 H [pyrrol ring NH of each diastereomer]), (7.72-7.02, 16 H [Aromatic, each diastereomer 8 H]), (4.59-4.56 H<sub>2</sub>O), (3.76-3.75, methanol CH<sub>3</sub>), (3.21-3.18, 6 H [CH, CH<sub>2</sub> of each diastereomer]) ppm. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (Left shoulder of 3118, Aromatic CH), (3118.33, NH), (Left shoulder of 1672, C=O [COOH]), (1672.95, C=O [CONH]), (Left shoulder of 1549, NH), (1549.52, Aromatic C=C).

1-(2-chloro-5-(trifluoromethyl) phenyl) - 2,6-dioxohexahydropyrimidine-4-carboxylic acid- **8**

Yield: > 90%. M.P.: 267 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>OH), (δ: ppm); (8.60, 1 H [NH]), (7.83-7.62, 3 H [Aromatic]), (3.31-3.30, 3 H [CH, CH<sub>2</sub>]) ppm. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3299.61, NH, OH), (3029.62, Aromatic CH), (Right shoulder of 3000, Aliphatic CH), (1732.73, C=O), (1651.73, Amid C=O), (Left shoulder of 1561, NH), (1561.09, Aromatic C=C), (1423.21, CH<sub>2</sub>), (1124.30, C-O), (898.67, C-Cl).

2-(3-(2-chloro-5-(trifluoromethyl)-phenyl)ureido)-3-methylpentanoic acid- **9**

Yield: 27%; M.P.: viscose compound; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (δ: ppm); (8.69-8.68, 1 H [NH]), (8.56, 1 H [NH]), (8.51, 1 H [NH]), (7.93-7.90, 7.70, 7.57, 7.53-7.48, 5 H [Aromatic]), (7.40-7.26, 1 H [Carbamate], 3 H [Aromatic]), (7.17, 7.16, 2 H [Aromatic]), (6.98-6.18, Pyridine), (4.64-4.61, 2 H (NH)), (2.07-2.02, 2 H [Aliphatic]), (1.59-1.54, 2 H [Aliphatic]), (1.31-1.25, 2 H [Aliphatic]), (1.15, 1.14, 1 H [Aliphatic]), (1.05-1.01, 6 H [2CH<sub>3</sub>]), (0.98-0.96, 6 H [2CH<sub>3</sub>]) ppm. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); (3298.64, NH, OH), (2964.05, CH), (1722.12, C=O), (Left shoulder of 1557, NH), (1557.24, C=C), (1443.46, CH<sub>2</sub>), (1334.50, CH<sub>3</sub>), (1088.62, C-O, C-F), (802.24, C-Cl).

Methyl (2-chloro-5-(trifluoromethyl)phenyl) carbamoyl cysteinate- **10**

Yield: 60%; M.P.: viscose compound; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), (δ: ppm); (8.90, 2 H [NH]), (8.51-8.48, 1 H [CH]), (8.43, 1 H [NH]),

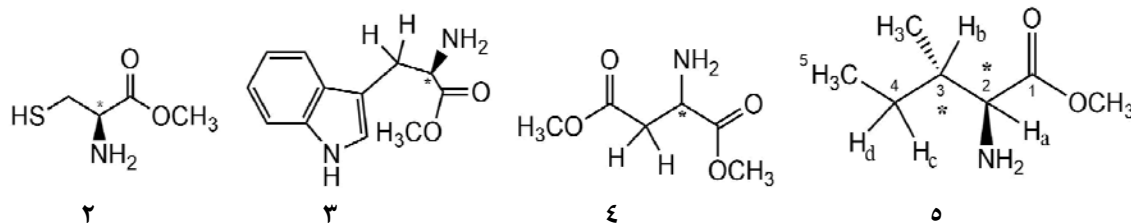
نتیجه فرآورده ۱ با بازده بسیار بالا تهیه شده و نیاز به خالص‌سازی نداشت.

ترکیبات ۲ تا ۵ (شکل ۴)، به‌ترتیب با آمینواسیدهای سیستئین، تریپتوفان، آسپارتیک اسید و ایزولوسین، تهیه و به عنوان واکنشگر در واکنش‌های بعدی به‌کارگرفته شدند. تهیه متیل استرهای موردنظر، با توجه به موارد زیر تایید می‌شود:

جابه‌جایی نوار مربوط به گروه کربونیل، به‌ترتیب برای ترکیب ۲ از ناحیه  $1650\text{ cm}^{-1}$  به  $1743/33\text{ cm}^{-1}$ ، برای ترکیب ۳ از ناحیه  $1665\text{ cm}^{-1}$  به  $1749/12\text{ cm}^{-1}$ ، برای ترکیب ۴ از ناحیه  $1688\text{ cm}^{-1}$  به  $1743/33\text{ cm}^{-1}$  و برای ترکیب ۵ از ناحیه  $1590\text{ cm}^{-1}$  به  $1739/48\text{ cm}^{-1}$  و از طرف دیگر، حذف نوار OH به‌ترتیب از نواحی  $3026\text{ cm}^{-1}$ ،  $3053\text{ cm}^{-1}$  و  $3011\text{ cm}^{-1}$  در طیف‌های FTIR و از نواحی  $12/39\text{ ppm}$ ،  $12/39\text{ ppm}$  و  $12/89\text{ ppm}$ ،  $12/57\text{ ppm}$  و  $13/89\text{ ppm}$  در طیف‌های  $^1\text{H}$  NMR.

Yield: 68%; M.P.: viscose compound;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ : ppm); (8.89, 1 H [NH]), (8.49-8.43, 1 H [NH]), (8.42-8.40, 1 H [Aromatic]), (7.96-7.93, 7.45-7.43, 5 H [Aromatic]), (7.36-7.34, 6.85-6.83, 2 H [Aromatic]), (6.33, 1 H [OH]), (4.56-4.53, 1.96-1.91, 1.49-1.42, 1.30-1.24, 4 H [Aliphatic]), (3.76, 3 H [OCH<sub>3</sub>]), (1-0.97, 3 H [CH<sub>3</sub>]), (0.93-0.85, 3 H [CH<sub>3</sub>]) ppm. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): (3683.37, NH), (3301.53-3172.33, CH [Aromatic]), (2967.91, CH [Aliphatic]), (1745.26, C=O), (Left shoulder of 1551, NH), (1551.45, C=C), (1431.89, CH<sub>2</sub>), (1331.61, CH<sub>3</sub>), (1261.22, C-O), (1088.62-1026.91, C-O, C-F), (803.21, C-Cl).

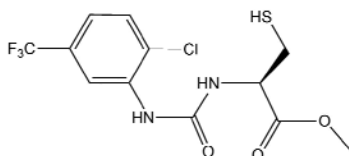
(۲-کلرو-۵-(تری‌فلوئورومتیل)فنیل)‌کاربامیک اسید فنیل استر (۱)، از واکنش ترکیب آنیلینی ۳-آمینو-۴-کلروبنزوتری‌فلوئورید با اسید هالید فنیل کلروفرمات، به صورت پودری سفید رنگ با نقطه ذوب  $121/5\text{ }^\circ\text{C}$  و محلول در کلروفرم، به‌دست آمد و چون در طیف FTIR فرآورده، پیک مربوط به گروه C=O به جای  $1800\text{ cm}^{-1}$  در  $1722\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده، نشان‌دهنده خروج Cl و پیوند NH<sub>2</sub> به این گروه است. هیچ ناخالصی از ماده اولیه در طیف دیده نشد، در



شکل ۴ ساختار ترکیبات ۲ تا ۵

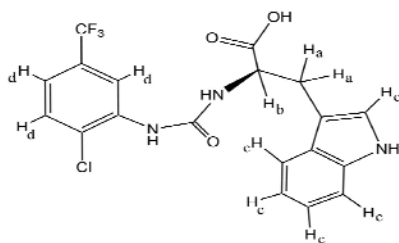
(و همچنین، متیل استر به‌دست آمده از آن‌ها) ترکیباتی ساخته شوند که افزون بر داشتن ویژگی سازگاری با محیط بدن، قابلیت ایجاد ویژگی دارویی را نیز داشته باشند، تا بتوان با تغییر شرایط شیمیایی و به‌دست آوردن عمل‌های بهینه شده مربوط، گام مؤثری در زمینه تهیه این گروه از ترکیبات

مشتقات اوره با شاخه‌های متفاوت متصل به اتم‌های نیتروژن، ویژگی پادسرطانی دارند و نقش مهمی به‌عنوان بازدارنده‌های مولتی‌کیناز از خود نشان داده‌اند و قادر به مهار کردن سلول‌های تومور هستند. پس، مسأله اصلی این پژوهش تهیه مشتقی از اوره بود که در آن با اسیدهای آمینه



شکل ۶ ساختار ترکیب ۱۰

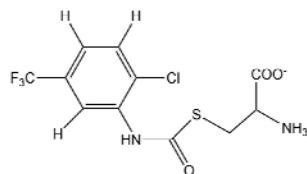
مشتق ۷ از واکنش آمینواسید تریپتوفان (اسید آمینه‌ای با گروه R ناقطبی) با ترکیب (۲-کلرو-۵-(تری‌فلوئورومتیل) فنیل) کاربامیک اسید فنیل استر ۱، در حضور حلال قطبی پیریدین تهیه شد. فراورده جامد، به رنگ قهوه‌ای تیره و با نقطه ذوب  $300^{\circ}\text{C}$  بود. در طیف پروتون NMR، پیک گروه  $\text{NH}_2$  آمینواسید، به جای پیدایش در ناحیه ۰.۵ تا ۵ ppm در ۸.۶۵ تا ۹.۵۳ ppm ظاهر شده که تشکیل فراورده ۷ (شکل ۷) را تأیید می‌کند. این مشتق مخلوط راسمیک، شامل یک جفت دیاسترومری با نسب‌های ۵۰:۵۰ بود.



شکل ۷ ساختار ترکیب ۷

فراورده ۱۱، از واکنش استر تریپتوفان ۳ با ترکیب ۱ تهیه شد که جامدی نارنجی رنگ، با نقطه ذوب  $300^{\circ}\text{C}$  و قابل حل در کلروفرم بود. در طیف FTIR، نوار گروه کربونیل متیل استر تریپتوفان (۳) در ناحیه  $1749/12\text{ cm}^{-1}$  و نوار گروه کربونیل ترکیب ۱۱ (شکل ۸) به ناحیه  $1719\text{ cm}^{-1}$  منتقل شده و همچنین، در طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب، نوار گروه  $\text{NH}_2$  از ناحیه ۰.۵ تا ۵ ppm به ناحیه ۸ ppm جابه‌جا شده که تشکیل فراورده و برقراری پیوند از سمت گروه NH را مشخص می‌کند. بازده مشتق ۱۱ تنها ۲۶٪ و ترکیب ۱ و پیریدین به ترتیب به مقدار ۲۹٪ و ۴۵٪ به‌عنوان ناخالصی

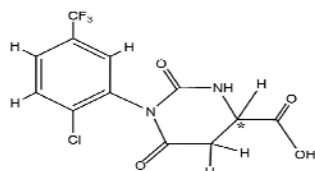
برداشت. تهیه ترکیب (۲-کلرو-۵-(تری‌فلوئورومتیل) فنیل) کارباموئیل سیستئین (۶)، که به‌صورت نمک آلی  $\text{NH}_3^+$  و  $\text{COO}^-$  است، از واکنش آمینواسید سیستئین (دارای گروه R قطبی ولی بدون بار) با مشتق ۱، به‌دست می‌آید و این تهیه با عدم وجود نوار  $2527\text{ cm}^{-1}$  و پیک  $1/4\text{ ppm}$  مربوط به S-H به ترتیب در طیف‌های FTIR و  $^1\text{H NMR}$ ، تأیید می‌شود. بنابراین، ترکیب ۶ (شکل ۵) ماده‌ای سفید رنگ با نقطه ذوب  $204/6^{\circ}\text{C}$ ، تنها ترکیبی است که در آن آمینواسید و مشتق فنیل کاربامات از راه اتم S با هم پیوند دارند. سیستئین منبع مهم سولفور در دگرگشتی<sup>۱</sup> موجودات زنده است که تأثیرگذارترین پا اکسیدان بدن نیز است.



شکل ۵ ساختار ترکیب ۶

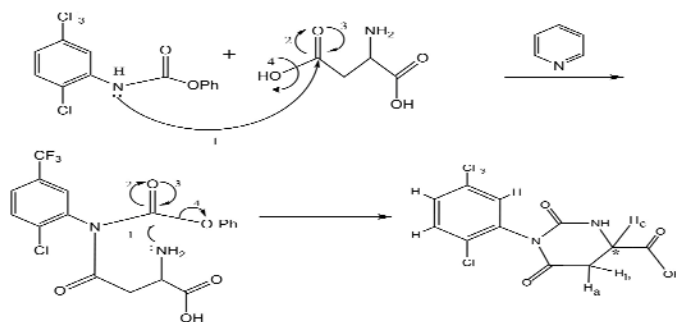
در ترکیب ۱۰ (شکل ۶) که نتیجه برهم‌کنش استر آمینواسید سیستئین (ترکیب ۲) با ترکیب ۱ است، برخلاف مشتق ۶، پیوند از سر گروه NH متیل سیستئین انجام شده است، که با نوار ظاهرشده در  $2361/41\text{ cm}^{-1}$  طیف FTIR که نشان‌دهنده SH سیستئین است (و تأیید آن در ناحیه  $1/06\text{ ppm}$  طیف  $^1\text{H NMR}$ ) همچنین، نوار  $3426/89\text{ cm}^{-1}$  مربوط به NH (و تأیید آن در ناحیه  $8/90\text{ ppm}$  طیف  $^1\text{H NMR}$ )، مؤید پیوند ترکیب ۱ و استر ۲ است. این ماده به شکل تکه‌های گران‌رو کرم رنگ قابل حل در کلروفرم بود. مقدار فراورده نهایی بسیار ناچیز، اما با توجه به نتایج طیف  $^1\text{H NMR}$  بازده نهایی ترکیب ۶۰٪ برآورد شد.

به دلیل شباهت نیمی از مولکول به باریتوریک اسیدها انتظار می‌رود، ویژگی مشابهی نیز داشته باشند. باریتوریک اسیدها در سیستم اعصاب مرکزی فعال هستند و با کاهش تحرک پذیری در نرون‌ها عمل می‌کند. این ترکیب به صورت پودر سفید مایل به نارنجی، قابل حل در دی‌متیل سولفوکسید، با نقطه ذوب  $267^{\circ}\text{C}$  مشاهده شد.



شکل ۹ ساختار ترکیب ۸

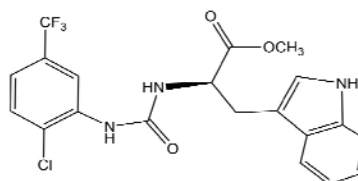
از آنجا که آسپارتیک اسید یک دی‌اسید است، در مسیر تهیه این مشتق حمله از دو نقطه رخ می‌دهد، یعنی از هر دو سر واکنش داده است. سازوکار مربوط در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱۰ سازوکار احتمالی تهیه ترکیب ۸

همان‌طور که دیده می‌شود، مشتق به‌وجودآمده، یک دی‌استر است که همانند ترکیب ۸، پیوند واکنشگرها از دو سر برقرار شده و تشکیل حلقه داده است. تنها تفاوت این

در فرآورده وجود دارند. از خالص‌سازی این ترکیب نیز به دلیل حجم کم و بازده بسیار ناچیز صرف نظر شد.



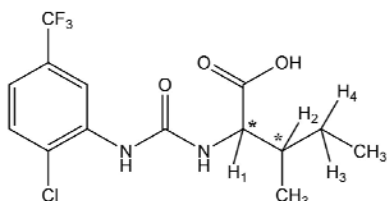
شکل ۸ ساختار ترکیب ۱۱

ترکیب ۸ (شکل ۹)، برپایه روش یادشده، از واکنش اسید آمینه آسپارتیک اسید (دارای گروه R قطبی و بار منفی) با مشتق فنیل کاربامات ۱، تهیه شد. همان‌گونه که دیده می‌شود فرآورده‌ای متفاوت با دیگر ترکیبات به وجود آمده است. درستی تشکیل چنین ترکیبی مربوط به تغییر موقعیت نوار گروه‌های C=O از  $1618\text{ cm}^{-1}$  و  $1688\text{ cm}^{-1}$  [۳۶] به ترتیب به  $1732/173\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کربونیل اسیدی و  $1651/173\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کربونیل بخش دی‌ایمید، در طیف IR و برقراری پیوند از سر گروه NH آمینواسید آسپارتیک اسید است. با توجه به طیف NMR فرآورده خالص بود و ناخالصیدر آن مشاهده نشد

ترکیب ۱۲ (شکل ۱۱) که مایه‌ای گران‌رو و زرد رنگ، با قابلیت حل در کلروفرم و متانول بود، از کوپل ترکیب ۱ با متیل استر به‌دست آمده از آسپارتیک اسید (۴) تهیه شد.

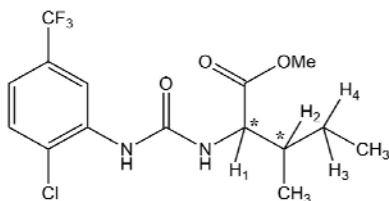


در این مرحله، ماده دارای ناخالصی آمینواسید اولیه به مقدار ۲۷٪، ترکیب ۱ به مقدار ۱۸٪، حلال پیریدین ۲۵٪ و فراورده ۹ با بازده ۲۷٪ است. با توجه به بازده نامناسب و مقدار ناچیز ترکیب مورد نظر، خالص‌سازی انجام نشد.



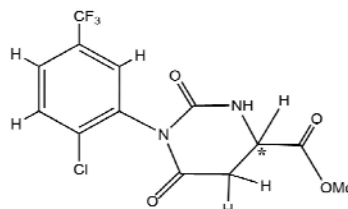
شکل ۱۲ ساختار ترکیب ۹

مشتق متیل-۲-(۳-کلو-۵-تری‌فلوئورومتیل)فنیل اورئیدو-۳-متیل پنتانوات (۱۳) نیز از واکنش استر اسید آمینه ایزولوسین (ترکیب ۵) با مشتق فنیل کاربامات ۱ تهیه شد. در این ترکیب گران‌رو زرد رنگ هم، پیوند از سر NH استر آمینو اسید برقرار شده و تنها تفاوت آن با ترکیب ۹ تبدیل گروه اسید به گروه استر است. در تأیید تهیه ترکیب ۱۳ (شکل ۱۳)، در طیف FTIR متیل استر ایزولوسین، نوار جذبی مربوط به گروه کربونیل پدیدار شده در  $1739.48\text{ cm}^{-1}$  به ناحیه  $1745.26\text{ cm}^{-1}$  طیف FTIR ترکیب ۱۳ انتقال یافته است. همچنین، پیک‌های ۸H آروماتیک واکنشگر ۱ پدیدار شده در  $7.20$  تا  $7.54\text{ ppm}$  طیف  $^1\text{H NMR}$  با تبدیل به پیک‌های  $8.42$  تا  $8.42\text{ ppm}$  و  $6.85$  تا  $6.85\text{ ppm}$  و  $7.34\text{ ppm}$  نشان‌دهنده 3H آروماتیک است. برپایه طیف NMR فراورده، بازده ترکیب ۱۳، ۶۸٪ و ناخالصی فنل ۲۲٪ تعیین شد.



شکل ۱۳ ساختار ترکیب ۱۳

ترکیبات این است، که مشتق ۱۲ به صورت استر و مشتق ۸ به صورت اسید است. در طیف پروتون NMR، پیک گستره  $7.20$  تا  $7.54\text{ ppm}$  مربوط به 8H آروماتیک واکنشگر ۱ به پیک  $7.14\text{ ppm}$  مربوط به 3H آروماتیک تبدیل شده که برقراری پیوند واکنشگرها را تأیید می‌کند. از آنجایی که طیف فراورده همراه با ناخالصی استر اولیه و پیریدین است. بازده فراورده بسیار ناچیز (۲۰٪) و ناخالصی‌های واکنشگر و پیریدین هریک ۴۰٪ از کل فراورده است که بیانگر وجود عامل محدودکننده در واکنش است. بنابراین، امکان خالص‌سازی ترکیب نهایی وجود ندارد. دی‌متیل استر اسپارتیک اسید (۴) نیز از دو سر با ترکیب ۱ وارد واکنش می‌شود. سازوکار تهیه این ترکیب، مشابه تهیه ترکیب ۸ است.



شکل ۱۱ ساختار ترکیب ۱۱

از واکنش آمینو اسید ایزولوسین (آمینو اسیدی با گروه R ناقطبی) با مشتق ۱، ترکیب ۹ به وجود آمد. این ترکیب دارای مراکز کایرال بوده که در شکل ۱۲ مشخص شده است. در طیف FTIR ایزولوسین شیفت نوار جذبی ظاهر شده در  $1598\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربونیل آمینو اسید، به ناحیه  $1722.12$  در طیف مشتق ۹ [۳۶] و همچنین، تبدیل نوارهای  $7.20$  تا  $7.54\text{ ppm}$  مربوط به 8H آروماتیک واکنشگر ۱ در طیف پروتون NMR به نوارهای  $7.26$  تا  $7.40\text{ ppm}$  مربوط به 3H آروماتیک در طیف فراورده ۹، برقراری پیوند از سر NH و تشکیل ترکیب مورد نظر را تأیید می‌کند.

با بررسی طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  و FTIR، مراحل تهیه ترکیبات، برای به‌دست آوردن بالاترین بازده به روش‌های زیر تصحیح و شرایط بهینه تعیین شد.

#### چگونگی بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در تهیه ترکیب ۱

در تهیه ترکیب (۲-کلرو-۵-تری‌فلوئورومتیل) فنیل) کاربامیک اسید فنیل استر (۱) برای تکمیل واکنش و تبدیل ترکیب پیریدینی اضافی به نمک پیریدین هیدروکلرید، حلال پیریدین در بازه ۰/۷ تا ۷/۷ میلی‌لیتر مورد استفاده قرار گرفت. برپایه نتایج به‌دست آمده، عامل‌های بهینه در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ عامل‌های بهینه در تهیه ترکیب ۱

ترکیب	حجم بهینه حلال	مدت زمان بهینه	بالاترین بازده
۱	پیریدین ۰/۷ میلی‌لیتر	۱ ساعت	> ۹۰٪

چگونگی بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در تهیه ترکیبات ۲ تا ۵ در روش تهیه متیل استر آمینواسیدها، متیل سیستئین (۲)، متیل-D-تریپتوفان (۳)، دی‌متیل-L-آسپاراتات (۴) و متیل-۲-آمینو-۳-متیل پنتانوات (۵)؛ ۳۶ ساعت هم‌زده شد، ولی ترکیب استری مورد نظر تشکیل نشد. از این‌رو، با تغییر زمان هم‌زدن مواد در واکنشگاه تا ۴۸ ساعت، نتایج بررسی و زمان بهینه برآورد شد. در نهایت بازده به بیشترین مقدار ممکن، افزایش یافت (جدول ۳).

جدول ۳ عامل‌های بهینه در تهیه ترکیب‌های ۲ تا ۵

ترکیب	حجم بهینه حلال	مدت زمان بهینه	بالاترین بازده
۲ تا ۵	متانول ۳ میلی‌لیتر	۴۸ ساعت	> ۹۰٪

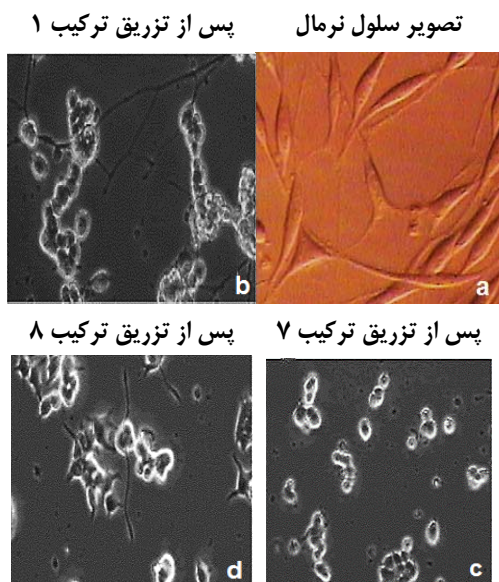
چگونگی بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در تهیه ترکیب ۶ در تهیه ترکیب ۶ برپایه روش عمومی به‌کارگرفته‌شده با ۵ میلی‌لیتر پیریدین به‌عنوان حلال و ۳ ساعت بازروانی

ترکیبی با بازده ۲۳٪ به‌دست آمد. برای افزایش بازده، مدت بازروانی در بازه ۱ تا ۵ ساعت بررسی شد و در نهایت، در مدت زمان ۵ ساعت و در حضور مخلوط حلال‌های پیریدین (۵ میلی‌لیتر) و متانول (۲ میلی‌لیتر) بازده به ۵۰٪ افزایش یافت. همچنین، با وجود اینکه برای محافظت گروه اسیدی آمینواسیدها و در نتیجه افزایش تنوع فراورده‌های تهیه‌شده، از آن‌ها متیل استر تهیه شد، اما اسید آمینه سیستئین تنها آمینواسیدی بود که در حالت اولیه خود از یک سر (SH) و در حالت استری از سمت دیگر ( $\text{NH}_2$ ) به ترکیب ۱ پیوند و دو نوع فراورده به‌طور کامل متفاوت ایجاد شد؛ درحالی‌که در سایر آمینواسیدهای مصرفی، پیوند فقط از سر  $\text{NH}_2$  برقرار شد.

#### چگونگی بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در تهیه ترکیب ۷

در تهیه ترکیب ۷، انجام واکنش به روش عمومی، فراورده‌ای با بازده ۶۶٪ ایجاد کرد که با تغییر زمان بازروانی به ۵ ساعت و استفاده از مخلوط حلال‌های پیریدین (۵ میلی‌لیتر) و متانول (۳ میلی‌لیتر) بازده افزایش یافته و مخلوط ۵۰:۵۰ دو دیاسترومر به‌دست آمد. این تغییر بازده به دلیل تغییر قطبیت حلال‌ها رخ داد. به‌نظر می‌رسد، همچنین، پیریدین افزون‌بر حذف  $\text{Cl}^-$  اضافی، به‌عنوان عامل محافظت‌کننده  $\text{NH}_2$  عمل کرده و اجازه خروج  $\text{NH}_3^+$  را نمی‌دهد. در مورد ترکیب ۷ احتمال می‌رود مقدار تریپتوفان باقی‌مانده در فراورده نهایی، برپایه طیف  $^1\text{H NMR}$  به علت حلالیت کم اسید آمینه در پیریدین باشد. بنابراین، با افزودن متانول و افزایش حلالیت، بازده ترکیبات تهیه‌شده بهبود یافت. همچنین، حلال پیریدین، حلال مناسب مشتقات فنیل کاربامات است و مقدار افزوده آن نیز، به‌راحتی با  $\text{HCl}$  رقیق حذف می‌شود، به همین دلیل در هر دو مسیر تهیه، از این حلال استفاده شد.

ریخت سلول‌های PC12، با صد برابر بزرگنمایی در شکل ۱۴ نشان داده شده است. سلول‌های سرطانی زنده دوکی شکل هستند و به ته ظرف چسبیده‌اند، اما سلول‌های سرطانی که به علت تأثیر مشتق‌ها می‌میرند، به صورت کروی درآمده و از ته ظرف جدا و در محلول شناور می‌شوند.



شکل ۱۴ تصویر سلول‌های PC12 با بزرگنمایی ۱۰۰ در حالت نرمال (a) و تیمار شده در مدت ۴۸ ساعت با غلظت ۱۰ میکرومولار از محلول ترکیبات خالص (۲-کلرو-۵-تری‌فلوئورومتیل) فنیل (کاربامیک اسید فنیل استر ۱ (b)، ۲- (۲-کلرو-۵-تری‌فلوئورومتیل) فنیل) آمینو-۳- (۱) H- ایندول-۳- (۳-ایل) پروپانویک اسید ۷ (c) و ۱- (۲-کلرو-۵-تری‌فلوئورومتیل) فنیل- (۲) و ۶- دی‌اکسوهگزامیدروپیریمیدین-۴-کربوکسیلیک اسید ۸ (d)

### نتیجه‌گیری

در روش تهیه مورد بررسی، با حذف فوشن سمی، افزون بر کاهش اثر منفی بر محیط زیست، زمینه تهیه انواع مشتقات فنیل کاربامات با سمیت کمتر فراهم شد. ترکیبات با

تشکیل مشتقات ۱ تا ۱۳ با استفاده از روش‌های متداول شناسایی مانند طیف‌سنجی FTIR و  $^1\text{H NMR}$  تأیید شد و مقادیر بهینه به دست آمد (جدول‌های ۴ و ۵).

جدول ۴ عامل‌های بهینه در تهیه ترکیب‌های ۶ تا ۱۰

ترکیب	حجم بهینه حلال	زمان بهینه بازروانی (ساعت)	بالاترین بازده (%)
۶	مخلوط پیریدین و متانول نسبت ۲۵ حجمی/حجمی	۵	۵۰
۷	مخلوط پیریدین و متانول نسبت ۳۵ حجمی/حجمی	۵	> ۹۰
۸	پیریدین ۵ میلی لیتر	۳	> ۹۰
۹	پیریدین ۵ میلی لیتر	۳	۲۷
۱۰	پیریدین ۵ میلی لیتر	۳	۶۰

جدول ۵ عامل‌های بهینه در تهیه ترکیب‌های ۱۱ تا ۱۳

ترکیب	حجم بهینه حلال (پیریدین، میلی لیتر)	زمان بهینه بازروانی (ساعت)	بالاترین بازده (%)
۱۱	۵	۳	۲۵٫۸
۱۲	۵	۳	۲۰
۱۳	۵	۳	۶۸

بررسی میکروسکوپی اثر ترکیبات تهیه شده بر ریخت سلول‌های PC12

در این مرحله، غلظتی برابر ۱۰ میکرومولار از سه ترکیب ۱، ۷ و ۸ که بازده قابل قبول (> ۹۰٪) داشتند، به عنوان لئال دوز محاسبه شد. پیش از تزریق محلول به محیط کشت و پس از گذشت ۴۸ ساعت از زمان تزریق، از وضعیت سلول‌ها در زیر میکروسکوپ اینورت عکس‌برداری شد. تصویرهای مربوط به وضعیت اثر مشتقات فنیل کاربامات بر

سهولت به‌کارگیری این روش تهیه است. همچنین، بنابر بررسی کیفی اثر فراورده‌ها بر سلول‌های PC12، برپایه تصاویر میکروسکوپی، تغییر ریخت سلول‌های سرطانی، از حالت دوکی شکل (زنده) به حالت کروی (مرده) رخ داد. در نتیجه قابلیت ترکیبات خالص تهیه‌شده، برای بررسی پیشرفته تر شیمیایی و زیست‌شیمیایی تأیید شد.

بازده قابل‌قبول و قابلیت خالص‌سازی با ستون سوانگاری تهیه شدند. این روش برای برخی ترکیبات از جمله آسپارتیک اسید، فراورده با خلوص بسیار بالا را نتیجه داد. این در حالی است که در سایر ترکیبات تهیه‌شده نیز تغییرات جزئی در حالیت، زمان هم‌زدن مخلوط و مدت بازروانی به مقدار قابل‌توجهی بازده فراورده نهایی را افزایش داد که نشان‌دهنده

## مراجع

- [1] Kocovsky, P.; Tetrahedron Letters 27, 5521-5524, 1986.
- [2] Curini, M.; Epifano, F.; Maltese, F.; Rosati, O.; Tetrahedron Letters 43, 4895-4897, 2002.
- [3] Della Ca, N.; Gabriele, B.; Ruffolo, G.; Veltri, L.; Adv.Synth. Catal. 353, 133-146, 2011.
- [4] METCALF, R.L.; Wld. Hit. Org. 44, 43-78, 1971.
- [5] Gotor, M.P.; Tetrahedron 49, 10725-10732, 1993.
- [6] Galgani, F.; Bocquene, G.; Ices Technique In Marine Enviromental Sciences 12, 0903-2606, 1998.
- [7] Sunil P.; Gupte, Anand, B.; Raghunath, V.; Chem. Commun. 24, 2620-2621, 2001.
- [8] De Lorenzo, F.; Staiano, N.; Silengo, L.; cancer research 38, 13-15, 1978.
- [9] Perveen, Sh.; Fatima, N.; Mohammed Khan, Kh.; Iqbal Choudhary, M.; J.Chem.Soc.Pak. 32, 338-343, 2010.
- [10] Isabelle, V.; Valot, F.; Fache, F.; Lemaire, M.; Tetrahedron Letters 41, 6347-6350, 2000.
- [11] Anand, B.; Sunil, P.; Raghunath, V.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 223, 85-92, 2004.
- [12] Faisal, H.; Mustatab, H.; Seonghyeok, W.; Azam, A.; Dongyun, SH.; Arch. Pharm. Res. 23, 33-42, 2015.
- [13] Talebi Jahromi, K.; "Pesticides Toxicology", University of Tehran press, Tehran, 2006.
- [14] Wagner, J.A.; Glowacka, D.; Journal of Neuroscience Research 25, 453-462, 1990.
- [15] O'Lague, P.H.; Huttner, S.L.; Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77(3), 1701-1705, 1980.
- [16] James, L.; Connolly, L.A.; Richard, R.; J. Cell Biology 82, 820-827, 1979.
- [17] Greene, L.A.; Tischler, A.S.; Proc. Natl. Acad. Sci. USA 77(7), 2424-2428, 1976.
- [18] Shafer, T.J.; Atchion, W.D.; Neurotoxicolog 12(3), 473-492, 1991.
- [19] Hiroki, T.; Syo, K.; Takayoshi, S.; Hidehiko, N.; Kohfuku, K.; Naoki, M.; Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 20, 1948-1952, 2010.
- [20] Željka, B.; Maja, C.; Ana-Matea, M.; Jan, B.; Mariya, P.; Jos, V.; Molecules 17, 1124-1137, 2012.
- [21] David, P.; Joseph, A.; Stephan, K.; Dominique, L.; Peter, H.; Libutti, S.; Journal of Translational Medicine 38, 1-9, 2007.
- [22] Mei-Ling, CH.; Bo-Shiun, Y.; Wan-Chih, L.; Mei-Huei, Ch.; Sung-Liang, Y.; Ann-Lii, Ch.; International Journal of Cancer 134, 319-331, 2014.
- [23] Bai-Liang, He.; Xiangguo, Shi.; Cheuk, H.M.; Alvin, C.H.; Stephen, C.; Howard, C.H.; Chow, Chi; William, W.L.; Choi, W.; Zhang, Y.; Anskar, Y.H.; Leung, blood 123, 2518-2529, 2014.
- [24] Ron, C.; Gaba, F.; Yap, Y.; Elizabeth, M.; Parvinian, A.; Richard, B.; J. Vasc. Interv. Radiol. 24, 744-750, 2013.
- [25] Bracarda, S.; Caserta, C.L.; Sordini, M.; Rossi, A.; Annals of Oncology 18 (Supplement 6), 22-25, 2007.

- [26] Olwen, M.; Hahn, Ch.; Medved, M.; Karczmar, G.; Manchen, E.; Mitchell, M.; Walter, M.; Journal of clinical Oncology 26, 4572-4578, 2008.
- [27] Kohn, E.; CCR connections 2, 28-32, 2008.
- [28] Lijuan, Zh.; Wenpin, X.; Wang, B.; Luo, Y.; Lu, W.; Synthetic Communications 41, 3140-3146, 2011.
- [29] Kaberi, P.; Theresa, M.; Freudenrich, W.; Neurotoxicology and Teratology 26, 397-406, 2004.
- [30] Jaeger, C.B.; Annals of the New York Academy of Sciences 495, 331-354, 1987.
- [31] Madhav, M.; Balaskar, R.; Gavade, S.; Arabian Journal of Chemistry 6, 423-427, 2013.
- [32] Lu, C.S.; Tang, K.; Li, Y.; Jin, B.; Yin, D.L.; Ma, C.; Chen, X.G.; Huang, H.H.; Acta Pharmaceutica Sinica, 48(5), 709-717, 2013.
- [33] Robert, C.; Kane, A.; Haleh, S.; Shenghui, T.; Gene, W.; Josephine, M.; Chengyi, L.; Nallaperumal, Ch.; Rajeshwari, S.; Patricia, G.; Pazdur, R.; Clin Cancer Res. 12, 7271-7278, 2006.
- [34] Jianwen, Y.; Jing, C.; Zuopeng, H.; Wei, S.; Hao, F.; Wenfang, X.; Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 22(21), 6549-6553, 2012.
- [35] Reich, H.; Aldrich NMR Library, University of Wisconsin, 2018.
- [36] Gray, D.E.; American Institute of Physics Handbook, Third Edition, McGraw Hill, USA, 1972.

## تهیه نانوجدسازه مغناطیسی قلع اکسید - مگمایت پوشش دهی شده با بسپار حساس به pH کیتوسان و بررسی شرایط بارگذاری و رهایش داروی کوئرستین

مازیار عاشوری تلوکی<sup>۱</sup>، محسن قربانی<sup>۲</sup> و سهراب کاظمی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران
۲. دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران
۳. استادیار گروه فارماکولوژی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی، بابل، ایران

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

**چکیده:** هدف از این پژوهش، بررسی شرایط بارگذاری و رهایش داروی کوئرستین با نانوحامل حساس به pH بود. در ابتدا نانوذره‌های قلع اکسید و نانوجدسازه مغناطیسی تهیه شدند. سپس، از زیست بسپار کیتوسان عامل دار شده با فولیک اسید، برای پوشش دهی نانوجدسازه مغناطیسی استفاده شد. برای بهینه سازی نانوحامل، زمان های بارگذاری (۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ ساعت)، مقدار نانوحامل (۵، ۱۰ و ۱۵ میلی گرم)، غلظت دارو (۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ ppm) و نوع حلال (متانول و اتانول) با نسبت آهن به قلع ۰/۲ بررسی شد. از روش های طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و توزیع اندازه ذره ها برای بررسی رفتار و ویژگی های نانوذره ها استفاده شد. نتیجه های به دست آمده نشان داد که نانوجدسازه تهیه شده ساختاری یکپارچه و اندازه ذره های ۵ تا ۲۵ نانومتر داشت. ۱۰ میلی گرم نانوحامل، ۱۵ ppm غلظت دارو، حلال متانول و زمان بارگذاری ۴ ساعت با بیشینه بازده بارگذاری ۸۵٪ به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. ظرفیت جذب بیشینه بر پایه همدم لانگمویر و سیپس به ترتیب ۳۶/۴۳۲۲ mg/g و ۳۷/۲۹۱۵ mg/g به دست آمد. مطالعه های سینتیک جذب نشان داد که جذب داروی کوئرستین از سینتیک درجه دوم پیروی کرده است. برای بررسی رهایش هوشمند دارو، رهایش در شرایط آزمایشگاهی با محلول نمک فسفات با ویژگی بافری در pH های متفاوت بررسی شد. نانوحامل تهیه شده رهایش کاملی در pH اسیدی ۲/۵ از خود نشان داد.

**واژه های کلیدی:** نانوجدسازه، نانوحامل، بارگذاری دارو، کوئرستین

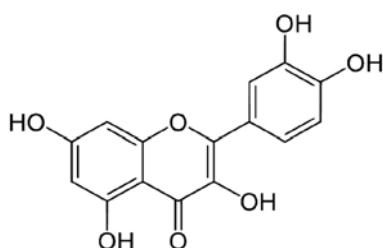
### مقدمه

متفاوت علمی شده است، به طوری که نانوپزشکی کاربرد جدید نانوفناوری در حوزه های متفاوت علوم پزشکی و سلامت از جمله داروسازی و دارورسانی است [۱]. از جمله

نانوفناوری با ساخت سامانه های عملگر در مقیاس مولکولی، منجر به تحول های شگرفی در عرصه های

بسیارهای تهیه شده حساس به pH می‌توان به پلی(لاکتیک-کو-گلایکولیک اسید) اشاره کرد [۸].

بسیاری از ترکیب‌های دارویی مورد استفاده برای درمان سرطان از جمله کوئرستین محلولیت پایینی در آب و مایع‌های زیست دستگه گوارش دارند که موجب کاهش مقدار و سرعت جذب آن‌ها از راه استفاده خوراکی شده است [۹]. به همین دلیل ترکیب نانوحامل‌ها با داروی کوئرستین مورد توجه قرار گرفت. کوئرستین نشان داده شده در شکل ۱ فلاونولی بوده که در بیشتر میوه‌ها، سبزیجات، برگ‌ها، دانه‌ها و آجیل‌ها یافت و طیف گسترده‌ای از اثرات زیستی و دارویی شامل فعالیت‌های پاداکسیدانی، پادسرطانی، پادالتهابی، پاددیابتی، هیپوتائستروئید و پادچاقی را نشان می‌دهد. از میان پلیفنول‌ها، کوئرستین به‌عنوان یکی از قویترین پاداکسیدان‌ها شناخته شده است که یک عامل پادسرطان قوی بوده و برای درمان انواع متفاوت سرطان‌ها موثر است [۱۰ و ۱۱]. در این پژوهش داروی کوئرستین که حلالیت پایینی در آب و مایع‌های زیستی بدن داشته و به تنهایی پایداری پایینی در مصرف خوراکی دارد، برای افزایش جذب سلولی دارو و افزایش پایداری آن در بدن انتخاب شد.



شکل ۱ طرحواره ساختار شیمیایی داروی کوئرستین

در پژوهش مشابهی در سال ۲۰۱۷ [۱۲] تهیه نانوحامل مغناطیسی بر پایه قلع اکسید به روش آب گرمایی، کاربرد نانوجندسازه تهیه شده به‌عنوان حامل دارویی در سامانه

مشکل‌های متداول در درمان تومورهای سرطانی، عدم وجود هدف مشخص در داروهای پادتوموری است که دارو پس از ورود به سامانه گردش خون، همه سلول‌های سالم و بیمار را درگیر می‌کند. سامانه دارورسانی هدفمند برای چیرگی بر این مشکل‌ها طراحی شده است و قابلیت حمل غلظت‌های موثری از دارو به سلول‌های بافت هدف را دارد. موفقیت در غلبه بر مشکل‌های متداول در درمان سرطان بستگی به توانایی در ساخت حامل‌های زیست‌سازگار که اجازه بارگذاری زیاد مولکول‌های دارو بدون رهاسازی زود هنگام محموله بارگذاری شده پیش از رسیدن به بافت هدف را می‌دهند، دارد [۲ و ۳]. در سال‌های اخیر، توجه فراوانی به تهیه نانوذره‌ها به عنوان حامل‌های دارو شده است. حامل‌های نانویی با تغییر ویژگی‌های فارماکوسیتیک دارو، موجب بهبود عملکرد و کاهش عوارض جانبی آن می‌شوند [۴]. نانوذره‌های استفاده شده برای انتقال دارو شامل انواع ساختارها با اندازه، شکل و مواد متفاوت هستند که هر کدام ظرفیت بارگیری دارو، آزادسازی، هدف‌گیری سلولی و پایداری متفاوت دارند [۵]. اکسیدهای فلزی غیر آلی شامل ( $\text{CuO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) متداول‌ترین مواد معدنی روی زمین هستند که نانوساختار بودن آن‌ها با توجه به شکل، ترکیب‌ها و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی بسیار مهم است [۶]. در پژوهش‌های متفاوت، از قلع اکسید به‌عنوان پایه نانوجندسازه استفاده شده است. اگر چه عنصر قلع برای بدن ممکن است مسمومیت‌هایی را به همراه داشته باشد، ولی این عنصر در دمای بالا تبدیل به قلع اکسید ( $\text{SnO}_2$ ) شده که افزون بر خنثی شدن و عدم مسمومیت ویژگی‌های پادباکتریالی نیز دارد [۷]. همچنین، بسیاری به‌کاررفته در رهاسازی کنترل شده دارو می‌بایست زیست‌سازگار و غیرسمی باشند. برای دارورسانی هوشمند، از بسیاری حساس به محرک دما و pH استفاده شد که از بسیاری طبیعی حساس به pH می‌توان به کیتوسان و از

## تهیه نانوذره‌های قلع اکسید

برای تهیه نانوذره‌های قلع اکسید به روش آب گرمایی، ابتدا ۱/۲ گرم قلع کلرید دوآبه به همراه ۱/۸ گرم ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس، ۰/۵۸ گرم سدیم هیدروکسید در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به صورت قطره‌ای به محلول اولیه افزوده شد. محلول نهایی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۲۵ با همزن مکانیکی هم‌زده شد و در پایان محلولی یکنواخت و کدر به دست آمد. محلول نهایی به درون دم‌فشار<sup>۳</sup> خلأ منتقل شد و برای ۲۴ ساعت در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۳۰ باقی‌ماند. سپس، دم‌فشار از آن خارج تا به دمای محیط رسیده و خنک شود. رسوب تشکیل شده چندین بار با آب مقطر و اتانول برای حذف تکپارهای اضافی شسته شد. در پایان برای حذف ناخالصی‌های موجود در نمونه، فرایند کلسینه‌کردن با کوره در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۶۰۰ برای ۳ ساعت انجام شد. برای جلوگیری از ایجاد شوک گرمایی، نمونه پیش از ورود به کوره، ۲ ساعت در آن در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۸۰ نگاه‌داری شد [۱۲].

## تهیه نانوجندسازه مغناطیسی قلع اکسید

برای تهیه نانوجندسازه مگمایت/ قلع اکسید به روش هم‌رسوبی و پوشش‌دهی درجا، ابتدا ۰/۵۴ گرم آهن کلرید شش‌آبه با ۰/۲۸ گرم آهن سولفات هفت‌آبه با همزن مکانیکی در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل و دمای واکنش به  $^{\circ}\text{C}$  ۷۰ رسانده شد. پس از آن ۰/۳ گرم قلع اکسید تهیه شده به آرامی در مدت نیم ساعت درحالی که محلول هم‌زده می‌شد، به آن افزوده شد. سپس، محلول ۲ مولار آمونیاک تحت امواج پیوسته فراصوت و به صورت قطره‌قطره برای اطمینان از تأمین pH موردنیاز و پایداری و عدم اکسایش ذره‌های شکل گرفته، به ظرف واکنش افزوده شد. در حین

رهاش داروی پادمیگرن سوماترپیتان و بهینه‌سازی عامل‌های تأثیرگذار بر آن بررسی شد. فرایند رهاش دارو به با کیسه دیالیز ساخته شده با غشا جفت جنین در pHهای متفاوت بدن مورد آزمایش قرار گرفت که در همه مراحل، مقدار رهاش مطلوبی در بازده ۵۰ تا ۶۰ درصد از خود نشان داده است. این موضوع تاییدکننده پایداری نانوجندسازه در شرایط متفاوت بدن بوده است. در پژوهش حاضر از نانوجندسازه مغناطیسی قلع اکسید به‌عنوان هسته نانوحامل استفاده شد. بارگذاری داروی انتخاب شده بر هسته نانوحامل که یک نانوجندسازه مغناطیسی بود، صورت گرفت. برای رهاش حساس به pH، داروی کوئرتستین در pH موردنظر و اسیدی (با توجه به pH پایین‌تر بافت سرطانی)، از بسیار کیتوسان که حساس به pH است، به‌عنوان پوشش بر هسته نانوحامل استفاده شد. از اسید فولیک به‌عنوان گروه عاملی پوشش بسیاری استفاده شد تا بتوان جذب دارو بر بافت موردنظر را افزایش داد. در پایان رهاش دارو از نانوحامل تهیه شده نهایی در شرایط آزمایشگاهی با محلول PBS در pHهای متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفت.

## بخش تجربی

## مواد شیمیایی

آهن کلرید شش‌آبه، آهن سولفات هفت‌آبه، ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برماید، استیک اسید، فولیک اسید، متانول، آمونیم (۲۵٪)، ۱-اتیل-۳- (۳- دی‌متیل‌آمینوپروپیل) کربودی‌مید (EDC<sup>۱</sup>)، اتانول، ان‌هیدروکسی‌سولفوساسینیمید (NHS<sup>۱</sup>) و دی‌متیل سولفوکساید (DMSO) از شرکت مرک خریداری شد. همچنین، قلع (II) کلرید، سدیم هیدروکسید، کیتوسان و فسفات بافر سالین از شرک سیگما تهیه شد.

1. 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide)

2. N-Hydroxysuccinimide (NHS)

3. Autoclave



۲۵ و دور ۲۸۰ rpm قرار داده شد. پس از فرایند جذب و جداسازی محلول با گریزانه، از دستگاه UV در طول موج ۲۸۵ نانومتر برای تعیین مقدار جذب استفاده شد. در ادامه نانوجندساز با بارگذاری شده با دارو، در آن با دمای °C ۴۰ به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. برای پوشش‌دهی آن، ۴۵ میلی‌گرم ژل کیتوسان عامل‌دار شده درون ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر پراکنده شده و نانوجندساز با بارگذاری شده با دارو به آن افزوده و ۱۶ ساعت هم‌زده شد. سپس فراورده نهایی با گریزانه جدا و در آن خشک شد.

بررسی مقدار دارو جذب شده ( $q_e$ ) و درصد جذب دارو

مقدار کوئرستین جذب شده بر نانوجندساز مغناطیسی (مقدار دارو جداسازی شده) با استفاده از موازنه جرم و معادله ۱ محاسبه شد [۱۳]. درصد جذب کوئرستین (بازده جذب) نیز با معادله ۲ تعیین شد.

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

$$\text{درصد جذب} = ((C_0 - C_e)/C_0) \times 100 \quad (2)$$

که در آن‌ها،  $q_e$  مقدار داروی جذب شده بر سطح جاذب در زمان تعادل (ظرفیت جذب)  $(\text{mg/g})$ ،  $C_0$ ، غلظت اولیه دارو در محلول  $(\text{mg/ml})$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی دارو در محلول  $(\text{mg/ml})$ ،  $V$  حجم محلول حاوی دارو که در تماس با جاذب قرار گرفته است (ml) و  $m$  جرم جاذب (g) است.

بررسی رهائش دارو از نانوحامل

بررسی مقدار و چگونگی آزادسازی دارو در شرایط آزمایشگاهی با استفاده از محلول بافر فسفات سالین با pH متفاوت انجام شد. نمونه خشک شده حاوی داروی به محلول PBS افزوده شد. مخلوط بر همزن با دمای °C ۳۷ قرار داده شد. سپس در فواصل زمانی از پیش تعیین شده،

افزودن آمونیاک رنگ محلول حاوی یون‌های آهن به رنگ تیره تغییر رنگ داد که بیانگر شکل‌گیری آهن اکسید بود. فرایند تهیه به مدت ۱۵ دقیقه پس از پایان تزریق آمونیاک تحت امواج پیوسته ادامه یافت. در ادامه پس از پایین آمدن تدریجی دما، نانوذره‌های تهیه شده چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شد و در پایان با ایجاد میدان مغناطیسی و با آهن‌با جدا شدند. مقداری از ذره‌های تهیه شده در دمای °C ۶۰ در آن خلأ در مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا در پژوهش‌هایی که به مواد خشک نیاز بود، استفاده شود. بخش دیگر دوباره در متانول تحت فراصوت قرار گرفت و در یخچال نگهداری شد [۱۲].

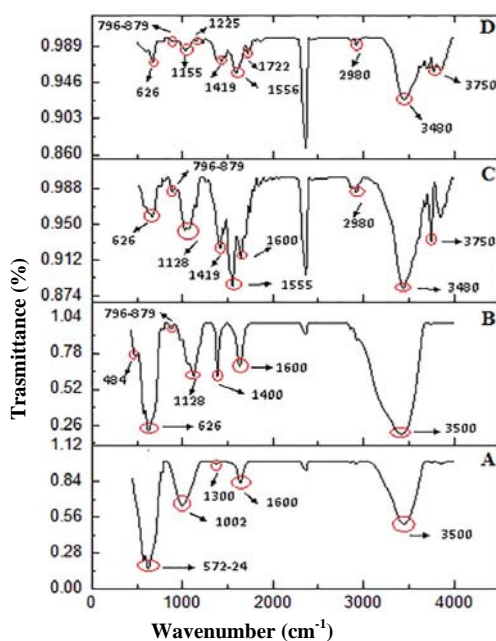
تهیه کیتوسان عامل‌دار شده با فولیک اسید

برای تهیه کیتوسان عامل‌دار شده در ابتدا ۱۰۰ میلی‌گرم کیتوسان با وزن مولکولی متوسط را در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱۳ مولار استیک اسید حل شد. در ادامه مقدار ۸ میلی‌گرم اسید فولیک را در ۱۲ میلی‌لیتر حلال DMSO حل کرده و به آن ۱۴ و ۶ میلی‌گرم NHS و EDC افزوده شد و در شرایط تاریک به مدت ۲۴ ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، با محلول سود ۰/۵ مولار، pH محلول به ۸ رسانده و رسوب‌دهی درون محلول مشاهده شد. در پایان ژل کیتوسان عامل‌دار شده با گریزانه<sup>۱</sup> جدا شد.

بارگذاری دارو و تهیه نانوحامل

برای بارگذاری دارو، در ابتدا محلول ۵۰۰ ppm از دارو تهیه تا در مراحل بعدی، غلظت‌های متفاوت مورد نیاز از آن تهیه شود. ۱۰ میلی‌لیتر از محلول تهیه شده درون یک ارلن ریخته و ۳ میلی‌لیتر از تعلیق نانوجندساز قلع اکسید مغناطیسی به آن افزوده شد و به مدت ۴ ساعت درون تکاننده با دمای °C

گستره ۷۹۶ تا  $879\text{ cm}^{-1}$  و همچنین، نوار مرتبط با ارتعاش کششی در Sn-OH در  $1128\text{ cm}^{-1}$  رویت می‌شوند [۱۵].



شکل ۲ طیف‌های FTIR مربوط به نانوذره قلع اکسید (A)، نانوچندسازه مغناطیسی قلع اکسید (B)، نانوحامل (C) و نانوحامل حاوی دارو (D)

نوار قوی جذب ارتعاش خمشی گروه آمید دوم در  $1556\text{ cm}^{-1}$  در طیف FTIR نانوحامل ناشی از تشکیل پیوند بین گروه آمین کیتوسان و گروه کربوکسیل فولیک اسید بوده و نوار جذبی در  $1419\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه فنیل فولیک اسید است. همچنین، نوارهای موجود در  $1300\text{ cm}^{-1}$  و  $1002\text{ cm}^{-1}$  پیوند C-H و گروه آمین کیتوسان را نشان می‌دهد [۱۶]. در طیف FTIR نانوحامل حاوی دارو، نوار کششی در اطراف  $1155\text{ cm}^{-1}$  و  $1225\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه C-O در حلقه اتری و فنلی دارو و نوار موجود در  $1722\text{ cm}^{-1}$  مرتبط با گروه  $\text{C}=\text{O}$  کتونی دارو است. به دلیل بارگذاری دارو در هسته نانوحامل و پوشش دادن آن با بسیار،

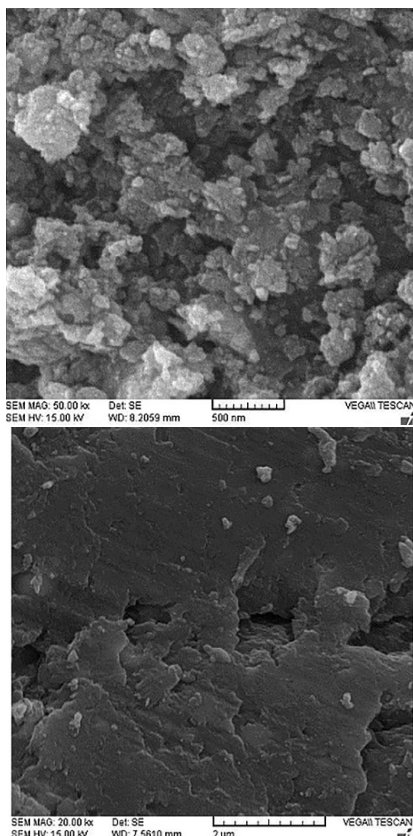
غلظت داروی رهائش شده با روش سوانگاری<sup>۱</sup> مایع با کارایی بالا اندازه‌گیری شد. برای تعیین حساس بودن رهائش دارو از نانوحامل به pH، آزمایش در pHهای ۷/۵، ۴/۵ و ۲/۵ انجام شد.

## نتیجه‌ها و بحث

شناسایی و تعیین ویژگی نانوحامل تهیه شده

از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و توزیع اندازه ذره‌ها (DLS) برای بررسی رفتار و ویژگی نانوذره‌ها استفاده شد. در شکل ۲ طیف‌های FTIR مربوط به نانوذره‌های قلع اکسید، نانوچندسازه مغناطیسی قلع اکسید، نانوحامل و نانوحامل حاوی دارو مشاهده می‌شود. در طیف FTIR نانوذره‌های قلع اکسید، نوارهای قوی و مشخصی در اطراف  $572\text{ cm}^{-1}$  و  $626\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به گروه‌های Sn-O و Sn-O-Sn هستند. نوار موجود در  $1002\text{ cm}^{-1}$  مرتبط با ارتعاش کششی در Sn-OH، پیک‌های مشاهده شده در گستره ۱۱۰ تا  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H و C-OH و همچنین، نوار موجود در  $3500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش O-H بوده که نشان‌دهنده حضور آب در ترکیب است [۱۴]. در طیف FTIR مربوط به نانوچندسازه مغناطیسی قلع اکسید، نوار ارتعاشی Fe-O مربوط به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در  $484\text{ cm}^{-1}$  و  $626\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که نشان‌دهنده تشکیل مگمایت است. به دلیل هم‌پوشانی ذره‌های مگمایت با قلع اکسید و نیز اعمال گرما در حین تهیه نانوچندسازه مربوط، نوارهای جذبی مربوط به قلع اکسید خالص نیز با اندکی جابه‌جایی در این حالت روبه‌رو هستند که نوار مربوط به گروه Sn-O و Sn-O-Sn در

قلع اکسید مشاهده می‌شود. به همین منظور از پوشش بسیاری برای بهبود تجمع نانوذره‌ها استفاده شد. تصویر SEM مربوط به نانوحامل نشان می‌دهد که بسیار کیتوسان عامل دار شده بر سطح پوشش‌دهی شده است که موجب ایجاد سطحی یکنواخت بر نانوحامل شده است. برای تعیی توزیع اندازه ذره‌ها، از آزمون DLS استفاده شد. مطابق با شکل ۵ توزیع اندازه ذره‌ها برای نانوپدساز مغناطیسی در گستره ۴ تا ۲۶ نانومتر بود که نشان می‌دهد نانوپدساز تهیه شده در ابعاد نانومتری است.

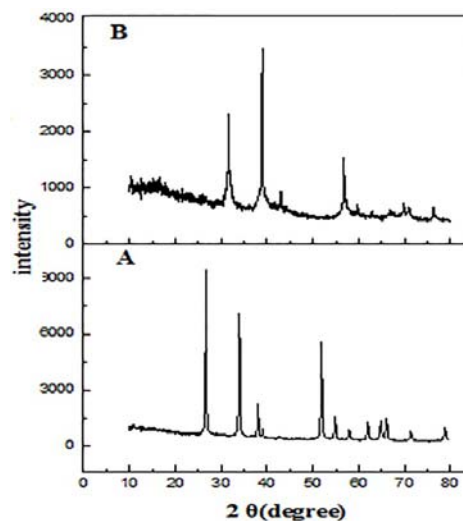


(الف)

(ب)

شکل ۴ تصویرهای SEM نانوپدساز مغناطیسی قلع اکسید (الف) و نانوحامل (ب)

می‌توان گفت که پیک‌های روشن و مشخص‌تری از دارو به دلیل هم‌پوشانی قابل مشاهده نیستند [۱۷]. الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذره‌های قلع اکسید و نانوپدساز مغناطیسی در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوی XRD نانوذره‌های قلع اکسید، پیک‌های مشخصه قلع اکسید شامل (۱۱۰)  $26.6^\circ$ ، (۰۱۱)  $33.9^\circ$ ، (۰۲۰)  $38.9^\circ$ ، (۱۲۱)  $51.8^\circ$ ، (۲۲۰)  $54.8^\circ$ ، (۰۰۲)  $58.8^\circ$ ، (۱۳۰)  $61.92^\circ$ ، (۱۱۲)  $64.79^\circ$ ، (۰۳۱)  $66.0^\circ$ ، (۲۳۰)  $72.82^\circ$ ، (۳۳۱)  $78.76^\circ$  را دربردارد که نشان‌دهنده نانوذره‌های خالص با ساختار تتراگونال است [۱۴]. در الگوی XRD نانوپدساز مغناطیسی قلع اکسید حاوی دارو، پیک‌های مشخصه قلع اکسید به‌علت درصد کم و پراکندگی زیاد قابل تشخیص نیستند. همچنین، پیک‌های مربوط به ذره‌های مگمایت به‌علت جذب دارو مشخص نیستند [۱۸ و ۱۹].



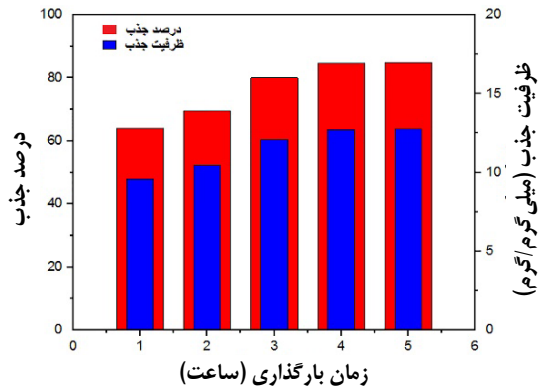
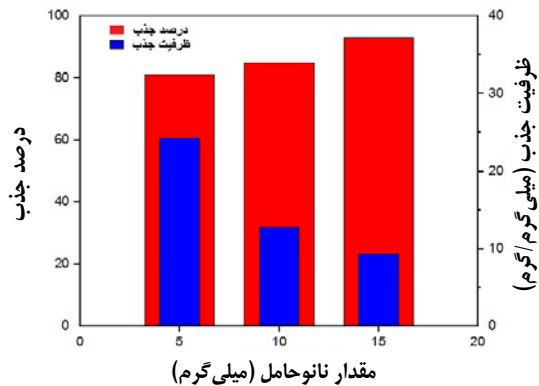
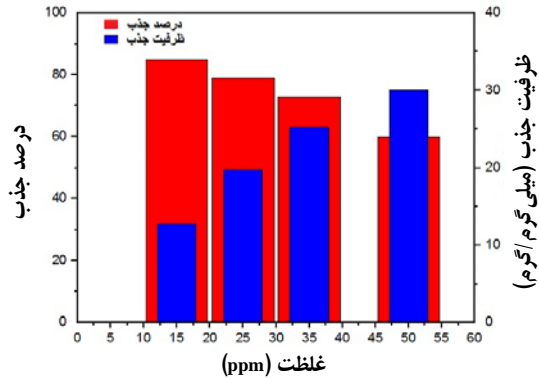
شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذره‌های قلع اکسید (A) و نانوپدساز مغناطیسی (B)

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوپدساز مغناطیسی قلع اکسید و نانوحامل در شکل ۴ نشان داده شده است. در تصویر SEM مربوط به نانوپدساز به‌دلیل وجود ذرات مگمایت، تجمع نانوذره‌های

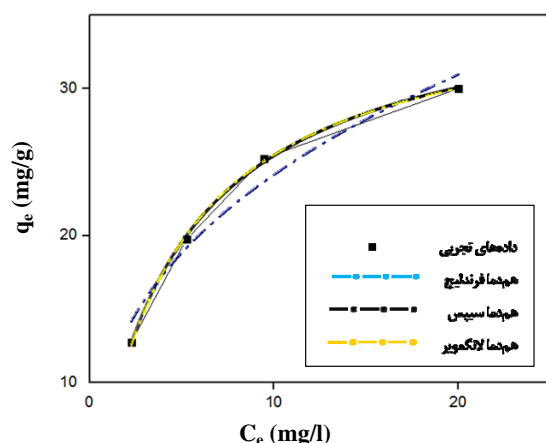
بررسی شرایط بارگذاری دارو

تأثیر حلال دارو، غلظت محلول دارو، مقدار نانوحامل، زمان بارگذاری دارو، هم‌دمای جذب و سینتیک‌های جذب بررسی و بهترین نمونه داروی بارگذاری شده برای پوشش دادن با بسیار انتخاب شد. داروی کوئرستین حلالیت بسیار پایینی در آب دارد، به همین منظور از دو حلال متانول و اتانول با غلظت داروی ۵۰ ppm برای هر کدام از حلال‌ها و مقدار ۱۲ میلی‌گرم نانوحامل تعلیقه استفاده شد. نتیجه‌های به دست آمده بازده بارگذاری دارو تقریباً یکسانی (در حدود ۷۳٪) را برای هر دو حلال نشان داد. در پایان متانول به‌عنوان حلال دارو برای انجام آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی تأثیر غلظت دارو بر ظرفیت و بازده جذب از غلظت‌های متفاوت (۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۵۰ ppm) استفاده شد (شکل ۶). با افزایش غلظت دارو از ۱۵ به ۵۰ ppm، کاهش بازده جذب (درصد جذب) مشاهده شد. علت این نتیجه، آن است که با افزایش مواد جذب‌شونده بر نانوحامل، به سرعت مکان‌های جذب بر نانوحامل اشباع می‌شود و بازده جذب نانوحامل کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش غلظت دارو، ظرفیت جذب داروی بارگذاری شده از ۱۲/۷۵ mg/g به ۳۰٪ افزایش یافت که دلیل این نتیجه، افزایش مقدار داروی موجود در محلول دارو بود. با افزایش مقدار نانوحامل مغناطیسی از ۵ به ۱۵ میلی‌گرم، بازده جذب با نانوحامل از ۸۱٪ به ۹۳٪ افزایش، ولی ظرفیت جذب کاهش یافت. این نتیجه به دلیل افزایش مقدار برخورد و آزادبودن نوارهای آماده و مکان‌های فعال بر سطح نانوحامل است. همان مقدار که مقدار نانوحامل افزایش می‌یابد، به دنبال آن مقدار سطح ویژه و محل‌های قابل تبادل نیز افزایش می‌یابد که این نتیجه موجب افزایش کارایی فرایند جذب می‌شود. با افزایش زمان بارگذاری دارو از ۱ به ۴ ساعت، به دلیل اشباع‌نبودن حامل، بازده جذب دارو تا ۸۴/۸٪ افزایش یافت، ولی با افزایش زمان

بارگذاری از ۴ به ۵ ساعت تغییر چشمگیری در بازده جذب دارو به دلیل اشباع‌شدن حامل مشاهده نشد.



شکل ۶ تأثیر افزایش غلظت دارو، مقدار نانوحامل و مدت بارگذاری دارو بر ظرفیت جذب و درصد جذب دارو



شکل ۷ برآزش داده‌های تجربی با هم‌دماهای لانگمویر، فرن‌دلیچ و سیپس

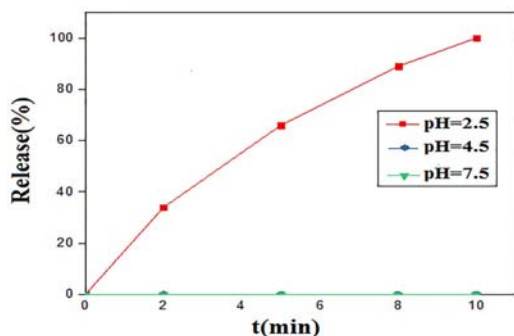
#### بررسی سینتیک‌های جذب دارو

یکی از مطالعه‌های مهم فرایند جذب، مطالعه سینتیک جذب است و از این راه سازوکار جذب با زمان نشان داده شد. برای بررسی سینتیک فرایند جذب داروی کوئرستین از مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و شبه‌درجه دوم مطابق با شکل ۸ استفاده شد. مدل سینتیکی شبه‌درجه اول به‌صورت خطی با داده‌های تجربی برآزش و مشاهده شد که مدل سینتیکی شبه‌درجه اول با داده‌های تجربی سازگاری مناسبی نداشته و پس از محاسبه، ضریب همبستگی برابر با  $0.7938$  به‌دست آمد. مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم نشان می‌دهد جذب داروی کوئرستین از مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم با ضریب همبستگی  $0.9956$  به‌خوبی پیروی می‌کند. همچنین، با این مدل مقدار جذب تعادلی  $14.3082$  mg/g به‌دست آمد.

#### بررسی هم‌دماهای جذب دارو

هم‌دما جذب یکی از عامل‌های مهم در طراحی سامانه‌های جذب است که چگونگی برهم‌کنش بین جاذب و جسم جذب‌شونده را نشان می‌دهد. افزون بر این، از هم‌دما جذب می‌توان در بهینه‌سازی مقدار کاربرد جاذب استفاده کرد. از این‌رو، همواره به‌عنوان یک عامل پایه‌ای برای تعیین ظرفیت یک جاذب و بهینه‌کردن مصرف جاذب به‌کار می‌رود. با توجه به اینکه داروی کوئرستین جذب نانوجندسازه مغناطیسی شده است، معادله‌های هم‌دماهای لانگمویر، فرن‌دلیچ و سیپس، برای بررسی هم‌دما جذب داروی کوئرستین بر نانوحامل نانوجندسازه‌ای بررسی شد. برآزش داده‌های تجربی با سه مدل هم‌دما لانگمویر، سیپس و فرن‌دلیچ در مقایسه با یکدیگر در شکل ۷ نشان‌داده شده است. برپایه نمودار رسم‌شده، مشاهده شد که مدل فرن‌دلیچ از سازگاری به نسبت خوبی با داده‌های تجربی برخوردار است، ولی مقدار بالای ضریب همبستگی ( $R^2 > 0.99$ ) نشان می‌دهد که هم‌دماهای سیپس و لانگمویر بهتر از مدل فرن‌دلیچ، فرایند جذب را توصیف می‌کنند. با توجه به هم‌دما لانگمویر، ظرفیت بیشینه جذب  $36.4322$  mg/g به‌دست آمد. عامل جداسازی (RL) در هم‌دما لانگمویر بین  $0.78$  و  $0.221$  به‌دست آمد که با توجه به آن، فرایند جذب مطلوب است. در هم‌دما سیپس ظرفیت بیشینه جذب  $37.2195$  mg/g به‌دست آمد. عامل  $1/ms$  در مدل هم‌دما سیپس برابر با  $0.9580$  گزارش شد که نزدیک به یک و نشان‌دهنده همگنی سطوح فعال نانوحامل بود. در این حالت معادله سیپس به لانگمویر تبدیل می‌شود. همچنین، در شکل ۷ انطباق منحنی برآزش سیپس و لانگمویر بر یکدیگر به‌طور کامل مشهود است.

طی زمان‌های ۱۲ تا ۷۲ ساعت مطابق با مقالات منتشرشده، رهایش دارو بررسی شد که گزارشی از رهایش داروی موردنظر از نانوحامل در pHهای بالای ۲/۵ به دلیل پیوند قوی بین دارو و نانوحامل و پوشش بسپاری رهایشی گزارش نشد و مطابق با شکل ۹ در pH برابر با ۲/۵ رهایش کاملی در مدتی کوتاه به دلیل تخریب نانوحامل صورت گرفت.

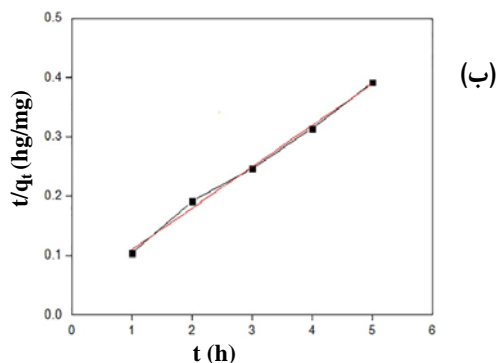
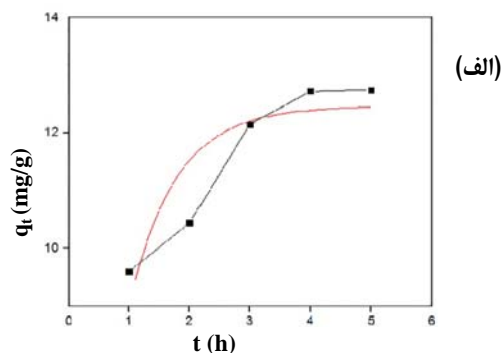


شکل ۹ نمودار رهایش داروی کوئرستین از نانوحامل

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش بارگذاری دارو بر نانوچندسازه مغناطیسی قلع اکسید انجام شد و سپس برای حساس کردن رهایش دارو به pH از بسپار کیتوسان عامل دارشده به‌عنوان پوشش نانوحامل استفاده شد. نانوذره‌های مغناطیسی به‌تنهایی ویژگی انباشتگی و تجمع دارند، به همین دلیل از نانوچندسازه مغناطیسی قلع اکسید به‌عنوان هسته نانوحامل استفاده شد. نانوحامل تهیه‌شده قابلیت بالایی از خود در بارگذاری دارو نشان داد.

داده‌های تجربی با سه مدل هم‌دما لانگمویر، سیپس و فرندلیچ در مقایسه با یکدیگر برازش شدند. نتایج نشان داد که که هم‌دمای سیپس و لانگمویر بهتر از فرندلیچ، فرایند جذب دارو را توصیف می‌کنند. مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم به خوبی با داده‌های تجربی برازش شد و



شکل ۸ برازش خطی داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه‌درجه اول (الف) و شبه‌درجه دوم (ب)

انتخاب بهترین حامل بارگذاری شده

پس از آزمایش‌های انجام‌شده و بررسی نمونه‌های تهیه‌شده، نمونه با مقدار ۱۰ میلی‌گرم نانوحامل با نسبت ذرات آهن به قلع اکسید ۰/۲ در شرایط محلول داروی ppm ۱۵ با حلال متانول و زمان بارگذاری ۴ ساعت با بازده جذب ۸۵٪ به‌عنوان بهترین نمونه انتخاب و خشک شد. سپس، پوشش‌دهی بر آن انجام و برای بررسی سینتیک رهاسازی دارو از این نمونه استفاده شد.

بررسی رهایش دارو

برای بررسی رهایش دارو، عامل زمان و pH به‌صورت جداگانه برای نانوحامل حاوی دارو و داروی خالص در محلول PBS در دمای  $37^{\circ}\text{C}$  بررسی شد، به‌طوری‌که

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

### سیاسگزاری

نویسندگان مقاله مراتب سیاس خود را از دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل برای حمایت مالی از این پژوهش اعلام می‌دارند. (Grant No. BNUT ۳۸۸۰۰۱/۱۳۹۹)

سینتیک جذب دارو را توصیف کرد. از پژوهش صورت گرفته می‌توان به این نکته اشاره کرد که نانوحامل تهیه شده هیچ رهائشی جز در pHهای خیلی اسیدی نداشت.

### مراجع

- [1] Mathew, D.S.; Juang, R.S.; Chemical Engineering Journal 129, 51-65, 2007.
- [2] Landfester, K.; Mailander, V.; Expert Opinion on Drug Delivery 10, 593-609, 2013.
- [3] Kanamala, M.; William, R.W.; Yang, M.; Brian, D.P.; Wu, Z.; Biomaterials 85, 152-167, 2016.
- [4] Jin, A.; Wang, Y.; Lin, K.; Jiang, L.; Bioactive Materials 5, 522-541, 2020.
- [5] Saltzman, W.M.; "Drug delivery, engineering principles for drug therapy", 1<sup>st</sup> Edition, Oxford University Press, England, 2001.
- [6] Ikoba, U.; Peng, H.; Li, H.; Miller, C.; Yu, C.; Wang, Q.; Nanoscale 7, 4291-4305, 2015.
- [7] Gilroy, K.K.; Astrophysical Journal 347, 835-48, 1989.
- [8] Guan, X.; Avci-Adali, M.; Alarçin, E.; Cheng, H.; Kashaf, S.S.; Li, Y.; Chawla, A.; Jang, H.L.; Khademhosseini, A.; Biotechnology Journal 12(5), 394-427, 2017.
- [9] Zhang, Y.; Yang, Y.; Tang, K.; Hu, X.; Zou, G.; Applied Polymer Science Journal 107, 891-7, 2008.
- [10] Kelly, G.S.; Alternative Medicine Review 16(2), 172-94, 2011.
- [11] Lee, D.H.; Szczepanski, M.; Lee Y.J.; Biochemical Pharmacology Journal 75, 2345-2355, 2008.
- [12] Berah, R.; Ghorbani, M.; Moghadamnia, A.; Int. J. Bio. Macro. 99, 731-738, 2017.
- [13] Kannan, N.; Veemaraj, T.; J. Chem. 247-56, 2009.
- [14] Abruzzi, R.; Dedavid, B.; Pires, M.; Cerâmica 61, 328-33, 2015.
- [15] Zhang, X.; Niu, Y.; Meng, X.; Li, Y.; Zhao, J.; Cryst. Eng. Comm. 15, 8166-72, 2013.
- [16] Xu, F.; Zhao, T.; Yang, T.; Dong, L.; Guan, X.; Cui, X.; Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 490, 22-9, 2016.
- [17] Zhang, Y.; Yang, Y.; Tang, K.; Hu, X.; Zou, G.; J. Appl. Poly. Sci. 107, 891-7, 2008.
- [18] Carvalho, D.H.Q.; Schiavon, M.A.; Physics Procedia 28, 22-27, 2012.
- [19] Popova, M.; Trendafilova, I.; Szegedi, Á.; Mihály, J.; Németh, P.; Marinova, S.G.; Microporous Mesoporous Materials 256-65, 2016.

## به کارگیری ماکروسیکل کالیکس [۴]آرن به عنوان عامل افزایش دهنده استحکام خام در آمیزه‌های لاستیکی

فرشته مطیعی<sup>۱\*</sup>، سعید تقوایی گنجعلی<sup>۲</sup> و هنریک مارقاریان پکاچکی<sup>۳</sup>

۱. استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲. استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۳. دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

دریافت: آبان ۹۸ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

**چکیده:** در این پژوهش، برای نخستین بار اثر تقویت‌کنندگی ماکروسیکل کالیکس [۴]آرن در بستر لاستیک و بر مقدار بهبود قوام آمیزه‌های لاستیکی (مورد استفاده در تایر) پیش از فرایند ولکانش و به وجود آمدن هر گونه پیوندهای عرضی بررسی شد. آمیزه‌های ویژه بید و لایه مورد استفاده در تایر موتورسیکلت، برای بررسی اثر مشتق ماکروسیکل کالیکسارن بر استحکام خام (با توجه به اهمیت بالا) انتخاب شده‌اند. با توجه به خام‌بودن آمیزه‌ها و عدم وجود هرگونه پیوند عرضی، مقادیر درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی به عنوان شاخص برای بررسی درصد استحکام خام آمیزه‌ها در نظر گرفته شد. کلونی‌های دوتایی کالیکس‌آرن نقش ویژه‌ای در آمیزه لاستیکی ایفا می‌کنند. مولکول‌های کالیکسی که دوبه‌دو جفت شده‌اند، به عنوان پلی بین زنجیره‌های لاستیکی عمل می‌کنند. بنابراین، موجب تقویت آمیزه‌ها شده و رفتاری شبیه به چندسازه‌ها از خود نشان می‌دهند و منجر به افزایش استحکام خام آمیزه می‌شوند.

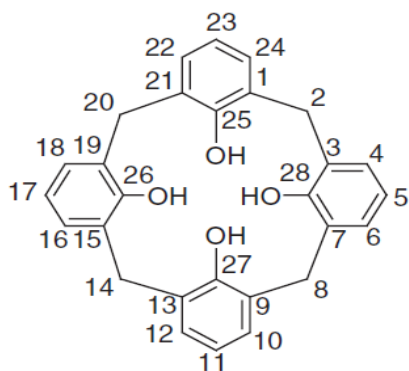
**واژه‌های کلیدی:** کالیکس [۴]آرن، لاستیک، استحکام خام، بید، لایه

### مقدمه

آج، دیواره، منجید شامل لایه، بید و آستر داخلی را نام برد. ناحیه بید در تایرها محل قرارگیری تایر بر رینگ است که باید سطح تماس مطلوبی میان تایر و رینگ ایجاد کند و در واقع، تکیه‌گاه مناسبی برای جلوگیری از خروج هوا (در تایرهای تیوبلس) باشد [۱].

تولید تایر قدمتی بالغ بر یک قرن دارد. در ۱۰۰ سال گذشته صنعتگران کوشیده‌اند تا با تکامل ساختار تایر به سهم خود، امکان توسعه هر چه بیشتر صنایع وسایل نقلیه را فراهم کنند. برای اشاره به بخش‌های اصلی هر تایر، می‌توان نواحی





شکل ۱ ترتیب و چگونگی شماره گذاری کالیکس [۴] آرن  
calix[4]arene-25,26,2,28-tetrol

همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می شود، در این مولکول ها، به منظور مشخص ساختن استخلاف بر مولکول، نامگذاری با نام استخلاف و موقعیت آن انجام می شود [۲]. همان گونه که در شکل ۲ نشان داده شده، ساختار کالیکس آرن ها همانند فنجان با لبه های بالایی و پایینی و حفره میانی است. سمت راست شکل، نوع هم ارز مولکول کالیکس [۴] آرن است که به طور عمومی به صورت فنجان شکل<sup>۴</sup> نمایش داده می شود [۴].

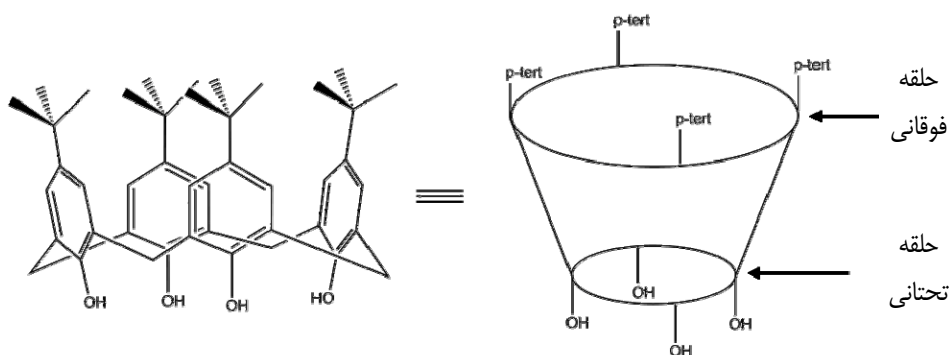
لایه های تشکیل دهنده منجید متحمل فشار باد داخلی تایر و تعیین کننده مقدار استحکام آن هستند. لایه ها به طور معمول از جنس نخ های نایلون، پلی استر و از سیم های فولادی نازک تولید می شوند که به صورت تار کنار یکدیگر قرار گرفته و از رشته های بسیار نازکی نیز به عنوان پود یا عامل نگهدارنده آن ها استفاده می شود. استفاده از این رشته ها تنها برای حفظ یکنواختی بوده و در کارایی فرآورده نهایی اثر چندانی ندارد. تعداد لایه های منجید نیز به نوع و کاربرد تایر بستگی دارد. همانگونه که چسبندگی لاستیک به عوامل تقویت کننده (سیم و نخ) در آمیزه های بید و لایه بسیار مهم است، استحکام خام<sup>۱</sup> آمیزه نیز در فرایند تولید از اهمیت بسزایی برخوردار است.

کالیکس آرن نام خانواده ای از درشت حلقه های ستزی است. این مولکول ها از حلقه هایی تشکیل شده اند که از موقعیت اُرتو نسبت به گروه هیدروکسیل با پل های متیلنی با یکدیگر پیوند یافته اند [۲]. نام کالیکس آرن در اصل به شکل تترامر حلقوی (مشتق شده از فنل) اشاره دارد که در پیکربندی آن هر چهار گروه آریل در جهت یکسانی قرار دارند [۳]. در شیوه متداول نامگذاری کالیکس آرن ها، عدد درج شده درون گروه بین دو بخش کالیکس و آرن، نشان دهنده تعداد واحدهای فنلی در ساختار مولکول است [۲].

کالیکس آرن های مشتق شده از فنل و رزورسینول<sup>۲</sup> را می توان با موقعیت قرارگیری گروه های OH تشخیص داد. به گونه ای که، کالیکس آرن های تشکیل شده از فنل، گروه های OH در موقعیت اِندو<sup>۳</sup> و در جهت حلقه میانی قرار دارند [۳] (شکل ۱).

1. Green-strength  
3. Endo

2. Resorcinol  
4. Cup-shape



Calix[4]arene

Cup-shaped Calix[4]arene Macrocycle

شکل ۲ دو حالت هم ارز برای نمایش مولکول کالیکس[۴]آرن

### بخش تجربی

مشخصات کاتوچوهای به کار گرفته شده در این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ مشخصات کاتوچوهای مورد استفاده

کشور	شرکت سازنده	ویژگی‌ها	کاتوچو
مالزی	Teh Ah Yau Rubber Factory	SMR-20 Dirt (max)= 0.16 %wt PRI index (min)= 40	NR
ایران	پتروشیمی تخت جمشید	Cold emulsion copolymerization Bonded Styrene= 22.5-24.5% Cobalt catalyst	SBR-1502
ایران	پتروشیمی تخت جمشید	Cold emulsion copolymerization Bonded Styrene= 22.5-24.5% Cobalt catalyst Oil content= 37.5 phr	SBR-1712

### مواد تشکیل دهنده آمیزه‌ها

مواد استفاده شده برای تهیه آمیزه‌های لاستیکی در جدول ۲ گزارش شده است. همه از نوع تجاری بودند و بدون هیچ گونه فرایندی به کار گرفته شده‌اند.

از آنجایی که گلدان‌ها به صورت قائم بر پایه خود می‌ایستند و این امر که کالیکس‌آرن نام خود را از گلدان (یا جام) یونانی گرفته است، ساختار کالیکس‌آرن‌ها می‌بایست ترجیحاً بدین صورت ترسیم شود که گروه‌های OH به سمت پایین و استخلاف‌های پارا متصل به آن به سوی بالا (اگزو) باشد. هدف از این پژوهش، بررسی اثر کالیکس[۴]آرن بر افزایش چسبندگی خام آمیزه بید و لایه بود و برای نخستین بار اثر تقویت‌کنندگی این ماکروسیکل در بستر لاستیک و بر مقدار بهبود قوام آمیزه‌های لاستیکی پیش از فرایند ولکانش<sup>۱</sup> بررسی شد. به تازگی، بررسی اثر ماکرومولکول‌های کالیکس‌آرن در آمیزه‌های لاستیکی مورد توجه قرار گرفته است، زیرا پژوهش‌ها حاکی از چندمنظوره بودن این ساختار در آمیزه‌های لاستیکی است [۵ تا ۹].

جدول ۲ مواد مورد استفاده در آمیزه‌های لاستیکی

نام ماده	شرکت سازنده	کشور
استتاریک اسید	PT. DUA KUDA	اندونزی
دوده (N-330)	کربن ایران	ایران
دوده (N-660)	کربن ایران	ایران
سیلیکا	(ULTRASIL Precipitated Silica) Evonik Industries AG	آلمان
رناسیت ۷	(Peptizol-7) Acmechem Limited	هند
روی اکسید	اکسید روی شکوهیه	ایران
روغن آروماتیک	ایرانول	ایران
کائولین	نرم کوبان	ایران
TMQ	Rongcheng CO., LTD.	چین
CBS	Taizhou Huangyan Donghai Chemical CO., LTD	چین
گوگرد نامحلول (OT-20)		
6PPD		
SP-1068		
MBTS		
PVI		

سنتز پارا-ترشویوتیل کالیکس [۴] آرن (۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳-  
تترا-ترشویوتیل-کالیکس [۴] آرن) پارا-ترشویوتیل کالیکس [۴] آرن  
مورد استفاده در این پژوهش بر پایه روند زیر و در سه مرحله اصلی  
فروشاندن<sup>۱</sup> (الف)، گازدایی<sup>۲</sup> / شکست گرمایی<sup>۳</sup> (ب) و رسوبدهی<sup>۴</sup>  
(ج) در آزمایشگاه تهیه شده است.

(الف) مرحله فروشاندن

مخلوط ۱۰۰ گرم پارا-ترشویوتیل فنل (۰/۶۶۶ مول)، ۶۲  
میلی لیتر محلول ۳۷٪ فرمالدهید (۰/۸۳ مول HCHO) و  
۱/۲ گرم (۰/۰۳ مول) سدیم هیدروکسید (متناظر با ۰/۰۴۵  
هم‌ارز به نسبت فنل) در ۳ میلی لیتر آب، در یک بالن سه  
دهانه سه لیتری به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق با یک  
همزن مکانیکی هم‌زده شد. سپس، ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ تا  
۱۲۰ °C در یک منتل گرمایی قرار گرفت. در این مدت  
مخلوط واکنش به توده‌ای گران‌رو (زرد تیره رنگ) تبدیل شد.

(ب) مرحله گازدایی / شکست گرمایی

پس از رساندن دمای ظرف واکنش به دمای اتاق،  
محتویات بالن در ۱۰۰۰ میلی لیتر دی فنیل اتر حل و در مدت  
۱ ساعت در دمای اتاق با همزن مکانیکی مخلوط شد.  
سپس، درحالی که جریان گاز نیتروژن با شدت زیاد به مدت  
حدود ۲/۵ ساعت از سطح محلول می‌گذشت، ظرف واکنش  
تا دمای ۱۲۰ °C گرم و در این دما ثابت نگه داشته شد. در  
طول این مدت که گازدایی و شکست گرمایی گفته می‌شود،  
رنگ زرد محلول به خاکستری تغییر یافت. زمانی که تبخیر  
آب متوقف شد، محتویات بالن با یک منتل گرمایی به مدت ۴  
ساعت بازروانی شد. بدین منظور، همزن مکانیکی به دهانه  
فوقانی بالن و به دو دهانه دیگر یک چگالنده<sup>۵</sup> (مبرد) و  
دماسنج متصل شد. پس از رسیدن دمای سامانه به ۲۴۸ °C،

مواد شیمیایی برای تهیه پارا-ترشویوتیل کالیکس [۴] آرن

در جدول ۳ مواد شیمیایی مورد استفاده برای تهیه  
ماکروسیکل پارا-ترشویوتیل کالیکس [۴] آرن ارایه شده‌اند.

جدول ۳ مواد مورد نیاز برای سنتز کالیکس [۴] آرن با

خلوص آزمایشگاهی

نام ماده	شرکت سازنده
پارا-ترشویوتیل فنول	Merck
سدیم هیدروکسید	Sigma-Aldrich
محلول فرمالدهید (۳۷٪)	-
دی فنیل اتر	Tetrachem
اتیل استات	Merck
استیک اسید	Merck
استون	Merck
آب مقطر	-

1. Settle down

2. Degassing

3. Thermal cracking

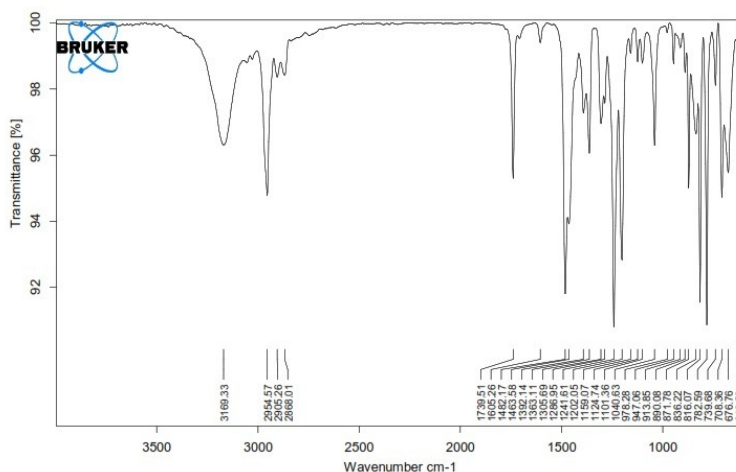
4. Work-up

5. Condenser

شسته شد. تحت شرایط یادشده، ۶۶ گرم پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن با دمای ذوب ۳۴۲ تا ۳۴۴ °C به دست آمد.

#### شناسایی پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن

برای شناسایی این ماده از (ATR Cell, Bruker, FTIR (Tensor 27, Germany) در گستره ۶۰۰ تا ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> استفاده شد. طیف FTIR پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. این طیف بیانگر سنتز موفق پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن است.



شکل ۳ طیف FTIR مولکول پارا-ترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن

دوم، مواد پخت همراه با پارا-بوتیل کالیکس[۴]آرن (و یا رزین SP-1068 در آمیزه بید) (فاینال) بر غلتک آزمایشگاهی به آمیزه‌ها افزوده شدند. مواد ریزش یافته به روی سینی زیر غلتک‌ها، جمع‌آوری و دوباره بر آمیزه‌ها (در میان دو غلتک) افزوده شدند. برای اختلاط کامل، از سمت راست و چپ برش‌هایی بر آمیزه به مقدار دو سوم طول غلتک داده شد و آمیزه برش داده شده به سمت مخالف تا زده شد. فرایند چاقوزنی از هر طرف ۴ بار تکرار شد. در طول زمان اختلاط، فاصله میان غلتک‌ها به‌طور دستی تنظیم شدند. در نهایت،

#### تهیه آمیزه‌های لاستیکی

فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی تهیه شده ویژه آمیزه بید و لایه به ترتیب در جدول‌های ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. آمیزه‌های لاستیکی برپایه استاندارد ASTM D3182 و با دستگاه‌هایی با مقیاس آزمایشگاهی تهیه شدند. مرحله نخست، اختلاط آمیزه‌های لاستیکی (آمیزه مستر) با مخلوط‌کن داخلی آزمایشگاهی با دور چرخش ۷۰ rpm انجام شد. سپس، آمیزه به دست آمده بر غلتک آزمایشگاهی چرخانده شد تا آمیزه به صورت یکنواخت در آید. در مرحله

آمیزه بر صفحه‌ای فلزی نگهداری شدند. در جدول ۶ مشخصات تجهیزات و دستگاه‌های به کار رفته ارائه شده است.

آمیزه نواری رول شده در چندین مرحله از جهت‌های معکوس تا زده شدند و با عبور از میان غلتک‌ها به صورت آمیزه نهایی در آمدند. هر یک از آمیزه‌ها پس از مرحله نخست و دوم اختلاط، به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق برای استراحت

جدول ۴ فرمولاسیون آمیزه بید

نمونه									اجزاء، phr
B-9	B-8	B-7	B-6	B-5	B-4	B-3	B-2	B-1	
۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰	SMR-20
۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	۶۸/۰	روغن + دوده
۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	۰/۱	نسبت شتاب‌دهنده/ گوگرد
-	-	-	-	۷/۵	۵/۰	۲/۵	۱/۰	-	رزین فنولی
۷/۵	۵/۰	۲/۵	۱/۰	-	-	-	-	-	کالیکس [۴] آرن
۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	۱۷/۶	افزودنی‌های دیگر

### نتیجه‌ها و بحث

#### فرضیه پیوند مولکول‌های کالیکس آرن

در پیش، عملکرد ماکروسیکل کالیکس [۴] آرن در آمیزه‌های لاستیکی بید و لایه بر ویژگی رئولوژیکی و فیزیکی- مکانیکی توسط نگارندگان این مقاله بررسی شده است [۱۰]. در پژوهش حاضر، با در نظر داشتن این نکته که دمای ذوب کالیکس حدود  $343^{\circ}\text{C}$  است و این ماده در دمای پخت اعمال شده ( $155^{\circ}\text{C}$ ) به حالت مذاب در نمی‌آید تا واکنش شیمیایی رخ دهد، آزمون استحکام خام از آمیزه برای اثبات آن انجام شد. با توجه به این که واکنش شیمیایی می‌تواند رخ دهد، مولکول‌های کالیکس قادر هستند تا به یکدیگر متصل شوند. همان‌گونه که در شکل ۴ نمایش داده شده است، مولکول‌های کالیکس آرن از جهت حلقه پایینی خود با برقراری پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر می‌پیوندند و کلونی‌های دوتایی به وجود می‌آورند. لازم به ذکر است، پیوندهای هیدروژنی یادشده بین مولکولی و درون مولکولی هستند.

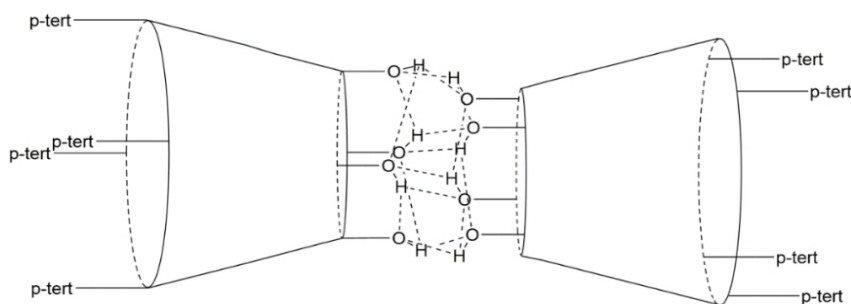
جدول ۵ فرمولاسیون آمیزه لایه

نمونه						اجزاء، phr
P-6	P-5	P-4	P-3	P-2	P-1	
۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	۵۴/۶	SMR-20
۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	۳۳/۵	SBR-1712
۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	۲۱/۱	SBR-1502
۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	۶۹/۰	روغن + دوده
۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	نسبت شتاب‌دهنده/ گوگرد
۷/۵	۵/۰	۳/۷	۲/۵	۱/۰	۰/۰	کالیکس [۴] آرن
۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	۱۶/۵	افزودنی‌های دیگر

جدول ۶ دستگاه‌های آزمایشگاهی مورد استفاده در تهیه آمیزه

#### لاستیکی و انجام آزمون

کشور	مدل	شرکت سازنده	دستگاه‌ها
بریتانیا	1026	Instron	دستگاه اندازه‌گیری کشش (Tensile Machine)
بریتانیا	-	Farrel	مخلوط کن داخلی آزمایشگاهی (Banbury)
ژاپن	8x20 (Inch)	Inoue Rubber CO., LTD.	میل (غلتک) آزمایشگاهی (Open-mill)



شکل ۴ یک کلونی کالیکس [۴]آرن دوتایی، تشکیل شده با پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی از جهت حلقه‌های پایینی

پارگی با پنج تکرار برای هر نمونه به عنوان مقدار استحکام خام در جدول‌های ۸ و ۹ آورده شده است. اثر غلظتی مولکول‌های کالیکس نیز بر استحکام خام آمیزه‌های لاستیکی در شکل ۵ نشان داده شده است. شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهند که با افزایش مقدار کالیکس در آمیزه‌ها بیش از ۱/۰ phr، ازدیاد طول در نقطه پارگی دچار افت می‌شود. این نتیجه نشان‌دهنده افزایش استحکام خام آمیزه‌ها است. عاملی که منجر به افزایش استحکام خام می‌شود، افزایش غلظت کالیکس است. در بخش فرضیه پیوند مولکول‌های کالیکس آرن، قابلیت مولکول‌های کالیکس در تشکیل کلونی‌های دوتایی مطرح شد. این کلونی‌ها نقش ویژه‌ای در آمیزه‌ها ایفا می‌کنند. همان‌طور که در شکل ۷ نمایش داده شده است، مولکول جفت‌شده کالیکس همانند یک پل میان زنجیره‌های بسیاری لاستیک رفتار می‌کند و به نوعی زنجیره‌های لاستیک را به هم پیوند می‌دهد. این پیوند به کمک گروه‌های آلکیلی در دو سوی کلونی‌ها به وقوع می‌پیوندد. در این میان، با افزایش غلظت کالیکس و به دنبال افزایش مقدار پیوندهای هیدروژنی در پل‌های تشکیل شده، استحکام خام آمیزه افزایش می‌یابد [۱۲]. از این رو، کلونی‌های کالیکس موجب افزایش استحکام آمیزه شده و با تقویت آن، رفتاری مشابه با چندسازه از خود نشان می‌دهد. در نتیجه، زمانی که جفت‌های کالیکس آرن زنجیره‌های بسیاری را از دو طرف نگه می‌دارند، استحکام خام آمیزه‌ها

بر پایه نتایج به دست آمده، با افزودن کالیکس با غلظت بیش از ۱/۰ phr در آمیزه لاستیکی، این مولکول‌ها با یکدیگر اتصالات دوتایی برقرار کرده و پس از جفت‌شدن تشکیل کلونی‌های دوتایی می‌دهند و در سرتاسر آمیزه لاستیکی پخش می‌شوند.

#### استحکام خام آمیزه لاستیکی

بر پایه تعریف ارائه شده در استاندارد ISO 9026[11]، به مقاومت آمیزه لاستیکی خام یا واولکانش<sup>۱</sup> یافته در برابر تغییر شکل کششی یا شکست، استحکام خام گفته می‌شود. با توجه به خام‌بودن آمیزه‌ها و عدم وجود هرگونه عرضی<sup>۲</sup>، آزمون ازدیاد طول در نقطه پارگی به عنوان شاخص برای بررسی درصد استحکام خام آمیزه‌ها در نظر گرفته شد. برای اندازه‌گیری مقدار استحکام خام، بر پایه استاندارد مذکور، ورق‌هایی به ضخامت ۲ تا ۴ میلی‌متر از آمیزه‌های لاستیکی (فاینال) حاوی مقادیر متفاوتی از کالیکس آماده شد. تعداد ۵ دمبل (Type 1<sup>۳</sup>) بر پایه استاندارد ISO 37 از ورق هر آمیزه خارج شدند. آزمون ازدیاد طول در نقطه پارگی با دستگاه کشش انجام شد. نتایج این آزمون در جدول ۷ گزارش شده است. شایان ذکر است، میانه درصد ازدیاد طول در نقطه

1. Devulcanisation

2. Crosslink

3. Die C in ASTM D412

ادامه جدول ۷ ازدیاد طول در نقطه پارگی نمونه آمیزه‌های خام

آمیزه لایه	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	آمیزه بید	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)
P-5	۲۹۰	B-9	۴۱۰
	۱۹۰		۴۲۷
	۲۴۲		۴۶۵
	۲۹۰		۳۵۰
	۲۵۸		۳۸۳
P-6	۲۷۰		
	۱۸۰		
	۲۵۰		
	۲۴۲		
	۱۸۰		

به‌طور یقین افزایش می‌یابد. همبستگی همه نتایج به‌دست آمده از آمیزه‌های خام را می‌توان با نتایج به‌دست آمده از مقاله پیشین تصدیق کرد [۱۰].

جدول ۷ ازدیاد طول در نقطه پارگی نمونه آمیزه‌های خام

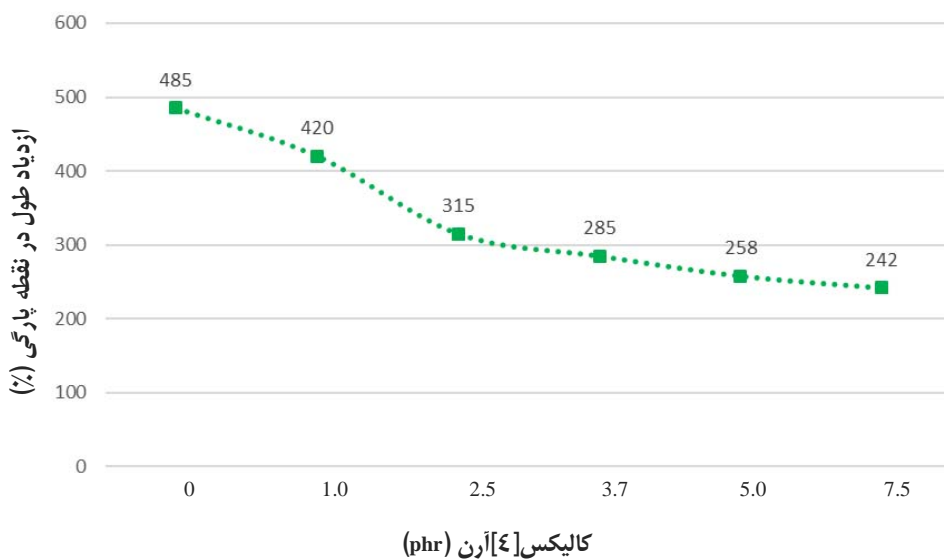
آمیزه لایه	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	آمیزه بید	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)
P-1	۸۸۰	B-1	۵۰۵
	۴۴۰		۴۴۰
	۴۱۰		۴۳۰
	۷۲۰		۴۸۵
	۴۸۵		۵۳۰
P-2	۴۴۰	B-6	۵۷۰
	۳۴۰		۵۲۰
	۴۶۵		۴۶۵
	۳۸۵		۵۰۵
	۴۲۰		۵۷۰
P-3	۳۸۰	B-7	۳۴۰
	۲۵۰		۴۲۵
	۳۱۵		۴۷۷
	۲۷۰		۴۹۵
	۳۳۰		۴۷۷
P-4	۲۴۸	B-8	۴۵۵
	۲۸۵		۴۲۷
	۳۱۰		۴۰۵
	۲۸۵		۴۱۵
	۲۶۸		۴۲۵

جدول ۸ میانه مقادیر ازدیاد طول در نقطه پارگی (%) نمونه آمیزه‌های خام لایه

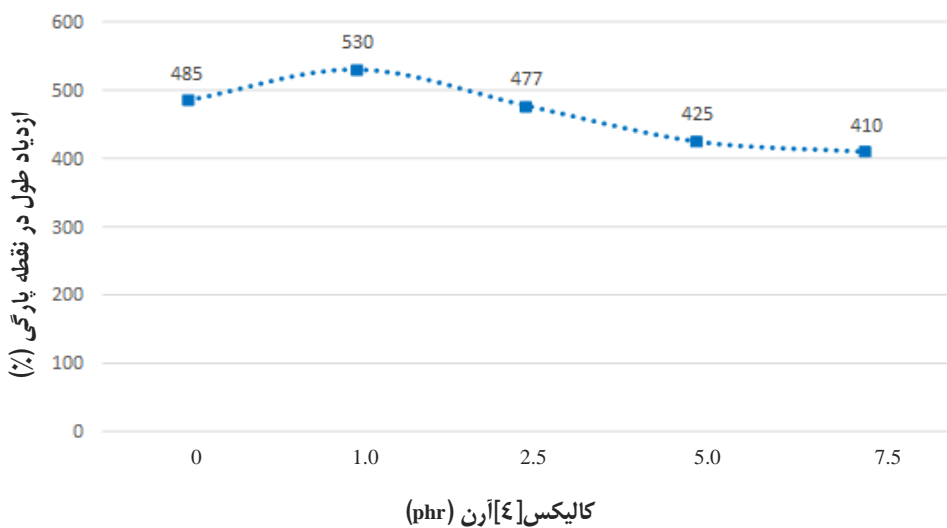
آمیزه لایه	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
کالیکس [۴] آرن، phr	۰٫۰	۱٫۰	۲٫۵	۳٫۷	۵٫۰	۷٫۵
ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	۴۸۵	۴۲۰	۳۱۵	۲۸۵	۲۵۸	۲۴۲

جدول ۹ میانه مقادیر ازدیاد طول در نقطه پارگی (%) نمونه آمیزه‌های خام بید

آمیزه بید	B-1	B-6	B-7	B-8	B-9
کالیکس [۴] آرن، phr	۰٫۰	۱٫۰	۲٫۵	۵٫۰	۷٫۵
ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	۴۸۵	۵۳۰	۴۷۷	۴۲۵	۴۱۰

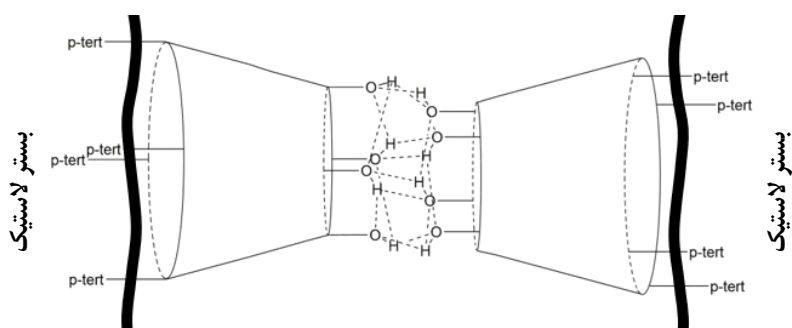


شکل ۵ ارتباط میان مقدار کالیکس و مقادیر میانه ازدیاد طول در نقطه پارگی (%، نمونه آمیزه‌های خام لایه



شکل ۶ ارتباط میان مقدار کالیکس و مقادیر میانه ازدیاد طول در نقطه پارگی (%، نمونه آمیزه‌های خام بید





شکل ۷ افزایش استحکام خام آمیزه توسط مولکول‌های کالیکس

### نتیجه‌گیری

کالیکس جفت‌شده، به‌عنوان پلی بین زنجیره‌های لاستیکی موجب تقویت آمیزه‌ها می‌شوند و رفتاری شبیه به چندسازه‌ها از خود نشان می‌دهند. در نتیجه، زمانی که زنجیره‌ها را از دو طرف نگه می‌دارند، استحکام خام آمیزه‌ها باید افزایش یابد. در نتیجه، در آمیزه‌های حاوی بیش از ۱۰ phr کالیکس، اثر غلظت کالیکس [۴] آرن بر استحکام خام همانند یک واکنش استوکیومتری از درجه صفر است که مستقل از غلظت است.

در آمیزه‌های خام لاستیکی بید و لایه که عاری از هرگونه پیوند عرضی هستند، مقادیر درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی به‌عنوان شاخص برای بررسی مقدار (درصد) استحکام (قوام) خام آمیزه‌ها در نظر گرفته شد. نقش ویژه‌ای که جفت‌های دوتایی کالیکس آرن در کامپاند لاستیکی ایفا می‌کنند، پس از انجام آزمون‌ها تعیین شد. مولکول‌های

### مراجع

- [1] Erman, B.; Mark, E.; Roland, M.C.; The Science and Technology of Rubber 12, 14-25, 2013.
- [2] Sameni, S.; M.Sc. Dissertation, Tehran North Branch, Islamic Azad University, 1382.
- [3] Gutsche, C.D., "Calixarenes: An Introduction (2)", The Royal Society of Chemistry, Germany. 2008.
- [4] Gutsche, C.D.; Chemistry 12, 114-120, 2008.
- [5] Li, H.; Journal of Applied Polymer Science 134(31), 45144-45152, 2017.
- [6] Li, H.; Plastics, Rubber and Composites 46(6), 251-257, 2017.
- [7] Mohamadi, H.; Russian Journal of Applied Chemistry 92(6), 809-816, 2019.
- [8] Servati, Z; Journal of Porous Materials 25(5), 1463-1474, 2018.
- [9] Subramaniam, K.; Heinrich, G.; Carbon Nanotubes Rubber Composites 12, 310-315, 2015.
- [10] Pekachaki, H.M.; Rubber Chemistry and Technology 10, 118-125, 2017.
- [11] ISO 9026, Raw rubber or unvulcanized compounds determination of green strength, 2007.
- [12] Durairaj, R.B.; Rubber Science 26, 148-157, 2013.

## بررسی سنتیکی و مطالعه طول عمر مواد ۵-برومو-۲-((۱-هیدروکسی بوتان-۲- ایل)ایمینو)متیل)فنل و ۲-((۲-هیدروکسی بنزیلیدن)آمینو)اتیل)آمینو)فنل به عنوان بازدارنده‌های خوردگی با روش‌های الکتروشیمیایی نوین تبدیل فوریه سریع

محسن مرکزی<sup>۱</sup>، جواد شعبانی شایه<sup>۲\*</sup> و بهنام راسخ<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات پروتئین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.
۲. استادیار مرکز تحقیقات پروتئین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.
۳. استادیار پژوهشکده بیوتکنولوژی و محیط‌زیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: آبان ۹۹

**چکیده:** خوردگی فلزها از دیرباز عامل مهمی در تحمیل خسارت به همه صنایع بوده که روش‌های متفاوتی از جمله کاربرد علم الکتروشیمی و بازدارنده‌های خوردگی در کشف و جلوگیری از آن موثر بوده است. یکی از نکته‌های مهمی که در مورد بازدارنده‌های خوردگی باید توجه داشت، طول عمر سینتیک بازدارندگی آن‌ها است. در این پژوهش، عملکرد دو نوع بازدارنده به نام‌های ۵-برومو-۲-((۱-هیدروکسی بوتان-۲- ایل)ایمینو)متیل)فنل ( $C_{11}H_{14}BrNO_2$ ) و ۲-((۲-هیدروکسی بنزیلیدن)آمینو)اتیل)آمینو)فنل ( $C_{15}H_{16}N_2O_2$ ) از نظر سینتیک و مقدار طول عمر مفید بازدارندگی در کاهش نرخ خوردگی فولاد آلیاژ A106 Gr.b به کارگرفته شده در خطوط لوله انتقال نفت در محیط خورنده سولفوریک اسید یک میلی‌مولار مورد بررسی شد. مقایسه بین این دو بازدارنده و نقش عنصر نیتروژن در عملکرد این دو و ماندگاری آن‌ها در محیط به کمک روش الکتروشیمیایی تبدیل فوریه سریع برای پردازش داده‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که بازدارنده  $C_{11}H_{14}BrNO_2$  با داشتن سینتیک آهسته‌تر در روند تجزیه برای مدت طولانی‌تر در محیط باقی می‌ماند و نسبت به عمل مهار خوردگی موثرتر واقع می‌شود. همچنین این بازدارنده با وجود داشتن یک عنصر نیتروژن کمتر در ساختار خود، به علت داشتن ساختار فضایی مساعدتر و قراردگی بهتر آن عنصر در سطح فلز مورد خوردگی، عملکرد بسیار مناسب‌تری در مهار خوردگی فولاد دارد.

**واژه‌های کلیدی:** خوردگی، فولاد، بازدارنده خوردگی، آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای، الکتروشیمی، تبدیل فوریه سریع

## مقدمه

بر پایه پژوهش‌های دولتی و غیردولتی صورت گرفته در ایالات متحده سالانه حدود ۲۲۰ میلیارد دلار صرف هزینه‌های ناشی از خوردگی می‌شود. این هزینه معادل ۳ تا ۴ درصد تولید ناخالص ملی این کشور برآورد می‌شود. نکته مهم اینکه حدود ۱۵ درصد از این خسارت با کمک روش‌های موجود قابل ذخیره‌سازی و بازگشت است [۱]. رقم خسارت‌ها مربوط به بخش تولیدی صنعت نفت و گاز در آمریکا در سال ۲۰۰۲ در حدود ۱/۴ میلیارد دلار است [۲]. پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد که هزینه‌های مربوط به خوردگی در صنایع نفت و گاز حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد هزینه‌های جاری تحمیل شده بر این صنعت است [۳].

محل بروز این خسارت‌ها مواردی مانند گرفتگی لوله‌ها و صافی‌ها، عدم کارایی سامانه‌های تبادل گرمایی بر اثر خسارت‌های ناشی از خوردگی، کاهش استحکام سازه‌های فلزی، نشست نفت و فراورده‌های آن از لوله و مخزن‌های ذخیره‌سازی و چندین مسئله دیگر است [۴]. از این رو، مقابله با خوردگی برای شرکت‌های نفتی نوعی نیاز وافر اقتصادی بشمار می‌رود. افزون بر مسائل اقتصادی، مسائل زیست‌محیطی مانند جلوگیری از نشست نفت و فراورده‌های آن در محیط‌زیست عامل مهم دیگری برای پیشگیری خوردگی، پیش از رسیدن به حالت بحرانی است [۵].

روش‌های متفاوتی برای جلوگیری از فرایند خوردگی مانند پوشش‌های مقاوم به خوردگی شامل آلی و غیر آلی، محافظت الکتروشیمیایی، آندایزینگ<sup>۱</sup>، حفاظت کاتدی و روش‌های متنوع دیگر موجود است [۴ و ۶ تا ۹]. یکی دیگر از مهم‌ترین روش‌های به‌کارگرفته‌شده در جلوگیری از خوردگی، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی است. به‌طور کلی واکنش خوردگی واکنشی است الکتروشیمیایی که از دو نیم‌واکنش آندی و کاتدی تشکیل شده که با حذف هر یک از

این دو واکنش جریان خوردگی متوقف می‌شود. بازدارنده‌های خوردگی با ایجاد اختلال در نیم‌واکنش‌های آندی و یا کاتدی مانع خوردگی فلز موردنظر می‌شوند [۴]. گزارش‌های بسیاری درباره استفاده از بازدارنده‌های آلی خوردگی به چاپ رسیده است که با روش‌های الکتروشیمیایی میزان عملکرد و کارایی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.

در فرایند خوردگی، فلزها طی واکنشی خودبه‌خودی به اکسید پایدار خود تبدیل می‌شوند. از این رو، توقف صددرصدی این واکنش ناممکن است و همه روش‌های مبارزه و جلوگیری از خوردگی برای کندکردن حداکثری این واکنش خودبه‌خودی به‌کارگرفته می‌شوند. در بین بازدارنده‌های متفاوت خوردگی، بازدارنده‌های حاوی نیتروژن، اهمیت ویژه‌ای دارند. عنصر نیتروژن با حضور در محل واکنش با فلز از فعالیت اکسایش و اکسایش فلز جلوگیری می‌کند [۱۰].

امروزه با پیشرفت روش‌های الکتروشیمیایی و همخوانی ذاتی واکنش خوردگی با مبحث الکتروشیمی، از این روش به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین راهکارها برای تشخیص و بررسی نرخ خوردگی استفاده می‌شود. پرکاربردترین روش‌های الکتروشیمیایی شامل روش‌هایی مانند، مقاومت قطبشی ( $R_p$ ) و برون‌یابی تافل<sup>۳</sup> و طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی ( $EIS$ )<sup>۴</sup> است. این روش‌ها اطلاعات مناسبی در مورد کلیت کارایی بازدارنده‌های خوردگی ارائه می‌دهند ولی نشان‌دهنده دقیق سینتیک بازدارنده‌ها و پایداری آن‌ها در محیط نیستند. دیگر روش نوین در اندازه‌گیری نرخ خوردگی، آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای ( $CV$ )<sup>۵</sup> است [۱۱]. این روش که در پژوهش پیش‌رو به‌کارگرفته شده است، به‌طور ذاتی بیشترین وابستگی به سرعت حرکت الکترون‌ها میان الکترودها را دارد. این ارتباط با سرعت

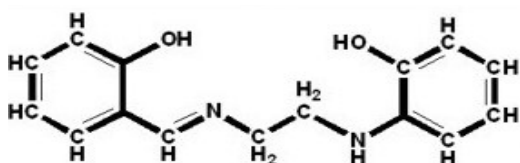
1. Anodizing

2. Polarisation Resistance

3. Tafel extrapolation

4. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

5. Cyclic voltammetry



شکل ۲ ساختار  $C_{15}H_{16}N_2O_2$  (در این پژوهش بازدارنده B)

برای راهاندازی سامانه سه الکترودی، از قطعات فولاد آلیاژ ASTM A106 Gr.B مشابه لوله‌های میدان نفتی سروستان استان فارس با ابعاد سطح ۳۰ میلی‌متر مربع استفاده شد. این قطعات پس از اتصال به سیم‌های مسی با رزین اپوکسی مستقر و به کمک کاغذ سمباده شماره ۲۰۰۰ برند Softflex آلمان صیقل داده شدند. برای تیمار سطح و رفع آلودگی از الکل اتیلیک ۷۰ درصد استفاده شد. نمونه‌های به‌دست آمده به‌عنوان الکتروود کار در سامانه الکتروشیمیایی، الکتروود  $Ag/AgCl$  اشباع به‌عنوان الکتروود مرجع و الکتروود پلاتینی به‌عنوان الکتروود کمکی به‌کار گرفته شدند.

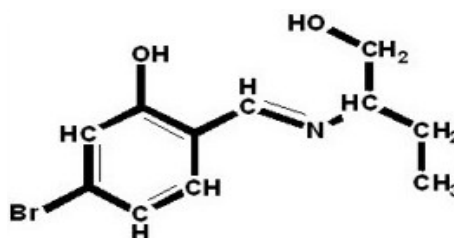
ظرف‌های نمونه حاوی سولفوریک اسید یک میلی‌مولار به‌عنوان ماده خورنده تهیه شدند. در سل‌های آزمون افزون‌بر عامل خورنده از بازدارنده مورد بحث نیز استفاده شد. همه آزمون‌ها در دمای  $25^\circ C$  انجام شدند. سه ظرف نمونه تهیه شد که ظرف اول به‌عنوان شاهد و فاقد بازدارنده خوردگی و فقط دارای محلول سولفوریک اسید یک میلی‌مولار به‌عنوان محیط خورنده و ظرف‌های دوم و سوم افزون‌بر محیط خورنده یاد شده، دارای بازدارنده‌های مورد بحث به‌صورت جداگانه و هر یک به غلظت یک میلی‌مولار بودند.

آزمون‌های رهنبدی الکتروشیمیایی بر پایه پتانسیل مدار باز پس از مدت زمان غوطه‌وری ۱۵ تا ۲۰ دقیقه، بازه فرکانس ۱۰۰۰۰۰ تا ۰/۰۱ هرتز و دامنه نوسان ۱۰ mV آزمون‌های قطبش<sup>۵</sup> تا فل با بازه پتانسیل ۰/۵۰ تا -۰/۳۸ ولت و نرخ اسکن  $0.5 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$  و مدت زمان غوطه‌وری ۱۵

واکنش، نقطه مثبتی برای اندازه‌گیری سینتیک واکنش خوردگی و عملکرد بازدارنده‌ها در طول زمان، در اختیار کاربر قرار می‌دهد. اساس تخمین مقدار بار منتقل‌شده به کمک روش CV بر پایه تابع تبدیل فوریه سریع<sup>(۱) (FFT)</sup> است که بر این پایه روش آمپروالت‌سنجی چرخه‌ای تبدیل فوریه سریع<sup>(۲) (FFTCV)</sup> شکل گرفته است. این روش افزون بر اینکه به تنهایی یک ابزار پردازش داده بسیار مهم است، به‌عنوان جزء جدایی‌ناپذیر روش‌های دستگاهی زیادی مانند طیف‌سنجی فروسرخ و رزونانس مغناطیسی هسته به‌کار می‌رود. صورت کلی این روش بر مبنای «نمایش داده پیوسته به‌صورت اجزای امواج سینوسی آن داده» است [۱۲ و ۱۳].

### بخش تجربی

دو نوع ماده بازدارنده نیتروژن‌دار با نام‌های آیوپک ۵-برومو-۲-((۱-هیدروکسی‌بوتان-۲-یل)ایمینو)متیل)فنل<sup>۳</sup> ( $C_{11}H_{14}BrNO_2$ ) (در این پژوهش بازدارنده A) و ۲-((۲-هیدروکسی‌بنزیلیدن)آمینو)اتیل)آمینو)فنل<sup>۴</sup> ( $C_{15}H_{16}N_2O_2$ ) (در این پژوهش بازدارنده B) تهیه شدند. ساختار این دو ترکیب در شکل‌های ۱ و ۲ مشخص است.



شکل ۱ ساختار  $C_{11}H_{14}BrNO_2$  (در این پژوهش بازدارنده A)

1. Fast Fourier transform

3. 5-bromo-2-(((1-hydroxybutan-2-yl)imino)methyl)phenol

5. Polarization

2. Fast Fourier transform continuous cycle voltammetry

4. 2-(((2-hydroxybenzylidene)amino)ethyl)amino)phenol

$$\Delta Q(n\tau) = \frac{\Delta E}{V} \left( \sum_{E=E1}^{E=E2} i_{(n,E)} - \sum_{E=E1}^{E=E2} i_{(n,E)} \right) \quad (3)$$

### نتیجه‌ها و بحث

#### آزمون‌های رهنبدی الکتروشیمیایی و قطبش تافل

شکل ۳ نشان‌دهنده منحنی‌های مربوط به آزمون رهنبدی یا مقاومت الکتروشیمیایی برای سنجش خوردگی فولاد مورد بحث در محیط شاهد و دو نوع بازدارنده A و B است. در شکل ۳-الف منحنی نایکوئیست<sup>۲</sup> در آزمون رهنبدی الکتروشیمیایی مقاومت سامانه نسبت به عبور جریان متناوب الکتریکی از فرکانس زیاد به فرکانس کم سنجیده می‌شود. منحنی نایکوئیست به‌دست آمده از این آزمون شامل یک نیم‌دایره است که شعاع محور افقی آن نشان‌دهنده مقاومت حقیقی و نماینده مقاومت انتقال بار و در نتیجه معرف نسبت معکوسی از میزان خوردگی است [۱۵]. در شکل ۳، موردهای ب و ج نمودارهای فاز<sup>۳</sup> و بُد<sup>۴</sup> به‌دست از آزمون مقاومت خوردگی قابل‌مشاهده است. همچنین جدول ۱ نیز نشان‌دهنده مقدار مقاومت انتقال بار<sup>۵</sup> برای همان آزمون‌های رهنبدی ذکر شده یعنی فلز مورد خوردگی در محیط‌های نام برده است. شکل ۴ مدار معادل مرتبط با نمودارهای شکل ۳ است.

شکل ۵ نشان‌دهنده نمودار آزمون‌های تافل برای سنجش خوردگی فولاد در محیط شاهد و محیط حاوی دو نوع بازدارنده خوردگی است. جدول ۲ در بردارنده داده‌های به‌دست آمده در محیط‌های مشابه آزمون‌های رهنبدی است. منحنی به‌دست آمده از آزمون تافل شامل دو باله برای نیم واکنش‌های آندی و کاتدی است. که با تعیین محل تلاقی خطوط مماس بر این دو باله نقطه متناظر برای پتانسیل و

تا ۲۰ دقیقه، آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای با سرعت رویش  $10 \text{ v.S}^{-1}$  و بازه پتانسیل صفر تا  $1/4$  ولت به‌صورت جداگانه و  $fn$  دستگاه الکتروشیمی Ivium: Vertex.One ساخت هلند روی نمونه‌ها اعمال شد. همچنین، نمودارها و تفسیر و استخراج داده‌های عددی از آنها با نرم‌افزار رابط کاربری Ivium انجام شد. لازم به ذکر است که پس از اعمال هر نوع از آزمون‌های EIS، تافل و آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای، مراحل تهیه محلول‌ها، سمباده زنی نمونه‌های فولادی و تیمار آنها و همچنین، مدت زمان غوطه‌وری در مورد آزمون‌های EIS و تافل برای اطمینان از تشابه حداکثری آزمون‌ها دوباره تکرار و رعایت شد.

استفاده از تبدیل فوریه سریع برای پردازش داده‌های

#### آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای

آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای با دستگاه و نرم‌افزار التراب<sup>۱</sup> برای تبدیل فوریه سریع پردازش شد. پایه بررسی‌های الکتروشیمیایی در این روش با معادله‌های ۱ و ۲ انجام می‌شود.

$$\Delta Q_n = \int_{E_1}^{E_2} \Delta i_{(n,E)} dE - ave \left[ \int_{E_1}^{E_2} \Delta i_{(m,E)} dE \right] \quad (1)$$

$$\Delta Q_n = Q_n - Q_{ave} \quad (2)$$

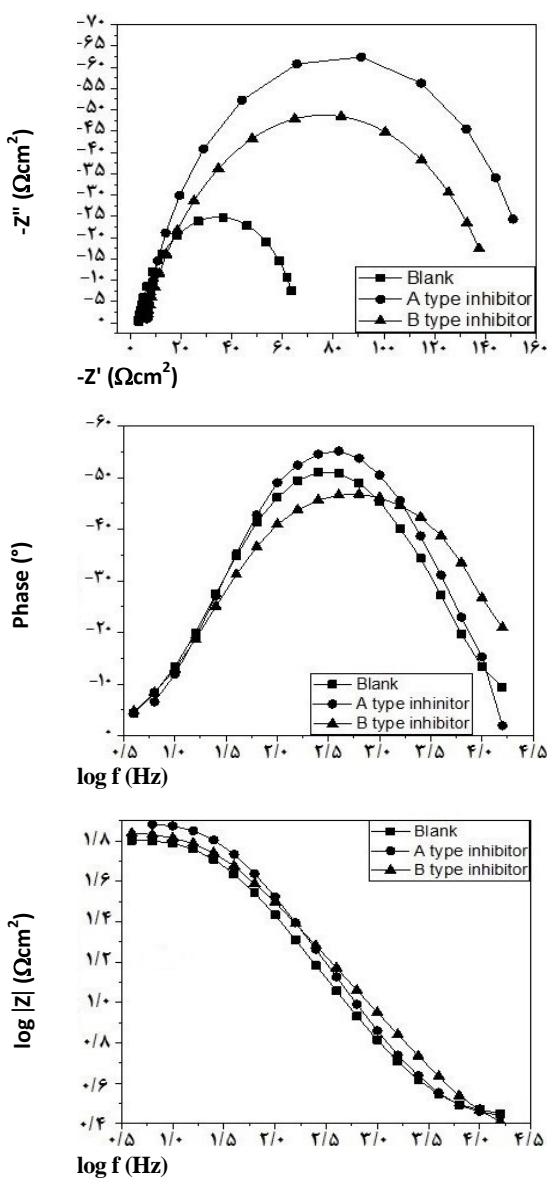
در این معادله‌ها  $Q_{ave}$  میزان میانگین بار الکتریکی است که در بازه پتانسیلی انتخاب شده  $(E_1 - E_2)$  اندازه‌گیری شده است.  $m$  تعداد نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای است که  $Q_{ave}$  از آنها محاسبه شده است.

معادله (۳) نشان‌دهنده الگوریتم کلی اندازه‌گیری بار محاسبه شده در این روش است [۱۳ و ۱۴].

1. Ultra lab  
4. Bode

2. Nyquist plot  
5. Charge Transfer Resistance ( $R_{ct}$ )

3. Phase

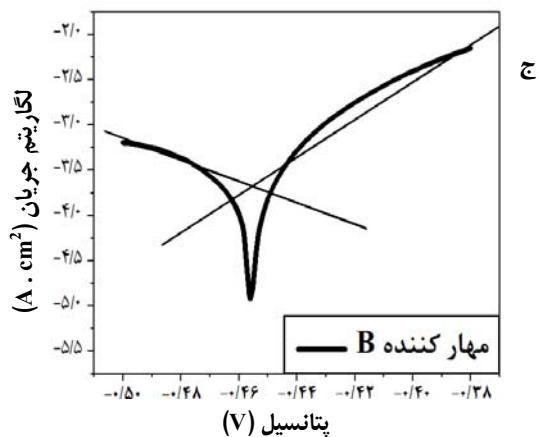
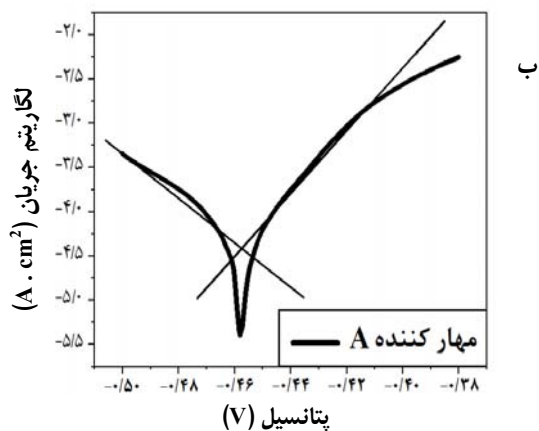
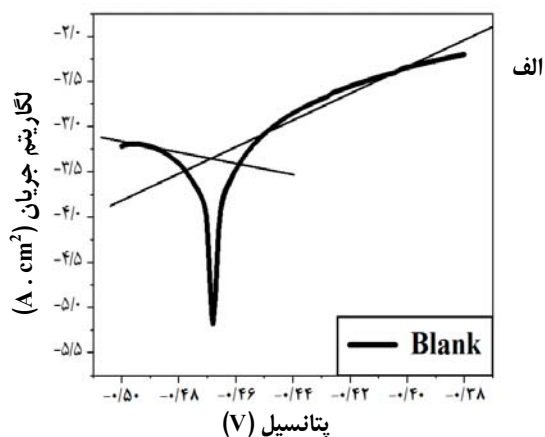


شکل ۳ نمودارهای مقاومت الکتروشیمیایی نشان‌دهنده میزان خوردگی فولاد A106 Gr.b برای دو نوع بازدارنده به غلظت یک میلی‌مولار و نمونه شاهد شامل نمودار نایکوییست (الف)، نمودار فاز (ب) و نمودار بُد (ج)

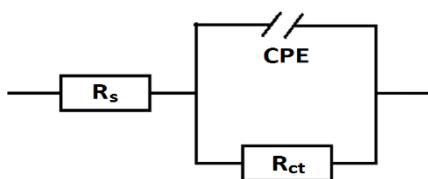
الف شدت جریان خوردگی<sup>۱</sup> فلز موردنظر در محیط خورنده تعیین می‌شود نقطه پتانسیل و شدت جریان خوردگی در جدول ۲ قابل مشاهده است. این خطوط مماس در واقع نشان‌دهنده شیب بازوهای آندی و کاتدی هستند که به کمک آن‌ها نقطه متناظر با خوردگی تعیین می‌شود [۱۶ و ۱۷]. خطوط مماس اشاره شده در شکل ۶ و زوایای  $\beta_a$  و  $\beta_c$  مرتبط با آن‌ها در جدول ۲ قابل مشاهده هستند. نقطه متناظر با نقطه خوردگی با داشتن پتانسیل بیشتر و شدت جریان کمتر نشان‌دهنده خوردگی کمتر فلز مورد خوردگی در محیط خورنده است. هرچند، در این میان میزان شدت جریان خوردگی یا همان مقدار بار جابه‌جاشده بر اثر خوردگی اهمیت بالاتری نسبت به پتانسیل نقطه خوردگی دارد [۱۷ و ۱۸]. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون‌های تافل و رهبندی موید عملکرد ضد خوردگی بازدارنده‌ها و موفقیت بیشتر بازدارنده A در این زمینه است. بدین ترتیب که محیط بازدارنده نوع A با داشتن شدت جریان خوردگی کمتر و پتانسیل خوردگی بیشتر کمترین نرخ خوردگی ثبت شده در مورد نمونه فولادی مورد مطالعه است.

ج

1.  $E_{corr}$  و  $I_{corr}$



شکل ۶ نمودارهای تافل مربوط به فلز مورد خوردگی در محیطهای شاهد، بازدارنده A و بازدارنده B به صورت جداگانه برای نمایش شیبهای منحنی مرتبط با نمودار تافل

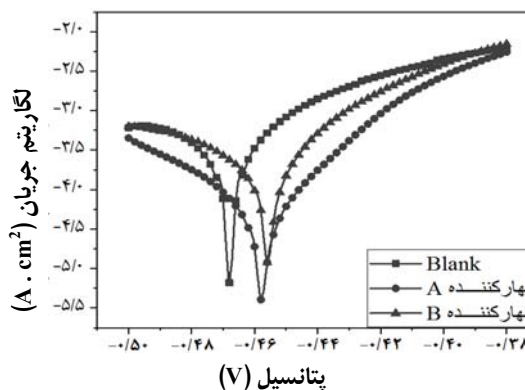


شکل ۴ مدار معادل مرتبط با منحنیهای نایکویست خوردگی فولاد در محیطهای شاهد و بازدارندههای A و B

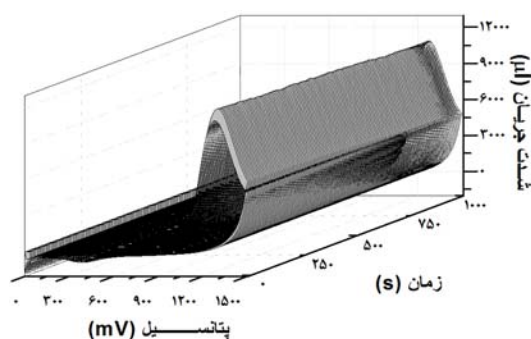
جدول ۱ نتیجه آزمونهای رهبندی الکتروشیمیایی برای محیط شاهد حاوی سولفوریک اسید یک میلی مولار و محیطهای شاهد و دو نوع بازدارنده

نوع مهارکننده (غلظت یک میلی مولار)	مقاومت محلول ( $R_s$ ) ( $\Omega.cm^2$ )	مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) ( $\Omega.cm^2$ )	CPE* (F)
شاهد	۵,۰۶	۶۳,۳	$۴,۷۶ \times 10^{-5}$
بازدارنده A	۸,۳۸	۱۵۳,۸	$۱,۰۴ \times 10^{-3}$
بازدارنده B	۹,۵۹	۱۴۰,۸	$۶,۱۹ \times 10^{-3}$

\* Constant Phase Element



شکل ۵ نمودار تافل نشان دهنده مقدار خوردگی فولاد A106 برای دو نوع بازدارنده به غلظت یک میلی مولار و نمونه شاهد



شکل ۷ عملکرد فولاد در محیط  $H_2SO_4$  یک میلی مولار که با آزمون‌های CV پیوسته نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود هر منحنی آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای یک پیک اکسایش بزرگ در پتانسیل  $1/2$  ولت مربوط به واکنش یک‌طرفه تولید  $SO_3$  گازی دارد. با توجه به چرخه‌های متوالی ثبت شده از الکتروود در این محیط، استنباط می‌شود که رفتار الکتروود کار یا همان فلز مورد خوردگی در این محیط پایدار و ثابت بوده است. نکته‌ای که باید به آن اشاره کرد عبارت است از سرعت بالای روبش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای که موجب افزایش جریان در پیک آندی چرخه‌های آمپرولت‌سنجی شده است. حضور الکتروود در محیط سولفوریک اسید موجب انجام واکنش خوردگی و تخریب سطح الکتروود به مرور زمان می‌شود. نکته قابل توجه دیگر اینکه با افزایش میزان خوردگی الکتروود، سطح قابل دسترس برای انجام واکنش در سطح آن افزایش می‌یابد که با افزایش سطح الکتروود کار میزان جریان به دست آمده در منحنی آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای افزایش یافته و پیرو آن سطح زیر منحنی که نشان‌دهنده بار الکتریکی انتقال یافته است، دچار افزایش شده است. با توجه به اینکه نرخ خوردگی در حال وقوع برای نمونه‌های فولاد بسیار کند است، به‌طور طبیعی افزایش سطح الکتروود و مقدار اختلاف ایجادشده در منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای بسیار اندک بوده و مشاهده اختلاف بین منحنی‌ها برای شخص بیننده بسیار

جدول ۲ حاوی داده‌های مربوط به آزمون‌های رهنبدی و تافل است که موید آن‌ها و نشان‌دهنده توانمندی هر دو بازدارنده در جلوگیری از خوردگی فولاد نسبت به محیط شاهد بوده‌اند در این بین عملکرد بازدارنده نوع A مشهودتر از نوع B ( $C_{15}H_{16}N_2O_2$ ) است. برپایه جدول ۱، شدت جریان نقطه متناظر با خوردگی در محیط شامل بازدارنده A دارای بیشترین مقدار نسبت به شاهد و محیط شامل بازدارنده B است. همچنین، پتانسیل خوردگی بازدارنده A نسبت به محیط شاهد برتری دارد. هرچند پتانسیل خوردگی مربوط به بازدارنده B به مقدار ناچیز مطلوب‌تر است، ولی با توجه به اهمیت بیشتر شدت جریان خوردگی و با تایید ارقام مربوط به نرخ خوردگی، برتری بازدارنده A به بازدارنده B مشهود است.

جدول ۲ نتیجه‌های آزمون‌ها و برون یابی تافل برای محیط شاهد و محیط‌های حاوی دو نوع بازدارنده همراه عامل خورنده

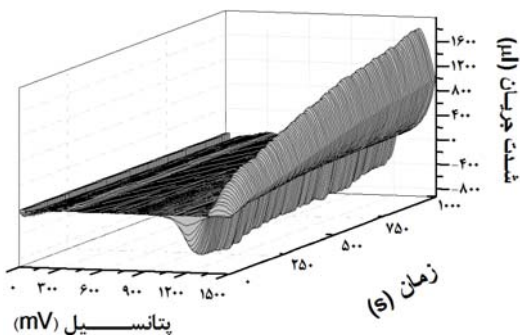
نوع بازدارنده (غلظت یک میلی مولار)	$B_p$ (V/decade)	$B_r$ (V/decade)	$I_{cor}$ (A)	$E_{cor}$ (V)	نرخ خوردگی (mm/year)
شاهد	۰.۰۷۱	۰.۳۳۵	$52.97 \times 10^{-5}$	-۳	۱.۷۳
بازدارنده A	۰.۰۲۸	۰.۰۴۲	$4.50 \times 10^{-5}$	-۳	۰.۱۵
بازدارنده B	۰.۰۴۹	۰.۰۹۸	$25.26 \times 10^{-5}$	-۳	۰.۸۳

آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای برای محیط شاهد

شکل ۷ نشان دهنده منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای نمونه‌های فولادی در محیط شاهد پس از اعمال همه پردازش‌های تبدیل فوریه سریع برای استخراج مقدار بار است.



آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی در افزایش دقت مطالعه شدت جریان گذرنده از سطح الکتروود است.



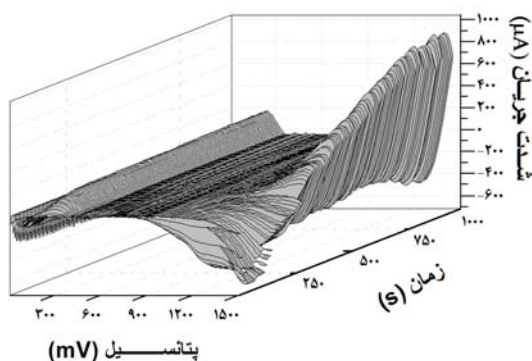
شکل ۸ عملکرد فولاد در محیط  $H_2SO_4$  یک میلی‌مولار که با آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی نشان داده شده است.

آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی برای محیط‌های حاوی بازدارنده

به‌طور کلی هدف از اعمال آزمون‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای روی نمونه‌ها بررسی دو نوع بازدارنده از نظر سینتیک کارکرد و پایداری آن‌ها در محیط است. هم‌زمان با ترسیم نمودار شاهد مناسب و بررسی رفتار خوردگی عادی فولاد در محیط سولفوریک اسید، رفتار خوردگی فولاد یادشده در دو نوع محیط مشابه شاهد به‌صورت جداگانه بررسی شد که نتیجه‌های آن‌ها در دو شکل ۹ و ۱۰ قابل مشاهده است. با حضور الکتروود از جنس فولاد یادشده و آغاز فرایند خوردگی، سطح الکتروودهای درون محلول دچار خوردگی و با پیشرفت آن سطح الکتروود کار موردخوردگی و در نتیجه سطح در دسترس برای انتقال الکترون بیشتر می‌شود. همچون نمودار مربوط به شاهد، در نمودارهای مربوط به دو نوع بازدارنده به‌علت سرعت ذاتی کند خوردگی و در نتیجه کندی جریان تولیدی، از روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی استفاده شد تا مشاهده روند خوردگی و تغییرات آن میسر شود. ۹ و ۱۰ هر دو مربوط به نمودار آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی برای

دشواری و ناممکن است. بنابر این، با روش‌های تبدیل فوریه، تفاوت بین منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای به‌صورت روشن‌تر نمایان می‌شود.

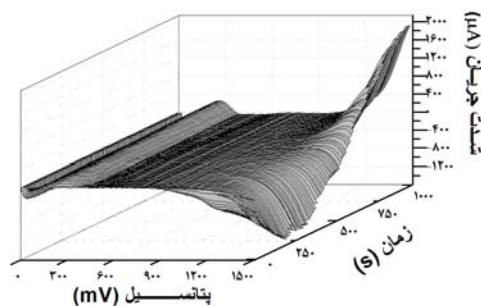
شکل ۸ حاوی منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی نمونه‌های فولادی پس از اعمال پردازش‌های تبدیل فوریه سریع برای استخراج مقدار بار است. در هر دو روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای و آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی، مساحت زیر نمودار سهمی نشان‌دهنده بار روی سطح نمودار است با این تفاوت که در روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی، مقدار بار به‌دست آمده از هر چرخه، از مقدار بار به‌دست آمده از چرخه‌های ابتدایی تفریق شده و تفاوت بار چرخه‌ها محاسبه می‌شود. بر مبنای این روش بار روی سطح الکتروود باقی‌مانده از چرخه ابتدایی به‌عنوان مرجع در نظر گرفته می‌شوند. یعنی مقدار بار روی سطح الکتروود در پنج چرخه ابتدایی به‌عنوان مرجع و چرخه‌های بعدی پس از محاسبه میزان بار نسبت به مقدار مرجع نشان داده می‌شوند. چرخه‌های ابتدایی از محاسبه‌ها حذف شده و در نتیجه فقط افزایش بار به شکل خالص و پله‌کانی قابل مشاهده است. از این تفاوت بارهای روی سطح برای محاسبه تفاوت شدت جریان پس از هر چرخه استفاده می‌شود. در نهایت روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی نشان‌دهنده تفاوت شدت جریان‌های هر چرخه با چرخه ماقبل است. شکل ۸ نشان‌دهنده منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تفاضلی برای فولاد در محیط شاهد است که روند پله‌کانی آن نماینده پیشرفت آهسته جریان بر اثر افزایش سطح در دسترس و در نتیجه افزایش نرخ خوردگی است که مشاهده آن در نمودار مربوط به آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای ممکن نبود. همانند شکل ۷ محور عمودی این شکل نیز مربوط به شدت جریان گذرنده از سطح الکتروود است با این تفاوت که مقیاس آن به حدود یک دهم تقلیل یافته که نشان‌دهنده عملکرد روش



شکل ۱۰ آمپرولتسنجی چرخه‌ای تفاضلی برای نمونه فولادی در محیط شاهد و حضور بازدارنده نوع B ( $C_{15}H_{16}N_2O_2$ )

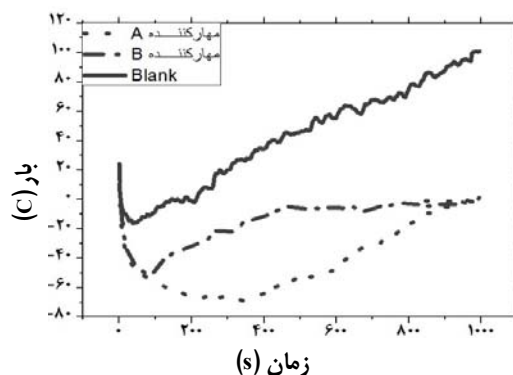
در نمودار شکل ۱۱ مقدار بار روی سطح الکترودها برحسب زمان رسم شده است. همان‌طور که مشخص است هر دو نوع بازدارنده بار مربوط به خوردگی سطح فولاد ضدزنگ موردخوردگی را نسبت به حالت شاهد بدون بازدارنده کاهش داده‌اند. از آنجایی که سطح زیر نمودار منحنی بار همان شدت جریان عبوری است، این نمودار نشان‌دهنده جریان عبوری و نرخ خوردگی فولاد است که تاییدکننده موفقیت هر دو بازدارنده در کاهش شدت خوردگی است. در میان دو نوع بازدارنده شکل ۱۱، بازدارنده نوع A ( $C_{11}H_{14}BrNO_2$ ) میزان بار را به مقدار پایین‌تر و برای مدت بسیار طولانی‌تری نسبت به بازدارنده نوع B ( $C_{15}H_{16}N_2O_2$ ) حفظ کرده. به تعبیر دیگر، واکنش تجزیه بازدارنده نوع B با داشتن سینتیک سریع‌تر در مدت کمتری به تعادل شیمیایی رسیده و سبب عدم فعالیت بازدارنده نوع B شده است. این به معنی کاهش بیشتر و طولانی‌تر نرخ خوردگی در حضور بازدارنده A نسبت به نوع B است. بنابراین، بازدارنده نوع A بازدارنده بهتری به حساب می‌آید.

رفتار خوردگی فولاد در حضور دو نوع بازدارنده است. محور افقی نشان‌دهنده میزان پتانسیل اعمالی بر الکتروده کار و محور عمودی نشان‌دهنده مقدار جریان گذرنده از سطح الکتروده کار یعنی همان فلز مورد خوردگی است که بزرگی آن نماینده بزرگی نرخ خوردگی در سطح فلز است. هم‌زمان با ایجاد خوردگی در سطح فلز و افزایش وسعت آن با توجه به ۹ و ۱۰ مشخص است که با اعمال بازه‌های پتانسیل مشابه به هر دو بازدارنده و رسم نمودار آمپرولتسنجی چرخه‌ای تفاضلی آن‌ها و با در نظر گرفتن گذشت زمان، بازدارنده نوع A ( $C_{11}H_{14}BrNO_2$ ) در شکل ۹ شدت جریان گذرنده از الکتروده کار را در مدت طولانی‌تر کاهش داده و همچنین، آن را در مقادیر کمتر حفظ کرده است. بدین معنی که این نوع بازدارنده با موفقیت در کند کردن روند افزایش سطح فلز موردخوردگی، از افزایش جریان گذرنده از سطح فلز جلوگیری بهتری به عمل آورده که بازده آن به شکل کاهش جریان گذرنده در قالب نمودار آمپرولتسنجی چرخه‌ای تفاضلی قابل مشاهده است. بنابراین، کارایی بیشتر بازدارنده نوع A مشهود است.



شکل ۹ آمپرولتسنجی چرخه‌ای تفاضلی برای فولاد زنگ‌نزن در محیط شاهد و حضور بازدارنده نوع A ( $C_{12}H_{14}BrNO_2$ )

برای مدت بیشتری در محیط باقی ماند و با عملکرد خود مانع خوردگی فلز شد. این مقایسه به کمک روش الکتروشیمیایی تبدیل فوریه سریع ممکن شد. مبنای مهارکنندگی دو نوع بازدارنده مورد بحث بر پایه وجود عنصر نیتروژن داخل ساختارشان است. بازدارنده ۵-برومو-۲-((۱-هیدروکسی- بوتان-۲-ایل)ایمینو)متیل)فنل یا همان نوع A با فرمول  $C_{11}H_{14}BrNO_2$  تمایل بیشتری به قراردهی نیتروژن موجود در ساختار خود بر سطح فلز مورد خوردگی داشت. بازدارنده ۲-((۲-هیدروکسی بنزیلیدن)آمینو)اتیل)آمینو) فنل یا همان نوع B با فرمول  $C_{15}H_{16}N_2O_2$  به علت ممانعت فضایی گروه‌های عاملی و حلقه‌های مجاور عناصر نیتروژن ناتوان از قراردهی آن‌ها روی سطح الکتروود بود.



شکل ۱۱ مقایسه سطح زیر منحنی‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای تقاضی در حالت شاهد و دو نوع بازدارنده

### نتیجه‌گیری

بازدارنده نوع A ( $C_{11}H_{14}BrNO_2$ ) با داشتن سینتیک کندتر در فرایند تجزیه خود نسبت به نوع B ( $C_{15}H_{16}N_2O_2$ )

### مراجع

- [1] Kruger, J. "Uhlig's Corrosion Handbook 3", Wiley, USA, 2011.
- [2] Chen, Z.; Bobaru, F.; Journal of the Mechanics and Physics of Solids 78, 352-81, 2015.
- [3] Garcia-Arriaga, V.; Alvarez-Ramirez, J.; Amaya, M.; Sosa, E.; Corrosion Science 52(7), 2268-2279, 2010.
- [4] Videla, H.A.; Herrera, L.K.; International Microbiology 8(3), 169-180, 2005.
- [5] Finšgar, M.; Jackson, J.; Journal of laboratory automation 21(5), 632-641, 2016.
- [6] Chang, Y.J.; Chang, Y.T.; Hung, C.H.; Lee, J.W.; Liao, H.M.; Chou, H.L.; International Biodeterioration & Biodegradation. 95, 93-101, 2014.
- [7] Christodoulou, C.; Glass, G.; Webb, J.; Austin, S.; Goodier, C.; Corrosion Science 52(8), 2671-2679, 2010.
- [8] Li, X.; Xu, L.; Liu, Y.; Liao, T.; Li, M.; Cui, X.; Journal of Chinese Society for Corrosion and protection. 36(4), 306-312, 2016.
- [9] Mizutani, Y.; Kim, S.J.; Ichino, R.; Okido, M.; Surface and Coatings Technology 169, 143-146, 2003.
- [10] Ollik, K.; Rybarczyk, M.; Karczewski, J.; Lieder, M.; Applied Surface Science 499, 143914, 2020.
- [11] AlAbbas, F.M.; Bhola, R.; Spear, J.R.; Olson, D.L.; Mishra, B.; Int. J. Electrochem. Sci. 8, 859-871, 2013.
- [12] Salehifar, N.; Shabani Shayeh, J.; Ranaei Siadat, S.O.; Niknam, K.; Ehsani, A.; Kazemi Movahhed, S.; RSC Advances 5(116), 96130-96137, 2015.
- [13] Shayeh, J.S.; Norouzi, P.; Ganjali, M.R.; Wojdyla, M.; Fic, K.; Frackowiak, E.; RSC Advances. 5(102), 84076-84083, 2015.
- [14] Shayeh, J.S.; Norouzi, P.; Ganjali, M.R.; RSC Advances 5(26), 20446-20452, 2015.
- [15] Orazem, M.E.; Tribollet, B.; Electrochemical Society Interface 18, 3, 2019.

- [16] Fischer, D.A.; Vargas, I.T.; Pizarro, G.E.; Armijo, F.; Walczak, M.; *Electrochimica Acta.* 313, 457-467, 2019.
- [17] Amin, M.A.; Khaled, K.; Fadel-Allah, S.A.; *Corrosion Science* 52(1), 140-151, 2010.
- [18] McCafferty, E.; *Corrosion Science* 47(12), 3202-3215, 2005.

## راهنمای تهیهی مقالات نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

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

### شرایط ارسال مقاله

- 1- JARC مقالات علمی که فقط به زبان فارسی نگاشته شده باشد را می‌پذیرد.
- 2- مقاله‌های ارسالی بایستی دارای ارکان مشخص یک مقاله شامل: عنوان، چکیده، واژه‌های کلیدی، مقدمه، بخش تجربی، نتیجه‌ها و بحث، نتیجه‌گیری و مراجع باشد.
- 3- برای مقاله‌های فارسی ارایه عنوان، نام و آدرس نویسندگان، چکیده و واژه‌های کلیدی به زبان انگلیسی الزامی است.
- 4- نام و رتبه علمی نویسنده یا نویسندگان، نشانی محل انجام پژوهش با آدرس پستی کامل (فارسی و انگلیسی) و همچنین پست الکترونیک عهده‌دار مکاتبات در مقاله ذکر شود. عهده‌دار مکاتبات هر مقاله بایستی با علامت \* بر روی نام نویسندهی مذکور مشخص باشد.
- 5- چکیده باید متن فشرده و گویایی از مقاله با تاکید بر روش کار و نتیجه‌ها باشد و از دویست کلمه تجاوز نکند.
- 6- مقاله باید در محیط windows با نرم‌افزار word با فواصل خطوط مناسب به فرمت زیر تایپ شود.
  - 1-6- متن فارسی: فونت نازنین، سایز ۱۲؛ تیترا: Bold نازنین، سایز ۱۲.
  - 2-6- متن انگلیسی: فونت Times New Roman، سایز ۱۲؛ تیترا: Bold Times New Roman، سایز ۱۲.
- 7- چنانچه برای واژه‌های معادل فارسی وجود دارد، واژه‌ی انگلیسی در برابر معادل فارسی در نخستین کاربرد آن به صورت زیرنویس آورده شود.
- 8- تمام نمادها و علامت‌های اختصاری که برای نشان دادن متغیرها، ثابت‌ها، خواص و غیره استفاده می‌شوند باید در نخستین مورد کاربرد توضیح داده شوند.
- 9- جدول‌ها و شکل‌ها باید به ترتیب شماره‌گذاری در متن ذکر و قرار گیرد.
- 10- تمام جدول‌ها و شکل‌ها باید به ترتیب دارای بالانویس و زیرنویس باشند.
- 11- در صورتی که در مقاله نمودار گنجانده شده است، لازم است که فایل Excel نمودار به همراه فایل اصلی مقاله ارایه شود.
- 12- کلیه طیف‌هایی که تفسیر آن در مقاله آمده است، مانند طیف  $^1\text{H-NMR}$ ،  $^{13}\text{C-NMR}$ ، IR و... با زیرنویس در انتهای مقاله در صفحات جداگانه ضمیمه شود.
- 13- عکس‌ها باید دارای وضوح 300 dpi و به فرمت JPEG باشد.
- 14- مراجع مورد استفاده بایستی در متن مقاله با شماره داخل [ ] ارجاع داده شود. نحوه گزارش مراجع بایستی به صورت زیر باشد:
  - 14-1- کتاب‌ها: [ ] نام خانوادگی، نام نویسنده؛ "عنوان کتاب"، ناشر، محل نشر، نوبت چاپ، شماره‌ی صفحه، سال انتشار.مثال:  
[ ] Scott, H.; "Element of chemical reaction engineering and reactors design", MC - Graw Hill, USA; 201-208, 2006.  
[ ] سوفاری، سید مهدی؛ "کمینه‌سازی هم‌زمان مصرف آب در فرایندهای صنعتی"؟ انتشارات مهکامه، ایران، صفحه‌ی ۱-۷۱، ۱۳۷۹.  
14-2- مقالات: [ ] نام خانوادگی، نام نویسنده؛ نام مجله، شماره‌ی جلد، صفحه‌های ابتدایی و انتهایی مقاله، سال انتشار.  
[ ] Gutsche, C.D.; Accts. Chem. Res. 16, 161-169, 1983.  
[ ] ملابری، فریبرز؛ مجله‌ی صنعت لاستیک ایران، شماره‌ی ۴۳، ۱۳۵-۱۴۱، ۱۳۸۵.  
15- امکان ارسال مقاله از طریق وب‌گاه نشریه به آدرس <http://jacr.iau-tnb.ac.ir> میسر است.

## راهنمای اشتراک

### فصلنامه علمی – پژوهشی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی"

برای اشتراک سالانه فصلنامه علمی – پژوهشی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی"، لطفاً برگ درخواست زیر را تکمیل و به همراه فیش بانکی به مبلغ ۱۰۰.۰۰۰ ریال، پرداختی به حساب سیبا ۰۱۰۳۵۸۹۳۰۸۰۰۴ بانک ملی شعبه تجریش کد ۲۲۸ به نام دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال به نشانی: تهران، خیابان دکتر شریعتی، بالاتر از میرداماد، نرسیده به ظفر، کوچه دفتری شرقی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دبیرخانه نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، (تلفن و دورنگار ۲۲۲۲۲۶۶۷-۰۲۱) ارسال فرمایید.

#### برگ درخواست اشتراک فصلنامه علمی – پژوهشی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی"

نام: ..... نام خانوادگی: ..... شماره اشتراک: .....

شغل: ..... میزان تحصیلات: ..... رشته تحصیلی: .....

نشانی: شهرستان..... شهر ..... خیابان .....

کوچه ..... پلاک ..... کد پستی: .....

شماره تلفن ثابت: ..... شماره تلفن همراه: .....

مایل به اشتراک فصلنامه علمی – پژوهشی پژوهش‌های کاربردی در شیمی از شماره ..... تا شماره .....

(یکسال) هستم و مبلغ ..... ریال بابت ..... سری از فصلنامه فوق طبق فیش پیوست به حساب شماره .....

..... بانک ..... واریز کرده‌ام.

## A review of polysulfone and polyethersulfone based mixed matrix nanofiltration membranes/carbon nanoparticles

Nader Gholami<sup>1</sup>, Hossein Mahdavi<sup>2,\*</sup>

1. Ph.D in Chemistry, School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Professor of Chemistry, School of Chemistry, University College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.

**Abstract:** Although the membrane technology has advantages such as the high capability of separation, flexibility of operation, efficiency, etc. compared to conventional methods, fouling is the main limitation for the further use of membrane technology, mainly because of the inherent hydrophobicity of membrane materials. To overcome this drawback, nanocomposite membranes are used. Among membrane processes, nanofiltration has applications in groundwater, surface water and wastewater treatment as well as pre-desalination operations. Since NF process is performed at a lower pressure, it is a much more energy efficient process. In this review, modification of polysulfone/polyethersulfone membranes is investigated with regards to anti-fouling performance. The mechanism of fouling reduction clearly shows that surface hydrophilicity improves at the polysulfone/polyethersulfone membranes, based on different membrane modification methods. In addition, the fabrication of nanocomposite membranes resulting from the participation of nanoparticles in the polymeric matrix mixed membrane, their properties and applications using organic fillers (such as graphene and carbon nanotubes) have been thoroughly studied. Furthermore, the characterization techniques applied for modified membranes have been discussed. This comprehensive study concludes with some recommendations for future research and development of NF membranes.

**Keywords:** Nanofiltration, Nonocomposite, Fouling, Hydrophilicity, Hydrophobicity, Flux, Desalination, Polyethersulfone, Polysulfone, Rejection, Mixed matrix membrane

## Prediction of ultrafiltration membrane performance based on viscosity of polymer solutions

Mona Dehghankar<sup>1</sup>, Toraj Mohammadi<sup>2</sup>, Maryam Tavakolmoghadam<sup>3,\*</sup>,  
Fatemeh Rekabdar<sup>2</sup>

1. M.Sc. student in Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.
2. Professor in Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. in Polymer, Chemical and Petrochemical Science and Technology Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
4. Instructor in Polymer, Chemical and Petrochemical Science and Technology Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

**Abstract:** One of the most important factors affecting membrane formation via phase inversion method is the viscosity of the polymer solution. In this research, with the aim of providing a solution to predict the performance of polymeric membranes based on viscosity data, the influence of dope solution temperature and casting speed on the viscosity of PVDF solution were investigated. For this purpose, the viscosity of PVDF/DMAc solution with LiCl and PEG additives was measured at the temperature range of 10-50 °C and atmospheric pressure with a precise rheometer. The performance of PVDF ultrafiltration membrane with composition of PEG 3 wt. % and LiCl 7 wt. % was evaluated and an empirical model using response surface methodology and central composite design was developed to predict membrane permeability and rejection based on viscosity data and two variables of solution temperature and casting speed. Scanning electron microscopy, pure water permeability, and membrane rejection tests were used to characterize the membranes. The results show that the model is in good agreement with the experimental data and based on the results, the casting speed of 1.2 m/min and the temperature of the polymer solution at 50 °C are the optimum conditions for membrane fabrication to obtain the membrane with maximum flux and rejection.

**Keywords:** Ultrafiltration, Viscosity, LiCl additives, PVDF membrane.



## Removal of cadmium ion from zinc oxide in rubber industries by chemically bonded chlorosulfonylcalix[4]arene to silica

Ashkan Bagheri Chenari<sup>1</sup>, Manouchehr Mamaghani<sup>2</sup>, Mandana Saber-Tehrani<sup>3,\*</sup>,  
Mohammad Nikpassand<sup>4</sup>

1. Chemistry Department, Islamic Azad University, Rasht Branch, Rasht, Iran.

2. Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran.

3. Chemistry Department, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran.

4. Chemistry Department, Islamic Azad University, Rasht Branch, Rasht, Iran.

**Abstract:** Zinc oxide is an important industrial material used in different industries, in particular rubber industries. This compound like the other industrial materials has amounts of impurities and thus removal of those due to their undesirable influences on rubber compounds curing and environment, is taken into consideration. In this study, chemically bonded chlorosulfonylcalix[4]arene to silica gel was synthesized by using the methods in literature reports, afterwards it was used as an absorbent to remove cadmium ions from zinc oxide solution. The adsorption of metal ions from aqueous solution was investigated by atomic absorption spectroscopy. Sorption percentage and adsorption capacity were calculated by using the ions concentration in each level. The results showed that cadmium ions were removed from zinc oxide solution effectively by tetrachlorosulfonylcalix[4]arene-silica while silica gel without any reactive agent, could not remove the ions from the solution.

**Keywords:** Zinc oxide, Cadmium, Rubber compound, Chlorosulfonylcalix[4]arene, Silica gel

## Active and intelligent food packaging with the use of anti-bacterial and natural-identifier agents

Somayeh Mahmoudi Eskandarabadi<sup>1</sup>, Mehdi Mahmoudian<sup>2\*</sup>, Kaveh Rahmanifarah<sup>3</sup>

1. M.Sc. student in Nanotechnology Department, Faculty of Science, Urmia University, Urmia, Iran.
2. Assistant Prof. in Nanotechnology Department, Faculty of Science, Urmia University, Urmia, Iran.
3. Assistant Prof. in Urmia Lake Research Institute, Urmia University, Urmia, Iran.

**Abstract:** The main purpose of food packaging is to prevent it from being destroyed by physical, chemical, and microbial contamination. A new strategy that has recently been considered for this aim is the use of smart-active food packaging. In this study, ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) was used as an abundant, flexible, and non-toxic polymer for the preparation of packaging films. Anthocyanin extracted from red cabbage was stabilized on the montmorillonite and was added to the film as a time-temperature indicator. Furthermore, other materials such as ZnO, rosemary essential oil, and modified montmorillonite were used in order to achieve antimicrobial, antioxidant, and air barrier activity in the fabricated smart-active food packaging films. The nanoparticles and prepared films were characterized by XRD and FESEM analysis. The performance of the prepared films was investigated by antioxidant capacity test by DPPH, in vitro test, minimum bactericidal concentration (MBC), minimum inhibition concentration (MIC), antibacterial test and capacity of oxygen absorbance. Results showed that those film which contained additives such as rosemary, ZnO, and modified montmorillonite exhibited remarkable antibacterial and antioxidant activity compared to pristine EVA film.

**Keywords:** Active packaging; Antibacterial nanoparticles; Smart packaging; pH Indicator

## Preparation and identification of 4- benzenesulfonamidethiophenol grafted on silver nanoparticles and binding studies with calf thymus DNA, human serum albumin and bovin serum albumin using spectroscopic and molecular docking methods

Fereshteh Amiri<sup>1</sup>, Marzieh Sadeghi<sup>2,\*</sup>, Tahereh Shokri<sup>3</sup>

1. M.Sc. of Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Payam Noor University, Khoy, Iran.
2. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran.
3. M.Sc. Student of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran.

**Abstract:** In this article, silver nanoparticles capped with 4-benzenesulfonamideaminothiophenol (BSATP-AgNP) were synthesized. The formation of synthesized nanoparticles was characterized by UV-Vis spectroscopy, FTIR, TEM, and NMR. The interactions between the silver nanoparticles with calf-thymus DNA, human serum albumin (HAS) and bovine serum albumin (BSA) were investigated by UV-Vis spectroscopy, fluorescence spectroscopy, circular dichroism (CD) spectroscopy, viscosity measurements, and molecular docking studies. Circular dichroism data showed that binding of BSATP-AgNPs to DNA resulted in changes in the structure and conformation of DNA. This indicates a minor groove mode of binding. Fluorimetric studies showed a decrease in fluorescence intensity of the BSATP-AgNPs in the presence of increasing amounts of DNA solution. The results of CD data indicate that the conformation of HSA and BSA molecules is changed significantly in the presence of BSATP-AgNPs. The negative  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values indicate that the main interactions between BSATP-AgNPs and HSA were hydrogen bonding and weak van der Waals forces. The results of the site marker competitive experiment confirmed that the BSATP AgNPs can bind to HSA located within site I (subdomain IIA) and BSA within site II. The experimental results were in agreement with the results obtained via a molecular docking study. This study provided important insight into the interaction of BSATP-AgNPs with DNA and serum albumin, facilitating further investigation on the pharmacological behavior of BSATP-AgNPs.

**Keywords:** BSATP functionalized silver nanoparticles, DNA, Human serum albumin, Bovine serum albumin, Spectroscopic studies, Molecular docking

## **Biodesulphurization of dibenzothiophene as a sulphur compound model in heavy fuel oil supported by bacterial strain on polyethylene**

**Babak Ghorbani Barnaji<sup>1</sup>, Soroor Sadeghi<sup>2,\*</sup>, Farhad Salimi<sup>3</sup>**

1. M.Sc. student of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.
2. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.
3. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Kermanshah Branch, Islamic Azad University, Kermanshah, Iran.

**Abstract:** A new biodesulfurization method has been considered using *Pseudomonas aeruginosa* supported on polyethylene (PE) for biodesulfurization (BDS) of dibenzothiophene (DBT) as heavy fuel oil sulphur compound model. The obtained results according to Spectrophotometric analysis at 325 nm showed that 90.54 % of DBT at the primary concentration about 5 (mg.L<sup>-1</sup>), pH=7, biocatalyst dosage of 0.1 g, in 37 °C and after 90 min of contact time has been removed. These optimum conditions have been applied for heavy fuel oil (mazut) samples and the biodegradation of their total sulphur content (TSC) has been investigated by X- ray fluorescence spectrometer (XRF). The obtained results revealed that 33.075 % of total sulphur content from mazut sample has been removed. Kinetic study predicted the chemisorption process as the rate determining step, as it followed the pseudo-second-order rate equation. The data for DBT adsorption on biocatalyst fitted to the Freundlich isotherm model. Morphology and surface functional groups of the biocatalyst have been investigated by SEM and FT-IR, respectively.

**Keywords:** Biodesulfurization, *Pseudomonas aeruginosa*, Polyethylene, Heavy Fuel oil (Mazut), Dibenzothiophene.

## Synthesis and study of tribological properties of ionic liquids as an ash-free additive package in hydraulic oils

Shahriar Keshavarz<sup>1,\*</sup>, Mohammad Reza Naimi-Jamal<sup>2,\*</sup>, Mohammad G. Dekamin<sup>2</sup>

1. PhD student in Department of Chemistry, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
2. Professor of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

**Abstract:** Because of ever-increasing demand for the use of biodegradable lubricants and additives, it is necessary to design and synthesize new additives. In the present study, two ionic liquids with imidazole cations were synthesized and characterized by <sup>1</sup>H NMR and FTIR spectra. The use of ionic liquids based on the imidazolium cation and anion bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA) and tris(tetrafluoroethyl)trifluorophosphate (FAP) has been investigated. These additives are known to be green additives as these compounds lack zinc, an element prohibited by environmental protection organizations. These materials were used as an additive to ISO 32 grade hydraulic oil. Their lubricating properties, such as cinematic viscosity at 40 °C, copper corrosion, 4-ball weld point test, sulfated ash, oil/water separating test, and air release from oil were examined, which showed better results than the ordinary additive zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP).

**Keywords:** Ionic liquids, Hydraulic oil, Tribological properties, Anti-rust additive, Anti-wear additive

## Evaluation of the reaction kinetic in degradation of Acetanilide from pharmaceutical industry effluent by ozonation process

Aref Shokri<sup>1,\*</sup>, Maysam Abdolkarimi<sup>2</sup>

1. Ph.D in Chemistry, Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran.

2. Assistant Prof. in Department of Chemical Engineering, Tafresh University, Tafresh, Iran.

**Abstract:** Acetanilide is one of the most important intermediate chemicals in the pharmaceutical industry, which is used as an antiseptic and analgesic, and so far no research has been done to treat and destroy the effluent containing this contaminant. In this study, for the first time, synthetic wastewater containing Acetanilide has been treated with ozonation process and the effect of process variables was investigated using BoxBehnken design method in semi-batch reactor. The optimum condition was achieved at 15 mg/l of ozone, the pH at 9 and the initial concentration of Acetanilide at 50 mg / l, and in 30 minutes 100% of the Acetanilide and 61.5% of Chemical Oxygen Demand (COD) were removed. The most important influencing factor was pH, and due to the formation of hydroxyl radical, the efficiency of pollutant degradation in alkaline environment was higher. Due to the production of intermediate carboxylic acid, the rate of destruction of Acetanilide was much higher than the rate of mineralization and removal of COD. The rate equation of pollutant degradation was of the pseudo-first order type and the rate constant and half-life of the degradation reaction were determined to be as  $152.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  and 4.55 min, respectively.

**Keywords:** Acetanilide, Ozonation process, Semi-Batch reactors, Chemical oxygen demand, BoxBehnken design

## Synthesis of phenylcarbamate derivatives using amino acids and study of their effects on the morphology of pheochromocytoma cells (PC12)

Mahshid Nikpour Nezhati<sup>1,\*</sup>, Gholamhossein Riazi<sup>2</sup>,  
Safiye Sadat Golestanefar<sup>3</sup>, Fatemeh Sadat Hoseini Rostami<sup>3</sup>, Hamid Mohamad  
Hosseini<sup>3</sup>, Samane Golestani<sup>3</sup>

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Professor of Biochemistry, Biochemistry Department, Institute of Biochemistry and Biophysics, University of Tehran, Tehran, Iran.
3. M.Sc. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this study, new derivatives of (2-chloro-5-(trifluoromethyl)phenyl)carbamic acid phenyl ester, were synthesized using cysteine, tryptophan, aspartic acid, and isoleucine amino acids as well as their methyl esters. These compounds were selected from the four main classes of amino acids: (polar without charge), (nonpolar and aromatic), (polar with negative charge), and (nonpolar and aliphatic), respectively. The molecular structures of all products were identified and confirmed using <sup>1</sup>HNMR and FT-IR spectroscopic methods. Finally, pure compounds ((2-chloro-5-(trifluoromethyl)phenyl)carbamoyl)-D-tryptophan and 1-(2-chloro-5-(trifluoromethyl)phenyl)-2,6-dioxohexahydropyrimidine-4-carboxylic acid, were tested for their effects on the pheochromocytoma cells' morphology using microscopic imaging. The calculated lethal dose was 10 μM and the assay time was 48 h. Visual inspection of invert microscope images revealed acceptable lethal effect of synthetic products.

**Keywords:** Phenylcarbamate, Cysteine, Tryptophan, Aspartic acid, Isoleucine

## Synthesis of tin oxide-maghemite magnetic nanocomposite coated with chitosan pH-sensitive polymer and investigation of quercetin loading and release conditions

Maziar Ashouri<sup>1</sup>, Mohsen Ghorbani<sup>2</sup>, Sohrab Kazemi<sup>3</sup>

1. M.Sc. Student of Chemical Engineering, Chemical Engineering Department, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.
2. Associate prof. of Chemical Engineering, Chemical Engineering Department, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.
3. Assistant prof. of Pharmacology, Faculty of Medicine, Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran.

**Abstract:** The aim of this study was to investigate the loading and release conditions of quercetin using a pH-sensitive nanocarrier. Initially, tin oxide nanoparticles and magnetic nanocomposites were synthesized; then, chitosan biopolymer functionalized with folic acid was used to coat the magnetic nanocomposite. In order to optimize the nanocarrier, loading times (4, 3, 2, 1 and 5 hours), the amount of nanocarrier (10.5 and 15 mg), drug concentration (15, 25, 35, and 50 ppm), and solvent (methanol and Ethanol) were investigated with an iron to tin ratio of 0.2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and particle size distribution were used to investigate the properties of nanoparticles, and according to the results, synthesized nanocomposites had a homogenous structure with particle size between 5 to 25 nm, the amount of carrier was 10 mg, the concentration of the drug was 15 ppm with methanol solvent and the loading time was 4 hours with a maximum loading efficiency of 85% and was selected as the optimal nanocarrier. The maximum adsorption capacity was obtained based on the Langmuir model and Sips were 36.2322 mg / g and 37.3915 mg / g, respectively. Adsorption synthetic studies have shown that quercetin adsorption has followed second-degree synthetics. In order to evaluate the intelligent release of the drug, its release in laboratory conditions using phosphate salt solution with buffer properties in different pHs was investigated and the synthesized nanocarrier showed complete release in the acidic pH of 2.5.

**Keywords:** Nanocomposite, Nanocarrier, Drug loading, Quercetin



## Application of calix[4]arene macrocycle to improve green strength in rubber compounds

Fereshteh Motiee<sup>1,\*</sup>, Saeed Taghvaei-Ganjali<sup>2</sup>, Henrik Margharian Pekachaki<sup>3</sup>

1. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Chemistry Department, Islamic Azad University – Tehran North Branch, Tehran, Iran.
2. Professor of Organic Chemistry, Chemistry Department, Islamic Azad University – Tehran North Branch, Tehran, Iran.
3. Ph.D student in Chemistry Department, Islamic Azad University – Tehran North Branch, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this research, the reinforcing effect of calix[4]arene macrocycle on the green strength in the rubber matrix is investigated for the first time. The calixarene derivative is mixed into raw rubber compounds before the vulcanization process. The bead and ply rubber compounds used in the motorcycle tire are selected for the tests. Due to the rawness of the rubber compounds and the absence of crosslinks to measure the green strength, elongation at break values of the raw compounds were considered as the indicator. Calixarene molecules can connect; this connection is through H-bonding between two calixarene moiety. These molecules pair each other two by two and make colonies. Paired calix molecules act as a bridge between rubber chains. Therefore, they reinforce the compounds and behavior similar to composites could be seen. Consequently, when they hold the chains, the green strength of the compounds increases.

**Keywords:** Calix[4]arene, Rubber, Green-strength, Bead, Ply

## Kinetic and life span study of 5-bromo-2-(((1-hydroxybutan-2-yl)imino)methyl)phenol and 2-((2-((2-hydroxybenzylidene)amino)ethyl)amino)phenol as corrosion inhibitors, using new fast Fourier transform electrochemical techniques

Mohsen Markazi<sup>1</sup>, Javad Shabani shayeh<sup>2,\*</sup>, Behnam Rasekh<sup>3</sup>

1. M.Sc. student of Protein Research Center, University of Shahid Beheshti, Tehran Iran.
2. Assistant Prof. of Protein Research Center, University of Shahid Beheshti, Tehran Iran.
3. Assistant Prof. of Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

**Abstract:** Metal corrosion represents a significant cost to the industry. Detection and prevention are possible by use of various methods including electrochemical technics and corrosion inhibitors. In the present study, the performance of two types of inhibitors, 5-bromo-2-(((1-hydroxybutan-2-yl)imino)methyl)phenol ( $C_{11}H_{14}BrNO_2$ ) and 2-((2-((2-hydroxybenzylidene)amino)ethyl)amino)phenol  $C_{15}H_{16}N_2O_2$ , was investigated in reducing corrosion rate of A106 Gr.b alloy steel used in oil pipelines in corrosive medium of 1M sulfuric acid. The comparison between these two inhibitors and the role of nitrogen in their performance and their life span were investigated by cyclic voltammetric electrochemical technique and fast Fourier transform method for data processing. It was found that the  $C_{11}H_{14}BrNO_2$  inhibitor by having a slower kinetics in the decomposition process can stand longer and was more effective than the other corrosion inhibitor. This  $C_{11}H_{14}BrNO_2$  inhibitor also has a much better performance in preventing carbon corrosion, despite having a lower nitrogen element in the structure because of its favorable spatial structure and better placement of "N" on the corroded metal surface.

**Keywords:** Corrosion, Steel, Corrosion inhibitors, Cyclic voltammetry, Electrochemist



## *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*

M.S. Abaei	Assistant Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Abbasian	Assistant Prof., Department of Chemistry, Islamic Azad University, Science and Research Branch
A. Abri	Associate Prof., Chemistry Department, Azarbaijan Shahid Madani University
B. Aghel	Assistant Prof., Department of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology
S.H. Ahmadi	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Ebrahimiyan	Associate Prof., Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran
N. Fallah	Assistant Prof., Amirkabir University of Technology
H. Fatoorechi	Assistant Prof., University of Tehran
M.R. Ganjali	Prof., University of Tehran
M.H.R. Ghoraiishi	Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
M. Hadi Bidakhavidi	Associate Prof., Qom University
H. Honarkar	Assistant Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
Y. Ipaktschi	Prof., Giessen University, Germany
A. Irandokht	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
G.R. Islampour	Prof., Kharazmi University
K. Kakaei	Prof., University of Maragheh
M. Karabi	Associate Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
M. Malekzadeh	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
M. Mirza Aghayan	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Moghaddasi	Associate Prof., Arak University
A. Moghimi	Prof., Imam Hossein University
H. Parastar Shahri	Associate Prof., Sharif University of Technology
S. Pirsā	Associate Prof., Urmia University
F. Rahmani	Assistant prof., University of Kordestan
M. Rezapour	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
M. Saber Tehrani	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
S. Sadeghassani	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
F. Salehirad	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
M.R. Sazegar	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
S. Sedaghat	Prof., Islamic Azad University, Shahr-e-Qods Branch
A.A. Tarlani	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran

## Contents

- A review of polysulfone and polyethersulfone based mixed matrix nanofiltration membranes/carbon nanoparticles ..... 158**  
Nader Gholami, Hossein Mahdavi
- Prediction of ultrafiltration membrane performance based on viscosity of polymer solutions ..... 159**  
Mona Dehghankar, Toraj Mohammadi, Maryam Tavakolmoghadam, Fatemeh Rekabdar
- Removal of cadmium ion from zinc oxide in rubber industries by chemically bonded chlorosulfonylcalix[4]arene to silica ..... 160**  
Ashkan Bagheri Chenari, Manouchehr Mamaghani, Mandana Saber-Tehrani, Mohammad Nikpassand
- Active and intelligent food packaging with the use of anti-bacterial and natural-identifier agents ..... 161**  
Somayeh Mahmoudi Eskandarabadi, Mehdi Mahmoudian, Kaveh Rahmanifarah
- Preparation and identification of 4- benzenesulfonamidethiophenol grafted on silver nanoparticles and binding studies with calf thymus DNA, human serum albumin and bovin serum albumin using spectroscopic and molecular docking methods ..... 162**  
Fereshteh Amiri, Marzieh Sadeghi, Tahereh Shokri
- Biodesulphurization of dibenzothiophene as a sulphur compound model in heavy fuel oil supported by bacterial strain on polyethylene ..... 163**  
Babak Ghorbani Barnaji, Soroor Sadeghi, Farhad Salimi
- Synthesis and study of tribological properties of ionic liquids as an ash-free additive package in hydraulic oils ..... 164**  
Shahriar Keshavarz, Mohammad Reza Naimi-Jamal, Mohammad G. Dekamin
- Evaluation of the reaction kinetic in degradation of Acetanilide fro pharmaceutical industry effluent by ozonation process ..... 165**  
Aref Shokri, Maysam Abdolkarimi

**Synthesis of phenylcarbamate derivatives using amino acids and study of their effects on the morphology of pheochromocytoma cells (PC12) ..... 166**

Mahshid Nikpour Nezhati, Gholamhossein Riazi

**Synthesis of tin oxide-maghemite magnetic nanocomposite coated with chitosan pH-sensitive polymer and investigation of quercetin loading and release conditions .. 167**

Maziar Ashouri, Mohsen Ghorbani, Sohrab Kazemi

**Application of calix[4]arene macrocycle to improve green strength in rubber compounds ..... 168**

Fereshteh Motiee, Saeed Taghvaei-Ganjali, Henrik Margharian Pekachaki

**Kinetic and life span study of 5-bromo-2-(((1-hydroxybutan-2-yl)imino)methyl) phenol and 2-((2-((2 hydroxybenzylidene) amino)ethyl)amino) phenol as corrosion inhibitors, using new fast Fourier transform electrochemical techniques ..... 169**

Mohsen Markazi, Javad Shabani shayeh, Behnam Rasekh