

JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (علمی - پژوهشی)

سال پانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰

خلاصه مقاله‌های این نشریه در پایگاه‌های زیر نمایه می‌شود:

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

(اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

دکتر حمیدرضا آقابرگ	استاد شیمی معدنی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر سعید تقوایی	استاد شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر محمدرضا جعفری نصر	استاد مهندسی شیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی
دکتر مرتضی خسروی	استاد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر رضا زادمرد	دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر محمدرضا سهرابی	استاد شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر علی اصغر کتاب	استاد مهندسی پلیمر، دانشگاه امیرکبیر
دکتر علیرضا 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 ایراندوخت	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 عبایی	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 آقایان	دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر مجتبی هادی بیداخویدی	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه قم
دکتر هنگامه هنرکار	استادیار شیمی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

حذف آنیلین از آب‌های آلوده با فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی در حضور روی اکسید بارگذاری شده با کربن ۱
پروانه نخستین پناهی و افسانه نیکو

مقایسه اندازه‌گیری هیدروکربن‌های لجن نفتی: دو روش سوانگاری گازی در فاز مایع و تجزیه عنصری در فاز جامد ۱۲
یاسر حمیدی، سید احمد عطائی و امیر صرافی

تهیه نانوچندسازه‌های سه جزئی آهن صفر ظرفیتی-هگزافریت استرانسیم-گرافن برای حذف پادزیست سفتریاکسون از محلول آبی و بهینه‌سازی شرایط با طراحی باکس بنکن ۱۹
شادان امیری، محمودرضا سهرابی و فرشته مطیعی

تهیه مزومتخلخل کربن فعال مغناطیسی (Fe_3O_4/AC) از پسماندهای کنجد به‌عنوان یک جاذب سبز برای حذف پادزیست آزیترومایسین و بهینه‌سازی عامل‌های موثر به کمک طراحی آزمایش ۳۳
محمدحسین فکری، مریم رضوی‌مهر، سمانه عیسی‌نژادمحمره و محمد شریف‌زارعی

اثر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید به‌عنوان «ماده کمکی» در تشکیل سامانه‌های دوفازی آبی {پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰-پتاسیم سترات} در دماهای متفاوت ۴۳
شعله حمزه‌زاده و مصطفی عباسی

تهیه مشتق‌های بتآمینوکتون‌ها با کاتالیست قابل‌بازیافت مس تثبیت‌شده بر $Fe_3O_4@Sapogenin$ ۵۷
مجید حیدرپور، حسین انارکی‌اردکانی، ندا حسن‌زاده و آیه رعیت‌زاده

بررسی ویژگی ساختاری زئولیت ZSM-۵ با مقدار سیلیکای متوسط تهیه‌شده با اتانول ۷۳
محدثه نظری و فریدون یاری‌پور

اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آترازین در نمونه‌های آبی با روش ریزاستخراج تشکیل حلال درجا به کمک حلال‌های سبز (مایع‌های یونی) و سوانگاری مایعی با کارایی بالا ۹۰
مهدی حسینی، مهدیه چگنی و وحید عزیزخانی


- بررسی همبستگی میان ویژگی شارش‌شناسی و فیزیکی-مکانیکی آمیزه لاستیکی برپایه لاستیک طبیعی با مقدار
لیپید موجود در لاستیک طبیعی با طیف‌سنجی ATR-FTIR ۱۰۱
زهره اصغری برزگر، سعید تقوایی گنجعلی، مرصده ملک‌زاده و فرشته مطیعی
- کاربرد روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی به‌کمک همگن‌ساز در ترکیب با طیف‌سنجی تحرک یونی برای
اندازه‌گیری مگنامیک اسید در نمونه‌های متفاوت ۱۱۱
سما حیاتخواه، بهمن فرجمند و محمدرضا یافتیان
- بررسی جذب یون سرب (II) از محلول‌های آبی با زئولیت اصلاح‌شده با (۳-آمینوپروپیل)تری‌اتوکسی
سیلان ۱۲۴
حسین شهریارفر، ترگل رحیمی مسئله نژاد، مهدی حسن‌زاده و محبوبه ربانی

حذف آنیلین از آب‌های آلوده با فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی در حضور روی اکسید بارگذاری شده با کربن

پروانه نخستین پناهی^۱* و افسانه نیکو^۲

۱. استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: فروردین ۱۴۰۰ پذیرش: فروردین ۱۴۰۰

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.2.1

چکیده

آنیلین سمیت بالایی دارد که به سرعت از راه پوست جذب می‌شود و در صورتی که بلعیده یا بخار آن تنفس شود، کشنده است. بنابراین، نظر به مشکلاتی که آنیلین برای محیط‌زیست و سلامتی انسان ایجاد می‌کند، لازم است که از انتشار این ترکیب به محیط‌زیست جلوگیری شود. هدف از پژوهش حاضر، حذف آنیلین با فرایند فوتوکاتالیستی تحت پرتو مرئی است. برای این منظور روی اکسید با درصد‌های متفاوتی از گرافن و گرافن اکسید کاهش‌یافته، بارگذاری و عملکرد فوتوکاتالیستی آن‌ها برای حذف آنیلین از محلول آبی در نور مرئی بررسی شد. برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی چندسازه‌های به‌دست آمده نیز با پراش پرتو ایکس، میکروسکوب الکترونی پویشی، فوتولومینسانس، طیف‌سنجی فروسرخ و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتاب پخشیده بررسی شد. بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی چندسازه‌ها نشان داد که با بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش‌یافته بر روی اکسید، درصد حذف آنیلین افزایش و روی اکسید بارگذاری شده با ده درصد وزنی گرافن (G(10% wt)/ZnO)، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی و بازده حذف آلاینده آنیلین (۷۵ درصد حذف) را در نور مرئی از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیست، آنیلین، روی اکسید، گرافن

مقدمه

شیمیایی با اهمیت به‌طور وسیعی در کشاورزی، دارو، رزین‌ها، جوهرهای مازیک، عطرها، واکس‌های کفش، رنگ‌ها، بسپارهای رسا و بسیاری از دیگر مواد شیمیایی خانگی رایج و مواد صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیب‌ها به‌عنوان آلاینده‌های سمی آب شناخته شده‌اند و حضور آن‌ها در فاضلاب حتی در غلظت‌های بسیار اندک برای زندگی آبزیان

با افزایش آگاهی جوامع از خطرهای جبران‌ناپذیر آلودگی محیط‌زیست در نتیجه تخلیه پساب‌ها و مواد آلاینده به طبیعت، قوانین حفاظت از محیط‌زیست در دهه اخیر بسیار جدی و سخت‌تر شده است. آمین‌های آروماتیک به‌عنوان یکی از مواد

۴٪ از نور خورشید را تشکیل می‌دهد، فعال هستند. همچنین، سرعت بالای بازترکیب الکترون و حفره‌های تولیدشده در این نیم‌رساناها، سبب کاهش بازده واکنش فوتوکاتالیستی می‌شود. بنابراین، برای بهره‌گیری از ذره‌های روی اکسید و تیتانیوم دی‌اکسید در نور مرئی و افزایش بازده فوتوکاتالیستی، لازم است از روش‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت برای کاهش کاف انرژی و اصلاح ویژگی آن‌ها استفاده کرد. یکی از این روش‌ها به‌کارگیری کمک کاتالیست‌های کربنی مانند گرافن یا گرافن اکسید است. مواد کربنی با به‌دام‌انداختن فوتوالکترون‌های تولیدشده، موجب کاهش ترکیب دوباره فوتوالکترون و حفره می‌شوند و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی و درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد. هوانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ چندسازه‌های روی اکسید/گرافن را با روش آب‌گرمایی تهیه و فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها را در حذف رنگ متیلن‌بلو بررسی کردند. نتیجه‌ها نشان داد که با بارگذاری گرافن، فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتر شد و چندسازه روی اکسید/گرافن با نسبت جرمی ۵۰ به ۱، بیشترین بازده فوتوکاتالیستی برای حذف متیلن‌بلو را داشت [۱۰]. چن و همکارانش در سال ۲۰۱۵ به بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید/گرافن برای تخریب استالدهید پرداختند. برپایه نتیجه‌ها با افزودن گرافن، ترکیب دوباره فوتوالکترون و حفره کاهش یافت و چندسازه روی اکسید/گرافن با ۳ درصدوزنی گرافن، فعالیت فوتوکاتالیستی خیلی بالایی را نسبت به روی اکسید برای حذف استالدهید از خود نشان داد [۱۱].

برپایه مطالعه‌های انجام گرفته، روی اکسید بارگذاری‌شده با کربن برای حذف فوتوکاتالیستی آنیلین از آب‌های آلوده تحت پرتو نور مرئی تاکنون بررسی نشده است. بنابراین، در این پژوهش، ابتدا گرافن و گرافن اکسید کاهش‌یافته، با درصد‌های متفاوت بر روی اکسید بارگذاری شد. سپس، فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها برای حذف آنیلین مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی

مضر نشان داده شده است [۱]. آنیلین که به‌عنوان یکی از آمین‌های آروماتیک در سطح وسیعی از کارخانه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، به مقدار ۳/۵ درصد در آب حل و این قابلیت حل‌شدن، احتمال حضور آلودگی آن را در آب افزایش می‌دهد [۲]. آنیلین یک ماده سرطان‌زا برای انسان است و در خون به‌سادگی واکنش می‌دهد و هموگلوبین را به متهموگلوبین تبدیل می‌کند. بنابراین، مانع جذب اکسیژن و پیدایش بیماری متهموگلوبینمیاً^۱ می‌شود. مواجه شدن طولانی مدت با آنیلین منجر به کاهش اشتها، کم‌خونی، کاهش وزن، اختلال در سیستم عصبی و آسیب به کلیه و کبد و مغز استخوان می‌شود و ممکن است موجب واکنش‌های آلرژیک پوستی نیز شود [۱ تا ۳]. قوانین بهداشتی حد مجاز تماس آنیلین را ۲ ppm در ۸ ساعت برای جذب پوستی و ۵ ppm در ۸ ساعت برای تماس در هوا تعیین کرده است [۴]. با توجه به اثرات زیان‌بار و محدودیت‌هایی که برای آنیلین وجود دارد، حذف آن از محلول‌های آبی اهمیت زیادی دارد. فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOP^۲) از روش‌های نوین حذف آلاینده‌های آلی از منابع آبی هستند. حذف آلاینده‌ها در فرایندهای اکسایش پیشرفته برپایه تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسایش بالا است که بسیاری از ترکیب‌های شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کند [۵ و ۶]. یکی از فرایندهای اکسایش پیشرفته که در سال‌های اخیر برای حذف انواع آلاینده‌ها مطالعه و پیشنهاد شده است، فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی است [۷ و ۸]. طی فرایند اکسایش فوتوکاتالیستی، مواد آلاینده در اثر تابش نور از یک منبع نوری و در حضور فوتوکاتالیست‌های نیم‌رسانا به آب و کربن دی‌اکسید و یا سایر مواد بی‌ضرر تجزیه می‌شوند [۹]. فوتوکاتالیست‌های تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید به‌دلیل داشتن کاف انرژی^۳ (E_{bg}) بالا، فقط در ناحیه فرابنفش که تنها

1. Methemoglobinemia

2. Advanced oxidation process

3. Band-gap energy

چندسازه‌ها نیز با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوب الکترونی پویشی (SEM)، فوتولومینسانس (PL)، طیف‌شناسی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و طیف‌شناسی فرابنفش-مرئی بازتاب پخشیده (UV-Vis DRS¹) بررسی شد.

بارگذاری گرافن بر روی اکسید

برای بارگذاری درصد وزنی مشخصی از گرافن (۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی) بر روی اکسید، روش تلقیح به‌کارگرفته شد. مراحل کار مانند بارگذاری گرافن اکسید کاهش‌یافته بود.

آزمون فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید و روی اکسیدهای بارگذاری‌شده با گرافن اکسید کاهش‌یافته و گرافن، در فرایند حذف آلاینده آنیلین از محلول آبی تحت پرتو نور مرئی بررسی شد. برای آزمون‌های فوتوکاتالیستی، ابتدا مقدار موردنیاز از فوتوکاتالیست (۵۰۰ ppm) به ظرف واکنش حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آنیلین (۳۰ ppm) منتقل شد و در حالی که لامپ خاموش بود، به مدت ۰/۵ ساعت با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد تا تعادل جذب-وا جذب بین فوتوکاتالیست و آلاینده به‌دست آید. سپس، لامپ نور مرئی روشن شد تا تعلیق تحت تابش نور مرئی قرار گیرد و فرایند فوتوکاتالیستی شروع شود. در ادامه در زمان‌های متفاوت، از ظرف واکنش نمونه‌برداری شد و پس از جداکردن ذره‌های جامد با گریزان، مقدار جذب محلول با طیف‌نورسنج در طول موج مشخص اندازه‌گیری شد [۱۳]. در پایان با استفاده از مقدار جذب اندازه‌گیری شده و معادله ۱، درصد حذف آلاینده آنیلین محاسبه شد.

$$(1) \quad \text{درصد حذف} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100$$

در این معادله، A_0 جذب محلول آنیلین در لحظه $t = 0$ و A_t جذب محلول آنیلین در لحظه نمونه‌برداری است.

بخش تجربی

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش از روی اکسید، گرافن، گرافن اکسید کاهش‌یافته و آنیلین استفاده شد که همه آن‌ها ساخت شرکت مرک بودند. برای بررسی ساختار چندسازه‌ها، از دستگاه پراش پرتو ایکس D500 Ziemence ساخت آمریکا و طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه Nicolet isIQ/England ساخته انگلستان و برای ریخت‌شناسی ذره‌ها از میکروسکوب الکترونی پویشی (VEGA\TESCAN-XMU) استفاده شد. ویژگی نوری چندسازه‌ها با طیف‌سنج فوتولومینسانس (Perkin elmer, USA) بررسی شد و کاف انرژی چندسازه‌ها نیز با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتاب پخشیده (Scinco, S4100-00-0701001U, Korea) تعیین شد.

بارگذاری گرافن اکسید کاهش‌یافته بر روی اکسید

برای بارگذاری گرافن اکسید کاهش‌یافته بر روی اکسید، از روش تلقیح استفاده شد. در این روش برای بارگذاری درصد وزنی مشخصی از گرافن اکسید کاهش‌یافته (۱۰، ۲۵ و ۴۰ درصد وزنی) بر روی اکسید، ابتدا مقدار موردنیاز از گرافن اکسید کاهش‌یافته به آب مقطر افزوده شد و در حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد تا به‌طور کامل در آب پخش شود. سپس مقدار معینی روی اکسید به تعلیق افزوده شد و دوباره به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. در مرحله بعد در حین هم‌زدن، دما تا

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

نتیجه‌ها و بحث

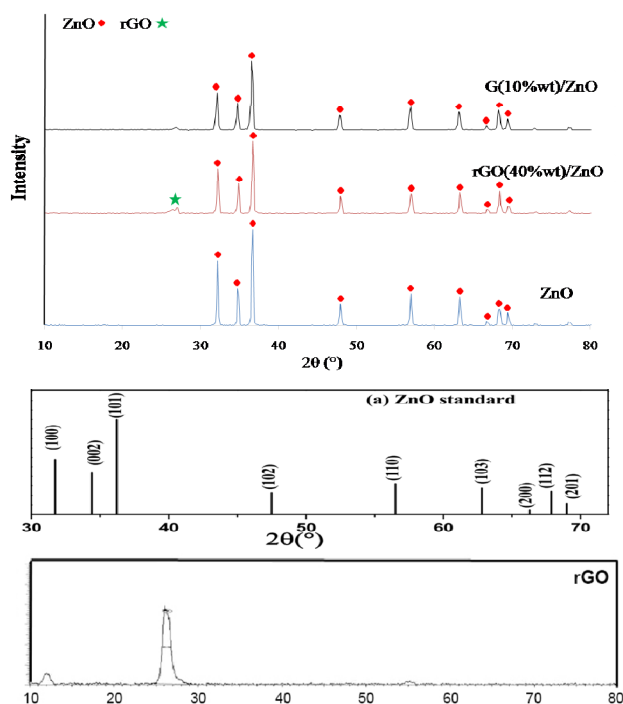
شناسایی چندسازه‌ها

برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی روی اکسید و روی اکسیدهای بارگذاری‌شده با گرافن اکسید کاهش‌یافته و گرافن، از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی پویشی،

طیف‌سنجی بازتاب پخشیده، فروسرخ تبدیل فوریه و فوتولومینسانس استفاده شد.

الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO

در الگوی پراش پرتو ایکس rGO(40%wt)/ZnO، پیک کوچک در 2θ برابر با 26° مربوط به گرافن اکسید کاهش‌یافته است.

ریخت‌شناسی ذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی

شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پویشی مربوط به ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO را نشان می‌دهد.

مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO با ZnO نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به روی اکسید (در 2θ برابر با 32.75° ، 34.75° ، 36.7° ، 48.1° ، 56.95° ، 63.25° ، 66.73° ، 68.35° ، 69.4°) استاندارد (JCPDS) روی اکسید با شماره ۰۰-۰۳۶-۱۴۵۱ در چندسازه‌ها نیز ظاهر شده است. این نشانگر آن است که ساختار بلوری روی اکسید در اثر بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش‌یافته از بین نرفته و حفظ شده است. همچنین،

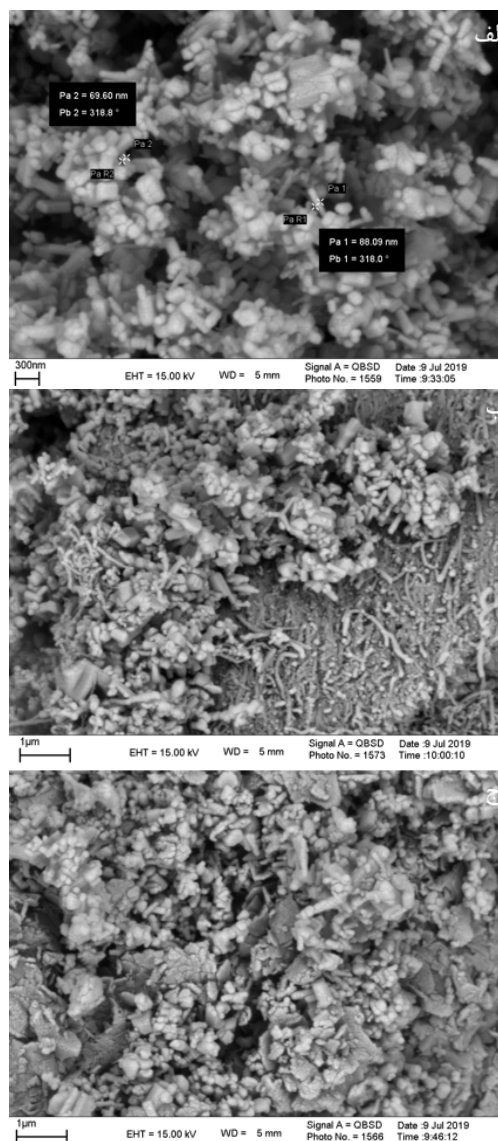
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰

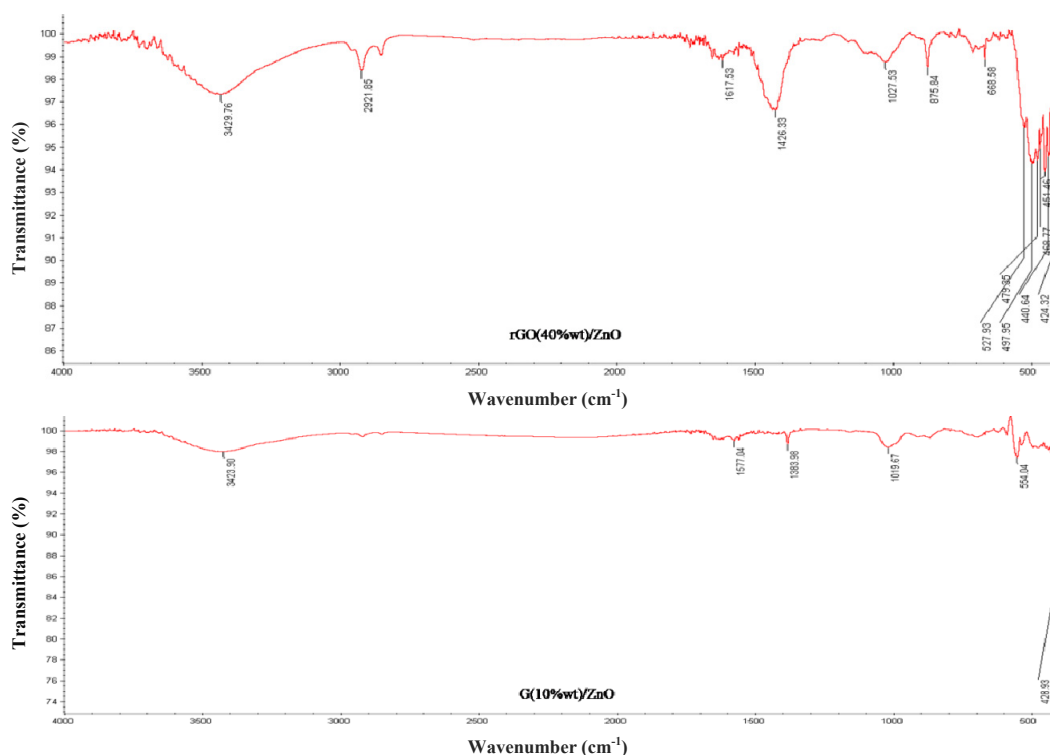
تصویرها نشان می‌دهند که ذره‌های روی اکسید به‌طور عمده کروی شکل هستند و به مقدار خیلی کم، ذره‌های میله‌ای شکل نیز وجود دارد. همچنین، اندازه ذره‌ها زیر ۱۰۰ نانومتر است. در چندسازه‌های $G(10\%wt)/ZnO$ و $rGO(40\%wt)/ZnO$ نیز مشاهده می‌شود که ذره‌های روی اکسید با گرافن یا گرافن اکسید کاهش یافته به خوبی با یکدیگر مخلوط شده‌اند.

طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه

طیف‌های فرسرخ $rGO(40\%wt)/ZnO$ و $G(10\%wt)/ZnO$ در شکل ۳ نشان داده شده است. در طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه $rGO(40\%wt)/ZnO$ و $G(10\%wt)/ZnO$ ، پیک‌های ظاهر شده در ناحیه ۴۰۰ تا 600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های Zn-O و پیک جذبی پهن در $3429/76\text{ cm}^{-1}$ نیز به ارتعاش‌های کششی گروه‌های O-H نسبت داده می‌شود [۱۴]. در حالت کلی برپایه طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه، گروه‌های عاملی در $rGO(40\%wt)/ZnO$ بیشتر از $G(10\%wt)/ZnO$ است.



شکل ۲ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی ZnO (الف) $rGO(40\%wt)/ZnO$ (ب) و $G(10\%wt)/ZnO$ (ج)



شکل ۳ طیف‌های فروسرخ G(10wt)/ZnO و rGO(40wt)/ZnO

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_{bg})^2 \quad (2)$$

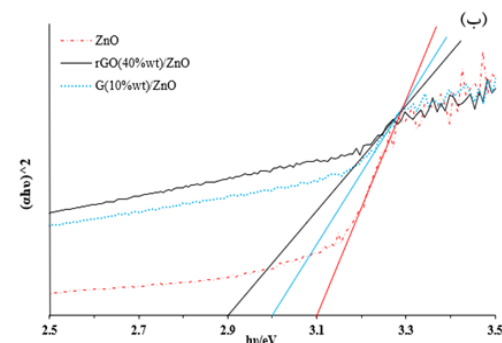
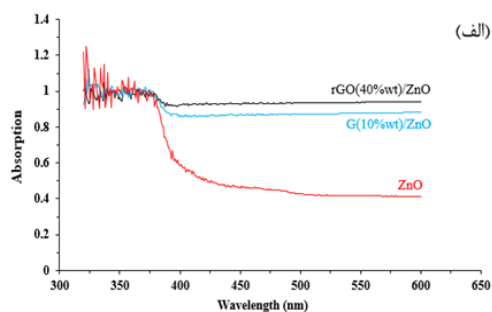
که در آن، α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس نور و E_{bg} کاف انرژی است. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ در برابر $h\nu$ و برون‌یابی بخش خطی $(\alpha h\nu)^2$ تا صفر، کاف انرژی به دست می‌آید [۱۵ و ۱۶]. برپایه شکل ۴-ب، کاف انرژی ZnO و G(10wt)/ZnO و rGO(40wt)/ZnO به ترتیب ۳/۱، ۳ و ۲/۹ به دست آمد. با افزایش جذب نور در ناحیه مرئی و همچنین، کاهش کاف انرژی در اثر بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته بر روی اکسید، انتظار می‌رود که چندسازه‌های rGO(40wt)/ZnO و G(10wt)/ZnO بازده فوتوکاتالیستی بالاتری را نسبت به روی اکسید در ناحیه مرئی نشان دهند.

تعیین کاف انرژی با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی بازتاب پخشیده

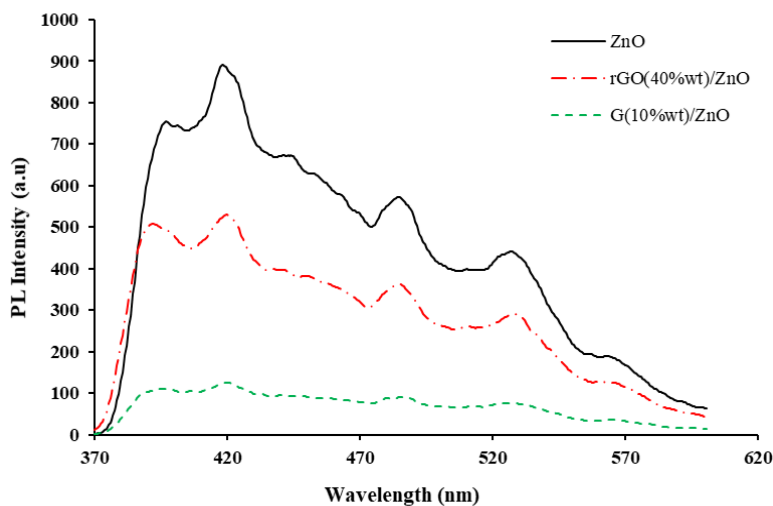
طیف‌های بازتاب پخشیده ZnO، rGO(40wt)/ZnO و G(10wt)/ZnO در شکل ۴ نشان داده می‌شود. برپایه شکل ۴-الف در اثر بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته، جذب در ناحیه مرئی به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. بررسی دقیق‌تر نشان می‌دهد که فوتوکاتالیست rGO(40wt)/ZnO جذب بیشتری را نسبت به G(10wt)/ZnO دارد که این جذب بیشتر می‌تواند ناشی از درصد بارگذاری بیشتر گرافن اکسید کاهش یافته (۴۰ درصد وزنی) نسبت به گرافن (۱۰ درصد وزنی) باشد که موجب افزایش بیشتر جذب نور شده است. کاف انرژی روی اکسید و چندسازه‌ها با توجه به شکل ۴-ب و معادله ۲ تعیین شد.

طیف‌سنجی فوتولومینسانس

فعالیت یک فوتوکاتالیست به طول عمر الکترون-حفره‌های تولیدشده طی تابش نور بستگی دارد. در واقع بر اثر تابش نور و انتقال الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانایی، تجمع الکترون‌ها در نوار رسانایی به‌وجود آمده و این تجمع تمایل به بازترکیبی الکترون-حفره‌های به‌وجود آمده را موجب می‌شود. به همین دلیل بازده واکنش فوتوکاتالیستی، به ممانعت از بازترکیبی الکترون-حفره بستگی دارد. در طیف فوتولومینسانس، شدت نسبی طیف‌ها به میزان بازترکیبی الکترون-حفره‌های تولیدشده بستگی دارد. شکل ۵ طیف‌های فوتولومینسانس ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، در روی اکسید شدت پیک فوتولومینسانس بالا است که نشان‌دهنده مقدار بالای بازترکیبی الکترون-حفره است.



شکل ۴ طیف‌های بازتاب پخشیده ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO (الف) و تعیین کاف انرژی (ب)



شکل ۵ طیف‌های فوتولومینسانس ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO

که به دلیل به‌دام‌انداختن فوتوالکترون‌های نوار رسانایی با کربن و کاهش بازترکیبی الکترون-حفره است. همچنین،

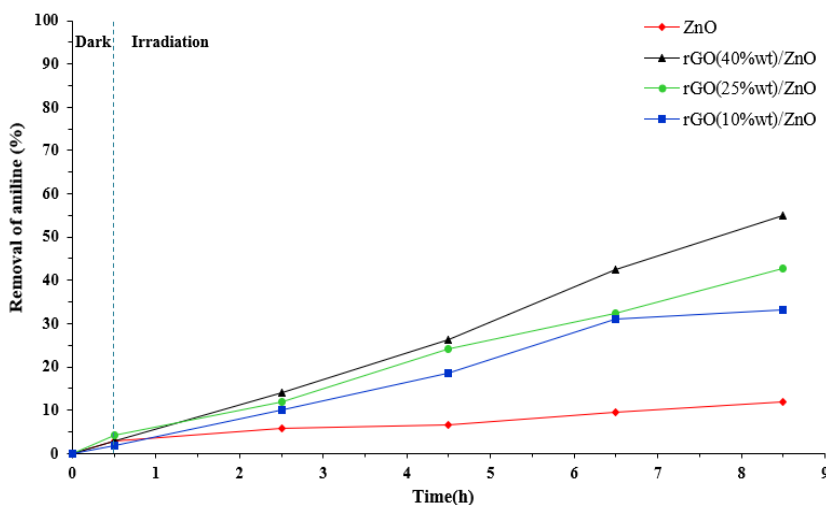
اما با بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش‌یافته، شدت پیک فوتولومینسانس به مقدار زیادی کاهش می‌یابد

آزمون‌های فعالیت فوتوکاتالیستی

روی اکسید بارگذاری‌شده با گرافن اکسید کاهش یافته

شکل ۶ فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید و اکسیدهای روی بارگذاری‌شده با درصد‌های متفاوت از گرافن اکسید کاهش یافته را نشان می‌دهد. نتیجه‌ها بیانگر این است که در اثر بارگذاری گرافن اکسید کاهش یافته، فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید در نور مرئی افزایش یافته و با افزایش بیشتر درصد بارگذاری گرافن اکسید کاهش یافته، فعالیت فوتوکاتالیستی نیز بیشتر می‌شود. فوتوکاتالیست rGO(40%wt)/ZnO بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داده و توانسته است ۵۵٪ از آنیلین را در نور مرئی حذف کند.

مطابق با شکل ۵، شدت پیک فوتولومینسانس در rGO(40%wt)/ZnO بیشتر از G(10%wt)/ZnO است. برپایه طیف فرسرخ (شکل ۳)، گرافن اکسید کاهش یافته دارای گروه‌های عاملی است که این گروه‌های عاملی در برابر انتقال فوتوالکترون‌ها از نوار رسانایی جلوگیری می‌کنند و در نتیجه مقدار بازترکیبی الکترون-حفره در rGO(40%wt)/ZnO باوجود بیشتر بودن درصد گرافن اکسید کاهش یافته، بیشتر از G(10%wt)/ZnO است. در نهایت چندسازه G(10%wt)/ZnO کمینه شدت پیک فوتولومینسانس را دارد و این نشان می‌دهد که بازترکیبی الکترون-حفره در G(10%wt)/ZnO خیلی پایین است. در نتیجه، انتظار می‌رود چندسازه G(10%wt)/ZnO به دلیل جداسازی موثر الکترون-حفره، عملکرد فوتوکاتالیستی بالایی از خود نشان دهد [۱۱ و ۱۷].



شکل ۶ درصد حذف آنیلین با روی اکسید و اکسیدهای روی بارگذاری‌شده با درصد‌های متفاوت از گرافن اکسید کاهش یافته تحت پرتو نور مرئی (غلظت آنیلین: ۳۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ ppm)

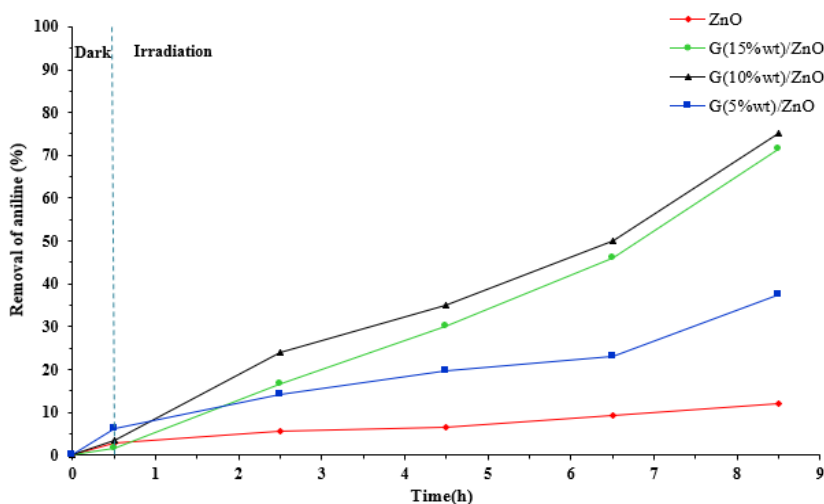
این شکل مشاهده می‌شود با بارگذاری گرافن بر روی اکسید، فعالیت فوتوکاتالیستی به‌طور قابل توجهی افزایش یافته و درصد حذف آلاینده آنیلین زیاد می‌شود. در بین اکسیدهای

روی اکسید بارگذاری‌شده با گرافن

نتیجه‌ها تاثیر بارگذاری درصد‌های متفاوت گرافن بر روی اکسید، در شکل ۷ نشان داده می‌شود. همان‌طور که در

پیش و پس از حذف با فرایند فوتوکاتالیستی با چندسازه $G(10\%wt)/ZnO$ ، تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده آنیلین تایید می‌شود.

روی بارگذاری شده با گرافن، چندسازه $G(10\%wt)/ZnO$ با ۷۵٪ حذف آنیلین بهترین عملکرد فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد. برپایه پیک‌های طیف‌نورسنجی محلول آنیلین



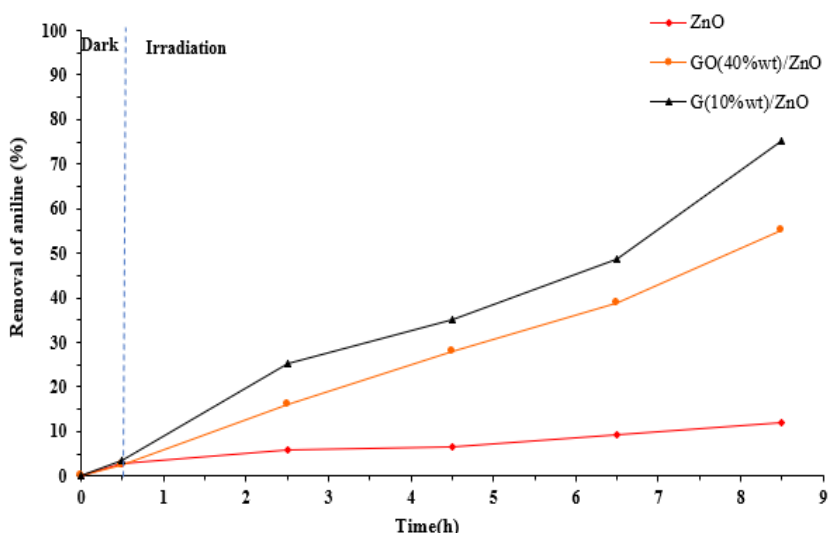
شکل ۷ درصد حذف آنیلین با روی اکسید و روی اکسیدهای بارگذاری شده با درصدهای متفاوت از گرافن تحت پرتو نور مرئی (غلظت آنیلین: ۳۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ ppm)

بازتاب پخشیده (شکل ۴-ب)، بارگذاری کربن موجب افزایش جذب در ناحیه مرئی و کاهش کاف انرژی نیز می‌شود. مقدار کم کاف انرژی موجب انتقال راحت الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانایی شده و در نتیجه فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش یافته است [۱۲ و ۱۸].

همچنین، شکل ۸ نشان می‌دهد که فعالیت فوتوکاتالیستی $G(10\%wt)/ZnO$ بیشتر از $rGO(40\%wt)/ZnO$ است. برپایه طیف‌های فوتولومینسانس (شکل ۵)، شدت پیک در $G(10\%wt)/ZnO$ کمتر از $rGO(40\%wt)/ZnO$ و خیلی پایین است. بنابراین، باز ترکیبی خیلی کمتر الکترون-حفره در $G(10\%wt)/ZnO$ ، موجب عملکرد فوتوکاتالیستی بیشتر این چندسازه نسبت به $rGO(40\%wt)/ZnO$ شده است.

مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO و $rGO(40\%wt)/ZnO$ و $G(10\%wt)/ZnO$

مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی ZnO و $rGO(40\%wt)/ZnO$ در شکل ۸ نشان داده شده است. برپایه نتیجه‌ها، در اثر بارگذاری کربن بر روی اکسید، عملکرد فوتوکاتالیستی و درصد حذف آنیلین در نور مرئی افزایش می‌یابد. در واقع کربن به‌عنوان پذیرنده و انتقال‌دهنده فوتوالکترون عمل کرده است و با انتقال سریع فوتوالکترون‌های تولیدشده در روی اکسید، موجب تفکیک بهتر حامل‌های بار (فوتوالکترون و حفره) شده و از ترکیب دوباره فوتوالکترون و حفره جلوگیری کرده و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیستی افزایش یافته است (طیف‌های فوتولومینسانس تاییدکننده این مطلب هستند). افزون‌براین، برپایه طیف‌های



شکل ۸ مقایسه درصد حذف آنیلین با ZnO، rGO(40%wt)/ZnO و G(10%wt)/ZnO تحت پرتو نور مرئی (غلظت آنیلین: ۳۰ ppm و مقدار فوتوکاتالیست: ۵۰۰ ppm)

نتیجه گیری

نشان دادند که با بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته، ترکیب دوباره الکترون-حفره کاهش یافت و در چندسازه G(10%wt)/ZnO شدت پیک فوتولومینسانس خیلی پایین بود. نتیجه های آزمون های فوتوکاتالیستی نشان داد که بازده فوتوکاتالیستی روی اکسیدهای بارگذاری شده با گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته، بیشتر از روی اکسید بود و چندسازه G(10%wt)/ZnO با ۷۵٪ حذف آنیلین در نور مرئی، بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را از خود نشان داد.

سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه زنجان و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای این پژوهش سپاسگزارند.

در این پژوهش برای افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی روی اکسید در نور مرئی، روی اکسید با درصدهای متفاوتی از گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته بارگذاری و عملکرد فوتوکاتالیستی روی اکسید و چندسازه ها برای حذف آنیلین از محلول آبی در نور مرئی بررسی شد. ویژگی فیزیکی و شیمیایی چندسازه ها نیز با پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی پویشی، فوتولومینسانس، طیفسنجی فرورسرخ و طیفسنجی فرابنفش-مرئی بازتاب پخشیده بررسی شد. برپایه طیف های بازتاب پخشیده در اثر بارگذاری گرافن و گرافن اکسید کاهش یافته، جذب در ناحیه مرئی بیشتر شد و کاف انرژی نیز کاهش یافت. طیف های فوتولومینسانس نیز

مراجع

- [1] Jin, R.; Qiu, Z.; Cheng, W.; Jin, X.; Chemical Physics Letters 755, 137747, 2020.
- [2] Szczepanik, B.; Słomkiewicz, P.; Applied Clay Science 124-125, 31-38, 2016.
- [3] Rachna, Rani M.; Shanker, U.; Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management 10, 36-50, 2018.


- [4] Wu, G.Q.; Zhang, X.; Hui, H.; Yan, J.; Zhang, Q.S.; Wan, J.L.; Dai, Y.; *Chemical Engineering Journal* 185, 201-210, 2012.
- [5] Shokri, A.; *International Journal of Industrial Chemistry* 9, 295-303, 2018.
- [6] Panahi, P.N.; Babaei, S.; and Rasoulifard, M.H.; *Desalination and Water Treatment* 194, 194-202, 2020.
- [7] Taghavi, M.; Tabatabaee, M.; Ehrampoush, M.H.; Ghaneian, M.T.; Afsharnia, M.; Alami, A.; Mardaneh, J.; *Journal of Molecular Liquids* 249, 546-553, 2018.
- [8] Kumar, S.; Kaushik, R.D.; and Purohit, L.P.; *Journal of Molecular Liquids* 327, 114814, 2021.
- [9] Shakeel, M.; Li, B.; Arif, M.; Yasin, G.; Rehman, W.; Khan, A.U.; Khan, S.; Khan, A.; and Ali, J.; *Applied Catalysis B: Environmental* 227, 433-445, 2018.
- [10] Fan, H.; Zhao, X.; Yang, J.; Shan, X.; Yang, L.; Zhang, Y.; Li, X.; Gao, M.; *Catalysis Communications* 29, 29-34, 2012.
- [11] Chen, Y.C.; Katsumata, K.I.; Chiu, Y.H.; Okada, K.; Matsushita, N.; Hsu, Y.J.; *Applied Catalysis A: General* 490, 1-9, 2015.
- [12] Nakhostin Panahi, P.; Rasoulifard, M.H.; Hekmati, F.; *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 128, 539-554, 2019.
- [13] Shakeel, M.; Li, B.; Arif, M.; Yasin, G.; Rehman, W.; Ullah Khan, A.; Khan, S.; Khan, A.; Ali, J.; *Applied Catalysis B: Environmental* 227, 433-445, 2018.
- [14] Hong, R.Y.; Li, J.H.; Chen, L.L.; Liu, D.Q.; Li, H.Z.; Zheng, Y.; Ding, J.; *Powder Technology* 189(3), 426-432, 2009.
- [15] Panahi, P.N.; Rasoulifard, M.H.; and Babaei, S.; *Rare Metals* 39, 139-146, 2020.
- [16] Dutta, K.; Poddar, D.; Das, S.; Chattopadhyay, N.; and Saha, S. K.; *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, 104851, 2021.
- [17] Qiang, M.; Xiaomin, H.; Ke, L.; Rui, D.; Zhang, H.; Bo, X.; and Kewen, Z.; *Separation and Purification Technology* 259, 118131, 2021.
- [18] Abd-Elrahim, A.G.; Chun, D.M.; *Ceramics International* 47, 12812-12825, 2021.

مقایسه اندازه‌گیری هیدروکربن‌های لجن نفتی: دو روش سوانگاری گازی در فاز مایع و تجزیه عنصری در فاز جامد

یاسر حمیدی^۱، سید احمد عطائی^{۲*} و امیر صرافی^۲

۱. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.
۲. دانشیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران.

دریافت: آذر ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.3.2

چکیده

تعیین مقدار دقیق هیدروکربن‌های موجود در پسماندهای جامد آلی بسیار اهمیت دارد. یکی از این پسماندها لجن‌های نفتی هستند. این پژوهش بر لجن به‌دست آمده از لایروبی مخازن انبارهای شرکت ملی پخش فرآورده‌های نفتی استان کرمان انجام شده است. ابتدا جداسازی‌ها با شرایط عملیاتی متفاوت (برای استخراج هیدروکربن‌ها از لجن نفتی با حلال آلی) انجام پذیرفت و مقدار هیدروکربن‌های لجن در فاز مایع با سوانگاری گازی (GC) اندازه‌گیری شد. بالاترین جداسازی هیدروکربن‌ها از لجن، مربوط به حلال کلروفرم با روش تکانه در دمای 55°C و با ۵ مرحله استخراج است. اندازه‌گیری عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد (CHNS) پیش و پس از جداسازی هیدروکربن‌های لجن، در فاز جامد انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که حلال‌های آلی متفاوت (نرمال هگزان، دی‌کلرومتان، کلروفرم، استون و ترکیب آن‌ها با هم) در روش‌های استخراج متفاوت (روش سوکسله و به‌کارگیری تکانه) و تحت شرایط متفاوت (دما، دور همزن و مراحل استخراج) نتوانستند تمام هیدروکربن‌های آلی لجن نفتی را جداسازی کنند و مقداری از هیدروکربن‌های آلی در فاز جامد باقی‌ماند که با تجزیه عنصری CHNS اندازه‌گیری شدند.

واژه‌های کلیدی: لجن نفتی، هیدروکربن، حلال‌های آلی، سوانگاری گازی، تجزیه عنصری CHNS

مقدمه

ویژگی سمی و تجمعی ترکیب‌های آلی در این لجن‌ها می‌تواند تاثیر مخرب بر سلامت موجودات زنده داشته باشد [۱]. استخراج هیدروکربن‌های نفتی از فاز جامد با حلال‌های آلی یک روش متداول است و یک استخراج سریع و قابل اطمینان برای اندازه‌گیری آن‌هاست. مقدار جداسازی هیدروکربن‌ها تحت تاثیر عواملی مانند دما، نوع حلال، فشار، نسبت حلال به فاز جامد و چگونگی اختلاط (روش استخراج)

امروزه، انسان‌ها برای زندگی بهتر مشکلاتی را برای محیط‌زیست ایجاد کرده‌اند که آلودگی خاک با هیدروکربن‌ها و مواد آلی ناشی از صنعت، یکی از این مسائل است. مقدار بسیار بالایی از این آلاینده‌ها در لجن نفتی وجود دارد و لجن‌ها یکی از ضایعات اجتناب ناپذیر صنعت نفت هستند. که در صنایع بالادستی و پایین‌دستی نفت به‌وجود می‌آیند.

پخش فراورده‌های نفتی ایران به دست می‌آید. در این مطالعه، استخراج با سوکسله و به کارگیری تکننده برای جداسازی هیدروکربن‌ها انجام شده است. فاز مایع پس از استخراج، با سوانگاری گازی مورد جداسازی قرار گرفت و اندازه‌گیری عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد (CHNS) نمونه جامد باقی‌مانده پیش و پس از جداسازی با حلال انجام و داده‌های به دست آمده مورد بحث و بررسی قرار گرفتند.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

حلال‌های خالص مورد استفاده نرمال هگزان به-طور کامل غیرقطبی، کلروفرم و دی‌کلرومتان با قطبیت بسیار ضعیف و استون حلالی قطبی بودند و از شرکت مرک تهیه شدند. لجن نفتی مورد آزمایش، از لایروبی مخازن ذخیره نفت گاز و نفت سفید انبارهای نفت شرکت ملی پخش فراورده‌های نفتی ایران که از نواحی رفسنجان و سیرجان در استان کرمان به دست آمده بود، جمع‌آوری شد. مشخصه‌های آن برپایه استاندارد ASTM D1796 به صورت ۱۲ درصد مایع نفتی، ۶۰ درصد آب و ۲۸ درصد رسوب‌های جامد^۴ بود. برای آزمایش‌ها ابتدا آب و مایع نفتی موجود در لجن برپایه تفاوت چگالی جدا شدند. سپس باقی‌مانده لجن (رسوب‌های جامد) به مدت سه ماه در محیط (دمای اتاق) قرار گرفت تا مواد فرار در آن وجود نداشته باشد. آزمون‌ها بر این باقی‌مانده لجن انجام شد که از این پس لجن نفتی خوانده می‌شود.

تجزیه عنصری لجن نفتی با روش CHNS انجام شد. این آزمون با دستگاه CHNS analyzer Costech model ECS4010 برپایه تجزیه عنصری، لجن نفتی شامل ۰/۱۹ درصد وزنی نیتروژن، ۲۶/۶۴ درصد وزنی کربن، ۵/۰۶ درصد وزنی هیدروژن و ۲/۸۱ درصد وزنی گوگرد بود.

است [۲ و ۳]. حلال‌هایی که در برخی از پژوهش‌ها برای جداسازی هیدروکربن‌های نفتی مورد به کار گرفته شده‌اند، نرمال هگزان، دی‌کلرومتان، کلروفرم، استون و ترکیب آن‌ها با هم بوده است [۴ تا ۷]. استخراج حلالی با تجهیزات و روش‌های متفاوتی انجام می‌شود. یکی از روش‌ها برای جداسازی، استخراج به کمک سوکسله است که به عنوان یک روش پذیرفته شده برای استخراج ترکیب‌های آلی از جامدها (خاک، رسوب‌های آلی و لجن‌ها) در روش EPA۳۴۵۰ و برپایه ASTM D5369 بیان شده است [۸ و ۹].

پژوهش‌های انجام شده در دهه‌های اخیر، فناوری‌های جدیدی برای استخراج هیدروکربن‌های نفت از جامدها (خاک، رسوب‌ها و لجن‌ها) شامل روش‌های شیمیایی و زیست فناوری ارائه کرده‌اند و استخراج با سوکسله سنتی بین روش‌های جدید مانند استخراج با شاره ابربحرانی^۱ (SCFE)، استخراج با شاره پرفشار^۲ (PFE) و استخراج با مایکروویو (MWAE) به چالش کشیده شده است. به هر حال، بیشتر این روش‌ها نیاز به مواد ویژه و ابزارهایی دارند که برای همه آزمایشگاه‌ها در دسترس نیستند [۱۰ تا ۱۳]. در سال ۱۹۹۹، Schwab و همکارانش، روش استفاده از تکننده مکانیکی را به کار بردند، تا نیاز برای یک روش ساده‌تر و کارآمدتر در استخراج هیدروکربن‌های نفت از خاک، رسوب‌ها و لجن‌ها را برآورده سازند. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که استخراج با تکننده، قابلیت استخراج برابر یا بیشتر از مقدار هم ارز در استخراج با سوکسله دارد [۳]. در آوریل ۲۰۰۴، کمیته استاندارد سازی اروپا^۳ پیش‌نویس استاندارد برای تعیین هیدروکربن‌های کل در گستره نقطه جوش C₁₀-C₄₀ را ارائه داد که از تکننده استفاده می‌کند [۱۳].

سالانه مقدار زیادی لجن از لایروبی مخازن انبارهای ذخیره فراورده‌های نفتی در مناطق ۳۷ گانه شرکت ملی

1. Supercritical Fluid Extraction (SCFE)

2. Pressurized Fluid Extraction (PFE)

4. Sediment

3. European Committee for standardization

کوره با دمای 450°C به مدت ۳ ساعت برای انجام آزمایش‌ها آماده‌سازی شدند. برای آزمون سوانگاری گازی (GC)، دستگاه GC کمپانی Varian مدل CP 3800 با ستون DB-5 (۳۰ متر \times ۰/۳۲ میلی‌متر \times ۰/۲۵ میکرومتر) و آشکارساز یونش شعله (FID) به‌کارگرفته شد. ستون داخل آون در ابتدا در دمای 80°C بود (به مدت ۴ دقیقه) و سپس در دمای نهایی 300°C با افزایش سرعت 20°C در هر دقیقه تنظیم شد و در نهایت برای ۳ دقیقه دما در 300°C حفظ شد. دمای انژکتور و آشکارساز به ترتیب در 250°C و 300°C تنظیم شده بودند.

نتیجه‌ها و بحث

ابتدا آزمایش‌ها با تکانه در دمای محیط با چهار حلال خالص و حالت‌های ترکیبی ممکن با نسبت حجمی مساوی از چهار حلال که ۱۶ حالت می‌شود، انجام گرفتند و حالت‌هایی که بیشترین استخراج را داشتند در دمای بالاتر و با سوکسله نیز انجام شدند. جدول ۱ نتیجه‌های مربوط به آزمایش‌های استخراج هیدروکربن‌ها با این حالت‌های بهینه را نشان می‌دهد.

جداسازی هیدروکربن‌ها از لجن به دو روش انجام شد. روش اول با به‌کارگیری دستگاه سوکسله (۵ گرم لجن نفتی در کارتوش ویژه، ۲۵۰ میلی‌لیتر حلال در یک بالن ته‌گرد ۵۰۰ میلی‌لیتری و زمان ۲۴ ساعت استخراج (ASTM D5369)) [۸] و روش دوم با به‌کارگیری تکانه (Shaker incubator HYSC- model: SI-100R) (۵ گرم لجن نفتی با ۵۰ میلی‌لیتر حلال موردنظر در یک ارلن داخل تکانه به مدت ۳۰ دقیقه با دور همزن ۱۲۵ rpm در دو دمای محیط و 55°C) انجام شد. پس از استخراج هیدروکربن‌ها در هر مرحله، جامد از مایع با گریزانه با دور همزن ۵۰۰۰ rpm و در ۱۰ دقیقه از هم جدا شدند (استخراج در سه تا پنج مرحله صورت پذیرفت). پس از انجام آزمایش‌ها برای حلال‌های متفاوت بسته به فشار بخار و ماهیت هر حلال، مایع (حلال و هیدروکربن‌های نفتی استخراج شده) در شرایط محیط (در زیر هود) نگهداری شد تا حلال از مایع جدا شود به گونه‌ای که تغییر وزن وجود نداشته باشد و فقط مواد غیرفرار باقی بمانند. آزمایش‌های اسید شویی با نیتریک اسید : کلریدریک اسید با نسبت حجمی (۳:۱) و نمونه‌های جامد در یک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری به مدت ۱۰ دقیقه با روش فراصوت انجام و جامدها با کاغذ صافی از مایع جداسازی و در آون خشک شدند. نمونه‌های انتخابی جامد پس از استخراج با حلال در

جدول ۱ نتیجه‌های درصد استخراج هیدروکربن‌ها از لجن نفتی نسبت به وزن کل لجن

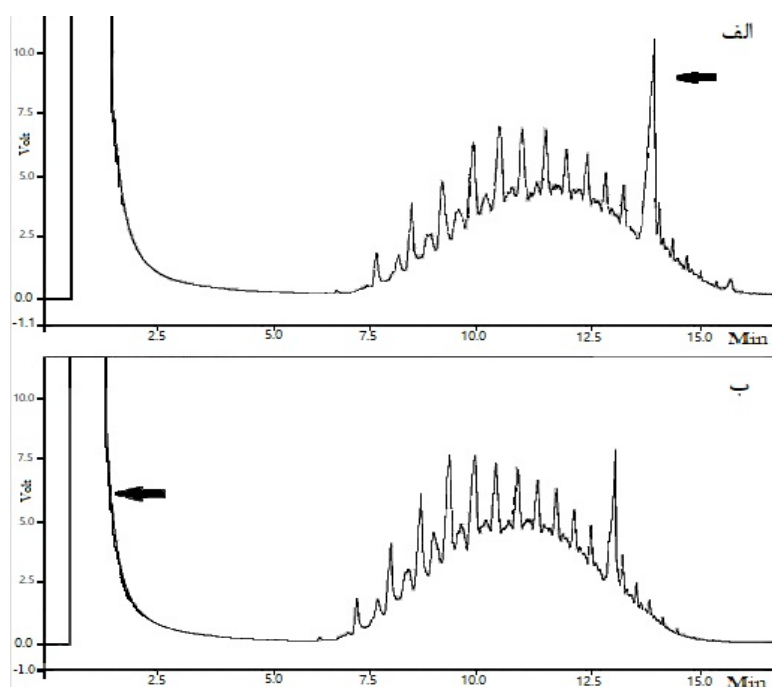
ردیف	حلال مورد آزمایش نسبت حجمی (v: v)	تکانه در دمای محیط ۳ مرحله استخراج	تکانه در دمای 55°C پنج مرحله استخراج	سوکسله
۱	کلروفرم (CF)	۲۹٫۹۳	۳۳٫۴۸	۲۸٫۷۱
۲	کلروفرم: استون (۱:۱) (AC)	۲۹٫۹۲	۳۱٫۴۱	-
۳	نرمال هگزان: استون (۱:۱) (AH)	۲۸٫۵	-	۳۰٫۶۶
۴	کلروفرم: دی‌کلرومتان: استون (۱:۱:۱) (ACD)	۲۹٫۹۴	۳۱٫۶۱	۳۰٫۸۱

بالارفتن دما و تعداد مراحل روش تکانه از سوکسله پیشی گرفته است. استخراج با سوکسله یک روش تایید شده برای

اگر چه روش سوکسله در برخی موارد نسبت به تکانه در دمای محیط استخراج بالاتری از خود نشان می‌دهد اما با

به دست آمده از GC همانند شکل ۱ پیک‌های مربوط به حلال و هیدروکربن‌ها دیده می‌شوند. پیک بزرگ اول در نمودار سوانگاری گازی پس از استخراج که در شکل ۱-ب با فلش مشخص شده، مربوط به حلال است. سپس، پیک‌های هیدروکربن‌ها ظاهر می‌شود که همانند مطالعه‌های پیشین در گستره سوخت دیزل هستند [۱۴]. نفتی بوده است و این مطلب را تایید می‌کنند [۱۵].

جداسازی هیدروکربن‌ها در نمونه‌های جامد (لجن‌های نفتی، خاک‌های آلوده و...) است ولی معایبی مانند مدت طولانی استخراج و ساکن بودن نمونه‌ها را نیز دارد که موجب محدود شدن تماس بین حلال و منافذ و مصرف زیاد حلال می‌شود. روش تکانه‌دهنده برای استخراج هیدروکربن‌های نفتی از نمونه‌های جامد ساده‌تر، سریع‌تر و کم هزینه‌تر است [۳ و ۱۴]. شکل ۱ نمودار سوانگاری گازی بر محلول پس از استخراج هیدروکربن‌ها را نشان می‌دهد. در همه نتیجه‌های



شکل ۱ نمودارهای سوانگاری گازی (GC) مربوط به استخراج هیدروکربن‌ها با تکانه‌دهنده در دمای ۵۵ °C (الف و ب) به ترتیب برای حلال‌های کلروفرم خالص و ترکیب کلروفرم: دی کلرومتان: استون با نسبت حجمی برابر (۱:۱:۱)

استخراج بالاتر و غلظت CF بیشتر بود این پیک شاخص‌تر می‌شد که نشان‌دهنده استخراج مطلوب یک ترکیب سنگین بود که با حلال کلروفرم قابل استخراج بود. زیرا در استخراج‌هایی که کلروفرم در حلال نبود، این پیک نیز خیلی

با توجه به لجن لایروبی شده از مخازن نفت گاز و نفت سفید همین انتظار نیز می‌رفت. پیکی که در شکل ۱-الف با فلش مشخص شده است در مواردی است که کلروفرم در حلال‌ها وجود دارد، مشاهده می‌شود. هر چه دمای فرایند

احتمال آن می‌رفت که حلال‌های آلی متفاوت نتوانسته بودند هیدروکربن‌های لجن نفتی را جداسازی کنند. برای بررسی اینکه، کربن باقی‌مانده آلی یا غیرآلی است، بر نمونه‌ای که کمترین کربن را داشت، دو آزمایش انجام شد. یکی اسیدشویی (که موجب می‌شود اگر کربن‌ها غیرآلی باشند از جامد جدا شوند) و دیگری قراردادن در کوره با دمای °C ۴۵۰ به مدت ۳ ساعت (اگر مواد آلی موجود باشد در این دما حذف می‌شود و کربن‌های غیرآلی باقی می‌مانند). در جدول ۳ نتیجه‌های CHNS بر جامدهای باقی‌مانده پس از آزمایش‌های اسید شویی و نگهداری در کوره ارایه شده است.

جدول ۳ نتیجه‌های آزمون‌های CHNS بر جامدهای باقی‌مانده پس از اسید شویی و گرمادهی

عناصر	درصد وزنی هر عنصر بر پایه حلال و نوع آزمایش	
	پس از اسید شویی	پس از نگهداری در کوره
C	۵٫۰۳	۰٫۲۹
H	۱٫۰۲	۰٫۲۲
N	۰٫۱۲	۰٫۰۸
S	۰٫۲۲	۰٫۲۲
مجموع	۶٫۳۹	۰٫۸۱

نتیجه‌های به‌دست آمده از هر دو آزمایش اسید شویی گرمادهی در کوره (دمای °C ۴۵۰ به مدت ۳ ساعت) نشان می‌دهد که مقدار قابل‌توجهی از کربن موجود در فاز جامد باقی‌مانده پس از استخراج با حلال‌ها، از نوع کربن آلی است. بنابراین، هیچکدام از حلال‌ها نتوانستند کل هیدروکربن‌های آلی لجن نفتی را استخراج کنند. بنابراین، نتیجه‌های پیشین که در جدول ۱ آمده بودند را می‌توان بر پایه درصد استخراج هیدروکربن‌ها نسبت به کل هیدروکربن‌های موجود لجن نفتی گزارش کرد. این نتیجه‌ها در جدول ۴ آمده‌اند.

کوچک و یا وجود نداشت. نمودار GC ترکیب‌های هیدروکربن‌های لجن نفتی مشخص می‌کند که هیدروکربن‌های سنگین (با وزن مولکولی بالا) موجود در نفت گاز و نفت سفید در فاز جامد لجن باقی‌مانده و رسوب کرده‌اند که نمودارهای GC مطالعه Machin-Ramirez و همکارانش نیز نشان‌دهنده ترکیب‌ها با وزن مولکولی بالا در لجن پس از جداسازی هیدروکربن‌ها با حلال‌های آلی و مقدار آن‌ها در فاز مایع استخراج شده، برای بررسی وجود هیدروکربن در فاز جامد، آزمون‌های CHNS بر جامدهای باقی‌مانده پس از استخراج به روش‌های سوکسله و تکاننده انجام گرفت. نتیجه‌های مربوط به این آزمایش‌ها در جدول ۲ آمده است. برپایه این جدول نیز روش تکاننده میزان استخراج بالاتری نسبت به روش سوکسله از خود نشان می‌دهد.

جدول ۲ نتیجه‌های آزمون‌های CHNS بر جامدهای باقی‌مانده پس از استخراج

عناصر	درصد وزنی هر عنصر بر پایه حلال و نوع آزمایش				
	تکاننده در دمای °C ۵۵ و پنج مرحله استخراج			سوکسله	
	ACD	AC	CF	ACD	AH
C	۵٫۲۸	۶٫۸۵	۵٫۱۲	۶٫۲۰	۶٫۸۵
H	۱٫۱۲	۱٫۰۲	۱٫۰۴	۱٫۰۰	۱٫۰۲
N	۰٫۱۳	۰٫۱۷	۰٫۱۸	۰٫۱۶	۰٫۱۸
S	۰٫۲۳	۰٫۳۶	۰٫۴۰	۱٫۷۶	۲٫۰۱
مجموع	۶٫۷۵	۷٫۳۳	۶٫۷۴	۹٫۱۲	۱۰٫۰۵

از لحاظ کیفی نتیجه‌های جدول‌های ۱ و ۲ همخوانی دارند، ولی از دید کمی این‌گونه به‌نظر می‌رسد که تفاوت از غیرهمگن بودن لجن نفتی به‌وجود آمده باشد. همچنین، نتیجه‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که کربن در فاز جامد پس از استخراج با حلال‌های متفاوت باهم وجود دارد. بنابراین،

جدول ۴ نتیجه‌های درصد استخراج هیدروکربن‌ها از لجن نفتی نسبت به کل هیدروکربن‌های موجود در لجن

سوکسله	تکاننده		حلال مورد آزمایش نسبت حجمی (v: v)
	در دمای ۵۵ °C پنج مرحله استخراج	در دمای محیط ۳ مرحله استخراج	
۷۱,۷۳	۸۲,۶۵	۷۴,۷۸	کلروفرم (CF)
-	۷۸,۴۸	۷۴,۷۵	کلروفرم: استون (۱:۱) (AC)
۷۶,۶۰	-	۷۱,۲۱	نرمال هگزان: استون (۱:۱) (AH)
۷۶,۹۷	۷۸,۹۸	۷۴,۸۱	کلروفرم: دی کلرومتان: استون (۱:۱:۱) (ACD)

بهترین حالت‌ها آزمون‌های اندازه‌گیری CHNS انجام شد و مشخص شد که حلال‌های آلی قادر به اندازه‌گیری کل هیدروکربن‌های نفتی موجود در لجن نیستند. در نتیجه برای تعیین مقدار کل هیدروکربن‌های آلی لجن نفتی، اندازه‌گیری با سوانگاری گازی فاز مایع پس از استخراج هیدروکربن‌ها، کافی نیست و برای اندازه‌گیری هیدروکربن‌ها باید مقدار آن‌ها در فاز جامد نیز مدنظر قرار گیرد.

سیاسگزاری

از آقایان مهندس احسان قاسم نژاد، مرتضی عطائی، علیرضا عسکری و سید محمد جواد دشتی و از نیروهای کنترل کیفیت انبارهای نفت منطقه کرمان (شهید احمدی روشن، شهید حاج قاسم سلیمانی رفسنجان و سیرجان) که در انجام این پژوهش ما را یاری نموده‌اند، صمیمانه تشکر می‌نمائیم.

برپایه جدول‌های ۳ و ۴ به این نتیجه می‌رسیم که حلال‌ها همه هیدروکربن آلی لجن‌های نفتی را استخراج نمی‌کنند و معیار دقیق اندازه‌گیری کل هیدروکربن‌های نمونه‌های جامد نفتی صنعتی که در بسیاری از پژوهش‌ها مد نظر قرار گرفته شده را به چالش می‌کشد. به‌ویژه در مواردی که حذف هیدروکربن‌ها به روش زیست‌فناوری انجام و مقدار هیدروکربن‌ها پیش و پس از حذف برپایه جداسازی با حلال‌های آلی تعیین شده است [۷].

نتیجه‌گیری

در خصوص اندازه‌گیری هیدروکربن‌ها در بسیاری از پژوهش‌ها مقیاس حذف هیدروکربن‌ها پیش و پس از تخریب زیستی با یک یا ترکیب چند حلال آلی گزارش شده است. در این مطالعه ابتدا جداسازی هیدروکربن‌ها با حلال با آزمون‌های معتبر و استاندارد اروپا و آمریکا بررسی و بهترین نتیجه‌ها در جداسازی با حلال گزارش شد. سپس بر روی

مراجع

- [1] Law, R.J.; Klungsoyr, J.; Inter. J. Environ. Poll. 13, 262-283, 2000.
- [2] Hu, G.; Li, J.; Huang, S.; Li, Y.; J. Environ. Sci. Health, Part A. 51, 921-929, 2016.
- [3] Schwab, A.P.; Su, J.; Wetzal, S.; Pekarek, S.; Banks, MK.; Environ. Sci. Tech. 33, 1940-1945, 1999.
- [4] Ramirez, D.; Shaw, L.J.; Collins, C.D.; Environ. Sci. Poll. Res. 28, 5867-5879, 2021.
- [5] Hamidi, Y.; Ataei, S.A.; Sarrafi, A.; J. Chem. Tech. Biotech. 95, 904-912, 2020.


- [6] Júnior, I.P.; dos Santos, J.M.; Ataíde, C.H.; Duarte, C.R.; J. Petrol. Sci. Eng. 195, 107760, 2020.
- [7] Cébron, A.; Faure, P.; Lorgeoux, C.; Ouvrard, S.; Leyval, C.; Environ. Poll. 177, 98-105, 2013.
- [8] EPAU.; "SW-846 Method 3540C: Soxhlet Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste", U.S., 1996.
- [9] ASTM.; "Annual Book of ASTM Standards. Extraction of solid waste samples for chemical analysis using Soxhlet extraction, D5369. USA: American Society for Testing and Materials", 2005.
- [10] Hartonen, K.; Bøwadt, S.; Dybdahl, H.P.; Nylund, K.; Sporning, S.; Lund, H.; Orelid, F.; J. Chroma. A. 958, 239-248, 2002.
- [11] McHugh, M.; Krukonis, V.; "Supercritical fluid extraction: Principles and Practice", Elsevier, 2013.
- [12] Hartonen, K.; "Supercritical fluid extraction and pressurized hot water extraction", Helsinki, 1999.
- [13] Saari, E.; Perämäki, P.; Jalonen, J.; Microchimica Acta, 158, 261-268, 2007.
- [14] Richter B.E.; J. Chroma. A. 874, 217-224, 2000.
- [15] Machín-Ramírez, C.; Okoh, A.I.; Morales, D.; Mayolo-Deloisa, K.; Quintero, R.; Trejo-Hernández, M.R.; Chemosphere 70, 737-744, 2008.

تهیه نانوچندسازه‌های سه جزئی آهن صفر ظرفیتی-هگزافریت استرانسیم-گرافن برای حذف پادزیست سفتریاکسون از محلول آبی و بهینه‌سازی شرایط با طراحی باکس بنکن

شادان امیری^۱، محمودرضا سهرابی^{۲*} و فرشته مطیعی^۳

۱. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.
۲. استاد تمام شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.
۳. استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

دریافت: تیر ۹۹ بازنگری: شهریور ۹۹ پذیرش: مهر ۹۹

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.4.3

چکیده

در این مطالعه، برای نخستین بار، نانوچندسازه آهن صفر ظرفیتی-هگزافریت استرانسیم-گرافن تهیه شد و به عنوان جاذبی برای حذف دارو سفتریاکسون از محیط آبی بررسی شد. جاذب‌های تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شدند. روش سطح پاسخ (RSM) مبتنی بر طراحی باکس بنکن (BBD) برای به‌دست آوردن شرایط بهینه آزمایشگاهی به‌کار گرفته شد. بر این پایه، تاثیر عامل‌هایی مانند مقدار جاذب (۰/۰۵ تا ۰/۱۵ گرم بر لیتر)، pH (۵ تا ۹) و غلظت اولیه سفتریاکسون (۵ تا ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر) بر بازده حذف دارو از آب بررسی شد. یک مدل ریاضی برای پیش‌بینی عملکرد حذف دارو مورد مطالعه قرار گرفت. اهمیت و کفایت مدل با تحلیل وردایی (ANOVA) بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که مدل چند جمله‌ای درجه دوم یک مدل مناسب و کارآمد برای حذف آلاینده موردنظر از محیط آبی است. سرانجام، طراحی باکس بنکن پیش‌بینی کرد که مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم بر لیتر، pH برابر با ۵، غلظت اولیه دارو ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر با بازده ۹۹٪، بهترین شرایط برای حذف داروی سفتریاکسون از محلول آبی است.

واژه‌های کلیدی: سفتریاکسون، طراحی باکس بنکن، آهن صفر ظرفیتی، هگزافریت استرانسیم، گرافن

مقدمه

دارند و به‌عنوان ترکیب‌های اولیه به فاضلاب‌ها تخلیه می‌شوند. در میان مواد دارویی، پادزیست‌ها به‌طور گسترده و برای پیشگیری و درمان عفونت‌های میکروبی در بدن انسان‌ها، حیوان‌ها و گیاهان به‌کار گرفته می‌شوند [۱]. پادزیست‌های سفالوسپورین به دلیل درمان عفونت‌های

امروزه، یکی از آلودگی‌های سامانه‌های آبی، آلاینده‌های دارویی هستند که مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. بسیاری از ترکیب‌های دارویی دگرگشت^۱ دشواری

1. Metabolism

شوند. هگزا فریت استرانسیم با ساختار شش ضلعی یکی از موادی است که برای حذف داروی سفتریاکسون از آب با آهن صفر ظرفیتی ترکیب شد. هگزا فریت استرانسیم به دلیل مقاومت در برابر خوردگی، مقاومت مکانیکی و پایداری شیمیایی بالا، حساسیت و نفوذپذیری بالا، داشتن سطح وسیع و مغناطیس چشمگیر در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۹]. این جاذب در ذخیره‌سازی داده‌ها، وسایل الکترونیکی، ساخت آهن ربا دائمی و طراحی دستگاه میکروویو استفاده می‌شود [۲۰]. همچنین، برای گسترش سطح جاذب و افزایش مقدار حذف داروی سفتریاکسون از محلول آبی افزون بر هگزا فریت استرانسیم از گرافن نیز می‌توان استفاده کرد. گرافن می‌تواند به عنوان یک ماده پشتیبان خوب مورد استفاده قرار گیرد زیرا بسیار پایدار است و سطح ویژه بزرگی دارد [۲۱]. گرافن در مقایسه با پشتیبان‌های دیگر، پراکندگی و تثبیت آهن را به خوبی انجام می‌دهد. با تشکیل این نانوجندساز سه جزئی (آهن صفر ظرفیتی - هگزا فریت استرانسیم - گرافن) میزان حذف داروی مورد نظر از آب می‌تواند افزایش یابد. از مزایای این نانوجندسازها افزایش مکان‌های در دسترس، جلوگیری از تجمع و کلوخه‌شدن ذره‌های آهن و سازگاری با محیط‌زیست است، زیرا می‌توان نانوجندساز مورد نظر را با یک آهنربای ساده از آب جدا کرد. افزون‌براین، برای بهینه‌سازی عامل‌های آزمایشگاهی، طراحی آزمایش می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. این روش تعداد آزمایش‌ها را کاهش می‌دهد، بنابراین، می‌توان در مصرف انرژی، زمان و استفاده از مواد صرفه جویی کرد [۲۲]. یکی از مدل‌های آماری مورد استفاده در طراحی آزمایش‌ها، روش سطح پاسخ (RSM^۱) یا روش رویه پاسخ است. این روش اثرات متقابل چندین عامل در گستره متفاوت را ارزیابی می‌کند و ناحیه‌ای که نتیجه‌ها در آن گستره قرار دارند را به شکل یک سطح سه بعدی نشان

متوسط تا سخت، در جهان بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. سفتریاکسون نسل سوم از خانواده سفالوسپورین است که از تهیه باکتری جلوگیری می‌کند و طیف گسترده‌ای از فعالیت پادباکتریایی را در برابر عوامل بیماری‌زا گرم مثبت و به ویژه گرم منفی نشان می‌دهد [۲]. از این دارو برای درمان عفونت مجاری صفراوی، عفونت‌های تنفسی، ادراری، درمان بیماری‌های عفونی در بیمارانی که سامانه ایمنی آن‌ها تضعیف شده است، مننژیت، عفونت‌های پوستی و پیشگیری از عفونت پس از اعمال جراحی استفاده می‌شود [۳]. دارو سفتریاکسون از راه‌های گوناگون، مانند دفع، فاضلاب صنعتی کارخانه‌ها و بیمارستان‌ها وارد محیط‌زیست می‌شوند و سلامتی انسان و دیگر جانداران را به خطر می‌اندازند [۴]. بنابراین، حذف پادزیست‌ها از محیط آبی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. چندین روش پیشرفته مانند فرایندهای اکسایش پیشرفته [۵]، فوتوکاتالیستی [۶]، غشایی [۷]، نورکافت [۸]، انعقاد، کلرزنی [۹]، اوزوناسیون [۱۰] و جذب [۱۱] برای حذف آلاینده‌های دارویی از آب گزارش شده است. از بین روش‌های یادشده، روش جذب ساده، سریع و کم هزینه است [۱۲]. کربن فعال [۱۳]، ژئولیت‌های پودری [۱۴]، کیتوسان [۱۵] و نانوغرافن‌ها [۱۶]، جاذب‌هایی هستند که می‌توان در این روش از آن‌ها استفاده کرد. آهن صفر ظرفیتی در مقیاس نانو، به عنوان یک جاذب جدید و ایده‌آل برای تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفته است. نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی این قابلیت را دارند که در مدت کوتاهی، غلظت‌های زیادی از آلودگی را از بین ببرند. همچنین، این نانوجاذب بسیار ارزان قیمت و در دسترس، سطح ویژه و اندازه ذره‌های مناسب و تخریب کاهشی بالایی دارد [۱۷]. با این حال، ذره‌های آهن صفر به سرعت با هوا واکنش می‌دهند و اکسید می‌شوند. همچنین، این نانوذره‌ها گرایش بسیار زیادی به کلوخه‌شدن دارند [۱۸]. بنابراین، لازم است که نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی با جاذب‌های دیگری ترکیب

الگوهای نمونه‌ها به کار گرفته شد. همچنین، برای تنظیم pH محلول‌ها، از دستگاه pH متر (JENWAY, Germany) و برای جداسازی مواد از دستگاه گریزانه مدل ROTINA- R 380 استفاده شد. طراحی آزمایش با نرم افزار دیزاین اکسپرت ۱۲ انجام شد.

تهیه هگزافریت استرانسیم

برای تهیه هگزافریت استرانسیم، ۱۹/۴۳۷ گرم سیتریک اسید در ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس، ۱/۲۵۶ گرم استرانسیم نترات و ۲۸/۷۴۵ گرم آهن نترات (با نسبت استوکیومتری ۱ به ۱۲ مول) در آن حل شد. محلول به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای 60°C با همزن مکانیکی همزده شد. پس از این مدت، گرماساز خاموش و به محلول قطره قطره آمونیاک افزوده شد. به طور همزمان pH محلول نیز واپایش می شد تا جایی که pH آن به ۷ برسد. در این هنگام، ریختن آمونیاک متوقف و هیتر دوباره روشن شد و محلول حدود ۲ ساعت در دمای 70°C تا 80°C همزده شد. سپس، همزن مکانیکی خاموش شد تا عمل احتراق انجام شود. پودر به دست آمده از احتراق را داخل هاون ریخته و آسیاب شد تا پودر خیلی نرمی به دست آمد (مانند پودر کاکائو). سپس، پودر داخل یک بوته چینی از جنس کوارتز ریخته و به مدت ۱/۵ ساعت در داخل کوره قرار داده شد تا دمای آن به 450°C برسد. پس از این مدت، نمونه به مدت ۲ ساعت داخل کوره گرمادهی شد. در پایان، ماده به دست آمده برای دومین بار در کوره در دمای 900°C به مدت ۳ ساعت با سرعت افزایش دمای ۵ درجه بر دقیقه قرار داده شد تا فرآورده تشکیل شود [۲۵].

تهیه آهن صفر ظرفیتی / هگزافریت استرانسیم

برای تهیه نانوجندسازه آهن صفر ظرفیتی-هگزافریت استرانسیم، ۱ گرم سدیم بور هیدرید داخل آب مقطر ریخته و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده شد. سپس، داخل یک بشر ۴۰۰ میلی لیتری، ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته و همزن

می دهد [۲۳]. روش سطح پاسخ انواع گوناگونی دارد و به شکل‌های متفاوت از این روش آماری می توان استفاده کرد. یکی از انواع آن، روش باکس بنکن (BBD) است که می تواند مقدار عامل‌ها را در یک مدل درجه دوم تخمین بزند و یک روش بسیار کارآمد نسبت به سایر طراحی‌های سطح پاسخ است [۲۴]. در این مطالعه، برای نخستین بار، چندسازه جدید آهن صفر ظرفیتی- هگزافریت استرانسیم- گرافن برای حذف سفتریاسکون از محیط آبی تهیه و با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) شناسایی شد. شرایط بهینه آزمایش، از جمله مقدار جاذب، pH و غلظت اولیه سفتریاسکون با روش RSM برپایه روش BBD مورد بررسی قرار گرفت و یک معادله ریاضی برای پیش‌بینی مقدار حذف پادزیست پیشنهاد و کفایت مدل بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد نیاز

آهن (III) کلرید، سدیم بور هیدرید، سیتریک اسید، استرانسیم نترات، نترات آهن ۹ آب، آمونیاک و استون از شرکت مرک آلمان، گاز نیتروژن از گروه صنعتی سهیل‌گاز و داروی سفتریاسکون از شرکت داروسازی جابرین حیان خریداری شدند.

دستگاه‌ها و نرم افزارها

جذب نمونه‌ها با طیف‌نورسنج UV-Vis مدل Bio- mode No.992, USA TEK ثبت شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Philips XL 30, Netherlands انجام شد. طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه مدل Nicolet 8700, Japan برای ثبت طیف‌ها و دستگاه پراش پرتو ایکس شرکت Panalytical برای ثبت

جمع‌آوری شد. نمونه به دست آمده در 60°C خشک شد. ۱ گرم سدیم بور هیدرید داخل آب مقطر ریخته و حل شد، به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده و محلول به دست آمده، داخل یک بورت ریخته شد. سپس، داخل یک بشر ۴۰۰ میلی‌لیتری، ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و همزن مکانیکی و میله شیشه‌ای داخل بشر قرار داده شد تا محلول همزده شود. این مراحل از ابتدا تحت گاز نیتروژن بود. پس از ۳ الی ۴ دقیقه هم‌زدن، ۲ گرم آهن (III) کلرید به محلول افزوده و با هم‌زدن به‌طور کامل حل و رنگ محلول مسی شد. در ادامه ۰/۶۵ گرم گرافن اکسید مغناطیسی‌شده به محلول افزوده و همزده شد. در پایان، در حالتی که همزن مکانیکی کار می‌کرد، محلول سدیم بور هیدرید از یک بورت با سرعت یک قطره در ثانیه به محتویات بشر افزوده شد تا سدیم بور هیدرید داخل بورت تمام شود. سپس، محتویات داخل بشر به مدت ۲ تا ۳ دقیقه همزده شد و در پایان شیر گاز نیتروژن بسته شد. رسوب سیاه رنگ تشکیل شده با یک پمپ خلأ و یک قیف بوخنر صاف شد که این رسوب سیاه رنگ همان نانوجندسازه موردنظر بود.

تهیه محلول دارو

برای تهیه محلول موردنظر، ۰/۳۵ گرم از داروی سفتریاکسون با آب مقطر در یک بشر حل و در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. محلول تهیه شده درون سل کوارتز ریخته و میزان جذب آن با طیف‌نورسنج خوانده شد.

λ_{\max} دارو سفتریاکسون

به منظور تعیین λ_{\max} محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از داروی سفتریاکسون تهیه و طیف جذبی آن با دستگاه UV-Vis ثبت شد. نتیجه‌ها نشان داد که λ_{\max} این دارو در ۲۴۱ نانومتر است. همچنین، بازده حذف نانوجندسازه با معادله ۱ محاسبه شد.

مکانیکی و میله شیشه‌ای را داخل بشر قرار داده تا محلول همزده شود. لازم به ذکر است که این مراحل از ابتدا تحت گاز نیتروژن بود. پس از اینکه محلول موردنظر به مدت ۳ الی ۴ دقیقه همزده شد، ۲ گرم آهن (III) کلرید به محلول افزوده و آنقدر همزده شد تا به‌طور کامل حل و محلول مسی رنگ شود. در ادامه ۰/۶۵ گرم استرانسیم هگزافریت به محلول افزوده و همزمان با کارکردن همزن مکانیکی، محلول سدیم بور هیدرید از داخل یک بورت با سرعت یک قطره در ثانیه به محتویات بشر افزوده می‌شد تا سدیم بور هیدرید داخل بورت تمام شود. سپس، محتویات داخل بشر به مدت ۲ تا ۳ دقیقه همزده شد و در آخر شیر گاز نیتروژن بسته شد. رسوب سیاه رنگی که تشکیل شده بود، با یک پمپ خلأ و یک قیف بوخنر صاف شد.

تهیه گرافن اکسید

برای تهیه گرافن اکسید، ۰/۱ گرم گرافن در حمام آب یخ به ارلنی شامل ۰/۹ میلی‌لیتر نیتریک اسید و ۱/۸ میلی‌لیتر سولفوریک اسید، افزوده شد. سپس، ارلن بر همزن مغناطیسی گذاشته شد و به مدت ۱ ساعت در دمای صفر درجه سلسیوس در حمام آب یخ به‌طور کامل همزده شد. نمونه بر همزن مغناطیسی به مدت ۱ روز در دمای اتاق به‌طور کامل مخلوط شد. سپس، محلول صاف و با آب ۲ بار تقطیر شسته شد تا pH نمونه خنثی شود. ماده به دست آمده در 60°C خشک شد. به این ترتیب گرافن اکسید تهیه شد [۲۶].

تهیه نانوجندسازه آهن صفر ظرفیتی / هگزافریت استرانسیم / گرافن

به منظور تهیه نانوجندسازه آهن صفر ظرفیتی-هگزافریت استرانسیم-گرافن، ۰/۱ گرم گرافن اکسید و ۰/۱۸ گرم هگزافریت استرانسیم در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر حل و به مدت ۴ ساعت بر همزن مغناطیسی قرار داده شد. با گریزانه، گرافن اکسید مغناطیسی به دست آمده

که در آن، Y ، β^0 ، β_i ، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب متغیر پاسخ، ضریب ثابت، ضریب خطی، ضریب مرتبه دوم و ضریب تعامل هستند. افزون‌براین، X_i و X_j متغیرهای مستقل را نشان می‌دهند و ε خطای باقی‌مانده است [۲۹].

جدول ۱ سطح‌های کدگذاری شده برای عامل‌های موردبررسی

سطوح کدگذاری شده			متغیرها
-۱	۰	+۱	
۰٫۰۵	۰٫۱۰	۰٫۱۵	مقدار جاذب (A) (گرم بر لیتر)
۵	۷	۹	pH (B)
۵	۱۰	۱۵	غلظت آلاینده (C) (گرم بر میلی‌لیتر)

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی و تعیین ساختار

شکل ۱-الف طیف FTIR نمونه هگزافریت استرانسیم را نشان می‌دهد. در این شکل دو نوار جذبی در ۴۳۷ و ۵۵۱ تا 596 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های خمشی و کششی پیوند Fe-O است. آهن در حفره‌های هشت‌وجهی و چهاروجهی بین یون‌های اکسید در شبکه $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ قرار گرفته است. تفاوت این دو به دلیل تفاوت طول پیوند Fe-O در این جایگاه است. (هرچه طول پیوند کمتر شود فرکانس نوارجذبی ارتعاشی افزایش می‌یابد). همچنین، پیک مشاهده شده در 3419 cm^{-1} مربوط به H_2O است [۳۰]. در شکل ۱-ب، پس از افزودن آهن صفر به هگزافریت استرانسیم، پیک‌ها در ۵۵۱ تا 596 ، 437 و 3419 cm^{-1} دوباره تکرار شده با این تفاوت که شدت آن کاهش پیدا کرده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که پیوند شیمیایی جدیدی رخ نداده است زیرا پیک جدیدی ظاهر نشده و تنها شدت پیک‌ها تغییر یافته است. طیف FTIR استاندارد گرافن اکسید در شکل ۱-ج نمایش داده شده است [۳۱]. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که شدت و عرض پیک پهن در cm^{-1}

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

که در آن، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در حالت تعادل سفتریاکسون بر حسب میلی‌گرم بر لیتر در محلول را نشان می‌دهند [۲۷].

طراحی آزمایش

روش سطح پاسخ، روشی کارآمد برای بهینه‌سازی عامل‌های چند متغیره است که مقدار بهینه متغیرهای مستقل را که بیشینه یا کمینه پاسخ را دارد، تعیین می‌کند و به دنبال آن یک مدل ریاضی که بهترین برازش را با اطلاعات به‌دست آمده از طراحی تجربی دارد، به‌دست می‌آید. در این مطالعه همبستگی بین سه عامل مستقل شامل مقدار جاذب (A)، pH (B)، غلظت اولیه دارو (C) و برهم‌کنش آن‌ها در حذف داروی سفتریاکسون از آب با روش باکس بنکن بررسی شد. بر همین پایه هر عامل کدگذاری و گستره بالا و پایین آن نیز مشخص شد. نتیجه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. همچنین، تعداد آزمایش‌ها با روش باکس بنکن برپایه معادله ۲ به‌دست آمد.

$$(2) \quad N = 2K(K-1) + C_0$$

که در آن، K و C_0 به ترتیب تعداد آزمایش‌ها و تعداد تکرارها را در نقطه مرکز نشان می‌دهند [۲۸]. لازم به ذکر است که مقدار K و C_0 در معادله، ۳ در نظر گرفته شد. افزون‌براین، مدل چند جمله‌ای مرتبه دوم به‌عنوان بهترین مدل با تحلیل واریانس، از راه معادله ۳ انتخاب شد.

$$(3) \quad Y = \beta^0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_j + \varepsilon$$

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

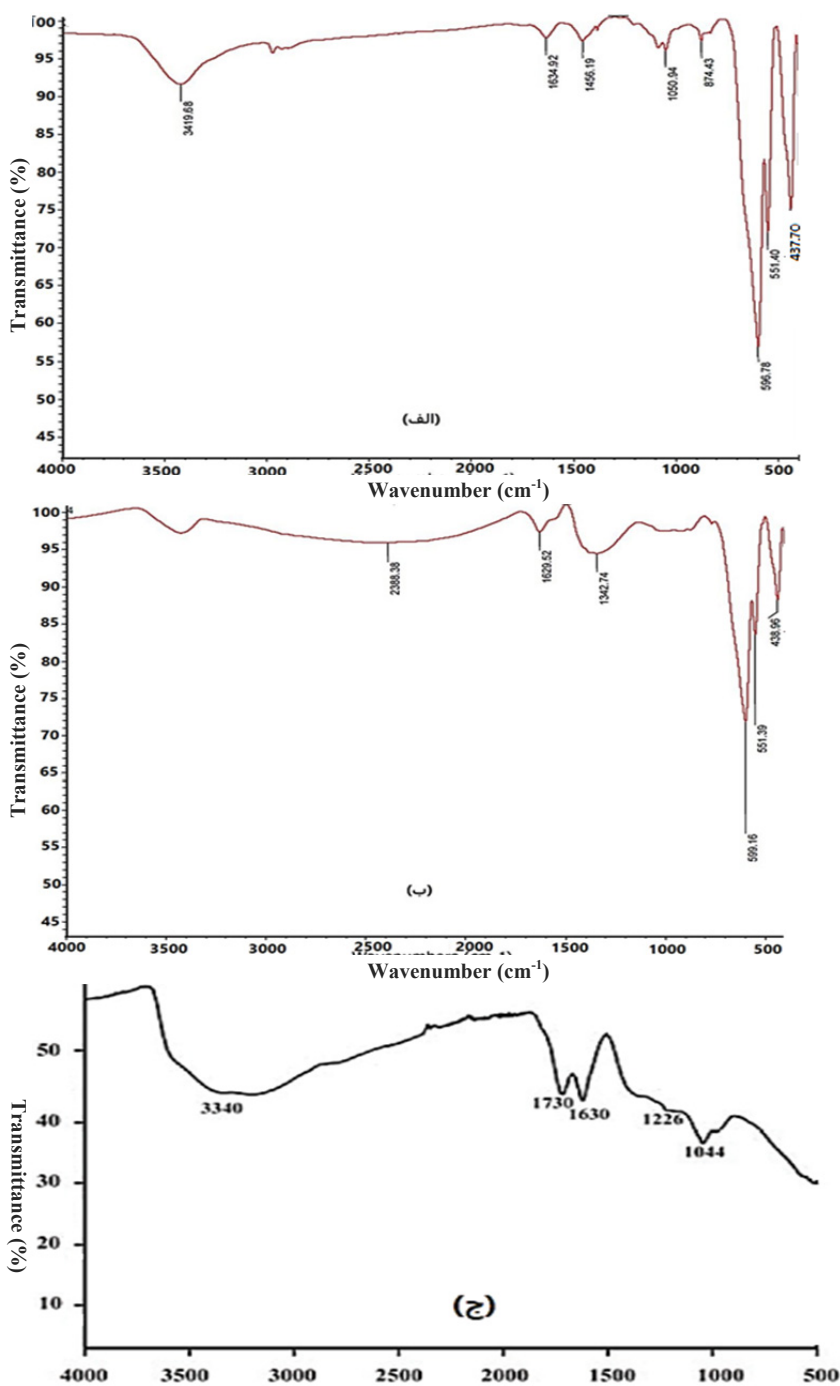
ساختار هگزافریت استرانسیم نوع ۸۸ به فرمول $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ همخوانی دارد. لازم به ذکر است که پیک‌های ظاهرشده در 2θ مربوط به 30.40 ، 32.38 ، 34.24 ، 37.19 و 56.49° است [۳۳]. ویژگی‌های بلورشناسی شامل عامل‌های a و c برپایه معادله ۴ به ترتیب برابر با $5/85$ و $23/03$ آنگستروم است. در این معادله، d فاصله بین صفحه‌ای و h ، k و l مربوط به شاخص‌های میلر هستند [۳۴].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l^2}{c^2} \right) \quad (4)$$

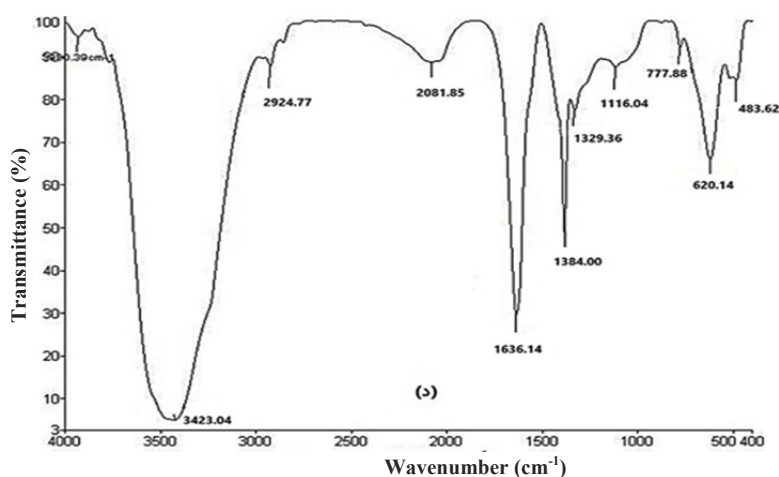
همچنین، برپایه معادله دبای شرر، مقدار D (اندازه ذره) برابر با $60/6460$ به دست آمد. در شکل ۲-ب پراش پرتو ایکس نانوجندسازه آهن صفر-هگزافریت استرانسیم نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در اثر نشان دادن آهن صفر بر هگزافریت استرانسیم، محل پیک‌های اصلی تغییر نکرده و تنها شدت پیک‌ها تغییر پیدا کرده است. شکل ۲-ج، الگوی XRD برای گرافن اکسید را نشان می‌دهد. برپایه این الگو، یک پیک بلند در زاویه $11/87$ درجه تنها پیک موجود و مشخص برای اکسید گرافن است [۳۶]. با محاسبه پهنای پیک در این زاویه و با به کارگیری معادله شرر، اندازه بلورها، $7/1$ نانومتر به دست آمد. شکل ۲-د، الگوی XRD مربوط به نانوجندسازه آهن صفر ظرفیتی-هگزافریت استرانسیم-گرافن را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این الگو مشخص است، پیک‌های $30/35$ ، $32/42$ ، $34/36$ ، $37/36$ و $56/29^\circ$ مربوط به هگزافریت استرانسیم است که دوباره پدیدار شده است. از مقایسه شکل ۲-ج با شکل ۲-د می‌توان به این نتیجه رسید که گرافن به خوبی در نانوجندسازه موردنظر قرار گرفته است.

3400 1 مربوط به گروه OH آب است. همچنین، پیک‌های مشاهده شده در 1044 ، 1226 ، 1730 و 1630 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند C-O، پیوند C-OH، ارتعاش‌های کششی C=O و پیوند C=C است که جزء ساختار اصلی و هگزگونال گرافن به حساب می‌آیند. این پیک‌ها در مجموع، ساختار گرافن اکسید را تایید می‌کنند [۳۲]. شکل ۱-د، طیف FTIR مربوط به نانوجندسازه آهن صفر-هگزافریت استرانسیم-گرافن را نشان می‌دهد. از مقایسه طیف FTIR گرافن اکسید و نانوجندسازه سه جزئی می‌توان به این نتیجه دست یافت که گرافن اکسید به خوبی بر نانوجندسازه آهن صفر/هگزافریت استرانسیم قرا گرفته است، زیرا پیک‌هایی که در طیف FTIR استاندارد گرافن اکسید وجود داشته است، در نانوجندسازه سه جزئی نیز به خوبی ظاهر شده است و تنها به دلیل پیوند گرافن اکسید با عوامل دیگر، گرافن اکسید کاهش یافته و تبدیل به گرافن می‌شود. بنابراین، پیک‌ها در نانوجندسازه سه جزئی کمی جابه‌جا شده‌اند. بنابراین، پیک‌های 3423 ، $1116/04$ ، $1329/26$ ، 1636 و 1384 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه OH آب، پیوند C-O، پیوند C-OH، ارتعاش‌های کششی C=O و پیوند C=C است. همچنین، پیک‌های ظاهرشده در $485/62$ و $620/14 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حضور هگزافریت استرانسیم است.

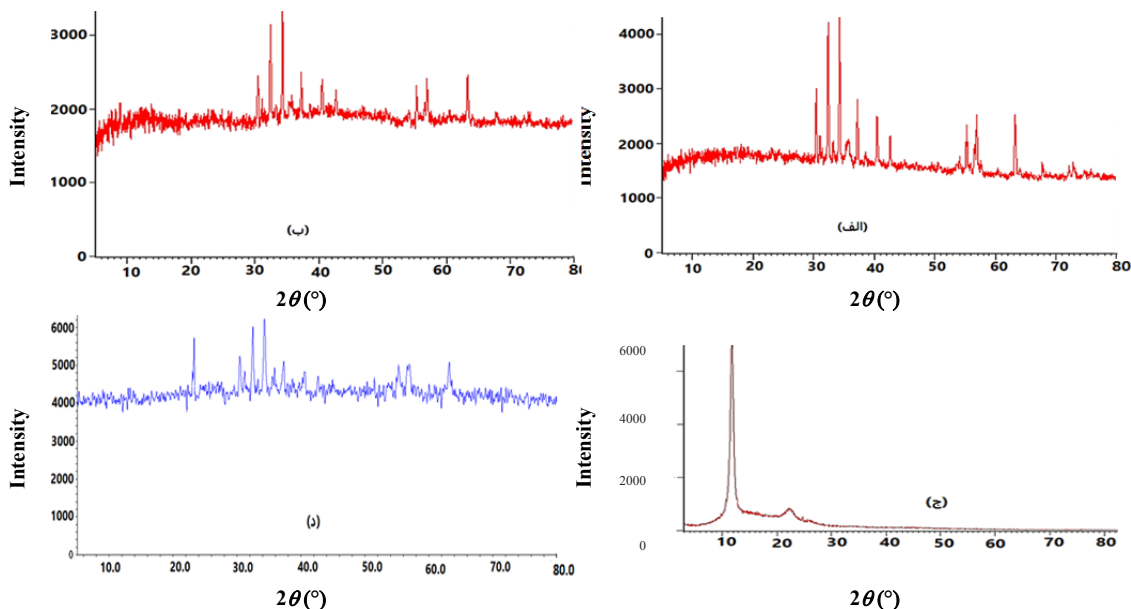
شکل ۲-الف پراش پرتو ایکس مربوط به هگزافریت استرانسیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، هر ماده بلوری الگوی پراش پرتو ایکس مخصوص خودش را دارد که در این ماده الگوی پراش آن با الگوی پراش هگزافریت استرانسیم با فرمول $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ همخوانی دارد. یعنی هگزافریت استرانسیم به خوبی تهیه شده است. بنابراین، در گستره 2θ ، 5 تا 80 درجه محل پیک‌ها با کارت استاندارد (ICCD card No-01-084-1543) مربوط به



شکل ۱ طیف‌های FTIR هگزا فريت استرانسیم (الف)، آهن صفر-هگزا فريت استرانسیم (ب)، گرافن اکسید (ج) و نانوجندسازه آهن صفر ظرفیتی- هگزا فريت استرانسیم-گرافن (د)



ادامه شکل ۱ طیف های FTIR هگزافریت استرانسیم (الف)، آهن صفر-هگزافریت استرانسیم (ب)، گرافن اکسید (ج) و نانوجندسازه آهن صفر ظرفیتی - هگزافریت استرانسیم-گرافن (د)



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس هگزافریت استرانسیم (الف)، آهن صفر-هگزافریت استرانسیم (ب)، گرافن اکسید (ج) و نانوجندسازه آهن صفر ظرفیتی - هگزافریت استرانسیم-گرافن (د)

جذب شده اند. شکل ۳-ب تصویر SEM مربوط به نانوجندسازه آهن صفر- هگزافریت استرانسیم را نشان داده است.

شکل ۳-الف تصویرهای SEM مربوط به هگزافریت استرانسیم را نشان داده است. در این شکل ها ذره های هگزافریت استرانسیم به صورت بلورهای هگزاگونال (شش گوشه) دیده می شود که به دلیل ماهیت مغناطیسی به هم

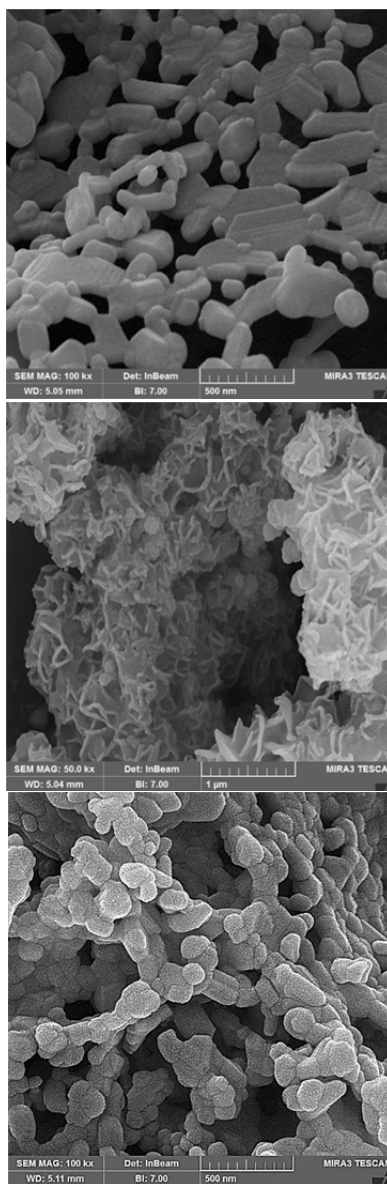
تصویر SEM مربوط به نانوجندسازه آهن صفر- هگزافریت استرانسیم- گرافن را نشان می‌دهد. در این شکل بلورهای هگزاگونال هگزافریت استرانسیم به خوبی دیده می‌شود. همچنین، ذره‌های آهن صفر ظرفیتی، هگزافریت استرانسیم را احاطه و بر روی گوشه‌های این شش ضلعی قرار گرفته‌اند. افزون بر آن، گرافن به شکل لانه زنبوری (شش ضلعی) و لایه لایه در کنار هگزافریت استرانسیم و آهن صفر ظرفیتی قرار گرفته است. این موضوع حاکی از آن است که نانوجندسازه سه جزئی آهن صفر- هگزافریت استرانسیم- گرافن به خوبی تهیه شده است.

نتیجه طراحی آزمایش باکس بنکن

با روش باکس بنکن، ۱۵ آزمایش طراحی شد. از بین این ۱۵ آزمایش سه آزمایش به منظور بالا بردن بازده کار تکراری بود. در جدول ۲، ۱۵ آزمایش که با نرم افزار طراحی شده، نشان داده شده است. برپایه این جدول، هریک از آزمایش‌ها تحت شرایط مشخص انجام و بازده حذف مربوط به هریک از آزمایش‌ها محاسبه شد. همچنین، مقدار بازده حذف نیز با نرم افزار دیزاین اکسپرت پیش‌بینی شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که گستره حذف دارو سفتریاکسون از ۱۹٪ تا ۹۹٪ است و بیشترین بازده حذف در مقدار جاذب ۰/۱۵ گرم بر لیتر، pH برابر با ۵ و غلظت آلاینده ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر است.

تجزیه و تحلیل آماری

با تجزیه و تحلیل وردایی (آنوا) تاثیر هریک از عامل‌ها و برهم‌کنش آن‌ها از راه مقادیرهای P و F بررسی شد. همچنین، درجه آزادی، مجموع مربع‌ها و میانگین مربع‌ها برای هریک از عامل‌ها محاسبه شد. بر این پایه عامل‌هایی که مقدار P کمتر از ۰/۰۵ و مقدار F بالاتر از ۰/۰۵ دارند، معنادار و چنانچه مقدار P بزرگتر از ۰/۰۵ داشته باشند، معنادار نیستند. در جدول ۳ نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه و تحلیل وردایی آورده شده است. نتیجه‌ها حاکی از آن است



(الف)

(ب)

(ج)

شکل ۳ تصویرهای SEM هگزافریت استرانسیم (الف)، آهن صفر ظرفیتی- هگزافریت استرانسیم (ب) و نانوجندسازه آهن صفر ظرفیتی- هگزافریت استرانسیم- گرافن (ج)

در این شکل، نانوذره‌های آهن تولیدشده به خوبی با جاذبه‌های مغناطیسی به سطح بلور ذره‌های هگزافریت استرانسیم چسبیده و روی آن را پوشش داده‌اند. شکل ۳-ج

کمتر از ۰/۰۵ است معنادار بوده و مستقل عمل کرده است. افزون بر این، به کمک تجزیه و تحلیل وردایی $R^2=۰.۹۹۰۹$ و $R_{adj}=۰.۹۷۳۲$ به دست آمد. باتوجه به ضرایب به دست آمده و جایگذاری آن در معادله ۳، معادله ۶ به دست آمد.

که مدل دارای مقدارهای P و F به ترتیب برابر صفر و ۵۷/۵۵ است که نشان‌دهنده معنادار بودن مدل است. بر همین پایه غلظت جاذب، pH، غلظت آلاینده، برهم‌کنش غلظت جاذب (A^2) و برهم‌کنش pH (B^2) به دلیل اینکه مقدار P

جدول ۲ نتیجه‌های به‌دست آمده از روش BBD و برهم‌کنش بین عواملها

آزمایش	مقدار جاذب (A)، گرم بر لیتر		pH (B)	غلظت آلاینده (C)، گرم بر میلی‌لیتر	
	پیش‌بینی	آزمایشگاهی		پیش‌بینی	آزمایشگاهی
۱	+۱	-۱	۰	۹۶/۲۵	۹۹/۰۰
۲	+۱	۰	-۱	۹۱/۲۵	۹۳/۰۰
۳	۰	-۱	+۱	۶۸/۰۰	۶۶/۰۰
۴	-۱	۰	-۱	۸۰/۲۵	۸۱/۰۰
۵	+۱	+۱	۰	۲۵/۷۵	۲۲/۰۰
۶	۰	۰	۰	۶۷/۰۰	۶۷/۰۰
۷	-۱	۰	+۱	۵۷/۷۵	۵۶/۰۰
۸	۰	+۱	+۱	۱۵/۵۰	۲۰/۰۰
۹	۰	+۱	-۱	۲۷/۰۰	۲۹/۰۰
۱۰	-۱	-۱	۰	۷۹/۲۵	۸۳/۰۰
۱۱	-۱	+۱	۰	۲۱/۷۵	۱۹/۰۰
۱۲	+۱	۰	+۱	۶۷/۷۵	۶۷/۰۰
۱۳	۰	۰	۰	۶۷/۰۰	۶۹/۰۰
۱۴	۰	۰	۰	۶۷/۰۰	۶۷/۰۰
۱۵	۰	-۱	-۱	۱۰۰/۰۰	۹۸/۰۰

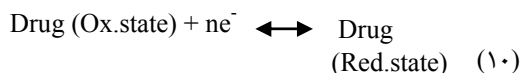
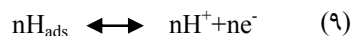
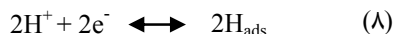
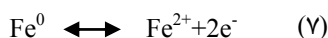
$$Y = 67 + 5.25 X_1 - 32 X_2 - 11.50 X_3 + 4.88 X_1^2 - 16.12 X_2^2 + 2.37 X_3^2 - 3.25 X_1 X_2 - 0.250 X_1 X_3 + 5.75 X_2 X_3 \quad (۶)$$

از روند خاصی پیروی کند. پراکندگی باقی‌مانده‌ها از روند خاصی پیروی نکردند و این موضوع ثابت‌بودن وردایی‌ها را اثبات کرد. ارتباط بین مقدار واقعی و پیش‌بینی شده نیز رسم شد. نتیجه نشان داد که بین مقدار واقعی و پیش‌بینی شده (با $R^2=۰.۹۹۰۹$)، نزدیکی زیادی وجود داشت.

تحلیل و ارزیابی باقی‌مانده مدل

برای بررسی کیفیت مدل، نمودار باقی‌مانده‌ها رسم شد. این بررسی نشان داد که باقی‌مانده‌ها به‌صورت تصادفی حول محور تعیین شدند. از این موضوع می‌توان نتیجه گرفت که پخش‌شدن باقی‌مانده‌ها به‌تقریب نرمال است. برای بررسی فرض دوم، کفایت مدل رسم شد. این نمودار برای بررسی ثابت‌بودن وردایی‌ها به کار می‌رود. تغییرهای باقی‌مانده‌ها نباید

هیدروژن‌های رادیکالی بر پایه سازوکارهای ۷ تا ۱۰، واکنش‌پذیری افزایش یافته و در نتیجه بازده حذف داروی سفتریاکسون از آب نیز افزایش پیدا می‌کند [۳۷].



در شکل ۴-ب، مقدار pH در ۷ ثابت نگه داشته شده است و تاثیرها مقدار جاذب و غلظت آلاینده به ترتیب در گستره‌های ۰/۰۵ تا ۰/۱۵ گرم بر لیتر و ۵ تا ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر بر بازده حذف بررسی شد. همان‌طور که مشخص است با افزایش مقدار جاذب، تعداد مکان‌های فعال برای جذب افزایش می‌یابد و منجر به افزایش عملکرد حذف سفتریاکسون می‌شود. همچنین، با کاهش مقدار آلاینده مقدار پاسخ افزایش پیدا می‌کند. در شکل ۴-ج غلظت آلاینده در ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ثابت نگه‌داشته شده و تاثیر مقدار جاذب و pH به ترتیب در گستره‌های ۰/۰۵ تا ۰/۱۵ گرم بر لیتر و ۵ تا ۹ بر بازده حذف مطالعه شد. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب و کاهش pH مقدار پاسخ افزایش پیدا کرده است.

مقایسه جاذب تهیه‌شده با سایر جاذب‌ها

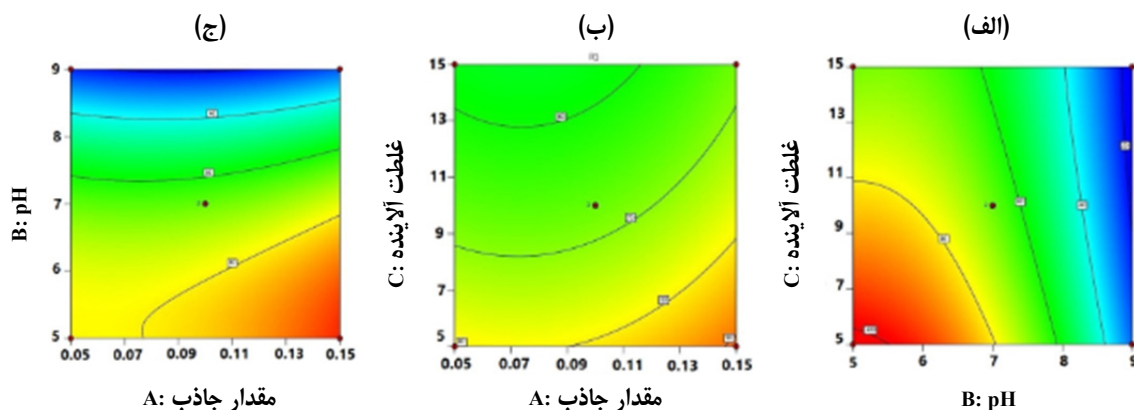
جدول ۴ مقایسه جاذب سه جزئی تهیه‌شده در این مطالعه با سایر جاذب‌ها که برای حذف انواع پادزیست‌ها از محیط آبی استفاده شده است را نشان می‌دهد. این مقایسه بیانگر آن است که چندسازه سه جزئی با توانایی ۹۹٪ حذف سفتریاکسون از محیط آبی بیشترین درصد حذف را نسبت به سایر جاذب‌ها داشته است. این مقدار حذف را می‌توان به واکنش تخریب کاهشی که با این جاذب رخ می‌دهد، نسبت داد. نتیجه‌ها نشان‌دهنده توانایی بالای این جاذب برای حذف آلاینده‌ها است.

جدول ۳ نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه و تحلیل وردایی (آنوا) مربوط به داده‌های تجربی

مدل	DF	مجموع مربع‌ها	میانگین مربع	مقدار F	مقدار P
	۹	۱۰۶۴۳/۹۸	۱۱۸۱/۶۶	۵۷/۵۰	۰/۰۰۰۲
مقدار جاذب (A)	۱	۲۱۰/۱۳	۲۱۰/۱۳	۱۰/۲۳	۰/۰۲۴۱
pH (B)	۱	۸۰۶۴/۵۰	۸۰۶۴/۵۰	۳۹۲/۴۳	۰/۰۰۰۱
غلظت آلاینده (C)	۱	۱۰۳۵/۱۳	۱۰۳۵/۱۳	۵۰/۳۷	۰/۰۰۰۹
AB	۱	۳۶	۳۶	۱/۷۵	۰/۲۴۲۹
AC	۱	۰/۲۵۰۰	۰/۲۵۰۰	۰/۰۱۲۲	۰/۹۱۶۵
BC	۱	۱۲۱	۱۲۱	۵/۸۹	۰/۰۵۹۶
A ²	۱	۸۷/۷۵	۸۷/۷۵	۴/۲۷	۰/۰۹۳۷
B ²	۱	۹۹۰/۰۶	۹۹۰/۰۶	۴۸/۱۸	۰/۰۰۱۰
C ²	۱	۲۰/۸۳	۲۰/۸۳	۱/۰۱	۰/۳۶۰۳
باقی‌مانده	۵	۱۰۲/۷۵	۲۰/۵۵		
عدم برازش	۳	۱۰۲/۷۵	۳۴/۲۵	۱/۶۶	۰/۲۸۹۰۷
خطای خالص	۲	۰/۰	۰/۰		
مجموع	۱۴	۱۰۷۳۷/۷۳			
					R ² = ۰/۹۹۰۹ R ² _{adj} = ۰/۹۷۳۲ R ² (پیش‌بینی) = ۰/۸۴۶۹

نمودارهای دوعبدهی سطح پاسخ

برای بررسی نقاط بهینه، تاثیرگذاری هر یک از عواملها و برهم‌کنش آن‌ها در حذف داروی سفتریاکسون، نمودارهای ۲ بعدی رسم شد. در شکل ۴-الف غلظت جاذب در ۰/۱ گرم بر لیتر ثابت نگه‌داشته‌شده و تاثیرات pH در گستره ۵ تا ۹ و غلظت آلاینده در گستره ۵ تا ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر بر بازده حذف بررسی شد. همان‌طور که مشخص است با کاهش pH و کاهش مقدار آلاینده مقدار پاسخ افزایش پیدا کرده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در pH اسیدی به دلیل تولید



شکل ۴ نمودارهای پاسخ سطح مربوط به برهم‌کنش غلظت آلاینده و pH (الف)، غلظت آلاینده و مقدار جاذب (ب) و pH و مقدار جاذب (ج)

جدول ۴ مقایسه جاذب پیشنهادی با سایر جاذب‌ها

مرجع	ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر گرم)	درصد حذف	آلاینده	جاذب
[۳۸]	---	>۸۵	سفترباکسون و سفادروکسیل	نانوذره‌ها آهن صفر- مس*
[۳۹]	۲۰۶,۰۰۲	۹۲,۳۱	آمپی‌سیلین	ماده کربنی اصلاح شده با نیتروژن مایع**
[۴۰]	۱۲,۷	۷۳,۰۰	آمپی‌سیلین	کربن فعال***
[۴۱]	۶,۲۷	۹۲,۰۰	آموکسی‌سیلین	ساکارومایسس سرویزیه****
مطالعه حاضر	۸,۰۸۴	۹۸,۰۰	سفترباکسون	آهن صفر ظرفیتی- هگزا فیریت استرانسیم-گرافن

* zero-valent copper nanoparticle (nZVC)

** Liquid Nitrogen-Treated Carbon Material

*** Activated carbon

**** Saccharomyces cerevisiae

نتیجه‌گیری

حذف سفترباکسون با نانوجندسازه تهیه‌شده با روش سطح پاسخ برپایه باکس بنکن در نظر گرفته شد. سپس، کفایت مدل با تجزیه و تحلیل وردایی مطالعه شد. تخریب کاهشی و جذب آلاینده به‌طور هم‌زمان با نانوجندسازه انجام شد. به همین علت بازده بالایی را در حذف دارو از محلول آبی نشان داد که کارایی بالا این جاذب را تایید می‌کند.

نتیجه‌های به‌دست آمده از این پژوهش نشان داد که نانوجاذب آهن صفر ظرفیتی-هگزا فیریت استرانسیم-گرافن با موفقیت تهیه شد و به عنوان یک جاذب کارآمد، کم هزینه و دوست‌دار محیط‌زیست برای حذف دارو سفترباکسون از محیط آبی استفاده شد. تمام عامل‌ها شامل دوز جاذب، pH، غلظت اولیه سفترباکسون برای بررسی نقش این عوامل در

مراجع

[1] Scold, O.; “Antibiotics and Antibiotics Resistance”, Wiley, New Jersey, 2011.

[2] Sayiner, H.S.; Bakir, T.; Kandemirli, F.; Bulgarian Chemical Communications 50, 398 – 404, 2018.

- [3] Zhao, Y.; Liang, X.; Wang, Y.; Shi, H.; Liu, E.; Fan, J.; Hu, X.; Journal of Colloid and Interface Science 523, 7-17, 2018.
- [4] Pinto, S.; Lanza, G.D.; Ardisson, J.D.; Lago, R.M.; Journal of the Brazilian Chemical Society 30, 1-8, 2018.
- [5] Homem, V.; Santos, L.; Journal of Management 92, 2304-2347, 2011.
- [6] Khorsandi, H.; Teymori, M.; Aghapour, A.A.; Jafari, S.J.; Taghipour, S.; Bargeshadi, R.; Applied Water Science 9, 81, 2019.
- [7] Luiz Tambosi, J.; Felix de Sena, R.; Favier, M.; Desalination 261, 148-156, 2010.
- [8] Fatta-Kassinos, D.; Meric, S.; Nikolaou, A.; Analytical and Bioanalytical Chemistry 399, 251-275, 2011.
- [9] Simazaki, D.; Fujiwara, J.; Manabe, S.; Matsuda, M.; Asami, M.; Kunikane, S.; Water Science and Technology 58, 1129-1135, 2008.
- [10] Nasuhoglu, D.; Rodayan A.; Berk, D.; Yargeau, V.; Chemical Engineering Journal 189-190, 41-48, 2012.
- [11] Davila-Estrada, M.; Ramirez-Garcia, J.J.; Solache-Rios, M.J.; Gallegos-Perez, J.L.; Water, Air, & Soil Pollution 229, 123, 2018.
- [12] Arya, V.; Philip, L.; Microporous and Mesoporous Materials 232, 273-280, 2016.
- [13] Teixeira, S.; Delerue-Matos, C.; Santos, L.; Science of the Total Environment. 646, 168-176, 2019.
- [14] Ribeiro de Sousa, D.N.; Insa, S.; Aparecido Mozeto, A.; Petrovic, M.; Faheina Chaves, T.; Sergio Fadini, P.; Chemosphere 205, 137-146, 2018.
- [15] Zhang, S.; Dong, Y.; Yang, Z.; Yang, W.; Wu, J.; Dong, C.; Chemical Engineering Journal 304, 325-334, 2016.
- [16] Al-Khateeb, L.A.; Almotiry, S.; Abdel Salam, M.; Chemical Engineering 248, 191-199, 2014.
- [17] Li, J.; Dou, X.; Qin, H.; Sun, Y.; Yin, D.; Guan, X.; Water Research 148, 70-85, 2019.
- [18] Xiaoshu, L.V.; Yunjun, H.; Jie, T.; Tiantian, S.; Guangming, J.; Xinhua, X.; Chemical Engineering Journal 218, 55-64, 2013.
- [19] Tang, X.; Wang, Y.M.; Luo, Z.; Wang, L.S.; Hong, R.Y.; Feng, W.G.; Progress in Organic Coatings 75, 124-130, 2012.
- [20] Ashiq, M.N.; Qureshi, R.B.; Malana, M.A.; Ehsan, M.F.; Journal of Alloys and Compounds 651, 266-272, 2015.
- [21] Shi, L.; Yang, J.; Huang, Z.; Li, J.; Tang, Z.; Li, Y.; Applied Surface Science 276, 437-246, 2013.
- [22] Bezerra, M.A.; Santelli, R.E.; Oliveira, E.P.; Villar, L.S.; Escalera, L.A.; Talanta 76, 965-977, 2008.
- [23] Hasani, K.; Peyghami, A.; Moharrami, A.; Vosoughi, M.; Dargahi, A.; Arabian Journal of Chemistry 13, 6122-6139, 2020.
- [24] Ferreira, S.L.C.; Bruns, R.E.; Ferreira, H.S.; Matos, G.D.; Analytica Chimica Acta 597, 179-186, 2007.
- [25] Kumar Sahoo, J.; Konar, M.; Rath, J.; Kumar, D.; Sahoo, H.; Separation Science and Technology 55, 2-17, 2019.
- [26] Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Pirkle, A.; Wallace, R.M.; Chhowalla, M.; The journal of Physical Chemistry 115, 19761-19781, 2011.
- [27] Kumari, S.; Mankotia, D.; Chauhan, G.S.; Journal of Environmental Chemical Engineering 4, 1126-1136, 2016.
- [28] Gong, W.; Zhang, Y.; Zhang, Y.J.; Xu, G.; Wei, X.; Lee, K.; Journal of Central South University 14, 196-201, 2007.
- [29] Sohrabi, M.R.; Amiri, S.; Fard Masoumi, H.R.; Moghri, M.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, 2535-2542, 2014.
- [30] Kong, S.; Zhang, P.; Wen, X.; Particuology 6, 185-190, 2008.
- [31] Rattana, T.; Chaiyakun, S.; Witit-anun, N.; Nuntawong, N.; Chindaudom, P.; Oaew, S.; Kedkeaw, C.; Limsuwan, P.; Procedia Engineering 32, 759 - 764, 2012.
- [32] Lurf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J.; The Journal of Physical Chemistry B. 102, 4477-4482, 1998.
- [33] Hessien, M.M.; Rashad, M.M.; El-Barawy, K.; Journal of Magnetism and Magnetic Material 320, 336-343, 2008.


- [34] Nikzad, A.; Ghasemi, A; Kavosh Tehrani, M.; Gordani, G.R.; Journal of Superconductivity and Novel Magnetism 28, 3579–3586, 2015.
- [35] Monshi, A.; Foroughi, M.R.; Monshi, M.R.; World journal of Nano Science and Engineering 2, 154-160, 2012.
- [36] Su, C.Y.; Xu, Y.; Zhang, W.; Zhao, J.; Tang, X.; Tsai, C.H; Chemistry of Material 21, 5674-80, 2009.
- [37] Sabouri, M.R.; Sohrabi, M.R.; Zeraatkar Moghaddam, A.; cChemistry Select 5, 369-378, 2020.
- [38] Oliveira, L.M.; Nascimento, M.A.; Guimaraes, Y.; Oliveira, A.F.; Silva, A.A.; Lopes, R.P.; Journal of the Brazilian Chemical Society 29, 1630-1637, 2018.
- [39] Wu, Y.; Liu, W.; Wang, Y.; Hu, X.; He, Z.; Chen, X.; Zhao, Y.; International Journal of Environmental Research and Public Health 15, 2652, 2018.
- [40] Vecchio, P.; Haro, N.; Souza, F.; Marcilio, N.; Féris, L.A.; Water Science & Technology 79, 2013–2021, 2019.
- [41] Samarghandi, M.R.; Asgari, G.H.; Shokoohi, R.; Dargahi, A.; Arabkouhsar, A.; Desalination and Water Treatment 152, 306–315, 2019.

تهیه مزومتخلخل کربن فعال مغناطیسی (Fe_3O_4/AC) از پسماندهای کنجد به عنوان یک جاذب سبز برای حذف پادزیست آزیترومایسین و بهینه سازی عامل های موثر به کمک طراحی آزمایش

محمدحسین فکری^{۱*}، مریم رضوی مهر^۲، سمانه عیسی نژادمحمده^۳ و محمد شریف زارعی^۴

۱. استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران.
۲. مدرس شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران.
۳. کارشناس ارشد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران.
۴. استادیار مکانیک، گروه مکانیک، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران.

دریافت: مهر ۹۹ بازنگری: آذر ۹۹ پذیرش: آذر ۹۹

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.5.4

چکیده

در این پژوهش، کربن از پسماندهای کنجد استخراج شد و عملیات فعال سازی کربن تهیه شده، با روی کلرید انجام شد. برای مغناطیسی کردن کربن فعال تهیه شده، نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4 با روش درجا بر کربن فعال بارگذاری شد. کربن فعال مغناطیسی برای حذف پادزیست آزیترومایسین به کار گرفته شد. نتیجه ها نشان داد که کربن فعال مغناطیسی در ابعاد نانو تشکیل شد و اندازه نانوحفرها در حدود ۲۶ نانومتر بود. سطح ویژه آن ۱۱۲/۲۳ مترمربع بر گرم بود که عددی مطلوب و قابل قبول است. برای بهینه سازی عوامل موثر در جذب آزیترومایسین بر جاذب کربن فعال مغناطیسی از نرم افزار طراحی آزمایش و به کمک روش سطح پاسخ استفاده شد. به کمک روش باکس بنکن تاثیر سه عامل موثر pH، مقدار جاذب و دما بررسی شد که مقدارهای بهینه آنها به ترتیب ۲، ۰/۰۸ گرم و $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ به دست آمد. با در نظر گرفتن این مقدارهای بهینه، مقدار جذب پیش بینی شده دارو با جاذب برابر با ۹۹٪ بود. در این شرایط بهینه، مقدار جذب دارو به روش تجربی ۹۷/۸۳٪ به دست آمد.

واژه های کلیدی: نانو کربن فعال مغناطیسی، آزیترومایسین، دانه کنجد، روش سبز، طراحی آزمایش

مقدمه

امروزه استفاده بی‌رویه از پادزیست‌ها و متعاقب آن ورود این ترکیب‌ها به محیط‌زیست موجب افزایش نگرانی‌هایی در سطح جهانی شده است. به‌طور معمول این مواد دارویی پس از هضم و دگرگشت^۱ در بدن، بخش‌های باقی‌مانده آن با ادرار و مدفوع انسان به محیط وارد می‌شوند [۱]. وجود پادزیست‌ها در آب‌های سطحی، زیرزمینی، پساب‌ها و حتی در آب شرب در مقادیر نانوگرم تا میکروگرم در لیتر تشخیص داده شده است. این مواد از راه‌های متفاوت مانند فاضلاب صنایع داروسازی، بیمارستانی و مواد دفعی انسان و حیوان‌ها وارد محیط می‌شوند [۲]. راهیابی مستمر این مواد به دلیل اثر تجمعی آن‌ها می‌تواند خطری آندوخته برای بوم‌سازگان‌های آبی به‌وجود آورد [۳]. در میان انواع متفاوت پادزیست‌ها، آزیتروماکسین یکی از مهم‌ترین گروه‌های شایع پادزیست‌ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان است و امروزه به‌طور بی‌رویه برای درمان انواع بیماری‌های عفونی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. وجود پادزیست‌ها در محیط‌های آبی می‌تواند موجب بروز واکنش‌های متفاوت از حساسیت‌های ساده تا در برخی موارد، سمیت شود. افزون‌براین، وجود این مواد دارویی در محیط‌زیست منجر به توسعه پاتوژن‌های مقاوم به پادزیست می‌شود که عملکرد بوم‌سازگان و سلامت انسان را تهدید می‌کنند. بنابراین، نیاز به یک سامانه کارآمد برای حذف این ترکیب‌ها از محیط آبی احساس می‌شود. فرایندهای متعارف تصفیه آب و فاضلاب قادر به تجزیه و حذف این ترکیب‌ها نیستند [۵]. اگرچه حضور پادزیست‌ها در بسیاری از زیست محیط‌ها ثابت شده است، اما اثرهای مخرب آن‌ها کمتر موردتوجه قرار گرفته است [۶].

دو روش برای حذف پادزیست‌ها وجود دارد. این روش‌ها اکسایش شیمیایی و روش‌های زیستی هستند که هر

کدام به دلایلی کارایی لازم را ندارند. روش‌های اکسایش شیمیایی موجب تجزیه و شکستن پادزیست‌ها می‌شوند، ولی مستلزم روش‌های بسیار پیچیده و پرهزینه هستند. همچنین، روش‌های زیستی متداول تنها ۲۰-۱۰٪ بازده حذف دارند. بنابراین، روش‌های فیزیکی مناسب‌ترین گزینه‌های تصفیه این مواد هستند و روش جذب بیشینه بازده را در بین روش‌های فیزیکی برای حذف ترکیب‌های آلی از فاضلاب‌های صنعتی دارد [۷]. فرایند جذب سطحی به دلیل کارایی بسیار بالا، طراحی و اجرای آسان سامانه، عدم تولید فرآورده‌های جانبی و صرفه اقتصادی مناسب‌ترین گزینه برای حذف آلاینده‌های شیمیایی و ترکیب‌های دارویی به حساب می‌آید [۸ تا ۱۰]. حذف و تصفیه زیستی پادزیست‌ها به دلیل وجود حلقه پایدار نفتول (به عنوان ساختار اصلی) و سمیت آن برای ریزاندامگان^۳ها و همچنین، تجزیه‌پذیری زیستی کم آن‌ها مشکل است [۱۱]. فرایند جذب در مقایسه با روش‌های دیگر تصفیه از نظر هزینه اولیه، استفاده دوباره از پساب، سادگی و انعطاف‌پذیری در طراحی، بهره‌برداری آسان و غیرحساس بودن به آلاینده‌ها و ترکیب سمی، موردتوجه بیشتری قرار گرفته است. تولید پساب با کیفیت بالا و عدم تشکیل رادیکال‌های آزاد و مواد خطرناک از مزایای دیگر این روش به حساب می‌آید [۱۲]. در میان جاذب‌های مورد استفاده در این فرایند، کربن فعال به دلیل سطح و حجم بالای منافذ و ظرفیت بالای جذب متداول‌تر است [۱۳ و ۱۴]. کربن فعال یک جامد به‌طور کامل آریخت^۴ با تخلخل بسیار بالا است. این ماده ویژگی جذب بسیار بالایی دارد و قابلیت کاهش بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. جذب در سطح کربن فعال به‌طور عمده به‌صورت فیزیکی انجام می‌شود، ولی در دماهای بالا جذب شیمیایی نیز امکان‌پذیر است. کربن فعال به‌طور عمده به جذب مواد غیرقطبی تمایل نشان می‌دهد. در حین

pH متر (ST 2100)، آون (Memmert)، همزن مغناطیسی (HOTPLATE STIRRER 81)، کوره الکتریکی (Shimadzu)، دستگاه FTIR (Magna-IR Spectrometer) (STADIP)، دستگاه پرتو ایکس (Nicolet 550)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (MIRA3-LMU)، طیف-نورسنج UV-Vis (DB20-UV Spectrophotometer)، مغناطیس سنج لرزشی (Lakeshore Company، 7400)، دستگاه فراصوت (D-78224) و دستگاه BET (NanoSORD92) به کار گرفته شد.

تهیه کربن فعال از دانه کنجد

از پسماندهای روغنی دانه کنجد به عنوان ماده خام برای تهیه کربن فعال استفاده شد. در ابتدا ماده خام برای رفع آلودگی‌های احتمالی سه بار با آب مقطر شسته شد و ۲۴ ساعت در محیط آزمایشگاه قرارداد شد و سپس، ۱۲ ساعت در آن در دمای 105°C قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود. ماده خشک شده به کمک آسیاب خرد و به ذره‌های ریز (کوچک‌تر از ۴ میلی‌متر) تبدیل و با الک (۵۰۱۱) $300\ \mu\text{m}$ مش غربال شد تا ذره‌های ریز و یک دست به دست آمد. ۳۰ گرم از پودر الک‌شده به مدت ۱۰ ساعت در کوره با دمای 500°C تا 600°C قرار داده شد و در پایان به مدت ۱ ساعت در دمای محیط گذاشته شد تا خنک شود. مقدار کربن به دست آمده را با نسبت [۱:۲] با روی کلرید مخلوط و ۶ ساعت با همزن مغناطیسی در دمای 50°C هم‌زده شد تا کربن فعال تهیه شود. پس از آن کربن فعال به دست آمده از کاغذ صافی عبور داده شد و چند بار با آب مقطر شسته شد تا pH آن به بالای ۶/۵ و نزدیک ۷ برسد و در مرحله آخر کربن فعال به دست آمده در آن در دمای 105°C به مدت ۳ ساعت قرار گرفت تا خشک شود.

فرایند فعال‌سازی کربن، گروه‌های عاملی با اکسیژن و نیتروژن بر سطح ایجاد می‌شوند و ویژگی شیمیایی آن را تغییر می‌دهند. سطوح کربن فعال به طور عمده آب‌گریز و اندکی بار منفی دارد که با فرایند اسیدشویی می‌توان آن را آب‌دوست کرد [۱۵]. کربن فعال در کنار مزایای فراوان، معایبی نیز دارد. یکی از معایب آن به جداسازی کربن فعال از فاز مایع پس از جذب آلاینده‌های نفتی از آب، مربوط می‌شود. روش مرسوم برای جداسازی از فاز مایع صافش است. اما صافش موجب مسدود شدن صافی‌ها و از دست رفتن مقداری از کربن فعال می‌شود. بنابراین، پژوهشگران به دنبال یافتن روش‌های جدیدی برای جداسازی کربن فعال از فاز مایع هستند. یکی از این روش‌ها، ایجاد ویژگی مغناطیسی در کربن فعال و سپس جداسازی آسان آن با یک میدان مغناطیسی است. در این پژوهش، کربن از پسماندهای کنجد استخراج و فعال‌سازی کربن تهیه‌شده، با روی کلرید انجام شد. نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 با روش درجا [۱۷] بر کربن فعال بارگذاری شد. کربن فعال مغناطیسی برای حذف پادزیست آزیترومايسين به کار گرفته شد. برای بهینه‌سازی عوامل موثر در جذب آزیترومايسين بر جاذب کربن فعال مغناطیسی از روش طراحی آزمایش به کمک روش سطح پاسخ استفاده شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این کار، پسماندهای دانه کنجد از فروشگاه‌های محلی بروجد و پادزیست آزیترومايسين از سازمان غذا و دارو ایران تهیه شد. همه مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی شامل روی کلرید، کلریدریک اسید ۰/۱ مولار، سود ۰/۱ مولار، پتاسیم دی‌کرومات، آمونیاک، کلرید آهن (II) چهار آب، کلرید آهن (III) شش آب و اتانول ۹۶٪ از شرکت مرک تهیه شدند. همچنین، ترازوی دیجیتال (EJ 303)، دستگاه

تهیه کربن فعال مغناطیسی ($MGAC^1$)

نانوذره Fe_3O_4 با روش درجا تهیه و بر سطح کربن فعال نشانداده شد. روش هم‌رسوبی یون‌های نمک آهن دو و سه ظرفیتی در حضور یک باز قوی، رایج‌ترین روش تهیه Fe_3O_4 است. واکنش شیمیایی تشکیل نانوذره مغناطیسی به صورت زیر است:



برای تهیه Fe_3O_4 ، ۱/۹۵ گرم $FeCl_2$ و ۳/۹ گرم $FeCl_3$ و ۱/۶۵ گرم کربن فعال در یک بالن سه دهانه تحت گاز نیتروژن (برای جلوگیری از اکسایش Fe^{2+} به Fe^{3+}) قرار داده شد تا اکسیژن محلول به‌طور کامل از محیط خارج شود، سپس ۵۰ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید غلیظ (۵ مولار) به صورت قطره قطره به بالن افزوده شد. دمای مخلوط واکنش $90^\circ C$ و به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. رسوب به‌دست آمده چندین مرتبه با آب مقطر به روش سرریز کردن شسته شد. در پایان رسوب به‌دست آمده به مدت ۵ ساعت در آن در دمای $60^\circ C$ قراگرفت تا خشک شود.

بهینه‌سازی عامل‌های جذب

برای به‌دست آوردن عامل‌های بهینه برای حذف آزیترومایسین، ابتدا محلول ذخیره با غلظت‌های مشخص تهیه شد. سپس، در هر مرحله مقدار جذب مناسب را در یک ظرف شیشه‌ای درب‌دار ریخته و ۱۰ میلی‌لیتر محلول ذخیره با غلظت اولیه مشخص افزوده شد. تنظیم pH با افزودن کلریدریک اسید و سود ۰/۰۱ مولار صورت گرفت و سپس با همزن مغناطیسی در دمای مناسب محلول هم‌زده شد. پس از گذشت زمان موردنظر، محلول در دستگاه گریزانه قرار داده و پس از ته‌نشین شدن رسوب و به‌دست آمدن محلول شفاف، با دستگاه UV جذب آن اندازه‌گیری شد. در این پژوهش از

طراحی آزمایش با روش باکس بنکن برای بررسی عوامل موثر بر جذب دارو استفاده شد. متغیرهای موثر بر جذب داروی آزیترومایسین با در نظر گرفتن مقادیر پایین و بالا در سه سطح برای طراحی آزمایش در جدول‌های ۱ و ۲ ارایه شده است.

جدول ۱ عامل‌های موثر بر جذب داروی آزیترومایسین با روش

باکس بنکن

عامل	سطح ۱	سطح +	سطح -۱
pH (A)	۸	۵	۲
مقدار جذب (B) (گرم)	۰/۰۸	۰/۰۵	۰/۰۲
دما (C) ($^\circ C$)	۸۵	۵۵	۲۵

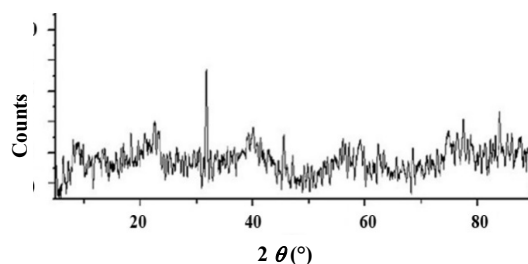
جدول ۲ داده‌های طراحی آزمایش مربوط به روش باکس بنکن

آزمایش	عامل			درصد جذب
	pH (A)	مقدار جذب (B) (گرم)	دما (C) ($^\circ C$)	
۱	۸	۰/۰۸	۵۵	۲۰/۱۰
۲	۵	۰/۰۲	۸۵	۶۸/۹۰
۳	۸	۰/۰۲	۵۵	۲۶/۱۰
۴	۸	۰/۰۵	۲۵	۱۰/۰۰
۵	۵	۰/۰۸	۸۵	۶۵/۳۰
۶	۵	۰/۰۵	۵۵	۱۶/۸۰
۷	۸	۰/۰۵	۸۵	۴۲/۰۰
۸	۵	۰/۰۸	۲۵	۲۲/۰۰
۹	۲	۰/۰۲	۵۵	۴۳/۰۰
۱۰	۵	۰/۰۵	۵۵	۱۶/۳۰
۱۱	۵	۰/۰۵	۵۵	۱۷/۲۰
۱۲	۲	۰/۰۵	۸۵	۹۱/۳۰
۱۳	۵	۰/۰۵	۵۵	۱۹/۰۰
۱۴	۵	۰/۰۲	۲۵	۱۳/۲۸
۱۵	۲	۰/۰۵	۲۵	۲۰/۳۶
۱۶	۵	۰/۰۵	۵۵	۱۴/۹۰
۱۷	۲	۰/۰۸	۵۵	۶۱/۴۰

نتیجه‌ها و بحث

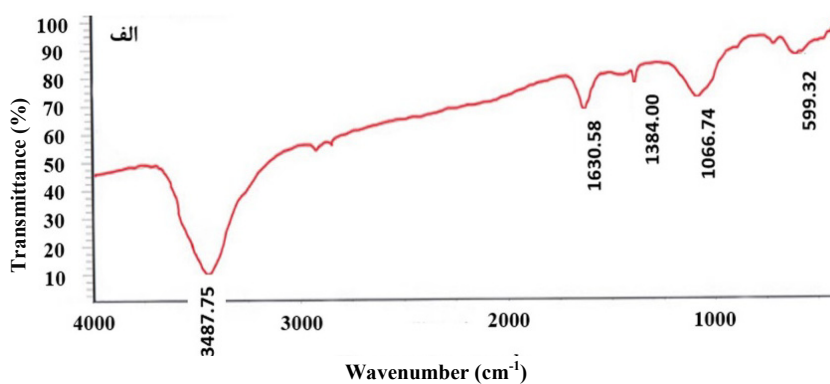
$400-4000 \text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت. در طیف مربوط به کربن فعال (شکل ۲-الف) قله ایجاد شده در 3437 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه عاملی هیدروکسیل (-OH) است. قله ایجاد شده در 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند دوگانه (C=C) و ارتعاش کششی نامتقارن گروه عاملی کربوکسیلیک است. قله ایجاد شده در 1086 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O است. همچنین، طیف جذب ضعیفی در 599 cm^{-1} دارد که به ارتعاش خمشی پیوند C-H نسبت داده می‌شود. در شکل ۲-ب، طیف FTIR کربن فعال مغناطیسی نشان داده شده است، قله پهن ایجاد شده در گستره 3429 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی هیدروکسیل (-OH) (به دلیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی) است. هنگامی که پیوند هیدروژنی درون مولکولی وجود داشته باشد جذب C=O به فرکانس پایین‌تری منتقل می‌شود. قله‌های موجود در $1526, 1383$ و 1339 cm^{-1} مربوط به گروه‌های C-O و C-C است. قله ایجاد شده در 1628 به پیوند C=C اختصاص دارد. قله‌های موجود در 571 و 432 cm^{-1} مربوط به M-O است که حضور ذره‌های Fe_3O_4 را تایید می‌کنند.

ساختار و ویژگی‌های بلوری کربن فعال مغناطیسی با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) این نمونه (شکل ۱) بررسی شد. در این الگو یک پیک پهن در گستره 2θ از 20° تا 30° دیده می‌شود که وجود کربن فعال آریخت را اثبات می‌کند. پیک‌های موجود در 30.2° ، 35.5° ، 43.1° ، 53.4° ، 57.0° و 62.6° ساختار اسپینل معکوس مکعبی Fe_3O_4 را تایید می‌کند. پیک‌های به دست آمده با پیک نمونه استاندارد (JCPDS No. 19-0629) همخوانی دارد و در نتیجه حضور کربن فعال و ذره‌های Fe_3O_4 تایید می‌شود.

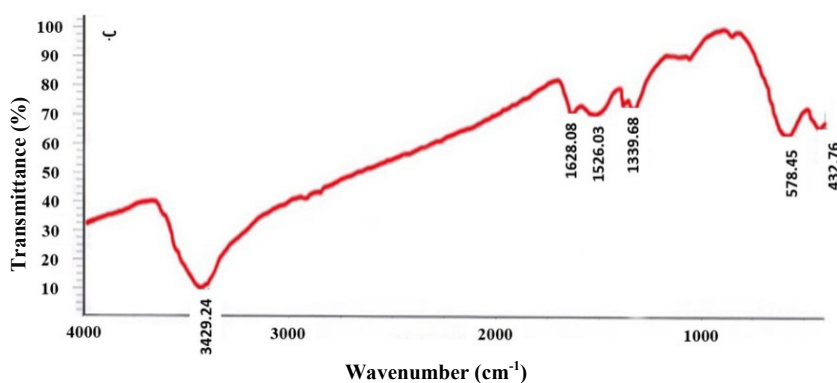


شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس MGAC

طیف‌های FTIR کربن فعال تهیه شده از پسماندهای روغنی دانه کنجد و کربن فعال مغناطیسی (شکل ۲) در دامنه



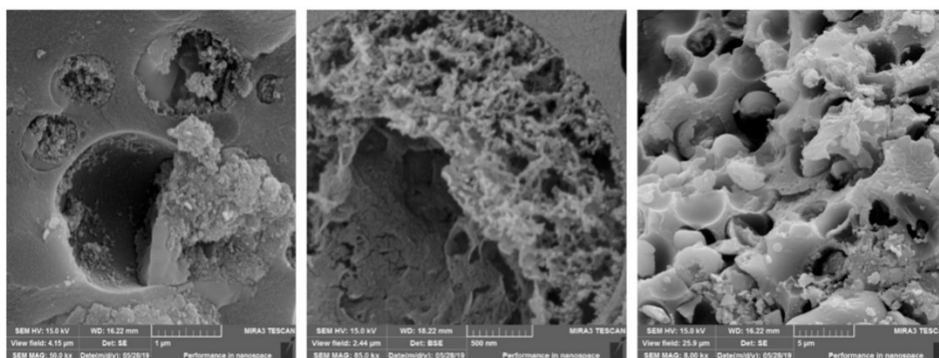
شکل ۲ طیف‌های FTIR کربن فعال (الف) (AC) و کربن فعال مغناطیسی (MGAC) (ب)



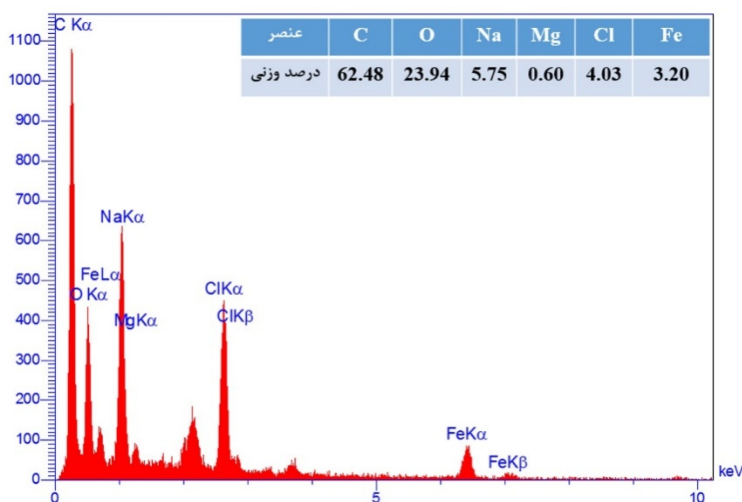
ادامه شکل ۲ طیف‌های FTIR کربن فعال (الف) و کربن فعال مغناطیسی (MGAC) (ب)

عنصری EDS (شکل ۴) صورت گرفت. همچنین، نتیجه‌ها حاصل از آنالیز BET نمونه کربن فعال دانه کنگد نشان می‌دهد اندازه نانوحفره‌ها در حدود ۲۶ نانومتر است. حجم کل برابر 0.725 سانتی‌متر مکعب به ازای یک گرم جاذب و سطح ویژه کربن فعال تهیه شده $112/23$ مترمربع بر گرم به‌دست آمده است. مساحت سطح بالای نمونه نشان دهنده این است که کربن فعال به‌دست آمده می‌تواند به‌عنوان یک بستر مناسب برای پیوند با نانوذره‌ها Fe_3O_4 در نظر گرفته شود.

ریخت‌شناسی و ویژگی‌های سطحی جاذب کربن فعال مغناطیسی با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد. تصویرهای SEM از سطح جاذب با بزرگنمایی‌های متفاوت در شکل ۳ نشان داده شده است. تصاویر وجود دو فاز کربن فعال و Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. همچنین، ساختار متخلخل و صفحه‌ای جاذب را اثبات می‌کند. با توجه به اینکه اندازه ابعاد حفره‌ها در بازه ۲ تا 50 نانومتر قرار دارد، حفره‌ها مزومتخلخل هستند. شناسایی عناصر و درصد آن‌ها با تجزیه

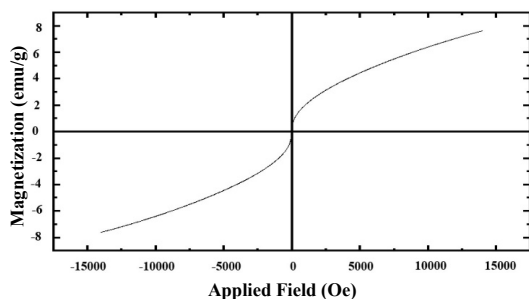


شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی SEM نمونه MGAC



شکل ۴ طیف EDS و درصد وزنی مربوط به کربن فعال مغناطیسی

مغناطش اشباع برای جاذب کربن فعال مغناطیسی برابر با $6.51 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ است.



شکل ۵ منحنی پسماند اندازه‌گیری مغناطش جاذب MGAC

طراحی آزمایش به روش باکس بنکن برای آرایه یک مدل نهایی انجام شد. این مدل می‌تواند مقدار پاسخ را هنگامی که عوامل در سطوح متفاوت هستند، پیش‌بینی کند. برپایه این روش، ۱۷ آزمایش (جدول ۲) در نظر گرفته شد.

مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) برای اندازه‌گیری ویژگی مغناطیسی مواد به کار گرفته شد. رفتار مغناطیسی مواد متفاوت دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و غیره، در شکل‌های متفاوت پودر، فیلم نازک، تک‌بلور، مایع و غیره، به کمک روش VSM با رسم منحنی پسماند، قابل اندازه‌گیری است. ابتدا نمونه در میدان مغناطیسی ثابت قرار گرفت. میدان مغناطیسی ثابت، نمونه را با هم‌جهت کردن حوزه‌های مغناطیسی یا اسپین‌های مغناطیسی اتم‌ها در جهت میدان، مغناطیسی می‌کند. میدان مغناطیسی بزرگ‌تر، نمونه را بیشتر مغناطیسی می‌کند. گشتاور مغناطیسی نمونه، میدان مغناطیسی را در اطراف نمونه القاء می‌کند. حال اگر نمونه به بالا و پایین ارتعاش کند، میدان مغناطیسی القایی با زمان تغییر می‌کند و تغییرهای آن را می‌توان با جریان القاء شده در یک مجموعه سیم‌پیچ مشاهده کرد. این جریان القایی با مغناطش در نمونه متناسب است. شکل ۵ منحنی پسماند اندازه‌گیری مغناطش جاذب کربن فعال مغناطیسی را نشان می‌دهد. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که حداکثر

نسبت به تغییرهای pH را نشان می‌دهد. برپایه این نمودار می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار pH جذب دارو بر جاذب کاهش می‌یابد و بالاترین جذب در مقادیر پایین pH اتفاق می‌افتد. یعنی در شرایط اسیدی مقدار بیشتری از جذب شونده با جاذب بارگیری می‌شود. همان‌طور که از نمودار ۶-ب برمی‌آید بالاترین مقدار جذب در مقادیر بالای جاذب در محلول اتفاق می‌افتد. نمودار ۶-ج نشان می‌دهد بیشینه تاثیر از بین عوامل موثر مربوط به دما است و با افزایش دما مقدار جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد.

جدول ۳ نتیجه‌های تحلیل وردایی برای طراحی نهایی به روش باکس بنکن

ردیف	عامل	جمع مربعات	df	مقدار f	مقدار P
۱	مدل	۹۴۲۵,۲۰	۹	۴۱۲,۶۹	<۰,۰۰۰۱
۲	A	۱۷۳۶,۳۷	۱	۶۸۴,۲۵	<۰,۰۰۰۱
۳	B	۳۸,۴۷	۱	۱۵,۱۲	۰,۰۰۶۰
۴	C	۵۰۹۳,۴۳	۱	۲۰۰۷,۱۷	<۰,۰۰۰۱
۵	AB	۱۴۸,۸۴	۱	۵۸,۶۵	۰,۰۰۰۱
۶	AC	۳۷۹,۰۸	۱	۱۴۹,۳۸	<۰,۰۰۰۱
۷	BC	۳۷,۹۵	۱	۱۴,۹۵	۰,۰۰۶۲
۸	A ²	۳۹۴,۳۳	۱	۱۵۵,۴۰	<۰,۰۰۰۱
۹	B ²	۵۲۱,۸۲	۱	۲۰۵,۶۳	<۰,۰۰۰۱
۱۰	C ²	۸۷۲,۲۹	۱	۳۴۳,۹۴	<۰,۰۰۰۱
	باقی‌مانده	۱۷,۷۶	۷		
	عدم-برازش	۸,۹۱	۳	۱,۳۴	۰,۳۷۹۱
	خطای خالص	۸,۸۵	۴		
	مجموع	۹۴۴۲,۹۶	۱۶		

$$AC - 370.88 BC + 968 A^2 + 1113 B^2 + 14740 C^2 - 1473 A + 219 B + 2523 C - 610 AB - 974$$

$$(1) \quad \text{جذب} = +1684$$

تحلیل وردایی^۱ برای طراحی آزمایش نهایی (جدول ۳) نشان می‌دهد که با فرض سطح اطمینان ۹۵ درصد، سه متغیر pH، مقدار جاذب و دما عوامل موثر بر جذب داروی آزیترومايسين بر جاذب هستند. در تحلیل وردایی هر چه مقدار f بالاتر و مقدار P پایین‌تر باشد داده‌های مدل دقیق‌تر و قابل اعتمادتر خواهند بود. با بررسی نتیجه‌ها جدول ۳ مشخص می‌شود که مقدار f در میزان بالا و بسیار قابل قبولی است و مقدار عامل P نیز پایین و مورد تایید است. ضریب R² معیاری برای ارزیابی رابطه بین عوامل و پاسخ‌ها است و مقدار آن هر چقدر به ۱ نزدیک‌تر باشد، به این معنا است که رابطه قوی‌تری وجود دارد. R² برای این مدل برابر ۰/۹۹۸۱ است. سایر عامل‌های آماری تاییدکننده صحت مدل، Adj. R² و Pred. R² که مقدارهای آن‌ها به ترتیب معادل ۰/۹۹۵۷ و ۰/۹۸۳۴ هستند که با یکدیگر همخوانی دارند. مقدار دقت کافی^۲ برابر با ۶۵/۴۲۲ به دست آمد. مقادیر بالای ۴ برای این عامل، مقادیر مطلوبی هستند.

برای نشان دادن متناسب بودن مدل پیش‌بینی شده با داده‌های آزمایشگاهی می‌توان با رسم داده‌های آزمایشگاهی در مقابل داده‌های مدل، همخوانی آن‌ها را نشان داد. نتایج نشان دادند که مدل پیشنهادی با داده‌های آزمایشگاهی انطباق بسیار بالایی را دارد.

معادله چند جمله‌ای مرتبه دوم (معادله ۱) مابین پاسخ‌های به دست آمده در آزمایش‌ها و متغیرهای مستقل برای داده‌های جذب داروی آزیترومايسين به دست آمد. این معادله نشان می‌دهد عامل (A) pH با ضریب ۱۴/۷۳ با پاسخ نسبت عکس دارد. بیشینه و کمینه ضریب عوامل موثر بر جذب داروی آزیترومايسين مربوط به مقدار جاذب (B) و اثر دما (C) به ترتیب معادل ۲/۱۹ و ۲۵/۲۳ است که هر دوی این عوامل با مقدار جذب نسبت مستقیم دارند. شکل ۶-الف نمودار تغییرهای جذب

جدول ۴ مقادیرهای بهینه متغیرهای مربوط به جذب داروی

آزیترومایسین بر جاذب MGAC

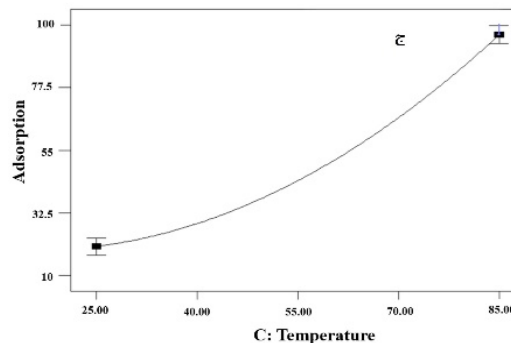
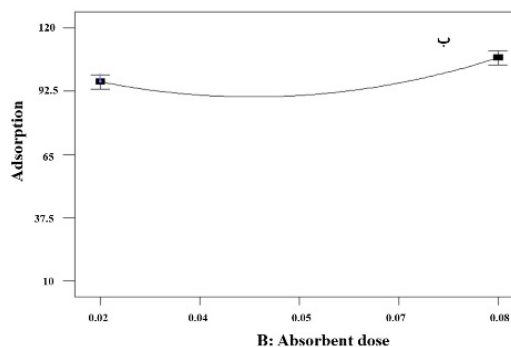
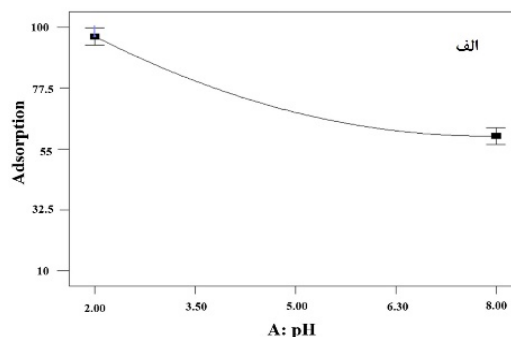
عامل	pH	مقدار جاذب (گرم)	دما (°C)	درصد حذف	
				پیش بینی شده	تجربی
مقدار	۲	۰/۰۸	۸۵	۹۹	۹۷/۸۳

نتیجه گیری

در این پژوهش، کربن از دانه کنجد تهیه و به کمک روی کلرید فعال سازی شد. با توجه به اینکه یکی از مشکل های روش های حذف آلاینده ها به روش جذب سطحی جداسازی جاذب پس از استفاده است، یکی از کاربردی ترین و آسان ترین روش ها، مغناطیسی کردن جاذب است که در این کار از Fe_3O_4 استفاده شد. بیشینه مغناطش اشباع برای جاذب کربن فعال مغناطیسی برابر با $A.m^2/kg$ ۶/۵۱ بود.

الگوی XRD و تصویرهای SEM نشان داد که کربن فعال مغناطیسی در ابعاد نانو تشکیل شده بود و داده های BET نیز سطح ویژه بالا ($112/23$ مترمربع بر گرم) را برای کربن فعال نشان داد. این نتیجه بیانگر آن است که کربن فعال به دست آمده می تواند به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف آلاینده ها در نظر گرفته شود.

کربن فعال مغناطیسی تهیه شده برای حذف داروی پادزیست آزیترومایسین که از آلاینده های زیست محیطی است، به کار گرفته شد. برای به دست آوردن مقادیر بهینه از روش باکس بنکن استفاده شد. نتیجه ها نشان داد که سه عامل pH، مقدار جاذب و دما بر روی مقدار جذب تاثیر می گذارند. مقادیرهای بهینه به صورت pH برابر با ۲، مقدار جاذب برابر ۰/۰۸ گرم و دمای بهینه معادل $85^\circ C$ به دست آمد. در این مقادیرها بهینه درصد جذب آلاینده آزیترومایسین با کربن فعال مغناطیسی، ۹۹٪ بود. در این



شکل ۶ نمودارهای رابطه بین عوامل موثر A, B, C و درصد جذب

با توجه به شرایط بهینه پیشنهادی با نرم افزار (مقدار جاذب ۰/۰۸ گرم، pH برابر ۲ و دمای $85^\circ C$)، درصد جذب پیش بینی شده برابر ۹۹٪ و با درصد تخریب آزمایش تجربی که ۹۷/۸۳٪ است، تفاوت بسیار ناچیز و در حد ۱/۱۷٪ دارد.

عنوان یک جاذب سبز برای حذف پادزیست آزیترومايسين " است که با حمایت مالی دانشگاه آیت‌الله العظمی بروجردی (ره) و با کد رهگیری ۱۶۸۱۴۳-۱۵۶۶۴ انجام پذیرفته است. از این‌رو، نویسندگان از حمایت مالی و پشتیبانی دانشگاه آیت‌الله العظمی بروجردی (ره) برای ارائه این مقاله سپاسگزارند.

شرایط بهینه مقدار جذب دارو به روش تجربی ۹۷/۸۳ درصد آمد.

سپاسگزاری

این پژوهش برگرفته از طرح پژوهشی با عنوان "تهیه و کاربرد مزومتخلخل کربن فعال از پسماندهای کنجد به

مراجع


- [1] Martinez, J.L.; Environ. Pollut. 157, 2893-902, 2009.
- [2] Emad, S.E.; Chaudhur, M.; Desalin. 272, 218-24, 2011.
- [3] Emad, S.E.; Chaudhuri, M.; Desalin. 256, 43-47, 2010.
- [4] Kümmerer, K.; Chemosphere 75, 417-34, 2009.
- [5] Emad, S.E.; Chaudhuri, M.; Desalin. 256, 43-47, 2010.
- [6] Amsaleg, C.; Laverman, A.M.; Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 4000-4012, 2016.
- [7] Homem, V.; Santos, L.; J. Environ. Manage. 92, 2304-47, 2011.
- [8] Dashti Khavidaki, H.; Fekri, M.H.; J. Adv. Chem. 11, 3777-3788, 2015.
- [9] Razavi Mehr, M.; Fekri, M.H.; Omidali, F.; Eftekhari, N.; Akbari-adergani, B.; J. Chem. Health Risks 9, 75-86, 2019.
- [10] Fekri, M.H.; Banimahd Keivani, M.; Razavi Mehr, M.; Akbari-adergani, B.; J. Mazandaran Univ. Med. Sci. 29, 166-179, 2019.
- [11] Shen, S.; Ren, J.; Chen, J.; Lu, X.; Deng, C.; Jiang, X.; J. Chromatogr. A 1218, 4619-26, 2011.
- [12] Iram, M.; Guo, C.; Guan, Y.; Ishfaq, A.; Liu, H.; J. Hazard. Mater. 181, 1039-50, 2010.
- [13] Qu, S.; Huang, F.; Yu, S.; Chen, G.; Kong, J.; J. Hazard. Mater. 160, 643-47, 2008.
- [14] Chegeni, M.; Etemadpour, S.; Fekri, M.H.; Phys. Chem. Res. 9(1), 1-16, 2021.
- [14] Burchell, D. T., "Carbon materials for advanced technologies", Elsevier Science Ltd, 1999.
- [15] Ai, L.; Huang, H.; Chen, Z.; Wei, X.; Jiang, J.; Chem. Eng. J. 156, 243-249, 2010.
- [16] Yegane Badi, M.; Azari, A.; Pasalari, H.; Esrafil, A.; Farzadki, M.; J. Mol. Liq. 261, 146-154, 2018.

اثر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید به عنوان «ماده کمکی» در تشکیل سامانه‌های دوفازی آبی {پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰-پتاسیم سیترات} در دماهای متفاوت

شعله حمزه‌زاده^{۱*} و مصطفی عباسی^۲

۱. استادیار شیمی فیزیک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.
 ۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

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

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.6.5

چکیده

در زیست‌فناوری جداسازی، استخراج و خالص‌سازی زیست‌مولکول‌ها با استفاده از سامانه‌های دوفازی آبی به‌عنوان یک جایگزین مناسب و پایدار برای سامانه‌های دوفازی رایج آب-حلال آلی همواره مورد توجه پژوهشگران فرایند بوده است. یکی از راهکارهای پژوهشگران برای بهبود کارایی این سامانه‌ها در فرایند استخراج استفاده از مایع‌های یونی به‌عنوان یک عامل کمکی است. از این‌رو، در این مقاله تأثیر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید ($[C_4C_{1im}]Br$) در تشکیل سامانه دوفازی آبی متشکل از بسپار پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰ و نمک پتاسیم سیترات بررسی شد. منحنی باینودال و داده‌های تجربی تعادل مایع-مایع سامانه دوفازی آبی مورد نظر در حضور مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ به همراه ضرایب توزیع بین دوفاز مایع یونی در دو دمای ۲۷۸/۱۵ K و ۳۱۸/۱۵ K تعیین شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که با افزایش دما، توانایی مایع یونی در تقویت تشکیل سامانه دوفازی آبی کاهش یافت، به طوری که در دمای ۳۱۸/۱۵ K افزودن مایع یونی موجب تضعیف تشکیل سامانه دوفازی شد. افزون‌براین، ضرایب توزیع بزرگتر از یک برای $[C_4C_{1im}]Br$ در همه ترکیب‌درصدها و دماهای مورد مطالعه به‌دست آمدند که با افزایش طول خطوط ارتباطی در یک دمای معین افزایش می‌یافتند.

واژه‌های کلیدی: سامانه دوفازی آبی، پلی‌اتیلن گلیکول، پتاسیم سیترات، مایع یونی، دما

مقدمه

اقتصادی‌تر و کارآمدتر باشند و از این‌رو، بیشتر مورد توجه پژوهشگران این شاخه از علم قرار بگیرند. پلی‌اتیلن گلیکول‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند قابلیت بالای زیست تخریب‌پذیری، سمیت پایین، فراریت کم، قابلیت بالای انحلال پذیری در آب، و ارزان قیمت بودن جزء بسپارهایی هستند که در پژوهش‌های بنیادی و کاربردی به‌طور گسترده در سامانه‌های بسپار-نمک برای جداسازی زیست مولکول‌های حیاتی به‌کار گرفته می‌شوند. از طرفی، ماهیت آب‌دوستی پلی‌اتیلن گلیکول‌ها در کنار امکان محدود طراحی ساختار در آن‌ها که تنها از راه تغییر وزن مولکولی یا عامل دار کردن که هزینه بالایی دارد، قابل دستیابی است، کاربرد این روش را برای استخراج گونه‌های متنوع زیست‌مولکول‌ها محدود می‌کند. برای چیرگی بر این محدودیت، در سال ۲۰۱۰، پیرا^۱ و همکارانش روش جدیدی را برپایه به‌کارگیری «مایع‌های یونی»^۲ به‌عنوان «عامل کمکی»^۳ به‌کار بردند. آن‌ها نشان دادند که توانایی سامانه‌های دوفازی آبی رایج بسپار-نمک در استخراج زیست‌مولکول‌ها می‌تواند از راه بهینه‌سازی ویژگی فیزیکی-شیمیایی فاز غنی از PEG (فاز استخراج کننده) با مقادیر کمی از یک مایع یونی مناسب به‌عنوان افزودنی، افزایش یابد [۷]. مایع‌های یونی نمک‌هایی با دمای ذوب کمتر از ۱۰۰ °C هستند. به‌طور کلی، این ترکیب‌ها از یک آنیون آلی / معدنی به‌نسبت ساده و یک کاتیون آلی حجیم تشکیل شده‌اند [۸] و بدین ترتیب ویژگی چشمگیر بسیاری دارند. برای مثال، می‌توان به فشار بخار ناچیز، اشتعال ناپذیری، پایداری زیاد گرمایی و شیمیایی، مایع بودن در گستره وسیع دمایی، قطبیت قابل تعدیل، گران‌روی پایین، قابلیت انحلال بسیاری از ترکیب‌های آلی، معدنی و بسپاری، و از همه مهم‌تر قابلیت طراحی ترکیب‌هایی با ویژگی معین و مناسب فرایند اشاره کرد [۹ و ۱۰]. ویژگی‌های بی‌همتای یادشده موجب شد که این ترکیب‌ها

امروزه، «سامانه‌های دوفازی آبی»^۱ به‌عنوان یک جایگزین مناسب و پایدار زیست‌محیطی و اقتصادی برای سامانه‌های رایج آب-حلال آلی در فرایندهای جداسازی مبتنی بر روش «استخراج مایع-مایع» به‌طور کامل شناخته شده‌اند. سامانه‌های دوفازی آبی به دلیل اینکه از دو فاز امتزاج‌ناپذیر غنی از آب تشکیل می‌شوند در مقایسه با سامانه‌های استخراجی رایج مبتنی بر حلال‌های آلی فرار به‌طور کامل غیرسمی و زیست‌سازگار هستند. سامانه‌های دوفازی آبی از زمان معرفی توسط آلبرتسون [۱] در اواسط دهه ۱۹۵۰، به یک روش بسیار کارآمد با گستره کاربرد بسیار وسیع در زیست‌شیمی، زیست‌شناسی سلولی و زیست‌فناوری تبدیل شده‌اند. بسیاری از فرآورده‌های زیست‌فناوری مورد استفاده در صنایع ظریف و تخصصی مانند صنایع دارویی، صنایع بهداشتی و تغذیه، صنایع کشاورزی و غیره، در محیط‌های آبی تولید می‌شوند که کاربرد آن‌ها مستلزم جداسازی آن‌ها از محیط آبی و دیگر اجزاء محلول است. سامانه‌های دوفازی آبی به‌طور معمول از انحلال دو بسپار محلول در آب اما ناسازگار با هم مانند پلی‌اتیلن گلیکول^۲ و دکستران، و یا یک بسپار آب‌دوست و یک نمک «سازنده ساختار آب»^۳ مانند پلی‌اتیلن گلیکول و نمک فسفات پتاسیم در بالاتر از یک «غلظت آستانه»^۴ معین در آب ایجاد می‌شوند [۲ تا ۶]. انتخاب نوع سامانه دوفازی آبی بستگی به نوع مولکول زیستی و نکات اقتصادی دارد. سامانه‌های دوفازی آبی بسپار-نمک نسبت به سامانه‌های دوفازی آبی متشکل از دو بسپار مزایایی مانند کشش سطحی بین دو فاز کمتر، گران‌روی کمتر، سازگاری بیشتر با مواد زیستی، زمان جداسازی کمتر و هزینه فرایند کمتر دارند که موجب می‌شود برای فرایندهای پایین‌دستی در زیست‌فناوری

1. Aqueous biphasic systems (ABS), Aqueous two-phase systems (ATPS)
3. Water-structure making
6. Ionic liquids (ILs)

2. Polyethylene glycol (PEG)
5. Pereira
4. Threshold concentration
7. Adjuvants

برای توسعه فرایندهای استخراج جدید و بهینه‌سازی فرایندهای استخراج موجود در راستای رسیدن به اهداف «شیمی سبز» به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه پژوهشگران قرار بگیرند (۱۱ تا ۱۳). در سال‌های اخیر، تأثیر مایع‌های یونی متفاوت به‌عنوان عامل کمکی بر تشکیل سامانه‌های دوفازی آبی مبتنی بر PEG و استخراج طیف گسترده‌ای از ترکیب‌های بررسی شده است (۷ و ۱۴ تا ۲۸). با این حال، برای توسعه این روش به اطلاعات بیشتری در مورد تأثیر مایع‌های یونی در تشکیل دو فاز و قابلیت استخراج سامانه دوفازی آبی نیاز است. برای کاربرد این سامانه‌ها در طراحی فرایندهای مربوط به جداسازی ذره‌های زیستی، وجود اطلاعات کافی به‌ویژه در مورد رفتار تعادلی فازی آن‌ها لازم است. در این کار پژوهشی اثر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید $[(C_4C_1im)Br]$ بر تشکیل دوفاز در سامانه آبی برپایه بسیار پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰ و نمک پتاسیم سترات در دماهای متفاوت بررسی شد. گرانروی کم PEG 600 انتقال جرم را بهبود می‌بخشد و مصرف انرژی را کاهش می‌دهد. نمک‌های سترات نیز زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی هستند [۲۹] و از این رو، می‌توانند محیط پاک‌تری را برای جداسازی سبز زیست‌مولکول‌ها برای رسیدن به اهداف شیمی سبز فراهم کنند. برای مطالعه اثر مایع یونی $[C_4C_1im)Br]$ بر توانایی تشکیل دوفاز در سامانه مورد مطالعه در دماهای متفاوت منحنی باینودال و داده‌های تعادل مایع-مایع در بود و نبود مقدار کمی ($\Delta wt\%$) از مایع یونی $[C_4C_1im)Br]$ به همراه ضرایب توزیع بین دوفاز مایع یونی در دو دمای

۲۷۸٫۱۵ K و ۳۱۸٫۱۵ K تعیین شد. نتیجه‌های این مطالعه در دمای ۲۹۸٫۱۵ K پیش‌تر در منابع علمی گزارش شده است [۱۸]. قابلیت چنین سامانه‌های دوفازی آبی به‌عنوان محیط استخراج برای مولکول‌هایی که قابلیت ایجاد برهم‌کنش‌های ویژه و قوی با مایع‌های یونی را دارند، می‌تواند با تمایل مایع یونی به توزیع به فاز غنی از PEG (فاز استخراج کننده) ارزیابی شود. نتیجه‌های این مطالعه‌ها موجب پیشرفت فرایندهای جداسازی زیست‌فناوری به‌ویژه در استخراج مولکول‌های زیستی می‌شود و می‌تواند به جای روش عامل‌دار کردن پلی‌اتیلن گلیکول که هزینه بالاتری دارد، استفاده شود.

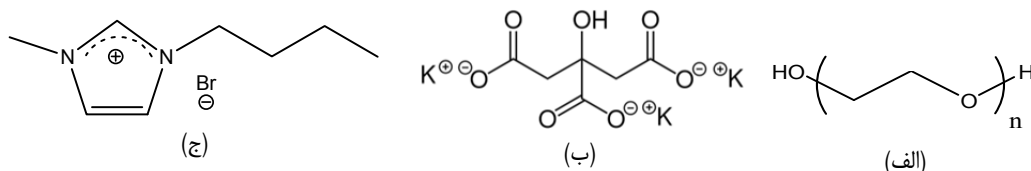
بخش تجربی

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار پژوهشی و ساختار شیمیایی آن‌ها به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱ ارائه شده است. همه این مواد بدون هیچ‌گونه عملیات خالص‌سازی به‌کارگرفته شدند. برای تهیه محلول‌های آبی مورد نظر، از آب یون‌زوده استفاده شد. همه محلول‌های مورد نیاز برای اجرای آزمایش‌ها به‌صورت وزنی و با یک ترازوی دیجیتال (Sartorius، مدل ED224S، آلمان) با دقت $1 \times 10^{-4} g \pm$ تهیه شدند. دما با یک سامانه گردشی سرمایشی-گرمایشی (Huber، مدل Unistat CC، آلمان) با دقت $0.1^\circ C \pm$ تثبیت شد. همه آزمایش‌ها در دو دمای ۲۷۸٫۱۵ K و ۳۱۸٫۱۵ K و فشار ۱ اتمسفر انجام شد.

جدول ۱ نام، فرمول، شرکت سازنده و خلوص مواد شیمیایی

ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده	خلوص، کسر جرمی
پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰ (PEG600)	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ ($n \cong 13$)	مرک	—
تری پتاسیم سترات	$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	مرک	≥ 0.995
۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید $[(C_4C_1im)Br]$	$C_8H_{15}BrN_2$	مرک	≥ 0.980



شکل ۱ ساختار شیمیایی پلی اتیلن گلیکول (الف)، تری پتاسیم سیترات (ب) و ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید (ج)

تعیین منحنی باینودال^۱

منحنی‌ای که منطقه دوفازی را از منطقه یک فازی متمایز می‌کند منحنی باینودال (حلالیت) نامیده می‌شود. برای به‌دست آوردن این منحنی در سامانه‌های مورد مطالعه از روش «نقطه ابری»^۲ [۵] و دستگاهی به تقریب شبیه به آنچه آندرو^۳ و همکارانش [۳۰] در مطالعه سامانه‌های دو فازی آبی بسیار- نمک به‌کار برده‌اند، استفاده شد [۱۷ تا ۲۰]. بدین ترتیب، پیش از هر آزمایش یک محلول آبی بسیار با غلظت معین و یک محلول آبی نمک با غلظت معین تهیه شد. برای به‌دست آوردن داده‌های منحنی باینودال، محلول آبی بسیار با غلظت معین پس از رسیدن به تعادل دمایی با محلولی از نمک با غلظت معین تیتیر شد تا هنگامی که محلول کدر شود. کدر شدن محلول نشانه تشکیل سامانه دوفازی و نقطه پایانی تیتیر شدن بود. برای هم‌زدن محلول از یک همزن مغناطیسی با سرعت ثابت استفاده شد. با داشتن وزن محلول آبی نمک افزوده‌شده، درصد وزنی بسیار و نمک در این نقطه محاسبه شد. این نقطه یک نقطه از منحنی باینودال بود. سپس، با افزودن قطره‌قطره آب به محلول، محلول از حالت کدر به شفاف تبدیل شد. تیتیر شدن تا کامل- شدن منحنی باینودال تکرار شد. از رسم درصد وزنی بسیار برحسب درصد وزنی نمک، منحنی باینودال به‌دست آمد. برای مطالعه اثر مایع یونی بر منحنی باینودال سامانه بسیار-

نمک مورد مطالعه، پیش از آزمایش یک محلول آبی بسیار با غلظت معین و با ۵ wt% از مایع یونی، یک محلول آبی نمک با غلظت معین و با ۵ wt% از مایع یونی و یک محلول آبی ۵ wt% از مایع یونی تهیه و برای تعیین منحنی باینودال به‌کار برده شد.

تعیین خطوط ارتباطی^۴

برای به‌دست آوردن خطوط ارتباطی، از ناحیه دوفازی منحنی باینودال نمونه‌هایی (حدود ۱۰ گرم) با ترکیب درصد معین از بسیار، نمک و آب در لوله‌های به‌طور کامل سر بسته تهیه شد. در سامانه‌های چهارتایی غلظت مایع یونی به‌عنوان عامل کمکی در هر نمونه ۵ wt% بود. ترکیب درصد نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. برای دستیابی به نتیجه مطلوب، نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه به‌شدت تکان داده شدند. سپس، ۱۵ دقیقه در دستگاه گریزان با سرعت ۲۰۰۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. پس‌از آن، نمونه‌ها در حمام آب با دمای مورد نظر قرار داده شدند تا به تعادل رسیده و دو فاز هم‌زیست به‌طور کامل شفاف از یکدیگر جدا شوند. پس از برقراری تعادل، برای تجزیه فازها، از فازهای بالا و پایین با سرنگ نمونه‌برداری شد. سپس، غلظت نمک در هر فاز با اندازه‌گیری غلظت پتاسیم با یک نورسنجی شعله‌ای^۵ (Sherwood، مدل ۴۱۰، انگلستان)، و غلظت بسیار به روش تیتین ضریب شکست نمونه‌ها در دمای ۲۵°C [۳۱] با یک شکست‌سنج (ATAGO، مدل DR-A1، ژاپن) با دقت ۱۰^{-۴}

1. Binodal curve
4. Tie-lines (TLs)

2. Cloud point
5. Flame photometry

3. Andrew

$$n_D = n_0 + a_p w_p + a_s w_s + a_{IL} w_{IL} \quad (1)$$

که در آن، n_0 ضریب شکست آب خالص است که در دمای 25°C ، برابر با $1/3325$ است. برای سامانه دوفازی آبی مورد مطالعه ضرایب a_p ، a_s و a_{IL} در دمای 25°C پیشتر گزارش شده است [۱۸]. شایان ذکر است که این معادله تنها برای محلول‌های رقیق نتیجه‌های دقیقی را به دست می‌دهد [۱۸]. بنابراین، برای به دست آوردن نتیجه مطلوب لازم است که نمونه‌ها تا غلظت‌های مناسب رقیق شوند. این روش، در سال‌های اخیر، برای تعیین تجربی خطوط ارتباطی برخی سامانه‌های دوفازی آبی مبتنی بر PEG و مایع یونی به‌عنوان عامل کمکی به کاررفته است [۱۷ تا ۲۰].

$\pm 1 \times$ تعیین شد. اندازه‌گیری غلظت مایع یونی نیز در نمونه‌ها با طیف‌شناسی فرابنفش با یک طیف‌سنج (Perkin Elmer، مدل Lambda 25، آمریکا) در طول موج 211 نانومتر انجام شد [۷ و ۱۳]. طیف جذبی فرابنفش مایع یونی $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{Br}$ در آب در شکل ۲ ارایه شده است. برای حذف مزاحمت‌های ناشی از حضور سایر ترکیب‌ها در نمونه‌ها برای هر نمونه یک محلول شاهد حاوی همه اجزای نمونه فازی به جز مایع یونی نیز تهیه شد. برای محلول‌های آبی رقیق رابطه‌ای که وابستگی ضریب شکست به کسر وزنی بسیار، w_p ، نمک، w_s و مایع یونی، w_{IL} ، را نشان دهد می‌تواند به صورت معادله ۱ تعریف شود [۳۱].

جدول ۲ ترکیب کلی، w^* ، سامانه‌های دوفازی آبی

{PEG 600 (1) + $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (2) + H_2O (3) + ۵ wt% $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{Br}$ (4)}

بدون مایع یونی			با ۵ wt% مایع یونی $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{Br}$				T (K)	نمونه
$100 w_1$	$100 w_2$	$100 w_3$	$100 w_1$	$100 w_2$	$100 w_3$	$100 w_4$		
---	---	---	۲۵٫۰۵	۲۰٫۰۲	۴۹٫۹۴	۴٫۹۹	۲۷۸٫۱۵	A
---	---	---	۲۷٫۰۰	۲۲٫۹۸	۴۵٫۰۱	۵٫۰۱		B
۳۰٫۰۶	۲۵٫۹۹	۴۳٫۹۵	۳۰٫۰۶	۲۵٫۹۸	۳۸٫۹۵	۵٫۰۱		C
۳۱٫۵۵	۲۷٫۴۹	۴۰٫۹۵	۳۱٫۵۲	۲۷٫۵۰	۳۵٫۹۸	۵٫۰۰		D
۳۳٫۰۶	۲۹٫۰۰	۳۷٫۹۴	۳۲٫۹۹	۲۹٫۰۹	۳۲٫۸۷	۵٫۰۵		E
۳۴٫۵۵	۳۰٫۵۰	۳۴٫۹۵	۳۴٫۴۸	۳۰٫۴۹	۲۹٫۹۹	۵٫۰۴		F
۳۶٫۰۰	۳۱٫۹۷	۳۲٫۰۳	۳۶٫۰۰	۳۱٫۸۳	۲۷٫۱۲	۵٫۰۵		G
۲۵٫۰۳	۱۹٫۹۹	۵۴٫۹۸	۲۵٫۰۸	۱۹٫۹۳	۵۰٫۰۴	۴٫۹۵	۳۱۸٫۱۵	A
۲۷٫۰۲	۲۳٫۰۰	۴۹٫۹۸	۲۷٫۰۴	۲۲٫۹۷	۴۴٫۹۹	۵٫۰۰		B
۳۰٫۰۶	۲۵٫۹۷	۴۳٫۹۷	۳۰٫۰۶	۲۵٫۸۵	۳۹٫۰۶	۵٫۰۳		C
۳۳٫۰۲	۲۹٫۰۱	۳۷٫۹۷	۳۲٫۹۹	۲۸٫۹۵	۳۳٫۰۳	۵٫۰۳		E
۳۶٫۰۲	۳۲٫۰۱	۳۱٫۹۷	۳۶٫۰۰	۳۲٫۰۳	۲۷٫۹۷	۵٫۰۰		G

* کسر جرمی جزء ترکیبی ۱ (یعنی، بسیار)، ۱) نمک (۲)، آب (۳) و مایع یونی (۴) در سامانه

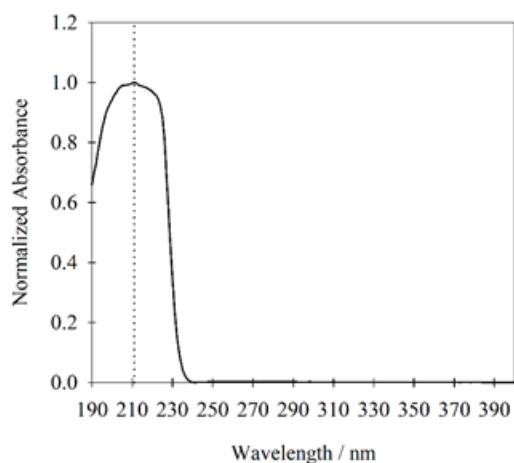
نتیجه‌ها و بحث

نمودار فاز

یک نمودار فاز از یک منحنی باینودال که ناحیه دو فازی را از ناحیه یک فازی متمایز می‌سازد و خطوط ارتباطی، تشکیل می‌شود. برای سامانه‌های دوفازی آبی {PEG 600 + K₃C₆H₅O₇} و {C₄C₁im}Br} + K₃C₆H₅O₇، داده‌های تجربی منحنی باینودال و خطوط ارتباطی در دو دمای ۲۷۸/۱۵ K و ۳۱۸/۱۵ K و فشار ۱ اتمسفر به ترتیب در جدول‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. طول خطوط ارتباطی (TLL) یک شاخص مهم در نمودار فاز است که با معادله ۳ محاسبه می‌شود [۴].

$$TLL = [(w_1^t - w_1^b)^2 + (w_2^t - w_2^b)^2]^{0.5} \quad (3)$$

که در آن w_1 و w_2 به ترتیب غلظت‌های تعادلی (برحسب کسر وزنی) بسپار و نمک است. مقادیر طول خطوط ارتباطی برای سامانه‌های دوفازی آبی مورد مطالعه نیز در ستون آخر جدول ۴ ارائه شده است. بیشتر از شاخص عددی TLL که معرف تفاوت ترکیب دوفاز است برای بیان اثر ترکیب سامانه بر توزیع‌پذیری مواد بین دوفاز استفاده می‌شود [۱۲]. در شکل ۳ نمودارهای فاز به‌دست آمده برای سامانه‌های دوفازی آبی مورد مطالعه در این پژوهش در دمای ۲۷۸/۱۵ K در نمودار مثلی رسم شده است.



شکل ۲ طیف جذبی فرابنفش مایع یونی [C₄C₁im}Br در آب

تعیین ضریب توزیع مایع یونی

پس از تعیین غلظت مایع یونی در هر فاز، ضریب توزیع بین دو فاز مایع یونی، K_{IL} ، با معادله ۲ محاسبه می‌شود.

$$K_{IL} = (w_{IL}^t / w_{IL}^b) \quad (2)$$

که در آن w_{IL}^t و w_{IL}^b به ترتیب غلظت‌های تعادلی (برحسب کسر وزنی) مایع یونی، IL، در فاز بالایی غنی از بسپار، t ، و فاز پایینی غنی از نمک، b ، است.

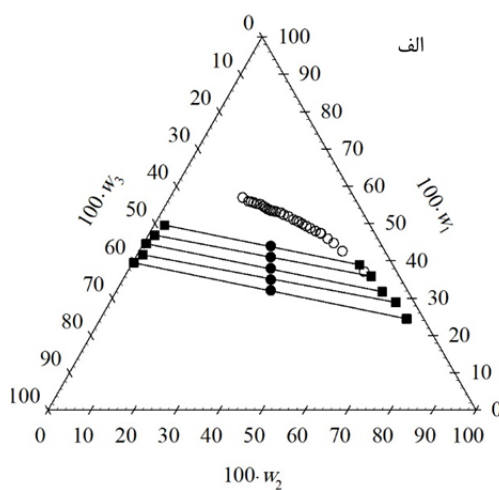
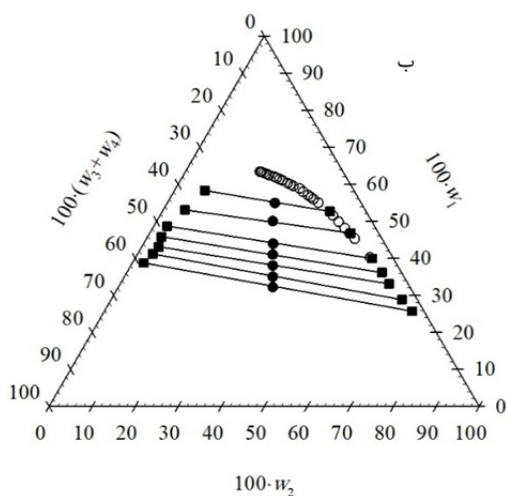
جدول ۳ داده‌های تجربی منحنی باینودال سامانه دوفازی آبی {PEG 600 (1) + K₃C₆H₅O₇ (2)} در دو دمای ۲۷۸/۱۵ K و ۳۱۸/۱۵ K و فشار یک اتمسفر

$T = 278,15 \text{ K}$						$T = 318,15 \text{ K}$						نمونه	
$1 + w_1$	$1 + w_2$	$1 + w_1$	$1 + w_2$	$1 + w_1$	$1 + w_2$	$1 + w_1$	$1 + w_2$	$1 + w_1$	$1 + w_2$	$1 + w_1$	$1 + w_2$		
۵۵,۳۰	۷,۶۴	۳۲,۵۸	۱۶,۴۸	۲۳,۵۴	۲۲,۰۲	۲۳,۵۲	۱۱,۳۲	۱۶,۱۸	۱۵,۳۵	۱۱,۴۱	۱۹,۱۸	بدون مایع یونی	
۴۶,۸۲	۹,۹۶	۳۱,۵۵	۱۷,۱۳	۲۳,۰۷	۲۲,۳۸	۲۲,۱۸	۱۲,۰۵	۱۵,۶۶	۱۵,۸۱	۱۱,۱۱	۱۹,۴۶		
۴۳,۶۰	۱۱,۴۰	۲۹,۹۶	۱۷,۸۸	۲۲,۷۰	۲۲,۴۵	۲۱,۱۶	۱۲,۳۳	۱۵,۲۲	۱۶,۰۹	۱۰,۸۵	۱۹,۶۸		
۴۱,۷۳	۱۲,۰۹	۲۸,۶۶	۱۸,۷۵	۲۱,۷۷	۲۲,۸۸	۲۰,۳۶	۱۲,۵۶	۱۴,۷۵	۱۶,۵۱	۱۰,۵۷	۱۹,۸۲		
۳۹,۸۴	۱۲,۷۲	۲۷,۹۳	۱۹,۲۱	۲۰,۸۲	۲۳,۷۱	۱۹,۸۱	۱۲,۹۹	۱۴,۱۴	۱۶,۹۹	۹,۰۷	۲۱,۰۶		
۳۹,۵۴	۱۲,۹۲	۲۷,۵۱	۱۹,۳۶	۱۹,۹۹	۲۴,۲۰	۱۹,۱۵	۱۳,۱۷	۱۳,۶۴	۱۷,۴۰	---	---		
۳۸,۲۸	۱۳,۴۳	۲۶,۴۰	۲۰,۱۷	۱۹,۲۹	۲۴,۶۹	۱۸,۷۶	۱۳,۴۷	۱۳,۱۷	۱۷,۷۴	---	---		
۳۶,۷۰	۱۴,۳۲	۲۵,۶۵	۲۰,۷۴	۱۸,۶۳	۲۵,۲۵	۱۸,۳۶	۱۳,۸۰	۱۲,۷۴	۱۸,۰۹	---	---		
۳۵,۴۶	۱۴,۹۸	۲۵,۱۲	۲۱,۲۲	۱۷,۸۱	۲۵,۷۶	۱۷,۸۱	۱۴,۱۴	۱۲,۳۳	۱۸,۴۸	---	---		
۳۴,۲۰	۱۵,۶۴	۲۴,۶۴	۲۱,۴۷	۱۷,۳۴	۲۶,۰۰	۱۷,۲۷	۱۴,۵۵	۱۱,۹۷	۱۸,۷۷	---	---		
۳۳,۴۴	۱۶,۱۸	۲۴,۰۷	۲۱,۸۴	۱۷,۰۰	۲۶,۰۵	۱۶,۷۶	۱۴,۸۱	۱۱,۶۶	۱۹,۰۱	---	---		
۵۴,۴۹	۵,۳۰	۳۲,۵۷	۱۰,۹۳	۲۱,۳۵	۱۶,۶۴	۵۱,۳۵	۵,۱۰	۲۹,۴۸	۱۱,۲۷	۲۰,۶۲	۱۵,۶۸		با ۵ wt% مایع یونی [C ₄ C ₁ im]Br
۵۱,۳۵	۵,۸۱	۳۱,۷۱	۱۱,۲۸	۲۰,۶۶	۱۷,۰۳	۴۸,۳۶	۵,۵۰	۲۸,۵۷	۱۱,۷۰	۱۹,۵۲	۱۶,۳۳		
۴۸,۴۳	۶,۳۲	۳۰,۱۲	۱۱,۹۵	۱۹,۹۱	۱۷,۶۴	۴۳,۱۶	۶,۷۶	۲۶,۸۵	۱۲,۴۵	۱۹,۲۷	۱۶,۵۰		
۴۶,۵۲	۶,۷۶	۲۸,۸۳	۱۲,۳۳	۱۹,۱۰	۱۸,۰۸	۴۰,۰۵	۷,۴۵	۲۵,۹۷	۱۲,۹۱	۱۹,۰۲	۱۶,۶۵		
۴۴,۶۸	۷,۲۲	۲۷,۹۰	۱۲,۹۱	۱۸,۴۱	۱۸,۵۵	۳۸,۷۰	۷,۸۴	۲۵,۱۵	۱۳,۳۶	۱۸,۷۸	۱۶,۷۹		
۴۲,۳۵	۷,۷۶	۲۷,۰۲	۱۳,۴۶	۱۷,۷۷	۱۸,۹۸	۳۷,۵۸	۸,۱۴	۲۴,۳۳	۱۳,۷۷	۱۸,۵۴	۱۶,۹۲		
۴۰,۱۹	۸,۲۵	۲۶,۱۲	۱۳,۹۵	۱۷,۶۶	۱۹,۰۴	۳۵,۱۹	۸,۹۴	۲۳,۸۳	۱۴,۰۱	۱۸,۳۱	۱۷,۰۵		
۳۸,۴۵	۸,۷۷	۲۵,۲۷	۱۴,۴۱	۱۷,۵۷	۱۹,۱۲	۳۴,۲۲	۹,۲۵	۲۳,۶۵	۱۴,۸۶	۱۸,۲۵	۱۷,۳۴		
۳۶,۸۶	۹,۲۶	۲۳,۷۵	۱۵,۲۴	۱۷,۴۶	۱۹,۱۹	۳۳,۲۷	۹,۶۱	۲۲,۸۸	۱۴,۴۵	۱۷,۸۴	۱۷,۳۰		
۳۵,۰۸	۹,۹۴	۲۲,۹۰	۱۵,۷۴	۱۷,۳۴	۱۹,۲۸	۳۱,۳۱	۱۰,۴۴	۲۲,۴۵	۱۴,۶۶	۱۶,۵۹	۱۸,۲۲		
۳۳,۴۷	۱۰,۵۵	۲۲,۰۹	۱۶,۲۰	---	---	۳۰,۳۴	۱۰,۸۸	۲۱,۵۲	۱۵,۱۶	---	---		

جدول ۴ داده‌های تعادل مایع-مایع سامانه‌های دوفازی آبی {PEG 600 (1)+K₃C₆H₅O₇ (2)+H₂O (3)+ ۵ wt% [C₄C₁im]Br (4)} در دو دمای ۳۱۸/۱۵ و ۳۷۸/۱۵ K و فشار یک اتمسفر

فاز بالا: فاز غنی از بسیار				فاز پایین: فاز غنی از نمک				۱۰۰ TLL	وضعیت	دما (K)	نمونه		
۱۰۰ w ₁	۱۰۰ w ₂	۱۰۰ w ₃ ^a	۱۰۰ w ₄	۱۰۰ w ₁	۱۰۰ w ₂	۱۰۰ w ₃ ^a	۱۰۰ w ₄						
۵۳/۳۱	۷/۷۴	۳۸/۹۵	---	۲/۲۸	۴۸/۰۰	۴۹/۶۲	---	۶۴/۹۰	بدون مایع یونی	۳۷۸/۱۵	C		
۵۷/۵۵	۶/۵۴	۳۵/۹۱	---	۱/۴۱	۵۱/۶۷	۴۶/۹۲	---	۷۲/۰۰			D		
۶۲/۱۹	۶/۰۷	۳۱/۷۴	---	۰/۶۲	۵۴/۷۶	۴۴/۶۲	---	۷۷/۹۰			E		
۶۶/۷۶	۴/۳۴	۲۸/۹۰	---	۱/۳۴	۵۷/۰۲	۴۲/۳۶	---	۸۴/۶۰			F		
۷۱/۵۱	۴/۰۱	۲۴/۴۸	---	۰/۲۸	۶۰/۲۳	۳۷/۴۹	---	۹۰/۵۰			G		
۳۸/۹۸	۸/۲۷	۴۶/۳۵	۶/۳۰	۷/۰۱	۳۴/۶۸	۵۵/۴۸	۲/۸۳	۴۱/۴۰			مایع یونی [C ₄ C ₁ im]Br (۵ wt%)	۳۷۸/۱۵	A
۴۶/۶۸	۶/۴۹	۴۰/۱۸	۶/۶۵	۵/۰۴	۴۱/۸۷	۵۰/۸۹	۲/۲۰	۵۴/۶۴					B
۵۵/۱۱	۴/۹۳	۳۲/۶۵	۷/۳۱	۳/۰۷	۴۸/۲۲	۴۶/۸۲	۱/۸۹	۶۷/۷۰	C				
۵۹/۲۷	۴/۵۷	۲۸/۶۶	۷/۵۰	۳/۲۱	۵۰/۹۳	۴۴/۰۷	۱/۷۹	۷۲/۷۰	D				
۶۲/۴۶	۴/۴۳	۲۵/۴۳	۷/۶۸	۳/۹۲	۵۲/۹۵	۴۱/۵۴	۱/۵۹	۷۶/۰۰	E				
۶۷/۵۷	۳/۵۹	۲۰/۹۴	۷/۹۰	۳/۴۲	۵۵/۳۶	۳۹/۷۵	۱/۴۷	۸۲/۴۰	F				
۷۱/۴۷	۲/۷۷	۱۴/۷۰	۸/۰۶	۲/۶۴	۵۸/۵۸	۳۷/۳۹	۱/۳۹	۸۸/۶۰	G				
۴۷/۵۰	۴/۷۴	۴۷/۷۶	---	۲/۳۹	۳۵/۷۲	۶۱/۸۹	---	۵۴/۷۰	بدون مایع یونی	۳۱۸/۱۵	A		
۵۶/۹۸	۳/۱۶	۳۹/۸۷	---	۱/۶۴	۴۰/۲۵	۵۸/۱۱	---	۶۶/۶۰			B		
۶۵/۶۲	۲/۰۳	۳۲/۳۵	---	۱/۹۹	۴۵/۲۲	۵۲/۱۱	---	۷۶/۹۰			C		
۷۳/۰۱	۱/۰۹	۲۵/۹۰	---	۰/۶۲	۵۱/۶۵	۴۷/۷۳	---	۸۸/۳۰			E		
۸۱/۸۳	۰/۱۴	۱۸/۰۳	---	۲/۶۶	۵۵/۳۵	۴۱/۹۹	---	۹۶/۵۰			G		
۴۵/۱۱	۵/۶۱	۴۲/۰۸	۷/۲۰	۴/۳۲	۳۴/۷۹	۵۸/۰۰	۲/۸۹	۵۰/۲۰			مایع یونی [C ₄ C ₁ im]Br (۵ wt%)	۳۱۸/۱۵	A
۵۲/۴۹	۴/۱۸	۳۵/۰۰	۸/۳۳	۳/۳۲	۴۰/۵۲	۵۳/۷۵	۲/۴۱	۶۱/۱۰					B
۵۹/۵۰	۳/۱۸	۲۸/۰۱	۹/۳۱	۲/۷۷	۴۶/۹۶	۴۸/۴۸	۲/۱۳	۷۱/۷۰	C				
۶۶/۰۷	۲/۴۹	۲۲/۲۱	۹/۲۳	۲/۴۳	۵۳/۴۵	۴۲/۴۳	۱/۶۹	۸۱/۵۰	E				
۷۳/۳۵	۱/۶۹	۱۵/۵۵	۹/۴۱	۱/۸۱	۵۹/۲۹	۳۷/۴۷	۱/۴۳	۹۱/۸۰	G				

مقدار محاسباتی از معادله $\sum_i w_i^t = w_i^b = 1$ به دست آمده که در آن w_i کسر وزنی گونه (بسیار (۱)، نمک (۲)، آب (۳) و مایع یونی (۴)) در فاز بالا (t) و فاز پایین (b) است.



شکل ۳ نمودار فاز مثلثی سامانه دو فاز آبی سه تایی {PEG 600 (1) + K₃C₆H₅O₇ (2) + H₂O (3)} (الف) و سامانه دو فاز آبی چهار تایی {PEG 600 (1) + K₃C₆H₅O₇ (2) + H₂O (3) + Δ wt% [C₄C₁im]Br (4)} (ب) در دمای ۲۷۸٫۱۵ K و فشار یک اتمسفر (○) منحنی باینودال، ● ترکیب کلی سامانه، ■ ترکیب تعادلی فاز، — خط ارتباطی که از اتصال داده‌های ترکیب تعادلی دو فاز همزیست به دست آمده است.

آب با افزایش دما بستگی دارد که مربوط به اثر دما بر ساختار PEG و آبگریزتر شدن آن است [۳۲ تا ۳۴]. الگوی مشابهی در مورد تأثیر دما بر نمودارهای فاز سایر سامانه‌های دو فاز آبی بسیار-نمک مشاهده شده است [۳۵]. به طوری که در شکل ۴-ب مشاهده می‌شود، به نظر می‌رسد که در نتیجه حضور مایع یونی، دما اثر چشمگیری بر تقویت تشکیل دو فاز در سامانه دو فاز آبی مورد مطالعه ندارد.

اثر مایع یونی [C₄C₁im]Br بر تشکیل سامانه‌های دو فاز آبی در دماهای متفاوت

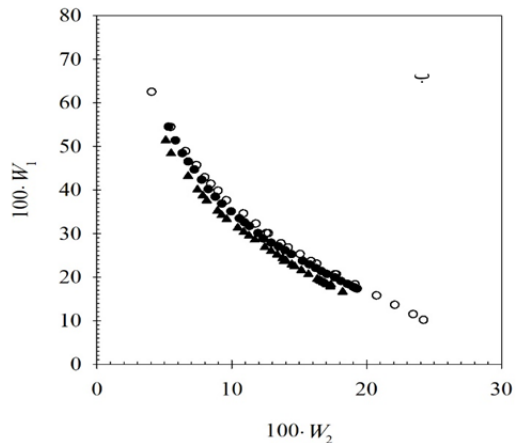
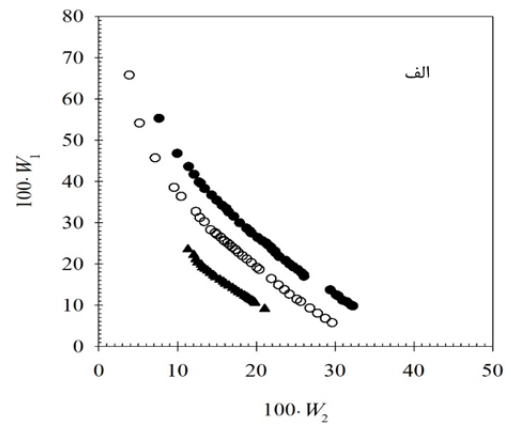
در سال‌های اخیر، اثر مایع یونی [C₄C₁im]Br به عنوان عامل کمکی، در تشکیل سامانه‌های دو فاز آبی متشکل از بسیار PEG 600 و نمک K₃C₆H₅O₇ در دمای ۲۹۸٫۱۵ K مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۸]. این مطالعه نشان می‌دهد که توانایی تشکیل دو فاز در سامانه‌های آبی مبتنی بر PEG مورد مطالعه می‌تواند با افزودن مقادیر کم (۵ درصد وزنی) از مایع یونی [C₄C₁im]Br افزایش یابد [۱۸]. در این کار پژوهشی، تصمیم گرفتیم تا تأثیر مایع یونی

اثر دما بر نمودار فاز

تأثیر دما بر منحنی باینودال سامانه‌های دو فاز آبی {PEG 600 + K₃C₆H₅O₇} و {PEG 600 + K₃C₆H₅O₇ + ۵ wt% [C₄C₁im]Br} به ترتیب در شکل‌های ۴-الف و ۴-ب نشان داده شده است. در شکل ۴، ناحیه دو فاز آبی بالایی منحنی‌های باینودال قرار دارد، و هرچه این منطقه بزرگتر باشد، توانایی تشکیل دو فاز در سامانه بیشتر است به طوری که برای نمک‌زدایی مقدار معینی از PEG به مقدار کمتری از نمک نیاز است. تجزیه و تحلیل منحنی‌های باینودال سامانه دو فاز آبی {PEG 600 + K₃C₆H₅O₇} در شکل ۴-الف نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۲۷۸٫۱۵ K تا ۳۱۸٫۱۵ K، ناحیه دو فاز آبی گسترش می‌یابد و تشکیل دو فاز آبی در غلظت‌های پایین‌تر نمک و PEG روی می‌دهد. به عبارت دیگر، اگر نمونه‌ای با یک ترکیب معین را از ناحیه تک فاز آبی منحنی باینودال انتخاب کنیم، این مخلوط شفاف با افزایش دما کدر می‌شود و تشکیل دو فاز آبی را می‌دهد. گسترش ناحیه دو فاز آبی در سامانه‌های مورد مطالعه با افزایش دما، به کاهش انحلال پذیری PEG در

نگه‌داشته شده است. در شکل ۵، منحنی‌های باینودال سامانه‌های دوفازی آبی بدون مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ نیز برای مقایسه نشان داده شده است. مکان هندسی داده‌های تجربی منحنی‌های باینودال سامانه دوفازی آبی مورد مطالعه در دماهای ۲۷۸/۱۵ K، ۲۹۸/۱۵ K در شکل ۵-الف و ۵-ب نشان می‌دهد که با افزایش مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ ناحیه دوفازی توسعه می‌یابد. به عبارت دیگر، مایع یونی موجب تقویت تشکیل سامانه دوفازی آبی بسپار-نمک مورد مطالعه شده است. در حالی که، در دمای ۳۱۸/۱۵ K همان‌گونه که در شکل ۵-ج نشان داده شده است افزودن مایع یونی موجب کاهش منطقه دوفازی و در نتیجه تضعیف تشکیل سامانه دوفازی می‌شود. همچنین، با مقایسه شکل‌های ۵-الف تا ج مشاهده می‌شود با افزایش دما تأثیر مایع یونی در تقویت تشکیل سامانه دوفازی آبی به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که در نهایت در دمای ۳۱۸/۱۵ K افزایش مایع یونی به سامانه نتیجه معکوس به‌دست می‌دهد. به نظر می‌رسد این رفتار تا حدود زیادی با برهم‌کنش‌های مطلوب/ نامطلوب بین PEG و IL که خود تحت تأثیر دما است، هدایت می‌شود: (۱) برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی بین گروه‌های OH انتهایی PEG و آنیون برمید مایع یونی [۳۶ تا [۳۹] که نقش پایه‌ای را در آسان کردن نمک‌زدایی PEG با نمک ایفا می‌کنند و برعکس، (۲) برهم‌کنش‌های اکسیژن‌های اتری و گروه‌های اتیلن PEG با، به ترتیب، اتم‌های هیدروژن حلقه ایمیدازولیم (به ویژه C2-H) و زنجیره جانبی آلکیل مایع یونی که موجب افزایش حلالیت PEG در آب (اثر نمک فزونی) می‌شوند [۴۰]. در سامانه‌های دوفازی آبی مبتنی بر PEG مورد مطالعه، تأثیر مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ بر توانایی سامانه در تشکیل دوفاز در دماهای متفاوت (شکل ۵) تا حدود زیادی به ماهیت آب‌دوستی PEG و ظرفیت آن برای تشکیل برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی آب/PEG در دماهای متفاوت بستگی دارد.

$[C_4C_{1im}]Br$ را در سامانه‌های دوفازی آبی در دماهای متفاوت بررسی کنیم. منحنی‌های باینودال سامانه دوفازی آبی $\{PEG 600 + K_3C_6H_5O_7, 5 wt\% [C_4C_{1im}]Br\}$ در دماهای ۲۷۸/۱۵ K، ۲۹۸/۱۵ K و ۳۱۸/۱۵ K به ترتیب در شکل‌های ۵-الف، ۵-ب و ۵-ج نشان داده شده است.



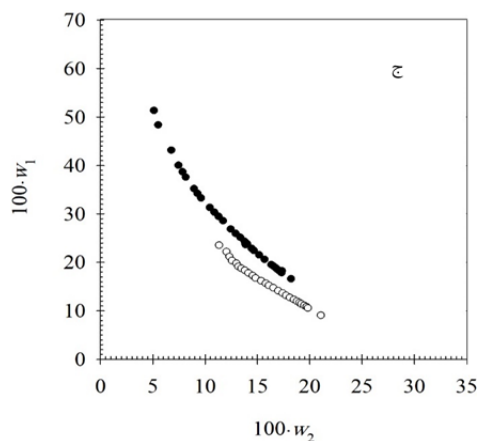
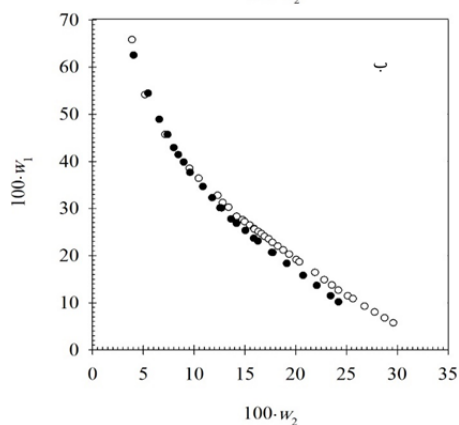
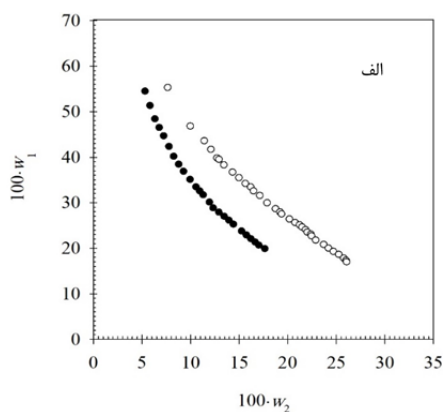
شکل ۴ اثر دما بر منحنی باینودال سامانه دوفازی آبی $\{PEG 600 (1) + K_3C_6H_5O_7 (2)\}$ بدون مایع یونی (الف) و با ۵ wt% مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ (ب)
 (● ۲۷۸/۱۵ K، ○ ۲۹۸/۱۵ K، ▲ ۳۱۸/۱۵ K)

لازم به ذکر است که غلظت مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ در همه منحنی‌های باینودال ثابت (یعنی ۵ درصد وزنی)

ماهیت آب دوستی PEG می تواند به طور چشمگیری تحت تأثیر برهم کنش های $Br \cdots H(OH)(PEG)$ کاهش یابد (شکل ۵-الف). در حضور مایع یونی با افزایش آبگریزی PEG با افزایش دما [۳۲ تا ۳۴] سهم برهم کنش های مایع یونی با PEG که موجب افزایش حلالیت PEG در آب می شود، افزایش می یابد، به طوری که در یک دمای معین منجر به دشوارتر شدن نمک زدایی PEG با نمک می شوند (شکل ۵-ج).

توزیع مایع یونی $[C_4C_1im]Br$ بین دو فاز در سامانه دو فاز آبی

برای ارزیابی امکان کاربرد مایع یونی $[C_4C_1im]Br$ ، به عنوان عامل کمکی، برای افزایش ظرفیت استخراج سامانه دو فاز آبی بسیار-نمک مورد مطالعه، رفتار توزیع بین دو فاز آبی مایع یونی $[C_4C_1im]Br$ نیز بررسی شد. بدین ترتیب، با معادله ۲ و غلظت های متناظر، w_4 ، ارایه شده در جدول ۴، ضرایب توزیع مایع یونی $[C_4C_1im]Br$ ، K_{IL} ، در سامانه دو فاز آبی $\{PEG\ 600 + K_3C_6H_5O_7\}$ در دماهای ۲۷۸٫۱۵ K، ۳۱۸٫۱۵ K و فشار اتمسفر محاسبه و نتیجه های به دست آمده در جدول ۵ ارایه شده است. شکل ۶ طرحواره ای از تغییرهای K_{IL} بر حسب دما و طول خطوط ارتباطی، TLL، را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود ضرایب توزیع مایع یونی، K_{IL} ، در همه ترکیب درصدها و در همه دماها بزرگتر از یک است؛ یعنی، مایع یونی $[C_4C_1im]Br$ به فاز بالای غنی از بسیار (فاز آب گریز) تمایل دارد. همچنین، مشاهده می شود با افزایش طول خطوط ارتباطی در هر دما، به دلیل متمایزتر شدن ویژگی فیزیکوشیمیایی دو فاز، ضرایب توزیع مایع یونی افزایش می یابد. در یک دمای معین، افزایش اثرات نمک زدایی ناشی از افزایش غلظت نمک و افزایش برهم کنش های بین PEG و مایع یونی ناشی از افزایش غلظت PEG و کاهش آب در فاز بالا می تواند دلیل انتقال ترجیحی مایع یونی $[C_4C_1im]Br$ به فاز بالا باشد [۲۰].



شکل ۵ اثر مایع یونی بر منحنی باینودال سامانه دو فاز آبی $\{PEG\ 600\ (1) + K_3C_6H_5O_7\ (2)$ در دمای ۲۷۸٫۱۵ K (الف)، ۳۱۸٫۱۵ K (ب) و ۳۹۸٫۱۵ K (ج) (○ بدون مایع یونی، ● با ۵ wt% مایع یونی $[C_4C_1im]Br$)

سامانه دوفازی آبی مورد مطالعه با افزایش دما از ۲۷۸٫۱۵ به ۳۱۸٫۱۵ K، یک مقدار بیشینه را در دمای ۲۹۸٫۱۵ K نشان می‌دهد. اگرچه، سازوکار حاکم بر توزیع مایع‌های یونی در سامانه‌های دوفازی آبی مبتنی بر PEG بسیار پیچیده است و هنوز به‌طور کامل درک نشده است؛ ولی، برپایه ضرایب توزیع گزارش شده در منابع علمی، می‌توان نتیجه گرفت که تمایل انتقال مایع یونی به فاز بالا (فاز غنی از PEG) نتیجه برآیند برهم‌کنش‌های آب‌گریز، پیوند هیدروژنی [۳۶ تا ۴۰]، الکترواستاتیک، اثرات نمک زدایی، و برهم‌کنش‌های ویژه بین PEG و مایع‌های یونی است [۷ و ۱۴ تا ۲۸] که بدیهی است خود تحت تأثیر ترکیب سامانه و دما [۲۰] هستند.

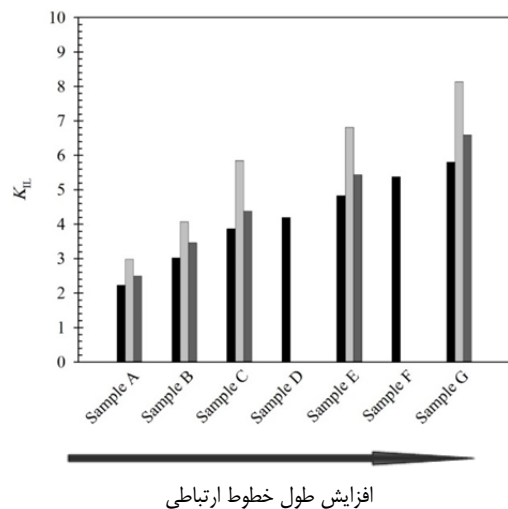
نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی اثر مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم برمید $[(C_4C_{1im})Br]$ بر تشکیل دو فاز در سامانه آبی بر پایه بسپار پلی‌اتیلن گلیکول ۶۰۰ و نمک پتاسیم سیترات در دماهای متفاوت بررسی شد. در این راستا، نمودار فاز (منحنی باینودال و خطوط ارتباطی) سامانه دوفازی آبی $\{PEG 600 + K_3C_6H_5O_7\}$ با افزودن مقادیر کمی (حدود ۵ درصد وزنی) از مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ در دو دمای ۲۷۸٫۱۵ K و ۳۱۸٫۱۵ K و فشار ۱ اتمسفر تعیین شد. نتیجه‌های به‌دست آمده در این کار پژوهشی نشان می‌دهد که با افزایش دما تأثیر مایع یونی در تقویت تشکیل سامانه دوفازی آبی به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که در نهایت در دمای K ۳۱۸٫۱۵ افزایش مایع یونی به سامانه نتیجه معکوس به‌دست می‌دهد. به نظر می‌رسد که در سامانه‌های دوفازی آبی مبتنی بر PEG مورد مطالعه، تأثیر مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ بر توانایی سامانه در تشکیل دوفاز در دماهای متفاوت تا حدود زیادی به ماهیت آب‌دوستی PEG و ظرفیت آن برای تشکیل برهم‌کنش‌های پیوند هیدروژنی آب/PEG در دماهای متفاوت بستگی دارد. ماهیت آب دوستی PEG می‌تواند

مایع‌های یونی که بیشتر تمایل به فاز استخراج کننده (فاز غنی از PEG) دارند، می‌توانند ظرفیت این سامانه‌ها را برای استخراج مولکول‌هایی که برهم‌کنش‌های ویژه و قوی با مایع‌های یونی دارند، افزایش دهند [۷ و ۱۴ تا ۲۸].

جدول ۵ ضرایب توزیع مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ در سامانه دوفازی آبی $\{PEG 600 + K_3C_6H_5O_7 + 5 \text{ wt}\% [C_4C_{1im}]Br\}$ در دو دمای ۲۷۸٫۱۵ K و ۳۱۸٫۱۵ K و فشار یک اتمسفر

نمونه							T (K)
G	F	E	D	C	B	A	
۵٫۸۱	۵٫۳۸	۴٫۸۳	۴٫۲۰	۳٫۸۷	۳٫۰۳	۲٫۲۳	۲۷۸٫۱۵
۶٫۶۰	---	۵٫۴۴	---	۴٫۳۸	۳٫۴۶	۲٫۴۹	۳۱۸٫۱۵



شکل ۶ اثر دما بر توزیع بین دو فاز مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ در سامانه دوفازی آبی $\{PEG 600 + K_3C_6H_5O_7\}$ در دمای ۲۷۸٫۱۵ K (■) و ۳۱۸٫۱۵ K (□)

اثر دما بر توزیع مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ بین دو فاز

اثر دما بر روی رفتار توزیع بین دو فاز مایع یونی $[C_4C_{1im}]Br$ در سامانه دوفازی آبی $\{PEG 600 + K_3C_6H_5O_7\}$ در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طوری‌که مشاهده می‌شود ضرایب توزیع مایع یونی در

افزایش می‌یابد. مایع‌های یونی که تمایل به فاز استخراج کننده (فاز غنی از PEG) دارند، می‌توانند ظرفیت این سامانه‌ها را برای استخراج مولکول‌هایی که برهم‌کنش‌های ویژه و قوی با مایع‌های یونی دارند، افزایش دهند. به‌طور کلی، برپایه نتیجه‌های این کار پژوهشی، مایع‌های یونی می‌توانند به‌عنوان عامل کمکی در کنترل رفتار فازی و قابلیت استخراج سامانه‌های دوفازی آبی بسیار-نمک به‌کار روند و موجب پیشرفت فرایندهای جداسازی زیست‌فناوری به‌ویژه در استخراج مولکول‌های زیستی شوند. همچنین، می‌توان به جای روش عامل‌دار کردن پلی‌اتیلن گلیکول که هزینه بالاتری دارد، به‌کارگرفته شوند.

به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر برهم‌کنش‌های $\cdots \text{Br} \cdots \text{H}(\text{OH})(\text{PEG})$ کاهش یابد. در حضور مایع یونی با افزایش آب‌گریزی PEG با افزایش دما سهم برهم‌کنش‌های مایع یونی با PEG که موجب افزایش حلالیت PEG در آب می‌شود، افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که در یک دمای معین منجر به دشوارتر شدن نمک‌زدایی PEG با نمک می‌شوند. ضرایب توزیع مایع یونی، K_{IL} ، به‌دست آمده در همه ترکیب‌درصدها و در همه دماها بزرگتر از یک است؛ یعنی، مایع یونی $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{Br}$ به فاز بالای غنی از بسیار (فاز آب‌گریز) تمایل دارد. همچنین، مشاهده می‌شود با افزایش طول خطوط ارتباطی در هر دما، به دلیل متمایزتر شدن ویژگی فیزیکوشیمیایی دو فاز ضرایب توزیع مایع یونی

مراجع

- [1] Albertsson, P.-Å.; Nature 182, 709-711, 1958.
- [2] Albertsson, P.-Å.; "Partition of cell particles and macromolecules: separation and purification of biomolecules, cell organelles, membranes, and cells in aqueous polymer two-phase systems and their use in biochemical analysis and biotechnology", Wiley, New York, 1986.
- [3] Walter, H.; Brooks, D.E.; Fisher, D.; "Partitioning In Aqueous Two-Phase System: Theory, Methods, Uses, And Applications To Biotechnology", Academic Press, Toronto, 1985.
- [4] Zaslavsky, B.Y.; "Aqueous two-phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications", CRC Press, U.S., 1994.
- [5] Hatti-Kaul, R. (Ed.); "Aqueous two-phase systems: methods and protocols", Humana Press, New Jersey, 2000.
- [6] Hatti-Kaul, R.; Mol. Biotechnol. 19, 269-277, 2001.
- [7] Pereira, J.F.; Lima, Á.S.; Freire, M.G.; Coutinho, J.A.; Green Chem. 12, 1661-1669, 2010.
- [8] Wilkes, J.S.; Green Chem. 4, 73-80, 2002.
- [9] Rogers, R.D.; Seddon, K.R.; Science 302, 792-793, 2003.
- [10] Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X.; J. Phys. Chem. Ref. Data 35, 1475-1517, 2006.
- [11] Gutowski, K.E.; Broker, G.A.; Willauer, H.D.; Huddleston, J.G.; Swatloski, R.P.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D.; J. Am. Chem. Soc. 125, 6632-6633, 2003.
- [12] Freire, M.G.; Claudio, A.F.M.; Araujo, J.M.; Coutinho, J.A.; Marrucho, I.M.; Lopes, J.N.C.; Rebelo, L.P.N.; Chem. Soc. Rev. 41, 4966-4995, 2012.
- [13] Freire, M.G.; "Ionic-liquid-based aqueous biphasic systems", Springer, Berlin, 2016.
- [14] de Souza, R.L.; Campos, V.C.; Ventura, S.P.; Soares, C.M.; Coutinho, J.A.; Lima, Á.S.; Fluid Phase Equilib. 375, 30-36, 2014.
- [15] Almeida, M.R.; Passos, H.; Pereira, M.M.; Lima, Á.S.; Coutinho, J.A.; Freire, M.G.; Sep. Purif. Technol. 128, 1-10, 2014.


- [16] Souza, R.L.; Ventura, S.P.M.; Soares, C.M.F.; Coutinho, J.A.P.; Lima, Á.S.; Green Chem. 17, 3026-3034, 2015.
- [17] Hamzehzadeh, S.; Vasires, M.; Fluid Phase Equilib. 382, 80-88, 2014.
- [18] Hamzehzadeh, S.; Abbasi, M.; J. Chem. Thermodyn. 80, 102-111, 2015.
- [19] Hamzehzadeh, S.; Majouy, A.; Mokhtarani, B.; J. Mol. Liq. 213, 235-246, 2016.
- [20] Hamzehzadeh, S.; Touri, S.; Biotechnol. Prog. 34, 1149-1166, 2018.
- [21] Santos, J.H.P.M.; Martins, M.; Silva, A.R.P.; Cunha, J.R.; Rangel-Yagui, C.O.; Ventura, S.P.M.; J. Chem. Eng. Data 65, 3794-3800, 2020.
- [22] Marchel, M.; João, K.G.; Marrucho, I.M.; Sep. Purif. Technol. 210, 710-718, 2019.
- [23] Ferreira, A.M.; Faustino, V.F.; Mondal, D.; Coutinho, J.A.; Freire, M.G.; J. Biotechnol. 236, 166-175, 2016.
- [24] Rita de Cássia, S.S.; Pereira, M.M.; Freire, M.G.; Coutinho, J.A.P.; Sep. Purif. Technol. 196, 244-253, 2018.
- [25] Neves, C.M.; Rita de Cássia, S.S.; Pereira, M.M.; Freire, M.G.; Coutinho, J.A.; Biochem. Eng. J. 141, 239-246, 2019.
- [26] Marchel, M.; Soares, H.R.; Vormittag, P.; Hubbuch, J.; Coroadinha, A.S.; Marrucho, I.M.; Engineering Reports 1, e12030, 2019.
- [27] Jocić, A.; Marić, S.; Dimitrijević, A.; Tot, A.; Gadžurić, S.; Vraneš, M.; Trtić-Petrović, T.; J. Mol. Liq. 303, 112484-112493, 2020.
- [28] Tang, N.; Wang, Y.; Liu, M.; Liu, L.; Yin, C.; Yang, X.; Wang, S.; Sep. Purif. Technol. 246, 116898-116907, 2020.
- [29] Vernau, J.; Kula, M.R.; Biotechnol. Appl. Biochem. 12, 397-404, 1990.
- [30] Ting, A.M.; Lynn, S.; Prausnitz, J.M.; J. Chem. Eng. Data 37, 252-259, 1992.
- [31] Cheluget, E.L.; Gelinas, S.; Vera, J.H.; Weber, M.E.; J. Chem. Eng. Data 39, 127-130, 1994.
- [32] Hartounian, H.; Floeter, E.; Kaler, E.; Sandler, S.; AIChE J. 39, 1976-1984, 1993.
- [33] Bailey, F.; Callard, R.; J. Appl. Polym. Sci. 1, 56-62, 1959.
- [34] Bjoerling, M.; Karlstroem, G.; Linse, P.; J. Phy. Chem. 95, 6706-6709, 1991.
- [35] Tubío, G.; Pellegrini, L.; Nerli, B.B.; Picó, G.A.; J. Chem. Eng. Data 51, 209-212, 2006.
- [36] Remsing, R.C.; Swatloski, R.P.; Rogers, R.D.; Moyna, G.; Chem. Commun. 12, 1271-1273, 2006.
- [37] Rodríguez, H.; Francisco, M.; Rahman, M.; Sun, N.; Rogers, R.D.; Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 10916-10922, 2009.
- [38] Rodríguez, H.; Rogers, R.D.; Fluid Phase Equilib. 294, 7-14, 2010.
- [39] Tomé, L.I.N.; Pereira, J.F.B.; Rogers, R.D.; Freire, M.G.; Gomes, J.R.B.; Coutinho, J.A.P.; J. Phys. Chem. B 118, 4615-4629, 2014.
- [40] Visak, Z.P.; Lopes, J.N.C.; Rebelo, L.P.N.; Monatsh. Chem. 138, 1153-1157, 2007.

تهیه مشتق‌های بتآمینوکتون‌ها با کاتالیست قابل‌بازیافت مس تثبیت‌شده بر $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sapogenin}$

مجید حیدریور^۱، حسین انارکی اردکانی^{۲*}، ندا حسن‌زاده^۳ و آیه رعیت‌زاده^۴

۱. دانشجوی دکترا شیمی آلی، گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.
۲. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.
۳. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.
۴. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران.

دریافت: آبان ۹۹ بازنگری: آذر ۹۹ پذیرش: آذر ۹۹

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.7.6

چکیده

در این مطالعه نانوجندسازه مغناطیسی جدید $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sapogenin}/\text{Cu}(\text{II})$ بر پایه کیلایا ساپوژنین تهیه شد و ساختار کاتالیست تهیه‌شده با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM)، طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HR-TEM)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، جذب و واجذب نیتروژن (BET)، روش پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP) و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) بررسی شد. از کاتالیست تهیه‌شده در تهیه سه جزیی تک ظرفی بتآمینوکتون‌ها با مشتق‌های کتون و مشتق‌های بنزآلدهید و همچنین، مشتق‌های آنیلین در شرایط سازگار با محیط‌زیست استفاده شد. واکنش با مقادیر متفاوت کاتالیست در حلال‌های متفاوت تحت شرایط متفاوت ارزیابی شد. از مزیت‌های قابل ذکر واکنش مورد اشاره می‌توان به بازده بالای فرآورده‌ها و کوتاه‌بودن زمان واکنش و همچنین، استفاده از حلال‌های دوستدار محیط‌زیست اشاره کرد. همچنین، نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sapogenin}/\text{Cu}(\text{II})$ افزون بر بازیابی آسان برای چندین مرتبه بدون کاهش فعالیت مورد استفاده دوباره قرار گرفت. همچنین، با این کاتالیست چندین فرآورده جدید برای نخستین بار به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: شیمی سبز، واکنش سه جزیی، کیلایا ساپوژنین، بتآمینوکتون‌ها، مس کلرید

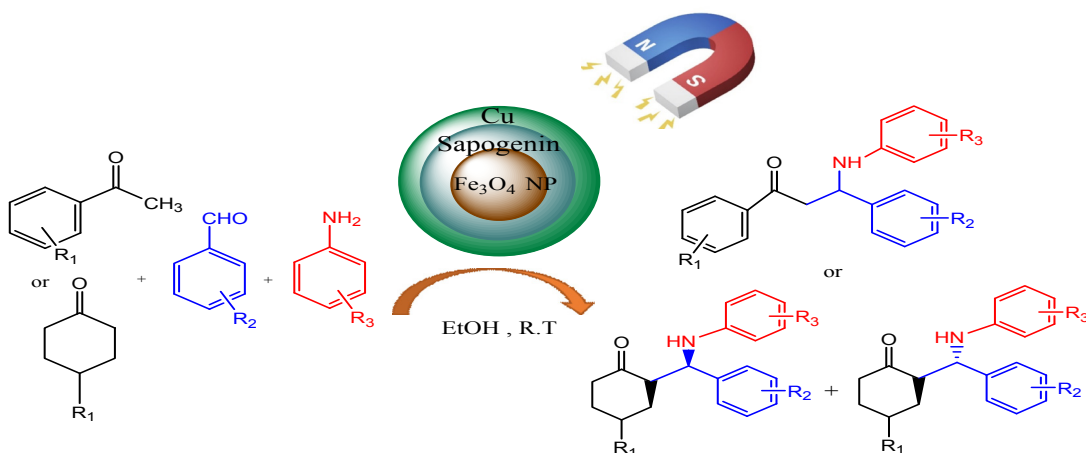
مقدمه

کربنی) و تری ترپنوئیدی (۳۰ کربنی) گلیکوزیدهایی با وزن مولکولی بالا هستند که گروه‌های قندی متصل به آگلیکون تری ترپنوئیدی یا استروئیدی دارند که در گیاهان تک لپه‌ای و دو لپه‌ای یافت می‌شوند [۸]. ساپوچنین‌ها به‌خاطر داشتن گروه‌های فراوان OH در بافت بسیاری خود می‌توانند به‌عنوان پوششی موثر برای پوشش نانوذره‌های آهن استفاده شوند [۹] و به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های چند جزئی (MCRs) به‌کار روند که در این واکنش‌ها بیش از دو ماده اولیه با یکدیگر واکنش داده و تشکیل یک فرآورده واحد و پیچیده با هدف بهره بالای واکنش، جلوگیری از به هدر رفتن فرآورده و زمان کوتاه واکنش را می‌دهند [۱۰ و ۱۱].

در این پژوهش، ابتدا نانوزیست کاتالیست $Fe_3O_4@Sapogenin/Cu(II)$ تهیه و به‌طور کامل با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM)، طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HR-TEM)، میکروسکوپ الکترونی پوشی (SEM)، جذب و واجذب نیتروژن (BET)، روش پلاسما جفت‌شده القایی (ICP) و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) بررسی و شناسایی شد. سپس، این نمونه به‌عنوان کاتالیست در واکنش سه جزئی بین کتون‌ها، آلدهیدها و آمین‌های متفاوت برای تهیه مشتق‌های ۱-۳ دی‌فنیل-۳-فنیل آمینو- پروپین-۱-ون در حلال اتانول و دمای $25^\circ C$ مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱).

کاتالیست‌های ناهمگن که از مواد آلی و معدنی ساخته شده‌اند، برای عملکرد بالا، کارکرد ساده، جداسازی آسان و قابلیت استفاده دوباره موردتوجه بسیاری از شیمیدانان آلی قرار گرفته‌اند. ولی بررسی‌ها نشان داده است که در واکنش‌های شیمیایی برای تهیه مواد با این کاتالیست‌ها جزء زیادی از آن‌ها در درون مواد حمل‌کننده و یا محافظت‌کننده قرار دارند و بنابراین، مواد واکنشگر برای انجام فعالیت‌شان دسترسی کاملی به آن‌ها ندارند، ولی با تغییر اندازه کاتالیست‌ها به نانو، سطح فعال آن‌ها بسیار افزایش یافته و به خوبی می‌توانند در حالت محلول به‌طور کامل پخش شده و شرایط همگنی را به‌وجود آورند.

امروزه نانوذره‌های مغناطیسی (MNPs) با عناصر مغناطیسی مانند آهن، نیکل، کبالت به خاطر خواص ویژه‌شان مانند تهیه راحت این مواد، عامل‌دار کردن آن‌ها با گروه‌های ویژه‌ای مانند $-OH$ ، $-COOH$ ، $-NH_2$ ، مساحت سطح بالا، تماس بیشینه واکنشگرها با سطوح آن‌ها و جداسازی آسان با میدان مغناطیسی خارجی، کاربردهای متنوعی در تهیه ترکیب‌های متفاوت شیمیایی، علوم دارویی، مواد غذایی و انرژی پیدا کرده‌اند [۱ تا ۴]. از بین این ترکیب‌ها نانو اکسید Fe_3O_4 به‌عنوان کاتالیست کاربرد بسیار زیادی در واکنش‌های شیمیایی دارد ولی به دلیل تمایل زیاد به کلوخه‌شدن و اکسیدشدن، مشکل‌هایی را در واکنش‌ها ایجاد می‌کند. بنابراین، برای برطرف کردن این مشکل‌ها با موادی مانند سطح‌فعال‌ها، بسپارها، سیلیکا و کربن پوشش‌دهی می‌شوند [۵ تا ۷]. ساپوچنین‌های استروئیدی (۲۷)



شکل ۱ تهیه مشتق های بتآمینوکتون در حضور کاتالیست nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)

مدت ۲ دقیقه با طلا ۱۰ mA برای تجزیه عنصری پوشش داده شدند. طیف های NMR با دستگاه ترکیبی ۳۰۰-MHz Bruker Avance و دستگاه طیف سنج ۵۰۰-MHz Bruker با حلال های DMSO و CDCl₃ به دست آمد.

روش تهیه nano-Fe₃O₄@Quillaja Sapogenin

نانوذره های مغناطیسی آهن اکسید بر پایه گزارش های قبلی ساخته شدند [۱۲ و ۱۳]. سپس مقدار ۲/۵ گرم کیلایا ساپوجنین با ۱/۵ گرم نانو اکسید آهن Fe₃O₄ در ۵۰ میلی لیتر اتانول با همزن میله ای به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط مخلوط شد. سپس، فرآورده واکنش با آهن را جدا و در دمای اتاق خشک شد، در پایان ۳/۹۶ گرم فرآورده نهایی به دست آمد.

روش تهیه nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)

۰/۳ گرم از پودر به دست آمده در مرحله پیش را با ۰/۳۸ گرم مس کلرید دو آبه (۱:۱ وزنی/وزنی) در ۵۰ میلی لیتر اتانول به مدت نیم ساعت در دمای محیط مخلوط شدند. پس از پایان واکنش برای به دست آمدن فرآورده با بازده زیاد، حلال در دمای محیط تبخیر شد. سپس، ویژگی مغناطیسی

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه ها

همه مواد شیمیایی از شرکت مرک خریداری و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. طیف فرسرخ با دستگاه PERKIN ELMER SPECTRUM RX1 و با استفاده از قرص KBr در گستره ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ در شرایط محیطی ثبت. نقطه ذوب برای همه ترکیب ها با دستگاه الکتروترمال-۹۲۰۰ اندازه گیری شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ها با دستگاه فیلیپس با استفاده از تابش Cu/Kα با طول موج ۱/۵۴Å ثبت شد. تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) نمونه با دستگاه LINSEIS MODEL 1600 PT با سرعت گرم کردن ۵°C درجه سانتیگراد در دقیقه انجام شد. ویژگی مغناطیسی نمونه با مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی SAMX مدل MIRA III در دمای اتاق بررسی شد. میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل Mira III و میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HR-TEM) مدل TEC9G20، ساخت شرکت FEI آمریکا با ولتاژ 200kV برای ریخت شناسی نمونه استفاده شد. طیف شناسی تفکیک انرژی (EDS) نمونه ها با تجهیزات مربوط که همراه با میکروسکوپ الکترونی پوششی بود، انجام شد. نمونه ها به

قرارداده شد. پس از آن رسوب به دست آمده برای خالص سازی با مخلوط ۳ به ۲ اتانول / استون شسته شد.

فراورده مورد بررسی قرار گرفت و برای به دست آمدن فراورده خالص کاتالیست دوبار با اتانول شسته و در دمای محیط خشک شد.

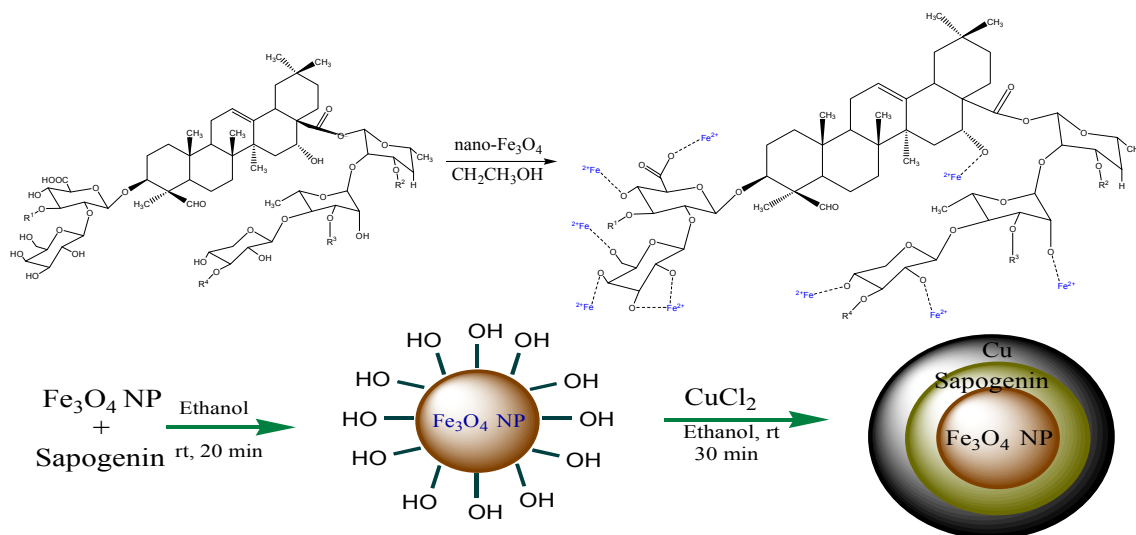
روش تهیه مشتق های بتا آمینوکتون

۱ میلی مول از کتون با ۱ میلی مول آلدهید و ۱ میلی مول آمین همراه با ۰/۰۸ گرم از کاتالیست nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) در ۱۰ میلی لیتر اتانول در دمای اتاق مخلوط شدند. پایان واکنش با TLC بررسی شد. سپس، کاتالیست با آهنربا از مخلوط واکنش جدا و خارج شد و مخلوط واکنش در دمای اتاق تا خشک شدن حلال

نتیجه ها و بحث

تهیه و شناسایی کاتالیست

کاتالیست nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) طی فرایند دو مرحله ای تهیه شد. در مرحله اول Fe₃O₄ با یون های Fe²⁺ و Fe³⁺ تهیه و سپس فراورده مرحله اول با ساپوژنین مخلوط شد. در پایان از ترکیب به دست آمده به عنوان بستری مغناطیسی برای پیوند با مس استفاده شد (شکل ۱).



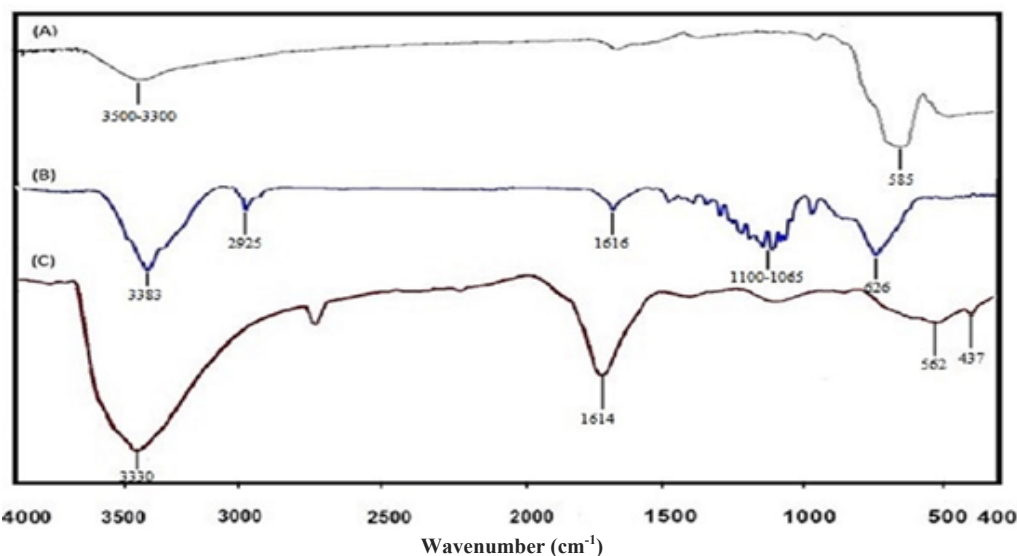
شکل ۲ سازوکار تثبیت مس کلرید بر nano-Fe₃O₄@Sapogenin

همچنین، نوار پهن مشاهده شده در ناحیه ۳۳۰۰ تا ۳۵۰۰ cm⁻¹ ناشی از ارتعاش های کششی گروه OH است. وجود ارتعاش کششی Fe-O همراه با جذب نانوذره های nano-Fe₃O₄ نشان می دهد که Fe₃O₄@sapogenin (b) نشان می دهد که مغناطیسی با ساپوژنین پوشانده شده است. نوار پهن در ناحیه

طیف های FTIR مربوط به nano-Fe₃O₄ مربوط به Fe₃O₄@sapogenin و nano-Fe₃O₄@sapogenin/Cu(II) در شکل ۳ ارائه شده اند. پیک های نشان داده شده در طیف FTIR، nano-Fe₃O₄ در ناحیه ۵۸۵ cm⁻¹ نشانگر وجود ارتعاش کششی Fe-O است و

۵۶۲ نشان دهنده ارتعاش کششی Fe-O است و همچنین، نوار موجود در ناحیه 1613 cm^{-1} نشانگر ارتعاش خمشی H-O-H است. ارتعاش کششی پیوندهای OH در گستره 3330 cm^{-1} مشاهده شد. در مقایسه با nano-Fe₃O₄@Sapogenin پیوند مس به ساپوجنین موجب انتقال ارتعاش کششی آهن اکسیژن Fe-O از دامنه موج 626 cm^{-1} به 562 cm^{-1} شده است.

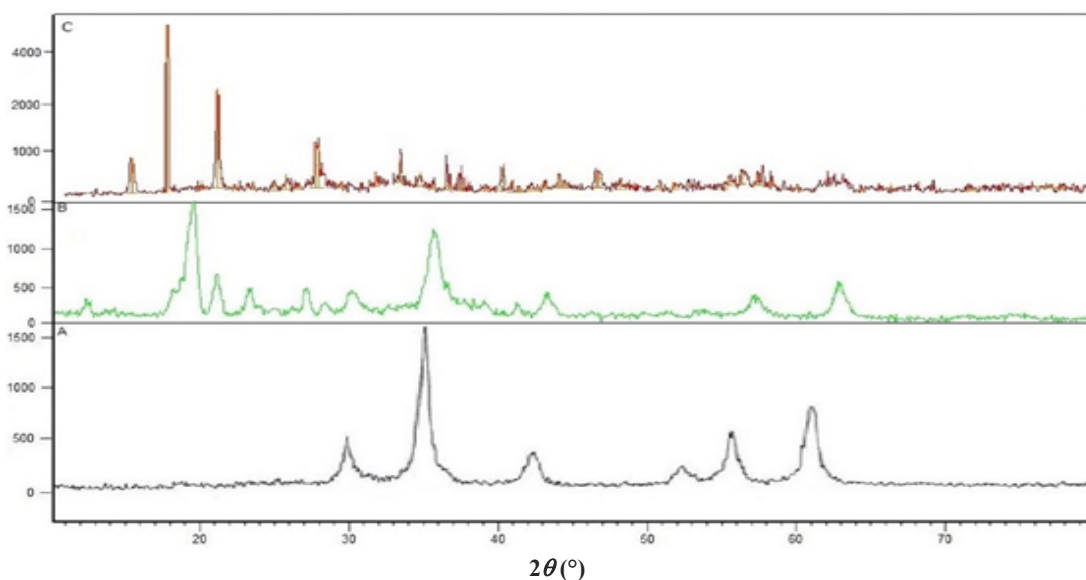
3383 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH است. نوارهای گستره 2925 cm^{-1} بیانگر ارتعاش کششی C-H است و همچنین، پیک ناحیه 1616 cm^{-1} نشان دهنده وجود ارتعاش خمشی H-O-H است. پیک های آشکار شده در گستره 1065 cm^{-1} الی 1100 cm^{-1} نشان دهنده پیوندهای C-O است. طیف FTIR نانوذره های nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) در نوار جذبی ناحیه زیر 500 cm^{-1} نشان دهنده پیوند مس و ساپوجنین Cu-O است. پیک مشاهده شده در ناحیه 437 cm^{-1}



شکل ۳ طیف های FTIR مربوط به (A) nano-Fe₃O₄، (B) nano-Fe₃O₄@Sapogenin و (C) nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)

ساختار بلوری آن در طی فرایند پوشش سلولزی آن است و پیک های جدید در ناحیه 21.3° ، 19.5° ، 23.5° و 27.1° نشان دهنده پیوند ساپوجنین با نانواهن مغناطیسی است. الگوی XRD ترکیب nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) نشان می دهد که ساختار قبلی آن حفظ شده و پیک های جدید در نواحی 16.26° ، 28.18° ، 32.7° ، 34.8° و 48.8° پیوند مس به ساپوجنین را تایید می کند.

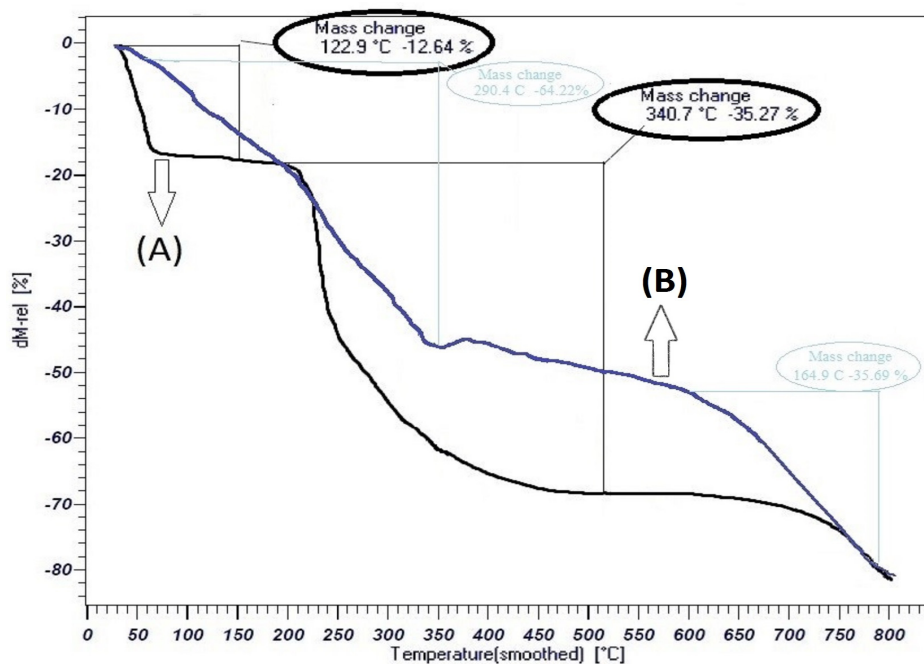
ساختار بلوری nano-Fe₃O₄@sapogenin، nano-Fe₃O₄ و nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) با الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط مطالعه شد (شکل ۲). پیک های مشاهده شده مربوط به ترکیب nano-Fe₃O₄(A) در 2θ برابر با 61.65° ، 56.36° ، 52.69° ، 42.75° ، 35.79° ، 30.38° نشان دهنده ساختار خالص و مکعبی نانواهن مغناطیسی است (شکل ۴). در ساختار nano-Fe₃O₄@sapogenin (B) همان پیک ها نشان داده شده اند که مشخص کننده حفظ



شکل ۴ الگوهای XRD مربوط به (A) nano-Fe₃O₄، (B) nano-Fe₃O₄@Sapogenin و (C) nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)

مشاهده شده در گستره ۶۰۰ تا ۸۰۰°C مربوط به فلزهایی مانند نانواهن مغناطیسی است. نمودار TGA مربوط به nano-Fe₃O₄@sapogenin/Cu(II) (شکل ۵-B) نشان می دهد، از دست دادن جرم نمونه شامل دو مرحله است. مرحله اول، در گستره دمایی ۳۷ تا ۳۵۰°C کاهش وزن اصلی در حدود ۶۴٪ است که مربوط به دفع رطوبت و حلال و آب کاتالیست و بعضی از مواد آلی مربوط است. سایر مراحل کاهش وزن، از ۶۰۰ تا ۷۹۲°C که در حدود ۳۶٪ است، مربوط به فلزهایی مانند نانواهن مغناطیسی و مس اکسید است.

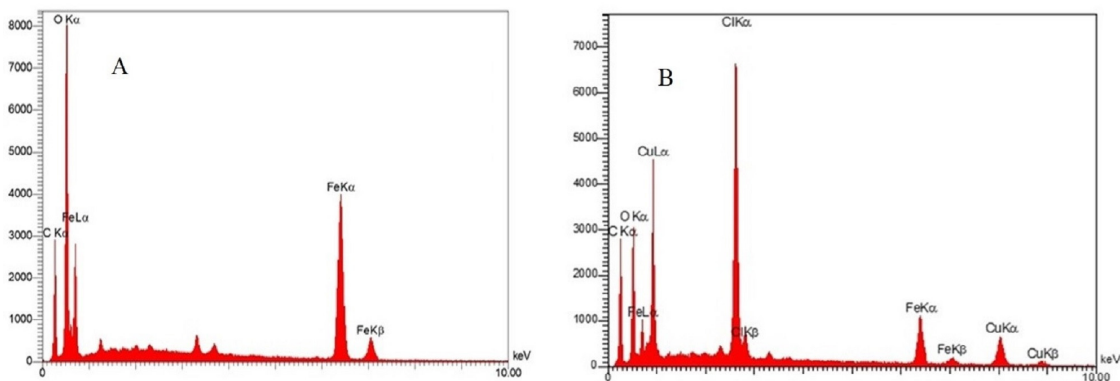
تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) در گستره دمایی صفر تا ۸۰۰°C انجام شد. شکل ۵-A نمودار وزن سنجی گرمایی مربوط به ماده nano-Fe₃O₄@sapogenin را نشان می دهد. همان گونه که مشاهده می شود، این نمودار از دست دادن جرم نمونه را در ۳ مرحله نشان می دهد. کاهش وزن کم (حدود ۱۳٪) از ۲۰ تا ۱۳۵°C مربوط به حذف رطوبت و حلال کاتالیست است. کاهش وزن اصلی (در حدود ۳۵٪) در گستره ۱۷۰-۵۱۰°C مربوط به تجزیه بخش هایی از ساپوژنین مانند سلولز و سایر ترکیب های آن است و در نهایت کاهش وزن نهایی



شکل ۵ نمودارهای تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) و (A) nano-Fe₃O₄@Sapogenin و (B) nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)

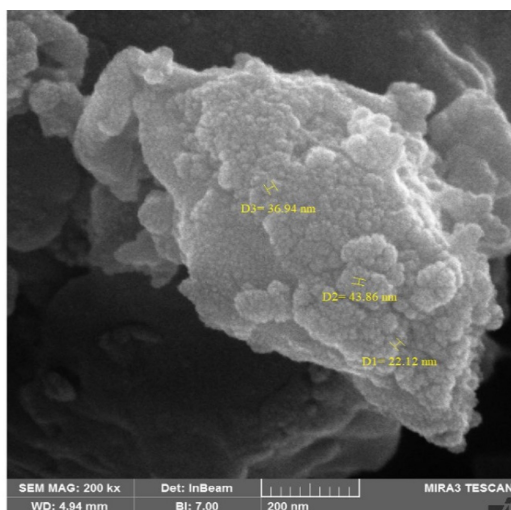
مورد انتظار (Fe, O, Cu, C) در کاتالیست nano-EDS انجام شد (شکل ۴). طیف EDS مربوط به نمونه مربوط (شکل ۶-B) تایید شد. بنابراین، نتیجه ها نشان می دهد که کاتالیست به خوبی ساخته شده است.

برای تعیین عناصر نمونه ها، تجزیه و تحلیل عنصری با روش EDS انجام شد (شکل ۴). طیف EDS مربوط به نمونه nano-Fe₃O₄@sapogenin (شکل ۶-A)، بیانگر وجود عناصر C، Fe و O در نمونه است. همچنین، وجود عناصر

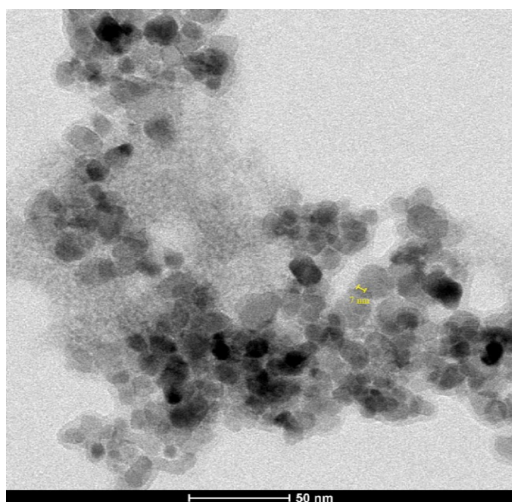


شکل ۶ طیف های EDX نمونه (A) nano-Fe₃O₄@Sapogenin و کاتالیست (B) nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)

لایه از ساپوژنین اطراف پوسته نانواهن مغناطیسی شکل گرفته است.

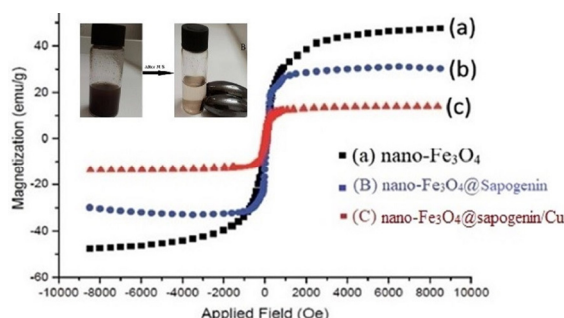


شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) کاتالیست nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)



شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا کاتالیست (HR-TEM) nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)

ویژگی مغناطیسی ترکیب‌های nano-Fe₃O₄ و nano-Fe₃O₄@sapogenin در دمای اتاق با یک مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM) مشخص شد که نمودارهای آن‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. همه نمونه‌ها رفتار پارامغناطیس را نشان می‌دهند. ویژگی مغناطیسی nano-Fe₃O₄@sapogenin/Cu کمتر از nano-Fe₃O₄ است که به دلیل وجود پوسته ساپوژنین و مس به‌عنوان لایه دوتایی در اطراف هسته nano-Fe₃O₄ است.



شکل ۷ نمودارهای VSM مربوط به نمونه‌های (a) nano-Fe₃O₄، (b) nano-Fe₃O₄@Sapogenin و (c) Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)

ریخت‌شناسی ترکیب nano-Fe₃O₄@sapogenin/Cu(II) با میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۸ نشان می‌دهد که ابعاد دانه‌های بلوری این ترکیب بین ۲۲ تا ۴۴ نانومتر است. تصویر HR-TEM کاتالیست nano-Fe₃O₄@QS/Cu(II) (شکل ۹)، به‌روشنی نشان می‌دهد که این کاتالیست حفره‌های منظم کروی شکل دارد که دامنه اندازه آن‌ها زیر ۵۰ نانومتر است. این تصویر نشان می‌دهد که پس از ترکیب شدن ساپوژنین با نانواهن مغناطیسی یک

کمپلکس مس بر nano-Fe₃O₄@Sapogenin نظم و ساختار ماده نانوحفره تهیه شده پایدار بوده است، همچنین، اندازه و قطر حفره ها و سطح و حجم حفره های کاهش یافته که بیانگر تثبیت یون های مس بر نانوحفره یا بستر عامل دار شده است. فعالیت کاتالیستی nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) برای تهیه مشتق های بتاآمینوکتون از راه واکنش تک ظرفی سه جزیی مانیک بین کتون ها، آلدئیدها و آمین ها بررسی شد. در ابتدا واکنش بنزالدهید با استوفنون و آنیلین به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد و عامل های بهینه سازی در این واکنش مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا واکنش مدل در حلال های متفاوت و شرایط بدون حلال انجام شد. همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، اتانول بهترین حلال بین سایر حلال ها برای سه جزیی بتاآمینوکتون با استفاده از سه جزء بنزالدهید، آنیلین و استوفنون، از بازده بیشتری برخوردار است (جدول ۲).

جدول ۲ اثر حلال های متفاوت بر واکنش مدل*

ردیف	حلال	بازده (%)
۱	بدون حلال	۵۵
۲	آب	۵
۳	استون	۲۵
۴	استونیتربیل	۶۰
۵	تتراهیدروفوران	۶۵
۶	متانول	۷۰
۷	اتانول	۹۲

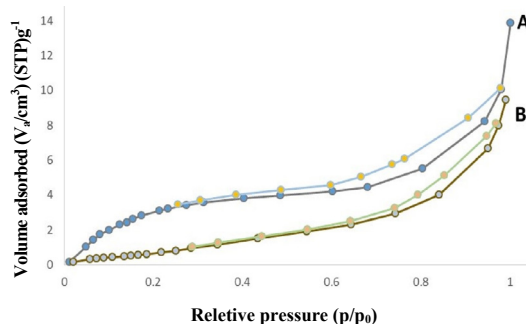
* شرایط واکنش: ۱ میلی مول بنزالدهید، ۱ میلی مول استوفنون، ۱ میلی مول

آنیلین، ۰/۰۸ گرم کاتالیست nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)

۱۰ میلی لیتر حلال در دمای محیط به مدت ۳ ساعت

واکنش مدل در مجاور کاتالیست در حلال اتانول در دمای اتاق و دماهای ۳۵، ۴۵، ۵۵ و ۶۵ C° و همچنین، در شرایط بازروانی بررسی شد (جدول ۳). همان طور که از نتیجه ها

شکل ۱۰ نمودار جذب و واجذب نیتروژن برای نانوحفره های nano-Fe₃O₄@Sapogenin و nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) را نشان می دهد.



شکل ۱۰ نمودار همدمای جذب و واجذب نیتروژن (BET) کاتالیست nano-Fe₃O₄@Sapogenin (A) و کاتالیست nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) (B)

حجم کل حفره ها را پس از سیرشدن کل حفره های ماده نانوحفره از گاز نیتروژن محاسبه شد که در این مورد ۰/۰۶۷۳۰۳^۱ cm³.g^{-۱} به دست آمد (جدول ۱).

جدول ۱ مقایسه ویژگی های ساختاری nano-Fe₃O₄@Sapogenin و nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Ni(II) به دست آمده از روش BET

نمونه	مساحت سطح (m ² /g)	حجم حفره ها (cm ³ /g)	میانگین قطر حفره ها* (nm)
Nano-Fe ₃ O ₄ @Sapogenin	۸۹۳۱۷	۰/۰۶۷۳۰۳	۱۶۸
Nano-Fe ₃ O ₄ @Sapogenin/Cu(II)	۳۱۷۵۱	۰/۰۱۴۳۷۴	۱۶۳

* به دست آمده با روش BJH

بر پایه روش BJH میانگین قطر حفره ها ۱۶۸ nm است. همان طور که قابل مشاهده است پس از عامل دار کردن nano-Fe₃O₄@Sapogenin(A) همدمای جذب و واجذب nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) نشان می دهد با قرارگیری

شناخته شده بودند و ساختار آن‌ها با مقایسه نقاط ذوب و داده‌های طیفی با نمونه‌های معتبر مقایسه شدند.

جدول ۴ بهینه‌سازی واکنش مدل* با مقادیر متفاوت نانوکاتالیست

ردیف	کاتالیست	زمان (ساعت)	وزن (گرم)	بازده (%)
۱	no catalyst	۱۳	-	-
۲	nano-Fe ₃ O ₄	۸	۰/۱	۴۵
۳	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin	۷	۰/۰۸	۷۱
۴	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu	۷	۰/۰۱	۵۳
۵	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu	۷	۰/۰۲	۵۹
۶	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu	۷	۰/۰۳	۶۵
۷	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu	۶	۰/۰۴	۷۰
۸	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu	۶	۰/۰۵	۸۲
۹	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu	۵	۰/۰۶	۸۸
۱۰	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu	۵	۰/۰۷	۹۰
۱۱	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu	۳	۰/۰۸	۹۲
۱۲	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu	۳	۰/۰۹	۹۲
۱۳	nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu	۳	۰/۱	۹۰

* شرایط واکنش: ۱ میلی‌مول بنزالدهید، ۱ میلی‌مول استوفنون، ۱ میلی‌مول آنیلین، ۰/۰۸ گرم کاتالیست و ۱۰ میلی‌لیتر حلال

مشخص است بهترین دما برای انجام واکنش مدل، دمای اتاق است.

اثر مقدار کاتالیست nano-Fe₃O₄@sapogenin/Cu(II) نیز بر واکنش مدل بررسی شد (جدول ۴). بهترین نتیجه در مجاور ۰/۰۸ گرم کاتالیست به دست آمد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که بهترین حالت برای انجام واکنش استفاده از ۰/۰۸ گرم از کاتالیست در حلال اتانول در دمای اتاق است.

جدول ۳ بهینه‌سازی دما برواکنش مدل*

ردیف	دما (°C)	زمان (ساعت)	بازده (%)
۱	دمای اتاق	۳	۹۲
۲	۳۵	۳	۹۲
۳	۴۵	۴	۹۲
۴	۵۵	۴	۹۲
۵	۶۵	۴	۹۰
۶	بازروانی	۳	۹۰

* شرایط واکنش: ۱ میلی‌مول بنزالدهید، ۱ میلی‌مول استوفنون، ۱ میلی‌مول آنیلین، ۰/۰۸ گرم کاتالیست nano-Fe₃O₄@sapogenin/Cu(II) و ۱۰ میلی‌لیتر حلال

پس از به دست آوردن شرایط بهینه برای بررسی گسترش دامنه کاربرد کاتالیست با انواع کتون‌ها، آلدهیدها و آمین‌ها، مشتق‌های متنوعی از بتا‌آمینوکتون تهیه شدند که نتیجه‌ها در جدول ۵ گزارش شده است. ترکیب‌های ۳n تا ۳q جدید هستند که ساختار آن‌ها با تجزیه عنصری و داده‌های طیفی بررسی شد. ترکیب‌های دیگر (۳a تا ۳m)

جدول ۵ تهیه مشتق های متفاوت بتآمینوکتون* با کاتالیست nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II)

مرجع	نقطه ذوب (°C)	Anti/syn	بازده (%)	زمان (دقیقه)	R ₂	R ₁	کتون	ردیف
[۱۴]	۱۷۰-۱۷۲	۹۹,۱	۹۹	۵۵	H	1-naphtyl	Cyclohexanone	۳a
[۱۵]	۱۲۷-۱۲۸	۹۹,۱	۹۹	۵۵	H	2-naphtyl	Cyclohexanone	۳b
[۱۶]	۱۳۵-۱۳۷	۹۷,۳	۹۴	۶۳	4-CH ₃	1-naphtyl	Cyclohexanone	۳c
[۱۷]	۱۰۹-۱۱۱	۹۸,۲	۹۳	۵۰	H	4-Br	cyclohexanone	۳d
[۱۸]	۱۱۹-۱۲۱	۹۸,۲	۹۵	۴۵	4-CH ₃	4-Cl	Cyclohexanone	۳e
[۱۸]	۱۶۰-۱۶۲	۹۷,۳	۹۱	۷۲	H	3-NO ₂	Cyclohexanone	۳f
-	۱۱۸-۱۲۰	۸۲,۱۸	۹۰	۷۲	H	4-F	Cyclohexanone	۳g
[۱۹]	۱۳۱-۱۳۳	۹۵,۵	۹۹	۵۰	H	H	4-methylcyclohexanone	۳h
[۱۹]	۱۶۸-۱۷۰	۹۹,۱	۹۷	۶۰	H	1-naphtyl	4-methylcyclohexanone	۳i
[۱۹]	۱۷۴-۱۷۶	۹۹,۱	۹۸	۶۰	H	2-naphtyl	4-methylcyclohexanone	۳j
[۱۹]	۱۴۴-۱۴۶	۹۹,۱	۸۵	۶۳	H	2-Cl	4-methylcyclohexanone	۳k
[۲۰]	۱۶۶-۱۶۸	-	۹۲	۱۸۰	H	H	Acetophenone	۳l
[۲۱]	۱۶۱-۱۶۲	-	۹۱	۲۱۰	4-CH ₃	4-OCH ₃	Acetophenone	۳m
(پژوهش حاضر)	۱۷۷-۱۷۹	-	۹۶	۱۸۰	4-Br	H	Acetophenone	۳n
(پژوهش حاضر)	۱۷۱-۱۷۳	-	۹۱	۱۹۰	4-Br	4-Cl	Acetophenone	۳o
(پژوهش حاضر)	۱۷۵-۱۷۷	-	۹۰	۲۰۰	4-Br	4-CH ₃	Acetophenone	۳p
(پژوهش حاضر)	۱۶۳-۱۶۵	-	۸۷	۲۲۰	4-NO ₂	4-CH ₃	Acetophenone	۳q
* شرایط واکنش: ۱ میلی مول بنزالدهید، ۱ میلی مول استوفنون، ۱ میلی مول آنیلین، ۰,۰۸ گرم کاتالیست nano-Fe ₃ O ₄ @sapogenin/Cu(II) و ۱۰ میلی لیتر حلال								

داده های طیفی

3-(4-Bromo-phenylamino)-1,3-diphenyl-propan-1-one (Table 5, Entry 3n).

Mp: 177-179 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3412, 1676, 1605, 1515, 1312, 858, 767; ¹H NMR (500 MHz, DMSO, δ ppm) 7.98-6.60 (m, 14H), 6.43 (s, br, 1H), 5.10 (d,t, J = 11.2, 7.6 Hz, 1H), 3.58 (d,d, J = 12.5, 7.0 Hz, 1H), 3.50 (d,d, J = 12.5, 7.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (δ ppm): 44.5, 55.15, 116.85, 116.93, 126.05, 127.58, 128.4, 128.43, 128.64, 131.89, 133.05, 137.95, 141.58, 146.88, 198.15.

3-(4-Bromo-phenylamino)-3-(4-chloro-phenyl)-1-phenyl-propan-1-one (Table 5, Entry 3o).

Mp: 171-173 °C; IR (KBr, cm⁻¹): 3376, 1681, 1598, 1510, 1301, 750; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): δ 7.91 (s, 2H), 7.88 (d, J=1.4 Hz, 1H), 7.59 (m, 2H), 7.45 (t, J=7.83 Hz, 2H), 7.37-7.27 (m, 2H), 7.19-7.16 (m, 2H), 6.43-6.4 (m, 2H), 4.92 (t, br, J=6.47, 1H), 4.65 (s, br, 1H), 3.5 (d,d, J15.6, J=5.3 Hz, 1H), 3.46-3.37 (d,d, J=15.6, J=7.12 Hz, 1H); ¹³C NMR (δ ppm): 44.92, 54.18, 109.83, 115.46, 127.73, 128.14, 128.78, 129.05, 131.85, 133.16, 133.67, 136.45, 140.93, 145.69, 197.79.

3-(4-Bromo-phenylamino)-1-phenyl-3-p-tolyl-propan-1-one (Table 5, Entry 3p).

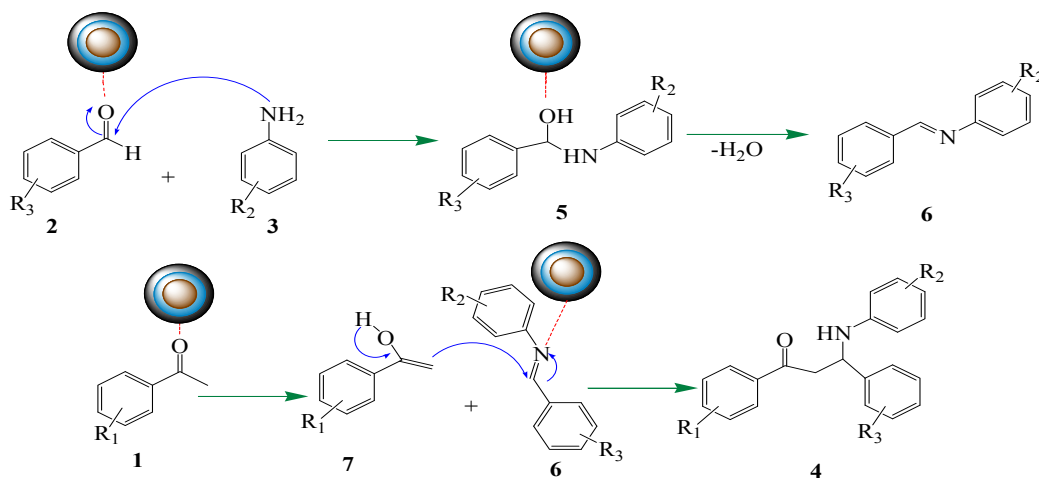
Mp: 175-177 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 3395, 1673, 1602, 1513, 1311, 760; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.94 (s, 2H), 7.62 (t, $J=7.27$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.45 (t, $J=7.3$ Hz, 2H), 7.3 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.11-7.07 (m, 2H), 6.45-6.41 (m, 3H), 4.9 (d,t, $J=11$, $J=4.7$, 1H), 3.6 (d,d, $J=17$, $J=8.8$ Hz, 1H), 3.34-3.23 (d,d, $J=17$, $J=4.54$ Hz, 1H), 2.23 (s, 3H); ^{13}C NMR (δ ppm): 21.01, 46.38, 54.43, 114.04, 120.79, 127.84, 128.15, 128.73, 128.92, 129.02, 129.64, 129.80, 129.84, 134.85, 136.12, 198.48.

3-(4-Nitro-phenylamino)-1-phenyl-3-p-tolyl-propan-1-one (Table 5, Entry 3q).

Mp: 163-165 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 3392, 1671, 1600, 1513, 1313, 862, 768; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7.97-7.90 (m, 3H), 7.76 (d, $J=7.12$ Hz, 1H), 7.63 (t, $J=7.25$ Hz, 1H), 7.51 (t, 2H), 7.32 (d, $J=8$ Hz, 2H), 7.12 (d, $J=7.9$, 2H), 6.58 (d, $J=9.22$ Hz, 2H), 5.11 (d,t, br, $J=11.7$, $J=1.65$ Hz, 1H), 4.35 (s, 1H), 3.71 (d,d, $J=17.65$, $J=9.2$ Hz, 1H), 3.38 (d,d, $J=18.25$, $J=6$ Hz, 1H), 2.24 (s, 3H); ^{13}C NMR (δ ppm): 21.05, 45.55, 53.94, 112.12, 126.56, 127.74, 128.15, 128.36, 128.77, 129.75, 135.24, 137.63, 137.99, 138.23, 152.18, 197.85.

می‌شود و در مرحله بعد حدواسط ۵ با از دست‌دادن آب به ایمین ۶ تبدیل می‌شود و در مرحله آخر انول ۷ (به‌دست‌آمده از توتومری ۱) با ایمین ۶ واکنش می‌دهد و فرآورده نهایی ۴ را تولید می‌کند.

سازوکار پیشنهادی برای تهیه بت‌آمینوکتون‌ها به‌احتمال شامل فعال‌شدن اکسیژن کتونی و آلدهیدی در حضور کاتالیست مغناطیسی در شکل ۱۱ نشان‌داده شده است. ابتدا آلدهید ۲ با آمین ۳ واکنش می‌دهد که منجر به تشکیل حدواسط ۵



شکل ۱۱ سازوکار پیشنهادی تهیه مشتق‌های بت‌آمینوکتون در حضور نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Sapogenin}/\text{Cu}(\text{II})$

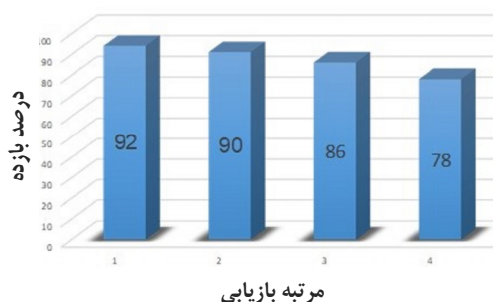
جزیی بین استوفنون، بنزالدهید و آنیلین در شرایط بهینه انجام گرفت و پس از انجام واکنش کاتالیست با آهن‌ریا به‌آسانی جدا شد. کاتالیست جدا شده با اتانول ۳ الی ۴ مرتبه

بازیافت کاتالیست و به‌کارگیری دوباره از آن بازیابی کاتالیست یک عامل بسیار مهم در واکنش‌های کاتالیستی است. بنابراین، در این مرحله واکنش مانیخ سه

آزمون صافش داغ برای بررسی ناهمگن بودن کاتالیست (nano- $Fe_3O_4@Sapogenin/Cu(II)$)

در بعضی موارد اعتقاد بر این است که فلزهایی که بر سطح نانوذره‌ها تثبیت می‌شوند، در دمای بالای واکنش‌ها، از سطح نانوذره جدا و فلز آزاد شده به عنوان عضو فعال کاتالیست موجب انجام واکنش می‌شود. بنابراین، در این بخش، برای تایید ناهمگن بودن کاتالیست مورد استفاده، آزمون صاف کردن داغ در تهیه استوفون همراه با ۴-کلروبنزالدهید و ۴-بروموآنیلین تحت شرایط بهینه بررسی شد. بدین ترتیب واکنش مذکور در نصف زمان لازم برای کامل شدن (۹۵ دقیقه) متوقف و فراورده با بازده ۵۳٪ تشکیل شد. در مرحله بعد همان واکنش تکرار شد، با این تفاوت که وقتی واکنش حدود ۵۳٪ پیشرفت کرده بود، واکنش متوقف و کاتالیست جدا شد. سپس، اجازه داده شد تا در شرایط بهینه واکنش ادامه یابد. در این شرایط، فراورده با بازده ۵۴٪ به دست آمد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که پیشرفت خاصی در واکنش مشاهده نمی‌شود که تاییدی بر ناهمگن بودن کاتالیست مورد استفاده در واکنش مورد نظر است. برای ارزیابی کارایی کاتالیست و روش ارایه شده، این روش با کاتالیست‌های گزارش شده پیشین در تهیه ترکیب‌های L3 مقایسه شد (جدول ۶). در مقایسه با نتیجه‌های نشان داده شده، مشخص شد که نانوکاتالیست مورد استفاده در این پژوهش ($Fe_3O_4@Sapogenin/Cu(II)$)، زمان و بازده مؤثرتری برای انجام واکنش فراهم می‌کند (جدول ۶).

شسته و سپس در دمای اتاق خشک شد. پس از آن، کاتالیست بازیابی شده برای واکنش‌های بعدی استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، کاتالیست ۴ بار بدون کاهش قابل توجهی در فعالیت کاتالیستی، مورد استفاده دوباره قرار گرفت. سپس، برای به دست آوردن مقدار دقیق مس موجود در کاتالیست از روش پلاسما جفت شدن القائی استفاده شد. با این روش، مقدار مس موجود در سامانه کاتالیستی برابر با 1.58 mmol g^{-1} در ازای هر گرم بستر Nano- $Fe_3O_4@Sapogenin$ پیش از استفاده از کاتالیست به دست آمد، ولی پس از بازیابی کاتالیست، این مقدار به 1.56 mmol g^{-1} رسید که نشان داد کاتالیست با تخریب بسیار جزئی باقی مانده و همچنان قابل استفاده بود.



شکل ۱۲ نمودار اثر بازیافت و به کارگیری چندباره نانوکاتالیست $nano-Fe_3O_4@Sapogenin/Cu(II)$ بر درصد بازده تهیه ترکیب‌های بتآمینوکتون

جدول ۶ بررسی و مقایسه کاتالیست‌های متفاوت با کاتالیست nano-Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) در واکنش بتآمینوکتون‌ها*

ردیف	کاتالیست	مقدار	دما (°C)	زمان (ساعت)	درصد بازده	مرجع
۱	BiNO ₃	۱۰ mol%	۲۵	۴	۸۹	[۲۲]
۲	Diaryliodonium(III)	۱۰ mol%	۲۵	۲۴	۸۳	[۲۳]
۳	Saccharose	۱۵ mol%	۲۵	۹	۹۲	[۲۴]
۴	Carbon-based solid acid	۰/۱ g	۲۵	۳:۴۵	۹۰	[۲۵]
۵	H ₃ PW ₁₂ O ₃₀	۰/۶۹۱ g	۲۵	۱۸	۷۶	[۲۶]
۶	CFPIL-1	۰/۰۳۲ g	۲۵	۵	۷۰	[۲۷]
۷	PS-SO ₃ H	۰/۰۸ g	۳۰	۲۴	۷۵	[۲۸]
۸	Al(CH ₃ SO ₃) ₃ .4H ₂ O	۰/۵ mmol	۲۵	۸	۸۶	[۲۹]
۹	[CellFemBen]CSA/EtOH	۱/۶۳ mol %	۲۵	۵	۹۲	[۳۰]
۱۰	Citric acid	۲۰ mol%	۲۵	۱۰	۹۰	[۳۱]
۱۱	nano-Fe ₃ O ₄ @Sapogenin/Cu(II)	۰/۰۸ g	۲۵	۳	۹۲	[پژوهش حاضر]

* شرایط واکنش: ۱ میلی‌مول بنزالدهید، ۱ میلی‌مول استوفنون و ۱ میلی‌مول آنیلین

نتیجه‌گیری

مغناطیسی کاتالیست و قابلیت استفاده دوباره کاتالیست بدون کاهش قابل توجهی از فعالیت آن اشاره کرد.

در این پژوهش، یک روش موثر و کارآمد برای تهیه مشتق‌های بتآمینوکتون از راه یک واکنش سه جزئی بین آمین‌ها، آلدهیدها و کتون‌ها در دمای اتاق در حلال اتانول در حضور نانوزیست کاتالیست Fe₃O₄@sapogenin/Cu(II) گزارش شد. از مهم‌ترین مزایای روش حاضر می‌توان به زمان کوتاه واکنش، بازده خوب واکنش، قابلیت جداسازی

سپاسگزاری

نویسندگان این پژوهش از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز سپاسگزارند.

مراجع

- [1] Lim, C.W.; Lee, I.S.; Nano Today 5, 412-434, 2010.
- [2] Ma, C.; Shao, H.; Zhan, S.; Hou, P.; Zhang, X.; Chai, Y.; Liu, H.; Composite Interfaces 26, 537-549, 2019.
- [3] Ghanbarnezhad, S.; Nemati, A.; Baghshahi, S.; Mahmoudi, M.; Journal of Applied Research in Chemistry 12(4), 105-112, 2019.
- [4] Ghorbani, N.F.; Eskandari, H.R.; Ebrahimi, D.; Journal of Applied Research in Chemistry 12(1), 71-82, 2018.
- [5] Hashemi, S.A.; Taheri, A.; Mansouri, K.; Journal of Applied Research in Chemistry 10(4), 59-70, 2017.
- [6] Ghorbani, C.A.; Shiri, L.; Tahmasebi, B.; Ghasemi, B.; Saeidipour, E.; Journal of Applied Research in Chemistry 9(4), 31-40, 2016.
- [7] Poursaberi, T.; Hasanisadi, M.; Rezapour, M.; Tourkestani, S.K. Journal of Applied Research in Chemistry 6(1), 5-14, 2012.


- [8] Aghdam, S.K.-Y.; Moslemizadeh, A.; Madani, M.; Ghasemi, M.; Shahbazi, K.; Moraveji, M.K.; *Chemical Engineering Research and Design* 147, 570-578, 2019.
- [9] Moslemizadeh, A.; Aghdam, S.K.-Y.; Shahbazi, K.; Zendejboudi, S.; *Journal of Molecular Liquids* 247, 269-280, 2017.
- [10] Kazemi, E.; Karimijaberi, Z.; Soltanianfard, M.J.; *Journal of Applied Research in Chemistry* 9(3), 17-24, 2015.
- [11] Hutchinson, I.; Chua, M.-S.; Browne, H.L.; Trapani, V.; Bradshaw, T.D.; Westwell, A.D.; Stevens, M.F.; *Journal of medicinal chemistry* 44, 1446-1455, 2001.
- [12] Dezfoolnezhad, E.; Ghodrati, K.; Badri, R.; *New Journal of Chemistry* 40, 4575-4587, 2016.
- [13] Kakesh, N.; Sayyahi, S.; Badri, R.; *Comptes Rendus Chimie* 21, 1023-1028, 2018.
- [14] Bigdeli, M.A.; Heravi, M.M.; Nemati, F.; Mahdavinia, G.H.; *Arkivoc* 13, 243-248, 2008.
- [15] Saadatjoo, N.; Golshekan, M.; Shariati, S.; Azizi, P.; Nemati, F.; *Arabian Journal of Chemistry* 10, S735-S741, 2017.
- [16] Bigdeli, M.A.; Nemati, F.; Mahdavinia, G.H.; *Tetrahedron Letters* 48, 6801-6804, 2007.
- [17] Khoshnavazi, R.; Bahrami, L.; Havasi, F.; Naseri, E.; *RSC Advances* 7, 11510-11521, 2017.
- [18] Kooti, M.; Kooshki, F.; Nasiri, E.; Sedeh, A.N.; *Journal of the Iranian Chemical Society*. 15, 943-953, 2018.
- [19] El-Gohary, N.; *Open Access Library Journal* 1, 1-47, 2014.
- [20] Mansoori, A.; Eshghi, H.; Lari, J.; *Journal of the Chinese Chemical Society* 65, 548-553, 2018.
- [21] Dong, F.; Jun, L.; Xin-Li, Z.; Zu-Liang, L.; *Catalysis letters* 116, 76-80, 2007.
- [22] Mansoor, S.S.; Aswin, K.; Logaiya, K.; Sudhan, S.P.N.; *Journal of Saudi Chemical Society* 19, 379-386, 2015.
- [23] Zhang, Y.; Han, J.; Liu, Z.-J.; *RSC Advances* 5, 25485-25488, 2015.
- [24] Mousavi, M.R.; Hazeri, N.; Maghsoodlou, M.T.; Salah, S.; Habibi-Khorassani, S.M.; *Chinese Chemical Letters* 24, 411-414, 2013.
- [25] Emrani, A.; Davoodnia, A.; Tavakoli-Hoseini, N.; *Bulletin of the Korean Chemical Society* 32, 2385-2390, 2011.
- [26] Azizi, N.; Torkiyan, L.; Saidi, M.R.; *Organic Letters* 8, 2079-2082, 2006.
- [27] Khiratkar, A.G.; Balinge, K.R.; Bhansali, K.J.; Bhagat, P.R.; *Research on Chemical Intermediates* 44, 787-798, 2018.
- [28] Imura, S.; Nobutou, D.; Manabe, K.; Kobayashi, S.; *Chemical Communications* 14, 1644-1645, 2003.
- [29] Wang, M.; Song, Z.-G.; Jiang, H.; *Organic Preparations and Procedures International* 41, 315-321, 2009.
- [30] Khanapure, S.; Jagadale, M.; Kale, D.; Gajare, S.; Rashinkar, G.; *Australian Journal of Chemistry* 72, 513-523, 2019.
- [31] Ningdale, V.B.; Chaudhar, U.N.; Shaikh, K.A.; *IOSR J. Appl. Chem.* 7, 86-89, 201

بررسی ویژگی ساختاری زئولیت ZSM-5 با مقدار سیلیکای متوسط تهیه شده با اتانول

محدثه نظری^{۱*} و فریدون یاری پور^۲

۱. استادیار مهندسی شیمی، گروه مهندسی مواد، شیمی و ایمنی، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، ایران
۲. دکترای شیمی، گروه کاتالیست، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی مرکز تهران، تهران، ایران

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

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.8.7

چکیده

قالبها نقش مهمی را در تبلور زئولیتها ایفا می کنند. ترکیبهای آمونیمی رایجترین الگوهای مورد استفاده در تهیه زئولیت ZSM-5 هستند. که به دلیل قیمت، سمیت و خوردگی زیاد می توانند مشکل های فراوانی را در مقیاس بالا ایجاد کنند. در پژوهش حاضر امکان پذیری تولید ZSM-5 با سیلیکای متوسط با اتانول در دم فشار همزن دار ۵ لیتری (۴۵۰ rpm) و با منابع آلومینا و سیلیکا ارزان قیمت و در دسترس بررسی شد. به کمک پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف شناسی فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف شناسی تفکیک انرژی (EDS)، فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) و روش BET، اثر عامل های موثر بر ویژگی های ساختاری زئولیت بررسی شد. نتیجه ها نشان می دهد که کوچک بودن اتانول و پیوند ضعیف آن با گروه های انتهایی Si-OH در آنیون های سیلیکات، مدت بلور سازی و حساسیت ساختار به عامل های سنتزی را افزایش می دهد. با این حال، تنظیم مناسب این عامل ها، امکان تهیه ZSM-5 با سیلیکا متوسط را با خلوص، بلورینگی و سطح ویژه بالا فراهم ساخت. نسبت های بالای OH⁻/SiO₂ در سامانه، با افزایش سرعت هسته زایی و کاهش رشد بلور، منجر به کاهش نسبت ابعادی L_v/L_a در بلور شد. همچنین، افزایش میزان Si/Al رشد سینتیکی بلور را در جهت b تقویت کرد و موجب پدیدار شدن بلورهای دوقلوی شش ضلعی شد. در پایان، نسبت OH⁻/SiO₂ برابر با ۰/۱۵ و مدت تبلور ۴۰ ساعت، به عنوان مناسب ترین شرایط برای تهیه ZSM-5 خالص با SiO₂/Al₂O₃ برابر با ۵۰، بازدهی بالای ۹۰٪، بلورینگی نسبی ۱۰۰٪ و سطح ویژه ۴۴۳ m²g⁻¹ انتخاب شد.

واژه های کلیدی: زئولیت ZSM-5، الگو، اتانول، بلورینگی، سطح ویژه، افزایش مقیاس

مقدمه

الگوهای آمینی متفاوت تهیه شد. برپایه گزارش‌ها، نمونه تهیه‌شده با اتانول از کمترین سطح ویژه برخوردار و مقدار سیلیکای شرکت‌کرده در ساختار این کاتالیست در مقایسه با سایر نمونه‌ها پایین بود [۱۲]. ژانگ^۵ و همکارانش اثرهای ترکیب‌های ژل تهیه‌شده را بر مقدار بلورینگی ZSM-5 تهیه‌شده با اتانول به کمک طراحی آزمایش بررسی و شرایط بهینه‌ای را پیشنهاد کردند. نتیجه‌ها بیانگر آن بود که نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بیشترین تأثیر را بر مقدار بلورینگی نسبی داشته و قوی‌ترین اثرات متقابل نیز بین این نسبت با نسبت $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ مشاهده شد [۴]. در چندین پژوهش اخیر نیز، تهیه زئولیت ZSM-5 با ساختاردهی اتانول و در حضور دانه‌هایی مانند سیلیکالیت-۱ [۲]، ZSM-5 [۱۳]، مخلوطی از سیلیکا و زئولیت [۱۴] مطالعه شده است. در برخی از پژوهش‌های اخیر، نقش اتانول در کنار الگوهای آمینی در ساختار ZSM-5 بررسی شده است [۱۵-۱۷]. لیو^۶ و همکارانش اثر اتانول را بر شکل ساختاری و ویژگی‌های بافتی زئولیت در حضور الگو TPAOH بررسی کردند. نتیجه‌ها بیانگر آن بود که در نسبت‌های $\text{SiO}_2/\text{اتانول}$ بزرگتر از ۲، واکنش تراکمی گروه‌های انتهایی Si-OH موجب چسبیدن بلورها به یکدیگر می‌شود و زنجیره‌ای از بلورهای ZSM-5 را تشکیل می‌دهند که در نتیجه منجر به کاهش سطح ویژه و حجم حفره‌های کاتالیست می‌شود [۱۵].

مطالعه‌هایی که تاکنون در این زمینه صورت گرفته است، در مقیاس‌های ۵۰۰ میلی‌لیتری و یا کمتر بوده و تبلور بیشتر آن‌ها به صورت استاتیک انجام شده است. برای تهیه زئولیت در مقیاس‌های بالاتر، استفاده از همزن در طول فرایند تبلور لازم است [۱۸]. افزایش مقیاس تهیه و تغییر ساختار سامانه می‌تواند تغییرهایی را در شرایط آماده‌سازی محلول تهیه‌شده، مقدار نیروهای برشی، مقاومت‌های گرمایی

ترکیب‌های آمونیمی مانند TPA^+ و TEA^+ رایج‌ترین الگوهای مورد استفاده در تهیه زئولیت ZSM-5 هستند که قیمت، سمیت و خوردگی بالای این ترکیب‌ها در مقیاس‌های بزرگ مشکل‌های فراوانی را ایجاد می‌کند [۱] تا [۴]. از این رو، با توجه به گسترش کاربردهای ZSM-5 در زمینه‌های متفاوت صنعتی، یافتن الگویی ارزان قیمت و دوست‌دار محیط‌زیست لازم به نظر می‌رسد. تاکنون تأثیر الکل‌های متفاوت در تهیه زئولیت‌ها بررسی شده است [۵ و ۹]. اگرچه این الگوها در مقایسه با آمونیم‌ها قدرت ساختاردهی کمتری دارند، با توجه به قیمت و سمیت کمتر آن‌ها، برای کاربرد در تولیدهای صنعتی مناسب به نظر می‌رسند. همچنین، بار خنثی الکل‌ها موجب توزیع بهتر AlPO_4 ‌ها در درون کانال‌ها می‌شود و نیز نسبت اسیدهای برونستد به اسیدهای لوئیس را در ساختار بلوری افزایش می‌دهد [۱ تا ۵، ۸، ۱۰ و ۱۱]. از سویی دیگر، الکل‌ها راحت‌تر از ساختار حذف می‌شوند که موجب ساده‌شدن فرایند تبادل یونی و نیز کاهش دمای کلسینه‌شدن می‌شود [۵ و ۱۱].

استفاده از الگو اتانول در تهیه ZSM-5 برای نخستین بار در اواسط دهه ۱۹۸۰ میلادی مطرح شد و همچنین، به‌عنوان موضوعی جذاب و قابل بحث در جریان است. در سال ۱۹۸۷، کوستا^۳ و همکارانش اثر عوامل عملیاتی را بر سینتیک تبلور ZSM-5 تهیه‌شده با اتانول بررسی کردند و مدلی ریاضی برای سینتیک رشد این زئولیت توسعه دادند [۱]. در مطالعه‌ای مشابه، اوگوینا^۴ و همکارانش اثرهای ترکیب‌های ژل تهیه‌شده و مقدار اتانول را بر تهیه ZSM-5 در مقیاس‌های کوچک بررسی کردند [۳]. در پژوهشی دیگر، ZSM-5 با نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بالا، به کمک اتانول و

1. Tetrapropylammonium

4. Uguina

2. Tetraethylammonium

5. Zhang

3. Costa

6. Liu

داده و تعداد هسته‌های بیشتری نسبت به حالت پیشین تشکیل می‌شود که موجب شکل‌گیری بلورهای کوچک‌تر و توزیع یکنواخت‌تر Al می‌شود [۲۲]. بنابراین، در پژوهش حاضر از آب‌شیشه و آلومینیم سولفات به‌عنوان مناسب‌ترین منابع سیلیکا و آلومینا برای تهیه صنعتی استفاده شد.

آلومینیم سولفات ($(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O})$) از شرکت مرک و اتانول با خلوص بالای ۹۹٪ از شرکت شارلا^۲ خریداری شدند. سولفوریک اسید غلیظ (۹۸٪) با درجه صنعتی برای تنظیم pH ژل تهیه‌شده استفاده شد. سدیم سیلیکات (آب‌شیشه) با ویژگی‌های SiO_2 ۲۶/۰۵٪، Na_2O ۸/۹۵٪ و H_2O ۶۵٪ از شرکت بهداشت تهیه شد.

برای تهیه ژئولیت با نسبت‌های ذکر شده در جدول ۱، ابتدا دو محلول اسیدی (منبع آلومینیم) و بازی (منبع سیلیکا) تهیه شد. سولفوریک اسید به تدریج به محلول آلومینیم سولفات افزوده شد. سپس محلول اسیدی با پمپ با سرعت یکنواخت به تدریج به محلول آب‌شیشه افزوده شد تا ژل سفیدرنگی تشکیل شود. در همه مراحل، مخلوط با دور بالا هم‌زده شد. سس، اتانول به آرامی به نمونه افزوده شد. ۳۰ دقیقه زمان داده شد تا در دمای محیط و دور همزن ۴۵۰ rpm پیرسازی صورت گیرد. سپس، نمونه در دم‌فشار ۵ لیتری بارگذاری شده و در دمای 175°C و سرعت همزن ۴۵۰ rpm فرایند آب‌گرمایی آغاز شد. فشار ایجاد شده در سامانه تحت شرایط مذکور حدود ۱۰/۲ bar بود. شکل ۱ تصویر تجهیزات آزمایشگاهی تهیه ژئولیت ZSM-۵ را نشان می‌دهد. نمونه ۱، ZSM-۵ در نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بالا و با نسبت OH^-/SiO_2 برابر با ۰/۱۸ تهیه شد. سپس، در نمونه ۲، از نسبت‌های بهینه گزارش‌شده [۱] برای تهیه ZSM-۵ با مقدار سیلیکای متوسط ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) استفاده شد و با نمونه ۱ مقایسه شد. در نمونه ۳ با تغییر نسبت OH^-

و جرمی، فشار خودزاد در سامانه، مدت زمان سردسازی و اکنشگاه پس از تبلور و غیره اعمال کند که منجر به تغییر در فرایند هسته‌زایی و رشد بلورها شود و در نهایت بر خلوص و ویژگی‌های بافتی و ساختاری کاتالیست تأثیر بگذارد [۱۹ تا ۲۱].

در این مطالعه، ژئولیت ZSM-۵ با مقدار سیلیکای متوسط برپایه بهینه‌ترین شرایط گزارش‌شده در پژوهش‌ها به کمک اتانول (بدون حضور هیچ‌گونه دانه^۱ و الگوهای آمونیمی) در مقیاس ۵ لیتری و تحت تبلور پویا (دور همزن ۴۵۰ rpm) تهیه و اثرهای عامل‌های سنتزی و عملیاتی بر ویژگی ساختاری ژئولیت بررسی و نتیجه‌های به‌دست آمده با نمونه‌ای از ژئولیت ZSM-۵ تجاری مورد استفاده در صنعت مقایسه شد.

بخش تجربی

مواد و روش تهیه

با مروری که بر منابع صنعتی سیلیکا و آلومینا در پژوهش‌ها صورت گرفت، دو نوع از رایج‌ترین و ارزان‌ترین منابع Si و Al برای تهیه صنعتی ZSM-۵، ترکیب سدیم آلومینات به همراه محلول SiO_2 مانند سیلیکا سل و ترکیب آلومینیم سولفات به همراه سدیم سیلیکات (آب‌شیشه) هستند. در حالت اول منبع سیلیکا به صورت ذره‌های بسپاری است که منجر به کاهش سرعت هسته‌زایی، تشکیل بلورهای درشت‌تر و توزیع شعاعی نامتقارن Al در ساختار می‌شود [۲۲]. در حالیکه در حالت دوم آب‌شیشه در محلول به صورت تکپارهای $(\text{OH})_{4-n}\text{Si}(\text{ONa})_n$ در تعادل با ذره‌های پلی سیلیکات بوده و ذره‌های آلومینیم به‌دست آمده از آلومینیم سولفات نیز به صورت تکپار هستند [۲۳ و ۲۴]. از آنجایی که در این حالت تأمین آنیون‌های سیلیکات در محلول به فرایند وابستار منبع Si محدود نمی‌شود، هسته‌زایی سریع‌تر رخ

1. Seed

2. Scharlau

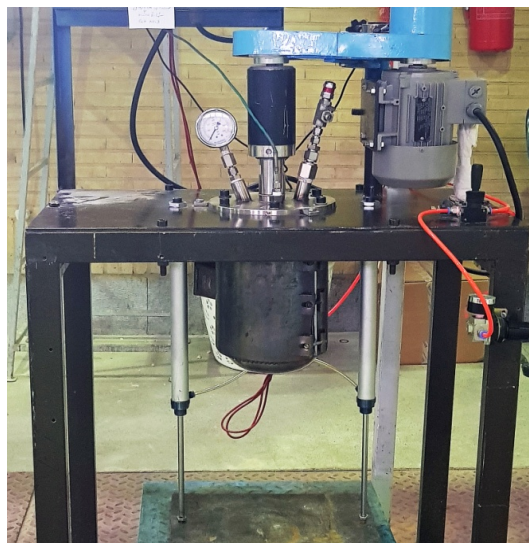
SiO_2 / اثر قلیایی بودن محلول بر بازده تولید و بلورینگی بررسی شد.

جدول ۱ خلاصه‌ای از ویژگی‌های ژل و شرایط تهیه ZSM-5 تهیه‌شده با اتانول

نسبت مولی اجزا سازنده و شرایط تبلور	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	۹۴	۵۰	۵۰	۵۰
OH^-/SiO_2	۰/۱۸	۰/۱۲	۰/۱۵	۰/۱۲
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۴۱/۱۷	۴۰	۴۰	۴۰
EtOH/SiO_2	۱/۵۵	۱/۵۵	۱/۵۵	۱/۵۵
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	۰/۰۹۱	۰/۰۶	۰/۰۷۵	۰/۰۶
دما ($^\circ\text{C}$)	۱۷۵	۱۷۵	۱۷۵	۱۷۵
فشار خودزاد سامانه (bar)	۱۰/۱	۱۰/۲	۱۰/۲	۱۰/۲
دور همزن (rpm)	۴۵۰	۴۵۰	۴۵۰	۴۵۰
مدت زمان (h)	۴۰	۴۰	۴۰	۲۴

آزمون‌های مشخصه‌یابی

برای تحلیل ساختاری و تعیین نوع فازهای تشکیل‌دهنده از دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل Bruker d8 Advance که مجهز به پرتو تک‌فام $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 1.5406 \AA ، آنگستروم و ولتاژ 40 kV و شدت جریان 30 mA است، استفاده شد. دستگاه Bruker Vertex 80 که مجهز به آشکارساز برودتی جیوه MCT-NB بود برای طیف‌شناسی FTIR و شناسایی ارتعاش‌های ساختاری به کار رفت. همچنین، ریخت‌شناسی و بررسی ریزساختار بلورها تحت شرایط خلأ و با ولتاژ 10 kV به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM) مدل MIRA TESCAN3 انجام شد. به همراه این آزمون، تجزیه عنصری با روش EDS نیز برای تخمین تقریبی ترکیب عنصری نمونه‌ها به کار گرفته شد و نتیجه‌های آن با مقادیر کمی اکسیدهای سازنده کاتالیست‌ها به‌ویژه اکسیدهای شامل SiO_2 ، Al_2O_3 و Na_2O و غیره به‌دست‌آمده از دستگاه XRF مقایسه شد. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی (مساحت سطح و حجم/قطر حفره) کاتالیست‌های ZSM-5، هم‌دماهای جذب و واجذب گاز N_2 (در نقطه جوش نیتروژن مایع) با دستگاه 2000 NOVA ساخت شرکت QuantaChrome به‌دست آمد. پیش از



شکل ۱ تجهیزات آزمایشگاهی تهیه زئولیت ZSM-5 در مقیاس ۵ لیتر

همچنین، برای بررسی زمان تبلور، نمونه ۴ در مدت آب‌گرمایی کمتر تهیه شد. پس از تبلور، نمونه‌ها تا زمانی که pH محلول به کمتر از ۹ و رسانایی به کمتر از $15 \mu\text{S}/\text{cm}$ برسد، با آب مقطر شستشو داده شدند. سپس کیک نهایی به‌دست آمده در دمای $105 \text{ }^\circ\text{C}$ در مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شد. کلسینه‌شدن نمونه‌ها در دو مرحله انجام گرفت. ابتدا دمای کوره با سرعت $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ به $350 \text{ }^\circ\text{C}$ رسیده و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداشته شد و سپس با همین سرعت تا دمای $530 \text{ }^\circ\text{C}$ افزایش یافت و ۶ ساعت در این دما باقی‌ماند. جدول ۱ خلاصه‌ای از ویژگی‌های ژل و شرایط تهیه نمونه‌ها را ارائه می‌دهد.

اندازه‌گیری، کلیه نمونه‌ها در دمای 300°C برای مدت ۱۶h تحت اتمسفر گاز نیتروژن آماده‌سازی شدند. دستگاه TG/DTG ساخت شرکت PerkinElmer نیز برای تجزیه وزن‌سنجی TGA به‌کار رفت. برای انجام آزمایش ابتدا وزن مشخصی از نمونه تهیه‌شده را بر قاب آلومینیمی دستگاه قرار داده و سپس با برقراری جریان گاز هوا (۷۵ ml/min)، با شیب دمایی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ دمای محفظه نمونه از دمای ۲۵ تا دمای 900°C گرمادهی شد.

بازی‌بودن محلول اثر گذاشته و موجب حل‌شدن دوباره ذره‌های آلومینوسیلیکات‌ها در فاز مایع و در نتیجه شرکت کمتر اتم‌های سیلیکون و آلومینیم در ساختار می‌شود. با توجه به نقش الگوی کمتر اتانول در مقایسه با ترکیب‌های آمونیمی، اثر pH بر بازده تولید می‌تواند محسوس‌تر باشد. همچنین، الکل‌ها به‌خوبی ترکیب‌های آمونیمی، نمی‌توانند با گروه‌های انتهایی Si-OH در سیلیکات‌های آنیونی پیوند برقرار کنند. بنابراین، میزان Al در محلول تهیه‌شده می‌تواند نقش موثری بر میزان شرکت سیلیکای در ساختار و در نتیجه بازده تولید و بلورینگی زئولیت داشته باشد، به‌گونه‌ای که در نسبت‌های بالای $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، تهیه ZSM-۵ با اتانول دشوار است [۱ و ۱۰]. از سویی دیگر مقایسه نمونه‌های ۲ و ۴ نشان می‌دهد که کاهش زمان تبلور از ۴۰ ساعت به ۲۴ ساعت می‌تواند منجر به کاهش ۴ درصدی بازده تولید شود. نکته حائز اهمیت از داده‌های جدول ۲، اثرهای قوی‌تر ترکیب ژل تهیه‌شده بر مقدار بازده تولیدی زئولیت در مقایسه با مدت زمان تبلور است.

نتیجه‌ها و بحث

بازده تولید زئولیت

نسبت وزن نمونه خشک کلسینه‌شده به وزن اکسیدهای آلومینیم و سیلیکون موجود در مخلوط تهیه‌شده برای هر یک از نمونه‌ها محاسبه و به‌عنوان بازده تولید در جدول ۲ گزارش شده است. همان‌طور که از نتیجه‌ها مشخص است نمونه ۱ و ۲ به‌ترتیب با بیشینه و کمینه مقدار نسبت‌های OH^-/SiO_2 و $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، کمینه و بیشینه بازده را نشان می‌دهند. نسبت OH^-/SiO_2 بر میزان

جدول ۲ بازده تولید نمونه‌های ZSM-۵ تهیه‌شده به کمک اتانول

نمونه	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
نمونه	۱۶۷٫۴	۱۷۳٫۳	۱۷۳٫۶	۱۷۳٫۳
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ در ترکیب اولیه (g)	۱۴۶٫۳	۱۶۹٫۶	۱۶۱٫۷	۱۶۱٫۷
وزن نهایی پس از کلسینه‌شدن (g)	۸۷٫۴	۹۷٫۹	۹۳٫۲	۹۳٫۳
بازده تولید زئولیت (%)				

طیف‌های فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

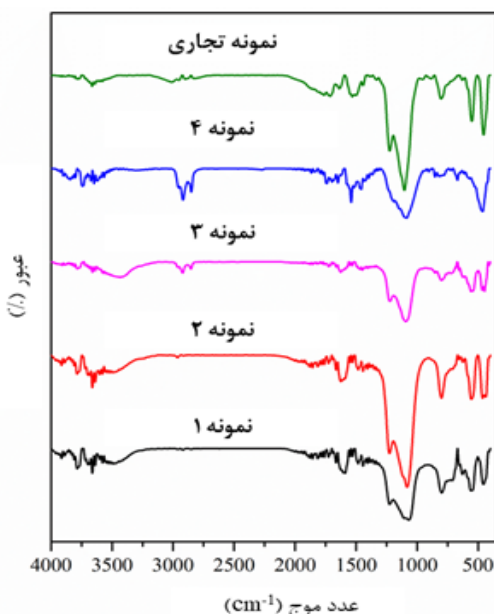
ارتعاش‌های ساختاری در نزدیکی اعداد موجی ۴۵۰، ۵۴۰، ۸۰۰، ۱۱۲۰ و 1225 cm^{-1} که مشخصه زئولیت ZSM-۵ است، برای همه نمونه‌های تهیه‌شده و تجاری در شکل ۲ مشاهده می‌شود. پیک‌های جذب‌شده در ۴۵۰، ۸۰۰ و 1100 cm^{-1} از ویژگی‌های همه ساختارهای شامل سیلیکا امانند سیلیکا، کوارتز و انواع زئولیت‌هاست که به ترتیب

مربوط به ارتعاش‌های خمشی، ارتعاش‌های کششی متقارن و ارتعاش‌های کششی نامتقارن واحدهای چهاروجهی T-O ($\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$) در ساختار است [۲۵]. پیک‌های ظاهرشده در 550 cm^{-1} و 1223 cm^{-1} به نوع ساختار حساس هستند و به‌طور تقریبی بیانگر ساختارهای زئولیتی با حلقه‌های پنج‌عضوی^۱ مانند ZSM-۵ است. پیک 1223 cm^{-1} مربوط به

۱. Five membered-rings

سال پانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۰

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۲ طیف‌های FTIR نمونه‌های ZSM-5 تجاری و تهیه شده با کمک اتانول

مقدار بلورینگی نسبی به دست آمده برای نمونه‌های ۱ تا ۴ به ترتیب برابر ۱۴۸، ۱۲۸، ۱۲۷ و ۲۹٪ بود. همه نمونه‌ها به جز نمونه ۴ از بلورینگی بیشتری در مقایسه با نمونه تجاری (۹۵٪) برخوردار بودند. نمونه ۴ اگرچه بازده بیشتری در مقایسه با نمونه ۱ داشت ولی کاهش شدید پیک‌های ۵۵۰ و 1223 cm^{-1} نشان می‌دهد که بخش بیشتر آن را مواد آمورف تشکیل می‌دهند. از این رو، بر خلاف الگو آمونیمی TPA^+ ، الگو اتانول قدرت ساختاردهی کامل ZSM-5 را در مدت ۲۴ ساعت در دمای 175°C ندارد. به منظور بررسی این نکته، شکل هندسی و موقعیت قرارگیری در ساختار را برای هر دو مولکول اتانول و TPA^+ بررسی کردیم. زئولیت ZSM-5 از کانال‌های مستقیم ($5.4 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$) و سینوسی ($5.1 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$) تشکیل شده است که تقاطع این کانال‌ها با یکدیگر حفره‌های 7 \AA را ایجاد می‌کند (شکل ۳). TPA^+ به دلیل ابعاد مولکولی بزرگ می‌تواند تنها درون این حفره‌ها قرار گیرد و قابلیت نفوذ درون کانال‌ها را ندارد.

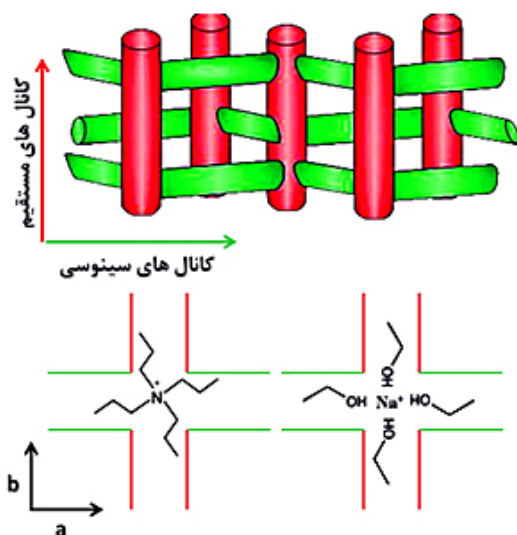
ارتعاش‌های کششی نامتقارن پیوندهای خارجی است که به صورت زنجیره‌ای از حلقه‌های دوتایی پنج عضوی در ساختار ZSM-5 وجود دارند. جابه‌جایی در این فرکانس می‌تواند نمایانگر افزایش نسبت Si/Al در ساختار باشد. افزون‌براین، نوارهای ناحیه نزدیک 1450 و 2800 تا cm^{-1} در ارتعاش‌های FTIR، مربوط به ناخالصی‌ها در سطح زئولیت است که برای نمونه ۴ قابل توجه است. با توجه به مدت زمان کوتاه تبلور، نمونه ۴ متشکل از مواد آریخت است که ذره‌های کلوخه‌ای شکلی را تشکیل می‌دهند که موجب افزایش مقاومت‌های نفوذی و خروج سخت‌تر ترکیب‌های آلی از ساختار در طول کلسینه‌شدن می‌شود. پیک‌های ظاهر شده در حدود 3610 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی اسیدهای قوی ناشی از گروه OH واقع شده در Si(OH)Al است [۲۵]، و پیک‌های موجود در گستره cm^{-1} 3740 به گروه‌های OH پایانی در سطح بلورهای زئولیت مرتبط است که می‌تواند در ژل و یا ناخالصی‌هایی که به بلور تبدیل نشده است نیز نمایان شود. این پیک در نمونه ۴ با شدت بیشتری در مقایسه با سایر نمونه‌ها وجود دارد. همچنین، برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ پیک‌های پهنی نیز در گستره cm^{-1} 3500 ظاهر می‌شود که مرتبط با پیوندهای هیدروژنی مجاور گروه‌های هیدروکسیلی است [۲۶].

مقدار بلورینگی نسبی نمونه‌ها از طریق نسبت شدت جذب^۱ در 540 cm^{-1} به شدت جذب در 450 cm^{-1} بر پایه معادله ۱ محاسبه شد. این نسبت برای ZSM-5 با ۱۰۰ درصد بلورینگی برابر ۰/۸ است [۲۲].

$$\text{درصد بلورینگی نسبی (FTIR)} = \left(\frac{540}{450} \right) \times 100 \quad (1)$$

1. Optical density

معناداری وجود دارد. در ابتدا ژل به کمک آنیون‌های OH^- در محلول حل می‌شود. با مصرف OH^- غلظت آنیون‌های سیلیکات حل‌شده رفته‌رفته افزایش می‌یابد. هنگامی که بین ژل و آنیون‌های سیلیکات تعادل برقرار شد pH ثابت باقی می‌ماند. این دوره مرحله القای زئولیت است که موجب تشکیل هسته می‌شود. به محض تشکیل هسته، آنیون‌های سیلیکات در ساختار شرکت می‌کنند و با واکنش‌های تراکمی موجب رشد بلورها می‌شوند. این واکنش موجب آزاد شدن OH^- و در نتیجه افزایش محسوس pH در محلول می‌شود. افزایش قلیایی شدن محیط خود موجب حل شدن بیشتر ژل در محلول و رشد بیشتر بلورها خواهد شد. از این رو، می‌توان این‌گونه استنباط کرد که برای یک محلول تهیه‌شده یکسان، نمونه‌هایی که pH بیشتری پس از تبلور دارند به‌طور کلی بلورینگی بیشتری نیز خواهند داشت که می‌تواند روش ارزیابی مناسبی در مقیاس‌های صنعتی باشد.



شکل ۲ طرحواره‌ای از چگونگی قرارگیری الگوهای TPA^+ و اتانول در شبکه بلوری زئولیت ZSM-۵

بزرگ بودن اندازه TPA^+ در مقایسه با قطر کانال‌ها، آزادی حرکت و پویایی این مولکول را کاهش می‌دهد که این امر می‌تواند تأثیر مثبتی در سرعت هسته‌زایی و تبلور داشته باشد. با این وجود، بزرگی این ترکیب آمونیمی به حدی نیست که موجب نامساعد شدن انرژی تعاملی با ساختار زئولیت شود. در زئولیت‌های تهیه‌شده با الکل، یون Na^+ در مرکز تقاطع کانال‌ها قرار گرفته و با چهار مولکول الکل که زنجیره آن‌ها به درون کانال‌ها بسط یافته، احاطه می‌شود و ترکیب چهاروجهی مثبتی را مشابه با TPA^+ ایجاد می‌کند. با این حال، اتانول با قطر سینتیکی 4.5 \AA به‌آسانی قادر است افزون بر تقاطع‌ها، در درون کانال‌ها نیز جای بگیرد. این موضوع اگرچه می‌تواند موجب توزیع بهتر Al در درون کانال‌ها شود، مدت زمان القا در تبلور را افزایش خواهد داد [۲۷]. افزون بر اندازه مولکول، چیدمان و تقارن ساختاری نیز در عملکرد مولکول مؤثر است. نزدیکی نیتروژن به ساختار زئولیت، انرژی تعاملی با ساختار را نامساعد می‌کند. اگرچه بسیاری از الکل‌ها و آمین‌ها ویژگی الکترونی مناسب را برای عملکرد الگوی دارند، با این حال تقارن چهاروجهی TPA^+ موجب می‌شود نیتروژن در مرکز حفره قرار گرفته و شاخه‌های آلکیلی در راستای کانال‌ها جای بگیرند که این امر پایداری و انرژی تعاملی بسیار مساعدی را برای TPA^+ فراهم می‌سازد که در ساختار الکل‌ها مشاهده نمی‌شود. بنابراین، می‌توان گفت TPA^+ خاصیت پرکنندگی^۱ و ساختاردهی مناسب‌تری در مقایسه با اتانول دارد.

همچنین، مقادیر pH محلول پس از فرایند تبلور برای دو نمونه ۲ و ۴ مقایسه شد. این دو نمونه با وجود داشتن ترکیب‌های یکسان در ژل تهیه‌شده ($\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0.12$) پس از تبلور pH‌های متفاوتی داشتند که برای نمونه ۲ و ۴ به ترتیب برابر ۱۱/۳۵ و ۱۱/۰۴ بود. از این رو، می‌توان گفت که بین pH محلول تهیه‌شده و مقدار بلورینگی زئولیت ارتباط

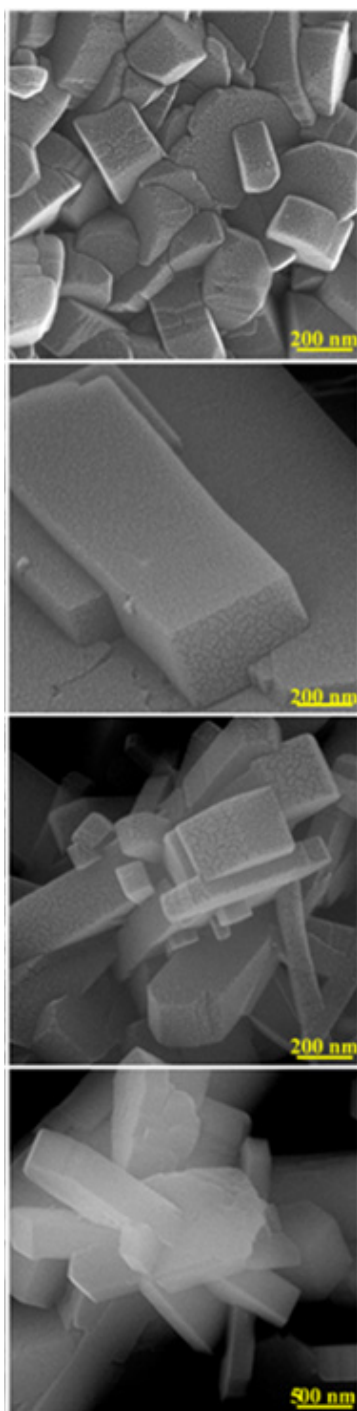
الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

شش ضلعی هستند (مانند نمونه‌های تهیه شده بدون الگو و یا الگوهای الکلی)، طی فرایند آماده‌سازی برای XRD، نسبت به چگونگی قرارگیری در ظرف نمونه و فشاری که به آن اعمال می‌شود حساس هستند و این عوامل می‌تواند بر شدت برخی از پیک‌ها مانند پیک‌های گستره 2θ برابر با 7° تا 10° اثرگذار باشد در حالی که این نتیجه برای ZSM-5 که به صورت ذره‌های کروی بودند، صادق نبود.

شدت بالای همه پیک‌ها نشان می‌دهد که تهیه ZSM-5 با سیلیکای متوسط در مقیاس بزرگ با بلورینگی و خلوص بالا با اتانول امکان‌پذیر است. افزایش مقیاس تهیه و شدت هم‌زدن بالا موجب اعمال نیروهای برشی می‌شود که با تأثیر مستقیم بر فرایند هسته‌زایی و رشد بلور، می‌تواند فاز MFI^۶ را به فازهای پایدارتری از جمله MOR^۷ تبدیل کند [۲۱]. با این حال این تغییر نامطلوب در مطالعه حاضر مشاهده نشد. مقدار بلورینگی نسبی این زئولیت‌ها برپایه استاندارد ۰۱-۵۷۵۸-ASTMD از مجموع سطح زیر پیک‌ها در گستره زوایای گستره 2θ برابر با $22/5^\circ$ تا 25° نسبت به نمونه مرجع (زئولیت تجاری) با معادله ۲ محاسبه و برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب ۱۰۰، ۱۰۲/۵ و ۱۱۰/۰٪ به‌دست آمد که بیانگر این است که همه نمونه‌های تهیه شده در مدت ۴۰ ساعت، بلورینگی برابر و حتی بیشتر از نمونه تجاری را نشان می‌دهند. افزایش ویژگی بازی ژل تهیه شده $(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2)$ در نمونه ۳، موجب افزایش بلورینگی می‌شود. این نتیجه می‌تواند به دلیل افزایش نسبی حلالیت ذره‌ها در محلول باشد که منجر به کاهش دوره القا و افزایش سرعت رشد بلورها و در نتیجه بهبود بلورینگی زئولیت می‌شود [۳].

الگوی XRD مربوط به زئولیت صنعتی و نمونه‌های ۱ تا ۳ در شکل ۴ نمایش داده شده است. همان‌طور که از شکل پیداست خطوط پراش مشاهده شده در گستره زوایای 2θ برابر با 7° تا 10° و 23° تا 25° بیانگر فاز خالص زئولیت ZSM-5 در سامانه بلوری چهارگوشه‌ای^۱ است (JCPDS: ۴۴-۰۰۰۲). برپایه گزارش‌های انجام‌شده ساختار بلوری ZSM-5 به‌طور معمول به‌صورت راست‌گوشه‌ای^۲ است که در اثر حضور الگو، جذب مواد آلی در ساختار، افزایش دما، تبادل یونی و یا تشکیل کک می‌تواند به حالت‌های تک‌شیبی^۳ و یا چهارگوشه‌ای تبدیل شود که یک فرایند برگشت‌پذیر است. عناصر خارج ساختاری و موقعیت آن‌ها، نسبت Si/Al و اندازه ذره‌ها می‌تواند در تقارن ساختار بلوری و صحت تشخیص آن نقش داشته باشد [۲۸ تا ۳۲]. همچنین، به دلیل طبیعت شبه‌چهارگوشه‌ای^۴ بودن ZSM-5، موقعیت تعدادی از انعکاس‌های ضعیف نوع $hk0$ ($h=2n$) در تعیین ساختار بلور بسیار اثرگذار است. این انعکاس‌ها ممکن است به‌آسانی با پراش‌سنج‌های آزمایشگاهی در زمینه طیف محو شده و یا به‌صورت پیک شانه آشکار شود که منجر می‌شود مقادیر a و b به خوبی تعیین نشود [۳۳]. الگوی XRD به‌دست‌آمده از نمونه‌ها همخوانی خوبی با زئولیت صنعتی که به‌عنوان نمونه مرجع استفاده شده است، دارد. با این حال شدت دو پیک تیز آشکار شده در گستره 2θ برابر با 7° تا 10° برای نمونه‌های تهیه شده نسبت به نمونه صنعتی کمتر است. این نتیجه می‌تواند به دو علت باشد. ۱) حضور آب، الگو و هرگونه مواد آلی در حفره‌های درون بلوری می‌تواند شدت این دو پیک را کاهش دهد [۳۴]. ۲) برپایه یافته‌های دای^۵ و همکارانش [۳۱]، ZSM-5 تهیه شده که به‌صورت ذره‌های صفحه‌ای

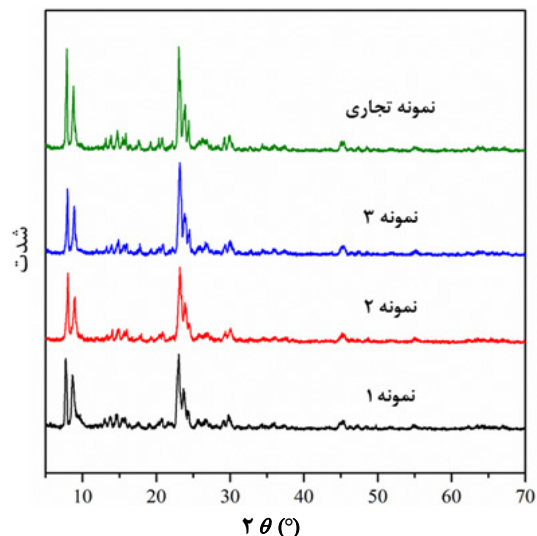
1. Tetragonal	2. Orthorhombic	3. Monoclinic
4. Pseudo-tetragonal	5. Dai	6. Mobile five
7. Mordenite		



شکل ۴ تصویرهای FE-SEM زئولیت ZSM-5 تجاری و نمونه‌های تهیه‌شده با اتانول

$$\text{درصد بلورینگی XRD نسبی} = \frac{\sum_{\theta=20}^{25} I_{\theta}}{\sum_{\theta=20}^{25} I_{\theta}^{\text{مرجع}}} \times 100 \quad (2)$$

نمونه تجاری



نمونه ۱

شکل ۳ الگوهای XRD زئولیت تجاری و ZSM-5 کلسینه‌شده به‌دست آمده با اتانول

نمونه ۲

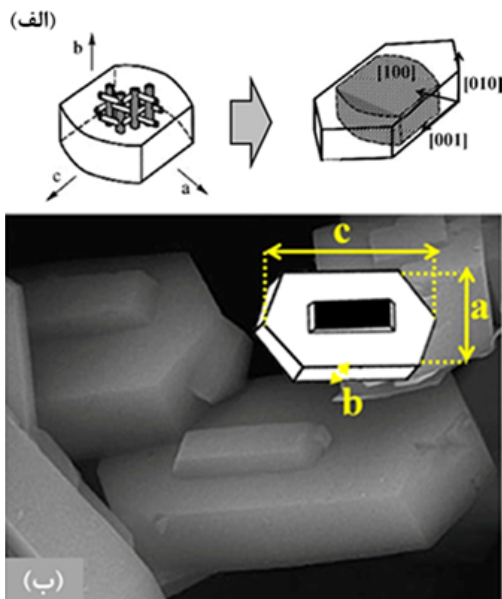
تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پویشی میدانی

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی زئولیت‌های تجاری و تهیه‌شده را نمایش می‌دهد. ذره‌های بلوری زئولیت تجاری به صورت کلوخه‌ای از صفحه‌های مستطیلی شکل هستند. تصاویر نمونه‌های تهیه‌شده با اتانول، بلورهای شش ضلعی کشیده (تابوتی شکل) با بلورینگی بالا و سطح صاف را نمایش می‌دهند. در این نمونه‌ها، رشد بلورها در جهت c نسبت به سایر جهتها بیشتر است که از مشخصه‌های ذاتی ساختار ZSM-5 است. برپایه قانون براوه-فریدل-دونای-هارکر^۱ سرعت رشد در یک جهت بلوری رابطه معکوس با فاصله d_{hkl} دارد. با این حال نوع و مقدار مواد شرکت‌کننده در واکنش می‌تواند بر سرعت رشد در جهت‌های متفاوت بلور و در نتیجه بر شکل ساختار و نسبت ابعاد اثرگذار باشد [۳۵ و ۳۶].

نمونه ۳

1. Bravais-Friedel-Donnay-Harker

حل شدن بهتر و سریع‌تر ذره‌های ژل درون فاز مایع می‌شود. حضور بیشتر ذره‌های سیلیکات و آلومینوسیلیکات در محلول، سرعت تشکیل هسته را افزایش می‌دهد. افزایش تعداد هسته در سامانه، سطح در دسترس را برای مواد سازنده افزایش و منجر به رشد بلور در همه جهتها خواهد شد. از سویی دیگر افزایش pH در محلول می‌تواند، موجب حل شدن خود بلور، البته با سرعتی کمتر از ژل شود و بنابراین، مانع رشد سریع بلور به‌ویژه در جهت c خواهد شد. افزایش نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ نیز می‌تواند دو اثر متقابل را بر سامانه اعمال کند.



شکل ۵ طرحواره‌ای از تغییر شکل بلورهای سنتز شده با الگوی TPA^+ از حالت قایقی به تابوتی با کاهش رشد تبلور (الف) و تصویر بلورهای تابوتی جفت‌شده در نمونه ۱ (ب)

همان‌طور که می‌دانیم، یون‌های سیلیکات می‌توانند با گروه‌های سیلیکاتی و یا آلومینات پیوند و واحدهای سازنده هسته را تشکیل دهند. درحالی‌که برپایه قانون لوئنتسین،

با توجه به بیشتر داده‌های گزارش شده در پژوهش‌ها، شکل اولیه بلورهای ZSM-5 تهیه شده با TPA^+ به صورت قایقی و با لبه‌های گرد است [۳۷ و ۳۸] که با طولانی شدن واکنش تبلور و کاهش ذره‌های سیلیکات و آلومینوسیلیکات موجود در محلول، در نهایت می‌تواند به صورت تابوتی نمایان شود (شکل ۶-الف). برپایه قانون هارتمن-پردوک^۱، شکل لایه‌های جدید تشکیل شده بر سطح زئولیت به سرعت رشد بلورها بستگی دارد. در یک سامانه با سرعت رشد بالا، بلورها بدون لبه هستند که با کاهش سرعت رشد، لبه‌ها در بلورها آشکار می‌شوند [۳۹]. از این رو، برپایه شکل ۵، حضور لبه‌های مشخص در بلورهای تهیه شده با اتانول می‌تواند بیانگر سرعت کمتر این الگو، در مقایسه با TPA^+ ، در ساختاردهی شبکه‌های بلوری باشد. میانگین اندازه ذره‌های محاسبه شده با نرم‌افزار Image J برای نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ بر حسب $a \times b \times c$ به ترتیب $4.5 \times 0.8 \times 1.8 \mu\text{m}$ ، $3.8 \times 0.3 \times 0.9 \mu\text{m}$ و $1.9 \times 0.1 \times 0.3 \mu\text{m}$ است. همان‌طور که از نتیجه‌ها پیداست با افزایش نسبت OH^-/SiO_2 از نمونه ۲ (۰/۱۲) به نمونه ۳ (۰/۱۵) اندازه بلورها افزایش و نسبت ابعادی L_c/L_a از ۶/۳ به ۴/۲ کاهش می‌یابد. با این حال هنوز بلورها به صورت شش‌ضلعی‌های باریک و بسیار کشیده هستند. با افزایش بیشتر نسبت OH^-/SiO_2 و افزایش هم‌زمان $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در نمونه ۱، اندازه بلورها در جهت c اندکی زیاد می‌شود ولی با توجه به رشد بلور در سایر جهتها، نسبت L_c/L_a به ۲/۵ کاهش می‌یابد. همچنین، جالب توجه است که با این تغییر، رشد بین بلوری ذره‌ها بر صفحه [۱۰۰] آغاز شده و بلورهای جفت‌شده شش‌ضلعی پدیدار می‌شود (شکل ۶-ب).

برای تحلیل این رفتار بایستی نقش OH^-/SiO_2 و $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بر سازوکار تبلور مشخص شود. افزایش OH^-/SiO_2 در ترکیب ژل موجب افزایش pH محلول و در نتیجه

1. Hartman-Perdok

تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش‌های EDS و XRF طیف‌های تفکیک انرژی نمونه‌های تهیه‌شده برای بررسی شبه‌کمی اجزای ساختاری نمونه‌ها ارزیابی شد. درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در جدول ۳ ذکر شده است. در میان نمونه‌های تهیه‌شده، تنها نمونه ۳ پس از تهیه در سه مرحله با آمونیم نترات تبادل یونی شده و سپس دوباره کلسینه شده است. برپایه نتیجه‌های EDS، اجزای اصلی ساختار همه زئولیت‌ها را عناصر سیلیکون، آلومینیم و مقدار بسیار کمی Na تشکیل می‌دهد. نمونه ۳ که حالت هیدروژنی زئولیت است مقدار ناچیزی Na در ساختار دارد که نشان‌دهنده تبادل یونی مناسب در زئولیت‌های تهیه‌شده با اتانول است. برپایه داده‌های جدول، درصد اتمی عنصر Al برای نمونه‌های ۲ و ۳ از نمونه ۱ بیشتر است که با توجه به ترکیب اجزای اولیه ژل تهیه‌شده، این نتیجه قابل انتظار است.

یون‌های Al فقط می‌توانند با گروه‌های سیلیکاتی پیوند برقرار کرده و در ساختار شرکت کنند [۴۰]. بنابراین، انتظار می‌رود افزایش Si/Al در ساختار موجب افزایش هسته‌زایی و کاهش زمان القا شود. با این حال، نقش Al در سامانه‌هایی با الگو الکلی می‌تواند کمی متفاوت‌تر از هنگامی باشد که از یون‌های آمونیمی استفاده می‌شود. بارخشی الکل‌ها، شرکت آنیون‌های سیلیکاتی را در ساختار دشوارتر می‌سازد. بنابراین، حضور بیشتر یون‌های آلومینیم می‌تواند شرکت ذره‌های سیلیکاتی در بلور را آسان کند و موجب افزایش سرعت رشد بلورها شود. بر این پایه، با توجه به اثرهای نسبت‌های OH⁻ /SiO₂ و SiO₂/Al₂O₃ در تبلور، می‌توان اینگونه نتیجه‌گیری کرد که افزایش سرعت هسته‌زایی و کاهش سرعت رشد بلور، موجب کاهش نسبت ابعادی L_c/L_a می‌شود و با توجه به رشد سینتیکی بلور در جهت b، تشکیل لایه جدید بر صفحه [۱۰۰] و شکل‌گیری بلورهای تابوتی جفت‌شده قابل انتظار است.

جدول ۳ نتیجه‌های تجزیه عنصری با روش EDS برای نمونه‌های تهیه‌شده ZSM-۵

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol.%)	درصد اتمی (A%)				درصد وزنی (wt%)				نمونه
	Na	Si	Al	O	Na	Si	Al	O	
۴۷٫۱۷	۰٫۷۹	۲۶٫۹۸	۱٫۱۵	۷۱٫۰۸	۰٫۹۳	۳۸٫۹۸	۱٫۵۹	۵۸٫۴۹	نمونه ۱
۴۶٫۸۲	۱٫۳۱	۲۶٫۱۵	۱٫۷۰	۷۰٫۸۴	۱٫۵۵	۳۷٫۷۹	۱٫۵۵	۵۸٫۳۰	نمونه ۲
۲۹٫۸۷	۰٫۱۷	۲۷٫۸۶	۱٫۸۷	۶۹٫۷۳	۰٫۱۹	۳۹٫۸۳	۲٫۵۶	۵۶٫۸	نمونه ۳

بیشتر برای مقایسه کیفی نمونه‌ها و درصد تقریبی عناصر در ساختار استفاده می‌شود. از این‌رو، برای اطمینان و مقایسه این نتیجه‌ها روش XRF به‌کار گرفته شد. نتیجه‌های تجزیه عنصری نمونه‌های سنتزی کلسینه‌شده با روش XRF در جدول ۴ بیان شده است. نسبت‌های مولی SiO₂/Al₂O₃ در ساختار زئولیت ۱ و ۲ کمتر از مقدار آن در ژل اولیه است. این نتیجه بیانگر آن است که بیشتر ذره‌های Al موجود در ژل در ساخت شبکه

در نتیجه‌های کمی به‌دست آمده از تجزیه عنصری EDS، بر خلاف ترکیب مولی در ژل تهیه‌شده، تفاوت چندانی بین نسبت‌های مولی SiO₂/Al₂O₃ در نمونه ۱ و ۲ مشاهده نمی‌شود که می‌تواند به دلیل خطای روش EDS باشد. در صورت توزیع نامتقارن اجزا در ساختار، این مقدار نمی‌تواند بیانگر درصد اجزا در کل نمونه باشد. این خطا برای ذره‌های متخلخلی مانند زئولیت‌ها بسیار قابل‌توجه‌تر است. بنابراین، از این روش

بلوری زئولیت شرکت کرده‌اند. با افزایش میزان سیلیکا در محلول تهیه‌شده، تفاوت بین نسبت مولی اکسیدهای ژل تهیه‌شده و فراورده نهایی نیز بیشتر خواهد شد. بر این پایه علت ناموفق بودن تهیه ZSM-5 در نسبت‌های سیلیکای بالا با الگو اتانول بدین خاطر است که پس از شرکت کامل Al در ساختار، تبلور ZSM-5 متوقف می‌شود و بخش زیادی از سیلیکات‌ها در ساختار وارد نخواهند شد. درحالی‌که الگوهای آمونیمی به‌خوبی با آنیون‌های سیلیکات پیوند برقرار می‌سازند و بنابراین، ویژگی ساختاری زئولیت وابستگی شدیدی به مقدار حضور Al در ژل ندارد. برخلاف دو نمونه دیگر، نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در نمونه تهیه‌شده ۳ بیشتر از این مقدار در ژل اولیه است. با توجه به انجام تبادل یونی بر این زئولیت، این نتیجه می‌تواند به دلیل آلومینیم‌زدایی جزئی در اثر تبادل یونی با محلول نیترات آمونیم باشد. مقادیر به‌دست آمده برای Na در ساختار نمونه‌ها نشان می‌دهد که تبادل یونی می‌تواند مقدار این عنصر را در نمونه‌ها به خوبی از حدود ۲/۵ به زیر ۰/۰۵٪ تقلیل دهد. همچنین، مقدار L.O.I^۱ (کاهش وزن ناشی از احتراق تا دمای °C ۹۵۰) برای همه نمونه‌ها بسیار کمتر از ۴٪ (مقدار بیشینه مجاز) است.

جدول ۴ اجزا سازنده ساختار زئولیت‌های سنتزی تعیین شده با

روش XRF

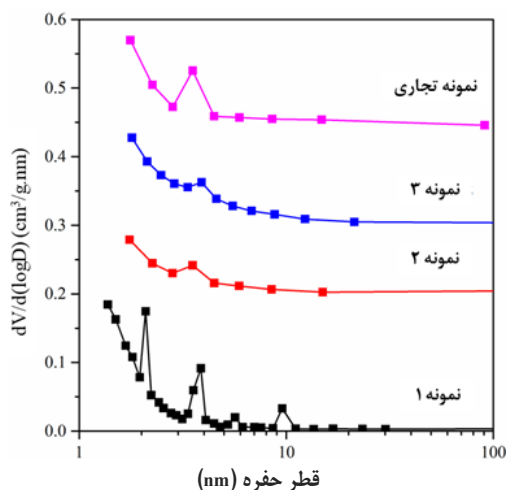
نام نمونه	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳
SiO ₂ (wt%)	۹۵,۸۳	۹۲,۸۴	۹۴,۶۰
Al ₂ O ₃ (wt%)	۲,۳۲	۳,۴۳	۲,۹۸
Na ₂ O (wt%)	۱,۶۲	۲,۲۸	۰,۰۴
Fe ₂ O ₃ (wt%)	۰,۰۰	۰,۰۰	۰,۰۲
K ₂ O (wt%)	۰,۱۵	۰,۱۶	۰,۰۰
(wt%) CaO	۰,۰۸	۰,۱۰	۰,۰۳
(wt%) L.O.I	۰,۰۰	۱,۱۹	۲,۳۳
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (نسبت مولی)	۷۰,۱۰	۴۵,۹۳	۵۳,۸۷

از سویی دیگر مقایسه نتیجه‌های روش‌های XRF و EDS می‌تواند نسبت به چگونگی توزیع Al در ساختار به ما اطلاعاتی نسبی دهد. همان‌گونه که از نتیجه‌ها پیداست مقادیر XRF و EDS برای نمونه ۲ نزدیک به هم است که می‌تواند بیانگر توضیح یکنواخت Al در ساختار این زئولیت باشد. درحالی‌که برای نمونه ۱ و ۳ تفاوت زیادی وجود دارد. علت این امر را می‌توان در چگونگی رشد بلورها و چگونگی آماده‌سازی ژل تهیه‌شده دانست. مطالعه‌ها نشان می‌دهد که در مرحله هسته‌زایی، یون‌های Al با سیلیکات‌های آریخت تشکیل پیوند داده و ذره‌هایی آریخت با حاشیه‌هایی غنی از Al شکل می‌گیرند. سپس تبلور از سمت بیرون به داخل ذره پیشروی کرده تا در نهایت بلور کامل تشکیل شود [۴۱]. از این رو، حضور بیشتر Al در سطح بلورهای زئولیت ZSM-5 پدیده‌ای محتمل است. با این حال، هم‌زدن و چگونگی آماده‌سازی محلول تهیه‌شده نیز می‌تواند در توزیع ذره‌ها در ساختار مؤثر باشد. افزودن محلول آلومینیم سولفات به محلول آب‌شیشه منجر به تشکیل ژل گران‌رو سفید رنگ می‌شود که با گذشت زمان روان‌تر می‌شود. افزودن آرام محلول آلومینیم به منبع سیلیکا و هم‌زدن یکنواخت ژل می‌تواند نقش موثری را در تهیه زئولیتی با ساختار یکنواخت‌تر و تکرارپذیری بالاتر ایفا کند. عدم یکنواختی مناسب ژل موجب می‌شود که ذره‌های درشت‌تری از سیلیکات‌های آریخت با Al پیوند برقرار کرده و احتمال تشکیل مناطق غنی از سیلیکا افزایش یابد. از سویی، افزایش نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ در ترکیب ژل شرایط را برای تشکیل مکان‌های غنی از سیلیکا افزایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه ۱ با نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ برابر با ۴، مقدار این نسبت در روش EDS بسیار کمتر از مقدار آن در XRF است.

نتیجه‌های جذب و واجذب نیتروژن

هم‌دماهای جذب و واجذب و توزیع اندازه حفره‌های به‌دست‌آمده از BJH برای زئولیت‌های کلسینه‌شده در شکل‌های ۷ و ۸ نمایش داده شده است و ویژگی‌های

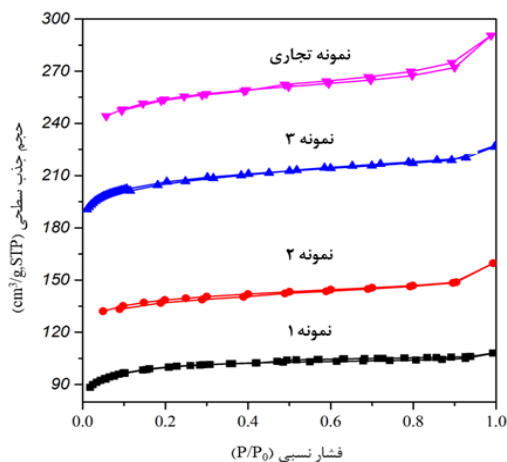
1. Loss on ignition



شکل ۷ توزیع اندازه حفره‌های (منحنی BJH-بخش واجذب) نمونه کاتالیست‌های ZSM-5 تهیه‌شده و صنعتی (فاصله بین هر نمودار در محور عمودی ۱۰٪ است).

در نمودارهای توزیع اندازه حفره‌ها، اصلی‌ترین پیک در کمتر از ۴ نانومتر پدیدار می‌شود که بیانگر چیره‌بودن ساختار میکروحفره در شبکه بلوری است. در فشارهای نسبی حدود ۰/۴ دفع ناگهانی و یکباره نیتروژن رخ می‌دهد که همان مکان بسته‌شدن حلقه‌ها در هم‌دماها است. روش BJH این دفع را به حفره‌هایی با قطر حدود ۳ تا ۳/۵ نانومتر نسبت می‌دهد درحالی‌که هم‌زمان واجذب نیتروژن از حفره‌هایی با دهانه کوچک‌تر از ۳ نانومتر نیز در همین فشار نسبی اتفاق می‌افتد. بنابراین، پیک‌های آشکارشده در این گستره بیانگر فقط قطر ذکر شده نیست و مربوط به حجم همه حفره‌هایی با قطر کمتر از ۳/۵ نانومتر است. نمودار توزیع اندازه حفره‌های همه نمونه‌ها مشابه هم بوده و مؤید ساختار بلوری میکروحفره است. با این تفاوت که در نمونه ۱ پیکی در حدود ۱۰ نانومتر آشکار شده است که به‌صورت افزایش در اندازه قطر متوسط محاسبه‌شده از روش DH نیز دیده می‌شود (جدول ۵).

ساختاری استخراج‌شده از این نمودارها در جدول ۵ خلاصه شده است. هم‌دماهای نمونه‌های تهیه‌شده روندی مشابه داشته و همه آن‌ها از نوع I هستند که مشخصه ذاتی مواد میکروحفره با سطح خارجی کوچک است [۴۲]. شیب در گستره فشارهای نسبی کمتر از ۰/۴ ($P/P_0 < 0.4$) به شکل و ابعاد میکروحفره‌ها، اندازه مولکول جذب‌شده و برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده بستگی دارد. ملایم بودن شیب هم‌دما در این گستره نشان‌دهنده گستره باریک‌تر میکروحفره‌هاست (در اصطلاح فرامیکروحفره^۱ نامیده می‌شوند). همه نمونه‌ها حلقه پسماند نوع H4 را نشان می‌دهند که بیانگر حضور مزوحفره‌های شکافی در ساختار است و افزایش ملایم شیب هم‌دماها در فشارهای نسبی بزرگ‌تر از ۰/۹ می‌تواند بر حضور حفره‌های مزو و ماکرو در ساختار دلالت داشته باشد که بیشتر آن‌ها بین‌بلوری هستند و از فاصله بین ذره‌های بلوری چسبیده به هم ایجاد شده‌اند.



شکل ۶ هم‌دماهای جذب و واجذب نیتروژن نمونه کاتالیست‌های ۵- ZSM-5 تهیه‌شده و صنعتی (فاصله بین نمودارها در محور عمودی ۱- cm^3/g است).

جدول ۵ ویژگی‌های نمونه کاتالیست‌های ZSM-5 تهیه شده و صنعتی

نام نمونه	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه تجاری
$(m^3 g^{-1}) S_{BET}^a$	۴۱۸	۳۴۰	۴۴۳	۳۴۱
$(m^3 g^{-1}) S_{Micro}^b$	۳۶۸	۲۸۹	۳۶۸	۲۸۰
$(m^3 g^{-1}) S_{Meso}^b$	۵۰	۵۱	۷۵	۶۱
$(cm^3 g^{-1}) V_{Total}^c$	۰٫۱۷	۰٫۱۷	۰٫۲۰	۰٫۲۲
$(cm^3 g^{-1}) V_{Micro}^b$	۰٫۱۳	۰٫۱۱	۰٫۱۳	۰٫۱۳
$(cm^3 g^{-1}) V_{Meso}^d$	۰٫۰۴	۰٫۰۶	۰٫۰۷	۰٫۰۹
HF ^e	۰٫۰۹	۰٫۱۰	۰٫۱۱	۰٫۱۱
$S_{Meso}/S_{BET} (%)$	۱۲	۱۵	۱۷	۱۸
$V_{Micro}/V_{Total} (%)$	۷۹	۶۷	۶۵	۵۹٫۱
قطر حفره (Å) ^f	۲۹٫۴	۱۷٫۵	۱۸٫۰	۱۷٫۷

a سطح ویژه کل محاسبه شده با روش BET با استفاده از داده‌های جذب سطحی اندازه‌گیری شده با روش t-plot با استفاده از داده‌های جذب سطحی در گستره ضخامت ۳٫۵ تا ۵٫۵ آنگستروم

c حجم کل حفره‌های به دست آمده از مقادیر جذب در $P/P_0 = 0.99$

$V_{meso} = V_{ads, p/p_0=0.99} - V_{micro}$ d

$(V_{mic}/V_{total}) \times (S_{Ext}/S_{BET})$ e

f محاسبه شده با روش DH با استفاده از داده‌های جذب

نتیجه‌گیری

در کار حاضر امکان‌پذیری تولید ZSM-5 با سیلیکای متوسط با اتانول در مقیاس ۵ لیتر و با منابع Al و Si ارزان قیمت و در دسترس بررسی شد و اثرهای عامل‌های سنتزی و عملیاتی موثر بر ویژگی ساختاری زئولیت مطالعه شد. ابعاد مولکولی کوچک و بار خنثی اتانول، حساسیت زئولیت ZSM-5 را به شرایط تهیه افزایش داد. همچنین، موجب کاهش سرعت تبلور در مقایسه با TPA^+ شد. با این حال نتیجه‌ها حاکی از آن است که با تنظیم مناسب این عامل‌ها امکان تهیه صنعتی ZSM-5 با سیلیکای متوسط با بازده تولید، بلورینگی و سطح ویژه بالا وجود دارد. اثر ترتیب آماده‌سازی ژل و هم‌زدن مناسب محلول در مقیاس‌های بزرگ حائز اهمیت بود. همچنین، ارتباط معناداری بین مقدار بلورینگی و pH محلول نهایی مشاهده شد که می‌تواند به‌عنوان یک معیار برای بهینه‌سازی مدت زمان تبلور صنعتی، موردتوجه قرار گیرد. نتیجه‌های به دست آمده از تصاویر میکروسکوپی نشان داد که افزایش سرعت هسته‌زایی و

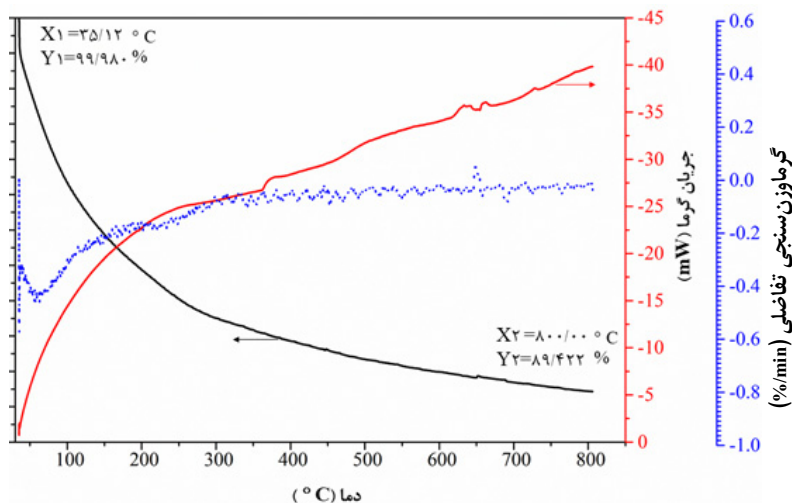
همان‌طور که می‌دانیم نمونه ۲ نسبت Si/Al بیشتری نسبت به نمونه‌های تهیه شده دیگر دارد. برپایه یافته‌های ما و همکارانش [۲] بالا بودن مقدار سیلیکا در ساختار و کم بودن اثر الگویی اتانول در مقایسه با ترکیب‌های آمونیمی، موجب سیلیکازدایی در محیط قلیایی ژل تهیه شده و ساییدگی بلور و در نتیجه ایجاد مزوحفره‌هایی در سطح بلور را منجر می‌شود. نتیجه‌های جدول نشان می‌دهد که نمونه ۳ با SiO_2/Al_2O_3 برابر با ۵۰ و OH^-/SiO_2 برابر با ۰٫۱۵ بیشترین حجم حفره، سطح ویژه و HF را نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.

نتیجه‌های تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و گرماوزن‌سنجی تفاضلی (DTG)

شکل ۹ نمودار وزن‌سنجی گرمایی را به همراه نمودارهای DTG-DTA برای نمونه ۲ نشان می‌دهد. کاهش وزن نمونه با گرما به صورت پیوسته است که در بازه دمایی ۳۰ تا ۸۰۰ °C حدود ۱۰٫۵٪ کاهش وزن اتفاق می‌افتد که بیشینه مقدار آن

کاهش سرعت رشد بلور منجر به کاهش L_c/L_a در بلورها می‌شود. افزایش OH^-/SiO_2 در سامانه از یک سو موجب کاهش زمان القا و در نتیجه تسهیل رشد بلورها در همه ابعاد شده و از سویی دیگر با دشوار ساختن شرکت یون‌های سیلیکاتی و آلومینوسیلیکاتی در ساختار، منجر به کاهش بهره زئولیت شد. همچنین، افزایش نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، رشد سینتیکی بلور را در جهت محور b تقویت کرد و موجب پدیدار شدن بلورهای دوقلوی شش‌ضلعی شد. افزون‌براین، بالابودن این نسبت، سیلیکازدایی از ساختار را به هنگام تبادل

یونی افزایش داد و منجر به شکل‌گیری مزوحفره در بلور شد. با این حال، برپایه روش‌های XRF و TGA، حذف قالب از ساختار و تبادل یونی در زئولیت تهیه‌شده با اتانول به‌آسانی و به‌طور مناسب قابل انجام است. همچنین، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در نسبت OH^-/SiO_2 برابر با ۰/۱۵ و مدت تبلور ۴۰ ساعت (در حضور همزن مناسب)، ZSM-۵ با سیلیکای متوسط ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = ۵۰$) خالص با بازدهی بالای ۹۰٪، بلورینگی نسبی ۱۰۰٪ و سطح ویژه $۴۴۳ \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به‌دست می‌آید.



شکل ۹ نمودارهای TGA-DTG-DTA نمونه ۲

مرکز تهران و مجتمع آموزش عالی اسفراین به منظور حمایت در انجام این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌شود.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

مراجع

- [1] Costa, E.; Uguina, M.; De Lucas, A.; Blanes, J.; J. Catal. 107, 317-324, 1987.
- [2] Ma, T.; Zhang, L.; Song, Y.; Shang, Y.; Zhai, Y.; Gong, Y.; Catalysis Science & Technology 8, 1923-1935, 2018.
- [3] Uguina, M.A.; de Lucas, A.; Ruiz, F.; Serrano, D.P.; Industrial & engineering chemistry research 34, 451-456, 1995.
- [4] Zhang, D.; Wang, R.; Yang, X.; Microporous Mesoporous Mater. 126, 8-13, 2009.

- [5] Falamaki, C.; Edrissi, M.; Sohrabi, M.; Zeolites 19, 2-5, 1997.
- [6] Feng, F.; Balkus, K.J.; J. Porous Mater. 10, 235-242, 2003.
- [7] Plank, C.J.; Rosinski, E.J.; Rubin, M.K.; US Patent, 4341748, 1982.
- [8] Van der Gaag, F.; Jansen, J.; Van Bekkum, H.; Applied catalysis 17, 261-271, 1985.
- [9] Fu, D.; Schmidt, J.E.; Pletcher, P.; Karakiliç, P.; Ye, X.; Vis, C.M.; Bruijninx, P.C.; Filez, M.; Mandemaker, L.D.; Winnubst, L.; Angew. Chem. Int. Ed. 57, 12458-12462, 2018.
- [10] Sang, S.; Chang, F.; Liu, Z.; He, C.; He, Y.; Xu, L.; Catal. Today. 93, 729-734, 2004.
- [11] Uguina, M.; Sotelo, J.; Serrano, D.; Applied catalysis 76, 183-198, 1991.
- [12] Song, W.; Justice, R.; Jones, C.; Grassian, V.; Larsen, S.; Langmuir 20, 8301-8306, 2004.
- [13] Albiero, J.K.; Schwaab, M.; Castilhos, F.D.; Coutinho, E.B.; Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental 19, 1325-1333, 2015.
- [14] Calsavara, V.; Baesso, M.L.; Fernandes-Machado, N.R.C.; Fuel. 87, 1628-1636, 2008.
- [15] Liu, X.; Sun, Y.; Catalysts 10, 198-211, 2020.
- [16] Al-Jubouri, S.M.; Microporous Mesoporous Mater. 303, 110296-110305, 2020.
- [17] Beyraghi, S.; Rostamizadeh, M.; Alizadeh, R.; Polyolefins Journal 8, 93-103, 2021.
- [18] Sun, H.; Peng, P.; Wang, Y.; Li, C.; Subhan, F.; Bai, P.; Xing, W.; Zhang, Z.; Liu, Z.; Yan, Z.; J. Porous Mater. 24, 1513-1525, 2017.
- [19] Baerlocher, C.; Bennett, J.M.; Depmeier, W.; Fitch, A.N.; Jovic, H.; van Koningsveld, H.; Meier, W.M.; Pfenninger, A.; Terasaki, O.; "Structures and Structure Determination, Chap. 6", Springer, Switzerland, 1999.
- [20] Bebon, C.; Colson, D.; Marrot, B.t.; Klein, J.P.; Di Renzo, F.; Microporous Mesoporous Mater. 53, 13-20, 2002.
- [21] Marrot, B.; Bebon, C.; Colson, D.; Klein, J.; Crystal Research and Technology 36, 269-281, 2001.
- [22] Derouane, E.G.; Determerrie, S.; Gabelica, Z.; Blom, N.; Applied catalysis 1, 201-224, 1981.
- [23] Guth, J.; Caultet, P.; Wey, R.; Studies in Surface Science and Catalysis 24, 183-190, 1985.
- [24] Moolenaar, R.J.; Evans, J.C.; McKeever, L.; The Journal of Physical Chemistry 74, 3629-3636, 1970.
- [25] Shukla, D.B.; Pandya, V.P.; Journal of Chemical Technology & Biotechnology 44, 147-154, 1989.
- [26] Fujita, S.; Kanai, T.; Oumi, Y.; Sano, T.; Studies in Surface Science and Catalysis 158, 191-198, 2005.
- [27] Chatterjee, A.; Vetrivel, R.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91, 4313-4319, 1995.
- [28] Hargreaves, J.; Crystallography Reviews 11, 21-34, 2005.
- [29] Alvarez, A.; Viturro, H.; Bonetto, R.; Mater. Chem. Phys. 32, 135-140, 1992.
- [30] Mentzen, B.; Lefebvre, F.; Mater. Res. Bull. 32, 813-820, 1997.
- [31] Dai, F.-Y.; Suzuki, M.; Takahashi, H.; Saito, Y.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, 3403-3407, 1988.
- [32] Schmidt, F.; Hoffmann, C.; Giordanino, F.; Bordiga, S.; Simon, P.; Carrillo-Cabrera, W.; Kaskel, S.; J. Catal. 307, 238-245, 2013.
- [33] Parise, J.; Hriljac, J.; Cox, D.; Corbin, D.; Ramamurthy, V.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. 3, 226-228, 1993.
- [34] Wu, E.; Lawton, S.; Olson, D.; Rohrman, A.; Kokotailo, G.; J. Phys. Chem. 83, 2777-2781, 1979.
- [35] Ali, B.; Lan, X.; Arslan, M.T.; Gilani, S.Z.A.; Wang, H.; Wang, T.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 88, 127-136, 2020.
- [36] Bonilla, G.; Díaz, I.; Tsapatsis, M.; Jeong, H.-K.; Lee, Y.; Vlachos, D.G.; Chem. Mater. 16, 5697-5705, 2004.
- [37] Zhou, M.; Rownaghi, A.A.; Hedlund, J.; RSC advances. 3, 15596-15599, 2013.

- [38] Shirazi, L.; Jamshidi, E.; Ghasemi, M.; Crystal Research and Technology 43, 1300-1306, 2008.
- [39] Wang, K.; Dong, M.; Niu, X.; Li, J.; Qin, Z.; Fan, W.; Wang, J.; Crystal Growth & Design 18, 7548-7561, 2018.
- [40] Loewenstein, W.; American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials 39, 92-96, 1954.
- [41] Li, T.; Krumeich, F.; Van Bokhoven, J.A.; Crystal Growth & Design 19, 2548-2551, 2019.
- [42] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.; Pure Appl. Chem. 87, 1051-1069, 2015.
- [43] Gharamaleki, J.A.; Farzaneh, F.; Ghandi, M.; Journal of Sciences Islamic Republic of Iran. 15, 39-46, 2004.

اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آترازین در نمونه‌های آبی با روش ریزاستخراج تشکیل حلال درجا به کمک حلال‌های سبز (مایع‌های یونی) و سوانگاری مایعی با کارایی بالا


مهدی حسینی^{۱*}، مهدیه چگنی^۲ و وحید عزیزخانی^۳

۱. استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ... بروجردی، بروجرد، ایران

۲. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت ... بروجردی، بروجرد، ایران

۳. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

دریافت: آبان ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۰ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۰

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.9.8

چکیده

یک روش سریع، دقیق و حساس برگرفته از روش ریزاستخراج مایع-مایع همگن به نام ریزاستخراج تشکیل حلال درجا به کمک مایع‌های یونی به‌عنوان حلال و فاز استخراج‌کننده برای تجزیه مقادیر ناچیز آترازین در نمونه‌های آبی حقیقی به‌کارگرفته شد. فاز استخراج‌کننده، حلالی از خانواده مایع‌های یونی به نام ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl] بود که در آب امتزاج‌پذیر است و پس از برهم‌کنش با آنالیت و افزودن یون مخالف هگزافلوروفسفات $[PF_6^-]$ ، به مایع یونی امتزاج‌ناپذیر یعنی ۱-اتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هگزافلوروفسفات [Emim][PF₆] تبدیل می‌شود. در ابتدا و حین فرایند استخراج آنالیت از فاز آبی، به‌دلیل عدم وجود مرز مشترک بین فاز آبی و آلی، کارایی استخراج بیشینه مقدار است. پس از انجام فرایند استخراج، جداسازی دو فاز از هم و سنجش مقدار آنالیت استخراج‌شده، به‌دلیل تشکیل مایع یونی غیرقابل‌امتزاج در آب، امکان‌پذیر شد. تاثیر عامل‌های متفاوت تجزیه‌ای بر مقدار کارایی استخراج مانند pH محلول نمونه حاوی آنالیت، مقدار مایع یونی، مدت استخراج و مقدار یون مخالف بررسی و مقدارهای بهینه تعیین شدند. ویژگی‌های روش مانند حد تشخیص (LOD)، حد کمی (LOQ)، انحراف استاندارد نسبی (RSD) و گسترده دینامیکی خطی (LDR) به ترتیب $1.78 \mu g l^{-1}$ ، $6.1 \mu g l^{-1}$ و $12.3 ppt$ و 5 تا $1500 \mu g l^{-1}$ به‌دست آمدند. روش به‌طور موفقیت‌آمیز برای استخراج و تعیین مقدار مقادیر ناچیز آترازین در چندین نمونه آبی حقیقی به‌کاربرده شد. اندازه‌گیری آترازین با روش حساس سوانگاری مایعی با کارایی بالا انجام شد.

واژه‌های کلیدی: آترازین، ریزاستخراج تشکیل حلال درجا، مایع‌های یونی، سوانگاری با کارایی بالا.

مسمومیت آن‌ها بسیار حیاتی و لازم است.

به‌طور کلی، روش‌های معمول سوانگاری گازی و سوانگاری مایعی با کارایی بالا به‌طور گسترده برای سنجش و تعیین مقدار آفت‌کش‌های تریازینی به‌کار می‌رود [۵ تا ۹]. افزون‌براین، روش‌های متفاوتی هم مانند سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی [۱۰]، آمپرسنجی [۱۱] و ولت‌آمپرسنجی عاری‌سازی^۴ [۱۲] برای تجزیه آفت‌کش‌های تریازینی مانند آترازین به‌کار می‌روند، ولی سوانگاری مایعی با کارایی بالا همچنان به‌عنوان یک روش مناسب و حساس به‌کار می‌رود. به‌هر حال، برای اندازه‌گیری مقادیر در حد نانوپیکو و کمتر از حد تشخیص دستگاه سوانگاری گازی یا مایعی، استفاده از روش‌های آماده‌سازی نمونه به‌منظور تغلیظ و جداسازی آنالیت‌ها برای حذف مزاحمت‌های ناشی از بسترهای متفاوت به‌ویژه برای نمونه‌های حقیقی با بستر پیچیده، بسیار لازم است. از روش‌هایی که بدین منظور استفاده می‌شوند می‌توان به روش‌های میکرواستخراج مانند استخراج با سیال ابربحرانی، استخراج فاز جامد، استخراج مایع-مایع، استخراج نقطه ابری و غیره [۱۳ تا ۱۸] و نیز روش‌های میکرواستخراجی مانند میکرواستخراج فاز جامد، میکرواستخراج فاز مایع، میکرواستخراج نقطه ابری، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و غیره اشاره کرد [۱۹ تا ۲۳].

در سال ۲۰۰۹ بغدادی و شمیرانی، یک روش ریزاستخراج برگرفته از ریزاستخراج مایع-مایع همگن با کارایی تغلیظ بالا به نام ریزاستخراج تشکیل حلال درجا^۵ (ISFME) معرفی کردند [۲۴]. این روش برپایه به‌کارگیری سامانه تک‌فازی حاوی مایع یونی آب‌دوست به‌عنوان فاز آلی حاوی عامل استخراج‌کننده در واکنش با آنالیت پایه‌گذاری شده است. واکنش بین عامل استخراج‌کننده و آنالیت در درون فاز آلی از جنس مایع یونی آب‌دوست، به‌دلیل نبود مرز بین فاز

در دهه‌های اخیر در اکثر کشورها، در بخش کشاورزی از آفت‌کش‌ها و حشره‌کش‌های بسیاری استفاده شده است و نتیجه آن، افزون بر افزایش تولید فراورده‌های کشاورزی، آلوده‌شدن محیط‌زیست به‌ویژه خاک است. همچنین، به دلیل آبیاری و بارندگی بر سطح خاک کشت‌شده، ورود این ترکیب‌های شیمیایی به سفره‌های آبی زیرزمینی قابل شرب، حتمی است. افزون‌براین، استفاده از این مواد شیمیایی به‌صورت پیوسته منجر به آلودگی بیشتر و دائمی آب‌های زیرزمینی، چاه‌ها، چشمه‌ها و رودهای کوچک و بزرگ می‌شود [۱ و ۲]. یکی از علف‌کش‌های پرکاربرد در کشاورزی، علف‌کش‌های تریازینی هستند که مهم‌ترین آن‌ها آترازین^۱ و سیمازین^۲ است که به‌طور گسترده برای محافظت از کشت ذرت و جنگل‌کاری استفاده می‌شود. این آفت‌کش‌ها به تقریب به مقدار کمی در خاک جذب می‌شوند، ولی می‌توانند در طول زنجیره غذایی انتقال یابند. بنابراین، حضور آن‌ها در نمونه‌های محیطی به‌ویژه آب‌های مورد استفاده گیاهان، حیوان‌ها و جانوران تهدیدی برای سلامتی جانوران و انسان‌ها تلقی می‌شود. در سال‌های اخیر، این آفت‌کش‌ها به‌عنوان مواد شیمیایی اختلال‌گر در فعالیت غدد درون‌ریز انسانی شناخته شده‌اند [۳]. واحد سازمانی آب‌های قابل شرب اروپا^۳ (EUDWD)، بخشنامه‌هایی در مورد بیشینه غلظت مجاز برای یک حشره‌کش نوعی برابر ۰/۸ میکروگرم بر لیتر و ۰/۵ میکروگرم بر لیتر برای کل انواع حشره‌کش‌ها صادر کرده است و این در حالی است که در آب‌های سطحی، مقادیر آستانه هشدار بین ۱ تا ۳ میکروگرم بر لیتر است [۴]. بنابراین، استفاده و توسعه روش‌های تجزیه‌یابی حساس و دقیق برای نشان‌دادن حضور و تعیین مقدار حشره‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها در نمونه‌های آبی برای اعلام و جلوگیری از خطرهای ناشی از

1. Atrazine

2. Simazine

3. European Union Drinking Water Directive

4. Stripping voltammetry

5. In-situ solvent formation microextraction

استات، نیترات، هیدروژن سولفات، متان سولفونات، بیس(تری‌فلوئورومتان‌سولفونیل) ایمید و غیره باشد. به‌خاطر ویژگی‌های بی‌همتای مایع‌های یونی، کاربرد آن‌ها به‌عنوان جایگزین حلال‌های سمی و مضر برای محیط‌زیست در روش‌های آماده‌سازی نمونه مانند جداسازی و استخراج، افزایش چشمگیری داشته است [۳۳ تا ۳۵].

در پژوهش حاضر، از روش حساس ریزاستخراج تشکیل حلال درجا به کمک مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل ایمیذازولیم کلرید [Emim][Cl] برای تغلیظ و اندازه‌گیری سریع مقادیر ناچیز آترازین در محلول‌های آبی به کمک روش سوانگاری مایعی با کارایی بالا استفاده شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

آترازین از نمایندگی‌های شرکت سیگما-آلدیج با خلوص بیشتر از ۹۸٪ خریداری شد. استونیتریل و متانول به عنوان فازهای متحرک از نمایندگی‌های شرکت مرک خریداری شدند. آب فوق خالص برای تهیه محلول مادر آترازین و محلول‌های رقیق شده آن از شرکت آرا-تجهیز (ایران) خریداری شد. محلول‌های با غلظت ۰/۱ مولار از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید برای تنظیم pH محلول آترازین استفاده شدند.

سامانه سوانگاری مایعی با کارایی بالا (HPLC) برند شیمدازو (Shimadzu, Kyoto, Japan) که شامل دو پمپ LC-10ATvp و آشکارساز فرابنفش SPD-10Avp بود برای سنجش مقدار آترازین به‌کارگرفته شد. ستون تجزیه‌ای از نوع فاز معکوس سیلیکا اکتادسیل ۱-آلکیل-۳-متیل VP-ODS C₁₈ با طول ۲۵۰ میلی‌متر و قطر ۴/۶ میلی‌متر و اندازه ذره‌های پرکننده ستون ۵ میکرومتری مورد استفاده قرار گرفت. فاز متحرک شامل استونیتریل:آب (با نسبت حجمی ۳۸:۶۲) با سرعت جریان ۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه، حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر و طول موج

آبی و آلی، با بیشترین مقدار ممکن انجام می‌شود. پس از انجام فرایند استخراج، به کمک یک یون مخالف و حجیم، مایع یونی آب‌دوست به آب‌گریز تبدیل و فاز آلی از فاز آبی جدا می‌شود [۲۵]. در این سامانه استخراجی هیچ مرز و فازی بین آنالیت در فاز آبی و عامل استخراج‌کننده در فاز آلی (مایع یونی) در ابتدا وجود ندارد و بنابراین، انتقال جرم آنالیت از فاز آبی به فاز آلی در کمترین زمان ممکن و با بیشترین بازدهی انجام می‌شود. روش ISFME به‌عنوان یک روش استخراجی با کارایی بالا تاکنون برای جداسازی، استخراج و تغلیظ آنالیت‌های معدنی متفاوتی مانند کبالت، مس، سرب، کادمیم، آرسنیک و همچنین، آنالیت‌های آلی مانند متیل ترشیوبوتیل اتر، کلروفلن‌ها و غیره به‌کاررفته است [۲۶ تا ۲۹].

ویژگی‌هایی مانند عدم مصرف حلال‌های آلی مضر، استفاده از حلال‌های سازگار با محیط‌زیست (مایع‌های یونی)، سادگی روش، سرعت زیاد، حساسیت بالا، هزینه پایین و قابلیت استخراج نمونه در محلول‌های نمکی، این روش را به‌عنوان یکی از روش‌های قدرتمند برای استخراج و اندازه‌گیری گونه‌های متفاوت تبدیل کرده است.

در سال‌های اخیر، توجه بسیار زیادی به مایع‌های یونی به‌عنوان حلال‌های سبز در فرایندهای استخراجی شده است. مایع‌های یونی با ویژگی‌های بی‌همتایی مانند فشار بخار ناچیز، نقطه جوش زیاد، پایداری در آب، قابلیت تنظیم گران‌روی، پایداری گرمایی، غیرفرار بودن و حالیت‌گزینشی هستند [۳۰ تا ۳۲]. بیشتر مایع‌های یونی، نمک‌های مذابی هستند که نقاط ذوب کمتر از ۱۰۰°C دارند و شامل دو جزء کاتیونی و آنیونی است. جزء کاتیونی آن‌ها می‌تواند شامل کاتیون‌های آلی حاوی اتم نیتروژن مانند ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیذازولیم، N-متیل پیریدین، تتراآلکیل‌آمونیم و یا N-آلکیل‌پیریدینیم باشد و جزء آنیونی نیز می‌تواند شامل آنیون‌های آلی و معدنی متفاوت مانند هالیدها، تترافلوئوربورات، هگزاfluوروفسفات، تری‌فلوئورواستات،

۲۲۳ نانومتر (طول موج جذبی بیشینه آترازین) به کار گرفته شد.

روش انجام فرایند ریزاستخراج تشکیل حلال درجا

۱۰ میلی لیتر از محلول آبی نمونه با غلظت $20 \mu\text{g l}^{-1}$ از آترازین پس از تنظیم pH در درون لوله آزمایش مخروطی شکل ریخته شد. سپس، مقدار مشخصی از مایع یونی آب دوست ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl] به آن به عنوان فاز آلی یا فاز استخراج کننده افزوده شد. در اثر اختلاط بین دو فاز، محلول کدر شد. فاز استخراج کننده در محلول آبی حاوی آنالیت به طور کامل قابل حل است، بنابراین، هیچ مرزی بین آنالیت و مایع یونی وجود ندارد و برهم کنش بیشینه‌ای بین آنالیت و مایع یونی انجام خواهد شد. پس از گذشت زمان کمی (در حدود ۱ دقیقه با تکان دادن لوله)، استخراج پایان یافت. سپس T به منظور جداسازی دو فاز و سنجش مقدار آنالیت استخراج شده به فاز آلی، نمک سدیم هگزاfluوروفسفات به عنوان تامین کننده آنیون هگزاfluوروفسفات PF_6^- به مخلوط افزوده شد تا مایع یونی آب دوست ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl] ویژگی آب‌گریزی پیدا کند و به مایع یونی آب‌گریز ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزاfluوروفسفات [Emim][PF₆] تبدیل شود. این فرایند تبدیلی بسیار سریع انجام شد زیرا آنیون کلرید Cl^- ، گروه ترک شونده مناسبی است. با آب گریز شدن مایع یونی، خودبه‌خود محتویات لوله آزمایش دو فاز شد و فاز رویی (بالایی)، فاز آبی پس از استخراج و فاز زیرین که در ته لوله جمع شده بود، حاوی فاز آلی بود. برای اندازه‌گیری مقدار آترازین موجود در فاز آلی، ابتدا فاز رویی سرریز شد. سپس، ۵۰۰ میکرولیتر اتانول خالص به آن افزوده شد تا آترازین به درون فاز الکی انتقال یابد و برای تزریق به دستگاه سوانگاری آماده شود.

آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی

در این کار سه نمونه آب حقیقی با بستر پیچیده شامل

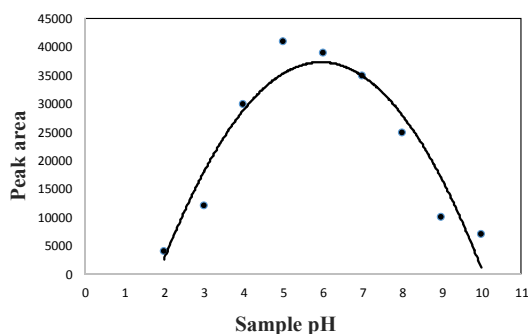
آب آشامیدنی شهر (بروجرد)، آب رودخانه جاری در پارک فدک (بروجرد) و آب چاه دانشگاه به‌منظور سنجش اعتبار و صحت روش انتخاب شدند. پیش از انجام آزمایش ریزاستخراج، هر نمونه آب از غشاء با اندازه حفره $0.45 \mu\text{m}$ میکرومتر عبور داده شد تا آلودگی‌های درشت و ذره‌های معلق حذف شوند و سپس درون بطری‌های تیره رنگ در دمای پایین تا زمان انجام آزمایش نگهداری شدند.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی اثر pH محلول نمونه

pH به عنوان یکی از عامل‌های اصلی و تاثیرگذار در آزمایش‌های استخراجی است. دلیل مهم بودن این عامل، این است که در محلول‌های آبی اگر آنالیت گروه‌های یونش‌پذیر داشته باشد، به راحتی تحت تاثیر اسیدینگی محیط قرار گرفته و فرم مولکولی آن تغییر می‌کند. با محلول تنظیم کننده pH یعنی هیدروکلریک اسید و سود ۰/۱ مولار، در گستره ۲/۰ تا ۱۰/۰ مقدار pH مورد بررسی قرار گرفت. برپایه نتیجه‌های به دست آمده (شکل ۱)، در pH بین ۵/۰ تا ۶/۰ بیشترین مقدار آترازین استخراج شده است. دلیل این نتیجه آن است که آترازین در محیط‌های به تقریب اسیدی (اسیدینگی متوسط تا کم) و یا محیط بازی ضعیف پایدار است، درحالی‌که آترازین به آسانی در محیط‌های اسیدی قوی یا بازی قوی تخریب می‌شود [۴]. در محیط‌های بازی قوی که غلظت یون‌های هیدروکسید زیاد است، آنیون کلر موجود بر حلقه آترازین به دلیل داشتن ویژگی ترک‌شوندگی خوب، پس از پروتون‌دار شدن در محیط آبی به شکل HCl از مولکول جدا می‌شود. همچنین، شاخه‌های NHCH_2CH_3 و $\text{NHVH}(\text{CH}_3)_2$ موجود در ساختار آترازین نیز به ترتیب دچار فرایندی مشابه Cl می‌شوند. در ادامه، ساختار آروماتیکی آترازین مورد حمله نوکلئوفیلی یون هیدروکسید قرار می‌گیرد و در نهایت حلقه تخریب و تبدیل به مولکول‌های آمونیاک و کربن دی‌اکسید می‌شود. در

اسیدی با آنیون مایع یونی، تغییری در ساختار و پایداری مایع یونی ایجاد نمی کند.



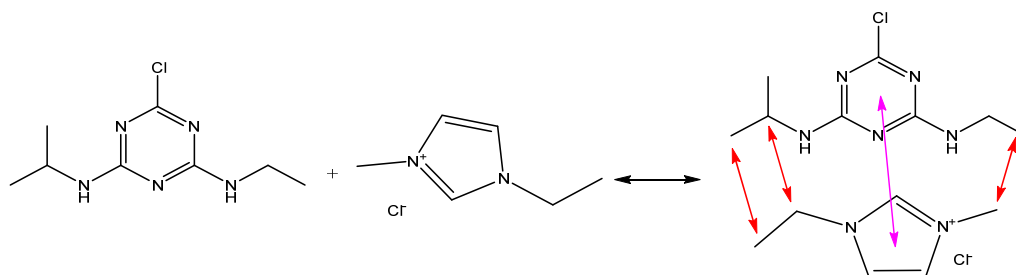
شکل ۱ تاثیر pH محلول نمونه بر مقدار استخراج آتزازین

بررسی اثر نوع و مقدار فاز استخراج کننده (مایع یونی)

مایع یونی مورد استفاده دو نقش دارد. نقش اول به عنوان عامل استخراج کننده و نقش دوم به عنوان فاز آلی است. مایع یونی در ابتدا باید بتواند که برهم کنش جذبی مناسبی با آنالیت داشته باشد تا بتواند آن را از درون بستر فاز آبی، جذب کند. نوع برهم کنش بین مایع یونی آتزازین که موجب جذب آنالیت می شود، از نوع $\pi-\pi$ است که ناشی از وجود پیوندهای دوگانه کربنی تشکیل دهنده حلقه های آروماتیکی با ویژگی رزونانسی است. همچنین، نوع نیروی جاذبه بین بخش های آلیفاتیکی آنالیت با مایع یونی از نوع واندروالسی است که به جذب بهتر و بیشتر آتزازین با مایع یونی کمک می کند. مهم تر از آن برهم کنش $\pi-\pi$ بین حلقه ایمیدازولیم مایع یونی با حلقه آروماتیکی در آتزازین است (سازوکار شکل ۲).

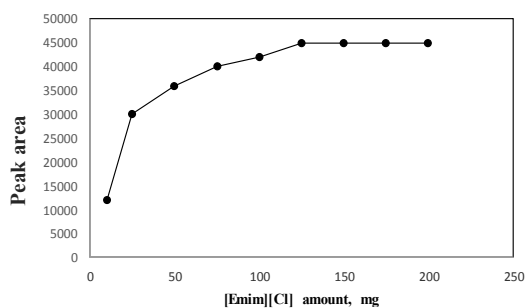
محیط های اسیدی هم اتفاقی مشابه با محیط بازی رخ می دهد، بدین صورت که یون های هیدرونیوم با حمله به اتم های نیتروژن موجود در حلقه آروماتیکی ساختار آتزازین که ویژگی بازی بیشتری نسبت به شاخه های آمینی متصل به حلقه دارد، آن ها را پروتون دار کرده و در نتیجه این دو شاخه از حلقه جدا می شوند و به جای آن ها، گروه های هیدروکسیل قرار می گیرند. مشابه آنچه که در محیط بازی رخ داد، در اینجا هم اتفاق خواهد افتاد [۳۶]. بنابراین، pH برابر با ۵ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

محیط های بازی قوی بر ساختار مایع یونی تاثیر گذار هستند و پایداری آن را تحت تاثیر قرار می دهند. بدین صورت که جاذبه بین کاتیون ایمیدازولیم و آنیون کلرید در مایع یونی از نوع الکترواستاتیک است. بنابراین، در محیط های بازی قوی، یون هیدروکسید می تواند جانشین کلر در مایع یونی [Emim][Cl] شود و پیوند یونی قوی با کاتیون ایمیدازولیم برقرار کند و به مایع یونی [Emim][OH] تبدیل می شود. این نوع جانشینی عملکرد مایع یونی را در استخراج آنالیت تحت تاثیر قرار نمی دهد چون سازوکار استخراج از نوع یونی نیست، ولی جداسازی دو فاز پس از انجام عمل استخراج را با مشکل روبه رو می کند، بدین صورت که آنیون هگزا فلوروفسفات نمی تواند به آسانی جانشین آنیون هیدروکسید در مایع یونی شود زیرا آنیون هیدروکسید ترک شونده خوبی نیست. در نتیجه جداسازی دو فاز به طور عملی امکان پذیر نیست و بازده استخراج به شدت کاهش می یابد. ولی محیط حاوی اسیدی قوی (اسید HCl) به علت مشابهت آنیون



شکل ۲ سازوکار برهم کنش و جاذبه‌های بین عامل استخراج کننده و آنالیت آترازین

میلی گرم در شکل ۴ نشان داده شده است. بدیهی است هر چقدر مقدار مایع یونی مورد استفاده کمتر باشد، یعنی فاز آلی کمتری استفاده شده است و در نتیجه فاکتور تغلیظ بزرگتری به دست خواهد آمد. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار مایع یونی از ۱۰ تا ۱۲۵ میلی گرم، مقدار استخراج افزایش یافته است، زیرا تعداد مکان‌های فعال برای برهم کنش با آنالیت در دسترس و در نتیجه مقدار برهم کنش آن با آنالیت افزایش می‌یابد. در مقادیر بیشتر از ۱۲۵ میلی گرم، تغییر محسوسی در مقدار استخراج مشاهده نشده است زیرا توانایی کافی و بیشینه در استخراج آترازین (در غلظت بهینه) را دارد. بنابراین، ۱۲۵ میلی گرم ($10^{-4} \times 8.5$ مول) به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

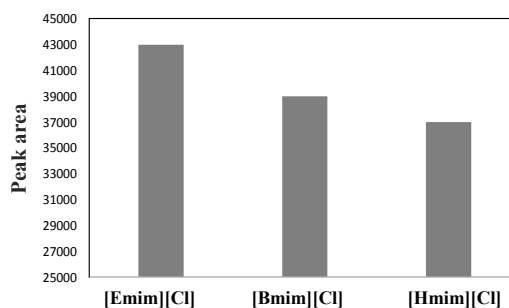


شکل ۴ تاثیر مقدار مایع یونی [Emim][Cl] بر مقدار استخراج آترازین

بررسی اثر یون مخالف بر مقدار استخراج

استفاده از یون مخالفی که بتواند حلالیت مایع یونی به عنوان فاز آلی استخراج کننده را تغییر دهد، بسیار لازم است و در غیراینصورت جدایش فاز آلی از آبی امکان پذیر نخواهد

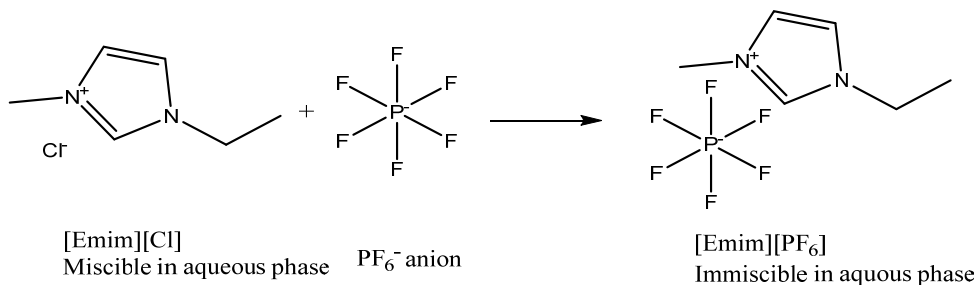
سه نوع مایع یونی متفاوت با دو تا شش کربن به نام‌های ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl]، ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید [Bmim][Cl] و ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید [Hmim][Cl] بررسی شدند. تحت شرایط بهینه یکسان از نظر عامل‌های موثر، مدار کارایی هر کدام در استخراج آنالیت بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، بیشینه مقدار استخراج آترازین در حضور مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید [Emim][Cl] به دست آمده است. مایع یونی با زنجیره اتیلی نسبت به مایع‌های یونی با زنجیره بلندتر بوتیلی و هگزیلی، زنجیره آلیفاتیکی کوتاه‌تری دارد و در نتیجه برهم کنش بیشتری نسبت به دو نوع مایع یونی دیگر با آنالیت دارد.



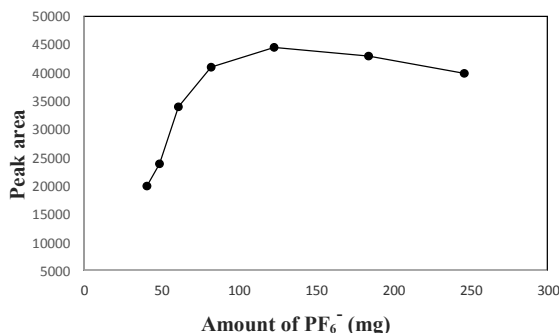
شکل ۳ تاثیر مایع‌های یونی متفاوت بر مقدار استخراج آترازین

تاثیر مقدار مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیم کلرید بر مقدار استخراج آترازین در مقادیرهای متفاوت ۱۰ تا ۲۰۰

می شود که در آن آنیون کلرید Cl^- به علت داشتن ویژگی ترک کنندگی خوب از ساختار مایع یونی جدا و آنیون حجیم PF_6^- جانشین آن می شود. در نتیجه مایع یونی آب گریز و غیر قابل حل در فاز آبی $[Emim][PF_6]$ تشکیل و در نتیجه جداسازی فاز آلی از آبی امکان پذیر می شود.



شکل ۵ سازوکار شیمیایی تبدیل مایع یونی آب دوست $[Emim][Cl]$ به مایع یونی آب گریز $[Emim][PF_6]$



شکل ۶ تاثیر مقدار یون مخالف آمونیم هگزا فلوروفسفات بر مقدار استخراج آترازین

بررسی اثر نمک یا قدرت یونی محلول بر مقدار استخراج

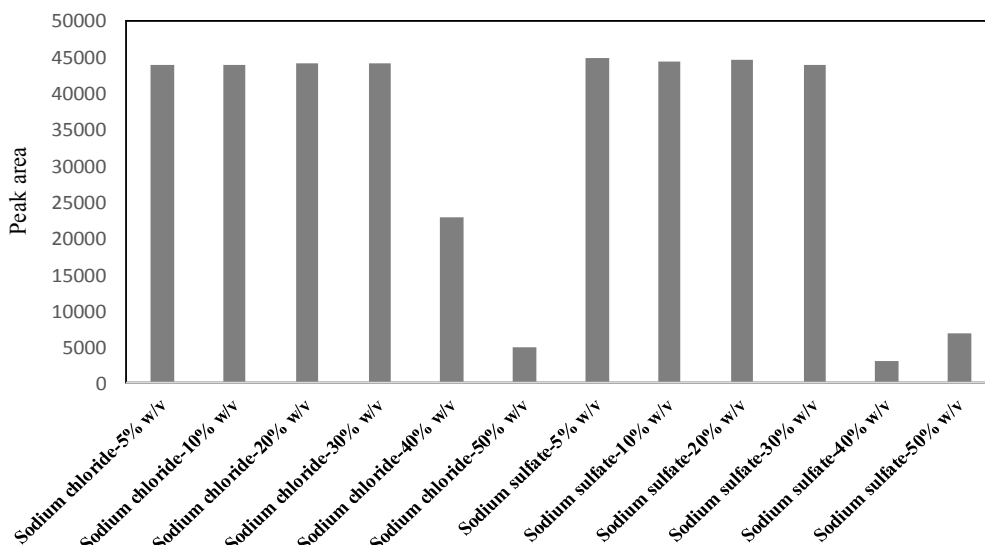
یکی از مزایای روش ریز استخراج تشکیل حلال درجا، قابلیت و توانایی آن در استخراج آنالیت های متفاوت از محیط های آبی حاوی نمک زیاد است [۱۸، ۲۵، ۲۶ و ۳۰]. همچنان که در مقدمه نیز ذکر شد، این توانایی در واقع به عنوان مزیت اصلی و برجسته این روش بشمار می رود. به همین منظور، برای سنجش توانایی روش در استخراج آترازین از محلول های آبی حاوی نمک زیاد، محلول هایی با

بود. به همین منظور، از نمک سدیم هگزا فلوروفسفات $[NaPF_6]$ به عنوان منبع تامین کننده آنیون حجیم هگزا فلوروفسفات $[PF_6^-]$ استفاده شد. با افزودن این آنیون به فاز آبی حاوی آترازین و مایع یونی $[Emim][Cl]$ ، بی درنگ واکنش شیمیایی بر پایه سازوکار شکل ۵ انجام

بر پایه سازوکار شکل ۵، یون مخالف $[PF_6^-]$ با نسبت استوکیومتری ۱:۱ با مایع یونی وارد واکنش می شود. بنابراین، مقادیر متفاوت کمتر و بیشتر از این نسبت مولی نیز بررسی شد. مقدار آنیون هگزا فلوروفسفات در گستره ۴۰ تا ۲۵۰ میلی گرم (مقادیر کمتر، مساوی و بیشتر از مول مایع یونی) مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه ها در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۶ مشاهده می شود که با افزایش مقدار یون مخالف تا ۱۲۵ میلی گرم، روند افزایشی در مقدار استخراج مشاهده می شود. کم بودن مقدار یون مخالف موجب عدم تشکیل کامل مایع یونی آب گریز می شود و در نتیجه جداسازی فازها کامل انجام نخواهد شد. افزایش بیش از حد یون مخالف نیز موجب انباشت آنیون حجیم هگزا فلوروفسفات می شود و در نتیجه چگالی فاز آبی از آلی بیشتر و در انتهای لوله آزمایش مخروطی شکل ته نشین می شود و جدایش دو فاز را با مشکل روبه رو می کند. بنابراین، مقدار ۱۲۵ میلی گرم که معادل با مقدار مولی مساوی با مایع یونی است به عنوان مقدار بهینه، انتخاب شد.

کاهش چشمگیری مشاهده شده است. بنابراین، می‌توان گفت که روش استخراجی مورد استفاده می‌تواند آنالیت را در محلول‌های نمکی تا غلظت بیشینه ۳۰٪ وزنی حجمی استخراج کند. یکی از دلایل اصلی کاهش مقدار استخراج آنالیت در غلظت‌های زیاد نمک، افزایش چگالی فاز آبی و جدایش نامناسب آن از فاز آلی است.

نسبت‌های ۵-۵۰٪ وزنی/حجمی از دو نمک معمول مانند سدیم کلرید (که در بیشتر منابع آبی متفاوت دیده می‌شود) و سدیم سولفات حاوی آترازین تهیه شدند. فرایند استخراج تحت شرایط بهینه انجام شد. نتیجه‌های شکل ۷ نشان می‌دهد که برای هر دو نمک، حضور آن‌ها در فاز آبی حاوی آترازین تا غلظت ۳۰٪ وزنی/حجمی تاثیر کاهشی بر مقدار استخراج آترازین نداشته ولی با افزایش بیشتر غلظت نمک،



شکل ۷ تاثیر نوع و غلظت نمک بر مقدار استخراج آترازین

می‌شود. بنابراین، مدت ۱ دقیقه و سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه انتخاب شد.

تعیین ارقام شایستگی روش

عامل‌های متفاوت ارزیابی‌کننده کارایی یک روش شامل حد تشخیص LOD، حد کمی LOQ، انحراف استاندارد نسبی RSD به منظور تعیین دقت روش و گستره دینامیکی خطی LDR تعیین شدند. حد تشخیص عبارت است از کمینه مقدار غلظتی از آنالیت که با دقت بالایی قابل اندازه‌گیری است و به کمک رابطه $LOD = 3S_b$ محاسبه می‌شود. حد کمی روش از نظر مقداری بیشتر از حد تشخیص بود و از معادله $LOQ = 10S_b$

بررسی اثر شرایط گریزانه

از آنجایی که با تغییر ویژگی آب‌گریزی فاز آلی مایع یونی، خودبه‌خود جدایش فازها اتفاق می‌افتد، ولی برای اطمینان از کامل بودن جدایش فازها، دستگاه گریزانه نیز به کار گرفته شد. گریزانه در دوره‌های ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ دور بر دقیقه بر نمونه‌ها اعمال شد و برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، در سرعت‌های بیشتر از ۴۰۰۰ دور بر دقیقه، جداسازی فازها کامل و بیشترین مقدار سیگنال به‌دست آمد. همچنین، مدت انجام گریزانه نیز در گستره ۱ تا ۵ دقیقه بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که در مدت ۱ دقیقه، جداسازی دو فاز کامل انجام

تجزیه نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کارایی و توانمندی روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی، چندین نوع آب تحت شرایط بهینه استخراج و موردآزمون قرار گرفت. در جدول ۱ مقدار آتزازین افزوده‌شده به هر نمونه آب با روش افزایش استاندارد به‌همراه مقدار یافت‌شده پس از انجام عملیات ریزاستخراج آورده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مقدار درصد بازیابی آتزازین در نمونه‌های حقیقی بین ۹۸/۰ تا ۱۰۳/۶٪ است و روش ریزاستخراج به‌کارگرفته‌شده قابلیت و توانایی کافی در استخراج آتزازین از نمونه‌های آب را دارد.

قابل اندازه‌گیری است. برای تعیین مقدار دقت روش به شکل انحراف استاندارد نسبی، تحت شرایط بهینه در غلظت مشخص و ثابت $50 \mu\text{g l}^{-1}$ از آنالیت، فرایند استخراج ۷ بار تکرار شد. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده مقدار LOD، LOQ، RSD و LDR به ترتیب $1.78 \mu\text{g l}^{-1}$ ، $6.1 \mu\text{g l}^{-1}$ ppt، 12.3 و 5 تا $1500 \mu\text{g l}^{-1}$ به‌دست آمد. فاکتور تغلیظ EF (Enrichment factor) که به صورت نسبت غلظت آنالیت در فاز آلی به غلظت آن در فاز آبی اولیه تعریف می‌شود حدود ۷۵ به‌دست آمد، یعنی اینکه روش قادر است آنالیت را تا حدود ۷۵ برابر تغلیظ کند.

جدول ۱ تجزیه نمونه‌های آب حقیقی و مقادیر بازیابی آن‌ها

نوع نمونه آب	مقدار یافت‌شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	مقدار افزوده‌شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	مقدار موجود ($\mu\text{g l}^{-1}$)	مقدار بازیابی (%)
آب آشامیدنی شهر (بروجرد)	-	۵۰/۰	۴۹/۰	۹۸/۰
آب رودخانه (پارک فدک بروجرد)	۸۴/۷	۱۰۰/۰	۱۳۵/۴	۱۰۵/۱
آب چاه (دانشگاه)	-	۵۰/۰	۵۱/۸	۱۰۳/۶
		۱۰۰/۰	۹۸/۸	۹۸/۸

متفاوت غلظتی (غلظت‌های کم تا زیاد) آتزازین دارد. به بیان‌دیگر، به‌دلیل گسترده‌بودن گستره خطی روش، می‌توان غلظت آتزازین را در نمونه‌های متفاوت حقیقی حاوی مقدار کم یا زیاد آتزازین با دقت و درستی بالا تعیین مقدار کرد. مقدار حد تشخیص روش نسبت به سایر روش‌ها بزرگتر بود که در واقع می‌توان آن را به‌عنوان یکی از محدودیت‌های این روش بشمار آورد. البته برپایه استاندارد واحد سازمانی آب‌های قابل شرب اروپا (EUDWD)، این روش می‌تواند غلظت آتزازین آستانه را در نمونه‌های آبی به‌خوبی و دقت بالا تشخیص دهد به شرط اینکه غلظت آتزازین در آن کمتر از $1.7 \mu\text{g l}^{-1}$ نباشد.

مقایسه توانمندی‌های روش ریزاستخراج تشکیل حلال درجا با سایر روش‌ها در استخراج آتزازین

مقایسه‌ای بین ویژگی‌های روش حاضر با برخی روش‌های دیگر برای استخراج و اندازه‌گیری آتزازین با سامانه اندازه‌گیری یکسان سوانگاری مایعی با کارایی بالا یکسان، در جدول ۲ انجام شده است [۴ و ۳۷ تا ۴۰]. مشاهده می‌شود که روش حاضر نسبت به سایر روش‌ها، دارای دقت بهتری است، زیرا مقدار RSD کوچکتری دارد. افزون‌براین، مقدار گستره خطی روش نسبت به همه روش‌های مورد بررسی گسترده‌تر است. بنابراین، می‌توان گفت که روش حاضر توانایی خوبی برای تعیین مقادیر

جدول ۲ مقایسه بین کارایی روش حاضر با سایر روش‌ها در استخراج آترازین

مرجع	فاکتور تغلیظ (EF)	دقت نسبی (RSD) (ppt)	گستره دینامیکی خطی (LDR) ($\mu\text{g l}^{-1}$)	حد تشخیص (LOD) ($\mu\text{g l}^{-1}$)	سامانه اندازه‌گیری	نام روش
[۳۷]	-	۵۶	۲۰۰-۱۰	۰٫۰۳	HPLC	استخراج فاز جامد
[۳۸]	-	۱۶۰	۱۰۰۰-۵	۹۰۰	HPLC	استخراج با فراصوت* (UE)
[۳۹]	۱۰۰	۴۷	۱۵۰-۱	۰٫۲۴	HPLC	جذب سطحی ستونی**
[۴۰]	-	۵۲ تا ۲۸	۴۵۰-۰٫۰۵	۰٫۰۱	HPLC	استخراج فاز جامد مغناطیسی پخشی-ریزاستخراج مایع-مایع پخشی*** (MD-SPE-DLLME)
[۴]	-	۶۴	۵۰-۰٫۵	۰٫۱۰	HPLC	ریزاستخراج مایع-مایع پخشی**** (DLLME)
روش حاضر	۷۵	۱۲٫۳	۵-۱۵۰۰	۱٫۷۸	HPLC	ریزاستخراج تشکیل حلال درجا

* Ultrasound extraction

** Column adsorption methods

*** Magnetic dispersive solid phase extraction-dispersive liquid-liquid microextraction

**** Dispersive liquid-liquid extraction

با غلظت زیاد نمک (تا حد ۳۰٪ وزنی/حجمی) را دارد. ارقام شایستگی مناسب روش، نشان‌دهنده توانایی روش برای تعیین مقدار آترازین در محلول‌های آبی است. این روش قادر است که آترازین را در نمونه‌های حقیقی با دقت و حساسیت بالایی استخراج کند. بنابراین، می‌توان ادعا کرد که روش حاضر می‌تواند برای سنجش مقادیر ناچیز در حد $\mu\text{g l}^{-1}$ آترازین در نمونه‌های آبی متفاوت به‌کارگرفته شود. همچنین، به‌دلیل استفاده از مایع‌های یونی به‌عنوان حلال استخراج‌کننده (با نقطه جوش و دمای تجزیه‌ای بیشتر از 350°C)، می‌توان گفت که روش حاضر می‌تواند جزء روش‌های تجزیه‌ای دوست‌دار محیط‌زیست قرار گیرد.

نتیجه‌گیری

در این کار از روش ریزاستخراج تشکیل حلال درجا (ISFME) برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آترازین در محلول‌های آبی استفاده شد. از مایع‌های یونی به‌عنوان فاز آلی و همچنین، عامل استخراج‌کننده که جزء حلال‌های دوست‌دار محیط زیست‌اند، استفاده شده است. روش مورد استفاده سرعت زیاد داشت و توانست در کمترین زمان ممکن عملیات استخراج را انجام دهد (در کمتر از ۱ دقیقه). سنجش مقدار آترازین پس از استخراج به کمک روش حساس و دقیق سوانگاری مایعی با کارایی بالا انجام شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که این روش قابلیت اندازه‌گیری مقادیر ناچیز آترازین را در محلول‌هایی

مراجع

- [1] Zhang, Y.; Li, X.; Zhang, M.; Liao, S.; Dong, P.; Xiao, J.; Zhang, Y.; Zeng, X.; *Ceramics Inter.* 43, 14082–14089, 2017.
- [2] Gammon, D.W.; Aldous, C.N.; Carr, W.C.; Sanborn, K.R.; Pfeifer, K.F.; *Pest Manage. Sci.* 61, 331–335, 2005.
- [3] Gianessi, L.P.; Marcelli, M.B.; *Pesticide Use in U.S. Crop Production, Summary Report, National Center for Food and Agricultural Policy, Washington D.C., 2000.*
- [4] Zhou, Q.; Pang, L.; Xie, G.; Xiao, J.; Bai, H.; *Anal. Sci.* 25, 73–76, 2009.
- [5] Usenko, S.; Hageman, K.J.; Schmedding, D.W.; Wilson, G.R.; Simonich, S.L.; *Environ. Sci. Technol.* 39, 6006–6015, 2005.
- [6] Baranowska, I.; Barchanska, H.; Pacak, E.; *Environ. Pollut.* 143, 206–211, 2006.
- [7] Wang, Y.; Shen, L.; Gong, Z.; Pan, J.; Zheng, X.; Xue, J.; *Water Environ. Res.* 91, 1009–1024, 2019.

- [8] Zhang, X.; Ma, X.; Li, X.; Li, C.; Wang, R.; Chen, M.; *Water Air Soil Pollut.* 229, 270–281, 2018.
- [9] Guan, S.H.; Huang, M.W.; Li, X.; Cai, Q.; *Anal. Lett.* 51, 613–625, 2018.
- [10] Skaggs, C.S.; Logue, B.A.; *J. Chromatogr. A.* 1635, 461753, 2021.
- [11] Islam, K.; Jha, K.S.; Chand, R.; Han, D.; Kim, Y.S.; *Microelectronic Eng.* 97, 391–39, 2012.
- [12] Morais, S.; Tavares, O.; Baptista-Paiga, P.C.; Delerue-Matos, C.; *Electrochem.* 37, 3271–3286, 2004.
- [13] Suarez, R.; Clavijo, S.; Gonzalez, A.; Cerda, V.; *J. Sep. Sci.* 41, 1096–1103, 2018.
- [14] Swain, S.S.; Nayak, B.; Devi, N.; Das, S.; Sewin, N.; *Hydrometallurgy* 162, 63–70, 2016.
- [15] Doner, G.; Ege, A.; *Anal. Chim. Acta* 547, 14–17, 2005.
- [16] Vaezi, N.; Dalali, N.; Hosseini, M.; *Iran. J. Anal. Chem.* 4, 59–66, 2017.
- [34] Ullah, H.; Wilfred, C.D.; Shaharun, M.S.; *Sep. Sci. Technol.* 54, 559–579, 2019.
- [35] Kubota, F.; Goto, M.; *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 13, 23–36, 2006.
- [36] Martinez, B.; Tomkins, J.; Wackett, L.P.; Wing, R.; Sadowsky, M.J.; *J. Bacteriol.* 183, 5683–5697, 2001.
- [37] Dopico, M.S.; Gonzalez, M.V.; Castro, J.M.; Gonzalez, E.; Perez, J.; Rodriguez, M.; Calleja, A.; *J. Chromatogr. Sci.* 40, 523–528, 2002.
- [38] Amadori, M.F.; Cordeiro, G.A.; Reboucas, C.C.; Peralta-Zamora, P.G.; Grassi, M.T.; AbateI, G.; *J. Braz. Chem. Soc.* 24, 483–491, 2013.
- [39] Katsumata, H.; Knaeco, S.; Suzuki, T.; Ohta, K.; *Anal. Chim. Acta.* 577, 214–219, 2006.
- [40] Kermani, M.; Sereshti, H.; Nikfarjam, N.; *Anal. Methods.* 12, 1834–1844, 2020.
- [17] Meeravali, N.N.; Reddy, M.A.; Kumar, S.J.; *Anal. Sci.* 23, 351–356, 2007.
- [18] Hosseini, M.; Dalali, N.; Mohammadnejad, S.; *Int. J. Ind. Chem.* 3, 1–6, 2012.
- [19] Hashemi-Moghaddam, H.; Hosseini, M.; Mohammadhosseini, M.; *Sep. Sci. Technol.* 52, 1826–1834, 2017.
- [20] Farajzadeh, M.A.; Sorouraddin, S.M.; Mogaddam, M.R.A.; *Microchim. Acta* 181, 829–851, 2014.
- [21] Chamsaz, M.; Arab-zavar, M.H.; Akhondzadeh, J.; *Anal. Sci.* 24, 799–801, 2008.
- [22] Esrafil, A.; Baharfar, M.; Tajik, M.; Yamini, Y.; Ghambarian, M.; *TrAC Trends Anal. Chem.* 108, 314–322, 2018.
- [23] Afzali, D.; Azadmehr, F.; Torkzadeh, M.; *Sep. Sci. Technol.* 51, 1509–1514, 2016.
- [24] Baghdadi, M.; Shemirani, F.; *Anal. Chim. Acta* 634, 186–191, 2009.
- [25] Hosseini, M.; *Iran. J. Anal. Chem.* 7, 41–49, 2020.
- [26] Hosseini, M.; Dalali, N.; Mohammadnejad, S.; *J. Chin. Chem. Soc.* 59, 872–878, 2012.
- [27] Abbasi-Daronjoughi, F.; Tamaddon, A.; Ahmad-Panahi, H.; *Sep. Sci. Technol.* 53, 2401–2408, 2017.
- [28] Jamali, M.R.; Soleimani, B.; Rahnama, R.; AllahRahimi, S.H.; *Arab. J. Chem.* 10, S321–S327, 2017.
- [29] Hosseini, M.; Dalali, N.; *Sep. Sci. Technol.* 49, 1889–1894, 2014.
- [30] Mahpishanian, S.; Shemirani, F.; *Talanta.* 82, 471–476, 2010.
- [31] Majidi, B.; Shemirani, F.; *Biol. Trace Elem. Res.* 143, 579–590, 2011.
- [32] Naderi, A.; Delavara, M.A.; Ghorbani, Y.; Kaboudin, B.; Hosseini, M.; *Appl. Clay Sci.* 158, 236–245, 2018.
- [33] Isoaari, P.; Srivastava, V.; Sillanpaa, M.; *Sci. Total Environ.* 690, 604–619, 2019.

بررسی همبستگی میان ویژگی شارش‌شناسی و فیزیکی-مکانیکی آمیزه لاستیکی برپایه لاستیک طبیعی با مقدار لیپید موجود در لاستیک طبیعی با طیف‌سنجی ATR-FTIR


زهرة اصغری برزگر^۱، سعید تقوایی گنجعلی^۲، مرصده ملک‌زاده^{۳*} و فرشته مطیعی^۳

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

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

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

دریافت: آذر ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.10.9

چکیده

در این کار پژوهشی همبستگی میان ویژگی پخت و ویژگی فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی برپایه لاستیک طبیعی (NR) با مقدار لیپید طبیعی موجود در آن‌ها با روش ساده، سریع و غیرتخریبی طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه-بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR) بررسی شده است. نتیجه‌ها نشان داد که همبستگی مناسبی میان ویژگی پخت و برخی ویژگی فیزیکی-مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی برپایه لاستیک طبیعی با مقدار لیپید موجود در آن‌ها وجود دارد. همچنین، برای ارزیابی مدل‌های به‌دست‌آمده از کائوچوی طبیعی SMR20 JU به‌عنوان پایه کشاورزی آمیزه لاستیکی برای مطالعه موردی استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که مقدار خطای به‌دست‌آمده با استفاده از معادله‌های همبستگی زمان برشتگی (T_{S2})، زمان پخت بهینه (T_{C90})، گران‌روی مونی و سختی کمتر از ۵٪ و نتیجه‌ها قابل قبول بود. سرعت پخت (CRI) و خستگی خطای به‌دست‌آمده کمتر از ۳۰٪ و نتیجه‌ها بسته به نوع فرایند قابل قبول بود. مدل‌های همبستگی به‌دست‌آمده از روش طیف‌سنجی ATR-FTIR می‌توانند به‌عنوان روش ساده، سریع و غیرتخریبی با قابلیت تکرارپذیری بالا برای پیش‌بینی ویژگی پخت و برخی ویژگی فیزیکی-مکانیکی آمیزه لاستیکی به‌کار گرفته شوند.

واژه‌های کلیدی: لیپید، لاستیک طبیعی، طیف‌سنجی ATR-FTIR، ویژگی پخت، ویژگی فیزیکی-مکانیکی

مقدمه

در طی سال های گذشته نخستین کشتار^۱ مصرفی در جهان لاستیک طبیعی^۲ بوده است. لاستیک طبیعی در صنعت لاستیک از اهمیت فنی فوق العاده ای برخوردار است [۱]. اگرچه از نظر ساختاری پلی ایزوپرن تهیه شده مشابه با لاستیک طبیعی است اما قابل رقابت با لاستیک طبیعی نیست [۲]. ویژگی بی همتا لاستیک طبیعی از قبیل چسبندگی، استحکام خام بالا و گرمایی کم جایگزین کردن آن را با لاستیک های تهیه شده دشوار کرده است [۱ تا ۴]. این ویژگی برتر لاستیک طبیعی به علت وجود ترکیب های غیرالاستومری موجود در لاستیک طبیعی که ۴ تا ۵٪ از ماده خشک را شامل می شوند، است [۱ و ۵]. این ترکیب ها شامل پروتئین ها، کربوهیدرات ها، ترکیب های معدنی و به ویژه لیپیدها است [۱، ۲، ۶ و ۷]. در مدت فرایند انعقاد و خشک شدن لاتکس بعضی از این ترکیب های غیرالاستومری در سرم آبی از لاستیک خشک اولیه جدا شده و بعضی دیگر از این ترکیب ها مانند لیپیدها بعد از فرایند خشک شدن و انعقاد در لاستیک خشک باقی مانده و تأثیر خود را روی ویژگی لاستیک طبیعی بر جا می گذارد [۱، ۲]. لیپید موجود در لاستیک طبیعی به سه گروه مشخص لیپیدهای خنثی شامل اسیدهای چرب آزاد، گلیکولیپیدها و فسفولیپیدها تقسیم می شود [۸]. لیپیدها بر ویژگی لاستیک طبیعی در حالت خام و ولکانیزه تأثیر می گذارند [۲]. آن ها می توانند به عنوان فعال کننده های طبیعی عمل کنند و از این راه موجب افزایش شاخص سرعت پخت^۳ آمیزه لاستیکی شوند [۹ و ۱۰]. همچنین، برخی از لیپیدها می توانند به عنوان پاداکسیدان عمل کنند و از تخریب پیوندهای دوگانه کاتوچوی طبیعی محافظت کنند [۱۱ و ۱۲]. لیپیدها دارای ویژگی نرم کنندگی برجسته در لاستیک طبیعی هستند [۴،

۱۳]. اسیدهای چرب آزاد این ویژگی را نشان می دهند به طوری که با استخراج آن ها با استون از لاستیک طبیعی، استحکام خام لاستیک افزایش می یابد [۱۴]. لیپیدهای خنثی نیز به علت ویژگی نرم کنندگی موجب کاهش ویژگی جریان پذیری لاستیک طبیعی مانند شاخص بازدارندگی نرمینگی^۴ (PRI) و گرانروی مونی می شوند [۱۵]. مشاهده شده است که اسیدهای چرب غیراشباع نیز می توانند به عنوان نرم کننده در لاستیک طبیعی عمل کنند [۴]. گروه کربونیل اسیدهای چرب آزاد مانند استئاریک اسید، اولئیک اسید و لینولئیک اسید در لاستیک طبیعی اهمیت ویژه ای در بریدگی زنجیره پلی ایزوپرن دارند. افزون بر آن، اسیدهای چرب آزاد سیرنشده موجب افزایش سرعت اکسایش خودبه خودی می شوند. زنجیره بریده شده می تواند در کاهش شاخص ابقای نرمینگی نقش داشته باشد [۱۵ و ۱۶]. از طرف دیگر، فیتواسترول ها^۵ می توانند در پدیده پیوندهای عرضی که در طول اندازه گیری PRI اتفاق می افتد شرکت کنند و موجب بیشتر شدن مقدار PRI شوند [۱۵]. فسفولیپیدها می توانند در سازوکار تشکیل ژل شرکت کنند و از این راه موجب ایجاد تغییر در ویژگی لاستیک طبیعی مانند گرانروی شوند و همچنین، مقدار ژل می تواند در پراکنش پرکننده در لاستیک طبیعی اثرگذار باشد [۱۷ و ۱۸]. شبکه های طبیعی ایجاد شده با فسفولیپیدها و پروتئین ها و همچنین، اسیدهای چرب با ویژگی هسته زایی خود می توانند موجب افزایش بلورینگی کرنشی شوند و از این راه در بسیاری از ویژگی های لاستیک طبیعی مانند استحکام خام و ازدیاد طول تا نقطه پارگی و غیره شرکت کنند [۱۹ تا ۲۲]. لیپیدها می توانند در برهم کنش میان پرکننده و لاستیک طبیعی اثرگذار باشند. به عنوان مثال فسفولیپیدها با ایجاد پیوند π کاتیونی بین سطح لاستیک طبیعی با نانولوله کربنی می تواند برهم کنش میان لاستیک

1. Elastomer

2. Natural Rubber

3. Cure Rate Index

4. Plasticity Retention Index (PRI)

5. Phytosterols

(مالزی)، 20 (SIR^۳) از شرکت Barena Group (مالزی)، Thomson Rubbers India, PVT ltd (RSS1^۴) (هند)، دوده N-۶۶۰ از شرکت دوده صنعتی پارس (ایران)، روغن آروماتیک از شرکت ایرانول (ایران)، روی اکسید (۹۹/۰٪) از شرکت شکوهیه (ایران)، پاد اکسند 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ) از شرکت Rongcheng (چین)، (۹۸/۵٪) N-Cyclohexyl-2-benzothiazole (CBS) (۹۵/۰٪) و sulphenamide (سولفنامید) استئاریک اسید (۹۵/۰٪) و گوگرد (۹۹/۷٪) هر سه از Taizhou Chemical Co (چین) تهیه شدند.

دستگاه‌ها

طیف FTIR نمونه‌ها با طیف‌سنج فروسرخ مجهز به ATRCELL ساخت شرکت BRUCKER به دست آمد. گران روی نمونه‌ها با دستگاه اندازه‌گیری گران روی مونی HIWA 400 تعیین شد. برای اندازه‌گیری سختی و مقاومت خستگی نمونه‌ها به ترتیب دستگاه‌های Hardnessmeter 46038 شرکت BARISS و HIWA600 شرکت HIWA به کار گرفته شدند. ویژگی پخت نمونه با 900 MDR Rhemoeter شرکت HIWA بررسی شد. برای تهیه آمیزه‌ها از غلتک "۲۰" * "۸" WELLSHAYANG استفاده شد. ورقه و قرص برای انجام آزمون‌ها با پرس آزمایشگاهی PTP600 شرکت PGH در دمای C° ۱۶۰ و فشار ۲۲۰ کیلوپاوند تهیه شد.

اندازه‌گیری مقدار لیپید با طیف‌سنجی ATR-FTIR

در کار پیشین [۲۷]، اندازه‌گیری مقدار لیپید با دو روش استخراج برپایه روش لینگریون^۵ [۱] و طیف‌سنجی ATR-FTIR بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که دو روش اندازه‌گیری همبستگی خوبی با یکدیگر دارند. به طوری که می‌توان از روش طیف‌سنجی ATR-FTIR به عنوان روشی

طبیعی و پرکننده را افزایش دهند. همچنین، با افزایش زمان اختلاط، گزینش پذیری نانولوله کربنی در لاستیک طبیعی نسبت به لاستیک تهیه‌شده به دلیل وجود ترکیب‌های لیپیدی بیشتر می‌شود [۲۳]. استفاده از مدل‌ها برای پیش‌بینی رفتار آمیزه‌های لاستیکی یک موضوع به‌طور کامل شناخته شده است که به‌طور جدی در مطالعه‌های پیشین مطرح شده است [۲۴ تا ۲۶]. در این مطالعه بررسی تأثیر مقدار لیپید بر ویژگی پخت و برخی ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی یک آمیزه لاستیکی بر پایه لاستیک طبیعی و امکان مدل‌سازی رفتارهای مربوط با روش ساده و غیرتخریبی طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه-بازتاب کلی تضعیف‌شده ATR-FTIR^۱ انجام شده است. معرفی مدل‌های مناسب برای ارتباط میان مقدار لیپید موجود در لاستیک طبیعی با ویژگی پخت و ویژگی فیزیکی-مکانیکی آمیزه لاستیکی برپایه کائوچوی طبیعی با یک روش سریع و غیرتخریبی دیدگاهی جدید است که در کارهای پیشین کمتر به آن پرداخته شده است. این مدل‌ها امکان پیشگویی ویژگی آمیزه‌هایی برپایه کائوچوی طبیعی که فرمولبندی مشابه با فرمولبندی معرفی شده را دارند، پیش از تهیه آمیزه و تنها با طیف‌سنجی FTIR امکان‌پذیر می‌سازد.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش، متانول (۹۹/۵٪)، کلروفرم (۹۹/۰٪) سدیم کلرید (۹۹/۵٪) همه از شرکت مرک مورداستفاده قرار گرفتند. 20 (SMR^۲) از شرکت Deligon Sdn Bhd (مالزی)، SMR 20 CR از کارخانه Tiong Huat Rubber Factory Sdn Bhd (مالزی)، SMR 20 JV و SMR 20 از شرکت Southland Tatt Win Rubber Sdn Bhd

1. Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

2. Standard Malaysian rubber (SMR)

3. Standard Indonesian rubber (SIR)

4. Ribbed smoked sheet 1 (RSS1)

5. Liengprayoon

ارتعاش‌های کششی کربونیل از گروه‌های کربوکسیل و استر است. این دو نوار وجود لیپیدها را در ساختار لاستیک طبیعی تأیید می‌کنند. پیک ناحیه 1664 cm^{-1} به ارتعاش کششی C=C نسبت داده می‌شود [۸ و ۲۸]. برای اندازه‌گیری مقدار لیپید، بیشینه جذب پیک‌های لیپید (کربوکسیل و استر) با بیشینه جذب ارتعاش کششی C=C بهنجار شده و بهنجارش جذب کلی کربونیل با جمع بیشینه جذب از نوارهای کربوکسیل و استر که با بیشینه جذب ارتعاش کششی C=C به‌طور جداگانه بهنجار شدند، انجام شده است. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری مقدار لیپید در جدول ۲ آورده شده‌اند.

جدول ۲ نوارهای جذبی بهنجارشده برای لیپید

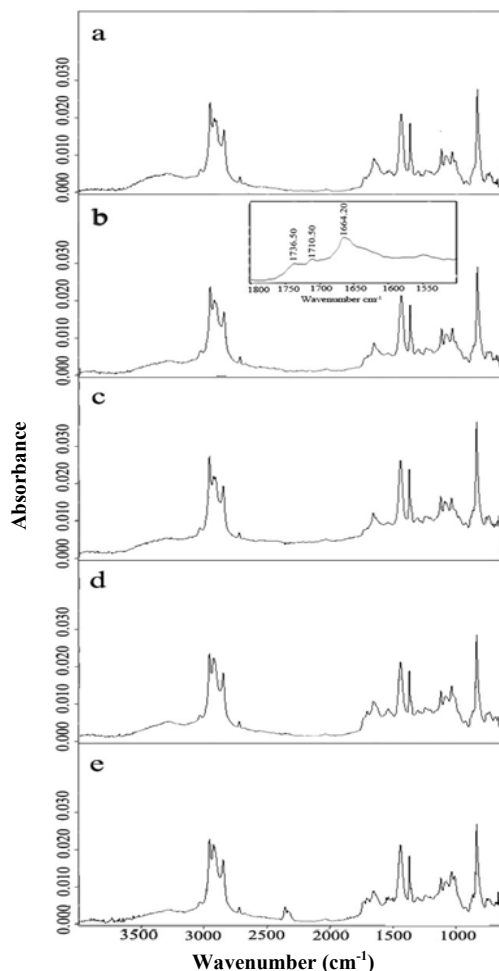
$A_{1714}/A_{1664} + A_{1740}/A_{1664}$	A_{1740}/A_{1664}	A_{1714}/A_{1664}	NR
۰٫۹۸	۰٫۴۹	۰٫۴۹	RSS1
۱٫۱۷	۰٫۵۵	۰٫۶۲	SMR 20
۱٫۳۹	۰٫۶۳	۰٫۶۶	SIR 20
۱٫۳۵	۰٫۶۰	۰٫۷۵	SMR 20 JV
۱٫۴۶	۰٫۶۸	۰٫۷۸	SMR 20 CR

A مقدار جذب برای لیپیدهای موجود در NR در ناحیه 1714 cm^{-1} و 1740 cm^{-1} و برای NR در 1664 cm^{-1}

تهیه آمیزه‌ها

تهیه آمیزه‌ها با هدف بررسی اثر مقدار لیپید کائوچوهای طبیعی بر ویژگی آمیزه انجام شد. برای این منظور تمام اجزای آمیزه به‌جز کائوچوی مورد استفاده (که مقادیر متفاوت لیپید را دارد) ثابت نگه‌داشته شده. برای تهیه آمیزه‌ها از میل دو غلتکی در دمای 70 C° استفاده شد و افزودنی‌های لازم در مدت ۱۲ دقیقه به‌ترتیب به غلتک افزوده شد (دقیقه صفر: نرم‌شدن کائوچوی طبیعی، دقیقه ۱/۵: استتاریک اسید و اکسید روی، دقیقه ۳: دوده و روغن آروماتیک، دقیقه ۷/۵: TMQ، دقیقه ۱۰: افزودن عوامل پخت و دقیقه ۱۲ تخلیه). جدول ۳ فرمولبندی آمیزه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.

سریع، ساده و غیرتخریبی برای اندازه‌گیری مقدار لیپید در لاستیک طبیعی استفاده کرد. در این پژوهش از روش طیف‌سنجی ATR-FTIR برای اندازه‌گیری مقدار لیپید در کائوچوهای طبیعی متفاوت استفاده شد. طیف‌های ATR-FTIR نمونه‌های متفاوت کائوچو در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱ طیف‌های ATR-FTIR نمونه‌های کائوچوهای RSS1 (a)، SMR 20 (b)، SIR 20 (c)، SMR 20 JV (d) و SMR 20 CR (e)

در نمونه‌های کائوچوی طبیعی دو پیک در ناحیه حدود 1714 cm^{-1} و 1740 cm^{-1} دیده می‌شود که به‌ترتیب مربوط به

به دست آمد. این همبستگی منفی می تواند ناشی از ویژگی فعال کنندگی لیپیدها باشد [۹، ۱۰ و ۲۹].

$$Y = -149.42 X + 474.21 \quad (1)$$

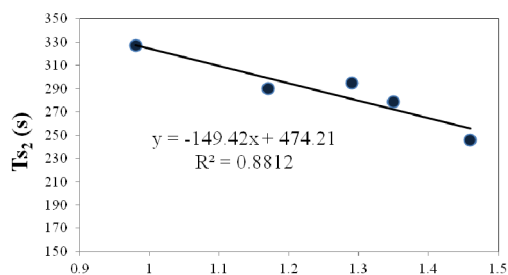
در معادله ۱، $Y = Ts_2$ و X ، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است. مقدار $T'c_{90}$ و CRI در آمیزه های به دست آمده از کائوچوهای متفاوت به ترتیب یک روند کاهشی و افزایشی با افزایش مقدار لیپید از خود نشان می دهند. رابطه خطی با معادله ۲ و $R^2 = 0.9637$ برای $T'c_{90}$ و رابطه خطی با معادله ۳ و $R^2 = 0.9929$ برای CRI به دست آمد. همبستگی های به دست آمده می تواند به علت ویژگی فعال کنندگی لیپیدها باشد [۹، ۱۰ و ۲۹].

$$Y = -275.17 X + 782.6 \quad (2)$$

در معادله ۲، $Y = T'c_{90}$ و X ، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است.

$$Y = -31.253 X + 1.3193 \quad (3)$$

در معادله ۳، $Y = CRI$ و X ، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است.



لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده شکل ۲ نمودار Ts_2 بر حسب مقدار لیپید به دست آمده از روش طیفسنجی ATR-FTIR

جدول ۳ فرمولبندی آمیزه های تهیه شده (مقادیر بر حسب phr است).

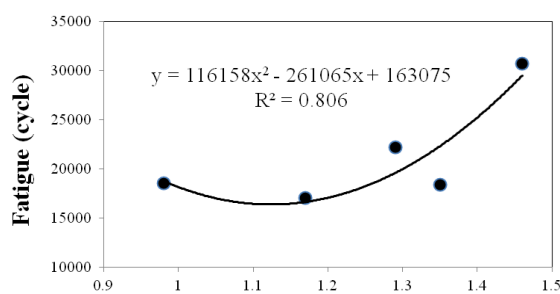
نام آمیزه						اجزاء
۶	۵	۴	۳	۲	۱	
					۱۰۰	SMR ^I 20
				۱۰۰		SMR 20 JV
			۱۰۰			SMR 20 JU
		۱۰۰				SMR 20 CR
	۱۰۰					SIR ^{II} 20
۱۰۰						RSS ^{III}
۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	دوده
۲	۲	۲	۲	۲	۲	Aro.oil ^{IV}
۴	۴	۴	۴	۴	۴	ZnO
۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	گوگرد
۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	۱.۵	CBS ^V
۱	۱	۱	۱	۱	۱	TMQ ^{VI}
۲	۲	۲	۲	۲	۲	St-Ac ^{VII}

- I Standard Malaysian rubber.
- II Standard Indonesian rubber.
- III Ribbed smoked sheet.
- IV Aromatic oil.
- V N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide.
- VI 2,2,4-Trimethy-1,2 di-hydroquinoline.
- VII Stearic acid.

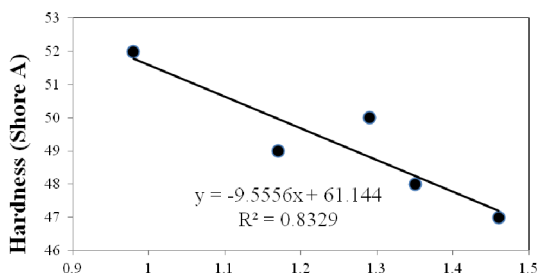
نتیجه ها و بحث

بررسی همبستگی میان مقدار لیپید با ویژگی پخت (Ts_2^1 ، $T'c_{90}^2$ و CRI)

همبستگی میان مقدار لیپید به دست آمده از روش طیفسنجی ATR-FTIR با ویژگی پخت آمیزه های به دست آمده از آن در شکل های ۲ تا ۴ نشان داده شده است. مقدار Ts_2 آمیزه های به دست آمده از نمونه های متفاوت کائوچو یک همبستگی منفی با افزایش مقدار لیپید از خود نشان می دهد. رابطه خطی با معادله ۱ و $R^2 = 0.9637$



لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده
شکل ۷ نمودار خستگی برحسب مقدار لیپید به دست آمده از روش
ATR-FTIR



لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده
شکل ۶ نمودار سختی برحسب مقدار لیپید به دست آمده از روش
ATR-FTIR

ارزیابی مدل‌های همبستگی

مقایسه‌ای میان مقادیر اندازه‌گیری و محاسبه شده T_{S2} ، CRI ، $T^{\circ}C_{90}$ ، گران‌روی مونی، سختی و خستگی که از معادله‌های همبستگی به دست آمده‌اند برای آمیزه‌های ۱ تا ۵ در جدول‌های ۴ تا ۹ نشان داده شده است. درصد خطای نسبی برای اندازه‌گیری‌ها بر پایه معادله ۷ به دست آمده است.

$$\text{نسبی} = \left| \frac{\text{مقدار محاسبه شده} - \text{مقدار اندازه گیری شده}}{\text{مقدار اندازه گیری شده}} \right| \times 100 \quad (7)$$

جدول ۴ مقایسه نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده T_{S2} به-

دست آمده از معادله همبستگی T_{S2} با مقدار لیپید

خطا (%)	T_{S2} محاسبه-	T_{S2} اندازه‌گیری-	آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	شده (s)	شده (s)	
۰٫۲۴	۳۲۷٫۷۸	۳۲۷٫۰۰	RSS1
۳٫۱۲	۲۹۹٫۳۹	۲۹۰٫۳۴	SMR 20
۴٫۶۵	۲۸۱٫۴۶	۲۹۵٫۲۰	SIR 20
۲٫۱۷	۲۷۲٫۴۹	۲۷۸٫۵۲	SMR 20 JV
۴٫۰۴	۲۵۶٫۰۶	۲۴۶٫۱۲	SMR 20 CR

خستگی

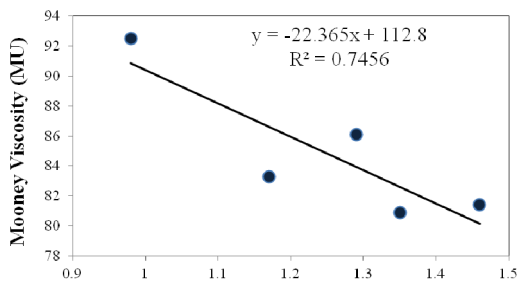
همبستگی میان مقدار لیپید با خستگی آمیزه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. رابطه درجه دوم با معادله ۶ و $R^2 = 0.806$ به دست آمد. در مورد خستگی این نکته باید مورد توجه قرار بگیرد که لیپیدها تأثیرهای متفاوتی بر ویژگی لاستیک طبیعی دارند. اسیدهای چرب غیرسیر شده می‌توانند به عنوان نرم‌کننده^۱ در غلظت‌های کم عمل کنند و افزون بر آن، در غلظت‌های بالا سرعت بلورینگی لاستیک طبیعی را افزایش دهند [۱۳]. و این اسیدهای چرب حجم زیاد و قابل توجهی از لیپیدها را شامل می‌شوند. در واقع با افزایش مقدار لیپید از یک مقدار ویژه، بلورینگی لاستیک طبیعی افزایش می‌یابد [۳۰] و بلورینه شدن کرنشی بر بهبود خستگی آمیزه‌های لاستیکی تأثیرگذار است [۳۱]. این دو تأثیر متفاوت لیپیدها می‌تواند رفتار متناقض خستگی را نسبت به افزایش لیپید توجیه می‌کند.

$$Y = 116158 X^2 - 261065 X + 163075 \quad (6)$$

در معادله ۶، Y ، خستگی و X ، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است.

$$Y = -22.365 X + 112.8 \quad (4)$$

در معادله ۴، Y، گران روی مونی و X، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است.



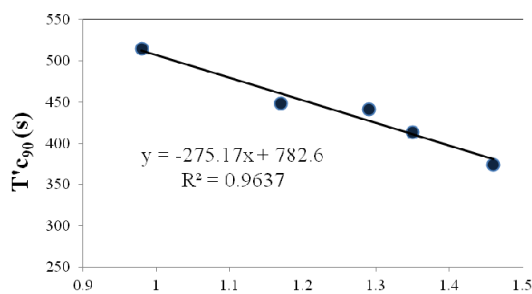
لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده شکل ۵ نمودار گران روی مونی برحسب مقدار لیپید به دست آمده از روش طیفسنجی ATR-FTIR

سختی

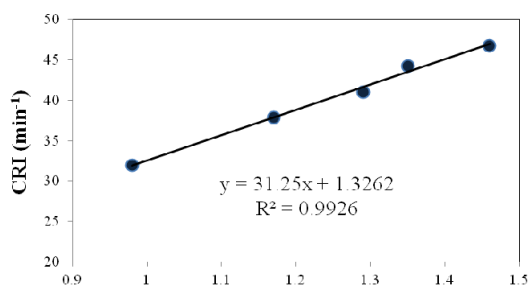
همبستگی میان سختی آمیزه‌ها با مقدار لیپید در شکل ۶ نشان داده شده است. رابطه خطی با معادله ۵ و $R^2 = 0.7456$ به دست آمد. در مجموع یک روند کاهشی و همبستگی منفی با افزایش مقدار لیپید در سختی آمیزه‌ها مشاهده می‌شود و این همبستگی منفی می‌تواند ناشی از ویژگی نرم‌کنندگی لیپیدها باشد که میان زنجیره‌های بسیار فاصله انداخته و موجب تحرک و سرخوردن زنجیره‌ها و کاهش پیوندهای عرضی و در نتیجه کاهش سختی آمیزه می‌شود. نتیجه‌های به دست آمده از سختی با نتیجه‌های به دست آمده از گران روی مونی همخوانی دارد [۴، ۱۳، ۱۴ و ۱۵].

$$Y = -9.5556 X + 61.144 \quad (5)$$

در معادله ۵، Y، سختی و X، مجموع جذب کربونیل بهنجار شده است.



لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده شکل ۳ نمودار $T'c_{90}$ برحسب مقدار لیپید به دست آمده از روش طیفسنجی ATR-FTIR



لیپید به دست آمده از مجموع جذب کربونیل بهنجار شده شکل ۴ نمودار CRI برحسب مقدار لیپید به دست آمده از روش طیفسنجی ATR-FTIR

بررسی همبستگی میان مقدار لیپید با ویژگی فیزیکی- مکانیکی (گران روی مونی، سختی و خستگی) گران روی مونی

همبستگی میان گران روی مونی کائوچوهای مورد استفاده با مقدار لیپید در شکل ۵ نشان داده شده است. رابطه خطی با معادله ۴ و $R^2 = 0.7456$ به دست آمد. نتیجه‌ها نشان داد که در مجموع مقدار گران روی مونی یک روند کاهشی و همبستگی منفی با افزایش مقدار لیپید دارد. این روند منفی می‌تواند ناشی از ویژگی نرم‌کنندگی لیپیدها باشد که موجب کاهش گران روی مونی می‌شود [۴، ۱۳، ۱۴ و ۱۵].

جدول ۸ مقایسه نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده سختی به دست آمده از معادله همبستگی سختی با مقدار لیپید

خطا (%)	سختی (Shore A)		آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	
۰/۰۰	۵۲	۵۲	RSS1
۲/۰۴	۵۰	۴۹	SMR 20
۲	۴۹	۵۰	SIR 20
۰/۰۰	۴۸	۴۸	SMR 20 JV
۰/۰۰	۴۷	۴۷	SMR 20 CR

جدول ۹ مقایسه نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده خستگی به دست آمده از معادله همبستگی خستگی با مقدار لیپید

خطا (%)	خستگی (چرخه)		آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	
۱/۴۷	۱۸۷۸۹	۱۸۵۱۶	RSS1
۲/۴۵	۱۶۶۳۸	۱۷۰۵۵	SMR 20
۱۱/۷۳	۱۹۶۰۰	۲۲۲۰۴	SIR 20
۲۱/۴۳	۲۲۳۳۵	۱۸۳۹۴	SMR 20 JV
۳/۸۷	۲۹۵۲۲	۳۰۷۱۰	SMR 20 CR

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه خطای نسبی، مقدار خطاهای به دست آمده کمتر از ۵٪ است که نشان می‌دهد این روش ساده و غیرتخریبی ATR-FTIR روشی مناسب برای پیش‌بینی ویژگی پخت و ویژگی فیزیکی-مکانیکی است.

مطالعه موردی

از نمونه کائوچوی طبیعی SMR 20 JU به عنوان مطالعه موردی برای پیش‌بینی ویژگی پخت و ویژگی فیزیکی-مکانیکی برای راستی آزمایی استفاده شد. شکل ۸ طیف ATR-FTIR نمونه SMR 20 JU و جدول ۱۰ مقادیر لیپید به دست آمده با روش ATR-FTIR را نشان می‌دهد. مدل‌های همبستگی برای

جدول ۵ مقایسه نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده T^*C_{90} به دست آمده از معادله همبستگی T^*C_{90} با مقدار لیپید

خطا (%)	T^*C_{90} (s)		آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	
۰/۳۳	۵۱۲/۹۳	۵۱۴/۶۲	RSS1
۲/۶۷	۴۶۰/۶۵	۴۴۸/۶۸	SMR 20
۳/۱۲	۴۲۷/۶۳	۴۴۱/۴۲	SIR 20
۰/۷۰	۴۱۱/۱۲	۴۱۴/۰۰	SMR 20 JV
۱/۷۱	۳۸۰/۸۵	۳۷۴/۴۶	SMR 20 CR

جدول ۶ مقایسه میان نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده CRI به دست آمده از معادله همبستگی CRI با مقدار لیپید

خطا (%)	CRI (min^{-1})		آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	
۰/۰۹	۳۱/۹۵	۳۱/۹۸	RSS1
۰/۰۳	۳۷/۸۸	۳۷/۸۹	SMR 20
۱/۴۶	۴۱/۶۴	۴۱/۰۴	SIR 20
۱/۷۴	۴۳/۵۱	۴۴/۲۸	SMR 20 JV
۰/۴۵	۴۶/۹۵	۴۶/۷۴	SMR 20 CR

جدول ۷ مقایسه نتیجه‌های اندازه‌گیری و محاسبه شده گرانروی مونی به دست آمده از معادله همبستگی گرانروی مونی با مقدار لیپید

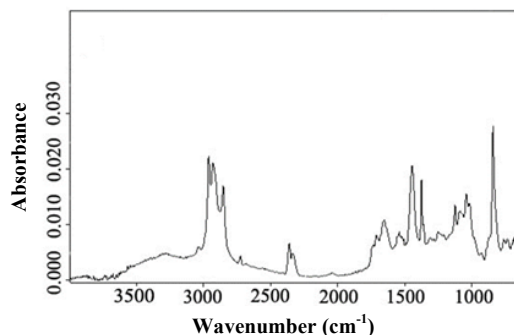
خطا (%)	گرانروی مونی (MU)		آمیزه لاستیکی بر پایه کائوچوهای متفاوت
	اندازه‌گیری شده	محاسبه شده	
۱/۷۸	۹۰/۸۸	۹۲/۵۳	RSS1
۴/۰۱	۸۶/۶۳	۸۳/۲۹	SMR 20
۲/۵۰	۸۳/۹۵	۸۶/۱	SIR 20
۲/۱۳	۸۲/۶۱	۸۰/۸۹	SMR 20 JV
۱/۵۴	۸۰/۱۵	۸۱/۴	SMR 20 CR

نتیجه گیری

در این مطالعه همبستگی میان مقدار لیپید با گرانروی مونی کائوچوهای طبیعی و ویژگی پخت ($T'S_2$, $T'C_{90}$) و CRI، سختی و خستگی آمیزه‌های لاستیکی به دست آمده از آن‌ها بررسی شد که نتیجه‌ها در زیر خلاصه شده است:

- لیپیدها تأثیرهای متفاوتی بر لاستیک طبیعی و آمیزه‌های به دست آمده از آن‌ها دارند. آن‌ها می‌توانند به عنوان فعال کننده‌های طبیعی بر ویژگی پخت آمیزه‌های لاستیکی تأثیرگذار باشند. لیپیدها می‌توانند به عنوان نرم کننده عمل کرده و موجب کاهش گرانروی مونی لاستیک طبیعی و سختی آمیزه‌های مبنی بر لاستیک طبیعی شوند.
- همبستگی منفی با معادله درجه یک میان مقدار لیپید با $T'S_2$ و $T'C_{90}$ و به پیروی از آن یک همبستگی مثبت با CRI به دست آمد که می‌تواند ناشی از ویژگی فعال کنندگی لیپیدهای موجود در لاستیک طبیعی باشد.
- همبستگی منفی با معادله درجه یک میان مقدار لیپید با گرانروی مونی NR و سختی آمیزه لاستیکی بر پایه NR به دست آمد که می‌تواند ناشی از ویژگی نرم کنندگی لیپیدها باشد.
- همبستگی میان مقدار لیپید با خستگی لاستیکی بر پایه NR با معادله درجه دوم به دست آمد که این روند دوگانه می‌تواند به علت ویژگی متفاوت لیپیدها در غلظت‌های کم و زیاد باشد به طوریکه در غلظت‌های کم لیپیدها به عنوان نرم کننده عمل می‌کنند و افزون بر آن، در غلظت‌های بالا بلورینگی لاستیک طبیعی را نیز افزایش می‌دهند که موجب بهبود خستگی آمیزه لاستیکی می‌شود.

پیش بینی $T'S_2$ ، $T'C_{90}$ ، CRI، گرانروی مونی، سختی و خستگی به کار گرفته شدند. نتیجه‌ها در جدول ۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۸ طیف ATR-FTIR کائوچوی SMR 20 JU طبیعی

جدول ۱۰ نوارهای جذبی بهنجار شده برای لیپید در کائوچوی

طبیعی SMR 20 JU

$A_{1714}/A_{1664} + A_{1740}/A_{1664}$	A_{1740}/A_{1664}	A_{1714}/A_{1664}	NR
۱,۳۶	۰,۶۰	۰,۷۶	SMR 20 JU

جدول ۱۱ مطالعه موردی آمیزه به دست آمده از SMR 20 JU

خطا (%)	مقدار		عامل
	محاسبه شده	اندازه گیری شده	
۰,۳۸	۲۷۱,۰۰	۲۷۲,۰۴	$T'S_2$ (s)
۵,۶۷	۴۰۸,۳۷	۴۳۲,۹۰	$T'C_{90}$ (s)
۱۷,۴۸	۴۳,۸۲	۳۷,۳۰	CRI (min^{-1})
۰,۵۷	۸۲,۳۸	۸۱,۹۱	گرانروی مونی (MU)
۵,۸۸	۴۸	۵۱	سختی (Shore A)
۲۴,۰۶	۲۲۸۷۲	۳۰۱۲۰	خستگی (چرخه)

با توجه به مقدار خطای به دست آمده، نتیجه‌های $T'S_2$ ، $T'C_{90}$ ، گرانروی مونی و سختی قابل قبول، نتیجه‌های CRI و خستگی بسته به نوع فرایند قابل قبول است [۲۶].

مراجع

- [1] Liengprayoon, S.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Sriroth, K.; Dubreucq, E.; Vaysse, L.; Eur. J. Lipid Sci. Technol. 110, 563-569, 2008.
- [2] Liengprayoon, S.; Chaityut, J.; Sriroth, K.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Dubreucq, E.; Vaysse, L.; Eur. J. Lipid Sci. Tech. 115, 1021-1031, 2013.
- [3] Rodphukdeekul, S.; Liengprayoon, S.; Santisopasri, V.; Sriroth, K.; Bonfils, F.; Dubreucq, E.; Vaysee, L.; Kasetsart J.; Nat. Sci. 42, 306-314, 2008.
- [4] Kawahara, S.; Kakubo, T.; Sakdapipanich, J.T.; Isono, Y.; Tanaka Y.; Polymer 41, 7483-7488, 2000.
- [5] Hasma, H.; Subramaniam, S.; J Nat Rubber Res. 1, 30-40, 1986.
- [6] Rolere, S.; Bottier, C.; Vaysse, L.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F.; Express. Polym. Lett. 10(5), 408-419, 2016.
- [7] Rolere, S.; Cartault, M.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F.; Polym. Test. 61, 378-385, 2017.
- [8] Rolere, S.; Liengprayoon, S.; Vaysse, L.; Sainte-Beuve, J.; Bonfils, F.; Polym. Test. 43, 83-93, 2015.
- [9] Altman, R.F.A.; Ind. Eng. Chem. 40(2), 241-249, 1948.
- [10] Smitthipong, W.; Tantatherdtam, R.; Rungsanthie, K.; Suwanruji, P.; Sriroth, K.; Radabutra, S.; Thanawan, S.; Vallet, M.; Nardin, M.; Mougin, K.; Chollakup, R.; Adv. Matter. Res. 844, 345-348, 2014.
- [11] Musigamart, N.; Ph.D. Thesis, University of Montpellier SupAgro, Montpellier, France, 2015.
- [12] Siritwong S.; Rungvichaniwat, A.; Klinpituksa, P.; Musa, K.H.; Abdullah, A.; Glo.; Adv. Res. J. Agri. Sci. 70(2), 053-063, 2018.
- [13] Kawahara, S.; Tanaka, Y.; J. Polym. Sci. Pol. Phys. 33, 753-758, 1995.
- [14] Monadjemi, S.M.A.; McMahan, C.; Cornish, K.; J. Res. Updates Polym. Sci. 5, 87-96, 2016.
- [15] Liengprayoon, S.; Ph.D. Thesis, University of Montpellier SupAgro, Montpellier, France, 2008.
- [16] Salomez, M.; Subileau, M.; Intapun, J.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Vaysse, L.; Dubreucq, E.; J. Appl. Microbiol. 117, 921-929, 2014.
- [17] Amnuaypornsril, S.; Nimpalboon, A.; Sakdapipanich, J.; KGK Marz. 88-92, 2009.
- [18] Nimpaiboon, A.; Amnuaypornsril, S.; Sakdapipanich, J.; Polym. Test. 32, 1135-1144, 2013.
- [19] Amnuaypornsril, S.; Toki, S.; Hsiao, B.S.; Sakdapipanich, J.; Polymer. 53, 3325-3330, 2012.
- [20] Nimpaiboon, A.; Sakdapipanich, J.; Polym. Test. 32, 1408-1416, 2013.
- [21] Ramirez-Cadavid, D.A.; Cornish, K.; Michel Jr, F.C.; Ind. Crop. Prod. 107, 624-640, 2017.
- [22] Le, H.H.; Abhijeet, S.; Ilisch, S.; Klehm, J.; Henning, S.; Beiner, M.; Sarkawi, S.S.; Dierkes, W.; Das, A.; Fischer, D.; Stöckelhuber, K. W.; Wiessner, S.; Khatiwada, S.P.; Adhikari, R.; Pham, T.; Heinrich, G.; Radosch, H.J.; Polymer. 55, 4738-4747, 2014.
- [23] Amnuaypornsril, S.; Sakdapipanich, J.; Toki, S.; Hsiao B.S.; Rubber Chem. Technol. 81, 753-766, 2008.
- [24] Lee, Y.S.; Lee, W.K.; Cho, S.; Kim, I.; Ha, C.; J. Anal. Appl. Pyrol. 78, 85-94, 2007.
- [25] Taghvaei-Ganjali, S.; Motiee, F.; Fotoohi, F.; Rubber Chem. Technol. 81, 297-317, 2008.
- [26] Motiee, F.; Taghvaei-Ganjali, S.; Malekzadeh, M.; Int. J. Ind. Chem. 4, 1-8, 2013.
- [27] Asghari-Barzegar, Z.; Taghvaei-Ganjali, S.; Malekzadeh, M.; Motiee, F.; Rubber Chem. Technol. 94(1), 108-120, 2020.
- [28] Grange, J.; PhD thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux, France, 2018.

- [29] Morton, M.; "Rubber Technology", Third edition, Springer, Dordrecht, Netherlands, 1999.
- [30] Toki, S.; Hsiao, B.S.; Amnuaypornsi, S.; Sakdapipanich, J.; Polymer. 50, 2142–2148, 2009.
- [31] Vaysse, L.; Bonfils, F.; Sainte-Beuve, J.; Cartault, M.; "Natural rubber" in: Matyjaszewski K.; Moller M. (Eds.); "Polymer science: a comprehensive reference", Elsevier, Netherlands, 281-293, 2012.

کاربرد روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی به کمک همگن ساز در ترکیب با طیف‌سنجی تحرک یونی برای اندازه‌گیری مفنامیک اسید در نمونه‌های متفاوت


سما حیاتخواه^۱، بهمن فرجمند^{۲*} و محمدرضا یافتیان^۳

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

۲. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۳. استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

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

 20.1001.1.17359937.1400.15.3.11.0

چکیده

در این پژوهش، ترکیب دو روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی به کمک همگن ساز و طیف‌سنجی تحرک یونی به عنوان یک روش سریع و حساس برای اندازه‌گیری داروی مفنامیک اسید معرفی شده است. عامل‌های موثر بر روش مانند pH، قدرت یونی نمونه، سرعت و زمان همگن‌سازی، نوع و حجم حلال استخراجی بررسی و بهینه‌سازی شده‌اند. شرایط بهینه شامل به کارگیری حلال کلروفرم به حجم ۵۰ میکرولیتر، در زمان همگن‌سازی ۸ ثانیه با سرعت ۱۶۰۰۰ دور بر دقیقه، در pH برابر با ۵ و افزایش نمک برابر با ۰/۱۵ گرم بر میلی‌لیتر به دست آمد. مشخصه‌های تجزیه‌ای مرتبط با روش شامل ناحیه خطی، حد تشخیص، تکرارپذیری و ضریب غنی‌سازی، تحت شرایط بهینه ارزیابی شدند. منحنی واسنجی در ناحیه ۱۰ تا ۵۰ میکروگرم بر لیتر خطی بود. انحراف استاندارد نسبی روش در دو حالت درون‌روزی و بین‌روزی، به ترتیب ۸/۱ و ۹/۸٪، در غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمدند. حد تشخیص نیز برای داروی مورد مطالعه ۳/۱ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. بازبازی نسبی برای آب رودخانه در گستره ۹۸ تا ۱۰۷٪، برای ادرار در ناحیه ۸۹ تا ۱۰۳٪ و برای نمونه شیر در گستره ۹۰ تا ۱۱۱٪ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: ریزاستخراج فاز مایع پخشی، همگن‌ساز، مفنامیک اسید، طیف‌سنجی تحرک یونی.

مقدمه

این روش‌ها، گزارش‌های کمی در استفاده از روش طیف‌سنجی تحرک یونی، در نشریه‌های علمی است و این درحالی است که این روش ویژگی‌های بی‌همتایی مانند حدتشخیص پایین، سرعت بالای تجزیه و هزینه پایین دارد [۱۲]. این روش از نظر زیست‌محیطی نیز به دلیل عدم استفاده از حلال‌های سمی در مقایسه با روش سوانگاری مایع می‌تواند در راستای اهداف شیمی سبز عمل کند. در مورد اندازه‌گیری مفنایمیک اسید در نمونه‌های زیست‌محیطی و زیست‌شناختی، به دلیل پیچیدگی بافت این نمونه‌ها، استفاده از یک روش آماده‌سازی نمونه به‌طور معمول لازم است. روش‌های سنتی استخراج مانند استخراج مایع-مایع [۲] و استخراج فاز جامد [۱۳] برای آماده سازی نمونه‌های حاوی مفنایمیک اسید به‌کارگرفته شده‌اند. اما با توجه به اینکه این روش‌ها، حجم زیادی از حلال‌های سمی و یا جاذب‌های گران‌قیمت را به کار می‌گیرند، در دو دهه اخیر تمایل به استفاده از روش‌های ریزاستخراج^۳ که در آن‌ها از حجم کمی از حلال یا جاذب استفاده می‌شود، افزایش یافته است. روش‌های ریزاستخراجی مانند ریزاستخراج فاز جامد [۱۴ و ۱۵]، ریزاستخراج به کمک جاذب‌های دیسکی و میله‌ای [۸، ۹ و ۱۶]، ریزاستخراج فاز مایع به کمک فیبر توخالی [۱۷]، ریزاستخراج الکتروغشایی [۱۸ تا ۲۰]، ریزاستخراج فاز مایع پخشی و همگن [۲۱ تا ۲۳]، ریزاستخراج فیلم نازک [۲۴] و روش‌های ریزاستخراج ترکیبی [۲۵ و ۲۶] در آماده‌سازی نمونه‌های حاوی این دارو به‌کارگرفته است. از بین این روش‌ها، روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی از جمله روش‌های سریع و با بازده بالا استخراج است [۲۷]. در این روش حلال استخراج‌کننده به صورت قطره‌های ریزی در داخل بافت نمونه پراکنده و پس از پایان فرایند استخراج به کمک گریزانه از بافت نمونه جدا می‌شود. به‌علت پراکندگی حلال در بافت نمونه، سطح تماس بین دو فاز افزایش می‌یابد که منجر به افزایش سرعت و میزان

مفنایمیک اسید با نام آیوپاک ۲-[[۳و۲-دی‌متیل‌فنیل]-آمینو] بنزوئیک اسید، در دهه ۶۰ میلادی توسط پارک و دیویس^۱ تهیه و به بازار عرضه شد و در دهه ۸۰ میلادی عمومی شد [۱]. قرص مفنایمیک اسید از داروهای ضدالتهاب غیراستروئیدی و فاقد کورتون است که به‌منظور تسکین دردهایی مانند دندان درد، دردهای عضلانی، دردهای ناشی از قاعدگی و سردرد به وفور استفاده می‌شود. این دارو با مسدودکردن اثر آنزیم سیکلو‌اکسیژناز^۲، موجب کاهش ساخت ماده‌ای شیمیایی به نام پروستاگلاندین در بدن می‌شود. پروستاگلاندین مسئول ایجاد درد و التهاب در ناحیه آسیب دیده است. مصرف بیش از حد مفنایمیک اسید می‌تواند موجب بروز مسمومیت، استفراغ خونی، خونریزی کلیه‌ها، تاری دید، خارش پوست و در نهایت منجر به مرگ شود. مصرف زیاد این دارو، موجب ورود آن به آب‌های سطحی و زیرزمینی و آلودگی محیط‌زیست نیز می‌شود. بنابراین، ارائه روشی مناسب در اندازه‌گیری این دارو در نمونه‌های زیست‌محیطی با اهمیت است. از سوی دیگر اندازه‌گیری این دارو در نمونه‌های زیست‌شناختی مانند ادرار و شیر مادر نیز می‌تواند میزان دفع این دارو به محیط‌زیست و یا ورود آن به بدن نوزاد در زنان شیرده را نشان دهد. با توجه به مقادیر ناچیز این دارو در این نمونه‌ها، استفاده از یک روش دستگاهی حساس در اندازه‌گیری آن با اهمیت است. روش‌های متنوع دستگاهی مانند روش‌های طیف‌سنجی [۲ و ۳]، روش‌های الکتروشیمیایی [۴]، روش‌های سوانگاری مانند سوانگاری مایع با عملکرد بالا (HPLC) [۵]، سوانگاری مایع/طیف‌سنجی جرمی متوالی (LC-MS/MS) [۶ و ۷]، سوانگاری گازی/طیف‌سنجی جرمی (GC/MS) [۸ و ۹] و طیف‌سنجی تحرک یونی (IMS) [۱۰ و ۱۱] برای اندازه‌گیری مفنایمیک اسید به‌کارگرفته شده‌اند. از بین

1. Park & Davis

2. Cyclooxygenase

3. Microextraction

بخش تجربی

مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

داروی مفنمیک اسید به‌عنوان آنالیت مورد استفاده در این پژوهش، با خلوص ۹۹٫۹٪ از شرکت مرک تهیه شد. حلال‌های مورد استفاده شامل متانول، دی‌کلرواتان، دی‌برومتان، تولوئن، تتراکلریدکربن و کلروفرم با خلوص ۹۹٫۵٪ نیز از شرکت مرک خریداری شدند. به‌منظور تهیه بافرها و تنظیم قدرت یونی، استیک اسید و سدیم کلرید با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک تهیه شدند. سدیم هیدروکسید و تری‌کلرواستیک اسید با خلوص بیشتر از ۹۵٪ از شرکت فلوکا تهیه خریداری شدند. به‌منظور محلول‌سازی از آب بدون یون که در آزمایشگاه با کمک دستگاه آب‌گیری متعلق به شرکت زلالان (ایران) تهیه می‌شد، استفاده شد. محلول مادر از داروی مفنمیک اسید با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر با حل کردن مقدار مناسب آن در متانول تهیه شد. سپس یک محلول واسطه با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در متانول از محلول مادر تهیه شد. محلول‌های کاری استاندارد با رقیق کردن محلول واسطه پس از تنظیم pH و قدرت یونی، با آب بدون یون تهیه شدند.

دستگاه‌های مورد استفاده

برای پراکندگی حلال، دستگاه همگن‌ساز مدل T 18 پایه با نام تجاری T18 basic ULTRA-TURRAX همراه سر پراکنش مدل S18N-10G فرآورده شرکت فناوری آزمایشگاه آیکا^۱ آلمان به‌کارگرفته شد. برای اندازه‌گیری داروی مفنمیک اسید از دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی تجاری مدل IMS-300 ساخت شرکت تاف‌فناورپارس (اصفهان) مجهز به منبع یونش مداوم تخلیه کرونا با هندسه صفحه به نقطه استفاده شد. این دستگاه مجهز به دو سامانه کاوند^۲ مستقیم و تزریق مایع است. یون‌ها با اعمال تپ^۳

انتقال جرم نمونه می‌شود و در نتیجه بازده استخراج افزایش می‌یابد و در زمان کوتاهی فرایند استخراج تکمیل می‌شود [۲۱]. در فرم اولیه این روش، برای پراکنش حلال، حجم زیادی از یک حلال کمکی مانند متانول، استون یا استونیتریل به‌کارگرفته می‌شد که هم‌اکنون زیست‌محیطی چندان مطلوب نبود و هم‌منجر به کاهش بازده استخراج می‌شد، چون انحلال‌پذیری آنالیت‌ها در بافت نمونه افزایش می‌یافت. در نتیجه روش‌های دیگری برای پراکندگی حلال استخراجی پیشنهاد شده است که از جمله می‌توان به استفاده از امواج فراصوت، جریان هوا، اعمال دما و جریان گردابی اشاره کرد [۲۸]. یکی از روش‌هایی که در سال‌های اخیر در گروه پژوهشی ما پیشنهاد شده است، استفاده از دستگاه همگن‌ساز برای پراکندگی حلال است [۲۹]. دستگاه همگن‌ساز یک سر پراکنش دارد که حاوی یک لوله ثابت بیرونی و یک چرخنده داخلی است، که سرعت‌های چرخش بین ۴۰۰۰ تا ۲۴۰۰۰ دور بر دقیقه دارد. چرخش سریع چرخنده منجر به مکش نمونه و حلال به داخل سر پراکنش و خروج سریع آن‌ها از داخل شیارهای آن می‌شود. این پدیده منجر به شکل‌گیری یک نامیزه در زمان بسیار کوتاهی خواهد شد. پژوهش‌های انجام گرفته بر همگن‌سازهای با دور بالا، نشان داده است که این روش می‌تواند منجر به بهبود بازده انتقال جرم نیز شود [۳۰]. در این پژوهش، تلاش شد که از روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی به کمک همگن‌ساز برای استخراج مفنمیک اسید از نمونه‌های متفاوت استفاده شود. اثر عوامل متفاوت بر بازده استخراج نیز ارزیابی شد. در نهایت از روش بالا، تحت شرایط بهینه برای اندازه‌گیری مفنمیک اسید در نمونه‌های آب رودخانه، شیر مادر و ادرار استفاده شد. سرعت دفع دارو از بدن فردی که دارو مصرف کرده است، نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

ثانیه با سرعت ۱۶۰۰۰ دور بر دقیقه با دستگاه همگن‌ساز بر مخلوط به‌دست آمده انجام گرفت که در نتیجه آن یک محلول کدر داخل لوله تشکیل شد. سپس دو فاز به کمک گریزانه به مدت ۵ دقیقه در سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه از یکدیگر جدا و مقدار ۱ میکرولیتر از حلال ته‌نشینی حاوی ترکیب هدف به دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی تزریق شد.

آماده‌سازی نمونه حقیقی

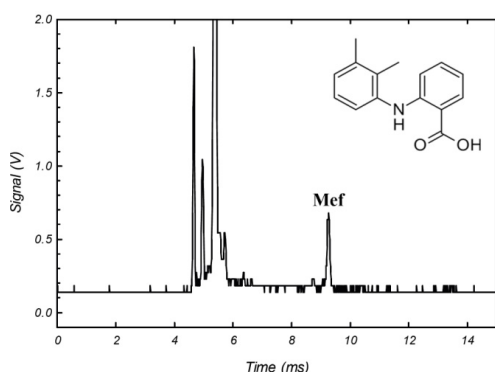
برای بررسی توانایی روش معرفی‌شده در تجزیه نمونه حقیقی، سه نمونه آب رودخانه زنجان‌رود، ادرار و شیر مادر بررسی شدند و روش تجزیه به‌صورت افزایش استاندارد چندتایی صورت گرفت. در مورد نمونه آب رودخانه، نمونه پس از پنج بار رقت و افزایش استاندارد در چند سطح غلظتی مورد استخراج تحت شرایط بهینه قرار گرفت. برای نمونه شیر به‌منظور پروتئین‌زدایی، محلول تری‌کلرواستیک اسید ۱۰٪ به نمونه افزوده شد. سپس مخلوط، به مدت ۱ دقیقه هم‌زده و تعلیق به‌دست‌آمده ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. در نهایت پروتئین رسوب داده شده به کمک دستگاه گریزانه (۲۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه) از نمونه جدا شد و سپس نمونه باقی‌مانده در شرایط بهینه، تحت فرایند ریزاستخراج قرار گرفت. در مورد نمونه ادرار، با توجه به ایجاد مزاحمت بافتی، تجزیه مستقیم دارو، امکان پذیر نشد، در نتیجه به‌منظور حذف مزاحمت‌های بافت ادرار، نمونه‌ها پس از افزودن حجم مناسب از محلول استاندارد دارو و تنظیم pH نمونه، در یخچال قرار می‌گرفت، سپس رسوب به‌دست آمده جدا و مقدار ۱ میلی‌لیتر حلال دی‌اتیل اتر به محلول باقی‌مانده افزوده شد. پس از تکان دادن به مدت ۱ دقیقه، به‌منظور جدایش فاز آلی، مخلوط به مدت ۵ دقیقه گریزانه شد. حلال استخراجی پس از جداسازی با یک سرنگ، به داخل بالن حجمی منتقل شده و در داخل حمام آب گرم به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد تا حلال تبخیر شود. سپس عمل ریزاستخراج، پس از تنظیم pH و قدرت یونی، بر نمونه انجام

الکتریکی در زمان ۳۰ میکروثانیه وارد لوله رانش شدند. زمان بین پالس‌ها ۲۰ میلی‌ثانیه بود. نیتروژن خالص (۹۹٫۹٪) پس از حذف آب باقیمانده و سایر آلاینده‌ها به‌عنوان گاز حامل و گاز رانش به‌کارگرفته شد. سرعت جریان گاز رانش و حامل به ترتیب ۶۰۰ و ۸۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم شد. همه آزمایش‌ها در فشار محیط انجام گرفت. دمای محفظه تزریق و لوله رانش به ترتیب در دمای ۲۶۰ C° و ۲۰۰ تنظیم شدند. ارتفاع پیک به‌عنوان علامت تجزیه‌ای به‌کارگرفته شد. برای ارزیابی نتیجه‌های به‌دست‌آمده از دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی از نرم افزارهای Picoscope و Vis-IMS استفاده شد. برای مقایسه، از روش استاندارد سوانگاری مایع با عملکرد بالا مجهز به آشکارساز فرابنفش-مرئی (HPLC/UV-Vis) استفاده شد. این دستگاه متعلق به شرکت GBC (استرالیا) بود که مجهز به یک گاززدای حلال مدل LC1460، یک پمپ مدل LC1150، یک شیر تزریق دستی مدل Rheodyne 7725 دارای حلقه ۲۰ میکرولیتر و یک آشکارساز فرابنفش-مرئی مدل LC1205k بود. برای جداسازی از یک ستون مدل Hypersil C18 با طول ۲۵۰ میلی‌متر و قطر ۴/۶ میلی‌متر و ابعاد ذره‌های ۵ میکرومتر متعلق به شرکت فناوری‌های Bonna-Agela (تیانجین، چین) استفاده شد. شویس به صورت تک توانی با کمک مخلوط حلال‌های آب، استیک اسید و استونیتیل به ترتیب با ترکیب درصد ۲۰، ۵ و ۷۵ با سرعت جریان ۰/۸ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام گرفت. آشکارسازی در طول موج ۲۸۵ نانومتر انجام شد.

روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی به کمک همگن‌ساز

مقدار ۳ میلی‌لیتر از محلول آبی حاوی آنالیت که در pH برابر ۵ تنظیم شده بود و ۰/۱۵ گرم در هر میلی‌لیتر سدیم کلرید داشت، به داخل لوله تم‌مخروطی منتقل و سپس ۵۰ میکرولیتر از حلال کلروفرم به آن افزوده شد. فرایند پخش حلال به مدت ۸

غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به صورت مستقیم به دستگاه تزریق شد که یک پیک در زمان رانش ۹٫۳ میلی‌ثانیه با ارتفاع ۰٫۶ ولت را نشان داد (شکل ۱). برای بهینه‌سازی روش در تعیین مفنامیک اسید، اثر عامل‌های متفاوت با روش یک عامل در هر زمان با دقت ارزیابی و بهینه‌سازی شد. همچنین، برای ارزیابی دقیق نتیجه‌ها، آزمون آماری دانکن نیز بر نتیجه‌ها انجام گرفت. این عامل‌ها شامل نوع و حجم حلال استخراج‌کننده، pH نمونه، قدرت یونی و شرایط همگن‌سازی است که در بخش‌های بعدی به تفصیل مورد بحث قرار گرفته است.



شکل ۱ طیف تحرک یونی محلول ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر داروی مفنامیک اسید

اثر pH نمونه

یکی از متغیرهایی که بر استخراج آنالیت‌ها، به‌ویژه آنالیت‌های با توانایی یونش موثر است، pH محلول حاوی آن‌ها است. برای این منظور، pH محلول نمونه در گستره بین ۱ تا ۷ بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود، pH برابر با ۵ بیشترین پاسخ را دارد. بهبود پاسخ می‌تواند به این دلیل باشد که با توجه به ویژگی اسیدی (pKa برابر با ۳٫۸۹)، انتظار بر این است که این ترکیب در pHهای کم به فرم مولکولی تبدیل شود و مقدار استخراج آن افزایش یابد. اما همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان پاسخ

گرفت. در مورد آماده‌سازی نمونه ادرار برای تجزیه به کمک سوانگاری مایع، نیز مراحل یادشده بر نمونه انجام گرفت و پس از تبخیر حلال دی‌اتیل اتر، حجم ۵۰ میکرولیتر از مخلوط حلالی استونیتریل و آب با نسبت ۷۵ به ۲۵ به آن افزوده شد و در نهایت مقدار ۲۰ میکرولیتر از آن به دستگاه تزریق شد.

محاسبه‌ها و نرم‌افزارهای مورد استفاده

کمیت‌هایی مانند ضریب غنی‌سازی (EF) و درصد بازیابی نسبی (RR %) محاسبه شدند. ضریب غنی‌سازی برپایه معادله ۱ محاسبه شد که در این معادله $C_{s,initial}$ و $C_{a,final}$ غلظت اولیه در محلول آبی نمونه و غلظت نهایی در محلول آلی استخراج‌شده هستند. درصد بازیابی نسبی برای تجزیه نمونه‌های واقعی نیز با معادله ۲ به دست آمد که در آن‌ها $C_{founded}$ ، C_{real} و C_{added} به ترتیب غلظت آنالیت یافت‌شده در نمونه حقیقی پس از افزایش استاندارد، غلظت اولیه آنالیت موجود در نمونه و غلظت محلول استاندارد افزوده‌شده است.

$$EF = (C_{a,final}/C_{s,initial}) \quad (1)$$

$$RR (\%) = ((C_{found} - C_{real})/C_{added}) \times 100 \quad (2)$$

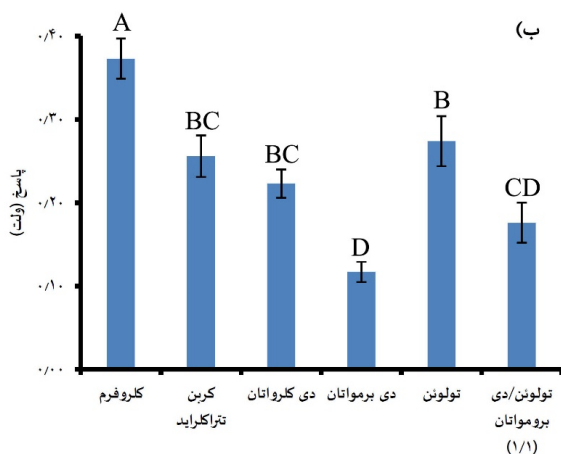
برای ترسیم نمودارها و انجام محاسبه‌های آماری ساده مانند آزمون t و آزمون دانکن از نرم افزار Microsoft Excel 2013 و نوار ابزار XLSTAT 2016 استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

بهینه‌سازی شرایط ریزاستخراج فاز مایع پخشی به کمک همگن‌ساز

در ابتدا برای تعیین موقعیت و شدت پیک مربوط به داروی مورد مطالعه در طیف تحرک یونی، مقدار یک میکرولیتر از محلول متانولی استاندارد مفنامیک اسید با

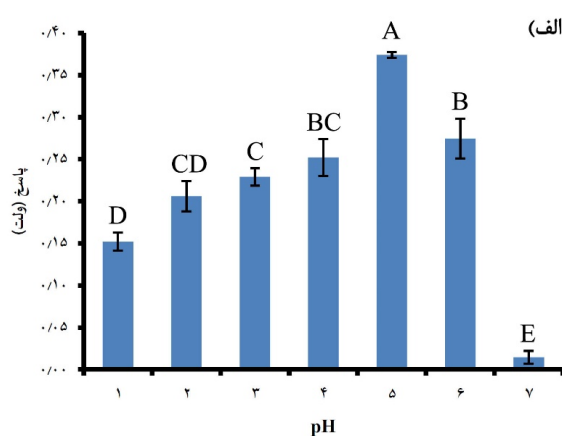
حلال‌های با چگالی بالا انتخاب شوند تا جداسازی آن‌ها از فاز آبی با سهولت بیشتری انجام گیرد. برای دستیابی به این اهداف، حلال‌های کلروفرم، دی‌برومومتان، تولوئن، دی‌کلرواتان، کربن تتراکلرید و مخلوط برخی از آن‌ها انتخاب شدند و استخراج محلول نمونه با این حلال‌ها مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۲-ب مشاهده می‌شود، بیشترین استخراج مربوط به حلال کلروفرم است که به‌عنوان حلال بهینه انتخاب شد.



تجزیه‌ای در pHهای کمتر از ۵، روند کاهشی از خود نشان می‌دهد. می‌توان این رخداد را به تخریب دارو در pHهای پایین نسبت داد.

اثر نوع حلال استخراج کننده

انتخاب یک حلال استخراج کننده مناسب در روش‌های ریزاستخراج از اهمیت زیادی برخوردار است. حلال استخراج کننده باید ویژگی‌هایی مانند حلالیت کم و غیرقابل امتزاج بودن با فاز آبی و از سوی دیگر سازگاری مناسبی با دستگاه تجزیه‌ای موردنظر نیز داشته باشد. بهتر است



شکل ۲ اثر pH بر پاسخ تجزیه‌ای مفنمیک اسید (الف) (شرایط آزمایش: ۳ میلی‌لیتر نمونه با غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر، حلال استخراج کننده: کلروفرم به حجم ۵۰ میکرولیتر با سرعت همگن‌سازی ۱۲۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان همگن‌سازی ۱۰ ثانیه) و تاثیر نوع حلال استخراج کننده بر پاسخ تجزیه‌ای مفنمیک اسید (ب) (شرایط آزمایش: ۳ میلی‌لیتر از محلول حاوی مفنمیک اسید با غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر در pH برابر با ۵، ۵۰ میکرولیتر از حلال استخراج کننده با سرعت همگن‌سازی ۱۲۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان همگن‌سازی ۱۰ ثانیه)

نسبت داد. اما کاهش پاسخ تجزیه‌ای شاید به این علت است که پس از افزودن نمک، گرانروی محلول افزایش می‌یابد و بنابراین، سرعت نفوذ آنالیت به داخل حلال استخراجی کم می‌شود. در نتیجه، کارایی استخراج اندکی کمتر خواهد شد و پاسخ کمتری مشاهده می‌شود. بنابراین، حجم ۰/۱۵ گرم بر میلی‌لیتر از سدیم کلرید به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

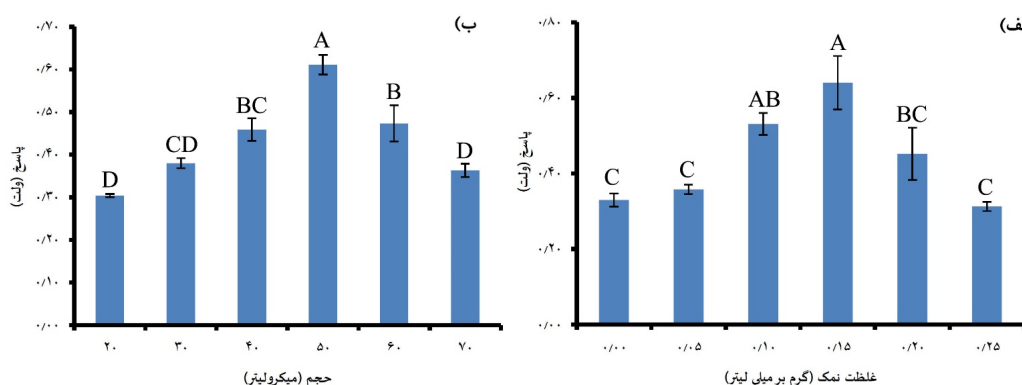
اثر قدرت یونی

افزودن نمک و تغییر قدرت یونی نمونه، یکی از عامل‌های موثر در مقدار استخراج است. برای استخراج داروی مفنمیک اسید، مقدارهای متفاوت سدیم کلرید در گستره صفر تا ۰/۲۵ گرم بر میلی‌لیتر به محلول آبی مورد استخراج افزوده شد. همان‌طور که در شکل ۳-الف مشاهده می‌شود، مقدار استخراج از صفر تا ۰/۱۵ روند افزایشی داشته است. این پدیده را می‌توان به اثر نمک‌زنی

اثر حجم حلال

که با افزایش حجم حلال استخراجی سطح تماس افزایش یافته و حلال در دسترس برای آنالیت بیشتر شده است. با افزایش بیشتر حجم حلال استخراج روند کاهش را نشان می‌دهد که به احتمال رقیق‌سازی منجر به کاهش بازده استخراج شده است. بنابراین، حجم ۵۰ میکرولیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

حجم حلال استخراجی استفاده شده، می‌تواند بر تکرارپذیری نتیجه‌ها و بازده استخراج موثر باشد. بنابراین، حجم حلال استخراجی در گستره ۲۰ تا ۷۰ میکرولیتر از کلروفورم بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۳-ب مشاهده می‌شود با افزایش حجم حلال از ۲۰ تا ۵۰ میکرولیتر مقدار استخراج افزایش می‌یابد که ممکن است به این علت باشد



شکل ۳ تاثیر قدرت یونی بر پاسخ تجزیه‌ای مفنمیک اسید (الف) (شرایط آزمایش: ۳ میلی لیتر از محلول حاوی مفنمیک اسید با غلظت ۰/۵ میلی گرم بر لیتر در pH برابر با ۵ و ۵۰ میکرولیتر از حلال کلروفورم با سرعت همگن سازی ۱۲۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان همگن سازی ۱۰ ثانیه) و تاثیر حجم حلال بر پاسخ تجزیه‌ای مفنمیک اسید (ب) (شرایط آزمایش: ۳ میلی لیتر از محلول حاوی مفنمیک اسید با غلظت ۰/۵ میلی گرم بر لیتر در pH برابر با ۵، ۰/۱۵ گرم بر میلی لیتر سدیم کلرید با سرعت همگن سازی ۱۲۰۰۰ دور بر دقیقه و زمان همگن سازی ۱۰ ثانیه)

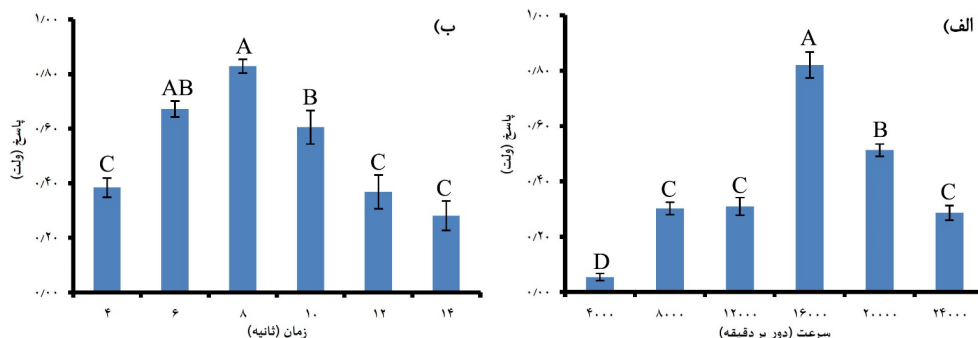
شرایط همگن سازی

می‌شود که این پدیده شاید مربوط به تبخیر حلال ناشی از گرمای تولیدشده در محیط و خروج آن از ظرف استخراج است. عامل دیگری که بر بازده فرایند استخراج تاثیر دارد، زمان همگن سازی است. برای این منظور زمان‌های ۴ تا ۱۴ ثانیه بررسی شدند. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۴-ب آورده شده است. با توجه به شکل، افزایش زمان تا ۸ ثانیه منجر به افزایش بازده استخراج می‌شود. این مشاهده ممکن است به این دلیل باشد که با افزایش زمان همگن سازی، آنالیت زمان بیشتری برای استخراج به فاز آلی را تا رسیدن به تعادل دارد، ولی زمان‌های بیشتر از ۸ ثانیه، روند نزولی را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد، افزایش زمان همگن سازی

سرعت و زمان همگن سازی عامل‌هایی هستند که می‌توانند بر بازده استخراج تاثیر بگذارند. با توجه به قابلیت دستگاه همگن ساز برای تنظیم سرعت‌های متفاوت همگن سازی، سرعت‌های ۴۰۰۰ تا ۲۴۰۰۰ دور بر دقیقه بررسی شدند. همان‌گونه که در شکل ۴-الف مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت همگن ساز تا ۱۶۰۰۰ دور بر دقیقه استخراج نیز افزایش یافته است که به احتمال به دلیل پراکندگی بهتر حلال در سرعت‌های بالاتر است و با کوچک شدن اندازه قطرها، سطح تماس نیز افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر سرعت همگن ساز، کاهش در پاسخ مشاهده

گذارد. از این رو، ۸ ثانیه به عنوان زمان بهینه همگن سازی انتخاب شد.

موجب تبخیر حلال آلی در اثر ایجاد گرما خواهد شد و مقدار حلال در دسترس آنالیت کاهش می یابد، در نتیجه می تواند بر استخراج و در نهایت علامت تجزیه ای مشاهده شده اثر



شکل ۴ تاثیر سرعت همگن ساز بر پاسخ مفا میک اسید (الف) (شرایط آزمایش: ۳ میلی لیتر از محلول حاوی مفا میک اسید با غلظت ۰/۵ میلی گرم بر لیتر در pH برابر با ۵، ۵۰ میکرو لیتر از حلال استخراج کننده، ۰/۱۵ گرم بر میلی لیتر سدیم کلرید و زمان همگن سازی ۱۰ ثانیه) و اثر زمان همگن سازی بر میزان استخراج داروی مفا میک اسید (ب) (شرایط آزمایش: ۳ میلی لیتر از محلول حاوی مفا میک اسید با غلظت ۰/۵ میلی گرم بر لیتر در pH برابر با ۵ و ۵۰ میکرو لیتر از حلال استخراج کننده، ۰/۱۵ گرم بر میلی لیتر سدیم کلرید با سرعت همگن سازی ۱۶۰۰۰ دور بر دقیقه)

متفاوت محاسبه شد. مقدار دقت درون روزی و بین روزی به ترتیب ۸/۱ و ۹/۸٪ به دست آمدند. حد تشخیص روش، معادل با غلظتی است که بتواند نسبت نشانک به نوفه ای (S/N) برابر با ۳ را به وجود آورد. این مقدار برای مفا میک اسید برابر با ۳/۱ میکرو گرم بر لیتر به دست آمد. با معادله ۱ مقدار ضریب غنی سازی میانگین برای داروی مفا میک اسید برابر ۲۶۳ به دست آمد. مقایسه روش ارائه شده در این پژوهش با روش های پیشنهادی گزارش شده در تجزیه داروی مفا میک اسید در جدول ۲ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود، روش ارائه شده در این پژوهش دارای حد تشخیص و دقت قابل مقایسه با سایر روش ها است، ولی از دید زمان تجزیه، این روش در کوتاه ترین زمان ممکن، امکان تجزیه دارو را فراهم می کند. از سوی دیگر، حجم حلال مصرفی نیز بسیار ناچیز و قدرت غنی سازی روش نیز در مقایسه با سایر روش ها بهتر است.

ویژگی های تجزیه ای روش و مقایسه با سایر روش ها برای ارزیابی اعتبار روش برخی ویژگی های تجزیه ای همانند گستره خطی روش، دقت، حد تشخیص و ضریب غنی سازی تحت شرایط بهینه بررسی شدند. در ابتدا برای بررسی گستره خطی روش، غلظت های متفاوتی از محلول های استاندارد داروی مفا میک اسید در گستره ۱۰ تا ۵۰۰ میکرو گرم بر لیتر تهیه شد و با روش حاضر و تحت شرایط بهینه استخراج و به کمک دستگاه طیف سنجی تحرک یونی مورد ارزیابی قرار گرفتند. نمودار واسنجی آن ها، شامل علامت تجزیه ای بر حسب غلظت داروها با انجام سه بار تکرار رسم شدند. نتیجه های مربوط در جدول ۱ خلاصه شده اند. همان گونه که مشاهده می شود، نتیجه های به دست آمده برای مفا میک اسید به طور تقریبی در گستره ۱/۵ مرتبه بزرگی خطی عمل می کند. برای بررسی دقت روش، انحراف استاندارد نسبی درون روزی و بین روزی در یک سطح غلظتی ۵۰ میکرو گرم بر لیتر برای داروی مفا میک اسید با ۵ بار تکرار در ۵ روز

جدول ۱ ویژگی‌های تجزیه‌ای روش ارایه‌شده در این پژوهش

ضریب غنی‌سازی	انحراف استاندارد نسبی (n=5) (%)		حد کمی (µg/l)	حد تشخیص (µg/l)	ضریب تعیین (R ²)	ناحیه خطی روش (µg/l)
	بین روزی	داخل روزی				
۲۶۳	۹٫۸	۸٫۱	۱۰	۳٫۱	۰٫۹۹۱۴	۱۰-۵۰۰

جدول ۲ مقایسه روش ارایه‌شده در این پژوهش با سایر روش‌های معرفی‌شده در سال ۲۰۱۹ در اندازه‌گیری مفنایمیک اسید.

مرجع	ناحیه خطی	نمونه‌های حقیقی	ضریب غنی‌سازی	زمان‌های آماده‌سازی و تجزیه	نوع و حجم حلال آلی	دقت (%)	حد کمی (µg/l)	حد تشخیص (µg/l)	روش
[۵]	۵-۹۰۰	ادرار	۱۸۴	۷ دقیقه و زمان تجزیه ذکر نشده است.	سیال مغناطیسی (µl) (۶۰ متانول (۵۰ µl))	۴٫۲	۴٫۶	۱٫۳	ریزاستخراج فاز مایع به کمک جریان گردبی-سوانگاری مایع با عملکرد بالا (VA-LPME-HPLC ^I)
[۱۵]	۰٫۳-۲۰۰	ادرار و پلاسما	-	۲۰ دقیقه و ۱۵ دقیقه	متانول (۸۰ µl)	۵٫۶	۰٫۳	۰٫۰۸	ریزاستخراج فاز جامد داخل لوله‌ای با واپاشی الکتروشیمیایی-سوانگاری مایع با عملکرد بالا (EC-PIT-SPME-HPLC ^{II})
[۱۶]	۰٫۳۵-۱۰۰۰	نمونه‌های آبی	۲۵۰	۹۰ دقیقه و ۱۰ دقیقه	متانول (۱۰۰ µl)	۹٫۷	۰٫۰۸	۰٫۰۲	ریزاستخراج جذبی میله‌ای-سوانگاری مایع با عملکرد بالا (BAME-HPLC ^{III})
[۲۴]	۰٫۲-۲۰۰	ادرار و پلاسما	-	۳۰ دقیقه و ۱۰ دقیقه	متانول (۳۵۰ µl)	۶٫۱	۰٫۱۵	۰٫۰۵	ریزاستخراج فیلم نازک-سوانگاری مایع با عملکرد بالا (TFME-HPLC ^{IV})
[۲۵]	۲-۲۰۰۰	ادرار و پساب	۴۷	کمتر از ۵ دقیقه و ۲۰ دقیقه	دی‌هگزیل اتر (µl) (۴۰۰)	۷٫۸	۲	۰٫۵	ریزاستخراج فاز مایع بر پایه غشا و نامیزه‌سازی دو مرحله‌ای-سوانگاری مایع با عملکرد بالا (MD-LPME-HPLC ^V)
پژوهش حاضر	۱۰-۵۰۰	ادرار، آب رودخانه و شیر	۲۶۳	۰٫۱۳ دقیقه و کمتر از ۱ دقیقه	کلروفرم (۵۰ µl)	۹٫۸	۱۰	۳٫۱	ریزاستخراج فاز مایع پخشی به کمک همگن‌ساز-طیف‌سنجی تحرک یونی (HA-DLPME-IMS ^{VI})

I Vortex Assisted Liquid Phase Microextraction-High Performance Liquid Chromatography

II Electrochemically Controlled Packed In-Tube Solid Phase Microextraction-High Performance Liquid Chromatography

III Bar Adsorbent Microextraction-High Performance Liquid Chromatography

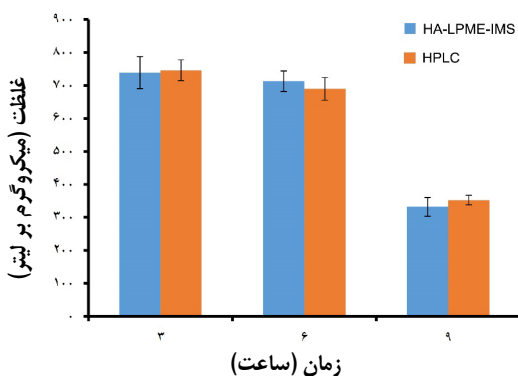
IV Thin Film Microextraction-High Performance Liquid Chromatography

V Membrane Based Dual Emulsification Liquid Phase Microextraction-High Performance Liquid Chromatography

VI Homogenizer Assisted Dispersive Liquid Phase Microextraction-Ion Mobility Spectrometry

اعتبارسنجی روش و سینتیک دفع دارو

برای اعتبارسنجی روش و بررسی توانایی روش ارایه شده در مطالعه سینتیک دفع دارو، نمونه‌های ادرار در بازه‌های زمانی ۳ ساعته پس از مصرف خوراکی دارو توسط یک فرد داوطلب سالم و جوان با سن ۲۵ سال جمع‌آوری و سپس همزمان با روش استاندارد سوانگاری مایع با عملکرد بالا و هم با روش پیشنهادی در این پژوهش، اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۶ آورده شده است. آزمون t در مورد نتیجه‌ها در ۳ زمان نمونه‌گیری نشان داد که مقادیر t محاسبه شده (۰/۲۲، ۰/۸۷ و ۱/۱۱) در مقایسه با مقادیر بحرانی (۳/۱۸ و ۲/۷۸)، مقادیر کمتری دارند و این نشان‌دهنده همخوانی نتیجه‌ها با یکدیگر است.



شکل ۶ اندازه‌گیری مقدار دفع دارو از نمونه ادرار با روش حاضر و روش سوانگاری مایع در بازه‌های زمانی سه ساعته (HPLC): سوانگاری مایع با عملکرد بالا، HA-LPME-IMS: ریزاستخراج فاز مایع پخشی به کمک همگن‌ساز-طیف‌سنجی تحرک یونی

تجزیه نمونه حقیقی

برای ارزیابی قابلیت روش مورد نظر در تجزیه نمونه حقیقی، نمونه‌های آب رودخانه زنجان‌رود، ادرار و شیر بررسی شدند. بدین منظور از روش افزایش استاندارد چندتایی استفاده شد. در ارزیابی اولیه، داروی مفنمیک اسید در سه نمونه حقیقی مورد بررسی، مشاهده نشد. سپس غلظت‌هایی در گستره ۵۰ تا ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر برای داروی مفنمیک اسید به نمونه‌های حقیقی افزوده شد و در نهایت، نتیجه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای محاسبه درصد بازیابی نسبی، معادله ۲ به کار گرفته شد. نتیجه‌ها در جدول ۳ آورده شده‌اند.

جدول ۳ بازیابی نسبی در اندازه‌گیری مفنمیک اسید در نمونه‌های

حقیقی متفاوت

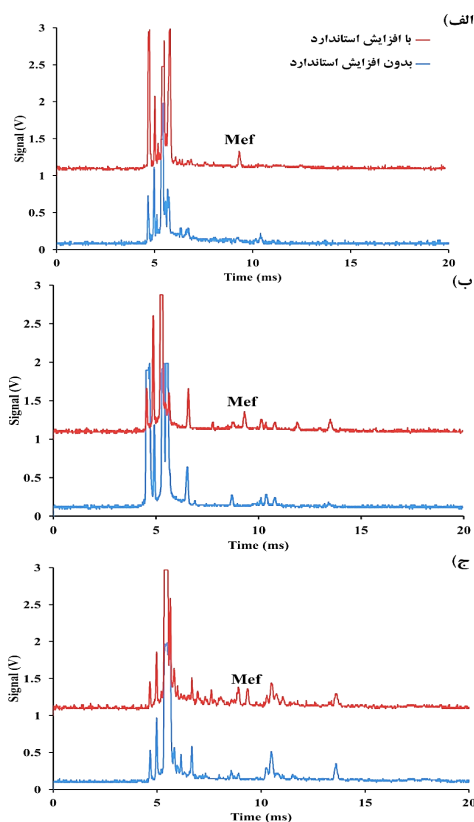
نمونه حقیقی مورد مطالعه						غلظت مفنمیک اسید افزوده شده (μg/l)
آب رودخانه		ادرار		شیر		
نسبی بازیابی (%)	یافته شده (μg/l)	نسبی بازیابی (%)	یافته شده (μg/l)	نسبی بازیابی (%)	یافته شده (μg/l)	
-	دیده نشد	-	دیده نشد	-	دیده نشد	۰/۰۰
۱۰۷	۵۳/۶	۹۹	۴۹/۴	۱۰۵	۵۲/۵	۵۰
۹۸	۹۷/۷	۱۰۳	۱۰۲/۷	۹۰	۸۹/۸	۱۰۰
۹۸	۱۹۶/۰	۸۹	۱۷۷/۶	۹۵	۱۹۰/۳	۲۰۰
۱۰۳	۵۱۵/۲	۱۰۰	۵۰۱/۱	۱۱۱	۵۵۵/۲	۵۰۰

همان‌گونه که مشاهده می‌شود مقادیر مربوط به درصد بازیابی نسبی در گستره قابل قبولی قرار دارد. همچنین، طیف‌های تحرک یونی مربوط به هریک از نمونه‌های حقیقی، پیش و پس از افزایش استاندارد در شکل ۵ آورده شده است.

ناحیه ۱۰ تا ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر خطی بود. مقدار انحراف استاندارد نسبی روش در دو حالت درون‌روزی و بین‌روزی، به ترتیب ۸/۱ و ۹/۸٪، در غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمدند. حدتشخیص نیز برای داروی مورد مطالعه ۳/۱ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمد. بنابراین، ترکیب این دو روش می‌تواند به‌عنوان یک ابزار قوی برای تجزیه داروی مفنامیک اسید در نمونه‌های زیست‌محیطی و زیست‌شناختی که نیاز به مقادیر حدتشخیص پایین دارند، ارایه شود. بازیابی نسبی برای آب رودخانه در گستره ۹۸ تا ۱۰۷٪، برای ادرار در گستره ۸۹ تا ۱۰۳٪ و برای نمونه شیر در گستره ۹۰ تا ۱۱۱٪ به‌دست آمد. این روش در مقایسه با روش‌های سوانگاری مایع که از روش‌های معمول برای اندازه‌گیری داروها به حساب می‌آید، از هزینه کمتری نیز برخوردار است.

سپاسگزاری

نویسندگان از معاونت پژوهشی دانشگاه زنجان به خاطر حمایت مالی از این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.



شکل ۵ طیف تحرک یونی از نمونه‌های حقیقی: آب رودخانه (الف)، ادرار (ب) و شیر (ج)، پیش و پس از افزودن استاندارد مفنامیک اسید با غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روش ریزاستخراج فاز مایع پخشی به کمک همگن‌ساز برای استخراج داروی پرمصرف مفنامیک اسید از نمونه‌های متفاوت، مورد استفاده قرار گرفت. این روش استخراجی، در مقایسه با سایر روش‌ها مزیت سرعت و بازده بالای استخراج را دارد. از سوی دیگر برای تجزیه نهایی دارو از روش طیف‌سنجی تحرک‌یونی استفاده شد که روشی بسیار حساس و پرسرعت است. منحنی واسنجی در

- [1] Pringsheim, T.; Davenport, W. J.; Dodick, D.; *Neurology* 70, 1555-1563, 2008.
- [2] Kormosha, Z.A.; Matviichuka, O.Y.; Bazel, Y.R.; *J. Anal. Chem.* 69, 960-964, 2014.
- [3] Hashemi, M.; Zohrabi, P.; Torkejokar, M.; *Sep. Purif. Technol.* 176, 126-133, 2017.
- [4] Shetti, N.P.; Nayak, D.S.; Malode, S.J.; Kakarla, R.R.; Shukla, S.S.; Aminabhavi, T.M.; *Anal. Chim. Acta* 1051, 58-72, 2019.
- [5] Dila, E.A.; Ghaedia, M.; Asfaram, A.; *Talanta* 202, 526-530, 2019.
- [6] Xu, J.; Huang, S.; Wu, R.; Jiang, R.; Zhu, F.; Wang, J.; Ouyang, G.; *Anal. Chem.* 87, 3453-3459, 2015.
- [7] Ohcho, K.; Saito, K.; Kataoka, H.; *Environ. Chem.* 18, 511-520, 2008.
- [8] Manzo, V.; Honda, L.; Navarro, O.; Ascar, L.; Richter, P.; *Talanta* 128, 486-492, 2014.
- [9] Manzo, V.; Ulisse, K.; Rodríguez, I.; Pereira, E.; Richter, P.; *Anal. Chim. Acta* 889, 130-137, 2015.
- [10] Ameli, A.; Kalhor, H.; Alizadeh, N.; *J. Sep. Sci.* 36, 1797-1804, 2013.
- [11] Abedi, H.; Ebrahimzadeh, H.; *J. Sep. Sci.* 38, 1358-1364, 2015.
- [12] Mohammadnejad, M.; Ansari, N.; *Journal of Applied Research in Chemistry* 11(4), 101-109, 2017.
- [13] Beiraghi, A.; Pourghazi, K.; Amoli-Diva, M.; Razmara, A.; *J. Chromatogr. B* 945-946, 46-52, 2014.
- [14] Kakhka, M.R.R.; Kaykhahi, M.; Afarani, M.S.; Sepehri, Z.; *Anal. Methods* 8, 5978-5983, 2016.
- [15] Asiabi, H.; Yamini, Y.; Shamsayei, M.; *Talanta* 185, 80-88, 2018.
- [16] Abujaber, F.; Ahmad, S.M.; Neng, N.R.; Martín-Doimeadios, R.C.R.; Bernardo, F.J.G.; Nogueira, J.M.F.; *J. Chromatogr. A* 1600, 17-22, 2019.
- [17] Cha, Y.B.; Myung, S.W.; *Bull. Korean Chem. Soc.* 34, 3444-3450, 2013.
- [18] Seidi, S.; Yamini, Y.; Rezazadeh, M.; Esrafil, A.; *J. Chromatogr. A* 1243, 6-13, 2012.
- [19] Rezazadeh, M.; Yamini, Y.; Seidi, S.; Arjomandi-Behzad, L.; *J. Chromatogr. A* 1324, 21-28, 2014.
- [20] Fotouhi, L.; Seidi, S.; Yamini, Y.; Hosseini, E.; *Anal. Methods* 7, 2848-2854, 2015.
- [21] Bazregar, M.; Rajabi, M.; Yamini, Y.; Asghari, A.; Hemmati, M.; *Anal. Chim. Acta* 917, 44-52, 2016.
- [22] Park, S.Y.; Myung, S.W.; *Bull. Korean Chem. Soc.* 36, 2901-2906, 2015.
- [23] Fotouhi, L.; Seidi, S.; Shahsavari, F.; *J. Iran. Chem. Soc.* 13, 1289-1299, 2016.
- [24] Ghani, M.; Haghdoostnejad, K.; *Anal. Chim. Acta* 1097, 94-102, 2020.
- [25] Moradi, P.; Asghari, A.; *J. Sep. Sci.* 42, 897-905, 2019.
- [26] Rezaei, F.; Yamini, Y.; Moradi, M.; Ebrahimpour, B.; *Talanta* 105, 173-178, 2013.
- [27] Shiri, F.; Hashemi, B.; Fazlipour, I.; Nejadi-Yazdinejad, M.; *Journal of Applied Research in Chemistry* 12(3), 79-86, 2018.
- [28] Sereshti, H.; Khorram, P.; Nouri, N.; *Sep. Purif. Rev.* 48, 159-178, 2019.
- [29] Javadi, T.; Farajmand, B.; Yaftian, M.R.; Zamani, A.; *J. Chromatogr. A* 1614, 1-7, 2020.
- [30] Zhang, J.; Xu, S.; Li, W.; *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 57-58, 25-41, 2012.

بررسی جذب یون سرب (II) از محلول‌های آبی با زئولیت اصلاح‌شده با (۳-آمینوپروپیل)تری اتوکسی سیلان

حسین شهریار^۱، ترگل رحیمی^۱ مسئله نژاد^۱، مهدی حسن زاده^{۲*} و محبوبه ربانی^۳

۱. کارشناس ارشد، گروه نانوشیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۲. استادیار دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران.

۳. استادیار گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

دریافت: دی ۹۹ بازنگری: فروردین ۱۴۰۰ پذیرش: فروردین ۱۴۰۰

20.1001.1.17359937.1400.15.3.12.1

چکیده

در این پژوهش از زئولیت عامل‌دارشده (Zeolite-APTES) برای حذف یون‌های سرب در محیط آبی استفاده شد. عوامل موثر بر فرایند جذب یون سرب از جمله مقدار جاذب (mg)، غلظت اولیه (ppm)، pH و زمان (min) با استفاده از طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ (RSM) بررسی و بهینه‌سازی شد. نتیجه‌ها نشان داد که بازده جذب سرب از محیط آبی با افزایش زمان و مقدار جاذب افزایش می‌یابد و به تدریج به مقدار ثابتی می‌رسد. همچنین، با افزایش غلظت اولیه یون سرب، مقدار درصد حذف یون سرب کاهش می‌یابد. زئولیت عامل‌دارشده، ظرفیت جذب خوبی را برای سرب نشان داد. بیشینه ظرفیت جذب جاذب برای یون سرب، ۸۹/۲۸ mg/g به دست آمد. افزون‌براین، فرایند جذب با هم‌دمای لانگمویر همخوانی داشت و از سینتیک شبه‌مرتبه اول پیروی می‌کرد.

واژه‌های کلیدی: زئولیت اصلاح‌شده، سرب، ظرفیت جذب، سینتیک جذب، هم‌دمای جذب

مقدمه

می‌آید [۱]. از جمله فرایندهایی که برای تصفیه آب آلوده به عنصرهای فلزی استفاده می‌شود، می‌توان به رسوب شیمیایی مانند هیدروکسیدها، کربنات‌ها و سولفیدها، استخراج حلال، اسمز معکوس، تبادل یونی، صافش، الکتروترانزپورت، جداسازی مایع-جامد، فرایند غشایی، بازیابی الکترولیتی، جداسازی مایع-مایع و جذب اشاره کرد [۲ و ۳]. در این بین روش‌های

در سال‌های اخیر و با توسعه صنایع، مقدار یون‌های سمی ناشی از فلزهای سنگین به دلیل تخلیه پساب در آب‌های طبیعی افزایش یافته است که در این بین حضور یون‌های فلزهای سمی مانند سرب، جیوه و آرسنیک حتی در غلظت‌های کم نیز تهدید جدی برای محیط‌زیست به حساب

راستا، می‌توان به اصلاح ژئولیت طبیعی با سطح فعال کاتیونی هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید برای حذف یون کروم (VI) اشاره کرد. نتیجه‌های این پژوهشگران نشان‌دهنده بازده ۹۰٪ حذف یون کرم در شرایط بهینه بوده است [۱۲]. ایران نژاد و همکارانش نیز با پوشش‌دهی ژئولیت با منگنز دی‌اکسید، به مطالعه حذف فلزهای سنگینی مانند نیکل، کبالت، روی، مس، کادمیم و سرب از محیط آبی پرداختند و به بیشینه ظرفیت جذب به ترتیب ۱۰/۵۹، ۱۳/۶۹ و ۴۰/۶۵ mg/g دست یافتند [۱۳]. در مطالعه‌ای دیگر، بهرامی فر و همکاران [۱۴] به منظور حذف یون جیوه از محلول‌های آبی و پساب کلروآلکالی، نانوذره‌سازه $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ عامل‌دار شده با گروه آمینی تهیه کردند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب تعادلی برای حذف جیوه از محلول‌های آبی ۱۳۰/۴۵ mg/g است. افزون‌بر آن، از میان مدل‌های هم‌دمای جذبی، مدل لانگمویر به‌عنوان مدل مناسب برای جذب تهیه‌شده برازش یافت. Li و همکارانش [۱۵] در پژوهشی نانوذره‌های سیلیکای عامل‌دار شده با (۳-آمینوپروپیل‌تری‌توکسی سیلان (APTES^۵) را برای جذب فلزهای سنگین مورد مطالعه قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد که فعالیت سطحی نانوذره‌های سیلیکا با اصلاح با ترکیب اتوکسی سیلان افزایش یافته است. رضاپور و همکارانش [۱۶] نیز یک نانوجاذب مغناطیسی جدید از طریق اصلاح نانوذره‌های آهن با (۳-آمینوپروپیل‌تری‌توکسی سیلان و ۴-مرکاپتوبنزوتیوک اسید برای حذف یون‌های جیوه از محلول‌های آبی تهیه کردند. در این مطالعه نانو جاذب تهیه‌شده موجب حذف سریع جیوه شد، به طوری که ۹۵٪ جیوه در ۲۰ دقیقه ابتدایی حذف شد و در مدت ۹۰ دقیقه به بیشترین مقدار خود رسید. باتوجه به نقش موثر اصلاح سطح ژئولیت در افزایش ظرفیت و بازده جذب آلاینده‌های متفاوت، در

مبتنی بر جذب که به دلیل کارایی بالا، ارزان بودن، عملکرد و سازگاری زیست‌محیطی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۴]. فرایند جذب روشی بسیار کارآمد است. با استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت و با قدرت جذب بالا مانند مواد طبیعی در دسترس یا برخی تولیدهای ثانویه فرآورده‌های کشاورزی و صنعتی مانند خاکستر^۱، خاک‌رس^۲، پوست درخت^۳، برگ چای^۴ و ژئولیت‌ها، می‌تواند برای حذف فلزهای سنگین به کار گرفته شود [۵]. در این بین ژئولیت‌ها به دلیل برخورداری از ویژگی‌هایی مانند ظرفیت تبادل یونی، نزدیک بودن کاتیون‌های داخل ساختار به کاتیون‌های فلزی سنگین، و پایداری شیمیایی و مکانیکی مناسب، جاذب‌های بی‌همتایی هستند [۶]. بی‌ضرر بودن یون‌های قابل تعویض ژئولیت‌ها (پتاسیم، کلسیم و سدیم) آن‌ها را برای حذف فلزهای سنگین از آب‌ها و پساب‌های صنعتی مناسب ساخته است [۷ و ۸]. در همین راستا Khachatryan در مطالعه‌ای از یک نوع ژئولیت طبیعی برای جذب فلزهای سنگین مانند سرب و مس استفاده کرد و به بازده حذف ۴۵٪ دست یافت [۹]. تکدستان و همکارانش نیز از نوعی ژئولیت طبیعی (کلینوپتیلولایت) برای جذب یون سرب استفاده کردند و به بیشینه ظرفیت جذب ۵/۸۱۳ mg/g دست یافتند [۱۰]. عملکرد ژئولیت‌ها برای جذب می‌تواند با کاهش اندازه ژئولیت بهبود پیدا کند، اما ذره‌های ریز هم ممکن است نفوذ پذیری اصلی را برای تصفیه پساب کاهش دهند [۱۱]. بنابراین، اگر ژئولیت‌ها به درستی اصلاح نشوند یون‌های فلزهای سنگین در داخل چارچوب جای نمی‌گیرند و به بیرون نشر پیدا می‌کنند و در نهایت آلودگی ثانویه ایجاد می‌کنند [۸]. براین پایه، پژوهش‌های زیادی برای اصلاح سطح ژئولیت‌ها و افزایش بازده جذب یون‌های فلزی متفاوت صورت گرفته است. در این

1. Fly ash
4. Tea leaves

2. Clay
5. (3-Aminopropyl)triethoxysilane

3. Tree bark

دستگاهها

طیف‌های FTIR نمونه‌های زئولیت و زئولیت اصلاح‌شده با طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه (Thermo، مدل AVATAR، کشور آمریکا) به‌دست آمد. ریخت‌شناسی جذب اصلاح‌شده نیز با میکروسکوپ الکترونی پوششی نشر میدانی (FESEM، TESCAN، مدل MIRA II، کشور چک) بررسی شد. همچنین، برای تعیین غلظت یون سرب طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-7000 ver. II) به‌کار گرفته شد.

اصلاح سطح زئولیت با APTES

ابتدا برای دانه‌بندی زئولیت، برپایه استاندارد ASTM از الک مش ۵۰ استفاده شد. سپس، به‌منظور حذف گل‌ولای آن، سه مرتبه با آب شسته و به مدت ۲۴ ساعت در آب یون‌زدوده سیر شد. پس‌از آن، زئولیت به‌مدت ۱۲ ساعت در داخل آون معمولی در دمای 100°C خشک شد. برای اصلاح سطح زئولیت، یک گرم زئولیت با ۴ میلی‌لیتر APTES و ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن به‌مدت ۱۵ ساعت بر همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه و در دمای 120°C بازروانی شد. سپس ترکیب به‌دست آمده (Zeolite-APTES)، دو مرتبه با اتانول و آب با نسبت ۱:۱ شسته و به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای 80°C در یک آون خشک شد. شکل ۱ طرحواره فرایند اصلاح سطح زئولیت با APTES و چگونگی جذب یون سرب را نشان می‌دهد.

این پژوهش سعی شد تا با اصلاح سطحی زئولیت با ترکیب‌های آمینوسیلان، کارایی این ترکیب‌ها برای حذف فلزهای سنگین مانند سرب، ارتقاء یابد. نظر به تأثیر عواملی مانند غلظت جاذب اصلاح‌شده و غلظت اولیه یون سرب، زمان تماس و pH بر ظرفیت جذب و کارایی حذف فلزهای سنگین، از روش طراحی آزمایش برای بررسی این عامل‌ها و همچنین، یافتن شرایط بهینه برای بیشینه مقدار حذف فلزهای سنگین استفاده شد. همچنین، هم‌دما و سینتیک واکنش نیز مطالعه شد.

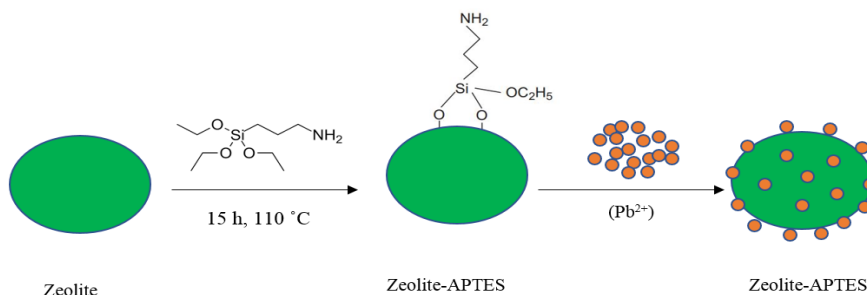
بخش تجربی

مواد

زئولیت مورد‌استفاده در این پژوهش از شرکت کیمیا پارس شایانکار تهیه شد. ویژگی‌های زئولیت مورد‌استفاده در جدول ۱ ارائه شده است. تولوئن (۹۸٪)، اتانول (۹۸٪) و سرب نیترات (۹۸٪) از شرکت مرک خریداری شد. (۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی سیلان (APTES) از شرکت سیگمالدریج تهیه شد.

جدول ۱ تجزیه عنصری زئولیت مورد‌استفاده

ترکیب‌ها (درصد وزنی)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
۶۷٫۸۳	۱۱٫۶۴	۰٫۵۴	۰٫۸۴	۰٫۲	۴٫۵	۴٫۳۲	۰٫۹۸



شکل ۱ طرحواره اصلاح سطحی زئولیت با APTES و جذب یون سرب

جدول ۲ مقادیر واقعی و سطوح متغیرهای مستقل موثر بر جذب یون سرب

ردیف	کد	متغیرهای مستقل	واحد	گستره و سطوح		
				۱	۰	-۱
۱	X_1	مقدار جاذب	mg	۵۰	۴۰	۳۰
۲	X_2	غلظت اولیه سرب	ppm	۸۰	۶۰	۴۰
۳	X_3	زمان تماس	min	۱۲۰	۹۰	۶۰
۴	X_4	pH	--	۵	۴	

جدول ۳ طراحی آزمایش‌ها و مقادیر اندازه‌گیری شده جذب یون سرب با زئولیت اصلاح شده

ردیف	مقدار جاذب (mg)	غلظت اولیه سرب (ppm)	زمان تماس (min)	pH	ظرفیت جذب (mg/g)
۱	۴۰	۶۰	۹۰	۴	۶۳٫۰
۲	۴۰	۱۰۰	۹۰	۴	۸۵٫۰
۳	۳۰	۸۰	۶۰	۵	۸۲٫۳
۴	۵۰	۸۰	۱۲۰	۳	۶۵٫۶
۵	۴۰	۶۰	۹۰	۴	۶۳٫۰
۶	۴۰	۲۰	۹۰	۴	۲۳٫۰
۷	۴۰	۶۰	۹۰	۲	۶۵٫۰
۸	۵۰	۴۰	۱۲۰	۵	۳۶٫۴
۹	۴۰	۶۰	۹۰	۴	۶۳٫۰
۱۰	۴۰	۶۰	۹۰	۴	۶۳٫۷
۱۱	۲۰	۶۰	۹۰	۴	۹۷٫۵
۱۲	۴۰	۶۰	۳۰	۴	۴۸٫۰
۱۳	۳۰	۴۰	۶۰	۳	۵۰٫۴
۱۴	۴۰	۶۰	۹۰	۴	۶۳٫۷
۱۵	۶۰	۶۰	۹۰	۴	۴۵٫۳
۱۶	۵۰	۸۰	۶۰	۳	۶۳٫۲
۱۷	۳۰	۸۰	۱۲۰	۵	۱۰۳٫۵
۱۸	۴۰	۶۰	۱۵۰	۴	۶۷٫۵
۱۹	۵۰	۴۰	۶۰	۵	۳۶٫۰
۲۰	۴۰	۶۰	۹۰	۶	۶۷٫۵
۲۱	۳۰	۴۰	۱۲۰	۳	۵۳٫۷

معادله مرتبه دوم برای مقدار جذب یون سرب بر حسب متغیرهای اصلی فرایند با معادله ۳ تعیین شد.

برای تهیه محلول اولیه حاوی یون سرب از آب یون زدوده استفاده شد. در این مطالعه عملکرد زئولیت اصلاح شده در محلول‌هایی با غلظت اولیه یون سرب در گستره ۲۰ تا ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر، زمان واکنش در گستره ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه، pH در گستره ۲ تا ۶ و مقدار جاذب اصلاح شده از ۲۰ تا ۶۰ میلی گرم مورد ارزیابی قرار گرفت. غلظت یون سرب باقی مانده در محلول نیز با دستگاه ICP اندازه‌گیری شد. درصد حذف (R) و ظرفیت جذب (Q) زئولیت اصلاح شده نیز به ترتیب با معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد.

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

$$q_t (mg/g) = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

که در آن‌ها C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت سرب در محلول (میلی گرم بر لیتر) در زمان t است. همچنین، M وزن جاذب (برحسب گرم) و V حجم محلول (برحسب لیتر) است.

طراحی آزمایش

برای بررسی عامل‌های موثر در جذب یون سرب، ابتدا عامل‌های موثر که شامل مقدار جاذب، غلظت اولیه یون سرب، pH و زمان تماس است، با گستره‌های مشخص تعیین شدند. طراحی آزمایش با نرم افزار Design Expert و به روش سطح پاسخ انجام شد. برای این منظور از طرح مرکب مرکزی (CCD) استفاده شد. در جدول ۲ متغیرهای مورد مطالعه و سطوح انتخابی ارائه شده است. در این آزمایش سایر عامل‌های موثر مانند دما، ثابت نگه داشته شد و تأثیر متغیرهای اصلی بر مقدار جذب یون سرب بر زئولیت اصلاح شده بررسی شد. در این پژوهش مجموع کل آزمایش‌ها در طرح مرکب مرکزی برابر با ۲۱ آزمایش بود که به همراه نتیجه‌های تجربی به دست آمده در جدول ۳ ارائه شده‌اند.

نشان می دهد. تصاویر به دست آمده وجود ساختارهای بلوری و ورقه ای شکل کلینوپتیلولیت در ژئولیت را نشان می دهد. شکل ۲-ب نیز طیف FTIR ژئولیت اصلاح شده با APTES را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود پیک های قوی در گستره طول موج ۷۹۴ تا 1095 cm^{-1} (ارتعاش کششی) و 470 cm^{-1} (ارتعاش خمشی) مربوط به ارتعاش های داخلی ساختار اولیه چهاروجهی SiO_4 و AlO_4 (Si-O-Si و Si-O-Al) است، با توجه به اینکه ژئولیت به طور قابل توجهی آبدار است، نوارهای جذب آب در گستره طول موج 1632 و 3445 cm^{-1} تا 3700 cm^{-1} مربوط به مولکول های آب مرتبط با سدیم و کلسیم است که در کانال حفره های ساختار ژئولیت قرار گرفته اند. نوارهایی که نشان دهنده حضور سایر فازها در ژئولیت طبیعی است نیز دیده می شود. برای مثال، پیک های مشاهده شده در گستره طول موج ۷۰۰ تا 800 cm^{-1} مربوط به کوارتز است [۱۷ و ۱۸].

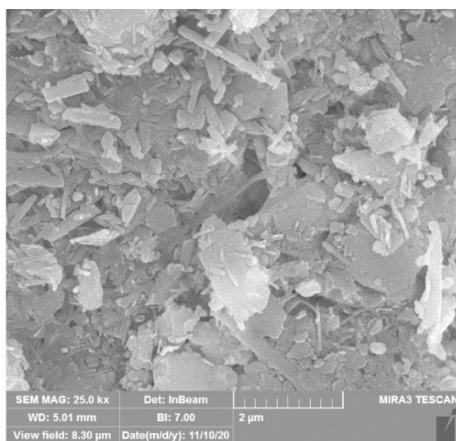
$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=2}^4 \beta_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

که در آن Y پاسخ محاسبه شده (ظرفیت جذب)، x_i و x_j متغیرهای اصلی فرایند به صورت کدگذاری شده، β_0 ضریب ثابت، β_j ضریب خطی، β_{ij} ضریب مرتبه دوم، و β_{ij} ضریب متقابل است. روش RSM به منظور تجزیه و تحلیل نتیجه ها، از ابزار قدرتمندی به نام تحلیل وردایی (ANOVA) استفاده می کند. نتیجه های ANOVA به طور معمول به صورت جدولی شامل مجموع مربع های هر عامل و خطا، درجه آزادی هر عامل و خطا، میانگین مربع های (وردایی) هر عامل و خطا، پارامتر معنی داری پاسخ برای عامل (F) و سهم هر عامل در پاسخ (مقدار p) ارائه می شود.

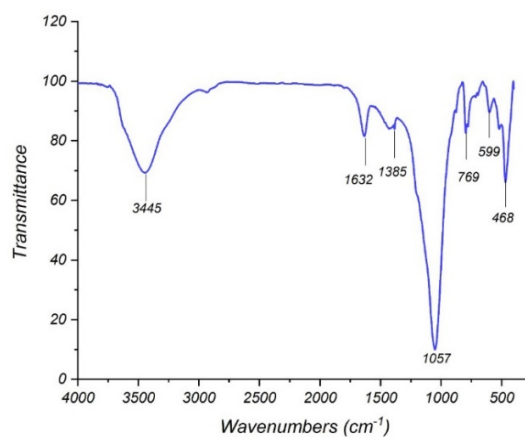
نتیجه ها و بحث

ریخت شناسی و ساختار

شکل ۲-الف تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی (FESEM) ژئولیت اصلاح شده با ترکیب APTES را



(الف)



(ب)

شکل ۲ تصویر FESEM (الف) و طیف FTIR ژئولیت اصلاح شده با APTES (ب)

تحلیل وردایی (ANOVA)

همچنین، R^2 و R^2_{adj} به دست آمد که در جدول ۴ مشاهده می‌شود. مدل مرتبه دوم به دست آمده برای سطح پاسخ ظرفیت جذب یون سرب نیز به صورت نشان داده شده در رابطه (۴) است.

برای بررسی معنی دار بودن مدل، سطح اطمینان ۹۵٪ در نظر گرفته شد. بر این پایه، چنانچه مقدار p برای یک مدل کمتر از ۰/۰۵ باشد، مدل در نظر گرفته شده معنی دار است. با تحلیل وردایی مقادیر عددی ضرایب متغیرها، مقدار p و

جدول ۴ جدول ANOVA مربوط به مدل مرتبه دوم در جذب یون سرب با زئولیت اصلاح شده

مقدار p	مقدار F	میانگین مربع‌ها	درجه آزادی	مجموع مربع‌ها	عامل
<۰/۰۰۰۱	۲۵۱/۲۶	۵۳۸/۰۹	۱۴	۷۵۳۳/۲۴	مدل
<۰/۰۰۰۱	۶۳۶/۱۹	۱۳۶۲/۴۲	۱	۱۳۶۲/۴۲	X_1 (مقدار جاذب)
<۰/۰۰۰۱	۸۹۷/۴۸	۱۹۲۲/۰۰	۱	۱۹۲۲/۰۰	X_2 (غلظت سرب)
<۰/۰۰۰۱	۱۲۸/۲۹	۲۷۴/۷۳	۱	۲۷۴/۷۳	X_3 (زمان تماس)
۰/۲۷۲۵	۱/۴۶	۳/۱۳	۱	۳/۱۳	X_4 (pH)
۰/۰۱۳۳	۱۲/۰۳	۲۵/۷۶	۱	۲۵/۷۶	X_1X_2
۰/۰۰۱۹	۲۷/۴۹	۵۸/۸۶	۱	۵۸/۸۶	X_1X_3
۰/۰۵۲۷	۵/۸۰	۱۲/۴۳	۱	۱۲/۴۳	X_1X_4
۰/۰۰۳۰	۲۳/۱۱	۴۹/۵۰	۱	۴۹/۵۰	X_2X_3
۰/۰۳۴۶	۷/۱۹	۱۵/۴۱	۱	۱۵/۴۱	X_2X_4
۰/۰۰۸۵	۱۴/۷۶	۳۱/۶۰	۱	۳۱/۶۰	X_3X_4
۰/۰۰۰۶	۴۲/۷۴	۹۱/۵۳	۱	۹۱/۵۳	X_1^2
۰/۰۰۰۲	۶۹/۷۹	۱۴۹/۴۶	۱	۱۴۹/۴۶	X_2^2
۰/۰۰۲۱	۲۶/۴۷	۵۶/۶۸	۱	۵۶/۶۸	X_3^2
۰/۰۷۷۲	۴/۵۴	۹/۷۲	۱	۹/۷۲	X_4^2
--	--	۲/۱۴	۶	۱۲/۸۵	باقیمانده
--	--	۷۱/۱۴	۴	۰/۵۹	خطای خالص

$$Q\left(\frac{mg}{g}\right) = 63.28 - 13.05X_1 + 15.50X_2 + 4.14X_3 + 0.63X_4 - 2.54X_1X_2 - 2.71X_1X_3 - 1.76X_1X_4 + 2.49X_2X_3 - 1.96X_2X_4 + 1.99X_3X_4 + 1.91X_1^2 - 2.44X_2^2 - 1.50X_3^2 + 0.62X_4^2 \quad (4)$$

داده‌ها و استخراج مدل و ایازش برای مقدار ظرفیت جذب، مقدار عملکرد و صحت آن بررسی شد. شکل ۳ مقایسه بین مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده مدل به دست آمده از روش سطح پاسخ را نشان داده است. نتیجه‌های به دست آمده نشان‌دهنده همخوانی خوب داده‌های تجربی به دست آمده از

مقدار R^2 و R^2_{adj} به ترتیب برابر ۰/۹۹۸ و ۰/۹۹۴ است. نتیجه‌های به دست آمده حاکی از آن است که بازه‌های انتخاب شده و مدل ارایه شده برای این آزمایش مناسب بوده و مقادیر به دست آمده از آزمایش با مقادیر پیش‌بینی شده برای ظرفیت جذب، بر پایه مدل همخوانی دارد. پس از بررسی

جدول ۵ مقدارهای بهینه متغیرهای فرایند جذب یون سرب با زئولیت اصلاح شده

مقدار بهینه	عامل
۳۰	مقدار جاذب (mg)
۶۰	غلظت اولیه سرب (ppm)
۱۲۰	زمان تماس (min)
۵	pH

بررسی همدماهای جذب

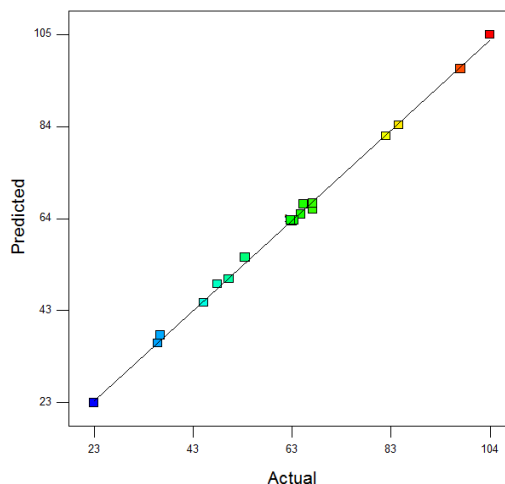
همدماهای جذب رابطه بین غلظت تعادلی آلاینده و میزان جذب آن را بر جاذب نشان می‌دهد. همدمای جذب نقش مهمی را در الگوی جذب و تحلیل و طراحی سامانه‌های مبتنی بر جذب دارند. در این پژوهش از دو همدمای لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. در مدل لانگمویر فرایند جذب به صورت تک لایه‌ای روی سطحی همگن و یکسان از جاذب فرض شده است که از نظر انرژی معادل هستند [۱۹]. مدل فروندلیچ شکل دیگری از معادله لانگمویر است که جذب روی سطح ناهمگن فرض شده است. این مدل توصیف کننده جذب برگشت پذیر و غیرایده‌آل بوده و به تشکیل یک لایه جذب، محدود نشده است [۲۰]. معادله‌های خطی همدماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ به ترتیب به صورت معادله‌های ۵ و ۶ بیان می‌شود.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

که در این معادله‌ها، q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلز (ppm) و q_{\max} بیشینه ظرفیت جذب یون‌های فلزی (mg/g) است. همچنین، K_L ثابت

جذب یون سرب و مقادیر پیش‌بینی شده به دست آمده از مدل بوده است.



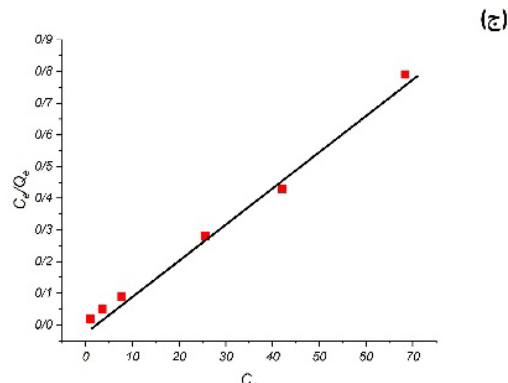
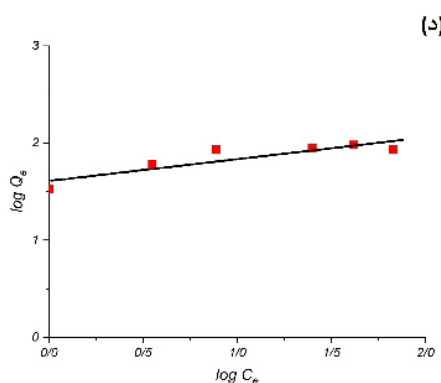
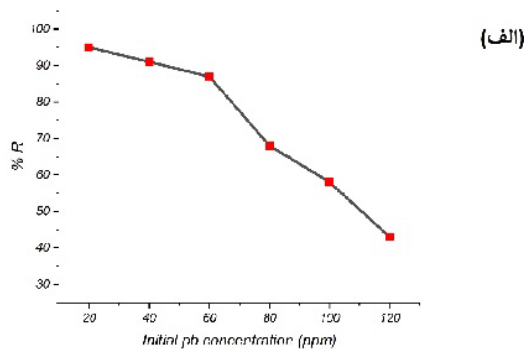
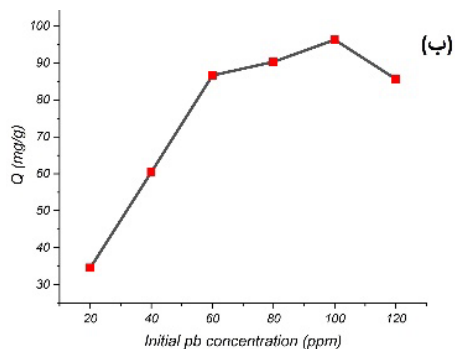
شکل ۳ مقایسه بین مقدار واقعی و پیش‌بینی شده ظرفیت جذب

پس از بررسی تاثیر متغیرهای فرایندی موثر و همچنین، برهم‌کنش بین آن‌ها بر مقدار جذب یون سرب با زئولیت اصلاح شده، مقادیر بهینه عامل‌های مورد بررسی در گستره طراحی شده برای دستیابی به بیشترین ظرفیت جذب با روش RSM به دست آمد که در جدول ۵ نشان داده شده است. در ادامه به منظور راستی آزمایی مدل ارایه شده و بررسی همخوانی نتیجه‌های به دست آمده از پیش‌بینی مدل با نتیجه‌های واقعی، آزمون جذب یون سرب در شرایط بهینه انجام شد. براین پایه، ظرفیت جذب به دست آمده (mg/g) ۸۸/۶ در همخوانی با مقدار پیش‌بینی شده (۹۱/۶ mg/g) بود و بیشینه خطای ۳٪ را نشان داد. براین پایه، سایر بررسی‌های این پژوهش مانند مطالعه‌های هم‌دما و سینتیک جذب بر مبنای شرایط بهینه به دست آمده از طراحی آزمایش صورت گرفت.

غلظت اولیه یون کاهش یافته است. زیرا مکان‌های جذب موجود با یون‌های سرب اشغال شده است که در نتیجه آن کاهش جذب را به همراه دارد [۲۰].

عامل‌های همدمای جذب در جدول ۶ ارایه شده است. شکل ۴-ج و ۴-د نیز به ترتیب نمودار همدمای لانگمویر و فروندلیچ را نشان داده شده است. ضریب تعیین (R^2) به دست آمده بیانگر پیروی جذب یون سرب بر زئولیت اصلاح شده از همدمای لانگمویر است. براین پایه، بیشینه ظرفیت جذب برابر با ۸۹/۲۸ mg/g به دست آمد.

تعادلی جذب لانگمویر، K_f و $1/n$ ثابت‌های فروندلیچ و به ترتیب شاخص‌های ظرفیت و شدت جذب هستند [۶]. برای بررسی هم‌دمای جذب از غلظت‌های متفاوت در گستره ۲۰ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در pH، زمان و مقدار بهینه جذب (۳۰ میلی‌گرم)، استفاده شد. شکل ۴ تغییرهای مقدار ظرفیت و بازده جذب را بر حسب غلظت اولیه یون سرب نشان داده است. با توجه به شکل ۴-الف با افزایش غلظت اولیه یون سرب، بیشینه ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. همچنین، در شکل ۴-ب کارایی جذب یون سرب با افزایش



شکل ۴ تغییرهای ظرفیت و بازده جذب بر حسب تغییرهای غلظت اولیه یون سرب (الف و ب)، نمودار همدمای لانگمویر (ج) و نمودار همدمای فروندلیچ (د)

جدول ۶ داده های هم دماهای جذب یون سرب بر زئولیت اصلاح شده

لانگمویر			فروندلیچ		جاذب
K_L (l/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	n	K_F ((mg/g) (l/mg) ^{1/nF})	R^2
۲۲٫۷	۸۹٫۲۸	۰٫۹۹	۴٫۵۹	۴۱٫۶۸	۰٫۷۸
Zeolite-APTES					

در این معادله، k_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (g/mg min) است. با رسم نمودار t/q_t در برابر t می توان از روی عرض از مبدا مقدار k_2 و از روی شیب آن به مقدار q_e دست یافت [۲۴]. برای بررسی امکان نفوذ درون ذره های، از مدل سینتیکی برپایه معادله ۹ استفاده شد.

$$q_t = K_p t^{0.5} + I \quad (9)$$

که در این معادله K_p ثابت سرعت و I ثابت معادله نفوذ درون ذره های است.

فرایند نفوذ درون ذره های سه مرحله انتقال جرم، نفوذ درون ذره و تعادل جذب را نشان می دهد که چنانچه انتقال جرم در یک دوره کوتاه انجام شود، فرایند جذب به دو فرایند نفوذ درون ذره و تعادل جذب تقسیم می شود [۲۱].

برای بررسی سینتیک جذب یون های سرب بر زئولیت اصلاح شده، تغییرهای ظرفیت جذب برپایه شکل ۵ بر حسب زمان تماس در گستره ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه و در مقادیر بهینه سایر متغیرهای فرایندی مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نمودارهای شکل ۵-الف و ب، ظرفیت جذب و درصد حذف یون های سرب با افزایش زمان افزایش می یابد. برپایه محاسبه های انجام شده که در جدول ۷ مشخص است، بیشینه ظرفیت جذب به میزان ۲۰۴ mg/g به دست آمد. همچنین، ضریب تعیین (R^2) محاسبه شده در سینتیک شبه مرتبه اول برابر با ۰٫۹۸۴ به دست آمد که از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره های بیشتر بوده است. بنابراین، می توان نتیجه گیری کرد که فرایند جذب یون های سرب بر زئولیت اصلاح شده از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی

بررسی سینتیک جذب

برای بررسی سازوکار جذب یون های سرب بر زئولیت اصلاح شده، سینتیک جذب با سه مدل شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره بررسی شد. زمان، یک عامل بسیار موثر بر فرایند جذب است. بررسی سینتیک جذب، اطلاعات ارزشمندی در مورد ارتباط ویژگی های شیمیایی و فیزیکی جذب، مسیرهای واکنش و سازوکارهای واکنش را نشان می دهد [۲۲]. مدل شبه مرتبه اول، جذب سطحی آلاینده ها بر جاذب را نشان می دهد. شکل خطی این مدل به صورت معادله ۷ است.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (7)$$

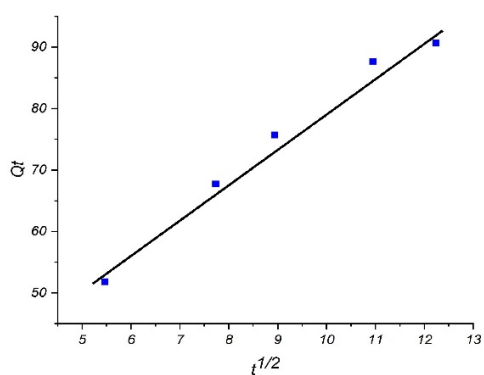
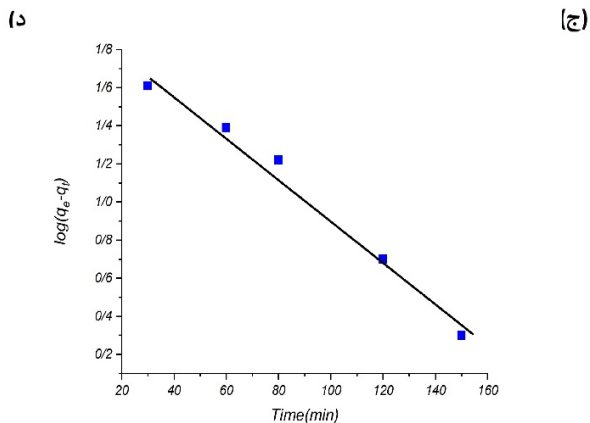
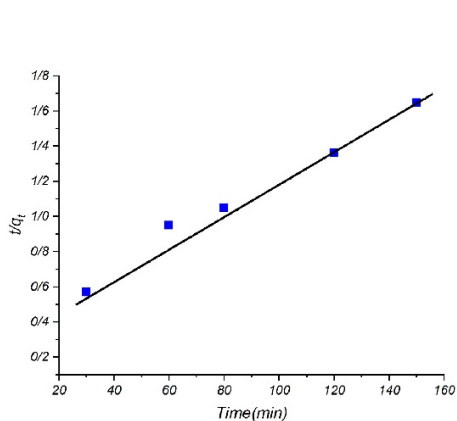
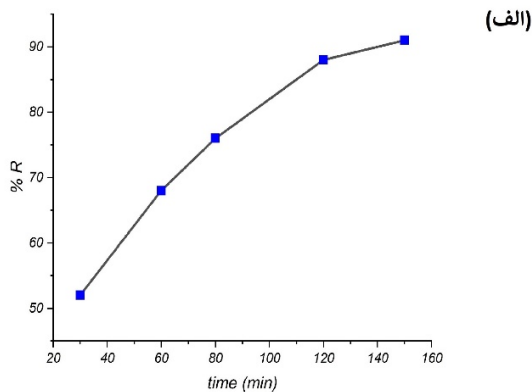
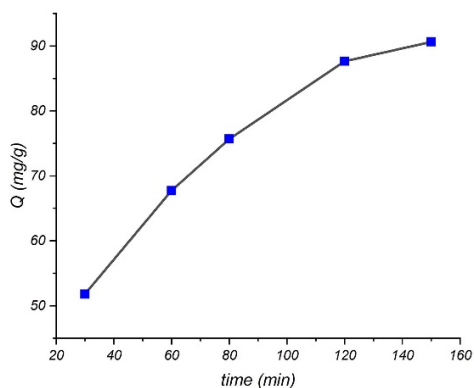
که در آن، q_e و q_t به ترتیب مقدار ماده جذب شده (mg/g) در حالت تعادل و در زمان t و k_1 ثابت سرعت سینتیک شبه مرتبه اول (1/min) است. از طریق رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ بر حسب t ، می توان به ترتیب k_1 و q_e را از روی شیب و عرض از مبدا نمودار رسم شده به دست آورد [۲۳].

در فرم خطی مدل شبه مرتبه دوم، سازوکار جذب شیمیایی به عنوان عامل کنترل کننده سرعت بشمار می رود. این مدل پیوندهای شیمیایی شامل به اشتراک گذاشتن یا تبادل الکترون بین جاذب و جذب شونده را نشان می دهد (معادله ۸). ثابت این مدل سینتیکی مستقل از قطر ذره ها و سرعت جریان بوده و به دما و غلظت یون های موجود در محلول بستگی دارد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

نفوذ ذره‌ها بخشی از فرایند جذب است و مرتبط با مرحله کنترل سرعت نیست.

می‌کند. با توجه به بررسی‌های پدیده نفوذ درون ذره‌ای و مقدار بالای ضریب تعیین آن ($R^2=0.982$)، مشخص شد که



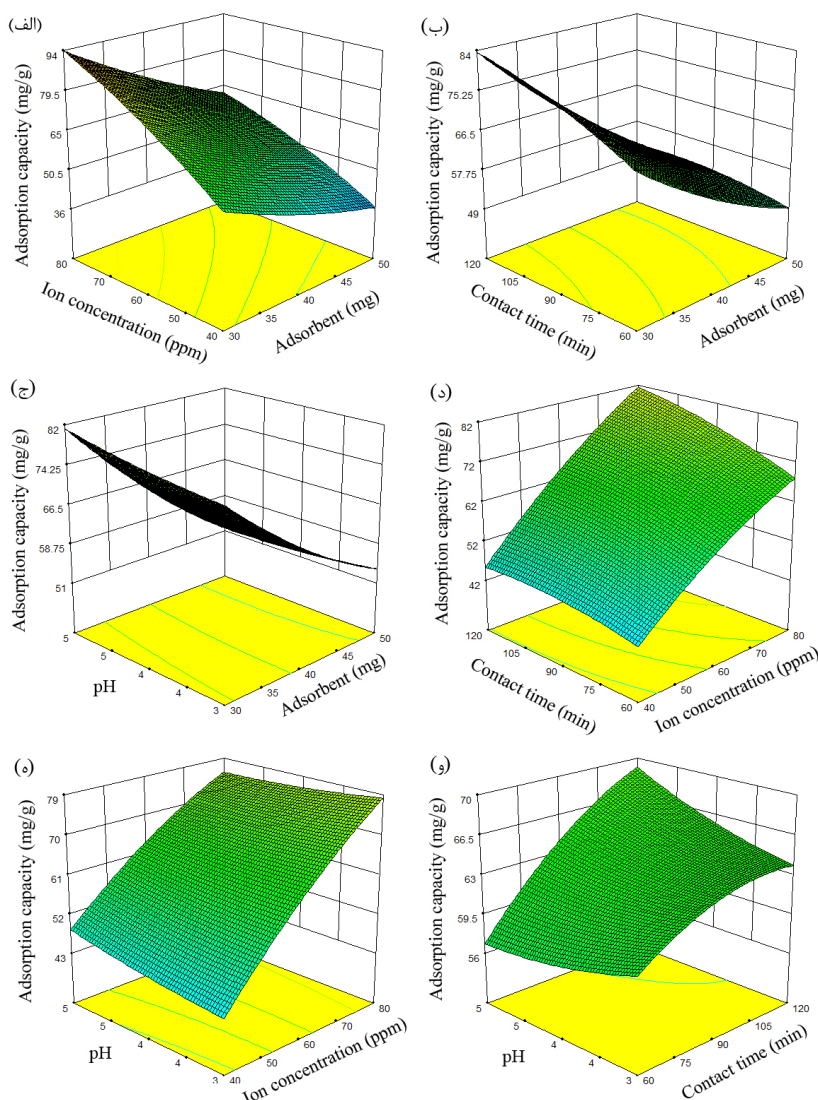
شکل ۵ تغییرهای ظرفیت جذب و درصد حذف یون سرب بر حسب زمان (الف و ب)، نمودار سینتیک شبه مرتبه اول (ج) و د- نمودار سینتیک شبه مرتبه دوم (و) نمودار سینتیک نفوذ درون ذره

جدول ۷ عامل های مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره

نفوذ درون ذره			شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			$(q_e)_{Exp}$	جاذب
K_p	I	R^2	$(q_e)_{Cal}$	K_1	R^2	$(q_e)_{Cal}$	K_1	R^2		
۵٫۸۷	۲۱٫۴۱	۰٫۹۸۲	۱۱۶٫۲۷	۰٫۰۰۰۲	۰٫۱۱۹۹	۱۰۵٫۴۳	۰٫۰۲۵	۰٫۹۸۴	۲۰۴	Zeolite-APTES

نشان دهنده افزایش ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس در مقدار جاذب معین است. این روند با افزایش مقدار pH محلول از ۳ به ۵ نیز مشاهده شد (شکل ۷-ج) مطالعه های شیمی سطح در فاز آبی این روند pH را توجیه می کند. برپایه نظریه اسید و باز، یون فلزی سرب با اتم های نیتروژن به طور انتخابی واکنش می دهد. همچنین، یک عامل دیگر در جذب یون های سرب، بار سطحی جاذب است که به pH محلول وابسته است. در این مطالعه، سطح زئولیت عامل دار شده با گروه های آمین پوشیده شده است. در pH کمتر از ۳، با پروتونه شدن گروه های آمین، مکان های جذبی غیرفعال می شود و مقدار جذب سرب کاهش می یابد. در این پژوهش به دلیل تهنشین شدن یون های سرب، اثر pH در محیط قلیایی قابل بررسی نبوده است. نتیجه های مشابهی در بررسی تغییرهای هم زمان غلظت یون سرب با زمان تماس و همچنین، با pH در مقادیر ثابت سایر متغیرها مشاهده شد (شکل ۶-د و ه)، به طوری که با افزایش غلظت یون سرب در محلول، ظرفیت جذب زئولیت اصلاح شده به طور چشمگیری افزایش یافت.

بررسی برهم کنش عامل موثر بر مقدار جذب یون سرب در این بخش به تاثیر متقابل عامل های مستقل مورد بررسی (مقدار جاذب، غلظت اولیه یون سرب، زمان تماس و pH) به طور هم زمان بر خروجی (ظرفیت جذب) پرداخته شده است. شکل ۶- الف نشان دهنده تاثیر هم زمان مقدار جاذب اصلاح شده و غلظت یون سرب در زمان تماس و pH ثابت (به ترتیب ۹۰ دقیقه و ۴) بر ظرفیت جذب است. همان طور که مشاهده می شود، ظرفیت جذب با افزایش غلظت یون سرب افزایش می یابد. دلیل آن را می توان افزایش نیروی محرکه لازم برای انتقال جرم و همچنین، افزایش احتمال برخورد جاذب و یون های سرب دانست [۲۵ و ۲۶]. همچنین، افزایش مقدار جاذب از ۳۰ به ۵۰ میلی گرم، موجب کاهش ظرفیت جذب می شود. وجود مکان های جذب باقی مانده غیرسیر در زئولیت اصلاح شده موجب می شود به جاذب بیشتری برای حذف یون سرب نیاز باشد [۲۷ و ۲۸]. از سوی دیگر افزایش تجمع ذره ها و کلوخه شدن زئولیت های اصلاح شده با افزایش مقدار جاذب نیز می تواند منجر به کاهش ظرفیت جذب شود. همچنین، بررسی تغییرهای هم زمان مقدار جاذب با زمان تماس (شکل ۶-ب)



شکل ۶ نمودار سطح پاسخ تأثیر متقابل عوامل موثر بر جذب یون سرب بر ژئولیت اصلاح شده: مقدار جذب و غلظت یون سرب (الف)، مقدار جذب و زمان تماس (ب)، مقدار جذب و pH (ج)، غلظت یون سرب و زمان تماس (د)، غلظت یون سرب و pH (ه) و زمان تماس و pH (و)

که مشاهده می شود، ظرفیت جذب ژئولیت اصلاح شده در مقایسه با سایر جاذب های مطالعه شده با توجه به شرایط جذب، بیشتر است که نشان دهنده کارایی بالای جاذب Zeolite-APTES برای حذف فلزهای سنگین و همچنین، تصفیه پساب است. همچنین، مقایسه جذب یون سرب بر

مقایسه عملکرد ژئولیت اصلاح شده با سایر جاذب ها مقایسه عملکرد جاذب تهیه شده با جاذب های بررسی شده توسط پژوهشگران متفاوت برای حذف فلزهای سنگین مانند سرب، بیشینه ظرفیت جذب یون سرب و شرایط فرایند جذب در جدول ۸ ارایه شده است. همان طور

زئولیت اولیه و زئولیت اصلاح شده با APTES نشان داد که زئولیت اصلاح شده موجب بهبود و افزایش جذب یون سرب به مقدار ۹٪ شده است.

جدول ۸ مقایسه ظرفیت جذب زئولیت اصلاح شده با جاذب های متفاوت

منبع	ظرفیت جذب (mg/g)	شرایط جذب				جاذب
		pH	زمان (min)	غلظت اولیه سرب (ppm)	مقدار جاذب (mg)	
[۲۹]	۷۱,۴۲	۶	۶۰	۵۰	۲*	Fe ₃ O ₄ @Activated carbon
[۱]	۸۳,۳۳	۵	۶۰	۱۰	۷,۵*	Activated alumina
[۳۰]	۷۳	۷	۱۵	۲۵۰	۱۰	MOF-545
[۳۱]	۸۵	۲	۲۰	۵۰	--	MWCNTs
[۳۲]	۵۳,۳۷	۶	۲۴۰	۵۰	* ۰,۵	Tannin-nanocellulose
[۳۳]	۱۳,۳۹	۵	۹۰	۱۰	* ۲۰	Expanded perlite
[۳۴]	۳۱,۷۵	۵	۳۰	۱۰	۱۰۰	Turkish kaolinite
پژوهش حاضر	۷۸,۶۸	۵	۱۲۰	۶۰	۳۰	Zeolite
پژوهش حاضر	۸۹,۲۸	۵	۱۲۰	۶۰	۳۰	Zeolite-APTES

* مقدار جاذب بر حسب گرم بر لیتر گزارش شده است.

نتیجه گیری

نشان دهنده افزایش ظرفیت جذب زئولیت اصلاح شده با افزایش غلظت یون سرب و همچنین، کاهش مقدار جاذب بود. همچنین، بیشترین ظرفیت جذب در شرایط بهینه ۳۰ میلی گرم زئولیت اصلاح شده، غلظت اولیه یون سرب برابر با ۶۰ ppm در مدت ۱۲۰ دقیقه و pH برابر ۵ به دست آمد. همچنین، بررسی هم‌دما و سینتیک جذب بیانگر پیروی از هم‌دمای لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه اول بود.

در این پژوهش زئولیت طبیعی با ترکیب (APTES) اصلاح و کارایی آن در جذب فلز سرب بررسی شد. بررسی های به عمل آمده با میکروسکوپ الکترونی پوشی و تیفسنجی فرسوخ نشان دهنده اصلاح سطح زئولیت با APTES بود. به منظور بررسی عامل های موثر بر عملکرد جذب و بهینه سازی شرایط، از روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی استفاده شد. نتیجه های به دست آمده

مراجع

- [1] Naiya, T.K.; Bhattacharya, A.K.; Das, S.K.; J. Colloid Interface Sci. 333, 14–26, 2009.
- [2] Huang, G.; Wang, D.; Ma, S.; Chen, J.; Jiang, L.; Wang, P.; J. Colloid Interface Sci. 445, 294–302, 2016.
- [3] Saleh, T. A; Desalin. Water Treat. 57, 10730–10744, 2016.
- [4] Hao, L.; Song, H.; Zhang, L.; Wan, X.; Tang, Y.; Lv, Y.; J. Colloid Interface Sci. 369, 381–387, 2012.
- [5] Motsi, T.; Rowson, N.A.; Simmons, M.J.H.; Int. J. Miner. Process. 92, 42–48, 2009.
- [6] Hong, M.; Yu, L.; Wang, Y.; Zhang, J.; Chen, Z.; Dong, L.; Zan, Q.; Li, R.; Chem. Eng. J.

- 359, 359-363, 2019.
- [7] Hou, L.; Hu, B.X.; He, M.; Xu, X.; Zhang, W.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 9615–9625, 2018.
- [8] Erdem, E.; Karapinar, N.; Donat, R.; *J. Colloid Interface Sci.* 280, 309–314, 2014.
- [9] Khachatryan, S.V.; *Chem. Biol.* 2, 31–35, 2014.
- [10] Javanmardi, P.; Takdastan, A.; Jalilzadeh Yengejeh, R.; *Journal of Water and Wastewater*, 29(1), 108-114, 2018.
- [11] Ok, Y.S.; Yang, J.E.; Zhang, Y.S.; Kim, S.J.; Chung, D.Y.; *J. Hazard. Mater.* 147, 91–96, 2007.
- [12] Mortazavi, B.; Rasuli, L.; Kazemian, H.; *Iranian Journal of Health and Environment*, 3(1) 37-46, 2010.
- [13] Irannajad, M.; Soleimanpour, M.; Kamran Haghighi, H.; *Journal of Advanced processes in Materials Engineering*, 13(1), 1-11, 2019.
- [14] Kazemi, A.; Bahramifar, N.; Heydari, A.; *Journal of Environmental Sciences and Technology*, 22(5), 391-401, 2020.
- [15] Gutierrez Moreno, J.J.; Pan, K.; Wang, Y.; Li, W.; *Langmuir* 36(20), 5680-5689, 2020.
- [16] Poursaberi, T.; Hassanisadi, M.; Rezapour, M.; Torkestani, K.; *Journal of Applied Research in Chemistry*, 6(1), 5-14, 2012.
- [17] Liu, L.; Jin, S.; Ko, K.; Kim, H.; Ahn, I.S.; Lee, C.H.; *Chem. Eng. J.* 382, 122-834, 2019.
- [18] Mozgawa, W.; *J. Mol. Struct.* 555, 299–304, 2000.
- [19] Mohammadi, N.; Mousazadeh, B.; Hamoule, T.; *Environment, Development and Sustainability*. 23(2), 1688–1705, 2021.
- [20] Guo, X.; Du, B.; Wei, Q.; Yang, J.; Hu, L.; Yan, L.; Xu, W.; *J. Hazard. Mater.* 278, 211–220, 2014.
- [21] Zhao, J.; Wang, C.; Wang, S.; Zhou, Y.; *J. Ind. Eng. Chem.* 83, 111–122, 2020.
- [22] Yang, G.; Tang, L.; Lei, X.; Zeng, G.; Cai, Y.; Wei, X.; Zhou, Y.; Li, S.; Fang, Y.; Zhang, Y.; *Appl. Surf. Sci.* 292, 710–716, 2014.
- [23] Samadani Langeroodi, N.; Tahery, F.; Mehrani, S.; *Nova Biologica Reperta*. 2(3): 166-175, 2015.
- [24] Shen, J.; Wang, N.; Wang, Y.G.; Yu, D.; Ouyang, X.K.; *Polymers (Basel)* 10(12), 1382(1-16), 2018.
- [25] Akinola, L.K.; Ibrahim, A.; Chadi, A.S.; *J. Pure Appl. Sci.* 2, 79–88, 2016.
- [26] Mane, V.S.; and Babu, P.V.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44, 81–88, 2013.
- [27] Wanyonyi, W.C.; Onyari, J.M.; Shiundu, P.M.; *Energy Procedia*, 50, 862–869, 2014.
- [28] Neupane, S.; Ramesh, S.T.; Gandhimathi, R.; Nidheesh, P.V.; *Desalin. Water Treat.* 54, 2041–2054, 2015.
- [29] Kakavandi, B.; Kalantary, R.R.; Jafari, A.J.; Nasser, S.; Ameri, A.; Esrafil, A.; Azari, A.; *Clean - Soil, Air, Water*, 43, 1157–1166, 2015.
- [30] Tokalıoğlu, Ş.; Yavuz, E.; Demir, S.; Patat, Ş.; *Food Chem.* 237, 707–715, 2017.
- [31] Tian, Y.; Gao, B.; Morales, V.L.; Wu, L.; Wang, Y.; Muñoz-Carpena, R.; Cao, C.; Huang, Q.; Yang, L.; *Chem. Eng. J.* 210 557–563, 2012.
- [32] Xu, Q.; Wang, Y.; Jin, L.; Wang, Y.; Qin, M.; *J. Hazard. Mater.* 33, 91–99, 2017.
- [33] Sarı, A.; Tuzen, M.; Cıtaç, D.; Soylak, M.; *J. Hazard. Mater.* 148, 387–394, 2007.
- [34] Sarı, A.; Tuzen, M.; Cıtaç, D.; Soylak, M.; *J. Hazard. Mater.* 149, 283–291, 2007.

Aniline removal from polluted water by photocatalytic oxidation process in the presence of zinc oxide loaded with carbon

Parvaneh Nakhostin Panahi^{1,*}, Afsane Nikoo²

1. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
2. M.Sc. Student in Applied Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

Abstract: Aniline has high toxicity and can be immediately absorbed through the skin. If aniline is swallowed or its vapor is inhaled, it will lead to death. Considering aniline risks on the environment and human health, it is necessary to prevent its spread into the environment. This study's purpose is to remove aniline using a photocatalytic process under visible light irradiation. For this purpose, the zinc oxide was loaded with different amounts of reduced graphene oxide and graphene. The photocatalytic activity of modified zinc oxides (rGO/ZnO and G/ZnO) was investigated for aniline contaminant removal under visible light radiation. The physicochemical properties of zinc oxide and modified zinc oxides were analyzed by XRD, SEM, FTIR, PL, TEM, and UV–Vis (DRS mode) spectroscopy. The results showed that rGO/ZnO and G/ZnO composites had higher photocatalytic activity than ZnO, and the G(10wt%)/ZnO photocatalyst showed the highest photocatalytic activity and efficiency in removing of aniline (75%).

Keywords: Photocatalyst, Aniline, Zinc oxide, Graphene

Comparison of measuring methods for hydrocarbons in oily sludge: Elemental analysis in solid phase or gas chromatography in liquid phase

Yasser Hamidi¹, Seyed Ahmad Ataei^{2,*}, Amir Sarafi²

1. Ph.D Student in Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

2. Associate Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran.

Abstract: It is important to determine the exact amounts of hydrocarbons in the solid organic matter. This research was conducted on the oily sludge obtained from dredging of oil depots of National Iranian Oil Products Distribution Company in Kerman province. For this purpose, the amount of sludge hydrocarbons after extraction with organic solvents in the liquid phase was measured by gas chromatography (GC) method. The results were evaluated by CHNS elemental analysis test before and after the separation of sludge hydrocarbons in the solid phase. The results showed that different organic solvents (normal hexane, dichloromethane, chloroform, acetone and their combination) in different extraction methods (Soxhlet and Shaker methods) and under different conditions (temperature and number of extraction steps) could not separate all the hydrocarbons from oily sludge. As a result, the amount of total petroleum hydrocarbons (TPHs) of real samples reported from dissolution in the liquid phase in most studies is incomplete and their residual value in the solid phase should also be considered.

Keywords: Oily sludge, Organic solvents, CHNS Elemental analysis, Gas Chromatography, Hydrocarbon

Synthesis of three-component nanocomposite of zero-valent iron-strontium hexaferrite-graphene for the removal of ceftriaxone antibiotic from aqueous solution and optimization of conditions using Box Behnken design

Shadan Amiri¹, Mahmoud Reza Sohrabi^{2,*}, Fereshteh Motiee³

1. Ph.D student in Analytical Chemistry, Faculty of chemistry, Tehran North branch Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Professor of Analytical Chemistry, Faculty of chemistry, Tehran North branch Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Faculty of chemistry, Tehran North branch Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, for the first time, zero-valent iron-strontium hexaferrite-graphene nanocomposite was synthesized and it was investigated as an adsorbent for removing ceftriaxone drug from aqueous solution. Synthesized adsorbents were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD) method. Response Surface Methodology (RSM) based on Box–Behnken Design (BBD) were used to achieve the optimal experimental conditions. Accordingly, the effects of parameters such as adsorbent dosage (0.05-0.15 g L⁻¹), pH (5-9), and initial concentration of ceftriaxone (5-15 mg L⁻¹) on removal efficiency were investigated. A mathematical model was surveyed to predict the performance of drug removal. The results indicated that the second-order polynomial model is an efficient model for the removal of the intended drug. Finally, the Box–Behnken Design predicted that the adsorbent dosage of 0.15 g L⁻¹, pH =5, and the initial drug concentration of 10 mg L⁻¹ with 99% efficiency was the best condition for the removal of ceftriaxone from the aqueous solution.

Keywords: Zero-valent iron, Strontium hexaferrite, Graphene, Ceftriaxone, Box–Behnken design

Synthesis of magnetic activated nanocarbons ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$) using sesame waste as the green antibiotic adsorbent of azithromycin and optimization of effective parameters by Taguchi and Bax-Beckman methods

M.H. Fekri^{1,*}, M. Razavi Mehr², S. Isanejad Mohamareh³, M.Sh. Zarei⁴

1. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Borujerdi University, Borujerd, Iran.
2. Ph.D in Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Borujerdi University, Borujerd, Iran.
3. M.Sc. in Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Borujerdi University, Borujerd, Iran.
4. Assistant Prof. of Mechanic, Department of Mechanic, Faculty of Engineering, Ayatollah Borujerdi University, Borujerd, Iran.

Abstract: In this study, carbon was extracted from sesame plant waste and activated carbon was obtained by using ZnCl_2 . Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles were loaded by in situ method onto activated carbon. Magnetic activated carbon (MGAC) was used to remove the azithromycin antibiotic from the desired samples. The results showed that magnetically activated carbon was formed in nanoscale and the size of the nanopores was about 26 nanometers. Its specific surface area was $112.23 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, which was desirable and acceptable. Optimization of the important factors in the adsorption of azithromycin on magnetic activated carbon was performed by Design Expert 7 software and response surface method. Using Box-Behnken design method, the effect of three effective factors of pH, adsorbent dosage, and temperature were investigated. Their optimal values were 2, 0.08 g, and $85 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. By considering these optimal values, predicted absorption percent of the drug by the adsorbent was 99 %. In this optimal condition, the amount of drug absorption was obtained 97.83% experimentally.

Keywords: Magnetic activated carbon, Azithromycin, Sesame, Green method, Experimental design.

Effect of the ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium bromide as adjuvant on the formation of {PEG 600-potassium citrate} aqueous biphasic system at different temperatures

Sholeh Hamzehzadeh^{1,*}, Mostafa Abbasi²

1. Assistant Prof. of Physical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student in Physical Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract: In biotechnology, separation, extraction, and purification of biomolecules using aqueous biphasic systems, as environmental and economic sustainable alternatives for conventional water-organic solvent extraction techniques, have always been the focus of great attention and examination. One approach proposed by researchers is based on the use of ionic liquids (ILs) as adjuvants in ABS, making the capability of these systems for the extraction of biomolecules to be promoted. In this regard, this work is devoted to study the effect of IL 1-butyl-3-methyl imidazolium bromide ($[C_4C_1im]Br$) on the formation of ABS composed of a polyethylene glycol (PEG) with molecular weight 600 and a biodegradable organic salt potassium citrate. For this purpose, the binodal curves and the liquid-liquid equilibrium (LLE) data of the studied ABS, along with the partition coefficients of $[C_4C_1im]Br$ were determined at two temperatures of 278.15 K and 318.15 K. The obtained results indicated that the ability of $[C_4C_1im]Br$ to promote the formation of the studied ABS decreased with increasing temperature, so that at 318.15 K, the addition of IL made the formation of two-phase system more difficult. In addition, $[C_4C_1im]Br$ displayed the partition coefficient greater than one for all the studied compositions and temperatures, which increased with increasing TLL at a given temperature.

Keywords: Aqueous biphasic system, Phase diagram, Polyethylene glycol, Potassium citrate, Ionic liquid, Temperature

* Corresponding author E-mail: hamzehzadeh@ccerci.ac.ir
& shhamzehzadeh@gmail.com

β -aminoketones derivatives synthesis by reusable catalyst of copper coated Fe₃O₄@Sapogenin

**Majid Heidarpour¹, Hossein Anaraki-Ardakani^{2,*}, Neda Hasanzadeh³,
Ayeh Rayatzadeh⁴**

1. PhD Student in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.
2. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.
2. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.
2. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

Abstract: In this research, a new magnetic core-shell nanocomposite Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) based on quillaja sapogenin was prepared and the structure, magnetic features, and morphology of magnetic nanoparticles (MNPs) Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) were studied with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, Vibrating sample magnetometer (VSM), scanning electron microscopy (SEM), and inductively coupled plasma (ICP). The achievements demonstrated that the proposed agents were beneficial to synthesis the derivatives of β -aminoketone via a one-pot three-component reaction of ketones, aromatic aldehydes, and aromatic amines in ethanol under environmentally friendly conditions. The advantage of this reaction is the high efficiency of the products and the short reaction time. Furthermore, Fe₃O₄@Sapogenin/Cu(II) nanocatalyst can be easily recovered magnetically and can be reused for several runs without any reduction in the activity. In addition, with the use of this catalyst, several novel products were obtained for the first time.

Keyword: Green chemistry, Three-component reaction, *Quillaja sapogenin*, β -aminoketones, Copper (II) chloride

A Study on the Structural and Textural Properties of Medium-Silica ZSM-5 prepared by Ethanol

Mohadese Nazari ^{*,1}, Fereydoon Yaripour ²

1. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Catalysis Research Group, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran.
2. PhD in Chemistry, Catalysis Research Group, Petrochemical Research & Technology Company, Tehran, Iran.

Abstract: Templates play a key role in the crystallization of zeolites. Quaternary ammonium compounds, the most common templates used in the synthesis of ZSM-5 zeolite, can cause problems in large-scale production due to their high cost, toxicity, and corrosive effects. The present study aimed to synthesize the medium-silica ZSM-5 templated by ethanol in a 5-liter stirred autoclave (450 rpm) with cheap and available alumina and silica sources. The effects of synthesis and operating parameters on the structural and textural characteristics of the zeolite were investigated using XRD, FTIR, FE-SEM EDX, XRF, BET, and TGA analyses. The results showed that the small size of ethanol and its weak bonding with Si-OH terminal groups of silicate anions increased the crystallization time and the sensitivity of the structure to synthesis parameters. However, proper adjustment of these parameters allowed the synthesis of a pure ZSM-5 with high crystallinity and surface area. It was found that high OH⁻/SiO₂ ratios decreased the aspect ratio of L_c/L_a by increasing nucleation rate and decreasing crystal growth. Moreover, increasing the Si/Al value accelerated the kinetic growth of the crystal in the b axis and led to the appearance of twinned coffin-shaped crystals. Finally, a pure silica-medium ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 50) with a yield above 90 %, relative crystallinity of 100 %, and surface area of 443 m².g⁻¹ was obtained at OH⁻/SiO₂ = 0.15 within 40 h.

Keywords: ZSM-5 zeolite; Ethanol; Crystallinity; Specific surface area; Large scale

Determination of trace amount of atrazine in aqueous samples by in situ solvent formation microextraction method using green solvents (ionic liquids) and high performance liquid chromatography

Mehdi Hosseini^{1*}, Mahdiah Chegeni², Vahid Azizkhani³

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran.
2. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran.
3. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran.

Abstract: A rapid, precise and sensitive method derivated from homogeneous liquid-liquid microextraction method namely in situ solvent formation microextraction using ionic liquids as green solvent and extractant phase to the analysis of trace amount of atrazine in real water samples were used. The extractant phase, was a solvent from ionic liquids family namely 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [Emim][Cl] that was miscible in water and after interaction with analyte and adding of counter ion of Hexafluorophosphate [PF₆⁻], converted to the immiscible ionic liquid of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [Emim][PF₆]. Initially and during extraction of analyte from aqueous phase, because of absence of any common boundary between aqueous and organic phase, the extraction efficiency was maximum. After extraction process, separation of two phases and determination amount of extracted analyte, due to formation of immiscible ionic liquid in water, became possible. Effect of different analytical parameters on extraction efficiency such as pH of sample solution containing analyte, ionic liquid amount, extraction time and counter ion amount were evaluated and optimum amount were determined. Characteristics of the method such as limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), relative standard deviation (RSD), and linear dynamic range (LDR) were 1.78 µg l⁻¹, 6.1 µg l⁻¹, 12.3 ppt and 5-1500 µg l⁻¹, respectively. The method was used successfully to extraction and determination of atrazine in several real water samples. Determination of atrazine amount was carried out by sensitive high performance liquid chromatography.

Keywords: Atrazine, In situ solvent formation microextraction, Ionic liquids, HPLC.

Investigation of correlation between rheological and physico-mechanical properties of rubber compound based on NR with NR's Lipid content by ATR-FTIR spectroscopy

Z. Asghari-Barzegar¹, S. Taghvaei- Ganjali², M. Malekzadeh^{3,*} and F. Motiee³

1. Ph.D. Student of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University of Tehran North Branch, Tehran, Iran
2. Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Abstract: In this study, correlation between cure characteristics and some physico-mechanical properties of rubber compound based on natural rubber (NR) with NR's lipid content was investigated by simple, fast, and nondistractive attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR), spectroscopy. The results demonstrated that NR's lipid content had satisfactory correlation with cure characteristics and some physico-mechanical properties of rubber compound based on NR. Also for evaluation of obtained models SMR 20 JU-based rubber compound was selected as case study. The results showed that T_{s2} , T'_{c90} , viscosity, and hardness could be predict by error lower than 5 % and the results were acceptable. CRI and fatigue could be predicted by error lower than 30 % and the results might be acceptable, but it depended on the process type. Obtained modeling techniques by ATR-FTIR data could be used as simple, fast, and nondistractive method with good repeatability for predicting of cure characteristics and physico-mechanical properties of rubber compound based on NR.

Keywords: Lipid, Natural rubber, ATR-FTIR Spectroscopy, Cure characteristics, Physico-mechanical properties

Application of homogenizer assisted dispersive liquid-phase microextraction in combination with ion mobility spectrometry for the determination of mefenamic acid in different samples

Sama Hayatkah¹, Bahman Farajmand^{2,*}, Mohammad Reza Yaftian³

1. M.Sc. Student in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, the University of Zanjan, Iran.
2. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, the University of Zanjan, Iran.
3. Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, the University of Zanjan, Iran.

Abstract: In this study, the combination of homogenizer assisted dispersive liquid-liquid microextraction and ion mobility spectrometry was introduced as a rapid and sensitive method for determination of mefenamic acid. Effective parameters of the method such as pH, ionic strength of the sample, homogenization rate and time, and type and volume of extraction solvent were investigated and optimized. Optimal conditions were obtained by applying 50 μ l chloroform solvent at 8 second homogenization for 16000 rpm at pH equal to 5 and addition of 0.15 g/ml salt. The analytical performances of the method including linear range, and detection limit, repeatability, and enrichment factor were evaluated under optimal conditions. The calibration curve was linear in the range of 10 to 500 μ g/l. The inter-day and intra-day relative standard deviations were 9.8% and 8.1%, respectively. The limit of detection for the analyte was 3.1 μ g/l. Relative recoveries were obtained in the range of 98 to 107 % for river water, 89 to 103 % for urine, and 90 to 111 % for milk samples.

Keywords: Dispersive liquid phase microextraction, Homogenizer, Mefenamic acid, Ion mobility spectrometry.

Investigation of lead (II) ion removal from aqueous solutions by (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified zeolite

Hossein Shahriyari Far¹, Targol Rahimi Masale Nezhad¹, Mahdi Hasanzadeh^{2,*}, Mahboubeh Rabbani³

1. M.Sc. in Nanochemistry, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Textile Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.
3. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, functionalized zeolite (Zeolite-APTES) was used to remove lead ions from an aqueous environment. Parameters influencing the lead ion adsorption process, including adsorbent content (mg), initial concentration (ppm), pH, and time (min) were investigated and optimized using an experimental design by RSM approach. The results showed that the lead adsorption efficiency from aqueous solution increased with increasing time and the adsorbent content; and gradually reached a constant value. The percentage of lead removal decreases with an increasing initial concentration of lead ions. Functionalized zeolite has shown good adsorption capacity for the lead. The maximum adsorption capacity was found to be 89.28 mg.g⁻¹. Furthermore, the adsorption followed Langmuir isotherm and pseudo-first-order kinetic model.

Keywords: Modified zeolite, Lead, Adsorption capacity, Adsorption kinetic, Adsorption isotherm.

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. Ebrahimian	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. Ghoraishi	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. Pirsai	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. Sadeghhassani	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

- Aniline removal from polluted water by photocatalytic oxidation process in the presence of zinc oxide loaded with carbon..... 138**
Parvaneh Nakhostin Panahi, Afsane Nikoo
- Comparison of measuring methods for hydrocarbons in oily sludge: Elemental analysis in solid phase or gas chromatography in liquid phase..... 139**
Yasser Hamidi, Seyed Ahmad Ataei, Amir Sarafi
- Synthesis of three-component nanocomposite of zero-valent iron-strontium hexaferrite-graphene for the removal of ceftriaxone antibiotic from aqueous solution and optimization of conditions using Box Behnken design..... 140**
Shadan Amiri, Mahmoud Reza Sohrabi, Fereshteh Motiee
- Synthesis of magnetic activated nanocarbons (Fe₃O₄/AC) using sesame waste as the green antibiotic adsorbent of azithromycin and optimization of effective parameters by Taguchi and Bax-Beckman methods 141**
M. H. Fekri, M. Razavi Mehr, S. Isanejad Mohamareh, M. Sh. Zarei
- Effect of the ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium bromide as adjuvant on the formation of {PEG 600-potassium citrate} aqueous biphasic system at different temperatures 142**
Sholeh Hamzehzadeh, Mostafa Abbasi
- β -aminoketones derivatives synthesis by reusable catalyst of copper coated Fe₃O₄@Sapogenin 143**
Majid Heidarpour, Hossein Anaraki-Ardakani, Neda Hasanzadeh, Ayehe Rayatzadeh
- A Study on the Structural and Textural Properties of Medium-Silica ZSM-5 prepared by Ethanol 144**
Mohadese Nazari, Fereydoon Yaripour
- Determination of trace amount of atrazine in aqueous samples by in situ solvent formation microextraction method using green solvents (ionic liquids) and high performance liquid chromatography 145**
Mehdi Hosseini, Mahdieh Chegeni, Vahid Azizkhani

Investigation of correlation between rheological and physico-mechanical properties of rubber compound based on NR with NR's Lipid content by ATR-FTIR spectroscopy 146

Z. Asghari-Barzegar, S. Taghvaei- Ganjali, M. Malekzadeh and F. Motiee

Application of homogenizer assisted dispersive liquid-phase microextraction in combination with ion mobility spectrometry for the determination of mefenamic acid in different samples 147

Sama Hayatkah, Bahman Farajmand, Mohammad Reza Yaftian

Investigation of lead (II) ion removal from aqueous solutions by (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified zeolite 148

Hossein Shahriyari Far, Targol Rahimi Masale Nezhad, Mahdi Hasanzadeh, Mahboubeh Rabbani