

JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (علمی - پژوهشی)

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

خلاصه مقاله‌های این نشریه در پایگاه‌های زیر نمایه می‌شود:

SID.ir

ISC.gov.ir

Magiran.com

[Google scholar](https://scholar.google.com/)

[Linkedin](https://www.linkedin.com/)

(اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

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

مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

دکتر آزاده ابراهیمیان	دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده فنی فومن، پردیس 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 مرسته 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

- ۱..... دستاوردهای اخیر در شیمی پیروولها: تهیه، ویژگی‌ها، و کاربردها
زهره صدری و فرحناز کارگر بهبهانی
- ۳۰..... بررسی گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی با کاتالیست پلی‌اکسومولیبدات
زهره طاهرخانی، محمدحسن قطمیر و محمود انداچه
- ۴۴..... ابداع روشی جدید برای اندازه‌گیری غیرمستقیم دی‌مرکاپرول با خاموش و روشن شدن نشر فلورسانس نقاط
کوانتومی گرافنی عامل‌دار شده
محمدحسن امینی
- ۵۲..... استفاده از ضایع‌های آهن و سرباره فولاد برای تهیه زیستی نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی با روکش مغناطیسی
صابر موسی‌زاده، شهاب شریعتی، محمد یوسفی، سحر بنی‌یعقوب و حسن کفایتی
- ۶۲..... تهیه منعقدکننده‌های شیمیایی پلی‌آلومینیم کلرید و پلی‌آلومینیم فریک کلرید برای تصفیه آب و مقایسه کارایی آن‌ها
با نمونه تجاری
اکبر رستمی ورتونی، علیرضا مرادزاده آقبلاغ و علی شاکر
- ۷۳..... بررسی تغییرهای نقشه الگوهای جریان استخراج حلالی سدیم دیکلوفناک در سامانه‌های ریزسیالشی برپایه
عددهای بدون بعد
مهوش انصاری‌مهر، احمد رهبر کلیشمی و هادی شایسته
- ۸۹..... تشخیص و سنجش ثقلب در روغن پسته با طیف‌نورسنجی جذبی ترکیب‌شده با تبدیل موجک پیوسته: آشکارسازی
با نقاط عبور صفر
روح الله دستاران، علی شیبانی و مسعودرضا شیشه‌بر
- ۹۷..... تهیه نانوچندسازه کیتوسان- فولیک اسید/ Fe_3O_4 از پوسته میگو و بررسی اثر پادباکتریایی آن بر اشرشیاکلی و
استافیلوکوکوس اورئوس
ژولیت اردوخانیان، شهلا مظفری، نرگس عجمی و شیما نهال

بررسی تأثیر اصلاح پسا-تهیه زئولیت‌های فوجاسیت (X, Y) بر عملکرد کاتالیست فرایند گوگردزدایی هیدروژنی گازوئیل
حمید کرمی، محمد کاظمینی، سعید سلطانعلی و مهدی رشیدزاده

میکرواستخراج و پیش تغلیظ نیکل در نمونه‌های شکلات با نانوجاذب مغناطیسی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}@CTAB$ و اندازه‌گیری با جذب اتمی برق‌گرمایی
وحید مرتضوی نیک، الهه کنوز، علیرضا فیض بخش و امیر عبدالله مهرداد شریف

تهیه و اصلاح سطح زئولیت ZSM-22 با فلزهای آهن، زیرکونیم و استرانسیم و مطالعه ویژگی کاتالیستی آن‌ها در واکنش تولید زیست‌دیزل
مریم حقیقی و مهرانوش فریدونی

بررسی سیلان‌دار کردن جاذب معدنی پومیس برای جداسازی آب و روغن
پروانه رئیسی، رضا نوروزبیگی و هادی شایسته

دستاوردهای اخیر در شیمی پیروولها: تهیه، ویژگی‌ها، و کاربردها

زهرا صدری^۱ و فرحناز کارگر بهبهانی^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری شیمی آلی، گروه شیمی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران.

۲. دانشیار شیمی آلی گروه شیمی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران.

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



10.30495/JACR.2022.689135



20.1001.1.17359937.1400.15.4.1.2

چکیده

اثرهای زیان بار صنایع بر محیط‌زیست و سلامتی انسان‌ها باعث شده است که شیمیدان‌ها در پی یافتن روش‌های موثر و جدید به منظور حذف یا کاهش اثرهای منفی واکنش‌های شیمیایی و نیز کاهش انتشار مواد خطرناک در طی واکنش‌های شیمیایی باشند. با توجه به این موضوع در طی این مقاله مروری، روش‌های تهیه ترکیب‌های پیروول که یکی از مهم‌ترین ترکیب‌های ناجورحلقه در شیمی آلی هستند، ویژگی‌ها و کاربردهای آن‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد. ترکیب‌های پیروول در شیمی دارویی و سنتز ترکیب‌های آلی از اهمیت بسزایی برخوردار هستند. این ترکیب‌ها نقش بسیار مهمی در طبیعت دارند. تاکنون روش‌های زیادی برای تهیه این ترکیب‌ها ارایه شده است که متداول‌ترین آن‌ها روش پاول-نور با کاتالیست‌های متفاوت است. در سال‌های اخیر تهیه درشت‌مولکول‌های زیستی حاوی پیروول و مواد دیگری مانند بسپارهای دارای پیروول، مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. همه این پژوهش‌ها نیازمند روشی مؤثر با بازده بالا برای تهیه پیروول‌ها است که همچنان بهینه‌کردن عامل‌ها با وجود گذشت حدود ۱۰۰ سال، مورد توجه پژوهشگران است.

واژه‌های کلیدی: پیروول، تهیه، آمین‌ها، دی‌کتون‌ها، کاتالیست

مقدمه

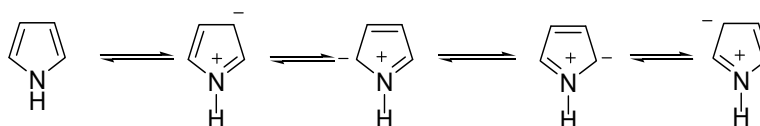
$[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3/\text{SiO}_2]$ [۱۵] و فناوری های مبتنی بر شیمی سبز به عنوان نگرشی راه گشا در سطح بین المللی، اشاره کرد.

پیروول و ویژگی های آن

نام پیروول از واژه یونانی مورد استفاده برای رنگ سرخ مشتق شده است، تراشه چوب درخت کاج در صورت آغشته شدن به HCl به رنگ سرخ روشن در می آید چون حاوی پیروول است. پیروول و آلکیل پیروول های ساده، مایعی بی رنگ با بوی بد خفیف همانند آنیلین هستند که در اثر خود اکسایش، تیره می شوند. پیروول به طور تجاری به آسانی قابل تهیه است و در صنعت از راه واکنش فوران با آمونیاک در فاز گازی در حضور کاتالیست آلومینا تهیه می شود. پیروول نخستین بار از قطران زغال سنگ در سال ۱۸۳۴ و سپس در سال ۱۸۵۷ از فراورده تف کافت استخوان به دست آمد [۱۶]. این ترکیب های حلقوی پنج عضوی مسطح هستند. همگی جرم مولکولی، حجم مولکولی و اشکالی نزدیک به بنزن (78 g/mol) را دارند و اوربیتال های π پیوند دوگانه و اوربیتال های ناچوارتم برای تشکیل اوربیتال های مولکولی دونات شکل در بالا و پایین هسته هم پوشانی می کنند. مقدار پایداری رزونانس به دست آمده برای پیروول، 31 kcal/mol است. پیروول بیشتر ویژگی اسیدی و شباهت قابل توجهی به سامانه های بنزنوئیدی رزونانس کننده از نوع فنلی دارد. و همچنین، ویژگی های بازی بسیار ضعیفی دارد و نمک به دست آمده از واکنش آن با اسید های قوی پایدار نیست. کمبود ویژگی بازی پیروول به علت وجود بار مثبت جزئی روی اتم نیتروژن است که نتیجه این کمبود الکترون، تمایل کم آن به پذیرش پروتون است، ولی در حضور یک اسید بسیار قوی برای تشکیل نمک، جفت الکترون غیرمستمرک برای رفتن به موقعیت های دیگر حلقه، آزاد نیست و در نتیجه ویژگی آروماتیکی از بین می رود. واکنش پذیری بالای پیروول ها در محلول های اسیدی شبیه به

با پیدایش شیمی سبز و ورود مسایل زیست محیطی به عرصه علم شیمی، تلاش روز افزون برای کاهش عوامل خطرزا و آلوده کننده آغاز شد. نتیجه این تلاش ها منجر به پیدایش روش های نوین برای تهیه انواع ترکیب های شیمیایی شد. از مهم ترین دستاوردهای شیمی که در نهضت شیمی سبز بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند، می توان به واکنش های چندجزیی مانند تهیه ۴-آریل-۶-فنیل-۳-سیانو-۲-پیریدون با استفاده از L-پرولین [۱]، تهیه ۴،۳-دی هیدروپیریدین-۲(۱H)-اون و تیون در محیط گلیسرین [۲]، تهیه ۸،۱-دی اکسودکاهیدروآکریردین در محیط گلیسرین [۳]، تهیه ۲-آمینو-۱۰،۵-دی اکسو-۴-آریل-۱۰،۵-دی هیدرو-۴H-بنزو [g] کرومن-۳-کربونیتریل ها با استفاده از L-پرولین [۴]، تهیه ایمیدازول های چهار استخلافی با استفاده از $[\text{Bmim}] \text{HSO}_4$ [۵]، تهیه ۸-آریل-HV-استفتو [d-۲،۱] ایمیدازول ها با استفاده از Fe_3O_4 NPs@GO@C₄H₈SO₃H [۶] و تهیه ۴،۳،۲،۱-تتراهیدرو-۲-پیریدینون و تیون ها با استفاده از فریک پرکلرات [۷] و همچنین، واکنش های بدون حلال شامل تهیه ۲،۱-دی هیدرو-۱-آریل نفتو [e-۲،۱] [۳،۱] اکسازین-۳-اون ها با استفاده از فسفات آهن (۳) [۸]، تهیه ۱۳-آریل ایندنو [b-۲،۱] -۱-نفتا [e-۲،۱] پیران-۱۲(H۱۳)-اون ها با استفاده از $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3/\text{SiO}_2]$ [۹]، تهیه بنز ایمیدازول های ۲-استخلافی با استفاده از $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3/\text{SiO}_2]$ [۱۰]، و استیل دار کردن آمین ها و تیول ها بدون ماده افزودنی [۱۱]، و نیز استفاده از کاتالیست های ناهمگن در تهیه آلفا آمینونیتریل ها با استفاده از $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Silicagel}$ [۱۲]، تهیه ۲-آریل بنز ایمیدازول ها با استفاده از نانو ذره $[\text{Fe}/\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2]$ [۱۳]، ۲-آمینو-۴H-کرومن ها با استفاده از $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3/\text{SiO}_2]$ [۱۴]، و تهیه ۳-دی آریل متیل ایندول ها با استفاده از

دی‌ان‌ها هستند. پیرول با چند شکل رزونانسی متفاوت نمایش داده می‌شود. این مدل‌ها توسط پائولینگ، شرمین و اینگولد ارایه شده است (شکل ۱).

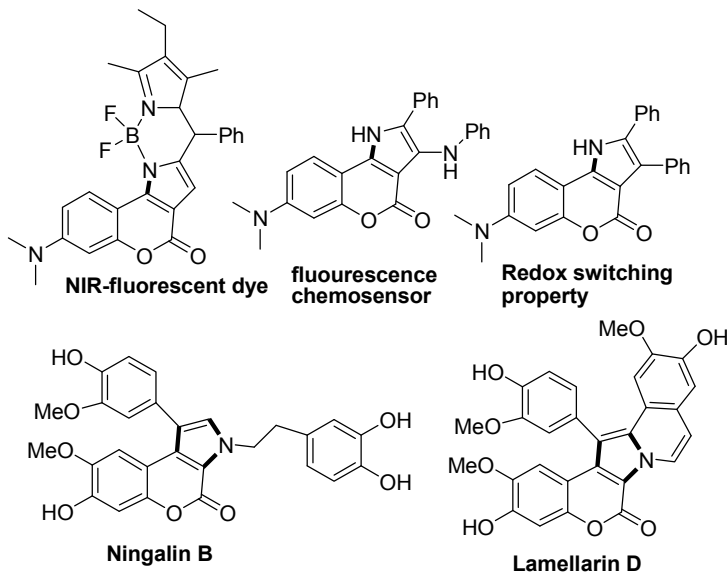


شکل ۱ شکل‌های رزونانسی پیرول (ساختارهای مزومری)

کاربردهای مشتق‌های پیرول

پیرول دارند. بسیاری از آلکالوئیدها و کمینه دو آمینواسید به نام پرولین و هیدروکسی‌پرولین نیز شامل حلقه پیرول احیا شده هستند. مولکول‌های طبیعی ارزش دارویی دارند و مولکول‌های تهیه‌شده ویژگی‌های فتوشیمیایی بی‌همتا دارند (شکل ۲) [۲۱]. برای مثال، Lamellarin D، فعالیت سیتوتوکسیک شدیدی را در برابر سلول‌های تومور نشان می‌دهد، و یک مهارکننده توپو ایزومراز قوی است. همچنین، Ningalin B، می‌تواند گلیکوپروتئین‌های P- که موجب مقاومت دارویی سلول‌های سرطانی می‌شوند را مهار کند.

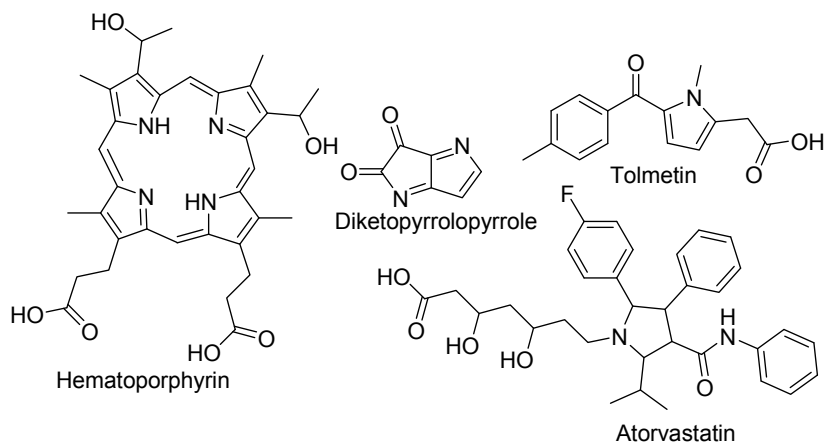
پیرول‌ها، کاربرد گسترده‌ای در پیشرفت‌های دارویی داشته‌اند و به‌عنوان پادباکتری [۱۷]، پادویروس، پادتومور [۱۸]، پاداکنده [۱۹] و پادالتهاب [۲۰] نیز به‌کارگرفته شده‌اند. پیرول و چندین مشتق آن به‌ویژه مشتق‌های متیل‌دار آن، در ساختار قیر و چربی استخوان وجود دارند. اهمیت زیستی پیرول و مشتق‌های آن با اهمیت است به‌طوری‌که ویتامین B₁₂ و چندین رنگ‌دانه طبیعی مانند هموگلوبین، رنگ‌دانه زرد صغرا و یا آنزیم‌هایی مانند سیتوکروم‌ها هسته



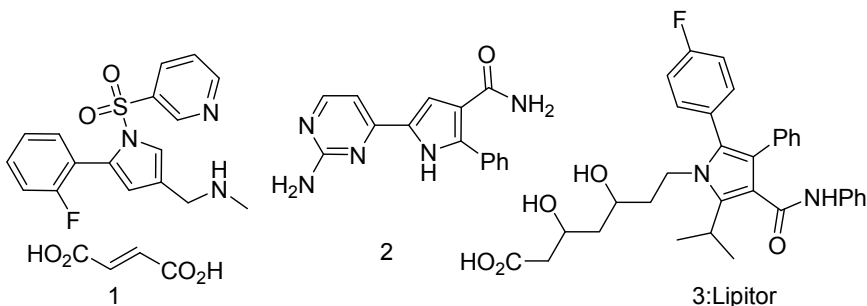
شکل ۲ مشتق‌های طبیعی و تهیه‌شده پیرول

پاد تومر، ترکیب ۲، یک بازدارنده قوی پتاسیم و ترکیب ۳، یک داروی پایین‌آورنده کلسترول است [۲۵]. مشتق‌های پیرول در اسکلت اصلی بسیاری از مواد طبیعی دیگر مانند کلروفیل و هم وجود دارند (شکل ۵) [۲۶].

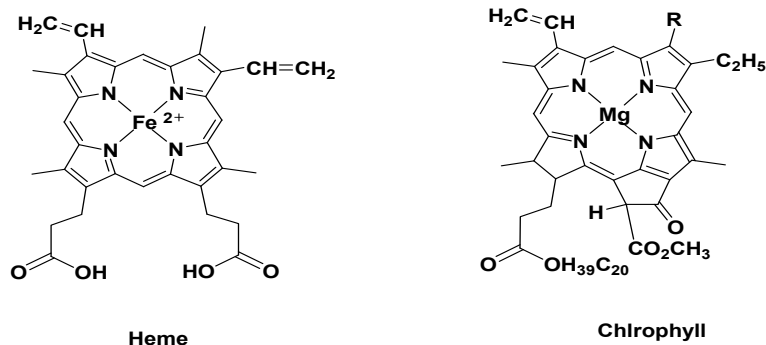
پیرول‌ها در ساختار مواد طبیعی دیگری مانند هماتوپورفیرین و یا ساختارهای غیرطبیعی مانند تولمتین و آتورواستاتین و نیز دی‌کتوپیرولوپیرول یافت می‌شوند (شکل ۳) [۲۲ تا ۲۴]. در این ارتباط، در شکل ۴ ترکیب‌هایی نشان داده شده است که ویژگی‌های دارویی دارند به گونه‌ای که ترکیب ۱، یک عامل



شکل ۳ ساختار مواد طبیعی و ساختارهای غیرطبیعی حاوی پیرول



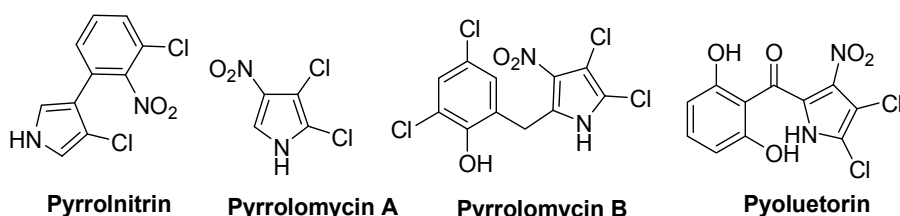
شکل ۴ ترکیب‌های دارویی حاوی پیرول



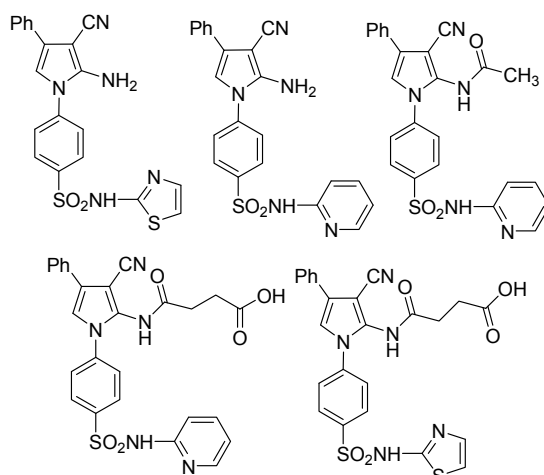
شکل ۵ ساختار کلروفیل و هم

از این مشتق‌های پیرول فعالیت دارویی قابل توجهی داشتند و بسیار قوی تر از دوکسوروبیسین بودند. همچنین، به‌عنوان مهارکننده‌های تیروزین کیناز شناخته شدند (شکل ۷) [۲۷]. مشتق‌های متفاوت دی‌آریل پیرول‌ها از نظر فعالیت پادباکتریایی با آزمایش‌ها در محیط آزمایشگاهی و در محیط زنده بررسی شدند و مشاهده شد که مشتق‌های استخلافی دی‌متیل‌آمین مهم‌ترین مهارکننده *Eimeria tenella* (Et) PKG (پروتئین کیناز وابسته به cGMP) است. در مطالعه‌های بیشتر بر مشتق‌های دی‌آریل پیرول‌ها، مشاهده شد که مشتق‌های ω-هیدروکسیله مهارکننده‌های قوی‌تری در مقایسه با آنالوگ‌های آلکیل آن‌ها هستند (شکل ۸) [۲۸].

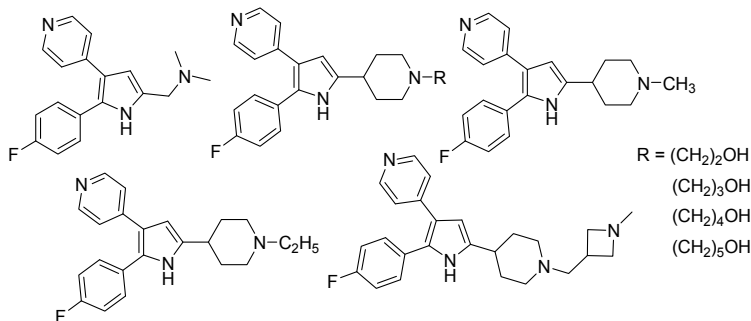
پیرول‌نیتترین، پیرولومایسین‌های A و B و پیولوتوئین‌های پادباکتری متعلق به یک گروه از مشتق‌های پیرول هستند و تحت تغییرهای ساختاری متفاوتی قرار گرفته‌اند. به‌منظور تقویت قدرت پادقارچی هر یک از پادزیست‌های والدین، تلاش‌های زیادی شده است (شکل ۶) [۲۷]. همچنین، یک سری جدید از مشتق‌های ۲- استخلافی-۳-سیانو-۴-فنیل پیرول که حلقه سولفاتیازول یا سولفاپیریدین دارند، معرفی شدند که این ترکیب‌ها از نظر سمیت سلولی در آزمایشگاه در رده داروهای پادسلول‌های سرطانی کبد و پستان مورد بررسی قرار گرفتند و با داروی مرجع دوکسوروبیسین مقایسه شدند و مشخص شد که بعضی



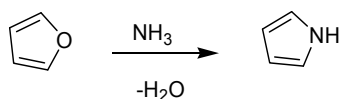
شکل ۶ انواعی از مشتق‌های پیرول با ویژگی پادباکتری و پادقارچ



شکل ۷ مشتق‌های پیرول پادسلول‌های سرطانی کبد و پستان



شکل ۸ مشتق‌های پیرول دارای ویژگی‌های پادباکتریایی



شکل ۹ تهیه پیرول از فوران

روش‌های تهیه پیرول و مشتق‌های N-استخلافی

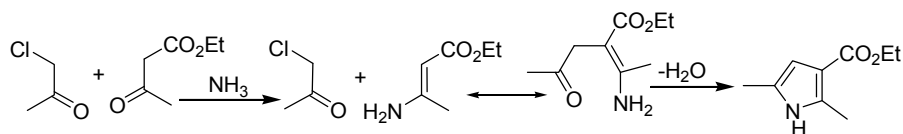
پیرول

روش تهیه پیرول

ساده‌ترین روش برای تهیه پیرول استفاده از فوران است [۲۹] که در سال ۲۰۰۰ توسط هریوس در کتاب دایره‌المعارف شیمی صنعتی گزارش شد. در این روش با استفاده از فوران و آمونیاک در یک واکنش جانشینی ترکیب پیرول تهیه می‌شود (شکل ۹).

روش تهیه پیرول‌های چنداستخلافی

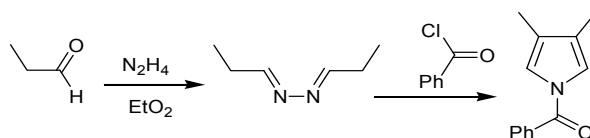
تهیه پیرول‌های چنداستخلافی به روش هانش هم روش دیگری است که توسط استوز و همکارانش در سال ۲۰۱۳، ونگ و همکارانش و نیز پارک و همکارانش در سال ۲۰۰۵ و ماتیچوک و همکارانش در ۲۰۰۴ گزارش شده است (شکل ۱۰) [۳۰ تا ۳۳].



شکل ۱۰ تهیه پیرویل به روش هانش

سال ۲۰۰۷ توسط میلگرام و همکارانش گزارش شده است (شکل ۱۱).

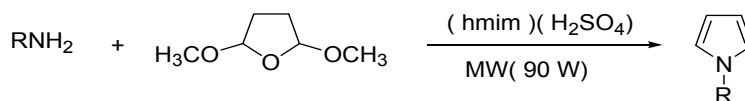
واکنش پیلوتی-راینسون که با استفاده از دو اکی‌والان آلدهید و هیدرازین در حضور بنزوتیل کلرید انجام می‌شود نیز روش دیگری برای تهیه مشتق‌های پیرویل است [۳۴] که در



شکل ۱۱ تهیه پیرویل با آلدهید و هیدرازین

کردند. این روش یکی از موثرترین و مهم‌ترین روش‌های تهیه پیرویل برای ایجاد چندسازه‌های اسیدی حساس و مشتق‌های آن است و فرآورده‌های جانبی اسیدی ندارد (شکل ۱۲) [۳۵].

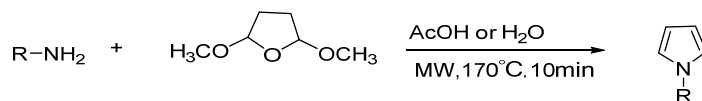
کلازون کاس (تف‌کافت کلازون کاس) یک روش کاتالیستی جدید را برای تهیه مشتق‌های *N*-استخلافی پیرویل با محلول اسیدی، ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیم هیدروژن سولفات (Hmim) H₂SO₄ و ریزموج معرفی



شکل ۱۲ واکنش کلازون کاس

استیک اسید یا آب و بدون افزودن کاتالیست تهیه شدند (شکل ۱۳) [۳۶].

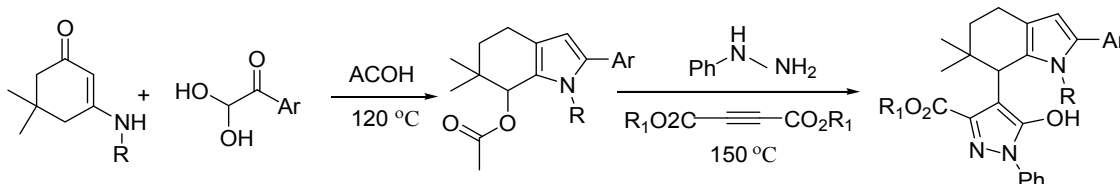
در واکنشی دیگر، مشتق‌های *N*-استخلافی پیرویل به کمک آمین‌های نوع اول و ۲،۵-دی‌الکوکسی‌تتراهیدروفوران تحت ریزموج در مدت ۱۰ تا ۳۰ دقیقه در شرایط بازروانی در



شکل ۱۳ تهیه پیرویل‌ها به کمک آمین‌های نوع اول و ۲،۵-دی‌الکوکسی‌تتراهیدروفوران

پیروول با فنیل‌هیدرازین و دی‌کربوکسیلات استیلین به صورت انتخابی از راه کنترل سازوکارهای درگیر در ساخت پیروول و پیرازول، تشکیل شدند (شکل ۱۴) [۳۷].

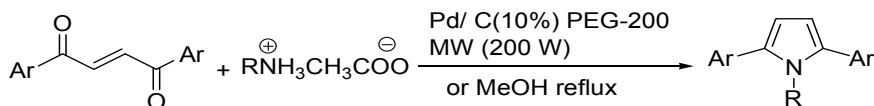
تهیه دومینو توسط لی و همکارانش معرفی شد. در این روش تهیه، واکنش بین ۲،۲-دی‌هیدروکسی-۱-آریل اتانول با انامین‌های آروماتیک در حضور اسید برونستد با حلال اتانول و کاتالیست تولوئن سولفونیک اسید، انجام شد. سپس مشتق



شکل ۱۴ تهیه دومینو مشتق‌های چنداستخلافی پیروول

و سپس برپایه روش پاول-نور انجام می‌گیرد (شکل ۱۵) [۳۸].

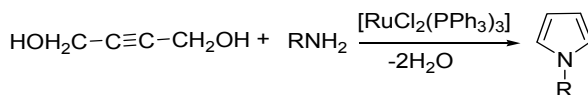
تهیه آسان مشتق‌های پیروول، با واکنش تک‌ظرفی از (E)-۴،۱-دی‌آریل-۲-بوتن-۱-دی‌اون با نمک متیل‌آمونیم استات در حضور کاتالیست پالادیم بر کربن به‌عنوان کاهنده



شکل ۱۵ تهیه مشتق‌های پیروول در حضور کاتالیست پالادیم

کاتالیست کمپلکس روتنیم مشتق‌های پیروول تهیه می‌شود (شکل ۱۶) [۳۹].

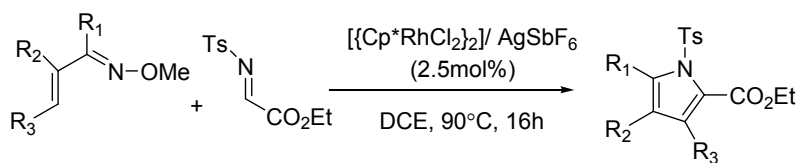
همچنین، از واکنش بین ۲-بوتین-۱،۴-دی‌ال و آمین‌های آلیفاتیک اولیه در دمای ۱۵۰ °C در دی‌اکسان در حضور



شکل ۱۶ تهیه مشتق‌های پیروول‌ها از ۲-بوتین-۱،۴-دی‌ال و آمین‌ها

رودیم و در حلال دی‌کلرواتان، DCE منجر به تشکیل پیروول می‌شود (شکل ۱۷) [۴۰].

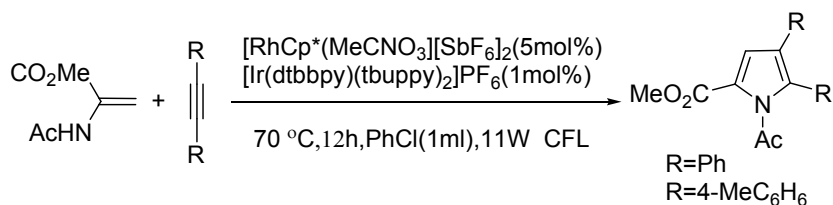
واکنش اکسیم با توسیل‌ایمین‌اتیل‌گلی‌اکسیلات در دمای ۹۰ °C برای مدت ۱۶ ساعت با کمک کاتالیست کمپلکس



شکل ۱۷ تولید پیروول به کمک کاتالیست رودیم

چنداستخلافی پیروول تهیه می‌شود (شکل ۱۸) [۴۱].

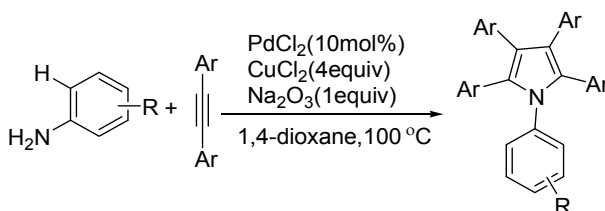
از واکنش مشتق‌های استیلین با استامیدواکریلات در دمای °C ۷۰ به کمک کاتالیست کمپلکس رودیم ترکیب‌های



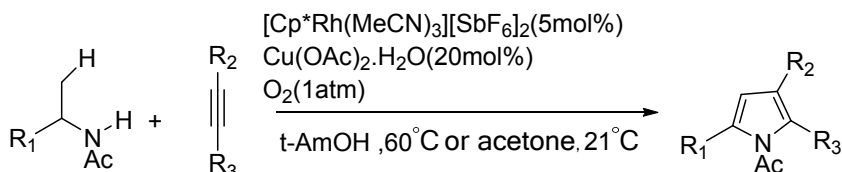
شکل ۱۸ تهیه پیروول در حضور کاتالیست رودیم

آلکینی متفاوت پیروول‌های چنداستخلافی تهیه شدند. واکنش در حضور مس (II) و گاز اکسیژن بسیار ملایمر انجام شد (شکل ۲۰) [۴۳]. در روشی دیگر، از واکنش سولفونیم ایلید، β -انامینو استر در حضور کاتالیست ایریدیم، و در حلال تولوئن تحت شرایط میکروویو پیروول تهیه شد (شکل ۲۱) [۴۴].

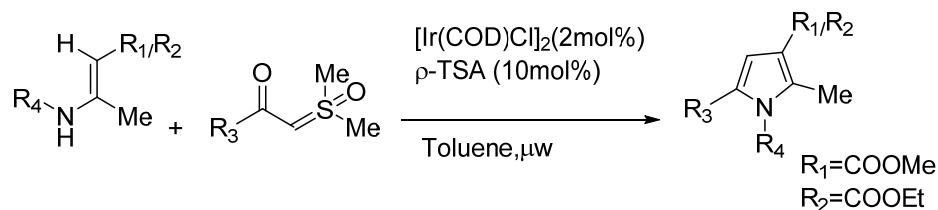
واکنش مشتق‌های آنیلین با دی‌آریل‌آلکین‌ها در حضور کاتالیست مس و پالادیم (II) منجر به تشکیل پیروول‌های چنداستخلافی می‌شود (شکل ۱۹) [۴۲]. در پژوهشی که توسط استوارت و همکارانش در سال ۲۰۱۰ معرفی شد با یک کمپلکس کاتیونی رودیم (III) به‌عنوان کاتالیست، انامیدها و ترکیب‌های



شکل ۱۹ تهیه ترکیب‌های پیروول در حضور کاتالیست پالادیم و مس



شکل ۲۰ تهیه پیروول از انامیدها و آلکین‌ها

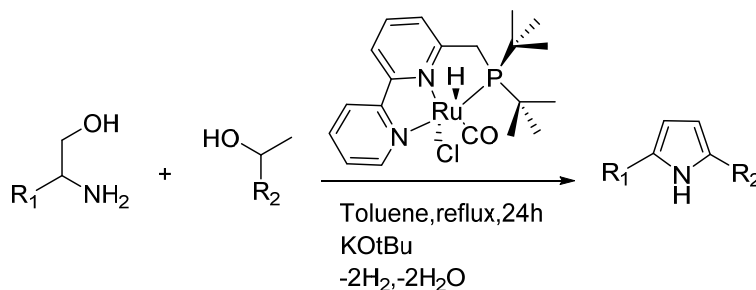


شکل ۲۱ تهیه پیروول در حضور کاتالیست ایریدیم

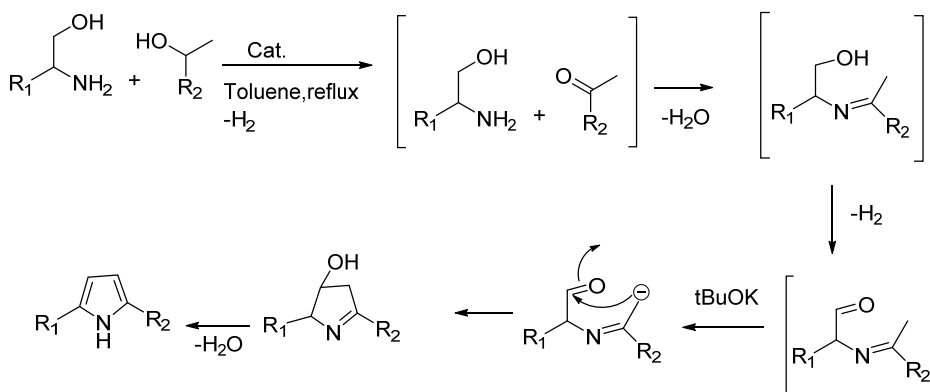
پروتون اسیدی ایمین جدا و آنیون تولیدشده به صورت درون مولکولی به آلدهید حمله می‌کند که منجر به بسته شدن حلقه می‌شود و پس از حذف یک مولکول آب ترکیب پیروولی مورد نظر تهیه می‌شود.

واکنش چهار جزئی مشتق‌های آلدهیدها و آنیلین و نیترومتان و استواساتات در حضور کاتالیست کمپلکس مس و نانوذره‌های مغناطیسی آهن، Fe_3O_4 ، منتج به تولید مشتق‌های پیروول چهاراستخلافی می‌شود (شکل ۲۴) [۴۶].

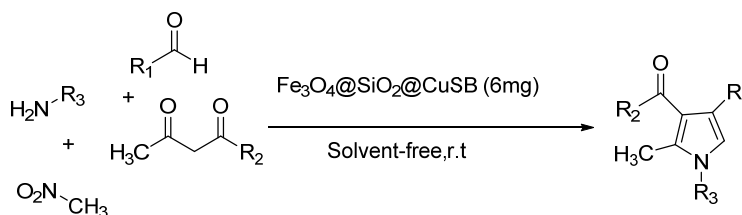
از واکنش ۲- آمینو ۱- بوتانول با الکل‌های نوع دوم در حضور کاتالیست کمپلکس روتیم تحت شرایط بازروانی در حلال تولوئن مشتق‌های پیروول تهیه می‌شود (شکل ۲۲) [۴۵]. سازوکار این واکنش در شکل ۲۳ نشان داده شده است. در این واکنش ابتدا تحت شرایط واکنش الکل به کتون اکسید می‌شود و سپس در واکنش با مشتق اتانول آمین در طی واکنش افزایش هسته‌دوستی به کتون، حدواسط ایمین تشکیل می‌شود. در ادامه در حضور پتاسیم ترسیوبوتوکسید



شکل ۲۲ تهیه پیروول در حضور کاتالیست کمپلکس روتیم



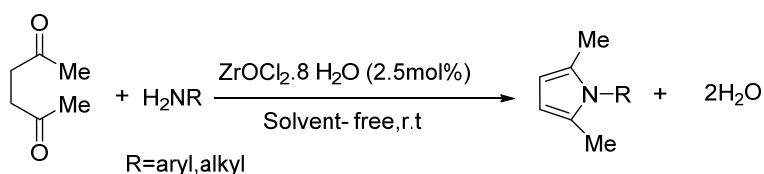
شکل ۲۳ سازوکار تهیه پیروول در حضور کاتالیست کمپلکس روتنیم



شکل ۲۴ تهیه چهارجزیی مشتق‌های پیروول با استفاده نانو کاتالیست Fe_3O_4

تشکیل می‌شود. بیشترین بازده واکنش در بازه زمانی ۴۰ تا ۵۰ دقیقه گزارش شده است (شکل ۲۵) [۴۷].

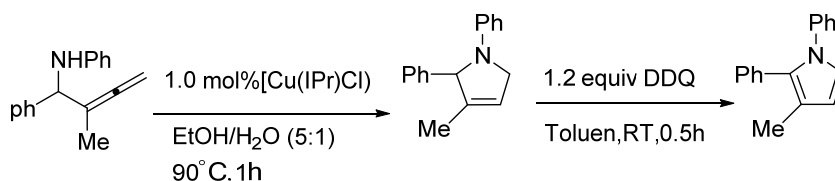
از واکنش ۵،۲-هگزان‌دی‌اون با آمین‌های نوع اول در حضور کاتالیست زیرکونیم در شرایط بدون حلال، مشتق‌های پیروول



شکل ۲۵ تهیه پیروول‌ها با کمک کاتالیست زیرکونیم

۳،۲-دی‌کلرو-۵،۶-دی‌سیانو ۴،۱-بنزوکینون تبدیل به پیروول خواهد شد (شکل ۲۶) [۴۸].

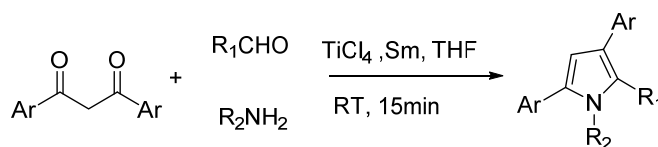
از واکنش آلنیل‌شدن به کمک کاتالیست $[Cu(IPr)Cl]$ ، ۳-پیروولین‌ها تشکیل می‌شود که در حضور



شکل ۲۶ تهیه پیروول با کمک کاتالیست مس

پلی‌استخلافی استفاده شده است. بهترین بازده ۷۵ تا ۹۸٪ گزارش شده است (شکل ۲۷) [۴۹].

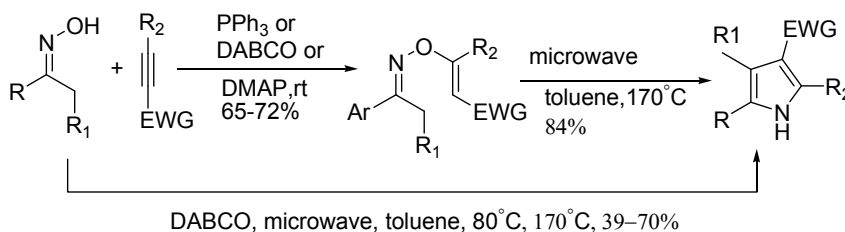
از واکنش ۳،۱-دی‌کتون‌ها با آلدهیدها و آمین‌ها در حضور کاتالیست تیتانیم کلرید برای تهیه پیروول‌های



شکل ۲۷ تهیه پیروول با کمک کاتالیست تیتانیم کلرید

اکسیم‌ها تهیه می‌شوند و سپس در طی واکنش حلقه‌زایی، مشتق‌های چهاراستخلافی پیروول تولید می‌شوند (شکل ۲۸) [۵۰].

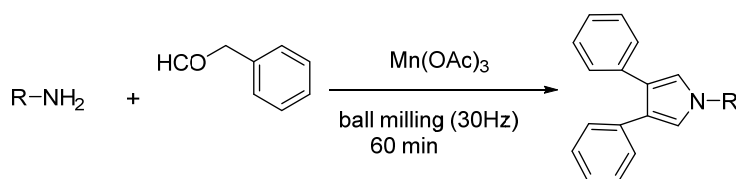
در پژوهشی دیگر، تهیه مشتق‌های ۲،۳،۴،۵-استخلافی پیروول‌ها با اکسیم‌ها، آلکین‌ها و با کمک کاتالیست PPh₃ و DABCO گزارش شده است. در این واکنش ابتدا وینیل



شکل ۲۸ تهیه پیروول با کمک کاتالیست PPh₃ و DABCO

دقیقه در حضور اکسنده Mn(OAc)₃ تحت شرایط بدون حلال است و فراورده‌ها با بازده عالی به دست می‌آیند (شکل ۲۹) [۵۱].

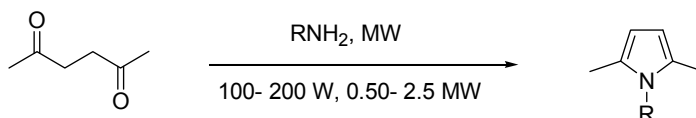
از واکنش بین آمین و ۲-فنیل استالدهید مشتق‌های پیروول ساخته می‌شود. شرایط این واکنش ایجاد ارتعاش شدید به میزان ۱۸۰۰ دور در دقیقه (30Hz) به مدت ۶۰



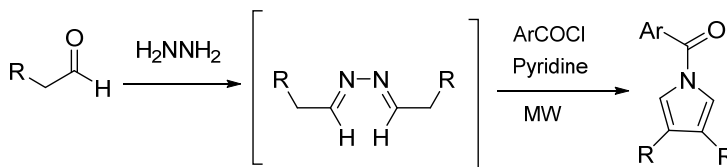
شکل ۲۹ تهیه پیروول با کمک اکسنده $Mn(OAc)_3$

ریزموچ و واکنش حلقه‌زایی، پیروول مربوط تهیه می‌شود (شکل ۳۱) [۵۳]. از واکنش ۴،۱-دی‌کتون‌ها با آمین‌ها تحت شرایط ریزموچ و بدون حلال در مدت ۲ دقیقه ترکیب‌های پیروول تهیه می‌شوند (شکل ۳۲) [۵۴].

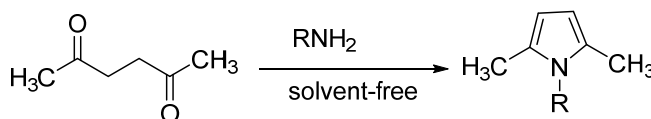
تهیه مستقیم پیروول‌ها از واکنش بین آمین‌های نوع اول آروماتیک و آلیفاتیک بدون حضور حلال تحت تابش ریزموچ با بازده بسیار خوب در مدت بسیار کوتاه انجام می‌شود (شکل ۳۰) [۵۲]. از واکنش هیدرازین و یک آلدهید تحت شرایط



شکل ۳۰ تهیه پیروول با روش رایبسون



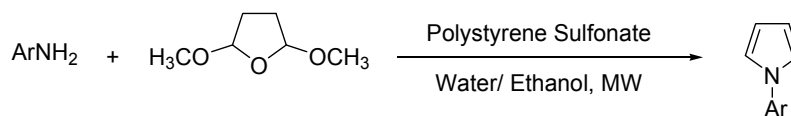
شکل ۳۱ تهیه پیلوتی-رایبسون



شکل ۳۲ تهیه پیروول با استفاده از ۴،۱-دی‌کتون‌ها

تحت تابش ریزموچ با بازده بالا انجام می‌گیرد (شکل ۳۳) [۵۵].

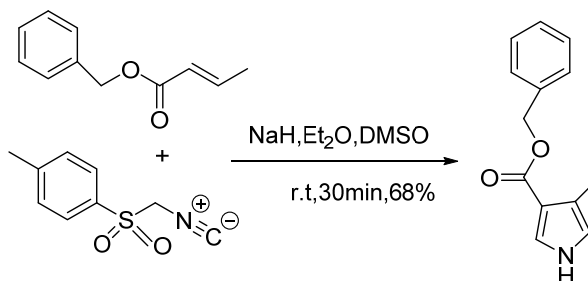
تهیه مشتق‌های *N*-آریل پیروول‌ها از واکنش بین آمین‌های آروماتیک و ۵،۲-دی‌متوکسی، تتراهیدروفوران در حضور کاتالیست پلی استایرن سولفونات و حلال‌های آب و اتانول



شکل ۳۳ تهیه پیروول در حضور کاتالیست سولفونات پلی استایرن

سدیم هیدرید و حلال‌های دی‌اتیل‌اتر و دی‌متیل‌سولفوکسید در دمای محیط پیش می‌رود (شکل ۳۴) [۵۶].

از واکنش بنزیل‌بوتنات با TosMIC و یک سامانه مایکل ترکیب‌های پیروول تهیه می‌شود. این واکنش در حضور

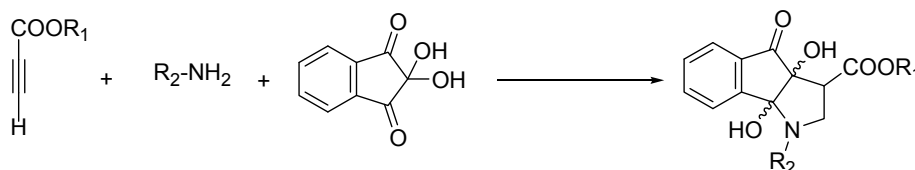


شکل ۳۴ استفاده از پارا-تولوئن سولفونیل‌متیل‌ایزوسیانید (TosMIC) در تهیه مشتق‌های پیروول

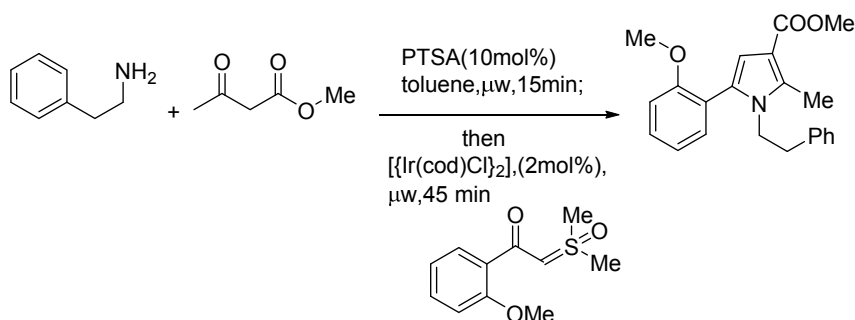
با انجام واکنش سه جزئی ۲،۱-دی‌فنیل اتانول و ۲-فنی‌انامین و اتیلن گلیکول در حضور کاتالیست کمپلکس روتنیم و ترسیوآمیل الکل در دمای 130°C به مدت ۱۶ ساعت مشتق‌های پیروول ساخته می‌شوند (شکل ۳۷) [۵۹].
واکنش سه‌جزئی با استفاده از آریل و آلکیل‌کتون‌ها و آمین‌ها و دی‌ال‌های مجاور در حضور کاتالیست روتنیم موجب تولید پیروول خواهد شد (شکل ۳۸) [۶۰].

واکنش سه جزئی بین انواع آمین‌های نوع اول و انواع استیلن‌های انتهایی با ۲،۲-دی‌هیدروکسی‌ایندن-۳،۱-دی‌اون که یک واکنش جایگزینی هسته دوستی است تحت شرایط بدون حلال و بازده بالا صورت می‌گیرد (شکل ۳۵) [۵۷].

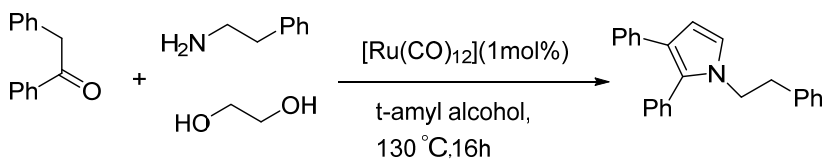
از واکنش سه جزئی تک‌ظرف با استفاده از سولفونیم ایلید، β -انامینواستر تولیدشده از آمین و β -کتو استر در حضور کاتالیست کمپلکس ایریدیم، پیروول‌ها تهیه می‌شوند (شکل ۳۶) [۵۸].



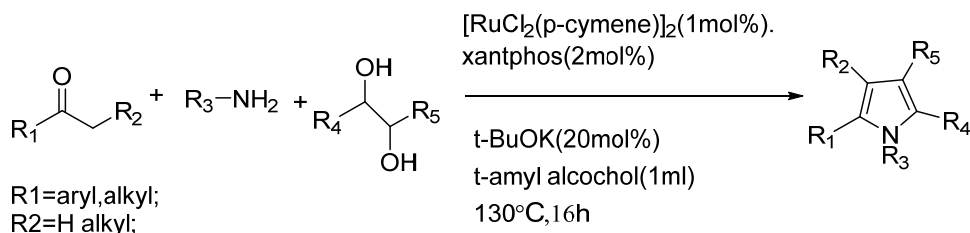
شکل ۳۵ واکنش‌های سه جزئی در تهیه پیروول‌های کاهش یافته



شکل ۳۶ تهیه پیروول‌ها با استفاده از کاتالیست کمپلکس ایریدیوم



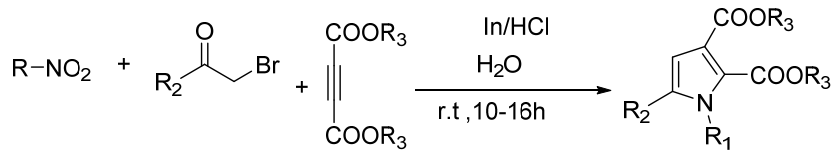
شکل ۳۷ تهیه پیروول در واکنش سه جزیی به کمک کاتالیست روتنیم منواکسید



شکل ۳۸ تهیه پیروول با آریل و آلکیل‌کتون‌ها

طی واکنش حلقه‌زایی، آروماتیک خواهند شد و پیروول تولید می‌کنند (شکل ۳۹) [۶۱].

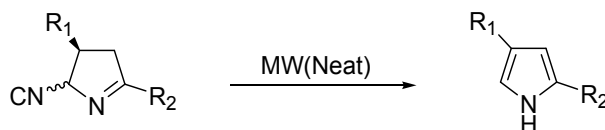
ترکیب‌های نیترو در حضور In/HCl به آمین‌ها تبدیل می‌شوند. برای مثال، در واکنش با دی‌آلکیل‌استیلن دی‌کربوکسیلات و فناسیل برماید به حدواسط تبدیل و سپس



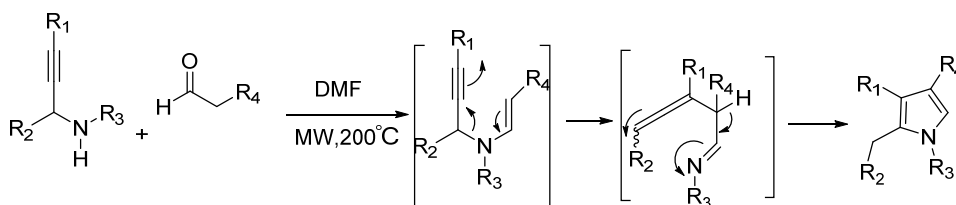
شکل ۳۹ تهیه سه‌جزیی پیروول با استفاده از ایندیم

آمین و پروپیونالدئید در حضور دی‌متیل‌فرمامید در 200°C به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط ریزموج منجر به تهیه مشتق‌های پیرول شد. سازوکار این واکنش از مسیر نوآرایی آزا-کلازین می‌گذرد (شکل ۴۱) [۶۳].

واکنش تک‌ظرفی سریع برای تهیه پیرول‌ها از سیانوپیرولین‌ها در حلال دی‌کلرومتان، تحت تابش ۱۸۰ مگاوات ریزموج‌ها به مدت ۳۰ دقیقه معرفی شد (شکل ۴۰) [۶۲]. واکنش تک‌ظرف تراکم آزا-کلازین-*N*-بنزیل پروپارژیل



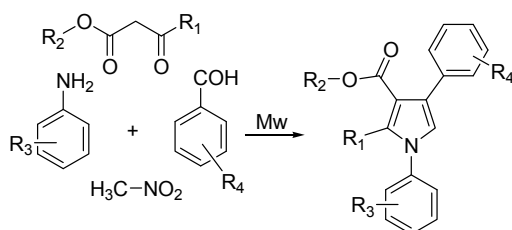
شکل ۴۰ استفاده از تابش ریزموج برای تهیه پیرول‌ها



شکل ۴۱ تهیه مشتق‌های پیرول‌ها در شرایط ریزموج

تحت کمک ریزموج‌ها منتج به تهیه پیرول‌های پراستخلاف می‌شود (شکل ۴۲) [۶۴].

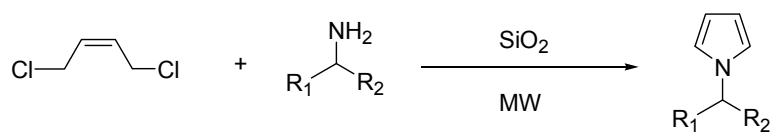
واکنش چهارجزیی تراکمی، حلقه‌زایی درون مولکولی و تک‌ظرف آلدئیدها، آمین‌ها، بتا-کتو استرها و نیتروالکان‌ها



شکل ۴۲ تهیه پیرول‌های پراستخلاف

استخراج استفاده شد. برای خالص‌سازی از ستون سوانگاری و حلال اتیل‌استات-نرمال هگزان به نسبت ۲:۱ و ۶:۱ استفاده شده است (شکل ۴۳) [۶۵].

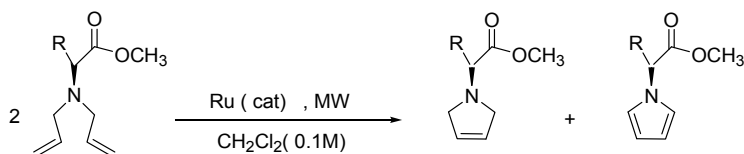
از تشکیل حلقه بین سیس-۱،۴-دی‌کلرو-۲-بوتن با آمین‌های متفاوت با استفاده از سیلیکون دی‌اکسید (SiO_2)، پیرول‌های *N*-استخلافی تهیه شد. حلال اتر برای شستشو و



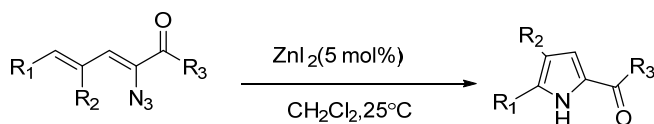
شکل ۴۳ واکنش بسته‌شدن حلقه

دی‌انیل‌آزیدها نیتروژن‌زدایی و آن را به پیروول تبدیل کند (شکل ۴۵) [۶۷]. نور مرئی تهیه پیروول را از وینیل‌آزیدها ممکن می‌سازد. در این روش همچنین، از کاتالیست‌های فلزی هم استفاده شده است (شکل ۴۶) [۶۸]. با استفاده از N,N -دی‌آلیل‌توسیل‌آمین‌ها و در حضور گلیسرول تحت شرایط ریزموج توسیل‌پیروول‌ها تهیه می‌شوند (شکل ۴۷) [۶۹].

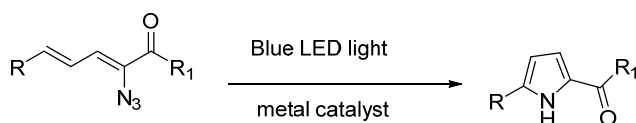
این روش برای تهیه بسیاری از ترکیب‌های ناجورحلقه از دی‌ان‌ها است. این واکنش یکی از قدرتمندترین و موثرترین روش‌ها است. یک روش موثر در بستن حلقه‌ها، در حضور کاتالیزگر روتانیم است که توسط یانگ از دی‌کلرومتان به‌عنوان حلال و تحت ریزموج‌ها معرفی شد. در این تهیه پیروول فرآورده اصلی است (شکل ۴۴) [۶۶]. ZnI_2 همچنین، به تنهایی می‌تواند به‌طور موثری به‌عنوان کاتالیست از



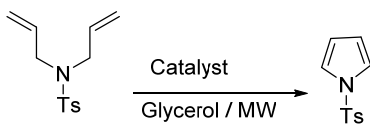
شکل ۴۴ واکنش بسته‌شدن حلقه از مرکز



شکل ۴۵ تهیه پیروول از دی‌انیل‌آزیدها

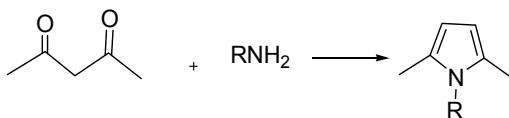


شکل ۴۶ تهیه پیروول‌ها با استفاده از α -کتو وینیل‌آزید تحت نور مرئی

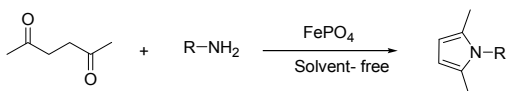


شکل ۴۷ تهیه توسیل پیروول‌ها

در دمای اتاق و بدون حلال با بازده بالا اول پیروول های *N*- استخلافی را نتیجه می دهد (شکل ۵۱) [۷۳].



شکل ۵۰ واکنش پاول-نور

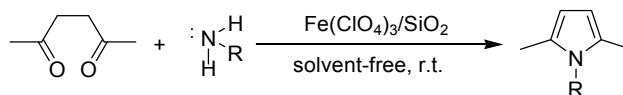


R: Alkyl, Ar

شکل ۵۱ تهیه به روش پاول-نور

واکنش های دو جزئی بین انواع آمین های آلیفاتیک، آروماتیک و هگزان ۵،۲-دی اون، در دمای اتاق، در شرایط بدون حلال و در حضور نسبت های متفاوت کاتالیست $Fe(ClO_4)_3/SiO_2$ انجام شد. این مطالعه مشخص کرد که واکنش در حضور $Fe(ClO_4)_3/SiO_2$ سریع انجام می شود و بازده خوبی از فراورده ها به دست می آید.

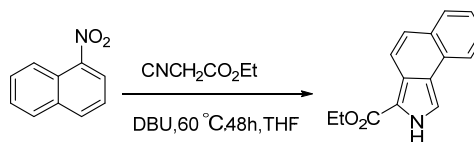
این روش شامل برخی مزایا از جمله سرعت بسیار مناسب، بازده بالا، عدم تولید فراورده های جانبی، انجام شدن واکنش در دمای محیط و بدون استفاده از هر گونه حلال است و این ویژگی ها واکنش را مقرون به صرفه می کند و از جهت سازگار با محیط زیست است (شکل ۵۲) [۷۴].



شکل ۵۲ واکنش تهیه مشتق های پیروول

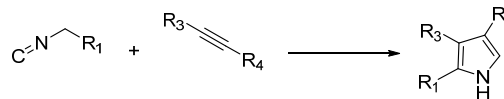
دارد. برای افزایش بازده و کاهش زمان واکنش و شرایط ملایم تر از ریزموج استفاده می شود. دی کتون های تهیه شده در

ترکیب های آروماتیک نیترو با اتیل ایزوسیانواتات در حضور کاتالیست ۸،۱-دی آزبسیکلو [۴،۴،۰] آن دک-۷-ان (DBU) در حلال تتراهیدروفوران و در دمای $60^\circ C$ حلقه پیروول را تشکیل می دهند (شکل ۴۸) [۷۰].



شکل ۴۸ تهیه پیروول ها با حلقه های آروماتیک

تهیه مشتق های ۲،۳،۴-استخلافی پیروول ها با واکنش حلقه زایی متیل ایزوسیانید و استیلن توسط لارینف و همکارانش در سال ۲۰۰۵ گزارش شده است (شکل ۴۹) [۷۱].



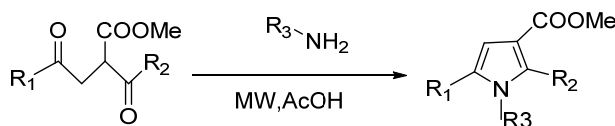
شکل ۴۹ تهیه پیروول های استخلاف دار با متیل ایزوسیانید و استیلن ها

تهیه مشتق های پیروول به روش پاول-نور

از واکنش ترکیب ۴،۱-دی کربونیل ها با آمونیاک یا آمین نوع اول پیروول های *N*- استخلافی به روش پاول-نور تهیه می شود (شکل ۵۰) [۷۲]. واکنش بین انواع آمین ها و دی آمین ها با ۵،۲-هگزان دی اون در حضور کاتالیست آهن (III) فسفات

دمای ۱۲۰ تا ۱۵۰ °C و به مدت ۱۰ دقیقه به دست آمده است (شکل ۵۳) [۷۵].

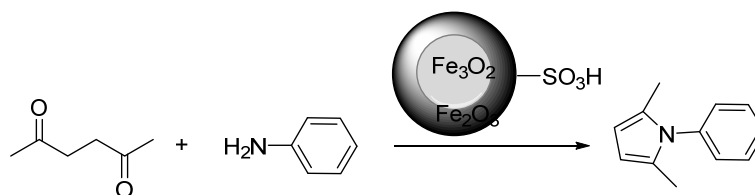
معرض ریزموج قرار می‌گیرند. واکنش در استیک اسید و در حضور آمین‌های متفاوت انجام می‌شود. بهترین نتیجه‌ها در



شکل ۵۳ واکنش پاول - نور با استفاده از ریزموج

های مغناطیسی این است که با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی، آن‌ها می‌توانند پراکنده یا جمع شوند که موجب بهتر شدن جداسازی و بازیافت کاتالیست خواهد شد (شکل ۵۴) [۷۶].

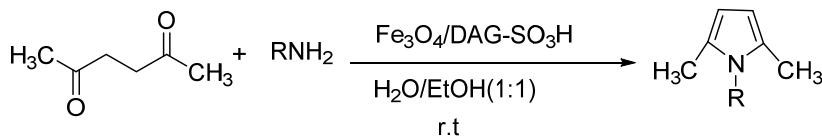
تهیه ۲،۵-دی‌متیل-۱-فنیل-۱-*H*-پیرول به کمک نانوکاتالیست مغناطیسی سولفون‌دار شده آهن، انجام گرفته است. برای بهبود جداسازی کاتالیست‌های ناهمگن از مخلوط واکنش برخی از تغییرها در کاتالیست انجام شده است. ویژگی اصلی نانوذره-



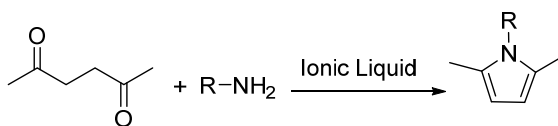
شکل ۵۴ واکنش پاول - نور به کمک نانو کاتالیست مغناطیسی سولفون‌دار شده آهن

بازده ۷۰ تا ۹۱٪ بوده است. در این گزارش بهترین مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم ید ([BMIm]I) گزارش شده است. ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم تترافلوربورات و ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید نیز بازده خوبی داشتند و واکنش در زمان کمتری انجام شده است (شکل ۵۶) [۷۸].

از کاتالیست نانوذره‌های آهن اکسید برای تهیه تک‌ظرف *N*-پیرول‌ها از ۷-کتون‌ها و آمین‌های نوع اول در فاز مایع در دمای اتاق استفاده شده است (شکل ۵۵) [۷۷]. اکثر مایع‌های یونی در تهیه پیرول‌ها از ۷-دی‌کتون و آمین‌ها نوع اول استفاده می‌شوند. با مایع‌های یونی سرعت واکنش خیلی بالا است و در تبدیل آنیلین کمتر از یک ساعت و با



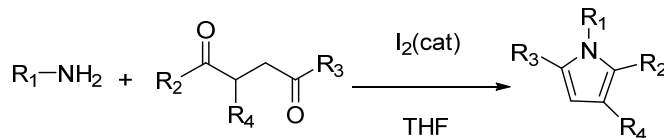
شکل ۵۵ واکنش پاول-نور به کمک کاتالیست نانومغناطیسی Fe₃O₄



شکل ۵۶ تهیه پیروول با واکنش پاول - نور در مایع‌های یونی

است. این واکنش در زمان کوتاه‌تر با بازده استثنایی و بدون حلال و در دمای اتاق انجام شده است (شکل ۵۷) [۷۹].

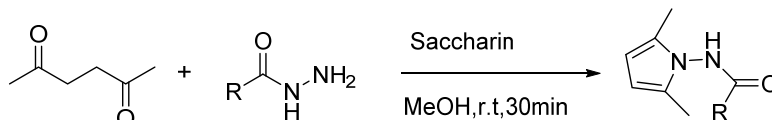
ید مولکولی (I₂) به دلیل ویژگی‌های قدرتمند و ویژگی‌های ناهمگن آن به‌عنوان یک اسید لوئیس نقش مهمی در تهیه ترکیب‌های آلی دارد. از ید در تهیه پاول - نور استفاده شده



شکل ۵۷ تهیه پیروول با استفاده از ید مولکولی

اسید برونستد با اسیدینگی متوسط است. از آن به‌عنوان کاتالیست برای واکنش پاول - نور استفاده می‌شود (شکل ۵۸) [۸۰].

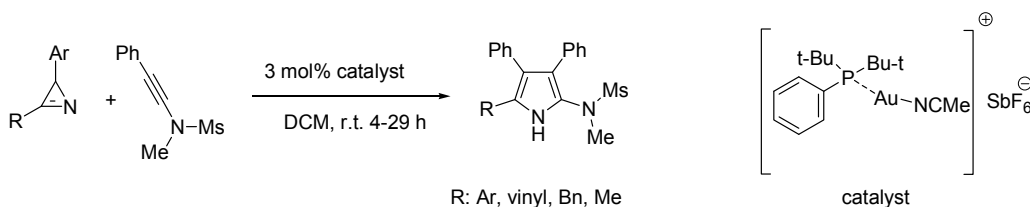
از قندهای طبیعی و شیرین‌کننده‌های غیرطبیعی به‌عنوان معرف و کاتالیست در انتقال گروه‌های عاملی استفاده می‌شود. ساکارین ۲،۱- بنزوتیازول ۳-۲ (H) اون ۱-۱-دی‌اکسید یک



شکل ۵۸ تهیه مشتق‌های پیروول با استفاده از ساکارین به‌عنوان کاتالیست

کاتالیست طلا با سرعت بالا و با کارایی بالا و مقدار کم کاتالیست تهیه می‌شوند و به‌طور عمده ناجورحلقه‌های آروماتیک خالص در عرض چند دقیقه تهیه می‌شوند (شکل ۶۰) [۸۲].

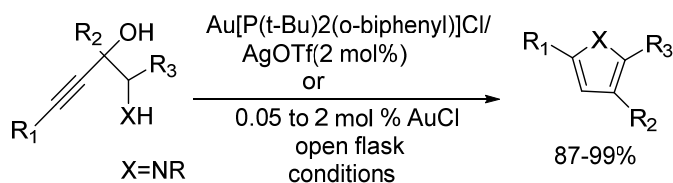
تهیه مشتق‌های چهاراستخلافی پیروول با استفاده از کاتالیست طلا برای انتقال مستقیم نیتروژن از ۲H-آزیرین‌ها به انامیدها به شیوه‌ای ساده در عملکرد بسیار خوبی معرفی شده است (شکل ۵۹) [۸۱]. در این روش پیروول‌ها به‌وسیله



R: Ar, vinyl, Bn, Me

catalyst

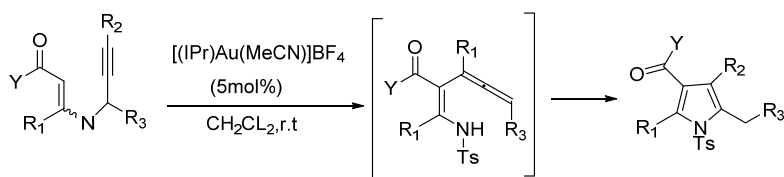
شکل ۵۹ انتقال مستقیم نیتروژن از ۲H-آزیرین‌ها به انامیدها در حضور کاتالیست طلا



شکل ۶۰ تهیه پیرول‌ها با کمک کاتالیست طلا

پروپارژیل انامینون و حلقه‌زایی حدواسط α -آلیل- β -انامینون تهیه می‌شوند (شکل ۶۱) [۸۳].

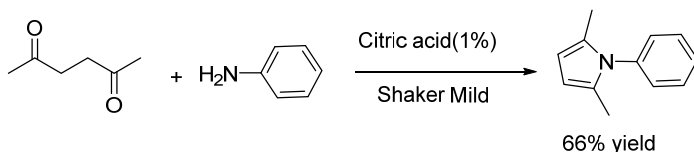
با استفاده از کاتالیست کاتیونی N -ناجورحلقه کربن طلا (I) مشتق‌های پیرول از تراکم کلایزن مشتق‌های N -



شکل ۶۱ تهیه مشتق‌های پیرول با کمک کاتالیست طلا

اسکوربیک اسید، کافورسولفونیک اسید و اگزالیک اسید معرفی شد، ولی همانند روش‌های دیگر کارآمد نبود و با بازده به-نسبت پایینی به دست آمد. مهم‌ترین مزیت این روش عدم وجود حلال و استفاده از یک اسید جامد آلی سبز است (شکل ۶۲) [۸۴].

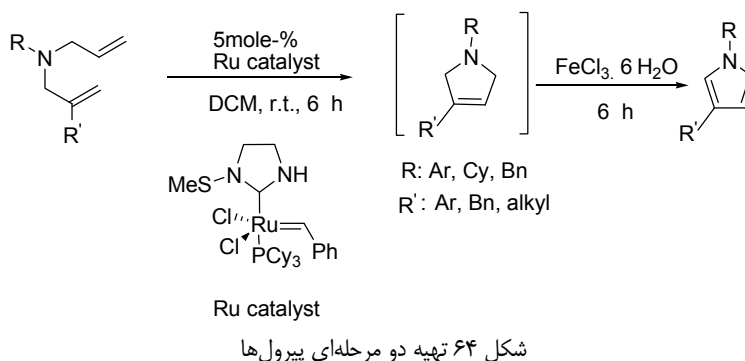
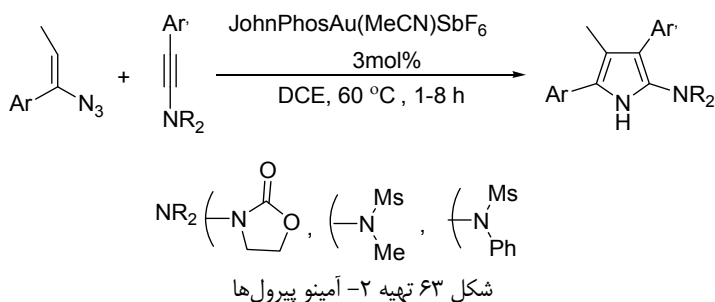
روسو و همکارانش نشان دادند که فعالیت مکانیکی می‌تواند برای تهیه پیرول‌ها از کتون‌های متفاوت استفاده شود. در این روش، تهیه مشتق‌های N -استخلافی پیرول با استفاده از فعالیت‌های مکانیکی فرز توپ و اسیدهای سبز جامد مانند سیتریک اسید، پیروگلوتامیک اسید، سوکسینیک اسید،



شکل ۶۲ تهیه پیرول به کمک کاتالیست سیتریک اسید

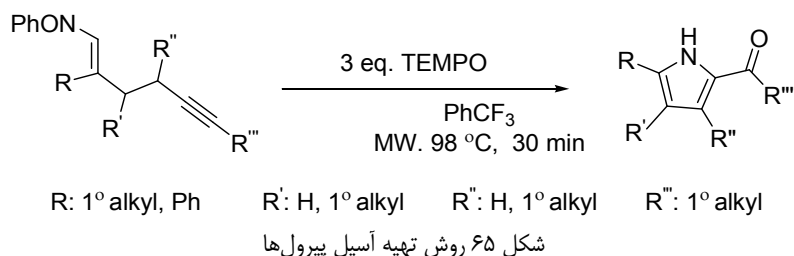
در مرحله بعدی آهن (III) کلرید تشکیل ترکیب آروماتیک پیرول با بازده خوب تا عالی را می‌دهد. تنها فرآورده جانبی این روش تهیه آب و اتن است (شکل ۶۴) [۸۶].

تهیه ۲-آمینو پیرول‌ها با کاتالیست طلا از واکنش بین مولکولی وینیل آزیدها با انامیدها با بازده بسیار خوب انجام می‌شود (شکل ۶۳) [۸۵]. در روش تهیه دو مرحله‌ای با استفاده از کاتالیست‌های رودیم، پالادیم و آهن، پیرول‌ها تولید می‌شوند. در مرحله نخست، رودیم ایجاد حلقه می‌کند.



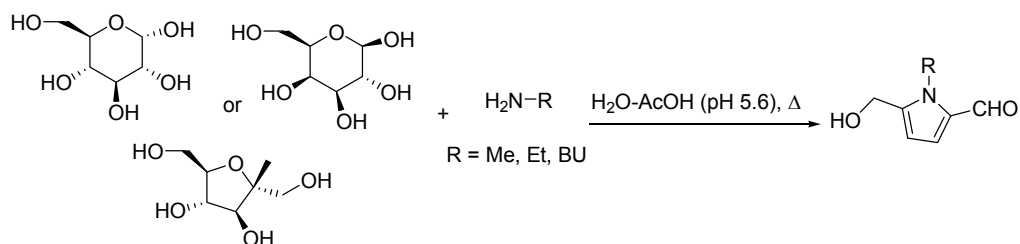
خطرناکی ایجاد شود. استفاده از آلکین به‌عنوان گیرنده رادیکال طیف گسترده‌ای از آسیل‌پیروول با بازده خوب را فراهم می‌کند (شکل ۶۵) [۸۷].

با استفاده از رادیکال ایمینیل و درگیر کردن ۲،۲،۶،۶-تترامتیل-پیریدین-۱-یل‌اکسیل (TEMPO) می‌تواند گروه عاملی اضافه را تولید کند، بدون آنکه مواد سمی و



مخلوط D-گلوکز و متیل‌آمین یا اتیل‌آمین و یا بوتیل‌آمین، ۲- فرمیل‌پیروول را تهیه کردند (شکل ۶۶) [۸۸].

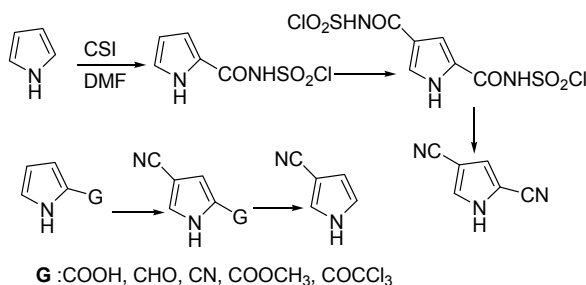
۲- فرمیل پیروول‌ها یا ۵- هیدروکسی‌متیل‌پیروول-۲- کربالدهیدها در طبیعت موجود هستند. این مواد از واکنش قندها و آمین‌ها تولید می‌شوند. کاتو و فوجیماکی از واکنش



شکل ۶۶ روش تهیه ۲-فرمیل‌پیرول‌ها از واکنش‌های بدون آنزیم Maillard

امکان انتخاب موقعیت ۴ در حلقه پیرول را فراهم می‌کند. کلروسولفونیل‌آمیدهای تشکیل شده به آسانی به نیتریل‌های مربوطه تبدیل می‌شوند (شکل ۶۷) [۸۹].

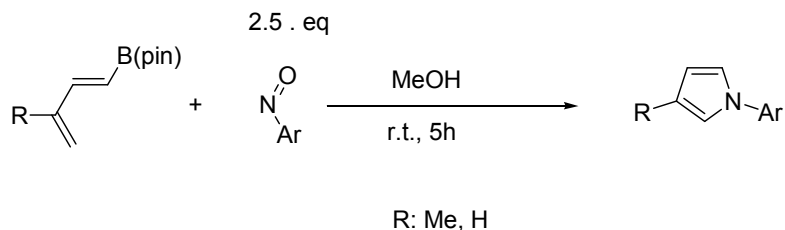
کلروسولفونیل ایزوسیانات نه تنها با پیرول واکنش می‌دهد بلکه با پیرول‌های دارای گروه‌های الکترون‌دهنده قوی در موقعیت ۲ نیز واکنش می‌دهد. انتخاب مناسب گروه‌های الکترون‌گیرنده



شکل ۶۷ واکنش پیرول با کلروسولفونیل ایزوسیانات

الکترونی و جهت‌گرینی یا جایگزینی بر روی بور، دی‌ان‌ها دارد (شکل ۶۸) [۹۰].

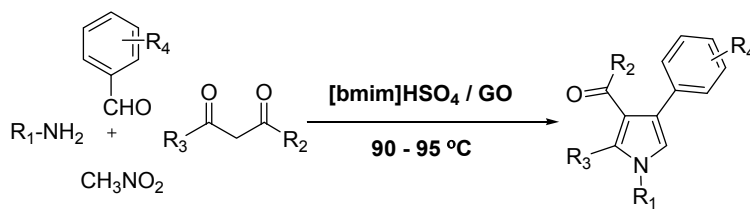
نیتروآریل‌ها با ۳،۱-دی‌انیل، برونیک استرها، در یک واکنش تک‌ظرفی به روش دیلز-آلدر، حلقه آریل‌پیرول‌ها با بازده خوب را تشکیل می‌دهد که این واکنش بستگی به ویژگی‌های



شکل ۶۸ تهیه به روش دیلز-آلدر

آمین))، بنزالدئیدها یا سینامالدئید یا فورفورال، ترکیب‌های ۱،۳-دی‌کربونیل و نیترومتان در دمای ۹۰ تا ۹۵ °C مورد استفاده قرار گرفت. از مزایای این روش تهیه می‌توان به تهیه چند پیرول به‌جای- استخلافی جدید شامل اتم‌های فلور، تiazول و هسته آدنین اشاره کرد که در پژوهش‌های دارویی و تهیه ترکیب‌های دارویی بسیار مهم هستند (شکل ۶۹) [۹۱].

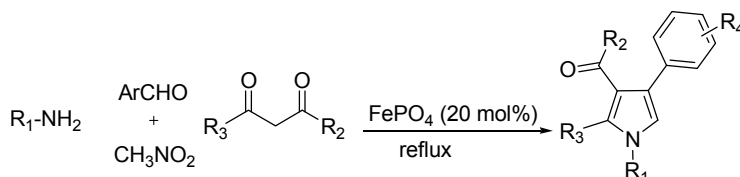
۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هیدروژن سولفات، [bmim] HSO₄ به‌عنوان مایع یونی غیره هالوژنه روی اکسید گرافن ([bmim] HSO₄/GO) نگهداری شد و به‌عنوان یک نانوکاتالیست جامد سبز، قابل استفاده دوباره، برای تهیه پیرول‌های *N*- استخلافی در حضور آمین‌هایی (مانند بنزن آمین‌ها، ۲-آمینو-۴-متیل‌تiazول، آدنین (H₉-پورین-۶-



شکل ۶۹ تهیه مشتق‌های چهاراستخلافی پیرول با استفاده از [bmim] HSO₄

به‌عنوان یک فعال‌کننده سبز، و نیز شرایط واکنش ملایم و تهیه برخی از پیرول‌های چهاراستخلافی که تاکنون گزارش نشده به‌عنوان جنبه‌های مهم این روش معرفی شده است (شکل ۷۰) [۹۲].

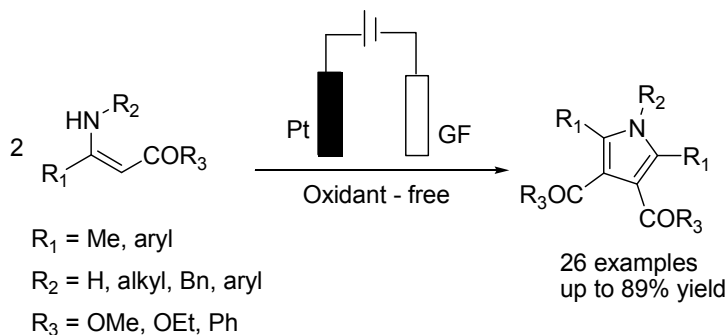
در سال ۲۰۱۷ به‌بهانی و همکارانش، یک روش تهیه ساده از مشتق‌های پیرول ۴،۳،۲،۱-چهاراستخلافی از واکنش آلدهیدهای آروماتیک، ترکیب‌های β-دی‌کربونیل، آمین‌ها و نیترومتان در حضور آهن (III) فسفات تحت شرایط بازروانی گزارش کردند. در این گزارش، استفاده از فسفات آهن (III)



R ₁ = C ₆ H ₅	R ₂ = OEt	R ₃ = Me	R ₄ = H	5a
R ₁ = C ₆ H ₅	R ₂ = OMe	R ₃ = Me	R ₄ = H	5b
R ₁ = C ₆ H ₅	R ₂ = Me	R ₃ = Me	R ₄ = 4-NO ₂	5c
R ₁ = 4-NO ₂ -C ₆ H ₄	R ₂ = Me	R ₃ = Me	R ₄ = H	5d
R ₁ = 4-Br-C ₆ H ₄	R ₂ = Me	R ₃ = Me	R ₄ = H	5e
R ₁ = 1-Naphtyl	R ₂ = Me	R ₃ = Me	R ₄ = H	5f
R ₁ = C ₆ H ₅	R ₂ = Me	R ₃ = Me	R ₄ = 4-Cl	5g
R ₁ = C ₆ H ₅	R ₂ = Me	R ₃ = Me	R ₄ = H	5h
R ₁ = C ₆ H ₁₁	R ₂ = OMe	R ₃ = Me	R ₄ = 4-Cl	5i
R ₁ = 4-MeO-C ₆ H ₄	R ₂ = Me	R ₃ = Me	R ₄ = H	5j
R ₁ = C ₆ H ₅	R ₂ = Me	R ₃ = Me	R ₄ = H	5k (new)
R ₁ = C ₆ H ₅	R ₂ = C ₆ H ₅	R ₃ = C ₆ H ₅	R ₄ = H	5l (new)

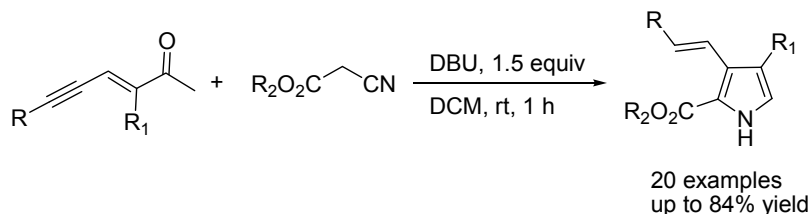
شکل ۷۰ تهیه مشتق‌های چهاراستخلافی پیرول در حضور FePO₄

به‌راحتی ساخته می‌شوند. این روش با ارایه یک شیوه‌نامه سازگار با محیط‌زیست برای تشکیل مقاطع پیوند C - C و انولی شدن اکسایشی، که دارای دامنه گسترده و عملی بی‌مانند است، معرفی شده است (شکل ۷۱) [۹۳]



شکل ۷۱ تهیه الکتروشیمیایی مشتق‌های پیرول

تا خوبی داشتند. انتظار می‌رود ترکیب‌های بررسی شده در این کار برای استفاده به‌عنوان عامل‌های دارویی بالقوه یا پیش‌سازهای دارویی پس از اصلاح دوباره باشند (شکل ۷۲) [۹۴].



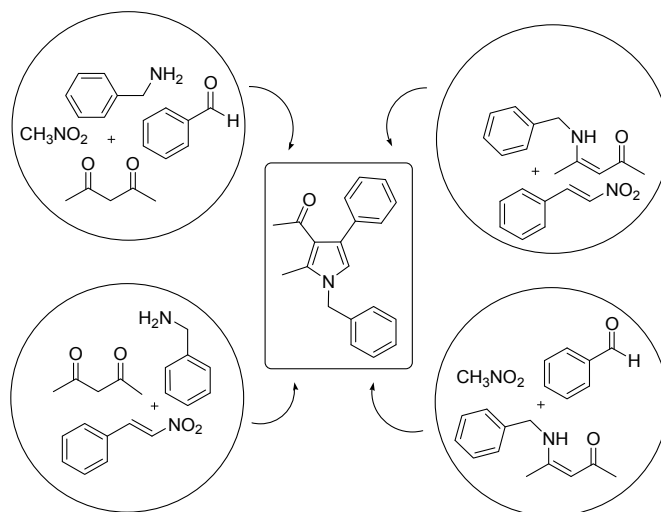
شکل ۷۲ پیرول‌های سه‌استخلافی

سازگاری با محیط‌زیست را فراهم و از کاتالیست تجاری سبز استفاده می‌کند و نیازی به حلال ندارد. همچنین، رفتار الکتروشیمیایی فولاد S300 در کلریدریک اسید ۱ مولار و در حضور این ترکیب‌های ناجور حلقه مطالعه شد. نتیجه‌ها نشان داد که بازده مهار خوبی برای خوردگی فولاد در محیط‌های اسیدی وجود دارد (شکل ۷۳) [۹۵].

یک روش جدید دیگر برای تهیه پیرول‌ها با اکسایش الکتروشیمیایی از راه انامین‌ها معرفی شده است. در این روش در یک سلول تقسیم‌نشده ساده و آسان‌شده با سدیم استات، مشتق‌های پیرول چنداستخلافی در شرایط بدون آکسنده خارجی

در پژوهشی دیگر تهیه پیرول‌های سه‌استخلافی از راه حلقوی شدن متیلن ایزوسیانیدها با کتون‌ها بدون استفاده از فلزات واسطه و با بازده‌های متوسط تا خوب گزارش شد. فرآورده‌های به‌دست آمده در بیشتر موارد انتخاب‌گری متوسط

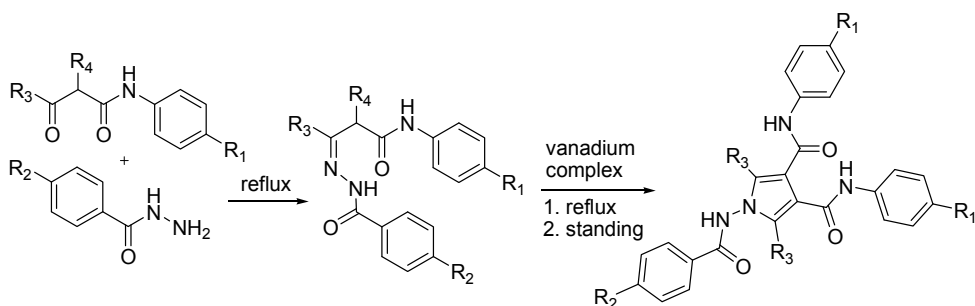
پیرول‌های چنداستخلافی نیز از طریق واکنش چهارجزئی تک‌طرف، از ترکیب‌های ۱،۳-دی‌کربونیل، آمین‌ها، آلدهیدها و نیتروآلکان‌ها با استفاده از هیدروکسی‌آپاتیت طبیعی (HAP) به‌عنوان یک کاتالیست سبز کارآمد، با بازده خوب تهیه شدند. این راهبرد مزایایی مانند روش‌های ساده آزمایشی و عملیاتی، شرایط معتدل، انتخاب‌گری بالا، هزینه کم، اقتصاد اتم بالا و



شکل ۷۳ روش تهیه تک‌ظرف مشتق‌های چنداستخلافی پیروول

است. واکنش‌ها در اتانول در معرض هوا به‌عنوان اکسنده انجام شد. ۱۹ پیروول ساخته شد که به‌طور معمول بلوری بودند و نیازی به خالص‌سازی نداشتند (شکل ۷۴) [۹۶].

همچنین، یک روش تهیه تک‌ظرف ساده، سریع، ارزان و سازگار با محیط‌زیست از مشتق‌های پنج‌استخلافی پیروول‌ها از واکنش بین ۳-اکسوآنیلیدها با هیدرازیدهای کربوکسیلیک اسیدها در حضور کاتالیست $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ معرفی شده



شکل ۷۴ تهیه مشتق‌های پنج‌استخلافی پیروول با $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

شود. تهیه ترکیب‌های چنداستخلافی پیروول به روش‌های متفاوتی گزارش شده است. مانند به‌کارگیری کاتالیست‌های اسیدی جامد مانند لوئیس اسیدها و نانوکاتالیست‌ها،

نتیجه‌گیری

در این پژوهش مروری، تلاش شد تا اطلاعات به‌نسبت جامعی در مورد تهیه، ویژگی‌ها و کاربرد پیروول‌ها معرفی

بعضی از این مشتق‌ها به‌عنوان مواد پادسلول‌های سرطان پستان و کبد به اثبات رسیده‌اند. وجود هسته پیروول در ساختار ترکیب‌های طبیعی مانند ویتامین B₁₂ و چندین رنگ‌دانه طبیعی مانند رنگ‌دانه هموگلوبین، کلروفیل، رنگدانه زرد صفر و یا آنزیم‌هایی مانند سیتوکروم‌ها نیز از نظر زیستی حائز اهمیت است. همچنین، بعضی از مشتق‌های چهاراستخلافی پیروول در جلوگیری از خوردگی فولاد نقش دارند.

به‌کارگیری موج‌های ریز و فراصوت و استفاده از مایع‌های یونی تحت شرایط حلال و بدون حلال و در دماهای متفاوت که هرکدام از آن‌ها مزایا و معایبی دارند و تلاش پژوهشگران بر این بوده است که بتوانند کارهای گذشتگان را اصلاح و بهبود بخشند. همچنین، کاربرد هسته پیروول در بسیاری از ترکیب‌های دارویی و طبیعی نیز گزارش شده است. از جمله کاربردهای مشتق‌های پیروول می‌توان به ویژگی‌های پادباکتریایی، پادویروس و پادسرطان نام برد. در این ارتباط

مراجع

- [1] Keshavarz, N.; Behbahani, F.K.; Chemistry Africa 1, 113-117, 2018.
- [2] Anvar, S.G.; Behbahani, F.K.; Eur. Chem. Bull. 8, 301-306, 2019.
- [3] Karimirad, F.; Behbahani, F.K.; Polycycl. Aromat. Compd., In press, 2020.
- [4] Dalooe, T.S.; Behbahani, F.K.; Polycycl. Aromat. Compd., In press, 2020.
- [5] Shekarchi, M.; Behbahani, F.K.; Russ. J. Org. Chem. 56, 894-900, 2020.
- [6] Hasanzadeh, F.; Behbahani, F.K.; Russ. J. Org. Chem. 56, 1070-1076, 2020.
- [7] Heravi, M.M.; Behbahani, F.K.; Oskooie, H.A. Chin. J. Chem. 26, 2203-2206, 2008.
- [8] Rahmani, P.; Behbahani, F.K.; Inorg. Nano-Met. Chem. 47, 713-716, 2017.
- [9] Naseri, M.; Behbahani, F.K.; JBARI. 247-253, 2015.
- [10] Behbahani, F.K.; Lotfi, A.; Eur. Chem. Bull. 2, 694-697, 2013.
- [11] Mojtahedi, M.M.; Abaee, M.S.; Heravi, M.M.; Behbahani, F.K.; Monatsh. Chem. 138, 95-99, 2007.
- [12] Oskooie, H.A.; Heravi, M.M.; Sadnia, A.; Jannati, F.; Behbahani, F.K.; Monatsh. Chem. 39, 27-29, 2008.
- [13] Behbahani, F.K.; Ziaei, P.; Fakhroueian, Z.; Doragi, N.; Monatsh. Chem 142, 901-906, 2011.
- [14] Behbahani, F.K.; Naderi, M.; Russ. J. Gen. Chem. 86, 2804-2806, 2016.
- [15] Najafi, E.; Behbahani, F.K.; Russ. J. Org. Chem. 53, 454-458, 2017.
- [16] Joule, J.A.; Mills, B.K.; Heterocyclic Chem. 5, 355, 2009.
- [17] Idhayadhulla, A.; Kumar, R.S.; Nasser, A.J.A.; Manilal, A.; Bull. Chem. Soc. Ethiop. 26, 429-435, 2012.
- [18] Padron, J.M.; Tejedor, D.; Santos-Exposito, A.; Garcia-Tellado, F.; Martin, V.S.; J. Bioorg. Med. Chem. Lett. 15, 2487-2490, 2005.
- [19] Lehuede, J.; Fauconneau, B.; Barrier, L.; Ourakow, M.; Piriou, A.; Vierfond, J.M.; Eur. J. Med. Chem. 34, 991-996, 1999.
- [20] Furstner, A.; Angew. Chem. Int. Ed. 42, 3582-3603, 2003.
- [21] Kumar, V.; Awasthi, A.; Salam, A.; Khan, T.J.; Org. Chem. 84, 11596-11603, 2019.
- [22] Gholap, S.S.; Eur. J. Med. Chem. 110, 13-31, 2016.
- [23] Estevez, V.; Villacampa, M.; Menendez, J.C.; Chem. Soc. Rev. 43, 4633-4657, 2014.
- [24] Battersby, A.R.; Nat. Prod. Rep. 17, 507-526, 2000.
- [25] Arikawa, Y.; Nishida, H.; Kurasawa, O.; Hasuoka, A.; Hirase, K.; Inatomi, N.; Hori, Y.; Matsukawa, J.; Imanishi, A.; Kondo, M.; Tarui, N.; Hamada, T.; Takagi, T.; Takeuchi, T.; Kajino, M.; J. Med. Chem. 55, 4446-4456, 2012.

- [26] Atar, A.B.; Jeong, Y.T.; *Tetrahedron Lett.* 54, 5624, 2013.
- [27] Ghorab, M.M.; Ragab, F.A.; Heiba, H.I.; Youssef, H.A.; El-Gazzar, M.G.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 20, 6316-20, 2010.
- [28] Kaur, R.; Rani, V.; Abbot, V.; Kapoor, Y.; Konar, D.; Kumar, K. J. *Pharm. Chem. Chem. Sci.* 1, 17-32, 2017.
- [29] Harreus, A.L.; Ullmans *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000
- [30] Estevez, V.; Villacampa, M.; Menendez, J.C.; *Chem. Soc. Rev.* 43, 4633-4657, 2014.
- [31] Wang, X.; Lane, B.S.; Sames, D. J.; *Am. Chem. Soc.* 127, 4996-4997, 2005.
- [32] Matiychuk, V.S.; Martyak, R. L.; Obushak, N.D.; Ostapiuk, Y.V. Pidlypnyi N.I.; *Chem. Heterocycl. Compnds.* 40, 1218-1219, 2004.
- [33] Park, S.; Chun, M.; Song, J.; Kim, H.; *Korean chem. Soc.* 26, 575-578, 2005.
- [34] Milgram, B.C.; Eskildsen, K.; Richter, S.M.; Scheidt, W.R.; Scheidt, K.A. J.; *Org. Chem.* 72, 3941-3944, 2007.
- [35] Miles, K.C.; Mays, S.M.; Southerland, B.K.; Auvil, T.J.; Ketcha, D.M.; *Arkivoc.* 14, 181-190, 2009.
- [36] Southerland, B.K.; Auvil, T.J.; Ketcha, D.M.; *Arkivoc XIV*, 181-190, 2009.
- [37] Tu, X.C.; Fan, W.; Jiang, B.; Wang, S.L.; Tu, S.J. *Tetrahedron* 69, 6100-6107, 2013.
- [38] Rao, H.S.P.; Jothilingam, S.; *Tetrahedron Lett.* 42, 6595-6597, 2001.
- [39] Tsuji, Y.; Yokoyama, Y.; Huh, K.-T.; Watanabe, Y.; *J. Organomet. Chem.* 334, 157-167, 1987.
- [40] Lian, Y.; Huber, T.; Hesp, K.D.; Bergman, Ellman, R.G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 629-633, 2013.
- [41] Gao, C.; Xu, H.; Xiong, Y.; *Chem. Soc. Rev.*, 46, 2799-2823, 2017.
- [42] Liu, J.; Zhu, J.; Jiang, H.; Wang, W.; Li, J.; *Asian J. Chem.* 4, 1712-1716, 2009.
- [43] Stuart, D.R.; Alsabeh, P.; Kuhn, M.; Fagnou, K.; *J. Am. Chem. Soc.* 132, 18326-18339, 2010.
- [44] Srimani, D.; Ben-David, Y.; Milstein, D.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 4012-4015, 2013.
- [45] Saito, A.; Konishi, O.; Hanzawa, Y.; *Org. Lett.* 12, 372-374, 2010.
- [46] Rakhtshah, J.; Shaabani, B.; Salehzadeh, S.; Moghadam, N.H.; *Appl. Organomet. Chem.* 33, 4033-4046, 2018.
- [47] Rahmatpour, A.; Aalaie, J.; *Heteroatom Chem.* 22, 85-90, 2011.
- [48] Kazemi, K.A.; Nasr-Isfahani, H.; Bamoniri, A. *Mol. Divers.* 21, 29-36, 2017.
- [49] Dou, G.; Shi, C.; Shi, D.; *J. Comb. Chem.* 10, 810-813, 2008.
- [50] Ngwerume, S.; Camp, J.E.; *J. Org. Chem.* 75, 6271-6274, 2010.
- [51] Zeng, J-C.; Xu, H.; Yu, F.; Zhang, Z.; *Tetrahedron Lett.* 58, 674-678, 2017.
- [52] Milgram, B.C.; Eskildsen, K.; Richter, S.M.; Scheidt, W.R.; Scheidt, K.A.; *J. Org. Chem.* 72, 3941, 2007.
- [53] Milgram, B.C.; Eskildsen, K.; Richter, S.M.; Scheidt, W.R.; Scheidt, K.A.; *J. Org. Chem.* 72, 3941, 2007.
- [54] Danks, T.N.; *Tetrahedron Lett.* 40, 3957-3960, 1999.
- [55] Cárdenas, R.A.V.; Leal, B.O.Q.; Reddy, A.; Bandyopadhyay, D.; Banik, B.K. *Org. Med. Chem. Lett.* 2, 24-30, 2012.
- [56] Smith, K.M.; Goff, D.A.; *J. Org. Chem.* 51, 657-666, 1986.
- [57] Hatamjafari, F.; Montazeri, N.; *Turk. J. Chem.* 33, 797-802, 2009.
- [58] Vaitla, J.; Bayer, A.; Hopmann, K.H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 1-6, 2017.
- [59] Zhang, M.; Neumann, H.; Beller, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 597-601, 2013.
- [60] Zhang, M.; Fang, X.; Neumann, H.; Beller, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 31, 11384-11388, 2013.
- [61] Reddy, L.M.; Chandrashekar, P.A.; Reddy, R.; Reddy, C.K.; *Rus. J. Gen. Chem.* 85, 155-161, 2015.
- [62] Kucukdisli, M.; Ferenc, D.; Heinz, M.; Wiebe, C.; Opatz, T.; Beilstein *J. Org. Chem.* 10, 466-470, 2014.

- [63] Bremner, W.S.; Organ, M.G.; *J. Comb. Chem.* 10, 142-147, 2008.
- [64] Shinde, V.V.; Lee, S.D.; Jeong, Y.S.; Jeong, Y.T.; *Tetrahedron Lett.* 56, 859-865, 2015.
- [65] Aydogan, F.; Basarir, M.; Yolacan, C.; Demir, A.S.; *Tetrahedron* 63, 9746-9750, 2007.
- [66] Yang, Q.; Li, X.Y.; Wu, H.; Xiao, W.J.; *Tetrahedron Lett.* 47, 3893-3896, 2006.
- [67] Dong, H.; Shen, M.; Redford, J.E.; Stokes, B.J.; Pumphrey, A.L.; Driver, T.G.; *Org. Lett.* 9, 5191-5194, 2007.
- [68] Farney, E.P.; Yoon, T.P.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 793-797, 2014.
- [69] Bakhrou, N.; Lamaty, F.; Martinez, J.; Colacino, E.; *Tetrahedron Lett.* 51, 3935-3937, 2010.
- [70] Ono, N.; Hironaga, H.; Ono, K.; Kaneko, S.; Murashima, T.; Ueda, T.; Tsukamura, C.; Ogawa, T.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.1.* 5, 417-423, 1996.
- [71] Larionov, O.V.; Meijere, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 5664-5667, 2005.
- [72] Bandyopadhyay, D.; Cruz, J.; Yadav, R.N.; Banik, B.K.; *Molecules* 17, 11570-11584, 2005.
- [73] Behbahani, F.K.; Samadi, M.; *J. Chil. Chem. Soc.* 60, 2881-2884, 2015.
- [74] Arabpourian, K.; Behbahani, F.K.; *Russ. J. Org. Chem.* 55, 682-685, 2019.
- [75] Minetto, G.; Raveglia, L.F.; Sega, A.; Taddei, M.; *Eur. J. Org. Chem.*, 5277-5288, 2005.
- [76] Cheraghi, S.; Saberi, D.; Heydari, A.; *Catal. Lett.* 144, 1339-1343, 2014.
- [77] Veisi, H.; Mohammadi, P.; Gholami, J.; *Appl. Organomet. Chem.* 28, 868-873, 2014.
- [78] Bandyopadhyay, D.; Mukherjee, S.; Granados, J.C.; Short, J.D.; Banik, B.K.; *Eur. J. Med. Chem.* 50, 209-215, 2012.
- [79] Banik, B.K.; Samajdar, S.; Banik, I.; *J. Org. Chem.* 69, 213-216, 2004.
- [80] Bhandari, N.; Gaonkar, S.L.; *Chem. Heterocycl. Compd.* 51, 320-323, 2015.
- [81] Zhu, L.; Yu, Y.; Mao, Z.; Huang, X.; *Org. Lett.* 17, 30-33, 2015.
- [82] Aponick, A.; Li, C.-Y.; Malinge, J.; Marques, E.F.; *Org. Lett.* 11, 4624-4627, 2009.
- [83] Saito, A.; Konishi, T.; Hanzawa, Y.; *Org. Lett.* 12, 372-374, 2010.
- [84] Akelis, L.; Rousseau, J.; Juskenas, R.; Dodonova, J.; Rousseau, C.; Menuel, S.; Prevost, D.; Tumkevičius, S.; Monflier, E.; Hapiot, F.; *Eur. J. Org. Chem.* 2016, 31-35, 2016.
- [85] Wu, Y.; Zhu, L.; Yu, Y.; Luo, X.; Huang, X.; *J. Org. Chem.* 80, 11407-11416, 2015.
- [86] Bunrit, A.; Sawadjoon, S.; Tupova, S.; Sjöberg, P.J.R.; Samec, J.S.M.; *J. Org. Chem.* 81, 1450-1460, 2016.
- [87] Cai, Y.; Jalan, A.; Kubosumi, A.R.; *Org. Lett.* 17, 488-491, 2015.
- [88] Kato, H.; Fujimaki, M.; *Agric. Biol. Chem.* 34, 1071-1077, 1970.
- [89] Loader, C.; Anderson, H.; *Can. J. Chem.* 59, 2673-2676, 1981.
- [90] Eberlin, L.; Crboni, B.; Witing, A.; *J. Org. Chem.* 80, 6574-6583, 2015.
- [91] Shekarchi, M.; Behbahani, F.K.; *Lett. Org. Chem.*, In Press, 2021.
- [92] Anari, M.S.; Behbahani, F.K.; *Leb. Sci. J.* 18, 219-225, 2017.
- [93] Chen, Z.; Shi, G.; Tang, W.; Jie Sun, J.; Wang, W.; *Eur. J. Org. Chem.* 2021, 951-955, 2021.
- [94] Shasha, Li.; Zeng, G.; Xing, X.; Yang, Z.; Ma, F.; Li, B.; Cheng, W.; Zhang, J.; He, R.; *New J. Chem.* 45, 1834-1837, 2021.
- [95] Louroubi, A.; Nayad, A.; Hasnaoui, A.; Idouhli, R.; Abouelfida, A.; Firdoussi, L.E.; Ali, M.A.; *J. Chem.*, In Press, 2021.
- [96] Paciorek, P.; Szklarzewicz, J.; Trzewik, B.; Cież, D.; Nitek, W.; Hodorowicz, M.; Jurowska, A.; *J. Org. Chem.*, In Press, 2021.

بررسی گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی با کاتالیست پلی اکسومولیبدات

زهرة طاهرخانی^{۱*}، محمدحسن قطمیر^۲ و محمود انداچه^۳

۱. استادیار گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی، جهاد دانشگاهی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲. کارشناس شیمی دانشکده شیمی، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، امیدیه، ایران.

۳. دانشجوی دکترا دانشکده شیمی، پردیس البرز، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

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



10.30495/JACR.2022.687730



20.1001.1.17359937.1400.15.4.2.3

چکیده

وجود ترکیب‌های گوگردی در میعانات گازی یکی از معضله‌های موجود در زمینه سوخت است. در این پژوهش فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ODS) میعانات گازی با کاتالیست پلی اکسومولیبدات به‌طور کامل مطالعه شد. کاتالیست با روشی ساده تهیه و با روش‌های FTIR و BET شناسایی شد. فعالیت کاتالیستی نمونه تهیه‌شده در بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ODS) میعانات گازی با گوگرد اولیه ۳۷۸۰ ppm در حضور اکسیدکننده آب اکسیژنه بررسی و تأثیر مقدار کاتالیست، عامل اکسیدکننده و عامل‌های عملیاتی شامل دما، زمان و نوع حلال استخراجی و نیز عامل اثربخشی مطالعه شد. بیشترین مقدار حذف برابر با ۹۷/۴٪ و عامل اثربخشی ۸/۱۱ در شرایط بهینه مقدار کاتالیست ۰/۰۲ درصد وزنی نسبت به میعانات، مقدار عامل اکسیدکننده آب اکسیژنه (۵۰٪) ۶/۶۴ درصد وزنی نسبت به میعانات، دمای ۷۰°C و زمان ۳ ساعت و استخراج با حلال دی‌متیل فرمامید به‌دست آمده و مقدار گوگرد نهایی از ۳۷۸۰ ppm به ۱۰۰ ppm کاهش یافت. نتیجه‌ها نشان داد با افزایش دما و مقدار کاتالیست، بازده جداسازی گوگرد ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در حالی که تأثیر زمان بر بازده جداسازی روند افزایشی دارد. همچنین، سینتیک و سازوکار واکنش مورد بحث قرار گرفت و میانگین ثابت سرعت گوگردزدایی ODS برابر با 0.022 min^{-1} به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: گوگردزدایی اکسایشی، میعانات گازی، کاتالیست، پلی اکسومتالات

مقدمه

اگرچه در حال حاضر در داخل کشور نیز طرح‌های توسعه‌ای شرکت نفت به منظور تولید سوخت با استانداردهای جهانی در حال بهره‌برداری است [۹]. امروزه روش‌های متفاوتی به‌منظور گوگردزدایی از میعانات گازی استفاده می‌شود. روش‌های گوگردزدایی هیدروژنی (HDS^1)، گوگردزدایی استخراجی (EDS^2)، گوگردزدایی اکسایشی (ODS^3) و گوگردزدایی زیستی (BDS^4) از شناخته شده‌ترین روش‌ها در این زمینه هستند [۱۰]. در حال حاضر، گوگردزدایی هیدروژنی یکی از متداول‌ترین روش‌های کاربردی در دنیا است. این روش کارایی بالایی در حذف تیول‌ها، سولفیدها و مرکاپتان‌ها در بنزین و گازوئیل در مقیاس صنعتی از خود نشان داده است. درحالی‌که بازده کمتری در حذف ترکیب‌های گوگردی سنگین‌تر مانند دی‌بنزوتیوفن‌ها در فرایند گوگردزدایی عمیق از برش‌های سنگین نفتی به دلیل ممانعت فضایی برای رسیدن به سطح فعال کاتالیست‌ها، دارد. در نتیجه برای حذف ترکیب‌های گوگردی سخت در فرایند گوگردزدایی عمیق با روش هیدروژنی، نیاز به کاتالیست‌هایی با فعالیت بیشتر، فشار و دمای عملیاتی بالاتر (فشار تا ۳۴ اتمسفر و دمای حدود $350^\circ C$) و نیز مصرف هیدروژن بیشتر است [۱۱]. شرایط سخت واکنش، ضرورت توجه ویژه به ایمنی واحد با توجه به انجام واکنش در حضور هیدروژن و عدم انعطاف‌پذیری واحدهای فعلی برای تطبیق با استانداردهای سخت گیرانه، موجب شده است که پالایشگاه‌های نفتی به فکر روش‌های جایگزین یا مکمل برای فرایند HDS در فرایند گوگردزدایی عمیق از برش‌های سنگین نفتی باشند [۱۲ تا ۱۴]. در میان رویکردهای دیگر توسعه‌یافته فرایند گوگردزدایی، گوگردزدایی اکسایشی می‌تواند ترکیب‌های گوگردی را تحت شرایط واکنشی متوسط (در دمای زیر $100^\circ C$ و فشار محیط) و بدون مصرف هیدروژن به سولفوکسیدها و سولفون‌ها تبدیل کند. این روش، تنها روشی

گوگرد یکی از مهم‌ترین آلودگی‌های موجود در ترکیب‌های نفتی و سوخت‌های حمل و نقل است که حتی مقادیر کم آن نیز به دلیل ایجاد خوردگی سبب آسیب‌های فراوان به ماشین‌آلات و خودروها می‌شود. همچنین، ترکیب‌های آلی حاوی گوگرد در سوخت‌های وسایل نقلیه، گازهای سمی گوگرد اکسید را پس از احتراق تولید می‌کنند که اثرات سوء و جبران‌ناپذیری بر محیط‌زیست و افراد ایجاد می‌کند [۱ تا ۳]. در کشورهای پیشرفته استانداردهای سخت‌گیرانه‌تری بر محدودیت حضور ترکیب‌های گوگردی در سوخت‌ها و ترکیب‌های نفتی وضع می‌شود [۴ و ۵]. در ایران با وجود طرح‌های توسعه‌ای شرکت نفت، متأسفانه مقدار مجاز گوگرد در ترکیب‌های سوختی بسیار بالاتر از حد مجاز استانداردهای جهانی است. استاندارد آلایندگی یورو یکی از مهم‌ترین الزامات بین‌المللی تعیین مقدار مجاز انتشار گازهای آلاینده خودروها است. این استاندارد با یورو ۱ شروع شد و هم‌اکنون استاندارد یورو ۶ در سطح دنیا به‌عنوان یکی از الزامات در زمینه تولید سوخت خودروهای بنزینی و دیزلی موردتوجه است. مقدار ترکیب‌های موجود در سوخت‌ها برپایه شماره استاندارد یورو متفاوت است. برای مثال، در بنزین یورو ۲، بیشینه مجاز گوگرد ۵۰۰ ppm است. این در حالی است که در بنزین یورو ۴ مقدار گوگرد به‌عنوان یکی از عوامل اصلی انتشار گازهای آلاینده به ۳۰ ppm کاهش می‌یابد. در بنزین یورو ۵ و یورو ۶، مقدار گوگرد در بنزین نباید بیشتر از ۱۰ ppm باشد. در رابطه با سوخت دیزل نیز برپایه استاندارد یورو ۱، مقدار گوگرد مجاز برابر با ۵۰۰ ppm بوده و در یورو ۴ و یورو ۵ این مقدار به ترتیب به ۵۰ ppm و ۱۰ ppm رسیده است [۶ تا ۸]. در ایران، استاندارد ملی شماره ۹۴۰۴ در رابطه با «فرآورده‌های نفتی - سوخت - بنزین موتورهای درون سوز ویژگی‌ها»، مقدار مجاز گوگرد در سوخت را برابر با ۵۰ ppm تعیین کرده است که بالاتر از حد مجاز استاندارد یورو ۶ است.

1. Hydrodesulfurization (HDS)

2. Extractive desulfurization (EDS)

3. Oxidative desulfurization (ODS)

4. Biocatalytic desulfurization (BDS)

(HPOM^۲) به دلیل بازده متوسط تا بالا، کاربردهای فراوانی به عنوان کاتالیست در فرایند اکسایش ترکیب‌های حاوی گوگرد پیدا کرده‌اند. زیرا از ویژگی‌های بی‌همتایی مانند ثبات گرمایی بالا، اسیدینگی بسیار و پتانسیل اکسایش ردوکس قابل تنظیم برخوردار هستند [۲۲ و ۲۳]. طراحی و تهیه کاتالیست‌های HPOM با فعالیت بالا، پایداری بالا و قابلیت بازیافت اهدافی است که پژوهشگران برای دستیابی به آن تلاش می‌کنند. بیشتر پژوهش‌های انجام شده، کاتالیست‌های بر پایه تنگستن را برای واکنش‌های اکسایشی گزارش می‌دهند [۲۴]، ولی امروزه بررسی پژوهشگران نشان داده است که کاتالیست‌های پلی اکسومتالات بر پایه مولیبدن یک سامانه فعال برای گوگردزدایی سوخت و ترکیب‌های نفتی هستند [۲۵]. هدف از این پژوهش، بررسی کاربرد کاتالیست‌های پلی اکسومولیدات در فرایند گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی واقعی پالایشگاه ایلام و تلاش برای دستیابی به فرایند صنعتی آن است. از این رو، در ابتدا، کاتالیست پلی اکسومولیدات تهیه و کارایی آن در فرایند گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی پالایشگاه ایلام بررسی شد. عوامل مؤثر بر بازده این فرایند شامل مقدار کاتالیست و عامل اکسنده در محیط واکنش، دما و زمان واکنش و نوع حلال استخراج بر بازده نهایی فرایند گوگردزدایی با اندازه‌گیری گوگرد نهایی نیز بررسی و عوامل فرایندی بهینه برای دستیابی به بالاترین مقدار بازده معرفی شد. همچنین، سازوکار احتمالی واکنش گوگردزدایی ارائه و ثابت سرعت واکنش محاسبه شد.

بخش تجربی

مواد

مواد به کاررفته در تهیه کاتالیست شامل مولیبدن اکسید (MoO₃) ساخت شرکت مرک و فسفریک اسید ۸۵٪

است که به ساخت واحدهای صنعتی منجر شده است و شرکت‌های معتبری مانند Eni ایتالیا و شرکت کاتالیست‌سازی UOP به شدت بر آن متمرکز شده‌اند [۱۵]. عدم نیاز به هیدروژن و کارکرد در دما و فشار عملیاتی پایین، تفاوت اصلی این روش با روش HDS است که موجب کاهش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. همچنین، در فرایند HDS، گوگرد موجود به هیدروژن سولفید تبدیل می‌شود، درحالی‌که در فرایند ODS ترکیب گوگردی از فرآورده اولیه جدا می‌شود. در این روش ابتدا ترکیب‌های گوگرددار برپایه واکنش ۱ با عوامل اکسیدکننده در حضور کاتالیست اکسید می‌شوند. سپس، فرآورده‌های اکسیدشده با قطبیت بالاتری نسبت به گوگرد، با یک حلال با قطبیت مناسب مانند دی‌متیل‌فرمامید (DMF^۱)، استونیتریل (CH₃CN)، متانول و... استخراج و حذف می‌شوند. در واقع دو مرحله اصلی فرایند گوگردزدایی اکسایشی شامل اکسایش ترکیب‌های گوگردی و استخراج گونه‌های اکسیدشده است. بازده فرایند نیز به‌طور مستقیم به بازده دو مرحله اکسایش و استخراج بستگی دارد [۱۶ تا ۱۷].



در سال‌های اخیر، استفاده از عامل اکسیدکننده آب اکسیژنه (H₂O₂) به دلیل ارزان بودن، عدم آلاینده‌گی، عدم ایجاد خوردگی شدید و در دسترس بودن مورد توجه بسیاری قرار گرفته است [۱۸ و ۱۹]. ولی H₂O₂ در غیاب کاتالیست در فرایند ODS، اکسیدکننده کندی است و برای دستیابی به بازده بالای گوگردزدایی به مقدار مولی بالایی از عامل اکسیدکننده نسبت به ترکیب‌های گوگردی نیاز است. به همین دلیل استفاده از کاتالیست در کنار عامل اکسیدکننده H₂O₂ لازم است [۲۰ و ۲۱]. با کاتالیست‌های مناسب این مشکل برطرف شده است و مقدار ماده اکسیدکننده در واکنش کاهش می‌یابد. امروزه هتروپلی اکسومتالات‌ها

1. Dimethylformamide (DMF)

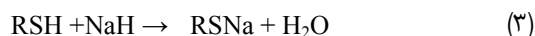
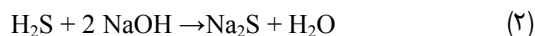
2. Heteropolyoxometalates (HPOM)

جدول ۱ ویژگی‌های میعانات گازی پالایشگاه ایلام

ویژگی‌ها	مقدار	واحد	استاندارد
چگالی	۰٫۷۱۷۷	(Kg.m ⁻³)	ASTM D 4052
API	۶۵٫۷	-	ASTM D 1298
محتوای گوگرد کل	۳۷۸۰	ppm	ASTM D4294
محتوای مرکاپتان	۱۲۰۰	ppm	UOP 163
محتوای H ₂ S	۴۶	ppm	UOP 163
محتوای آب	۱۱۰	ppm	ASTM D 4928
محتوای نیتروژن	<۱۰	ppm	ASTM D
محتوای الفینی	۲٫۰	(vol. %)	-
محتوای آروماتیک	۷٫۸	(vol. %)	-
گران‌روی کینماتیک (۰ C°)	۰٫۸۸۲۵	mm ² /s	ASTM D 445
گران‌روی کینماتیک (۱۰ C°)	۰٫۷۴۲۰	mm ² /s	ASTM D 445
گران‌روی کینماتیک (۲۰ C°)	۰٫۶۷۴۲	mm ² /s	ASTM D 445
R.V.P	۹٫۲	PSI	ASTM D 323
محتوای وکس	۰٫۳	wt. %	BP 237
خوردگی در مس	۳B	-	ASTM D 130
اسیدیته	۰٫۰۲	mg KOH/g	ASTM D664
دمای آنیل	۸۵/۵	°C	ASTM D 611
وزن مولکولی	۱۳۵	g.mol ⁻¹	Osmomat
سرب	<۱	ppm	ASTM D 5863

فرایند گوگردزدایی میعانات گازی با سود

در سال‌های اخیر، استفاده از محلول سود برای گوگردزدایی به‌عنوان یک روش صنعتی برای شیرین‌سازی توسعه یافته است [۲۶]. در این فرایند هیدروژن سولفید و ترکیب‌های سبک گوگرد (C1-C3) با واکنش‌های ۲ و ۳ از سامانه جدا می‌شوند.



به این منظور در ابتدا، ۲۵۰ میلی‌لیتر میعانات گازی با ۳۷۸۰ ppm گوگرد با محلول سود (محلول ۵۰ گرم سود در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب) به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. پس از

ساخت شرکت اسکارلو (Scharlau) هستند. در بخش گوگردزدایی اکسایشی نیز هیدروژن پراکسید (H₂O₂) ۵۰٪ ساخت شرکت دکتر مجلی، سدیم هیدروکسید (NaOH) و پتاسیم هیدروکسید (KOH) ساخت شرکت رانکم (Rankem)، ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برماید (CTAB)، دی‌متیل فرمامید (DMF) و استونیتریل ساخت شرکت مرک استفاده شدند. تمام مواد و حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش بدون هیچ‌گونه عمل خالص‌سازی استفاده شدند. فرایند گوگردزدایی اکسایشی نیز بر نمونه واقعی از میعانات گازی پالایشگاه گاز ایلام با مقدار گوگرد ۳۷۸۰ ppm انجام شد. ویژگی‌های نمونه استفاده شده در جدول ۱ ارایه شده است.

روش تهیه کاتالیست

برای تهیه کاتالیست پلی‌اکسومولیدات، ۷۲ گرم مولیبدن اکسید (MoO₃) به یک واکنشگاه مجهز به همزن و سامانه بازروانی منتقل و سپس ۷۰۰ میلی‌لیتر آب و ۴٫۷۹ گرم فسفریک اسید به آن افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت تحت اختلاط شدید جوشانده شد. در پایان واکنش، محلول زرد رنگ خنک شد و اجزای سفید نامحلول با کاغذ صافی جدا شدند. سپس، محلول به‌دست آمده تحت فرایند تبخیر به مدت ۲ تا ۳ ساعت تغلیظ شد و حجم آن به ۵۰ میلی‌لیتر رسید. در نهایت نیز بلورهای زرد رنگ کاتالیست در حین خنک‌شدن محلول غلیظ، تشکیل و در هوا خشک شدند.

برای خالص‌سازی بیشتر کاتالیست تهیه شده، فراورده به‌دست آمده دوباره در ۵۰ میلی‌لیتر آب حل شد و ناخالصی‌های موجود با کاغذ صافی جدا شدند. سپس، به محلول زرد شفاف اجازه داده شد تا در هوا متبلور و کاتالیست خالص تشکیل شود. کاتالیست تهیه‌شده در مراحل بعدی برای فرایند گوگردزدایی اکسایشی به‌کار گرفته شد.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

فرایند گوگردزادایی اکسایشی میعانات گازی

ابتدا، ۲۵۰ میلی لیتر از فراورده به دست آمده از مرحله پیش به بالن شیشه‌ای مجهز به دماسنج انتقال یافت و واکنشگاه در حمام آب گرم با دمای ثابت قرار داده شد. سپس مقادیر مشخصی از کاتالیست و آب اکسیژنه به این محلول افزوده و مخلوط با سرعت ۳۰۰rpm در دماهای مورد نظر به طور پیوسته هم‌زده شد تا فرایند گوگردزادایی در بازه زمانی ۲ تا ۳ ساعت انجام شود.

در این مرحله ترکیب‌های گوگردی برپایه واکنش ۱ اکسید و سپس با حلال استخراج شدند. شرایط متفاوت فرایندی در جدول ۲ نشان داده شده است.

اختلاط کامل دو جزء، به آن‌ها حدود ۱۰ دقیقه زمان داده شد تا جدایی فاز اتفاق بیفتد. سپس فاز حاوی میعانات گازی با قیف جداکننده برای مراحل بعدی جدا شد. در ادامه، فراورده مرحله پیش با محلول KOH (۵۰ گرم KOH در ۲۰۰ میلی لیتر آب به همراه ۰/۱ گرم CTAB) به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شده و دوباره به مخلوط دو جزء حدود ۱ ساعت زمان داده شد تا دو جزء به طور کامل جدا شوند. در مرحله بعد، فراورده به دست آمده با محلول سود (۲۵ گرم سود در ۲۵۰ میلی لیتر آب اکسیژنه به همراه ۰/۱ گرم CTAB) به مدت ۶۰ دقیقه همراه با هوادهی هم‌زده شد و دوباره جداسازی انجام شد. پس از این دو مرحله بخشی از H_2S و ترکیب‌های سبک گوگرد با واکنش‌های ۲ و ۳ از میعانات گازی جدا شدند.

جدول ۲ شرایط آزمایش‌های انجام شده

آزمایش	درصد وزنی کاتالیست نسبت به میعانات گازی	درصد وزنی اکسیدکننده نسبت به میعانات گازی	دما (°C)	زمان (min)	حلال استخراج
۱	۰/۰۰۵	۶۶	۷۰	۱۲۰	DMF
۲	۰/۰۱	۶۶	۷۰	۱۲۰	DMF
۳	۰/۰۲	۶۶	۷۰	۱۲۰	DMF
۴	۰/۰۳	۶۶	۷۰	۱۲۰	DMF
۵	۰/۰۲	۳۹	۷۰	۱۲۰	DMF
۶	۰/۰۲	۶۶	۷۰	۱۲۰	DMF
۷	۰/۰۲	۶۶	۵۰	۱۲۰	DMF
۸	۰/۰۲	۶۶	۶۰	۱۲۰	DMF
۹	۰/۰۲	۶۶	۸۰	۱۲۰	DMF
۱۰	۰/۰۲	۶۶	۷۰	۱۲۰	DMF
۱۱	۰/۰۲	۶۶	۷۰	۶۰	DMF
۱۲	۰/۰۲	۶۶	۷۰	۱۵۰	DMF
۱۳	۰/۰۲	۶۶	۷۰	۱۸۰	DMF
۱۴	۰/۰۲	۶۶	۷۰	۱۸۰	CH ₃ CN
۱۵	۰/۰۱	۶۶	۸۰	۱۸۰	DMF

مقدار بازیابی سوخت و عدم اتلاف آن پس از فرایند استخراج عامل دیگری است که در فرایند گوگردزدایی اکسایشی اهمیت دارد. برای بررسی کمی و همزمان مقدار بازیابی سوخت و بازده گوگردزدایی، عامل اثربخشی (E) تعریف می‌شود که مقدار کارایی فرایند را در جداسازی ترکیب‌های گوگردی اکسیدشده نشان می‌دهد (معادله ۵) [۲۸].

$$E = D / (100 - R) \quad (5)$$

که در آن، D و R به ترتیب مقدار گوگردزدایی و بازیابی سوخت هستند.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی کاتالیست

برای شناسایی کاتالیست تهیه‌شده از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. طیف FTIR کاتالیست تهیه‌شده در شکل ۱ نشان داده شده است که حضور ساختار کگین کاتالیست را تایید می‌کند. ساختار آنیون کگین $\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ به خوبی شناخته شده است. این ساختار دارای گروه‌های چهاروجهی PO_4 که با چهار گروه Mo_3O_{13} احاطه شده‌اند [۲۹].

در ساختار هتروپلی اسیدهای کگین، چهار نوع اتم اکسیژن وجود دارد که از طریق طیف‌سنجی FTIR در گستره 700 تا 1200 cm^{-1} قابل تشخیص هستند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، پیک‌های مشخصه مرتبط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای P-O در 1080 و 753 cm^{-1} مشاهده می‌شود. همچنین، پیک‌های موجود در 907 cm^{-1} و 856 نیز به ترتیب به پیوندهای انتهایی Mo-O- و Mo-O مرتبط می‌شود که ساختار کگین کاتالیست را تایید می‌کنند [۳۰]. حضور ساختار کگین در کاتالیست در مقایسه با

برای استخراج ترکیب‌های گوگردی، محلول داخل بالن به قیف جداکننده منتقل و سپس با مقادیر مناسبی از حلال‌ها (دی‌متیل فرمامید و استونیتریل) فرایند استخراج انجام شد. مواد و حلال به مدت ۱۰ دقیقه هم‌زده شدند، سپس به آن‌ها فرصت داده شد تا جدایی فازها انجام شود. پس از آن، فاز آبی که در زیر فاز آلی قرار گرفته بود، جدا و سپس مراحل بالا ۲ بار دیگر تکرار شدند. در نهایت میعانات گازی به‌دست آمده برای اندازه‌گیری مقدار گوگرد مورد استفاده قرار گرفت. تعیین ویژگی‌ها

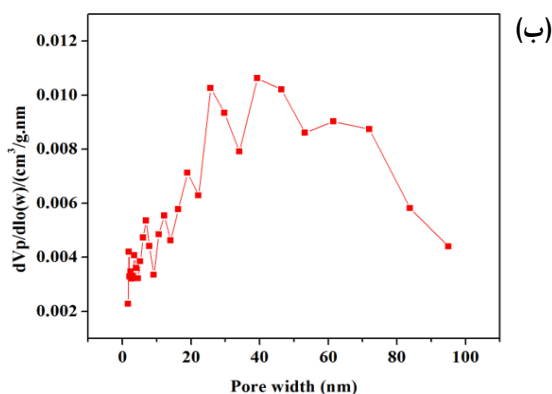
طیف‌سنج فرورسرخ تبدیل فوریه (Bruker) برای شناسایی اجزای شیمیایی و تایید تشکیل پیوندها در کاتالیست با ساختن قرص KBr و نمونه، انجام شد. سطح ویژه، قطر و حجم کلی حفره‌ها با انجام آزمون BET (Micromeritics tristar 3020) تعیین و برای بررسی شکل حفره‌ها نیز از هم‌دمای جذب و دفع گاز نیتروژن استفاده شد.

مقدار کل گوگرد میعانات گازی، پیش و پس واکنش گوگردزدایی اکسایشی، به‌وسیله دستگاه تجزیه گوگرد با تابش پرتو ایکس فلورسانس (Rigaku) و بپایه استاندارد ASTM D 4294 اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری مقدار گوگرد، برپایه اکسایش کامل ترکیب‌های موجود در میعانات در دمای 1050°C و با استفاده از اکسیژن است، به‌طوری‌که گازهای به‌دست آمده از احتراق پس از حذف رطوبت به سمت شناساگرهای اندازه‌گیری مقدار گوگرد هدایت و اندازه‌گیری می‌شوند. بازده فرایند گوگردزدایی به صورت درصد حذف گوگرد موجود در نمونه میعانات گازی سوخت با معادله ۴ گزارش می‌شود [۲۷].

$$\text{درصد حذف گوگرد} = \frac{(S_0 - S_R)}{S_0} \times 100 \quad (4)$$

که در آن، S_0 گوگرد اولیه و S_R مقدار گوگرد پس از اکسایش در مدت زمان مشخص است.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



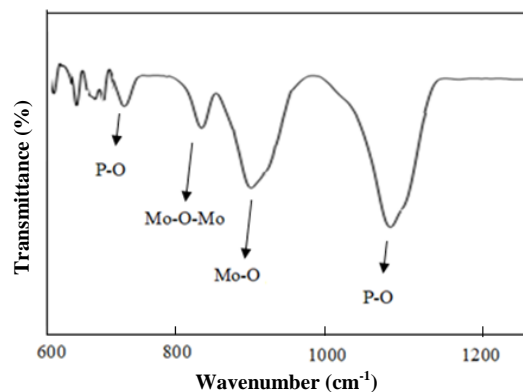
ادامه شکل ۲ هم‌دمای جذب و دفع (الف) و توزیع اندازه حفره‌ها کاتالیست تهیه‌شده (ب)

همان‌طور که مشاهده می‌شود توزیع اندازه قطر حفره‌ها در گستره کمتر از ۱۰۰ nm است و بیشتر به سمت ماکروحفره (بیش از ۵۰ نانومتر) تمایل دارد. همچنین، هم‌دمای جذب و دفع گاز نیتروژن نشان می‌دهد که کاتالیست از هم‌دمای نوع V مرتبط به مواد ماکروحفره پیروی می‌کند.

بررسی تأثیر مقدار کاتالیست و عامل اکسیدکننده بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی

مقدار کاتالیست در واکنش گوگردزدایی اکسایشی یک عامل مهم و حیاتی برای افزایش مقیاس فرایند و صنعتی‌شدن کاتالیست‌ها است. شکل ۳ تأثیر مقدار کاتالیست بر گوگردزدایی میعانات پالایشگاه ایلام در شرایط آزمایشی ذکر شده را نشان می‌دهد (شکل ۳). همچنین، تأثیر مقدار کاتالیست بر عامل E نیز در شکل نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت مولی کاتالیست/میعانات گازی از ۰/۰۰۵ وزنی به ۰/۰۲ وزنی، در دمای ۷۰°C و زمان ۲ ساعت و در حضور ۶/۶ درصد وزنی آب اکسیژنه، مقدار گوگرد کل از ۴۱۰ به ۱۸۱ کاهش یافته و بازده حذف گوگرد نیز از ۸۹/۲ به ۹۵/۲ بهبود یافته است. با توجه به نمودار، با افزایش نسبت مولی کاتالیست تا ۰/۰۳

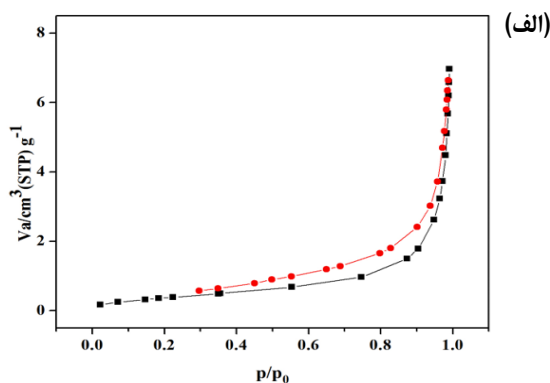
سایر ساختارها بر بازده واکنش گوگردزدایی اکسایشی تأثیر مثبت دارد که در بخش‌های بعدی بررسی می‌شود.



شکل ۱ طیف FTIR کاتالیست تهیه‌شده

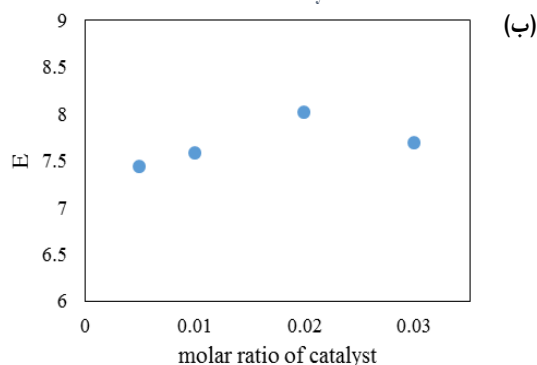
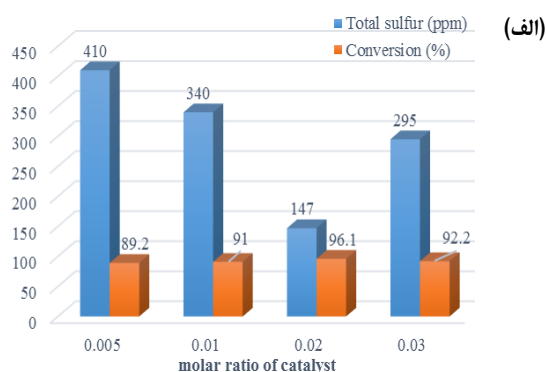
مساحت سطح و حجم حفره‌های کاتالیست

آزمون BET برای تعیین سطح ویژه، قطر و حجم کلی حفره‌ها بر نمونه تهیه‌شده انجام شد. مساحت سطح کاتالیست تهیه‌شده برابر با $1/48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ است و نمودار هم‌دمای جذب و واجذب کاتالیست و توزیع اندازه قطر حفره‌ها با روش BJH در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ هم‌دمای جذب و دفع (الف) و توزیع اندازه حفره‌ها کاتالیست تهیه‌شده (ب)

ایجاد واکنش‌های جانبی، از نسبت مولی (O/S) بالاتر از ۲ در واکنش استفاده می‌شود. در سامانه حاضر نیز، با افزایش درصد وزنی هیدروژن پراکسید به گوگرد از ۳/۹ درصد به ۶/۶۴٪، بازده گوگردزایی از ۶۱/۳۶ به ۹۶/۱٪ افزایش می‌یابد. دلیل این نتیجه دسترسی بهتر ماده اکسیدکننده به ترکیب‌های گوگردی است که منجر به بهبود واکنش کاتالیستی اکسایش ترکیب‌های گوگرد می‌شود. از این‌رو درصد وزنی ۶/۶۴ در آزمایش‌های بعدی به‌عنوان مقدار بهینه استفاده می‌شود.



شکل ۳ تأثیر مقدار کاتالیست بر بازده گوگردزایی (الف) و عامل اثربخشی در فرایند گوگردزایی اکسایشی (ب) (دما ۷۰°C، زمان ۲ ساعت، ۶/۶ درصد وزنی آب اکسیژنه و استخراج با حلال (DMF)

وزنی، مقدار بازدهی فرایند گوگردزایی اکسایشی افزایش می‌یابد. دلیل این نتیجه، افزایش تولید گروه‌های اکسندۀ فعال مولیبدن پروکسید با افزایش مقدار کاتالیست در اثر واکنش کاتالیستی با H_2O_2 است. از آنجا که این گروه‌ها عامل انتقال اکسیژن به ترکیب‌های گوگردی هستند، با افزایش مقدار آن‌ها، بازده فرایند گوگردزایی نیز افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر نسبت مولی کاتالیست از ۰/۰۲ به ۰/۰۳ وزنی، به علت توزیع نامناسب و تجمع کاتالیست بازده فرایند گوگردزایی اکسایشی روند کاهشی نشان می‌دهد. همچنین، با افزایش بیشتر نسبت کاتالیست به میعانات گازی، بخش زیادی از ماده اکسیدکننده در داخل حفره‌های آب دوست کاتالیست محبوس و دسترسی آلاینده‌های گوگردی به آن‌ها محدود و در نتیجه منجر به کاهش بازده فرایند گوگردزایی اکسایشی می‌شود [۳۱].

تأثیر مقدار کاتالیست بر عامل E نیز روندی مشابه با بازده گوگردزایی نشان می‌دهد. دلیل این نتیجه عدم تغییر مقادیر بازیابی حلال (برابر با ۸۸٪) با تغییر در مقدار کاتالیست در واکنش است. بنابراین، نسبت بهینه مقدار کاتالیست به میعانات گازی مورد استفاده برابر با ۰/۰۲ در نظر گرفته می‌شود.

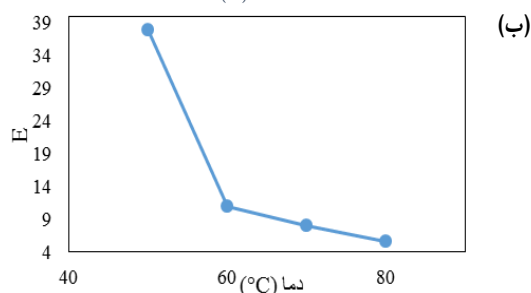
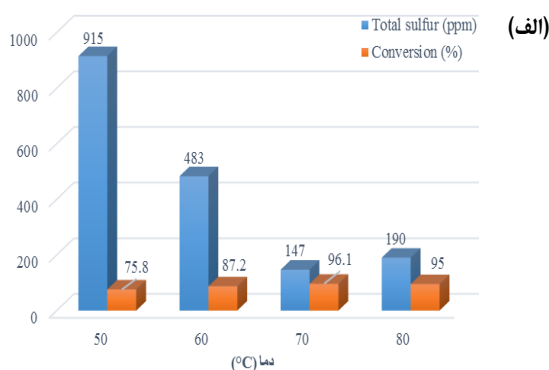
افزون بر مقدار کاتالیست، مقدار ماده اکسیدکننده نیز به دلیل تأثیر مستقیم آن بر عملکرد ODS و همچنین، مسائل ایمنی مواد اکسیدکننده اهمیت فراوانی دارد. از این‌رو، برای دستیابی به مقدار بهینه ماده اکسیدکننده، فرایند گوگردزایی اکسایشی در دمای ۷۰°C و زمان ۲ ساعت و با نسبت‌های متفاوت اکسیدکننده به گوگرد انجام شد.

به‌طور کلی، با توجه به استوکیومتری واکنش‌های گوگردزایی اکسایشی، دو مول هیدروژن پراکسید برای تبدیل ۱ مول ترکیب گوگردی به ترکیب سولفونی مربوط نیاز است، ولی در واقعیت برای دستیابی به بازده بالاتر، اطمینان از اکسایش کامل ترکیب‌های گوگردی و همچنین، احتمال

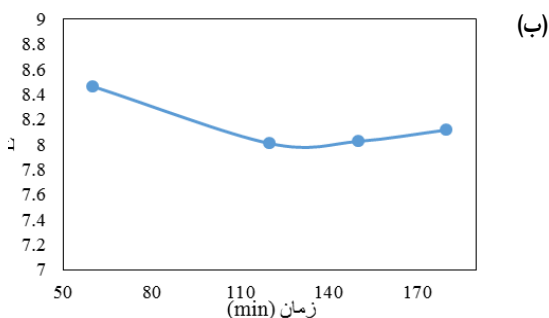
بررسی تأثیر دما بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی

برای بررسی تأثیر دما بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی و دستیابی به دمای بهینه، آزمایش‌ها در دماهای متفاوت انجام شد. تأثیر دما بر بازده فرایند گوگردزدایی و عامل E در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در زمان ثابت ۲ ساعت، افزایش دما از ۵۰ به ۷۰ °C باعث کاهش شدیدی در مقدار گوگرد نهایی می‌شود به طوری که در زمان ۲ ساعت در دماهای ۵۰، ۶۰ و ۷۰ °C بازده گوگردزدایی به ترتیب به ۷۵/۸، ۸۷/۲ و ۹۵/۲ تغییر یافته است. در واقع با افزایش دما، مقدار فشار بخار، فعالیت کاتالیست و سرعت واکنش افزایش و گرانروی میعانات گازی کاهش می‌یابد. مجموعه این عوامل منجر به آسانی انتقال جرم بین فازهای آبی و آلی و در نهایت افزایش بازده واکنش گوگردزدایی می‌شود. همچنین، با افزایش دمای واکنش، تشکیل گونه‌های پراکسید فلزی با هیدروژن پراکسید و مولیبدن افزایش یافته و منجر به بهبود بازده گوگردزدایی می‌شود. با افزایش بیشتر دما از ۷۰ به ۸۰ °C، بازده فرایند گوگردزدایی به ۹۵٪ کاهش می‌یابد. دلیل این نتیجه تجزیه عامل اکسیدکننده و سایر واکنش‌های رقابتی است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که کارایی ODS در دمای واکنش بالاتر از مقداری مشخص (۷۰ °C در این پژوهش) به دلیل از دست دادن H₂O₂ در اثر تجزیه گرمایی آن و تبدیل به H₂O و O₂ به نسبت کاهش می‌یابد. این دمای مطلوب نیز به طور مستقیم تحت تأثیر ماهیت کاتالیست است [۳۲]. این مسئله در مطالعه‌های پیشین انجام شده توسط پژوهشگران دیگر نیز تایید شده است. برای مثال، گارسی و همکارانش [۳۳]، دمای مطلوب ۸۰ °C را برای ODS سوخت دیزل مکزیکی تجاری با گوگرد ۳۲۰ ppm بر کاتالیست Mo / γ-Al₂O₃ گزارش کردند.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش دما، عامل اثربخشی نیز به طور پیوسته کاهش می‌یابد. دلیل این رفتار آن است که با افزایش دما، مقدار گوگردزدایی افزایش ولی مقدار بازیابی حلال به دلیل تبخیر آن در دمای بالاتر به طور پیوسته کاهش می‌یابد، در نتیجه عامل اثربخشی نیز کاهش پیدا می‌کند. اگر چه در دمای ۵۰ و ۶۰ °C مقدار عامل اثربخشی بالا است، ولی به دلیل عملکرد بسیار ضعیف گوگردزدایی نمی‌تواند به عنوان دمای بهینه در نظر گرفته شود. از این رو، دمای ۷۰ °C با بازده گوگردزدایی ۹۵/۲٪ به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.



شکل ۴ تأثیر دما بر بازده گوگردزدایی (الف) و عامل اثربخشی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ب) (مقدار کاتالیست ۰/۰۲ درصد وزنی، زمان ۲ ساعت، ۶۶ درصد وزنی آب اکسیژنه و استخراج با حلال (DMF)



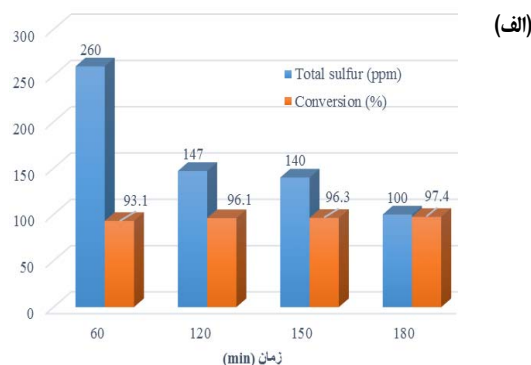
(ب) ادامه شکل ۵ تأثیر زمان بر بازده گوگردزدایی (الف) و عامل اثربخشی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ب) (مقدار کاتالیست ۰/۰۲ درصد وزنی، دما ۷۰°C، ۶/۶ درصد وزنی آب اکسیژنه و استخراج با حلال DMF)

بررسی تأثیر نوع حلال بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی همان‌طور که در بخش مقدمه اشاره شد، واکنش گوگردزدایی اکسایشی شامل دو مرحله اکسایش ترکیب‌های گوگردی و سپس استخراج ترکیب‌های سولفونی تشکیل شده است. از این رو انتخاب حلال مناسب برای دستیابی به بازده بالا در استخراج ترکیب‌های گوگردی به‌دست آمده در میعانات گازی، لازم است. الکترون‌کشانی کربن و گوگرد به یکدیگر نزدیک است و پیوند C-S به طور نسبی غیرقطبی است، ولی با اکسایش ترکیب‌های حاوی گوگرد، قطبیت و حلالیت این ترکیب‌ها در حلال‌های قطبی افزایش می‌یابد. افزایش قطبیت ترکیب‌های گوگردی اکسید شده، مبنای جداسازی آن‌ها با استفاده از حلال‌های متفاوت مانند دی‌متیل فرمامید، متانول، اتانول، و استونیتریل و ... است. یک حلال مناسب باید قطبیت بالا و نقطه جوش پایین داشته باشد و همچنین، حلالیت میعانات گازی اولیه در آن کم باشد تا از هدررفت آن‌ها جلوگیری شود و بازیابی بالاتری به‌دست آید افزون‌براین موارد، در کاربرد صنعتی قیمت آن نیز حائز اهمیت است.

دو حلال دی‌متیل فرمامید و استونیتریل در آزمایش‌های گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی با ۰/۰۲ درصد وزنی کاتالیست در

بررسی تأثیر زمان بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی

تأثیر زمان واکنش بر مقدار گوگرد حذف‌شده و عامل اثربخشی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی از میعانات گازی در دمای ۷۰°C و نسبت مولی کاتالیست/ میعانات گازی برابر با ۰/۰۲ در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، در زمان ۲ ساعت مقدار گوگرد موجود در میعانات گازی از ۳۷۸۰ به ۱۴۷ ppm کاهش می‌یابد و در یک ساعت بعدی تنها ۴۷ ppm کاهش گوگرد کل مشاهده می‌شود. در واقع در دمای ۷۰°C، افزایش زمان از ۲ به ۳ ساعت، تأثیری کمتری بر بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی داشته و بیشترین مقدار گوگردزدایی در دو ساعت اول انجام می‌شود. با این حال دستیابی به بازده ۹۷/۴ و مقدار گوگرد نهایی ۱۰۰ ppm در مدت زمان ۳ ساعت بسیار ایده‌آل است و می‌تواند به‌عنوان زمان بهینه به‌کارگرفته‌شود. در زمان ۳ ساعت، عامل اثربخشی نیز مقدار بالاتری نسبت به زمان ۲ ساعت دارد. همچنین، با وجود اینکه عامل اثربخشی در زمان ۶۰ دقیقه مقدار بیشینه خود را دارد، ولی به دلیل بازده پایین گوگردزدایی نمی‌تواند در شرایط کاربردی استفاده شود.



(الف) شکل ۵ تأثیر زمان بر بازده گوگردزدایی (الف) و عامل اثربخشی در فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ب) (مقدار کاتالیست ۰/۰۲ درصد وزنی، دما ۷۰°C، ۶/۶ درصد وزنی آب اکسیژنه و استخراج با حلال DMF)

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

به‌عنوان آزمایش و شرایط بهینه با ۰/۰۲ درصد وزنی کاتالیست، ۶/۶۴ درصد وزنی عامل اکسیدکننده، دمای ۷۰°C و مدت زمان ۳ ساعت در حضور حلال دی‌متیل فرمامید انتخاب شد. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، کاتالیست تهیه‌شده ۹۷/۴٪ از ترکیب‌های گوگردی را با عامل اثربخشی ۸/۱۱ حذف کرده است و می‌تواند به‌عنوان روشی کارآمد در حذف ترکیب‌های گوگردی استفاده شود. لازم به ذکر است، برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده و در شرایط فشار اتمسفر، بازده گوگردزدایی در مقایسه با عامل اثر بخشی در انتخاب شرایط بهینه اهمیت بیشتری دارد.

جدول ۳ مقایسه مقادیر گوگرد، بازده و عامل اثربخشی آزمایش‌های متفاوت

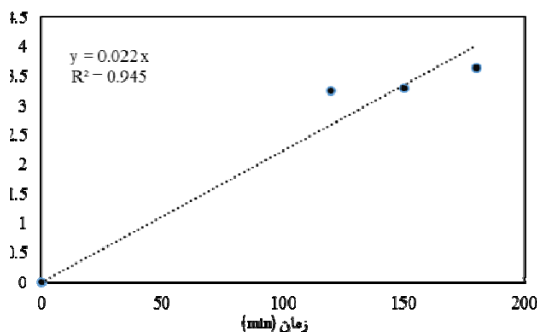
آزمایش	گوگرد نهایی	بازده	عامل اثربخشی
۱	۴۱۰	۸۹/۲	۷/۴۳
۲	۳۴۰	۹۱/۰	۷/۵۸
۳	۱۴۷	۹۶/۱	۸/۰۱
۴	۲۹۵	۹۲/۲	۷/۶۸
۵	۱۴۶۰	۶۱/۴	۵/۱۲
۶	۱۴۷	۹۶/۱	۸/۰۱
۷	۹۱۵	۷۵/۸	۳۷/۹
۸	۴۸۳	۸۷/۲	۱۰/۹
۹	۱۹۰	۹۵/۰	۵/۵۹
۱۰	۱۴۷	۹۶/۱	۸/۰۱
۱۳	۱۰۰	۹۷/۴	۸/۱۱
۱۴	۷۰	۹۸/۱	۸/۱۷
۱۵	۲۴۳	۹۳/۶	۷/۸۰

برای بررسی بیشتر تأثیر عامل‌های متفاوت بر بازده گوگردزدایی کاتالیست، آزمایش شماره ۱۵ با ۰/۰۱ درصد وزنی کاتالیست، ۶/۶۴ درصد وزنی عامل اکسیدکننده، دمای ۸۰°C و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه در حضور حلال دی‌متیل فرمامید انجام شد. نتیجه‌های جدول ۳ نشان می‌دهد که در

دمای ۷۰°C به مدت ۳ ساعت استفاده شدند. بیشترین بازده فرایند گوگردزدایی اکسایشی با حلال استونیتریل (۹۸/۱٪) در مقایسه با دی‌متیل فرمامید (۹۷/۶٪) به‌دست آمد که با مطالعه‌های پیشین نیز بیان شده است [۳۴ و ۳۵]. استونیتریل به دلیل قطبیت بالا، افزون بر استخراج ترکیب‌های گوگردی اکسیدشده قادر به حذف برخی هیدروکربن‌های گوگردی غیراکسیدشده نیز از میعانات گازی است که بازده نهایی گوگردزدایی را به شدت بهبود می‌دهد. با این حال، احتمال حلالیت میعانات گازی در حلال استونیتریل و اتلاف آن در مرحله استخراج برای کاربردهای عملی مهم است. در نتیجه، استونیتریل به دلیل قابلیت استخراج و حل فراورده واکنش یک حلال مناسب است و همچنین، به دلیل کشش سطحی کم، انتقال فراورده را از فاز غیرقطبی به قطبی و انتقال جرم در فاز مشترک را تسهیل می‌کند. اما استفاده آن در کاربردهای صنعتی به دلیل قیمت بالا با محدودیت روبه‌رو است و DMF می‌تواند گزینه مناسب‌تری باشد.

مقادیر گوگرد نهایی، بازده و عامل اثربخشی آزمایش‌های متفاوت برای مقایسه در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، آزمایش شماره ۱۴ در حضور حلال استونیتریل، امکان دستیابی به بالاترین بازده گوگردزدایی ۹۸/۱٪ و کمترین گوگرد نهایی را فراهم می‌کند، ولی همان‌طور که در بخش پیشین بیان شد، حلال مورد استفاده در این روش برای کاربرد در مقیاس صنعتی مناسب نیست. همچنین، بالاترین عامل اثربخشی در آزمایش شماره ۵، با ۰/۰۲ درصد وزنی کاتالیست، ۳/۸ درصد وزنی عامل اکسیدکننده، دمای ۷۰°C و مدت زمان ۲ ساعت در حضور حلال دی‌متیل فرمامید به‌دست آمد. باوجود مقدار بالای عامل اثربخشی در این شرایط، بازده گوگردزدایی بسیار پایین است (۷۵/۸) و نمی‌تواند به‌عنوان روش بهینه انتخاب شود. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده و اهمیت دستیابی هم‌زمان به بازده و عامل اثربخشی مناسب، آزمایش شماره ۱۳

به دست آمده، (R^2) برابر با ۰٫۹۵، شبه درجه اول بودن واکنش گوگردزدایی اکسایشی از میعانات گازی را برای گوگرد کل تأیید می‌کند. بر این پایه، میانگین ثابت سرعت گوگردزدایی ODS برابر با 0.022 min^{-1} است که می‌تواند مبنایی برای بررسی مقدار گوگردزدایی در شرایط دیگر فرایند بدون انجام واکنش تجربی باشد.



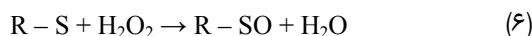
شکل ۶ نمودار C_s/C_{s_0} بر حسب زمان در واکنش گوگردزدایی اکسایشی

نتیجه‌گیری

در این پژوهش کاتالیست هتروپلی‌اکسومولیبیدات تهیه شد و در فرایند گوگردزدایی اکسایشی میعانات گازی پالایشگاه ایلام با گوگرد کل 3780 ppm مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های FTIR، تشکیل پیوندهای مورد نظر در کاتالیست را تأیید کرد و نتیجه‌های BET نشان داد که مساحت سطح کاتالیست $148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ و توزیع اندازه حفره‌ها در گستره زیر 100 nm قرار دارد. تأثیر عامل‌های متفاوت بر فعالیت کاتالیست در فرایند گوگردزدایی اکسایشی مطالعه شد. بررسی نتیجه‌ها نشان داد که عامل‌های غلظت کاتالیست، غلظت عامل اکسیدکننده، دما، زمان و نوع حلال از عوامل موثر بر بازده واکنش گوگردزدایی و عامل اثربخشی هستند، به طوری که با افزایش دما و غلظت کاتالیست در ابتدا بازده افزایش می‌یابد و سپس روند نزولی می‌گیرد. این نتیجه‌ها بیانگر این موضوع کلیدی هستند که افزایش بیش از حد دما

این شرایط مقدار گوگرد نهایی و بازده گوگردزدایی به ترتیب برابر با ۲۴۳ و ۹۳/۶٪ است. مقایسه آزمایش شماره ۱۵ با سایر آزمایش‌ها بیانگر تأثیر بیشتر مقدار کاتالیست نسبت به دما و زمان واکنش است. سرعت واکنش گوگردزدایی اکسایشی

در طی فرایند ODS، ترکیب‌های گوگردی (R-S) در حضور کاتالیست با اکسیدکننده H_2O_2 واکنش داده و سولفوکسیدهای ناپایدار (R-SO) را تشکیل می‌دهند. این ترکیب‌های واسطه به سرعت تحت واکنش اکسایش به سولفون‌های متناظر (R-SO₂) اکسید می‌شوند.



از آنجا که واکنش تبدیل سولفوکسیدها به سولفون‌ها بسیار سریع است، واکنش اول، مرحله کنترل کننده سرعت واکنش است. همان‌طور که در بخش‌های پیشین بیان شد، مقدار H_2O_2 مورد استفاده در واکنش اکسایش به صورت مازاد است. با توجه به مقادیر مولی بالای H_2O_2 ، تغییرهای غلظت آن در مقایسه با سایر اجزا بسیار ناچیز است و از آن صرف نظر می‌شود. بنابراین، این واکنش، از لحاظ سینتیکی واکنش شبه درجه اول تصور شده و معادله سرعت واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$r_s = dC_s/dt = -k C_s \quad (8)$$

$$\ln(C_s/C_{s_0}) = -kt \quad (9)$$

که در آن‌ها، r_s سرعت واکنش و C_s و C_{s_0} به ترتیب غلظت گوگرد پیش و پس از واکنش در یک زمان معین هستند [۳۳]. k ثابت سرعت واکنش است که می‌تواند بر پایه شیب نمودار خطی $\ln(C_s/C_{s_0})$ در مقابل زمان واکنش (t) در دمای ثابت محاسبه شود. نمودار $\ln(C_s/C_{s_0})$ در مقابل زمان واکنش (t) در شکل ۶ رسم شده است. ضریب تعیین

گازی، دمای 70°C و مدت زمان ۳ ساعت در حضور حلال دی‌متیل فرمامید است. همچنین، نتیجه‌ها نشان می‌دهد که عامل اثربخشی در مقایسه با بازده گوگردزدایی به دلیل انجام واکنش در فشار اتمسفر اهمیت کمتری دارد. این سامانه در حذف ترکیب‌های گوگردی از میعانات گازی بسیار کارآمد است و می‌تواند نویدبخش رویکرد حفاظت از محیط‌زیست برای تولید سوخت بنزین کم‌گوگرد باشد.

و غلظت کاتالیست سبب افت بازده گوگردزدایی می‌شود. اما تأثیر افزایش زمان بر بازده گوگردزدایی صعودی است، اگر چه در زمان‌های بالاتر از شدت آن کاسته می‌شود. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، کاتالیست تهیه‌شده قادر به حذف ۹۷٫۴٪ از ترکیب‌های گوگردی با عامل اثربخشی ۸٫۱۱ در شرایط بهینه ۰٫۰۲ درصد وزنی کاتالیست نسبت به میعانات گازی، ۶٫۶۴ درصد وزنی عامل اکسیدکننده نسبت به میعانات

مراجع

- [1] Lei, W.; Wenya, W.; Mominou, N.; Liu, L.; Li, S.; Appl. Catal. B 193, 180–188, 2016.
- [2] Campos-Martin, J.M.; Capel-Sanchez, M.C.; Fierro, J.L.G.; Green Chem. 6, 557–562, 2004.
- [3] Mondal, S.; Hangun-Balkir, Y.; Alexandrova, L.; Link, D.; Howard, B.; Zandhuis, P.; Catal. Today. 116, 554–561, 2016.
- [4] Triantafyllidis, S.K.; Deliyanni, E.A.; Chem. Eng. J. 236, 406–414, 2014.
- [5] Mei, H.; Mei, B.W.; Yen, T.F.; Fuel 82, 405–414, 2003.
- [6] Skof, E.R.; England, D.C.; Hydrocarb. Eng. 12, 5, 2007.
- [7] Song, C.; Ma, X.; Appl. Catal. B. 41, 207–238, 2003.
- [8] Huitema, E.M.; Schwietert, D.; Mandel, J.R.; Nagatsuka, S.; “Worldwide fuel charter: Gasoline and diesel fuel, 6th edition”, Worldwide Fuel Charter Committee, 2019.
- [9] “Atmospheric distillation petroleum products - Test method”, ISIRI 6261, 2003.
- [10] Li, F.; Liu, R.; Wen, J.; Zhao, D.; Sun, Z.; Liu, Y.; Green Chem. 11, 883–888, 2009.
- [11] Kong, L.; Li, G.; Wang, X.; Wu, B.; Energy Fuels 20, 896–902, 2006.
- [12] Mei, H.; Mei, B.W.; Yen, T.F.; Fuel 82, 405–414, 2003.
- [13] Dai, Y.; Yutai, Q.; Fuel Process. Technol. 89, 927–932, 2008.
- [14] Lü, H.; Ren, W.; Liao, W.; Chen, W.; Li, Y.; Suo, Z.; Appl. Catal. B 138–139, 79–83, 2013.
- [15] Gatan, R.; Barger, P.; Gembicki, V.; Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 49, 577–579, 2004.
- [16] Zhang, M.; Zhu, W.; Xun, S.; Li, H.; Gu, Q.; Zhao, Z.; Wang, Q.; Chem. Eng. J. 220, 328–336, 2013.
- [17] Zhang, L.; Wang, J.; Sun, Y.; Jiang, B.; Yang, H.; Chem. Eng. J. 328, 445–453, 2017.
- [18] Zhang, H.X.; Gao, J.J.; Meng, H.; Lu, Y.Z.; Li, C.X.; Ind. Eng. Chem. Res. 51, 4868–4874, 2012.
- [19] Jia, Y.; Li, G.; Ning, G.; Fuel Process. Technol. 92, 106–111, 2011.
- [20] Polikarpova, P.; Akopyan, A.; Shigapova, A.; Glotov, A.; Anisimov, A.; Karakhanov, E.; Energy Fuels 32, 10898–10903, 2018.
- [21] Andevary, H.H.; Akbari, M.; Omidkhah, M.R.; Fuel Process. Technol. 185, 8–17, 2019.
- [22] Trakarnpruk, W.; Rujiraworawut, K.; Fuel Process. Technol. 90, 411–414, 2009.
- [23] Mirante, F.; Dias, L.; Silva, M.; Ribeiro, S.O.; Corvo, M.C.; de Castro, B.; Granadeiro, C.M.; Balula, S.S.; Catal Commun. 104, 1–8, 2018.
- [24] Ribeiro, S.O.; Granadeiro, C.M.; Almeida, P.L.; Pires, J.; Capel-Sanchez, M.C.; Campos-Martin, J.M.; Gago, S.; Castro, B.; Balula, S.S.; Catal. Today 333, 226–236, 2019.
- [25] Hossain, M.N.; Park, H.C.; Choi, H.S.; Catalysts 9, 229–241, 2019.

- [26] Meyers, R.A.; "Handbook of Petroleum Refining Processes", MC Graw-Hill, USA, 1996.
- [27] Rezvani, M.A.; Asli, M.A.; Khandan, S.; Mousavi, H.; Aghbolagh, Z.S.; Chem. Eng. J. 312, 243-251, 2017.
- [28] Sobati, M.A.; Dehkordi, A.M.; Shahrokhi, M.; Chem. Eng. Technol. 33, 1515-1524, 2010
- [29] Deltcheff, C.L.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R.; Inorg. Chem. 22, 207-216, 1983.
- [30] Silva, M.J.; Santos, L.F.; J. Appl. Chem. 147945, 1-7, 2013.
- [31] Mokhtari, B.; Akbari, A.; Omidkhah, M.; Energy Fuels 33, 7276-7286, 2019.
- [32] Zhu, W.; Wu, P.; Yang, L.; Chang, Y.; Chao, Y.; Li, H.; Jiang, Y.; Jiang, W.; Xun, S.; Chem. Eng. J. 229, 250-256, 2013.
- [33] García-Gutiérrez, J.L.; Fuentes, G.A.; Hernández-Terán, M.E.; García, P.; Murrieta-Guevara, F.; Jiménez-Cruz, F.; Appl. Catal. A 334, 366-373, 2008.
- [34] Liu, Y.Y.; Leus, K.; Sun, Z.; Li, X.; Depauw, H.; Wang, A.; Zhang, J.; Van Der Voort, P. Micropore Mesoporous Mater. 277, 245-252, 2019,
- [35] Teimouri, A.; Mahmoudsalehi, M.; Salavati, H.; Int. J. Hydrogen Energy 43, 14816-14833, 2018.

ابداع روشی جدید برای اندازه‌گیری غیرمستقیم دی‌مرکاپرول با خاموش و روشن شدن نشر فلورسانس نقاط کوانتومی گرافنی عامل‌دار شده

محمدحسن امینی*

استادیار پژوهشکده فناوری‌های پاک، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

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



10.30495/JACR.2022.687815



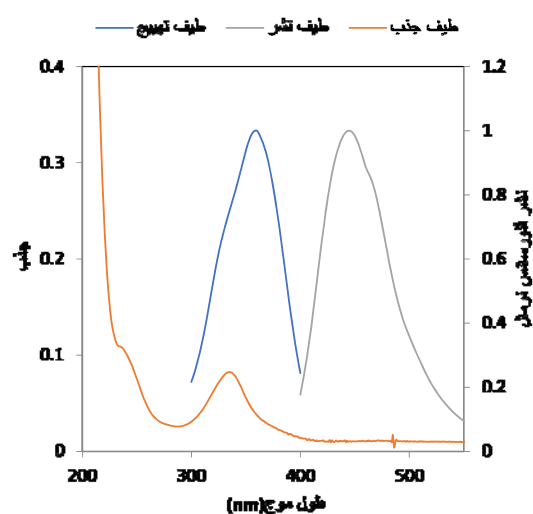
20.1001.1.17359937.1400.15.4.3.4

چکیده

دی‌مرکاپرول با ساختار مولکولی حاوی دو گروه تیول، یک داروی مناسب در درمان مسمومیت فلزهای سنگین است. به‌کارگیری نقاط کوانتومی گرافنی در زمینه‌های متفاوت مانند ساخت حسگرهای شیمیایی به‌دلیل قیمت ارزان و در دسترس بودن واکنشگرها، غیرسمی بودن و روش ساده تهیه آن‌ها، به‌شدت موردتوجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این پژوهش، نشر فلورسانس نقاط کوانتومی گرافنی که سطح آن‌ها با مونواتانول‌آمین عامل‌دار شده بود، به‌منظور تدوین روشی جدید برای اندازه‌گیری غیرمستقیم غلظت دی‌مرکاپرول به‌کار گرفته شد. ابتدا نشر نقاط کوانتومی در حضور یون جیوه، به‌علت تشکیل کمپلکس یون جیوه با گروه‌های عاملی نقاط کربنی، خاموش شد. سپس، با افزایش دی‌مرکاپرول و تشکیل کمپلکس قوی آن با جیوه، نقاط کوانتومی آزاد و نشر فلورسانس آن‌ها بازیابی شد. بنابراین، در روش ابداع شده، با تشخیص رابطه خطی بین بازیابی نشر نقاط کوانتومی و غلظت دی‌مرکاپرول، در شرایط بهینه، غلظت دی‌مرکاپرول در گستره ۰/۱ تا ۵ میکرومولار و با حد تشخیص ۵۰ نانومولار در محلول‌های آبی اندازه‌گیری شد.

واژه‌های کلیدی: نقاط کوانتومی گرافنی، دی‌مرکاپرول، نشر فلورسانس، اندازه‌گیری

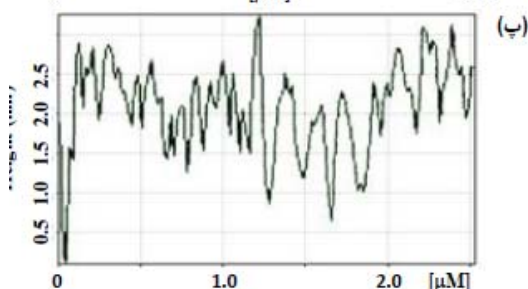
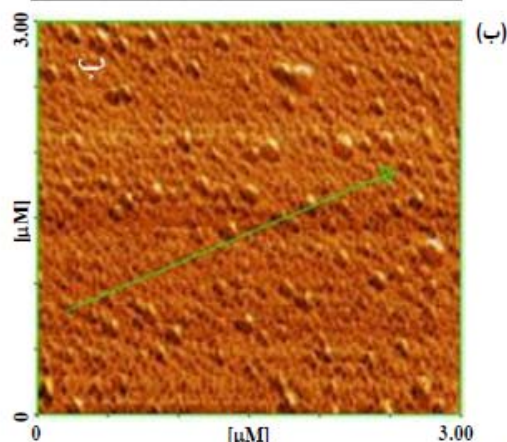
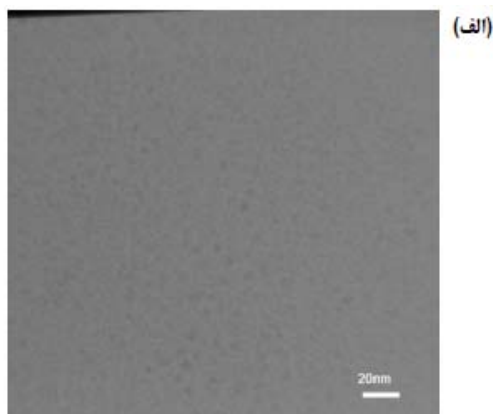
رنگ فلورسانس دارد. منحنی نشر و جذب این نقاط در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود نقاط، دو پیک جذبی مشخص در طول موج های ۲۳۵ و ۳۳۵ نانومتر دارند. همچنین، نقاط کوانتومی گرافنی تهیه شده، می توانند با نور با طول موج بیشینه ۳۶۰ نانومتر تهییج شوند و نوری با طول موج بیشینه ۴۴۵ نانومتر نشر کنند. پهنای پیک نشری به نسبت باریک و نشان دهنده اندازه ذره های یکنواخت نقاط کوانتومی تهیه شده است.



شکل ۳ طیف جذبی (سمت چپ) و طیف بهنجار شده فلورسانس تهییج و نشر (سمت راست) محلول آبی نقاط کوانتومی گرافنی عامل دار شده

بررسی ها نشان داد که نشر فلورسانس نقاط کوانتومی تهیه شده در حضور یون جیوه خاموش می شوند و در صورتی که بتوان جیوه را از سطح آن جدا کرد به احتمال می شود فلورسانس نقاط را بازیابی کرد. بنابراین، از این ویژگی استفاده شد و یک روش جدید برای شناسایی و اندازه گیری داروی دی مرکاپرول طراحی شد. همچنین، مطالعه ها نشان داد که تشکیل کمپلکس جیوه با نقاط کوانتومی عامل دار و جدا شدن جیوه از آن در یک فرایند سریع اتفاق می افتد

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰



شکل ۲ تصویر TEM (الف)، تصویر AFM (ب) و آنالیز ارتفاع نقاط کوانتومی گرافنی (پ)

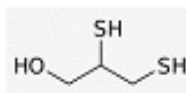
نشر فلورسانس نقاط کوانتومی و اثر یون جیوه و دی مرکاپرول بر نشر

محلول آبی نقاط کوانتومی گرافنی تهیه شده رنگ سبز کم رنگ و تحت نور لامپ UV در ۳۶۰ نانومتر نشر آبی

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

مقدمه

ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است [۱۵ تا ۱۷]. این دارو به صورت آمپول در بازار وجود دارد و روش معمول اندازه‌گیری آن به روش تیتراژ یدسنجی و با حد تشخیص ۰/۳ میلی مولار گزارش شده است [۱۸].



شکل ۱ ساختار شیمیایی دی‌مرکاپرول

توسعه روش‌های حساس و دقیق برای شناسایی و اندازه‌گیری کمی داروها همیشه از موضوع‌های جذاب برای پژوهشگران است. با توجه به ویژگی تشکیل کمپلکس قوی بین مولکول دی‌مرکاپرول و فلزهایی مانند مس و جیوه، فکر ساخت نانوحسگر مناسب برای تعیین غلظت دی‌مرکاپرول شکل گرفت.

در این پژوهش، ابتدا نقاط کوانتومی گرافنی از راه برق‌کافت گرمایی سیتربیک اسید تهیه شد. این نوع نقاط کربنی به‌طور معمول بازده کوانتومی و حساسیت شیمیایی پایینی دارند. بنابراین، برای بهبود این ویژگی از روش عامل‌دار کردن سطح نقاط کوانتومی با مونواتانول‌آمین^۵ که پیش از این در آزمایشگاه گروه پژوهشی حاضر انجام شده بود، استفاده شد [۱۹]. نقاط کوانتومی گرافنی به‌دست آمده بازده کوانتومی ۲۳/۷٪ داشتند و با موفقیت به‌عنوان یک حسگر جدید برای اندازه‌گیری غیرمستقیم غلظت داروی مرکاپرول در محلول‌های آبی برای نخستین بار مورد استفاده قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

همه مواد شیمیایی مورد مصرف در این پژوهش با خلوص تجزیه‌ای بودند و هیچ خلوص‌سازی خاصی روی آن‌ها

نقاط کوانتومی گرافنی^۱ نانومواد کربنی مسطحی هستند که به‌طور معمول به‌صورت چندلایه کربنی بوده و ضخامت آن‌ها کمتر از ۱۰ نانومتر است. این نقاط کربنی دارای گروه‌های عاملی شامل هیدروکسیل، کربونیل و اپوکسید در لبه‌های خود هستند و به این دلیل در آب محلول هستند [۱]. نقاط کوانتومی گرافنی ویژگی نشر نور فلورسانس دارند. به‌دلیل ویژگی‌های بی‌همتایشان شامل بازده کوانتومی خوب، پایداری نوری عالی، روش تهیه ساده، ارزان بودن واکنشگرها در سنتز آن‌ها، حلالیت در آب و سمیت پایین، توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده و در زمینه‌های متفاوتی از جمله ساخت حسگرهای شیمیایی، تصویربرداری پزشکی و تحویل دارو مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲ تا ۷].

نقاط کوانتومی گرافنی مانند بقیه نانومواد با دو روش از پایین به بالا و بالا به پایین تهیه می‌شوند. روش بالا به پایین شامل برش مواد گرافنی با اندازه بزرگ‌تر است اما روش پایین به بالا تهیه با استفاده از مولکول‌های شیمیایی آلی به‌عنوان منابع کربن است. به‌طور معمول، روش عامل‌دار کردن گروه‌های عاملی لبه نقاط کربنی گرافنی یا دوپه کردن اتم‌های غیرکربن مانند نیتروژن و گوگرد برای تقویت ویژگی فلورسانسی و بالا بردن حساسیت انتخابی آن به‌کارگرفته می‌شود [۸ تا ۱۳].

دی‌مرکاپرول^۲ نخستین بار در طی جنگ جهانی دوم به‌عنوان پادزهر گاز سمی لوئیزیت^۳ معرفی شد [۱۴]. دی‌مرکاپرول به‌عنوان یکی از داروهای ضروری در فهرست سازمان بهداشت جهانی قرار دارد و در درمان مسمومیت فلزهای سنگین شامل آرسنیک، جیوه و سرب و همچنین، در درمان بیماری ویلسون^۴ به‌کار می‌رود. ساختار شیمیایی این

1. Graphene quantum dots (GQDs)
5. Monoethanolamine

2. Dimercaprol
4. Wilson's disease

3. Lewisite

به‌طوری‌که غلظت نهایی جیوه درون سل ۵ میکرومولار شد. این مقدار بهینه یون جیوه از محاسبه‌های موجود در گزارش پیشین این گروه به‌دست آمده است [۱۹]. سپس، این محلول به مدت ۲ دقیقه با همزن مغناطیسی هم‌زده‌شد. برای بررسی اثر بازگشت فلورسانس نقاط کوانتومی در حضور دی‌مرکاپرول، مقادیر معینی از این دارو با غلظت نهایی ۰ تا ۹ میکرو مولار به سل فلورسانس افزوده شد. پس از ۲ دقیقه هم‌زدن، شدت فلورسانس در طول موج ۴۴۵ نانومتر و تحت تابش نور با طول موج ۳۶۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. پهنای نوار تهیج و نشر فلورسانس به ترتیب ۱۰ و ۱۵ نانومتر تنظیم شد. همه اندازه‌گیری‌ها ۳ بار تکرار شد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نقاط کوانتومی

مطالعه طیف‌سنجی FTIR نقاط کوانتومی تهیه‌شده و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و اندازه‌گیری بازده کوانتومی در گزارش پیشین این گروه پژوهشی ارائه شده است [۱۹]. در این مقاله تصویر TEM و AFM و تجزیه ارتفاع نقاط کوانتومی تهیه‌شده در شکل ۲ نشان داده شده است.

تصویر TEM (شکل ۲-الف) نشان می‌دهد که نقاط کوانتومی به‌خوبی در محلول پخش شده و اندازه قطر آن‌ها بین ۱ تا ۶ نانومتر است. همچنین، تصویر AFM و تجزیه ارتفاع (شکل ۲-ب و پ) تصویر سه بعدی نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ارتفاع نقاط بین ۰/۵ تا ۲ نانومتر است و بدین ترتیب عمده نقاط کوانتومی گرافنی تهیه‌شده به‌صورت یک تا پنج لایه گرافنی وجود دارند [۲۰].

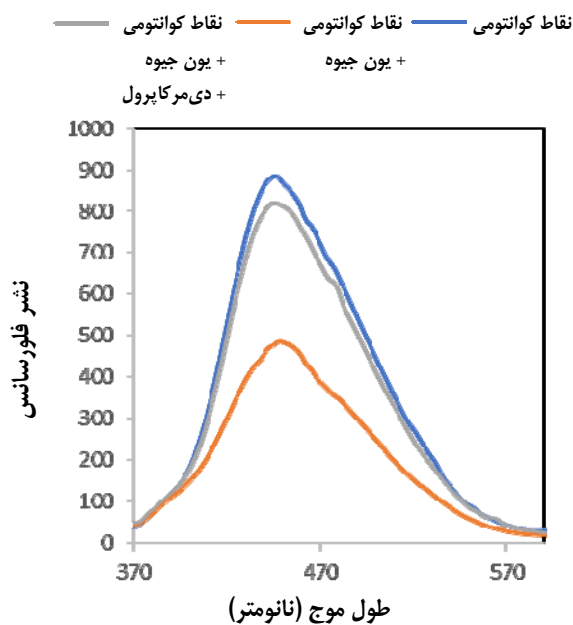
انجام نگرفت. برخی از این مواد شامل دی‌مرکاپرول، سیتریک اسید بی‌آب، مونواتانول‌آمین، جیوه اکسید و مواد شیمیایی دیگر از شرکت مرک خریداری شدند. از آب مقطر یون‌زدوده نیز استفاده شد. بافر فسفات با استفاده از ترکیب سدیم دی‌هیدروژن فسفات و دی‌سدیم هیدروژن فسفات تهیه شد. طیف جذبی نمونه با یک دستگاه طیف‌سنج (Agilent 8453 E) ثبت شد. مطالعه‌های فلورسانس با یک دستگاه فلوریمتری (JASCO fp-6500) انجام شد. تمام اندازه‌گیری‌ها در شرایط بهنجار^۱ آزمایشگاه و دمای محیط انجام گرفت.

تهیه نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی گرافنی با روش شکست گرمایی سیتریک اسید و در ادامه عامل‌دار کردن با مونواتانول‌آمین به روشی که پیش‌ازین در آزمایشگاه خودمان توسعه داده شده بود، تهیه شد [۱۹]. بدین ترتیب که ابتدا ۲ گرم سیتریک اسید بی‌آب را داخل یک بشر و درون حمام روغن با دمای $190^{\circ}C$ و به مدت ۲۵ دقیقه قرار داده‌شد. سپس سرد کرده و مقدار مناسب از این فراورده را با مقدار معینی از مونواتانول‌آمین (که از راه تیتراژ کردن به‌دست می‌آید) در آون با دمای $120^{\circ}C$ به مدت ۶۰ دقیقه قرار داده‌شد. در پایان خمیر قهوه‌ای سوخته به‌دست‌آمده در آب مقطر یون‌زدوده حل شد و پس از تنظیم pH در ۷/۴ (با حجمی از محلول سود یا کلریدریک اسید)، به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده شد.

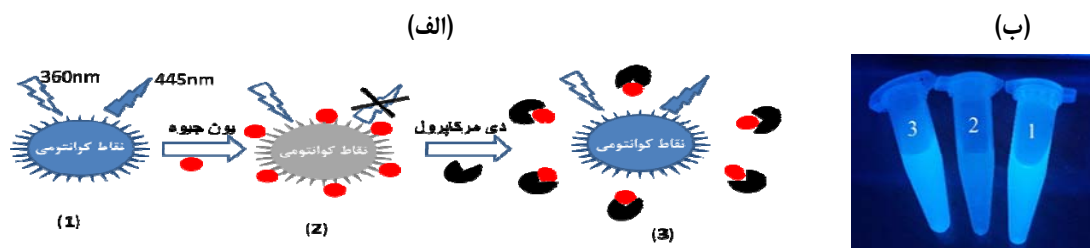
روش اندازه‌گیری دی‌مرکاپرول

اندازه‌گیری‌ها در دمای محیط و محلول بافر فسفات با غلظت ۰/۱ مولار و pH برابر با ۷/۴ انجام گرفت. ابتدا ۲ میلی‌لیتر از محلول نقاط کوانتومی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در بافر فسفات درون سل کوارتز دستگاه فلورسانس قرار گرفت. برای خاموش کردن فلورسانس نقاط کوانتومی، مقداری از محلول یون جیوه به این سل افزوده شد



شکل ۴ اثر یون جیوه و دی‌مرکاپرول بر نشر نقاط کوانتومی (غلظت نقاط کوانتومی: ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت یون جیوه: ۵ میکرومولار و غلظت دی‌مرکاپرول: ۱۰ میکرومولار)

به‌طوری که پس از گذشت یک دقیقه این فرایندها کامل می‌شوند. در شکل ۴ اثرهای حضور یون جیوه و دی‌مرکاپرول بر روی فلورسانس نقاط نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نقاط کوانتومی یک پیک نشری قوی در طول موج ۴۴۵ نانومتر دارند که در حضور یون جیوه به‌طور قابل توجهی کم می‌شود. این اثر خاموشی مربوط به تشکیل کمپلکس یون جیوه با گروه‌های عاملی حاضر در سطح نقاط کوانتومی است که راه آسایش غیرتابشی گونه برانگیخته نقاط کوانتومی را از راه انتقال الکترون تقویت می‌کند. نشر فلورسانس در حضور دی‌مرکاپرول که کمپلکس قوی‌تری از راه گروه تیول با یون جیوه می‌دهد، بازیابی و موجب می‌شود که خاموشی فلورسانس به‌تقریب به‌صورت کامل باز شود. سازوکار این فرایند به صورت طرحواره در شکل ۵-الف ارایه و تصویر نقاط در حضور یون جیوه و دی‌مرکاپرول در زیر لامپ UV در شکل ۵-ب نشان داده شده است.

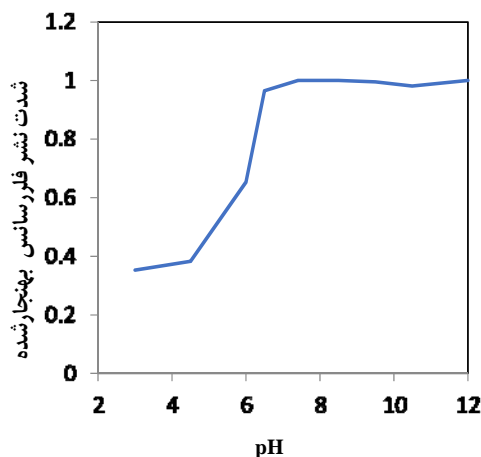
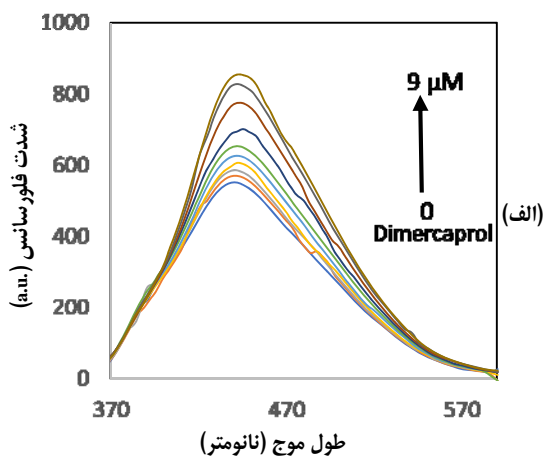


شکل ۵ طرحواره سازوکار خاموش و روشن‌شدن نقاط در حضور یون جیوه و دی‌مرکاپرول (الف) و تصویر نقاط در مراحل متفاوت زیر لامپ UV (ب)

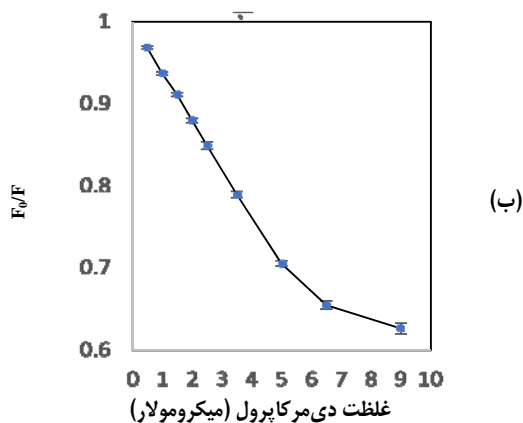
در نهایت از ۷ تا ۱۲ به‌تقریب ثابت می‌ماند. این رفتار را می‌توان به پروتون‌دار شدن یا پروتون‌زدایی گروه‌های عاملی آمینو بر سطح نقاط نسبت داد [۲۱ و ۲۲]. حضور بافر برای به‌دست‌آوردن نتیجه‌های تجزیه‌ای پایدار و ثبات قدرت یونی حین تجزیه‌ها لازم است، بنابراین، محلول بافر فسفات با غلظت ۰/۱ مولار و pH برابر با ۷/۴ در تمام اندازه‌گیری‌های این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت.

مطالعه اثر pH

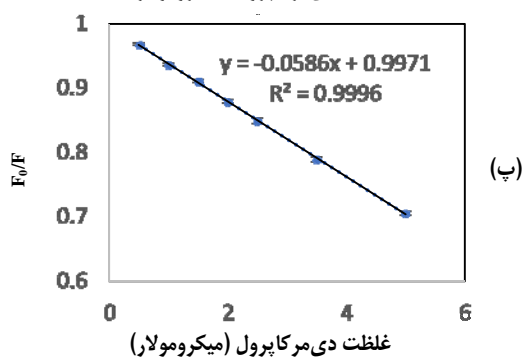
تأثیر pH بر ویژگی نوری نقاط کوانتومی در گستره pH ۳ تا ۱۲ بررسی شد. از محلول‌های ۰/۱ مولار NaOH و HCl برای تنظیم pH استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، شدت فلورسانس نقاط کوانتومی عامل‌دار شده با افزایش pH از ۳ تا ۵ با شیب ملایمی افزایش می‌یابد. سپس، از pH ۵ تا ۷ با شیب تندی افزایش می‌یابد و



شکل ۶ تغییرهای شدت فلورسانس نقاط کوانتومی عامل دار شده در pHهای متفاوت از ۳ تا ۱۲



(ب)



(ب)

در شکل ۷-الف اثر افزایش محلول داروی دی-مرکاپرول بر شدت فلورسانس نقاط کوانتومی خاموش شده با جیوه، نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود افزایش غلظت دی-مرکاپرول موجب بازیابی بیشتر فلورسانس می شود. این نتیجه به دلیل جدا شدن یون های جیوه از سطح نقاط و تشکیل کمپلکس پایدار با دی-مرکاپرول است. یون های جیوه در ابتدا با تشکیل کمپلکس با عامل های شیمیایی موجود در لبه نقاط کوانتومی که شامل گروه های هیدروکسیل، کربوکسیل، آمینی و آمیدی هستند و از راه انتقال الکترون موجب خاموشی نقاط کوانتومی می شوند. بررسی ها نشان دادند که بازیابی فلورسانس نقاط کوانتومی برپایه رابطه اشترن - ولمر نسبت به غلظت دی-مرکاپرول خطی است و به صورت معادله ۱ بیان می شود.

$$(F_0/F) = 1 + K_{SV}[Q] \quad (۱)$$

که در آن K_{SV} ثابت اشترن-ولمر، Q غلظت دی-مرکاپرول، F_0 و F شدت فلورسانس نقاط کوانتومی پیش و پس از افزایش دی-مرکاپرول است. در شکل ۷-ب نمودار اشترن-ولمر برای غلظت صفر تا ۹ میکرومولار دی-مرکاپرول رسم شده است.

شکل ۷ طیف فلورسانس نقاط کوانتومی در حضور مقادیر متفاوت دی-مرکاپرول (صفر تا ۹ میکرومولار) (الف) و نمودار اشترن-ولمر در غلظت صفر تا ۹ میکرومولار (ب) و صفر تا ۵ میکرومولار (پ)

همان طور که از شکل ۷-ب مشاهده می شود، این معادله در غلظت های بالاتر از حدود ۶ میکرومولار از حالت خطی منحرف

شده با مونواتانول‌آمین یک روش تجزیه غیرمستقیم برای داروی دی‌مرکاپرول در محیط آبی ابداع شد. این روش برای تهیه نقاط کوانتومی از واکنشگرهای ساده، ارزان قیمت و در دسترس و نیز حساسیت بسیار بالای نقاط کوانتومی نسبت به غلظت دی‌مرکاپرول (حد تشخیص ۵۰ نانومولار)، یک روش ساده، ارزان قیمت، سریع و تکرارپذیر برای اندازه‌گیری دی-مرکاپرول است. بنابراین، این روش می‌تواند به‌عنوان روشی مطمئن برای پژوهشگران علوم پزشکی که در زمینه داروی دی‌مرکاپرول فعالیت می‌کنند و همچنین، پژوهشگران صنایع دیگر مانند استخراج فلزها برای اندازه‌گیری دی‌مرکاپرول در محیط آبی قرار گیرد.

می‌شود بنابراین، در شکل ۷-پ معادله خطی بین غلظت دی‌مرکاپرول و مقدار بازبایی فلورسانس نقاط کوانتومی در غلظت صفر تا ۵ میکرومولار رسم شده است که به‌صورت خطی و با ضریب تعیین برابر با ۰/۹۹۹ است. حد تشخیص این روش $3S_b/m$ که در آن S_b انحراف استاندارد محلول شاهد و m شیب منحنی واسنجی است، محاسبه شد و مقدار آن ۵۰ نانومولار بود. انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه‌گیری متوالی محلول ۲ میکرومولار دی‌مرکاپرول محاسبه شد که برابر با ۰/۵٪ بود.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه از ویژگی تشکیل کمپلکس قوی بین جیوه با دی‌مرکاپرول و با استفاده از نقاط کوانتومی اصلاح-

مراجع

- [1] Lin, L.; Rong, M.; Luo, F.; Chen, D.; Wang, Y.; Chen, X.; *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 54, 83-102, 2014.
- [2] Liu, H.; Ye, T.; Mao, C.; *Angew andte Chemie International Edition* 46(34), 6473-5, 2007.
- [3] Baker, SN.; Baker, GA.; *Angew andte Chemie International Edition* 49(38), 6726-44, 2010.
- [4] Qu, Q.; Zhu, A.; Shao, X.; Shi, G.; Tian, Y.; *Chemical communications* 48(44), 5473-5, 2012.
- [5] Yuan, C.; Liu, B.; Liu, F.; Han, M-Y.; Zhang, Z.; *Analytical chemistry* 86(2), 1123-30, 2014.
- [6] Fowley, C.; McHale, AP.; McCaughan, B.; Fraix, A.; Sortino, S.; Callan, J.F.; *Chemical Communications* 51(1), 81-4, 2015.
- [7] Mewada, A.; Pandey, S.; Thakur, M.; Jadhav, D.; Sharon, M.; *Journal of Materials Chemistry B* (6)2, 705-698, 2014.
- [8] Tetsuka, H.; Asahi, R.; Nagoya, A.; Okamoto, K.; Tajima, I.; Ohta, R.; Okamoto, A.; *Advanced Materials* 24(39), 5333-8, 2012.
- [9] Luo, P.; Ji, Z.; Li, C.; Shi, G.; *Nanoscale* 5(16), 7361-7, 2013.
- [10] Shen, J.; Zhu, Y.; Chen, C.; Yang, X.; Li, C.; *Chemical Communication* 47(9), 2580- 2, 2011.
- [11] Jiang, X.; Kou, Y.; Lu, J.; Xue, Y.; Wang, M.; Tian, B.; Tan, L.; *Journal of Fluorescence* 30(2), 301-8, 2020.
- [12] Liu, Z.; Mo, Z.; Niu, X.; Yang, X.; Jiang, Y.; Zhao, P.; Liu, N.; Guo, R. *Journal of Colloid and Interface Science* 566, 357-68, 2020.
- [13] Sheng, L.; Huangfu, B.; Xu, Q.; Tian, W.; Li, Z.; Meng, A.; *Journal of Alloys and Compounds* 820, 153191, 2020.
- [14] Vilensky, J.A.; Redman, K.; *Annals of Emergency Medicine* 41(3), 378-83, 2003.
- [15] Cumings, J.; *Brain* 71(4), 410-5, 1948.
- [16] Aggarwal, A.; Bhatt, M.; "Advances in Treatment of Wilson Disease", *Tremor and Other Hyperkinetic Movements* 8, 525, 2018.
- [17] Szekeres, L.I.; Gyurcsik, B.I.; Kiss, T.S.; Kele, Z.N.; Jancsó, A.; *Inorganic Chemistry* 57(12), 7191-20, 2018.
- [18] Johnson, C.A. (Chairman of the WHO Expert Committee); "The International

- Pharmacopoeia", 3rd Edition, Vol. 1: General Methods of Analysis, World Health Organization (WHO), Geneva, 1979.
- [19] Amini, M.H.; Faribod, F.; Ganjali, M.R.; Norouzi, P.; Research on Chemical Intermediates 43(12), 7457-70, 2017.
- [20] Liu, R.; Wu, D.; Feng, X.; Muiien, K.; Journal of the American Chemical Society 133(39), 15221-3, 2011.
- [21] Guo, Y.; Wang, Z.; Shao, H.; Jiang, X.; Carbon 52, 583-9, 2013.
- [22] Li, X.; Zhang, S.; Kulinich, SA.; Liu, Y.; Zeng, H.; Scientific Reports 4(1), 1-8, 2014.

استفاده از ضایع‌های آهن و سرباره فولاد برای تهیه زیستی نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی با روکش مغناطیسی

صابر موسی‌زاده^۱، شهاب شریعتی^{۲*}، محمد یوسفی^۳، سحر بنی‌یعقوب^۴ و حسن کفایتی^۵

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استاد گروه شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

۳. دانشیار گروه شیمی، دانشکده شیمی دارویی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۴. استادیار گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۵. دانشیار گروه شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

دریافت: دی ۹۹ بازنگری: اسفند ۹۹ پذیرش: اسفند ۹۹



10.30495/JACR.2022.688109



20.1001.1.17359937.1400.15.4.4.5

چکیده

در پژوهش حاضر، یون‌های آهن با روش هضم شیمیایی از ضایع‌های آهن و سرباره فولاد تهیه شدند. و نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی (nZVI) از کاهش یون‌های آهن به دست آمده با عصاره گیاه *کاملیا سینسیس* (چای) تهیه و با روکش مغناطیسی (Fe_3O_4) پوشش داده شدند. برای این منظور، عصاره برگ گیاه *کاملیا سینسیس* با به‌کارگیری امواج ریزموج، به‌عنوان روشی دوست‌دار محیط‌زیست، استخراج و به‌عنوان کاهنده برای تهیه nZVI استفاده شد. در ادامه پوشش مگنتیت برای ایجاد ویژگی مغناطیسی بر هسته آهن صفر ظرفیتی نشانده شد. ویژگی و ریخت‌شناسی نانوذره‌های مغناطیسی تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد. مساحت سطح ویژه و قدرت مغناطیسی نانوذره‌ها به ترتیب با هم‌دمای جذب و واجذب (BET) و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) به ترتیب در حد $3/6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و $6/5 \text{ emu g}^{-1}$ تعیین شد. نتیجه‌ها تشکیل Fe_3O_4 را بر هسته نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی تایید کرد. میانگین قطر ذره‌های تهیه‌شده حدود ۲۰ نانومتر به دست آمد. استفاده از منابع ضایع‌ها و سرباره و کاربرد عصاره گیاه به‌عنوان کاهنده، روش پیشنهادی را به‌عنوان روشی سبز و اقتصادی برای تهیه نانو ساختار هسته-پوسته نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی با پوشش Fe_3O_4 معرفی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی، *کاملیا سینسیس*، پلی‌فنل، سرباره فولاد

مقدمه

ویژگی مغناطیسی با اصلاح سطح نانوذره‌های nZVI و ایجاد روکش‌هایی از آهن اکسید بر آن‌ها امکان‌پذیر خواهد بود. از nZVI به‌عنوان گزینه‌ای جدید و مناسب برای تصفیه خاک، پساب، آب‌های زیرزمینی و جاری یاد می‌کنند. آهن فلزی در تبدیل گستره وسیعی از آلاینده‌ها همچون متان‌های کلره‌شده، متان‌های بروم‌دارشده، تری‌هالومتان‌ها، آفت‌کش‌ها و رنگدانه‌ها بسیار موثر است. nZVI نه تنها منجر به احیا آلودگی‌های آلی می‌شود، بلکه آنیون‌های معدنی همچون نیترات‌ها که به آمونیاک تبدیل می‌شوند را کاهش می‌دهد. این ذره‌ها در حذف فلزهای محلول نیز بسیار موفق عمل می‌کنند [۱۱].

در اکثر پژوهش‌ها از نمک‌های آهن به‌عنوان منبع آهن برای تهیه ذره‌ها nZVI استفاده می‌شود. سرباره آهن به هنگام جداسازی آهن در کوره‌های ذوب از ناخالصی‌ها موجود در سنگ آهن به‌وجود می‌آید. سرباره ترکیبی از سیلیکات و اکسیدهای پیچیده است که پس از سرد شدن ناخالصی‌ها باقی می‌ماند [۱۲]. از مصارف گوناگون این ترکیب می‌توان به سیمان‌های سرباره‌ای، مواد نسوز و پشم سرباره، مصالح زیرسازی جاده و مصالح سنگی آسفالت و بتن اشاره کرد [۱۳].

در بیشتر پژوهش‌ها از موادی که ویژگی سمی دارند در تهیه جاذب‌ها استفاده شده است. بنابراین، تبیین روش‌هایی که دوست‌دار طبیعت باشند و منجر به کاهش مدت زمان تولید جاذب و حذف آلاینده شوند، بسیار حائز اهمیت است. استفاده از عصاره گیاهان متفاوت به‌عنوان عامل کاهنده به جای مواد سمی، در مطالعه‌های بسیاری گزارش شده است. عصاره برگ برخی از درختان حاوی مقادیر قابل‌توجهی از پلی‌فنل‌ها است و هر کدام نانوذره‌هایی با اندازه‌های متفاوت را تولید می‌کنند [۱۴].

مصرف آب در بخش‌های متفاوت فعالیت‌های انسانی موجب کمبود این ماده حیاتی در بسیاری از نقاط جهان شده است. یکی از راه‌های حفظ و تامین منابع آبی سالم، تصفیه پساب‌ها و جلوگیری از ورود آلاینده‌ها به این منابع است. روش‌های متفاوتی برای حذف آلاینده‌های آب بررسی شده است که از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان به جذب سطحی، حذف زیستی، فرایندهای فوتوکاتالیستی [۱]، فرایندهای غشایی [۲] و روش‌های اکسایش پیشرفته [۳] و همچنین، فرایندهای مبتنی بر نانومواد [۴] اشاره کرد. روش جذب از متداول‌ترین و پرکاربردترین روش‌های تصفیه آب است که پدیده‌ای سطحی است و به تعداد مکان‌های در دسترس روی سطح، تخلخل و مساحت سطح ویژه جاذب بستگی دارد [۵]. از جمله روش‌های مبتنی بر جذب، استفاده از جاذب‌های مغناطیسی است که موجب آسانی جداسازی جاذب و استفاده دوباره از آن می‌شود. در فرایندهای مغناطیسی از مواد بر پایه اکسیدهای آهن برای حذف آلاینده‌های متفاوت استفاده می‌شود. جاذب‌های متعددی بر پایه Fe_3O_4 با اصلاح سطح‌های متفاوت برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در آب استفاده شده‌اند [۶]. تاکنون، روش‌های متنوعی برای تهیه این نانوذره‌ها همچون ترسیب شیمیایی [۷]، سل-ژل [۸] و تجزیه گرمایی [۹] به‌کارگرفته شده‌اند.

در سال‌های اخیر، استفاده از نانومواد متفاوتی همچون زئولیت‌ها، اکسیدهای فلزی، مواد کربنی، فلزها و ... برای تصفیه آب و خاک گزارش شده است. یکی از مواد پرکاربرد برای این هدف نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی (nZVI) است که به دلیل ویژگی‌هایی همچون توانایی در حذف آلودگی‌ها و صرفه اقتصادی، بسیار موردتوجه قرار گرفته‌اند. مطالعه‌ها نشان می‌دهند که اصلاح سطح nZVI در پایداری، کاهش تجمع و سمیت آن‌ها موثر است [۱۰]. دستیابی به

ریخت‌شناسی نانوذره‌های مغناطیسی تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف-سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات مورد استفاده

دو نمونه چای خشک فراوری‌شده به صورت صنعتی (چای سهره) و نمونه چای دست‌چین فصل پاییز شهرستان لاهیجان که با روش سنتی فراوری شده بود برای به دست‌آوردن عصاره چای مورد استفاده قرار گرفت. آهن (III) کلرید ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آهن (II) کلرید ۴ آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، آمونیاک (۲۸ درصد وزنی/وزنی)، سولفوریک اسید (۹۶ درصد وزنی/وزنی)، هیدروکلریک اسید (۳۷ درصد وزنی/وزنی)، سدیم هیدروکسید، ۱۰۱- فنانترویلین، هیدروکسیل آمونیم کلرید و سدیم استات با درجه خلوص بالا از شرکت‌های مرک، فلوکا و سیگما-آلدریج و سرباره فولاد از مجتمع فولاد مبارکه سپاهان اصفهان تهیه و ضایع‌های آهن نیز از براده‌های آهن‌گری‌های سطح شهر رشت جمع‌آوری شدند. برای تولید امواج ریزموج از یک مایکروویو خانگی (LG، ساخت کره) استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذره‌های تهیه‌شده با یک پراش‌سنج Philips PW1730، ساخت هلند) و با پرتو $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۲۵ میلی‌آمپر در 2θ ‌های بین ۱۰ تا ۸۰ درجه و سرعت اسکن ۰/۰۵ درجه در هر ثانیه به دست‌آمد. به منظور بررسی ساختار شیمیایی نانوذره‌های تهیه‌شده یک دستگاه طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (Shimadzu 9800، ساخت ژاپن) به-کارگرفته شد. برای ریخت‌شناسی سطح و اندازه نانوذره‌ها از یک میکروسکوپ الکترونی پویشی (Philips XL 30، ساخت هلند) و برای مشاهده و تعیین اندازه ریزساختارها از

از برگ‌های گیاه کاملیا سینسیس^۲ برای تهیه نوشیدنی چای استفاده می‌شود. این برگ‌ها مقادیر قابل توجهی پلی‌فنل دارند. چای، نوشیدنی‌ای جهانی با ویژگی مناسب برای سلامتی بدن و منبعی غنی از پلی‌فنول‌هایی همچون فلاونول است [۱۵]. از فاکتورهای مهم تأثیرگذار بر میزان ترکیب‌های پلی‌فنل و کافئین چای، عملیات تبدیل برگ سبز تازه چای به انواع چای قابل استفاده است. نتیجه‌های پژوهش‌ها نشان می‌دهد که شرایط تخمیر برای تبدیل برگ سبز به سیاه موجب افزایش کافئین و کاهش پلی‌فنل‌ها می‌شود [۱۶]. پژوهشگران میزان پلی‌فنل کل موجود در ۹۵ نمونه چای سبز و ۵۵ نمونه چای سیاه را بررسی کردند و به طور میانگین به ترتیب مقادیر ۱۷/۵ و ۱۴/۴٪ از وزن خشک را گزارش کرده‌اند [۱۷]. با توجه به فراوانی این گیاه در منطقه شمال ایران، استفاده از آن به عنوان منبع پلی‌فنل‌ها بسیار مقرون به صرفه خواهد بود.

روش‌های متفاوتی برای استخراج پلی‌فنول از گیاهان وجود دارد که از آن جمله می‌توان به استخراج جامد-مایع [۱۸]، استخراج مایع-مایع [۱۹]، استخراج با استفاده از امواج فراصوت [۲۰]، استخراج با کمک ریزموج (MAE^3) [۲۱]، استخراج با مایع تحت فشار [۲۲]، استخراج با سیال ابربحرانی [۲۳]، استخراج با فشار هیدرواستاتیکی بالا [۲۴] و روش‌های استخراج غیرگرمايي [۲۴] اشاره کرد.

هدف از پژوهش حاضر، استفاده از عصاره چای استخراج‌شده به روش MAE به عنوان عامل کاهنده برای تهیه نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی بود. همچنین، بررسی امکان استفاده از سرباره فولاد و ضایع‌های آهن به عنوان منبع عنصر آهن به جای نمک‌های آهن به عنوان روشی نوین برای تهیه نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی با روکش Fe_3O_4 از اهداف این پژوهش بود. برای این منظور ویژگی و

1. Camellia sinensis

2. Microwave-assisted extraction

داده بودند، به دست آمد [۲۶]. برای این منظور به اختصار، بشر محتوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول آب مقطر- اتانول (۱:۱) و ۵ گرم چای خشک پس از ۹۰ دقیقه از مرحله شستشوی اولیه در دستگاه ریزموج با تنظیم ۷۲۰ وات و مدت تابش ۴ دقیقه به صورت منقطع با اندکی تغییر در روش آقای لی و همکارانش به شرح زیر تحت تابش دستگاه قرار گرفت.

تابش دهی ابتدا سه مرتبه و هر بار ۴۵ ثانیه و سپس با ده ثانیه توقف اجرا شد. طی تابش ۴۵ ثانیه ای چهارم محتویات بشر شروع به کف کردن کرد که پس از ده ثانیه این مورد رفع شد. در مرحله تابش ۴۵ ثانیه ای پنجم نیز این پدیده رخ داد. پس از ده ثانیه توقف در نهایت تابش ۱۵ ثانیه ای باقی مانده اعمال شد.

تهیه محلول آهن از ضایعات آهن و سرباره فولاد

به طور خلاصه ۵ گرم از نمونه ها (ضایعات یا سرباره) با ۱۰۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۲۰ درصد (وزنی/وزنی) ترکیب و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ °C قرار گرفتند. پس از این مدت، محلولی سبز رنگ مشاهده و برای تعیین مقدار آهن با روش طیف نورسنجی، از واکنشگر ۱۰۱ - فناترولین استفاده شد [۲۷].

تهیه نانوذره آهن صفر ظرفیتی

برای تهیه نانوذره های آهن صفر ظرفیتی (nZVI)، عصاره چای با محلول ۰/۰۱ مولار از آهن (III) کلرید با نسبت های متفاوت ۱:۱، ۲:۱ و ۴:۱ ترکیب شدند. طی افزودن محلول آهن، رنگ عصاره چای به سرعت از قهوه ای به سیاه تغییر یافت [۲۸] که نشان دهنده تشکیل آهن عنصری است [۲۹]. بهترین و سریع ترین تغییر رنگ در نسبت ۴ به ۱ عصاره چای به محلول آهن سه ظرفیتی مشاهده شد. جامد سیاه رنگ به دست آمده پس از چند بار گریزانه و شستشو با مخلوط آب و اتانول (۱:۱) جدا و برای جلوگیری از اکسایش، nZVI درون اتانول خالص نگهداری شد. شایان

یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (Hitachi H9500)، ساخت ژاپن) استفاده شد. اندازه گیری غلظت آهن در محلول با یک دستگاه طیف سنج فرابنفش - مرئی دو پرتوی (Agilent Cary 60، ساخت آمریکا) انجام شد. برای بررسی ویژگی مغناطیسی نانوذره ها از یک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSMMEghnatis Daghigh Kavir Co) ساخت ایران) و برای تعیین مساحت سطح و میزان تخلخل نانوذره ها با روش BET از یک دستگاه BELSORP-mini II، ساخت سنگاپور استفاده شد. جداسازی مغناطیسی با آهنربای قوی با ابعاد (۱×۳×۵ cm) و قدرت ۱/۴ تسلا صورت پذیرفت.

آماده سازی برگ چای

برای تهیه عصاره چای، نمونه چای خشک فراوری شده به صورت صنعتی و نمونه چای دستچین فصل پاییز و فراوری شده به روش سنتی مورد استفاده قرار گرفت. برای فراوری چای به روش سنتی، ابتدا برگ تازه چای به مدت ۲ تا ۳ روز دور از نور خورشید و در محیطی سر بسته برای خشک شدن قرار داده شد. پس از این مرحله، چای خشک شده بر تخته های چوبی با دست مالش داده شد. پس از مالش، چای به مدت ۳ تا ۴ ساعت در ظرفی سرپوشیده قرار داده شد تا رنگ بگیرد. در مرحله بعد، چای با اجاق گاز به آرامی گرمادهی و خشک شد [۲۵]. سپس، ۱۰ گرم از نمونه های چای خشک با ۲۰۰ میلی لیتر محلول آب مقطر - اتانول (۱:۱) مخلوط و به مدت ۱/۵ ساعت در دمای محیط قرار داده شدند.

استخراج با کمک ریزموج

عصاره برگ چای به روش استخراج با کمک ریزموج و برپایه شرایط بهینه به دست آمده در مطالعه های لی و همکارانش که در استخراج عصاره چای سبز، عامل های موثر در MAE شامل شدت ریزموج، زمان تابش، دفعات تابش و نسبت برگ چای به حلال را مورد ارزیابی و بهینه سازی قرار

ذکر است جامد به دست آمده از این مرحله بدون ویژگی مغناطیسی بود.

ایجاد روکش مغناطیسی بر نانوذره های آهن صفر ظرفیتی ($nZVI@Fe_3O_4$)

با توجه به اکسایش سریع nZVI در حضور اکسیژن [۳۰] و همچنین، برای جلوگیری از تجمع nZVI و ایجاد ویژگی مغناطیسی در آن، پوشش مگنتیت بر هسته nZVI نشانده شد. بدین منظور از یک بالن سه دهانه که در داخل حمام روغن و بر گرمکن قرار گرفته بود، استفاده شد. در یک دهانه بالن، دماسنج و در دهانه دیگر، قیف دکانتور قرار داده شد. دهانه وسط نیز برای اکسیژن زدایی با گاز نیتروژن مورد استفاده قرار گرفت.

nZVI به دست آمده از مرحله پیش با ۲۵۰ میلی لیتر آمونیاک ۴/۵ مولار در داخل بالن سه دهانه مخلوط و با همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از اینکه دمای داخل بالن به $^{\circ}C$ ۸۰ رسید، شیر قیف دکانتور محتوی ۵۰ میلی لیتر از محلول آهن دو ظرفیتی باز شد تا محتویات به آرامی وارد بالن شوند. پس از پایان افزایش محتویات قیف دکانتور، رسوب سیاه رنگ به دست آمده ابتدا با ۲۵۰ میلی لیتر محلول سود ۰/۱ مولار و در نهایت با آب مقطر (۲ مرتبه) شستشو داده شد و به مدت ۱ روز داخل آون با دمای $^{\circ}C$ ۸۵ قرار گرفت. رسوب به دست آمده پس از شستشو، ویژگی مغناطیسی خوبی از خود نشان داد.

نتیجه ها و بحث

تعیین مقدار آهن حاصل از اسیدشویی ضایع های آهن و سرباره فولاد

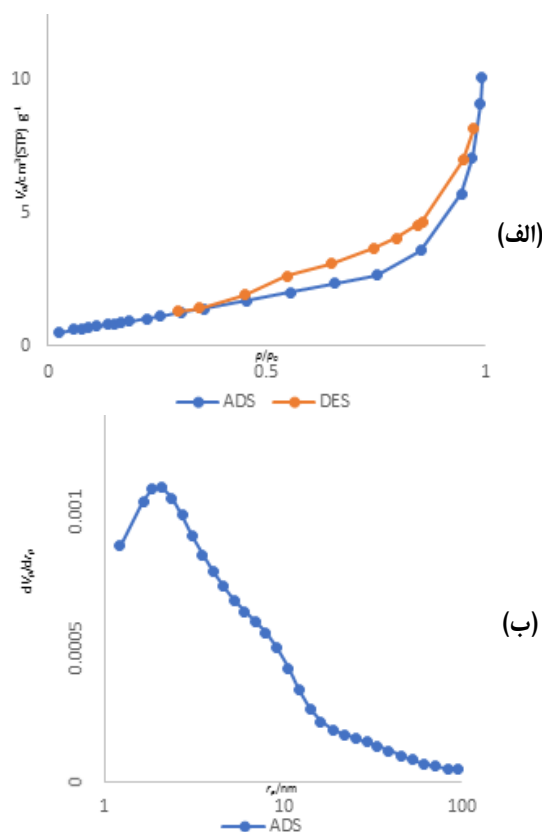
برای محاسبه غلظت یون های آهن در نمونه های هضم شده به دست آمده از سرباره فولاد و ضایع های آهن، طیف نورسنجی یون آهن (II) با استفاده از واکنشگر ۱ و ۱۰- فنانترولین به کار گرفته شد. در این روش، با افزودن

هیدروکسیل آمین هیدروکلرید به نمونه، آهن (III) به آهن (II) کاهش می یابد و آهن (II) پس از واکنش با ۱ و ۱۰- فنانترولین، کمپلکسی رنگی تشکیل می دهد که رابطه جذب نوری محلول و غلظت آهن (II) در طول موج ۵۱۰ نانومتر، از قانون بیر- لامبرت پیروی می کند. برای این منظور به یک سری از بالن های ۱۰۰ میلی لیتری با پیپت مناسب، ۱/۰، ۲/۰، ۵/۰، ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول استاندارد آهن (10 mg l^{-1}) افزوده شد. به هر کدام از بالن های شاهد، استانداردها و مجهول به ترتیب ۱ میلی لیتر محلول هیدروکسیل آمونیم کلرید ۱۰٪ (حجمی / وزنی)، ۵ میلی لیتر محلول ۱ و ۱۰- فنانترولین (1000 mg l^{-1}) و ۸ میلی لیتر محلول سدیم استات ۱۰٪ (حجمی / وزنی) افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد تا رنگ قرمز کمپلکس تشکیل شود. خوانش جذب محلول ها در طول موج ۵۱۰ نانومتر و رسم منحنی واسنجی انجام شد. پس از انجام محاسبه ها، غلظت آهن موجود در محلول های به دست آمده از سرباره فولاد و ضایع های آهن به ترتیب ۱۷۸ و 143 mg l^{-1} تعیین شد.

شناسایی و تعیین ویژگی های نانوذره های $nZVI@Fe_3O_4$

شکل ۱ الگوهای XRD ساختار nZVI تهیه شده، استاندارد Fe_3O_4 و ساختار هسته/پوسته $nZVI@Fe_3O_4$ تهیه شده را نشان می دهد. الگوی الف در این شکل مربوط به نانوذره های آهن صفر ظرفیتی تهیه شده است و پراش ظاهر شده در 2θ حدود ۲۲ به احتمال بیانگر تشکیل کمپلکس ترکیب های آلی به دست آمده از عصاره چای با آهن است، زیرا پلی فنل ها افزون بر نقش کاهندگی به عنوان عوامل پوشاننده نانوذره ها نیز عمل می کنند [۲۹]. همچنین، پراش های مربوط به ساختار هسته/پوسته $nZVI@Fe_3O_4$ (شکل ا-ج) در 2θ حدود ۳۰، ۳۵، ۵۳، ۵۷ و ۶۳ با الگوی استاندارد Fe_3O_4 (شکل ا-ب) همخوانی دارد [۳۱]. به دلیل ماهیت آمورف nZVI تهیه شده از عصاره چای، پیک های آهن اکسیدها و

BJH برای نمونه $nZVI@Fe_3O_4$ را نشان می‌دهد. نمودارهای به‌دست آمده از روش BET با منحنی نوع IVa هم‌دمای جذب فیزیکی و حلقه‌های پسماند نانوذره‌های مغناطیسی با نوع H_3 از طبقه‌بندی IUPAC همخوانی دارد [۳۶ و ۳۵]. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، حجم کل و میانگین قطر حفره‌های نانوذره‌های $nZVI@Fe_3O_4$ به ترتیب $1.150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و 16.67 nm بود. با روش BET مساحت سطح ویژه نانوذره‌ها محاسبه شد و مقدار $3.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به‌دست آمد.

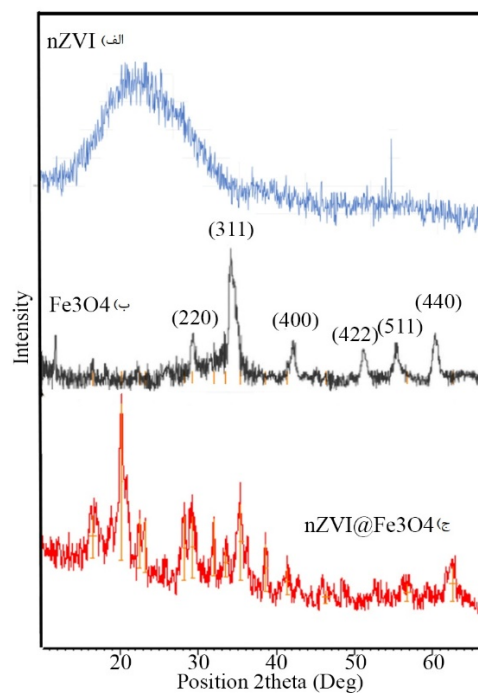


شکل ۲ نمودار هم‌دمای جذب-واحد نیتروژن (الف) و منحنی BJH (ب) برای نمونه $nZVI@Fe_3O_4$

با بررسی تصاویر SEM و TEM نانوذره‌های $nZVI@Fe_3O_4$ در شکل‌های ۳ و ۴، ریخت یکنواخت و

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

هیدروکسیدها بیشتر از پیک‌های مربوط به $Fe(0)$ مشاهده می‌شود [۳۲]. با توجه به نتیجه‌های یادشده و مقایسه و تطابق با مطالعه‌های مشابه، تهیه موفقیت‌آمیز نانوذره‌های Fe_3O_4 بر هسته $nZVI$ را می‌توان تایید کرد. میانگین اندازه نانوذره‌ها (اندازه بلوری) از طریق پهنای نوار بلندترین پیک (FWHM) در فاز ۳۱۱ با معادله دبی-شرر از راه نرم افزار X'Pert HighScore مقدار ۲۱ نانومتر محاسبه شد [۳۳] که با نتیجه‌های به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی همخوانی دارد.



شکل ۱ الگوهای XRD نانوذره‌های nZVI (الف)، الگوی XRD استاندارد Fe_3O_4 (JCPDS: 19-0629) [۳۴] (ب) و الگوی XRD نمونه $nZVI@Fe_3O_4$ (ج)

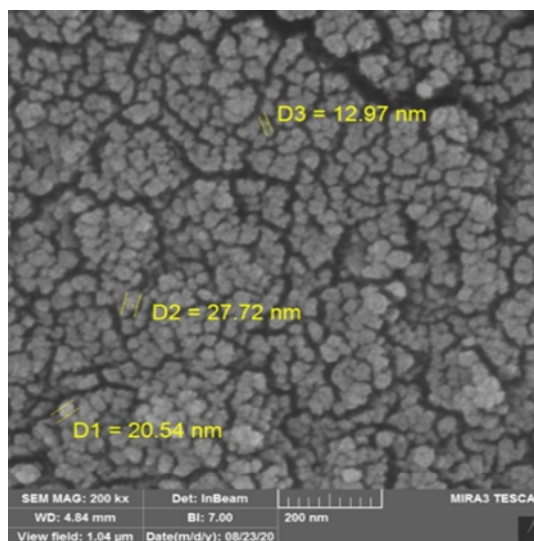
برای بررسی جذب سطحی مواد جامد، از روش BET برای محاسبه سطح ویژه و چگالی مواد جاذب استفاده شد. شکل ۲ نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و منحنی

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

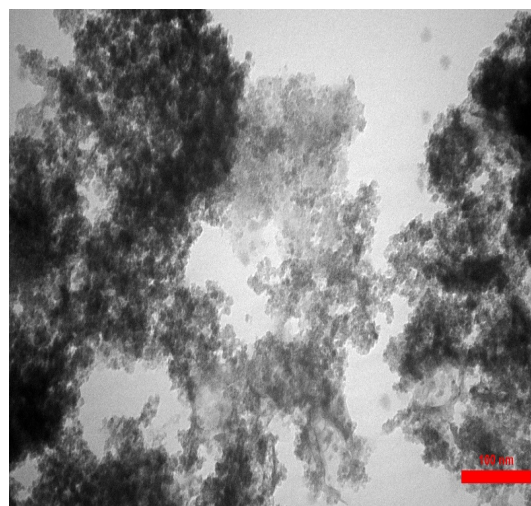
شکل ۵ طیف های FTIR نانوذره های nZVI و nZVI@Fe₃O₄ را نشان می دهد. همان طور که در طیف مربوط به نانوذره های nZVI مشاهده می شود، نوارهای ۱۶۹۳ cm⁻¹ و ۳۴۶۷ به ترتیب ارتعاش های خمشی و کششی گروه OH را نشان می دهد که بیانگر حضور لایه ای از آب جذب شده بر سطح nZVI است [۳۷]. افزون بر این، طی اکسایش nZVI در حضور اکسیژن، تمایل به تشکیل آهن اکسی هیدروکسیدها به ویژه γ -FeOOH از آهن اکسیدها بیشتر است [۳۰]. نوارهای گستره ۲۹۰۰ تا ۳۰۰۰ cm⁻¹ بیانگر حضور گروه های CH به دست آمده از پلی فنل هاست و همچنین، نوار ۶۶۹ cm⁻¹ به دلیل اکسایش جزئی nZVI است. در طیف مربوط به نانوذره های nZVI@Fe₃O₄ نوارهای ظاهر شده در گستره ۴۰۰ تا ۶۰۰ cm⁻¹ وجود اکسیدهای فلزی آهن را تأیید می کند. نوار ۶۱۸ cm⁻¹ به ارتعاش کششی پیوند Fe⁺³-O⁻² در موقعیت چهاروجهی در ساختار اسپینل نسبت داده می شود. افزون بر این، یک نوار با شدت کمتر در ۴۶۶ cm⁻¹ به پیوند Fe⁺³-O⁻² در موقعیت هشت وجهی مربوط می شود. تفاوت نوار جذبی Fe⁺³-O⁻² در موقعیت های هشت وجهی و چهاروجهی، به دلیل تفاوت در طول پیوند در دو موقعیت است [۳۸].

شکل ۶ نمودار به دست آمده از تجزیه مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) را برای نانوذره های هسته/پوسته تهیه شده نشان می دهد. در این بررسی، نمونه جامد در دمای اتاق تحت میدان مغناطیسی ۱۰- تا ۱۰ کیلو اورستد قرار گرفت. با افزایش میدان مغناطیسی اعمالی، مغناطیس پذیری نانوذره های nZVI@Fe₃O₄ تا مقدار ۶/۵ emu g⁻¹ افزایش یافت که رفتار سوپرپارامغناطیسی نانوذره هسته/پوسته را تأیید می کند. کمترین مقدار این مقدار در قیاس با مغناطیس پذیری نانوذره های مغناطیسی (۵۰ تا ۷۵ emu g⁻¹) به دلیل وجود هسته nZVI در مرکز نانوساختار تهیه شده است. پیدایش رفتار ابرپارامغناطیسی در دمای اتاق به دلیل اندازه کوچک نانوذره های تهیه شده است [۳۹].

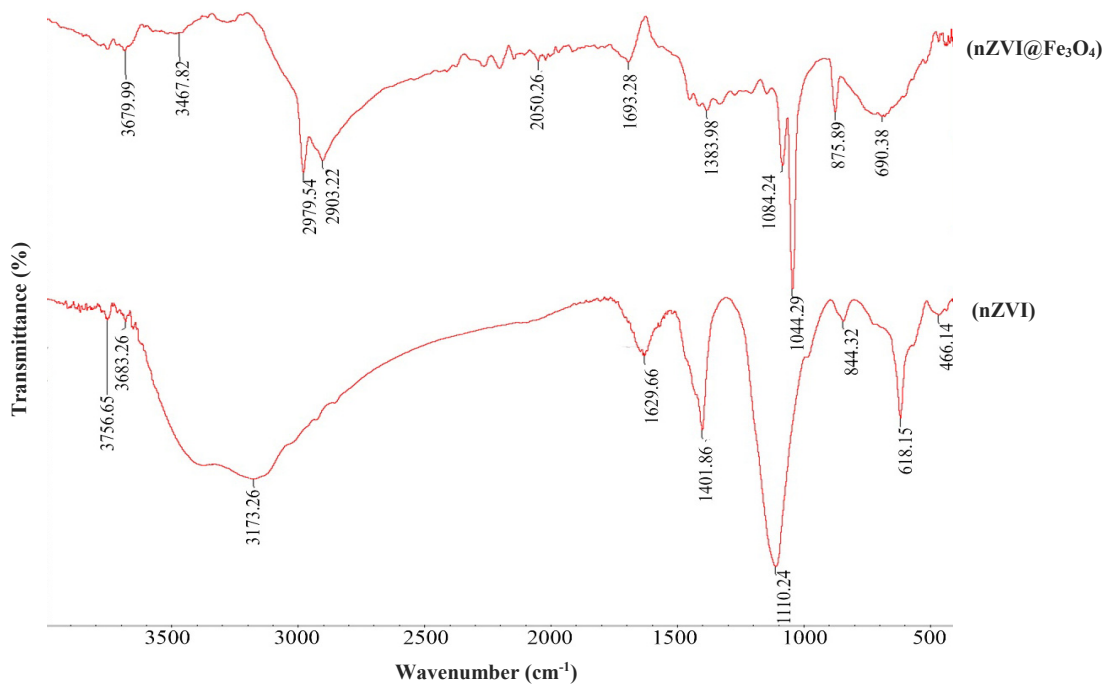
کروی نانوذره های تهیه شده مشاهده می شود. با توجه به تصاویر، قطر ذره ها کمتر از ۳۰ نانومتر برآورد شد. توده های نامنظم نمایش داده شده در تصویر TEM حضور پوشش Fe₃O₄ بر هسته nZVI را تأیید می کند.



شکل ۳ تصویر SEM نانوذره های nZVI@Fe₃O₄



شکل ۴ تصویر TEM نانوذره های nZVI@Fe₃O₄

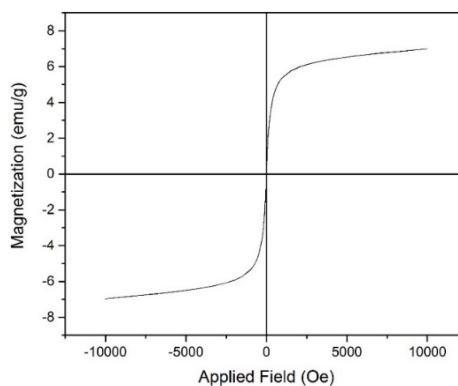


شکل ۵ طیف‌های FTIR نانوذره‌های nZVI و nZVI@Fe₃O₄

جدول ۱ ذره‌های تهیه‌شده در برخی از پژوهش‌ها با عصاره گیاهان متفاوت برای مقایسه نشان داده شده‌اند.

جدول ۱ مقایسه اندازه نانوذره تهیه‌شده و گیاه استفاده شده با مطالعه-های دیگر

مرجع	اندازه ذره‌های به‌دست‌آمده (nm)	گیاه استفاده‌شده	نانوذره
[۴۰]	۱۸-۵۶	کرومولاتا ادوراتا	Fe ₃ O ₄
[۳۴]	۸۰-۷۰	عصاره چای سبز	FeNPs
[۳۲]	۶۰-۴۰	عصاره چای سبز	GT-FeNPs
[۴۱]	۱۹	عصاره گزنه	Fe ₃ O ₄ /polyaniline
پژوهش حاضر	۳۰-۲۰	چای سیاه	nZVI@Fe ₃ O ₄



شکل ۶ نمودار VSM برای نانوذره‌های nZVI@Fe₃O₄

در دهه گذشته، پژوهشگران روش‌های سبز متفاوتی با به‌کارگیری عصاره گیاهان متفاوت ریزاندامگان و ... برای تهیه نانوذره‌های مغناطیسی بر پایه آهن توسعه داده‌اند. در

نتیجه گیری

از این روش برای ایجاد ویژگی مغناطیسی برای nZVI تهیه شده فاقد این ویژگی استفاده کرد. ویژگی ابرپارامغناطیسی نانوذره های Fe_3O_4 امکان استفاده این ذره ها برای اهداف متفاوت پزشکی، صنعتی و ... را فراهم ساخته است. اندازه این ذره ها تعیین کننده کاربرد نهایی آن ها است. طبق تصاویر TEM و الگوهای پراش پرتو ایکس و بررسی های BET، میانگیت اندازه نانوذره ها کمتر از ۳۰ نانومتر تعیین شد. افزون بر ارزیابی و غیرسمی بودن روش تهیه شده پیشنهادی، نانوذره های هسته/پوسته به دست آمده، به دلیل ویژگی مغناطیسی می توانند با یا بدون اصلاح سطح برای اهداف جذب سطحی و کاتالیزی مورد استفاده قرار گیرند.

در این پژوهش نانوذره های $nZVI@Fe_3O_4$ با ساختار هسته/پوسته شامل هسته nZVI به روش سبز و پوسته Fe_3O_4 به روش هم رسوبی شیمیایی تهیه شدند. نانوذره های تهیه شده ساختار و اندازه مناسبی داشتند. استفاده از سرباره فولاد و ضایع های آهن به عنوان منبع عنصر آهن در این روش تهیه شده می تواند موجب بازگشت این مواد به چرخه مصرف شود. همچنین، فراوانی گیاه چای در منطقه شمال کشور و امکان استفاده از عصاره آن به عنوان عامل کاهنده، روش پیشنهادی را به عنوان روشی بسیار دوستدار محیط زیست معرفی می کند. طیف های FTIR، تشکیل لایه های Fe_3O_4 را بر nZVI تایید می کند. در نتیجه می توان

مراجع

- [1] Huang, G.; Xiao, Z.; Zhen, W.; Fan, Y.; Zeng, C.; Li, C.; Water Res. 175, 115684, 2020.
- [2] Moslehyani, A.; Ismail, A.F.; Matsuura, T.; Rahman, M.A.; Goh, P.S.; "Membrane Separation Principles and Applications", Elsevier, USA, 85-110, 2019.
- [3] Miklos, D.B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K.G.; Drewes, J.E.; Hübner, U.; Water Res. 139, 118-31, 2018.
- [4] Santhosh, C.; Velmurugan, V.; Jacob, G.; Jeong, S.; Grace, A.N.; Bhatnagar, A.; Chem. Eng. J. 306, 1116-37, 2016.
- [5] Dąbrowski, A.; Adv. Colloid Interface Sci. 93, 135-224, 2001.
- [6] Mohammed, A.; Isra'a S.; Environ. Technol. Innov. 10, 162-74, 2018.
- [7] Chu, X.; Hou, Y.; "Magnetic Nanomaterials - Fundamentals, Synthesis and Applications", John Wiley & Sons, USA, 2017.
- [8] Hasany, F.; Ahmed, I.; Jose, R.; Rehman, A.; J. Nanosci. Nanotechnol. 1(1), 1-11, 2011.
- [9] Majidi, S.; Zeinali, F.; Farkhani, S.; Soleymani, M.; Akbarzadeh, A.; Artife Cell Nanomed. B 44, 722-34, 2016.
- [10] Ken, D.S.; Sinha, A.; Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 14, 100344, 2020.
- [11] Stefaniuk, M.; Oleszczuk, P.; Ok, Y.; Chem. Eng. J. 287, 618-32, 2016.
- [12] Thomas, C.; Rosales, J.; Polanco, J.; Agrela, F.; "New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete", Woodhead Publishing, UK, 169-90, 2019.
- [13] Asi, I.; Qasrawi, H.; Shalabi, F.; J. Civ. Eng. 34, 902-11, 2007.
- [14] Machado, S.; Pinto, S.; Grosso, J.P.; Nouws, H.; Albergaria, J.; Delerue-Matos, C.; Sci. Total Environ. 445-446, 1-8, 2013.
- [15] Plaza, M.; Domínguez-Rodríguez, G.; Castro-Puyana, M.; Marina, M.; "Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications", Woodhead Publishing, UK, 177-232, 2018.
- [16] Raftani Amiri Z.; Maddah, P.; J. Food Res., 25(3), 419-426, 2015.
- [17] Astill, C.; Birch, M.; Dacombe, C.; Humphrey, P.; Martin, P.; Journal of Agricultural and Food Chemistry 49, 5340-7, 2001.

- [18] Bucić-Kojić, A.; Planinić, M.; Tomas, S.; Bilić, M.; Velić, D.; *Journal of Food Engineering* 81, 236-42, 2007.
- [19] Babu, B.; Rastogi, N.K.; Raghavarao, K.; *Chemical Engineering and Processing* 47, 83-9, 2008.
- [20] Khan, M.; Abert-Vian, M.; Fabiano-Tixier, A.; Dangles, O.; Chemat, F.; *Food Chem.* 119, 851-8, 2010.
- [21] Spigno, G.; Faveri, D.; *Journal of Food Engineering* 93, 210-7, 2009.
- [22] Alonso-Salces, R.; Korta, E.; Barranco, A.; Berrueta, L.; Gallo, B.; Vicente, F.; *J Chromatogr A.* 933, 37-43, 2001.
- [23] Fiori, L.; de Faveri, D.; Casazza, A.; Perego, P.; *CyTA-J. Food* 7, 163-71, 2009.
- [24] Zderic, A.; Zondervan, E.; *Chem. Eng. Res. Des.* 109, 586-92, 2016.
- [25] Rofigari Haghghat, S.; Sabori Helestani, S.; Cheraghi, K.; Shokrgozar, S.A.T.; *Journal of water and soil science*; 13(47), 437-442, 2009.
- [26] Li, D.; Jiang, J.; *Int. J. Food Sci. Nutr.* 61, 837-45, 2010.
- [27] Veerabhadraswamy, M.; Devaraj, T.; Jayanna, B.; *Anal. Chem. Lett.* 8, 757-68, 2018.
- [28] Gottimukkala, K.; Harika, R.; Zamare, D.; *J. Nanomed Biother. Discov.* 7, 151, 2017.
- [29] Mystrioti, C.; Sparis, D.; Papasiopi, N.; Xenidis, A.; Dermatas, D.; Chrysochoou, M.; *Bulletin of environmental Contamination and Toxicology.* 94, 302-7, 2015.
- [30] Liu, A.; Liu, J.; Han, J.; Zhang, W-x.; *J. Hazard Mater.* 322, 129-35, 2017.
- [31] Loh, K.S.; Yook Heng, L.; Musa, A.; Salmah, A.; Ishak, Z.; *Sensors.* 8, 2008.
- [32] Shahwan, T.; Abu Sirriah, S.; Nairat, M.; Boyacı, E.; Eroğlu, A.E.; Scott, T.B.; *Chem. Eng. J.* 172, 258-66, 2011.
- [33] Chang, P.; Yu, J.; Ma, X.; Anderson, D.; *Carbohydr. Polym.* 83, 640-4, 2011.
- [34] Huang, L.; Luo, F.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R.; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137, 154-9, 2015.
- [35] Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M.; "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface area, Pore size and Density", Springer Science & Business Media, Dordrecht, 2012.
- [36] Sing, K.S.; Williams, R.T.; *Adsorption Science & Technology* 22, 773-82, 2004.
- [37] Singh, R.; Misra, V.; Singh, R.P.; *J. Nanopart. Res.* 13.4063-73, 2011.
- [38] Ma, M.; Zhang, Y.; Yu, W.; Shen, H.; Zhang, H.; Gu, N.; *Cclloid Surface. A* 212, 219-26, 2003.
- [39] Aharoni, A.; Jakubovics J.; *Philos. Mag. B* 24, 1892-4, 1988.
- [40] Nnadozie, E.C.; Ajibade, P.A.; *Mater Lett.* 263, 127145, 2020.
- [41] Izadi, M.; Shahrabi, T.; Ramezanzadeh, B.; *J. Ind. Eng. Chem.* 57, 263-74, 2018.

تهیه منعقدکننده‌های شیمیایی پلی‌آلومینیم کلرید و پلی‌آلومینیم فریک کلرید برای تصفیه آب و مقایسه کارایی آن‌ها با نمونه تجاری

اکبر رستمی ورتونی^{۱*}، علیرضا مرادزاده آقبلاغ^۲ و علی شاکر^۳

۱. استادیار شیمی معدنی گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

۲. کارشناسی ارشد شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

۳. دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

دریافت: فروردین ۱۴۰۰ بازنگری: خرداد ۱۴۰۰ پذیرش: تیر ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.688223



20.1001.1.17359937.1400.15.4.5.6

چکیده

در این پژوهش، با توجه به مزایای کاربردی و اقتصادی منعقدکننده‌های برپایه آلومینیم، نمونه‌های پلی‌آلومینیم کلرید و پلی‌آلومینیم فریک کلرید با روشی ساده و کم‌هزینه تهیه شدند. بسپارهای تهیه‌شده با روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی فلوروسانس پرتو ایکس (XRF)، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) شناسایی شدند. برپایه طیف‌سنجی فروسرخ مشخص می‌شود که ویژگی ساختاری بسپارهای تهیه‌شده با منعقدکننده تجاری مشابه است. پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن پیوندهای Fe-OH-Fe یا Al-OH-Al و ارتعاش خمشی Fe-OH می‌توانند به ترتیب در گستره ۱۰۸۰ تا ۱۱۳۰ cm^{-1} و ۷۷۰ cm^{-1} ظاهر شوند. حضور عناصر O، Cl، Al و Fe در نمونه‌های آهن‌دار قابل مشاهده است. در پایان، کارایی منعقدکننده‌های بسپاری در فرایند لخته‌سازی تصفیه آب با دستگاه جام‌آزمون مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان دادند که نمونه پلی‌آلومینیم کلرید (PAC)، توانایی لخته‌سازی بهتری دارد و منعقدکننده‌های آهن‌دار نقش مناسب‌تری در کدورت‌های بالاتر ایفا می‌کنند.

واژه‌های کلیدی: منعقدکننده‌های بسپاری، لخته‌شدن، تصفیه آب و فاضلاب، پلی‌آلومینیم کلرید، پلی‌آلومینیم فریک کلرید

مقدمه

انعقاد و لخته‌سازی است، یافتن مواد و روش‌هایی که حداقل هزینه را در برداشته باشند اهمیت بسزایی دارد. افزودن یک ماده منعقدکننده به آب موجب خنثی‌شدن بار ذره‌های کلوییدی می‌شود. این ذرها با نزدیک‌شدن به هم ذره‌های سنگین‌تری را ایجاد می‌کنند. برای کامل‌کردن این عمل و ایجاد لخته‌های بزرگتر از ترکیب‌هایی مانند سدیم‌آلومینات، بنتونیت، سدیم سیلیکات و انواع پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی، آنیونی و غیریونی به نام کمک منعقدکننده استفاده می‌شود. لخته‌های به‌دست آمده که ذره‌های معلق و کلوییدی را به‌همراه دارند، به‌اندازه کافی درشت هستند و به‌راحتی ته‌نشین و صاف می‌شوند [۱۰ و ۱۱]. عمل ناپایداری‌سازی ذره‌های کلوییدی به کمک نمک‌های فلزی معدنی، بیشتر از راه فشرده‌گی لایه مضاعف الکتریکی موجود در اطراف این ذرها صورت می‌پذیرد. حال آنکه منعقدکننده‌های بسیاری، ناپایداری‌سازی را از راه جذب بر سطح ذره‌های کلوییدی و ایجاد پل‌های پیوندی ذره-بسیار-ذره انجام می‌دهند. بنابراین، با نمک‌های بسیاری-فلزی مانند پلی‌آلومینیم کلرید می‌توان هر دو عملکرد ناپایداری‌سازی را به‌صورت هم‌زمان انجام داد که موجب بهبود و سرعت‌بخشی عملیات ناپایداری‌سازی ذره‌ها می‌شود. در نتیجه، رشد سریع‌تر لخته‌ها و در پایان بهبود جداسازی ذره‌های کلوییدی در فرایند تصفیه در پی دارد [۱۲ تا ۱۵].

به‌کارگیری برخی منعقدکننده‌های شیمیایی با اثرات زیان‌باری برای سلامتی انسان همراه است. برای مثال، کاربرد آلومینیم برای حذف کدورت در تصفیه‌خانه‌ها، موجب انحلال مقادیر زیادی یون آلومینیم در آب آشامیدنی می‌شود. در سال‌های اخیر، پژوهش‌ها نشان دادند که مقادیر بالای آلومینیم آب آشامیدنی، عاملی مشکوک در تقویت ابتلا به آلزایمر شناخته شده است [۱۶]. مواد منعقدکننده باید ویژگی‌های متفاوتی مانند قیمت پایین، دستیابی آسان، راحتی کاربرد و پایداری شیمیایی هنگام ذخیره‌سازی داشته باشند. همچنین، این مواد باید ترکیب‌های نامحلولی تشکیل دهند، یا به‌شدت بر سطح ذره‌ها

زیاد شدن جمعیت و توسعه صنایع شیمیایی موجب افزایش مصرف آب، تولید فاضلاب و آلودگی محیط‌زیست می‌شوند. آبی که به‌صورت طبیعی و یا در اثر دخالت انسان آلوده شده باشد، باید برای تبدیل به آب مناسب برای مصارف آشامیدنی، کشاورزی یا صنعتی، فرایندهای متفاوت تصفیه را بگذراند [۱ تا ۵]. عوامل ایجادکننده کدورت در آب سطحی به‌طور عمده شامل موادی از قبیل ذره‌های خاک رس، ویروس‌ها، باکتری‌ها، کودهای آلی مانند هیومیک اسید و یا دیگر مواد معدنی مانند سیلیکات و آزبست هستند [۶]. کدورت ضمن ایجاد ظاهری نامناسب و عدم شفافیت در منابع آب، می‌تواند پناهگاهی برای ریزاندامگان‌ها در برابر فرایند گندزدایی باشد که موجب کاهش بازده این فرایند می‌شود [۷]. مهم‌ترین و اصلی‌ترین عامل ایجاد کدورت در آب‌های سطحی، ذره‌های ریز کلوییدی (با اندازه 0.1 تا $1 \mu\text{m}$) هستند که بیشتر به‌دلیل داشتن بار منفی در سطح خود، به‌سادگی قابل ته‌نشینی نبوده و در آب معلق می‌مانند [۸]. هر چه ذره‌های معلق در آب ریزتر باشند، برای حذف آن‌ها احتیاج به روش‌ها و دستگاه‌های پیچیده‌تری است. ته‌نشینی ذره‌ها به‌طور طبیعی ممکن است چندین ماه و حتی سال به‌طول بیانجامد. باید توجه داشت که از نظر زمان فرایند، صرف بیش از چند ساعت برای جداسازی قابل قبول نیست. بنابراین، فرایند تصفیه یا زلال‌سازی آب بدون استفاده از موادی که سرعت ته‌نشینی ذره‌های کلوییدی را افزایش دهند، غیرممکن به نظر می‌رسد [۹]. انعقاد فرایندی است که طی آن با افزودن ترکیب‌هایی مانند آلومینیم سولفات، فریک کلرید، پلی‌آلومینیم کلرید (PAC) و غیره، ذره‌های کلوییدی به یکدیگر چسبیده و اجزای درشت‌تر و قابل ته‌نشینی را تشکیل می‌دهند. از آنجایی که یکی از پرهزینه‌ترین بخش‌ها در عملیات تصفیه آب، بخش

AlO_4 احاطه شده با دوازده واحد AlO_6 هشت وجهی به شکل یک قفس^۱ باشند. نتیجه های به دست آمده نشان دادند که این نمونه تا حد مطلوبی قادر به حذف مواد آلی و معدنی رنگزا از آب آشامیدنی، فاضلاب های کشاورزی و نیز صنایع آبکاری هستند. همچنین، بررسی ها نشان دادند که این فرآورده، آلومینیم بسیاری بالا، قلیابیت بالا و نیز روش آماده سازی ساده و با هزینه پایین تری نسبت به نمونه تجاری دارد. با این حال، این روش به دلیل پیچیدگی های فرایندی در مقیاس بالاتر در حال حاضر امکان صنعتی شدن نداشته و در مقیاس آزمایشگاهی باقی مانده است. امروزه استفاده از منعقدکننده های بسیاری حاوی عنصر آهن به طور چشمگیری توسعه پیدا کرده است. حضور یون Fe^{3+} ، با انحلال نمک های اسیدی آهن دار مانند آهن (III) کلرید، هنگام فرایند بسپارش می تواند موجب جایگزینی آن با یون Al^{3+} در زنجیره بسیاری شود و ساختار جدیدی تشکیل یافته از هر دو عنصر را به وجود آورد که ناشی از داشتن ظرفیت مشابه یون Fe^{3+} و یون Al^{3+} است. در نتیجه، فرآورده نهایی به صورت چندسازه پلی آلومینیم کلرید و پلی فریک کلرید، با عنوان پلی آلومینیم فریک کلرید^۲ به دست می آید. از مزایای وارد کردن یون آهن در ساختار منعقدکننده های بسیاری بر پایه آلومینیم، کاهش میزان آلومینیم مصرفی و در نتیجه کاهش قیمت تمام شده فرآورده نهایی است [۲۷]. منعقدکننده های بسیاری به ویژه پلی آلومینیم کلرید در تصفیه خانه های آب و فاضلاب و نیز صنایعی مانند کاغذسازی و صنایع سلولزی کاربرد فراوانی دارند [۲۸]، ولی تاکنون نسبت به تولید آزمایشگاهی و صنعتی انواع متفاوت آنها اقدامی اساسی صورت نگرفته است. بنابراین، در این پژوهش سعی شد تا مواد منعقدکننده پلی آلومینیم کلرید (PAC) و پلی آلومینیم فریک کلرید (PAFC) با کمترین هزینه و بیشترین بازده، در

جذب شوند تا غلظت ذره های باقی مانده را که ممکن است در طی مرحله تصفیه عبور کنند، به کمینه ممکن برساند. انتخاب نوع و مقدار مصرف ماده منعقدکننده به ویژگی های آن، نوع ذره های رسوبی و کیفیت آب بستگی دارد [۱۷]. در سال های اخیر، پژوهش های زیادی در مورد کاربرد منعقدکننده های طبیعی از جمله دانه های نیرمالی، کیتوسان، کاکتوس، مورینگا ایفر، بلوط، دانه انگور، بقولات، تانن، نشاسته و بامیه برای حذف ذره های کلوییدی صورت گرفته است [۱۸ تا ۲۲]. با توجه به اینکه استفاده از این منعقدکننده ها یا کمک منعقدکننده ها در مقیاس های بزرگ از لحاظ اقتصادی و عدم دسترسی امکان پذیر نیست، برای رفع مشکل های مربوط به منعقدکننده های طبیعی و بهبود کیفیت تصفیه، استفاده از مواد بسیاری پیشنهاد شده است [۲۳]. پلی آلومینیم کلرید، با ساختار $[\text{Al}_2(\text{OH})_x\text{Cl}_{6-x}\cdot\text{YH}_2\text{O}]_z$ ، ($Z < 15$, $X \approx 15$)، از مواد بسیاری منعقدکننده است که از واکنش شیمیایی آلومینیم هیدروکسید با هیدروکلریدریک اسید در دمای حدود 150°C تولید می شود. استفاده از این ترکیب به دلیل عملکرد بهتر در نتیجه درشت مولکول بودن و تشکیل زنجیره سنگین با قابلیت ته نشینی مناسب، ویژگی خوردگی پایین و تولید ضایع های ناچیز به صورت چشمگیری در دنیا در حال افزایش است. دامنه عملکردی در گستره وسیعی از pH، حساسیت کم نسبت به دما، کاهش باقی مانده آلومینیم نسبت به منعقدکننده های فلزی دیگر، کاهش لجن تولیدی و سهولت آبگیری لجن تولید شده در تصفیه از مزایای دیگر منعقدکننده های بسیاری است [۲۴ تا ۲۶]. در پژوهشی، ذکر یا و همکارانش [۱۰]، یک نمونه آزمایشگاهی از پلی آلومینیم کلرید (PAC) را با زنجیره هایی شامل سیزده اتم آلومینیم (Al_{13}) با روش تیترا کردن ناپیوسته محلول سدیم هیدروکسید با محلول آلومینیم کلرید تحت اختلاط شدید تهیه کردند. تجزیه و تحلیل ساختاری نشان می دهد که این زنجیره ها می توانند به صورت یک هسته مرکزی چهاروجهی

1. Keggin Al_{13} structure

2. Polyaluminum Ferric Chloride (PAFC)

آب و فاضلاب استان قم و بر آب تصفیه‌خانه شهر دلیجان، انجام شدند.

تهیه منعقدکننده پلی‌آلومینیم کلرید (PAC)

برای تهیه نمونه پلی‌آلومینیم کلرید (PAC) از روش زوبولیس^۴ و همکاران استفاده شد، با این تفاوت که در نوع و نیز نسبت برخی واکنش‌دهنده‌ها تغییر ایجاد شد [۲۶]. در ابتدا، ضایع‌های آلومینیمی چندین بار با حلال‌های آب و استون برای حذف ناخالصی‌ها شسته شدند. سپس، در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۱۵ گرم از ضایع‌های آلومینیمی در ۱۰۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید در دمای حدود ۷۰°C حل و سپس با کاغذ صافی صاف شد. در بشر دوم، محلولی از سدیم آلومینات با انحلال ۱۵ گرم از ضایع‌های آلومینیم در محلول ۵۰٪ سود سوزآور به‌دست آمد. این محلول به‌آرامی به محلول صاف‌شده مرحله پیش که به‌سرعت با همزن مغناطیسی می‌چرخید، افزوده شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه از انجام واکنش، رسوب پلی‌آلومینیم کلرید سفید رنگ به‌دست آمده صاف و به‌مدت یک ساعت در آون با دمای ۱۰۰°C خشک شد.

تهیه منعقدکننده‌های پلی‌آلومینیم فریک کلرید (PAFC1) و (PAFC2)

تهیه این ماده منعقدکننده بسیاری همانند روش تهیه پلی‌آلومینیم کلرید است، با این تفاوت که برای تهیه نمونه PAFC1، مقدار ۲ گرم از آهن (III) کلرید صنعتی به مخلوط ۱۳ گرم از آلومینیم ضایعاتی و ۱۰۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید و یا برای تهیه نمونه PAFC2، مقدار ۵ گرم از نمونه صنعتی آهن (III) کلرید به مخلوط ۱۰ گرم آلومینیم ضایعاتی و ۱۰۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید در دمای ۷۰°C افزوده شد و پس از حل‌شدن، هر دو محلول با استفاده از کاغذ صافی صاف شدند. سپس، محلول سدیم آلومینات (محلول ضایعات آلومینیم در محلول ۵۰٪ سود سوزآور) به آرامی به

فاز آزمایشگاهی تهیه و شرایط لازم برای تولید انبوه و اقتصادی آن‌ها فراهم شود. در پایان، کارایی مواد بسپاری تهیه‌شده در فرایند انعقاد تصفیه آب و فاضلاب با نمونه چینی (CS^۱) در این صنعت، مقایسه شدند.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مواد مورد نیاز در این پژوهش شامل هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید و آهن (III) کلرید با خلوص صنعتی خریداری شدند. همچنین، برای تولید منعقدکننده‌های بسپاری از ضایع‌های آلومینیم استفاده شد. نمونه منعقدکننده وارداتی چینی مورد استفاده در تصفیه‌خانه آب شهر دلیجان برای مقایسه کارایی نمونه‌های منعقدکننده تهیه‌شده در فرایند لخته‌سازی به‌کارگرفته‌شد. طیف‌های فروسرخ با طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه ساخت شرکت Agilent مدل Cary 630 گرفته شده‌اند. طیف‌سنج فلورئورسانس پرتو ایکس (XRF^۲) مدل PW1410 ساخت شرکت Philips برای تجزیه عنصری نمونه‌های تهیه‌شده مورد استفاده قرارگرفت. ریخت‌شناسی منعقدکننده‌های بسپاری و توزیع ذره‌ها با یک میکروسکوپ الکترونی پوشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MV2300 انجام شد. شناسایی عنصرهای موجود در نمونه‌ها با طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) و به‌کارگیری طیف‌سنج مدل EDS (S3700N) انجام شد. برای خشک‌کردن مواد نهایی، دستگاه آون ساخت ایران مدل DZF-6020 به‌کار گرفته شد. بررسی کارایی مواد منعقدکننده تهیه شده با دستگاه‌های کدورت‌سنج ساخت شرکت HACH و جام‌آزمون^۳ مدل C6F ساخت شرکت Scientifica VELP موجود در آزمایشگاه شرکت

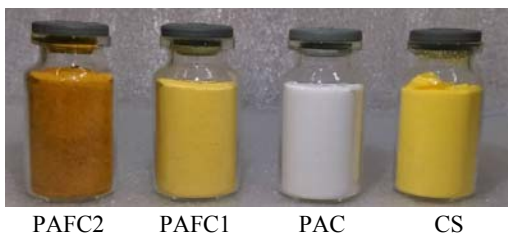
1. Chinese Sample (CS)

2. X-Ray Fluorescence (XRF)

3. Jar test

4. Zouboulis

تهیه شده PAFC1 تفاوت چندانی با منعقدکننده تجاری (CS) ندارد. از آنجایی که مواد منعقدکننده به عنوان یک افزودنی مستقیم در تصفیه آب استفاده می شوند، بنابراین، نباید دارای ناخالصی های مضر برای سلامت و کیفیت آب تصفیه شده باشند. بنابراین، به منظور مشخص یابی ترکیب شیمیایی نمونه تجاری منعقدکننده استفاده شده در تصفیه خانه آب و فاضلاب و مقایسه اجزای آن با منعقدکننده های تهیه شده بسیاری از روش XRF استفاده شد و نتیجه های مربوطه در جدول ۱ گردآوری شده است.



شکل ۱ تصاویر نمونه های منعقدکننده

هر یک از محلول های تهیه شده که در حال مخلوط شدن شدید بودند، افزوده شد. پس از گذشت ۳۰ دقیقه از انجام واکنش ها، رسوب های پلی آلومینیم فریک کلرید زرد یا زرد مایل به قهوه ای به دست آمدند.

ارزیابی منعقدکننده ها در فرایند لخته سازی (جام آزمون)

ابتدا محلول ۱۰۰۰ ppm منعقدکننده با حل کردن ۰/۱ گرم از منعقدکننده مورد نظر در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه شد. سپس، به ترتیب ۱ تا ۵ میلی لیتر از محلول منعقدکننده (۱ تا ۵ ppm) به بشرهای یک لیتری حاوی آب ورودی تصفیه خانه قم افزوده شد. بشرها در درون دستگاه جام آزمون قرار گرفتند و در ابتدا به مدت ۱ دقیقه با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه و در ادامه به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۳۰ دور در دقیقه هم زده شدند. پس از آن، دستگاه جام آزمون خاموش شد و ۳۰ دقیقه فرصت ته نشینی به بشرها داده شد. در پایان، کدورت محلول با دستگاه کدورت سنج اندازه گیری شد.

نتیجه ها و بحث

مشخصه یابی مواد تهیه شده

شکل ۱ تصاویر منعقدکننده های تهیه شده و نمونه پلی آلومینیم کلرید تجاری (CS) را نشان می دهد. رنگ نمونه

جدول ۱ نتیجه XRF نمونه چینی و منعقدکننده های بسیاری تهیه شده

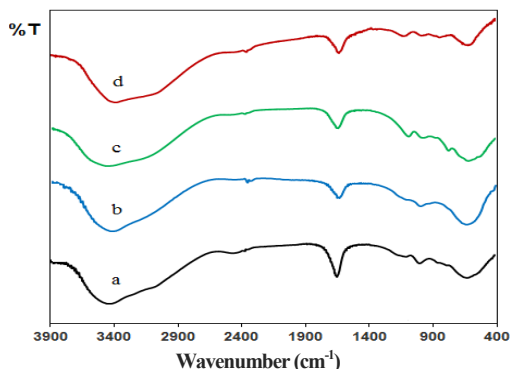
ترکیب (%)											عنصر (ppm)										نمونه
LOI [†]	P ₂ O ₅	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Rb	Sr	Zn	Ba	S	Co	Pb	As	Cr	Cl		
۵۸٫۶	۰٫۱۱	۰٫۴۱	۰٫۱۹	۰٫۱۲	۰٫۱۷	۴٫۹۰	۱٫۹۰	۱۹٫۸۰	۱٫۸۰	۲۶	۸۸	-	۴۳۱	۴۳۹	۷۹	۵۳	-	۵۴	>۲٫۵%	CS	
۶۳٫۴	۰٫۰۴	۰٫۰۶	۳٫۲۰	۰٫۰۱	-	۰٫۱۰	-	۳۰٫۹۰	-	-	-	۰٫۰۰۱	۰٫۰۱۰	۰٫۶۰	-	-	-	-	-	>۲%	PAC
۶۴٫۳	۰٫۰۳	۰٫۰۶	۲٫۳۰	۰٫۰۲	-	۰٫۱۰	۱٫۵۰	۲۹٫۵۰	-	-	-	۰٫۰۰۱	۰٫۰۰۴	۰٫۵۷	-	-	-	-	-	>۲%	PAFC1
۴۹٫۹	۰٫۰۱	۰٫۰۱	۰٫۰۱	-	۱٫۰۸	۰٫۰۰۲	۷٫۶۰	۱۹٫۳۰	-	۲۱	۳۹	۶۴	۲۷	۱۵۳	۱۲	۲۱	۱۰	۷۷	>۳%	PAFC2	

*LOI: Loss On Ignition (950 °C, 1.5h)

تفسیر طیف ها در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به حضور گروه های عاملی یکسان در ساختار مواد منعقدکننده مورد بررسی

شکل ۲ طیف های FTIR برای نمونه منعقدکننده تجاری و نمونه های بسیاری تهیه شده را نشان می دهد. همچنین، خلاصه

مربوط به Fe-OH-Fe یا Al-OH-Al می‌توانند ظاهر شوند [۳۲].



شکل ۲ طیف‌های FTIR نمونه‌های (a) CS، (b) PAC، (c) PAFC1 و (d) PAFC2

در این کار پژوهشی، تفاوت قابل توجهی در طیف‌های FTIR آن‌ها دیده نمی‌شود. برای نمونه‌های آهن‌دار PAFC1 و PAFC2 (شکل‌های ۲-c و ۲-d)، ارتعاش خمشی مربوط به Fe-OH را می‌توان در 770 cm^{-1} مشاهده کرد [۲۹]. نوارهای پهن در گستره 3300 cm^{-1} تا 3450 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی گروه‌های هیدروکسیل مربوط هستند. ارتعاش خمشی مولکول‌های آب موجود در ساختار منعقدکننده‌ها در گستره 1600 cm^{-1} تا 1650 cm^{-1} ظاهر می‌شوند [۳۰]. گروه‌های اکسو یا پل‌های اکسو، نوارهای جذبی مشخصی را به ترتیب در گستره 900 cm^{-1} تا 1100 cm^{-1} و 700 cm^{-1} تا 900 cm^{-1} نشان می‌دهند [۳۱]. همچنین، در گستره 1080 cm^{-1} تا 1130 cm^{-1} ارتعاش‌های کششی نامتقارن

جدول ۲ شیوه‌های ارتعاشی مربوط به طیف‌های FTIR منعقدکننده‌های تهیه شده و تجاری

نوع ارتعاش	عدد موجی (cm^{-1})			
	CS	PAC	PAFC1	PAFC2
ارتعاش کششی گروه‌های OH	۳۴۳۰	۳۴۳۵	۳۴۳۶	۳۳۸۸
ارتعاش خمشی مولکول‌های آب داخل ساختار بسپاری	۱۶۴۰	۱۶۲۹	۱۶۴۵	۱۶۳۹
ارتعاش کششی نامتقارن Al-OH-Al یا Fe-OH-Fe	۱۰۸۷	۱۰۹۱	۱۰۸۴	۱۱۲۶
ارتعاش خمشی Al-OH_2	۹۸۹	۱۰۰۰	۹۷۸	۹۸۹
ارتعاش کششی متقارن $\text{Al-O}(\text{AlO}_4)$	۶۲۲	۶۲۵	۶۱۷	۶۲۴

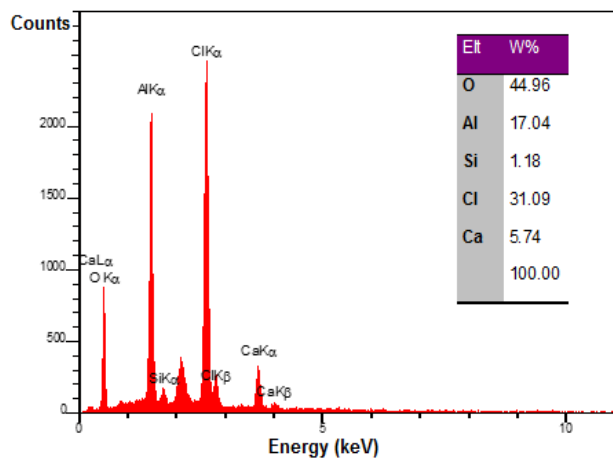
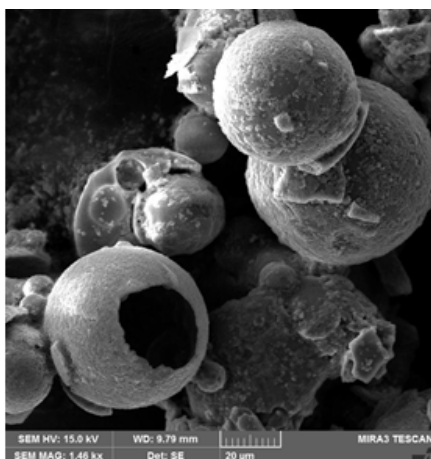
خشک کردن افشانه‌ای^۱ با گستره دمایی ثابت استفاده می‌شود. در صورتی که نمونه‌های تهیه شده در شرایط آزمایشگاه در آن تولید می‌شوند که امکان ایجاد ذره‌های آمورف را فراهم می‌کند [۳۳]. با این حال، این تغییر در ریخت تأثیر چندانی بر قدرت لخته‌گذاری ندارد و پس از تشکیل لخته‌ها، ته‌نشینی ذره‌های بسپاری به همراه مواد معلق در آب اتفاق می‌افتد و در پایان آبی شفاف و زلال باقی می‌ماند. طیف‌های EDS حضور سه عنصر اصلی Al، Cl و O در همه منعقدکننده‌ها را به خوبی نشان می‌دهند. به دلیل کاربرد

شکل‌های ۳ تا ۶ تصاویر FESEM و داده‌های مربوط به طیف EDS برای نمونه تجاری چینی و منعقدکننده‌های تهیه شده را نشان می‌دهند. ریخت ذره‌های تشکیل‌دهنده منعقدکننده‌ها در تصاویر FESEM نشان داده شده است. تغییر ریخت در نمونه‌ها از حالت با ذره‌های کروی منظم در نمونه تجاری چینی (شکل ۳) به حالت نامنظم آمورف در نمونه‌های تهیه شده به دما و شرایط مورداستفاده هنگام خشک کردن فرآورده مربوط است. هنگام تهیه نمونه‌های تجاری در مرحله خشک کردن نهایی نمونه از روش

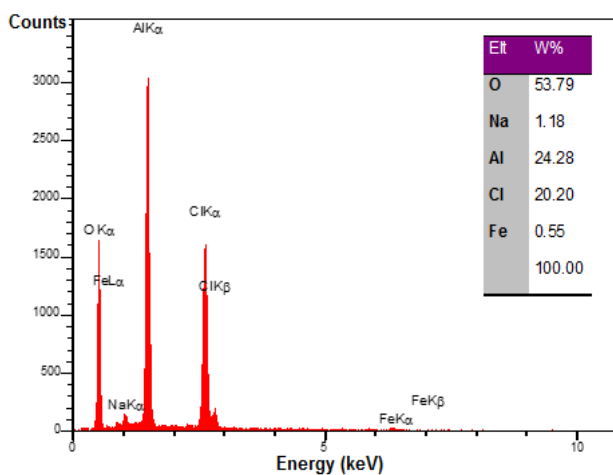
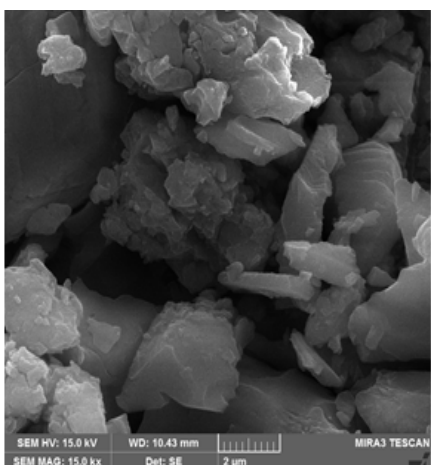
تهیه منعقدکننده های شیمیایی پلی آلومینیم کلرید و پلی آلومینیم ...

PAFC1 به وضوح از طیف EDS آن‌ها قابل تشخیص است. حضور آهن در طیف EDS نمونه PAC تهیه شده به ناخالصی آلومینیم ضایعاتی مربوط می‌شود.

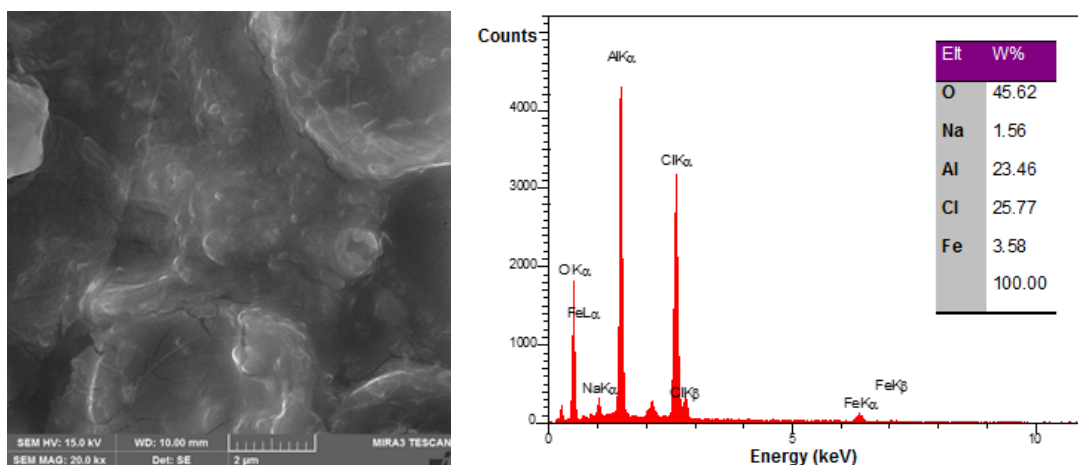
سدیم آلومینات در تهیه نمونه‌های منعقدکننده به جای کلسیم آلومینات مورد استفاده هنگام تولید نمونه تجاری چینی، عنصر Na به جای Ca در نمودارهای EDS مشاهده می‌شود. مقدار درصد بیشتر آهن موجود در نمونه PAFC2 نسبت به



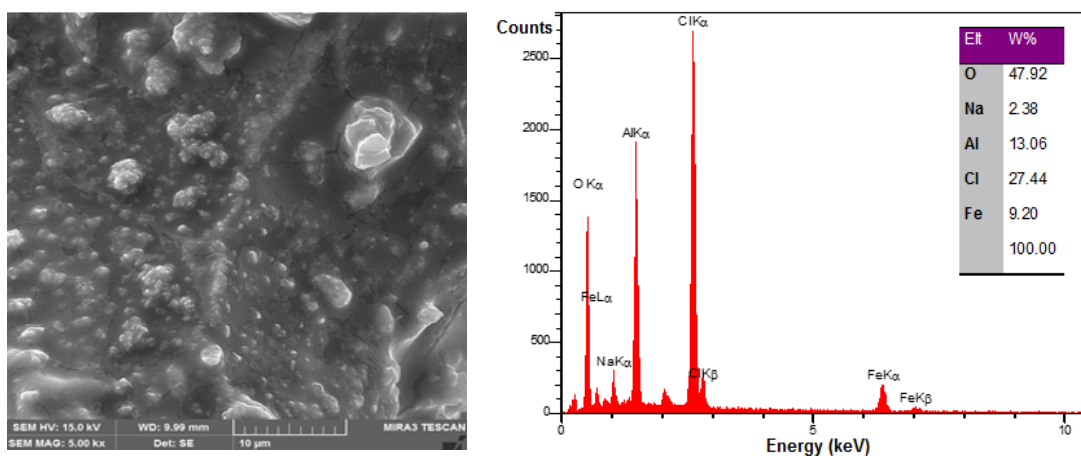
شکل ۳ تصویر FESEM و طیف EDS نمونه CS



شکل ۴ تصویر FESEM و طیف EDS نمونه PAC



شکل ۵ تصویر FESEM و طیف EDS نمونه PAFC1



شکل ۶ تصویر FESEM و طیف EDS نمونه PAFC2

کرد. حد مجاز کدورت برای آب آشامیدنی در گستره ۱ تا ۵ NTU است [۳۴]. پس از مرحله انعقاد و لخته‌سازی، آب وارد مرحله صافش می‌شود و کدورت آب در آنجا نیز تا حدی کاهش می‌یابد. بنابراین، اگر بتوان با کمینه مصرف از یک منعقدکننده (که این نکته بسیار حائز اهمیت است)، کدورت را تا حدود زیادی کاهش داد، آن منعقدکننده مناسب است [۳۵]. بنابراین، برای بررسی و مقایسه عملکرد نمونه‌های تهیه‌شده با نمونه تجاری، جام‌آزمون بر نمونه آب تصفیه‌خانه

نتیجه‌های جام‌آزمون نمونه‌ها

جام‌آزمون را می‌توان مدلی کوچک از واحدهای اختلاط سریع، انعقاد و ته‌نشینی در تصفیه‌خانه‌ها به حساب آورد. به عبارتی مقدار تزریق مواد منعقدکننده را با توجه به تغییرهای کدورت، رنگ و سایر عامل‌های شاخص کیفیت آب و فاضلاب، به صورت تقریبی به دست می‌آید و سپس با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از این آزمون می‌توان مقدار تزریق منعقدکننده‌ها را در مقیاس صنعتی (تصفیه‌خانه) تنظیم

دلیجان با کدورت های اولیه ۵/۹۸ و ۹/۱۸ NTU انجام شد و نتیجه های به دست آمده در جدول های ۳ و ۴ آمده است.

جدول ۳ مقدار کدورت نهایی آب در حضور غلظت های متفاوت منعقدکننده ها (کدورت اولیه: ۵/۹۸ NTU)

غلظت منعقدکننده (ppm)	CS	PAC	PAFC1	PAFC2
۱	۴/۱۸	۴/۲۵	۴/۶۸	۴/۶۳
۲	۳/۷۷	۳/۶۵	۴/۰۷	۳/۷۴
۳	۳/۲۴	۳/۲۱	۳/۵۷	۳/۳۲
۴	۳/۰۹	۲/۹۸	۳/۱۱	۳/۲۰
۵	۲/۹۲	۲/۶۳	۲/۴۲	۳/۰۱

جدول ۴ مقدار کدورت نهایی آب در حضور غلظت های متفاوت منعقدکننده ها (کدورت اولیه: ۹/۱۸ NTU)

غلظت منعقدکننده (ppm)	CS	PAC	PAFC1	PAFC2
۱	۴/۱۲	۳/۳۸	۴/۱۶	۳/۹۵
۲	۲/۳۵	۲/۸۳	۳/۱۱	۲/۹۶
۳	۲/۰۱	۲/۱۱	۲/۵۰	۲/۳۴
۴	۱/۸۴	۲/۲۸	۲/۲۱	۲/۰۷
۵	۱/۷۰	۰/۹۵	۱/۸۰	۱/۰۰

نتیجه های به دست آمده نشان می دهد که با تزریق ۱ تا ۵ ppm از هر منعقدکننده، کدورت اولیه آب تا چه مقدار کاهش یافته است. از مقایسه کدورت های نهایی آب در حضور غلظت های متفاوت انواع منعقدکننده ها مشخص می شود که نمونه های تهیه شده، عملکردی نزدیک به هم و حتی گاهی بهتر از نمونه تجاری دارند و بنابراین، می توان نسبت به تولید انبوه صنعتی آن ها شرایط لازم را فراهم کرد. منعقدکننده های PAFC1 و PAFC2 که به دلیل جایگزینی تعدادی یون Fe^{3+} به جای یون Al^{3+} در زنجیره بسیاری هزینه تولید کمتری دارند، نقش لخته کنندگی بهتر خود را در کدورت های

بالتر نشان می دهند. به طور کلی در بین منعقدکننده های تهیه شده، نمونه PAC که عملکرد بهتری در مرحله لخته سازی دارد، می تواند به عنوان جایگزین مناسب در تصفیه خانه های آب به کار گرفته شود.

نتیجه گیری

در این پژوهش، پلی آلومینیم کلرید (PAC) و نیز پلی آلومینیم فریک کلرید (PAFC) با مقدارهای متفاوت از عنصر آهن به عنوان مواد منعقدکننده برای تصفیه آب و فاضلاب تهیه شدند. ویژگی های ساختاری بسپارهای تهیه شده با نمونه چینی مورد استفاده در تصفیه خانه آب دلیجان با روش های XRF، FTIR، FESEM و EDS مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه های XRF و EDS نشان دادند که ترکیب درصد عناصر موجود در نمونه تجاری با برخی موارد تهیه شده همخوانی خیلی خوبی دارند. به دلیل حضور گروه های عاملی یکسان در منعقدکننده های مورد بررسی، طیف های FTIR آن ها شباهت زیادی دارند. نوار مربوط به ارتعاش Fe-OH منعقدکننده های آهن دار در 770 cm^{-1} مشاهده می شود. از مشاهده تصاویر FESEM منعقدکننده ها مشخص می شود که مرحله خشک کردن فرآورده ها می تواند در ایجاد ذره های بلوری با ریخت منظم و یکنواخت تأثیرگذار باشد. در پایان، مقایسه کارایی بسپارهای تهیه شده و نمونه تجاری در فرایند لخته سازی تصفیه آب به کمک دستگاه جام آزمون نشان داد که نوع منعقدکننده و به عبارتی مقدار آلومینیم در رشته های بسپاری در فرایند انعقاد از اهمیت بیشتری برخوردار است. از میان منعقدکننده های تهیه شده، نمونه PAC کیفیت انعقاد مناسب تری حتی نسبت به نمونه وارداتی چینی داشت و منعقدکننده های آهن دار با هزینه تولید پایین تر، توانایی لخته سازی بهتری را در کدورت های بالاتر آب از خود نشان دادند.

مسئولان محترم شرکت آب و فاضلاب استان قم که برای بررسی کیفیت نمونه‌های تهیه شده در فرایند لخته‌سازی نهایت همکاری را داشتند، صمیمانه قدردانی می‌کنند.

سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه قم و همچنین، از مدیریت محترم و

مراجع

- [1] Shokri, A.; Desalination and Water Treatment 111, 173-182, 2018.
- [2] Shokri, A.; Abdolkarimi, M.; Journal of Applied Research in Chemistry 14(4), 96-107, 2021.
- [3] Shokri, A.; Journal of Applied Research in Chemistry 14(3), 96-105, 2020.
- [4] Rostami-Vartooni, A.; Moradi-Saadatmand, A.; Bagherzadeh, M.; Mahdavi, M.; Iranian Journal of Catalysis 9(1), 27-35, 2019.
- [5] Shokri, A.; Iran. J. Chem. Chem. Eng. 38, 113-119, 2019.
- [6] Saxena, K.; Brighu, U.; Choudhary, A.; Environ. Technol. Rev. 7(1), 156-176, 2018.
- [7] Vajihinejad, V.; Gumfekar, S.P.; Bazoubandi, B.; Rostami Najafabadi, Z.; Soares, J.B.; Macromol. Mate. and Eng. 304(2), 1800526, 2019.
- [8] Zhang, P.; Hahn, H.H.; Hoffmann, E.; Zeng, G.; Chemosphere 57(10), 1489-1494, 2004.
- [9] Yang, Z.; Gao, B.; Yue, Q.; Chemical Engineering Journal 165(1), 122-132, 2010.
- [10] Zakaria, Z.A.; Ahmad, W.A.; Water, Air, & Soil Pollution. 231(6), 1-10, 2020.
- [11] Cheng, W.P.; Hsieh, Y.J.; Yu, R.F.; Huang, Y.W.; Wu, S.Y.; Chen, S.M.; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 41(5), 547-552, 2010.
- [12] Hendricks, D.; "Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological", CRC Press, USA, 2010.
- [13] Lal, K.; Garg, A.; Journal of Environmental Chemical Engineering 7(5), 103204, 2019.
- [14] Wei, N.; Zhang, Z.; Liu, D.; Wu, Y.; Wang, J.; Wang, Q.; Chinese Journal of Chemical Engineering 23(6), 1041-1046, 2015.
- [15] Liu, B.; An, P.; Chen, J.; Xu, X.; Liu, L.; Yang, F.; Process Safety and Environmental Protection 140, 380-391, 2020.
- [16] Gao, B.Y.; Chu, Y.B.; Yue, Q.Y.; Wang, B.J.; Wang, S.G.; Journal of environmental management 76(2), 143-147, 2005.
- [17] Wei, H.; Gao, B.; Ren, J.; Li, A.; Yang, H.; Water Research 143, 608-631, 2018.
- [18] Shen, Y.H.; Dempsey, B.A.; Environment International. 24(8), 899-910, 1998.
- [19] Rizzo, L.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Belgiorno, V.; Separation and Purification Technology. 63(3), 648-653, 2008.
- [20] Vijayaraghavan, G.; Sivakumar, T.; Kumar, A.V.; International Journal of Advanced Engineering Research and Studies 1(1), 88-92, 2011.
- [21] Mbogo, S.A.; Journal of Environmental Health 70(7), 46-50, 2008.
- [22] Saranya, P.; Ramesh, S.T.; Gandhimathi, R.; Desalination and Water Treatment 52(31-33), 6030-6039, 2014.
- [23] Sadeghi, F.; Vissers, A.J.; SPE Production & Operations 35, 384-392, 2020.
- [24] Aguilar, M.I.; Sáez, J.; Lloréns, M.; Soler, A.; Ortuno, J.F.; Meseguer, V.; Fuentes, A.; Chemosphere 58(1), 47-56, 2005.
- [25] Shi, B.; Li, G.; Wang, D.; Feng, C.; Tang, H.; J. Hazard. Mater. 143(1-2), 567-574, 2007.
- [26] Zouboulis, A.I.; Tzoupanos, N.; Desalination 250(1), 339-344, 2010.
- [27] Ma, D.; Guo, M.; Zhang, M.; Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy 49(2), 225-231, 2013.
- [28] Jawad, A.S.; Al-Alawy, A.F.; AIP Conference Proceedings 2213, 020174, 2020.
- [29] Zhang, Y.; Li, S.; Wang, X.; Ma, X.; Wang, W.; Li, X.; Separation and Purification

- Technology 146, 311-316, 2015.
- [30] Li, F.; Jiang, J.Q.; Wu, S.; Zhang, B.; Chem. Eng. J. 156(1), 64-69, 2010.
- [31] Tzoupanos, N.D.; Zouboulis, A.I.; Tsoleridis, C.A.; Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects 342(1-3), 30-39, 2009.
- [32] Liao, Y.; Tang, X.; Yang, Q.; Chen, W.; Liu, B.; Zhao, C.; Zhai, J.; Zheng, H; RSC Adv. 7(32), 19856-19862, 2017.
- [33] Leetmaa, K.; Gomez, M.A.; Becze, L.; Guo, F.; Demopoulos, G.P.; Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 89(2), 206-213, 2014.
- [34] Kumar, M.; Puri, A.; Indian J. Occup. Environ. Med. 16(1), 40-44, 2012.
- [35] Maćczak, P.; Kaczmarek, H.; Ziegler-Borowska, M.; Materials 13, 3951-3992, 2020.

بررسی تغییرهای نقشه الگوهای جریان استخراج حلالی سدیم دیکلوفناک در سامانه‌های ریزسیالشی بر پایه عددهای بدون بعد

مهوش انصاری مهر^۱، احمد رهبر کلیشمی^{۲*} و هادی شایسته^۳

۱. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، فرایندهای جداسازی و فراوری مواد، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۲. دانشیار مهندسی شیمی، فرایندهای جداسازی و فراوری مواد، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۳. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، فرایندهای جداسازی و فراوری مواد، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

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



10.30495/JACR.2022.688383



20.1001.1.17359937.1400.15.4.6.7

چکیده

در این پژوهش، استخراج حلالی دیکلوفناک از محیط آبی با استفاده از استخراج کننده تترا-ان-بوتیل آمونیم بروماید (TBAB) در میکروکانال Y شکل با تاکید بر الگوهای جریان دوفازی مورد مطالعه تجربی قرار گرفت. برای بررسی رقابت بین نیروهای تاثیرگذار بر الگوهای جریان از اعداد بدون بعد موینگی، وبر و رینولدز استفاده شده است. مشاهده شد که در اعداد موینگی و وبر پایین جریان لخته‌ای تشکیل می‌شود که نشان می‌دهد در سرعت‌های کم دو فاز، کشش سطحی نیروی تاثیرگذار بر جریان دو فاز است و از آنجایی که نیروی کشش سطحی به‌طورعمود بر سطح عمل می‌کند، جریان لخته‌ای ایجاد شده است. با افزایش دبی کل از ۱/۲ تا ۲ ml/h که در گسترده جریان لخته‌ای قرار دارد بازده استخراج از ۹۳ درصد به ۹۰/۴٪ کاهش یافت. با افزایش دبی کل از ۴ تا ۱۲ ml/h جریان لخته‌ای به موازی تبدیل شد و بازده استخراج از ۶۴/۲٪ به ۴۵/۲٪ کاهش پیدا کرد. با بررسی عملکرد انتقال جرمی میکروکانال می‌توان گفت در جریان لخته‌ای هرچه دبی کل بیشتر می‌شود (از ۱/۲ تا ۲ ml/h) چرخش‌های داخلی زیادتر می‌شود و در نتیجه مقدار ضریب انتقال جرم از ۰/۱۳۱ به ۰/۱۹۱ افزایش می‌یابد. در جریان موازی نیز با افزایش دبی از ۴ به ۱۲ ml/h به علت کاهش زمان اقامت و افزایش نیرو محرکه غلظت، ضریب انتقال جرم از ۰/۲۴۱ به ۰/۲۸۳ افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: ریزسیالشی، استخراج مایع‌مایع، الگوهای جریان، رینولدز، وبر، موینگی.

مقدمه

سدیم دیکلوفناک از گروه داروهای پادالتهایی غیراستروئیدی کاهش‌دهنده درد است که برای کاهش درد و تورم در بیماری‌های روماتیسمی استفاده می‌شود. به دلیل ویژگی آب‌دوستی آن، بیشتر در محیط آبیان پایدار خواهد بود. مطالعه‌های اخیر نشان داده‌اند که دیکلوفناک در میوه‌ها و سبزیجات خوراکی تجمع می‌یابد که می‌تواند به‌طور مستقیم بر سلامت انسان تأثیر بگذارد. بنابراین، انتخاب یک روش مناسب برای حذف این دارو از محیط‌های آبی با هدف جلوگیری از ورود آن به محیط‌زیست بسیار مهم است [۱] و [۲].

استخراج مایع‌مایع که به استخراج حلالی نیز معروف است یک روش جداسازی است که برای انتقال یک جز بین دو مایع غیرقابل امتزاج با هدف جداسازی، تغلیظ و خالص‌سازی استفاده می‌شود. فناوری استخراج حلالی به‌طور گسترده‌ای در تولید فلزها، تصفیه پساب، بازیابی سوخت‌های هسته‌ای مصرف‌شده و همچنین، خالص‌سازی و تغلیظ بسیاری از حل‌شونده‌های زیستی مانند DNA و ترکیب‌های دارویی به کار می‌رود [۳ تا ۵]. درحالی‌که استخراج مایع‌مایع سنتی در حجم‌های بالای سیال مزیت‌های ویژه خود را دارد. با این حال مرحله جداسازی فازها پس از استخراج نیازمند یک مرحله عملیاتی پرهزینه و زمان‌بر است. همچنین، امکان تشکیل نامیزه و از دست‌دادن نمونه وجود دارد [۵]. با کاهش ابعاد این دستگاه‌ها به مقیاس میکرو، احتیاج به مرحله جداسازی به‌دلیل عدم اختلاط فازها در هر نقطه از فرایند استخراج در حالت الگوی جریان موازی، حذف می‌شود و برای فازهایی که تشکیل نامیزه می‌دهند مناسب است. با به کار بردن دستگاه‌های ریزسیالشی^۱ در فرایند استخراج مایع-مایع می‌توان از مزایایی مانند مصرف کم نمونه و حلال، هدررفت کمتر فرآورده‌ها، زمان تجزیه کوتاه‌تر، نیاز به فضای

کمتر، بازده استخراج بالاتر که در نتیجه افزایش نسبت سطح به حجم بین فاز آبی و آلی و کاهش مسافت نفوذ ایجاد می‌شود، برخوردار شد [۵ تا ۹].

پژوهشگران زمان زیادی برای توسعه اجزای ریزسیالشی نوین برای انتقال سیال، اختلاط سیال، کنترل جریان سیال یا غلظت و جداسازی مولکول‌ها در حجم‌های خیلی کوچک سیالات در دو دهه اخیر سپری کرده‌اند. امروزه انواع متفاوتی از میکروپمپ‌ها، میکروهمزن‌ها و میکروشیرها در کاربردهای ریزسیالشی ارائه شده‌اند [۱۰ و ۱۱]. سامانه‌های ریزسیالشی کاربردهای متنوع و گسترده‌ای دارند. برخی از نمونه دستگاه‌ها و سامانه‌ها شامل چاپگرهای جوهرافشان، تجزیه‌گرهای خون قابل حمل، تراشه‌های DNA و پروتئین، سامانه‌های آزمایشگاه روی تراشه^۲ و سامانه‌های ریزتجزیه هستند. ریزسیالشی نه‌تنها در تشخیص پزشکی، دارو (کشف دارو، آزمایش دارو، کنترل کیفیت فرایند)، زیست-فناوری و فناوری زیست‌محیطی کاربرد دارد، بلکه در لوازم الکترونیکی صنایع کاغذ، مواد شیمیایی خودرو و صنایع غذایی استفاده‌های گسترده‌ای دارد [۱۰ تا ۱۷].

در سال ۲۰۰۰ نخستین مطالعه استخراج ریزسیالشی بین دو مایع امتزاج‌ناپذیر انجام شد. متعاقب آن استخراج مایع‌مایع ریزسیالشی توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرد و به‌طور گسترده‌ای برای جداسازی ترکیب‌های متفاوت و آماده‌سازی نمونه‌ها در شیمی تجزیه، بلورش، مهندسی داروسازی مورد استفاده قرار گرفت. استخراج مایع-مایع در استخراج‌کننده‌های ریزسیالشی متفاوتی انجام می‌شود. این استخراج‌کننده‌های ریزسیالشی به‌طور معمول ابعاد مشخصه‌ای از ده تا صد میکرون دارند که نتیجه آن اعداد رینولدز کمتر از ۲۳۰۰ است که مرز بین جریان آرام و آشفتنه است. به همین دلیل جریان‌های مایع‌ها در این‌گونه دستگاه‌ها آرام هستند که برای استخراج مایع‌مایع سودمند

1. Microfluidics

2. Lab on a Chip

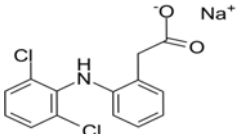
بخش تجربی

مواد شیمیایی

سدیم دیکلوفناک

سدیم دیکلوفناک، جامد پودری سفیدرنگ با خلوص بیشتر از ۹۸٪ تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج در این پژوهش استفاده شد. جدول ۱ ویژگی‌های سدیم دیکلوفناک را نشان می‌دهد.

جدول ۱ ویژگی‌های سدیم دیکلوفناک [۲۳]

$C_{14}H_{10}Cl_2NO_2 \cdot Na$	فرمول شیمیایی
۱۵۳۰۷-۷۹-۶	کد تجاری
۳۱۸٫۱۳ g/mol	جرم مولکولی
۲۵ mg/ml	حالیّت در آب (۲۰°C)
	ساختار مولکولی

استخراج‌کننده تترا-ان-بوتیل‌آمونیم بروماید^۲ (TBAB)

نخستین ویژگی که باید در انتخاب حلال موردتوجه قرار گیرد، حلالیت است که به توانایی حلال در حل کردن مقدارهای قابل‌توجه حل‌شونده بستگی دارد. وجود اتم‌های اکسیژن، نیتروژن، کلر و سدیم در ساختار سدیم دیکلوفناک منجر به قطبیت‌پذیری بالای این دارو شده است. بنابراین، برای حل‌شدن نیاز به یک حلال قطبی است. تترا-ان-بوتیل‌آمونیم بروماید (TBAB)، یک آمونیم چهارتایی با شمارشگر یون بروماید است و شکل ظاهری آن یک جامد سفیدرنگ است. در این پژوهش، TBAB به‌عنوان ماده استخراج‌کننده به‌کارگرفته شد. TBAB به فاز حلال افزوده می‌شود و فرم کاتیونی آن با فرم آنیونی دارو (دیکلوفناک)

نیستند. با این وجود این ابعاد بسیار کوچک می‌توانند به‌طور قابل‌توجهی طول انتقال جرم را کاهش و مساحت فصل مشترک را افزایش دهند و در کنار آن مرحله جداسازی فازها با مرحله استخراج در یک واحد عملیاتی ادغام شود. جریان مایع‌ها در یک استخراج‌کننده ریزسیالشی با تقسیم‌شدن، تاشدن و کشش، موجب کاهش طول اختلاط و افزایش نسبت سطح به حجم فصل مشترک می‌شود. بنابراین، میکرواستخراج‌کننده‌ها قادر به جداسازی سریع ترکیب‌ها از یک مخلوط تنها با حجم خیلی کمی از نمونه هستند [۱۸].

الگوهای جریان دوفازی تولیدشده در دستگاه‌های ریزسیالشی در استخراج مایع‌مایع به‌طورعمده به سه گروه جریان موازی، جریان لخته‌ای و جریان قطره‌ای تقسیم می‌شوند [۱۹].

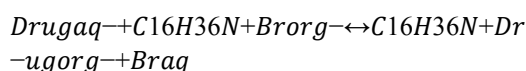
در میکروکانال‌ها، نیروهای کشش سطحی و نیروهای اصطکاک بر گرانش چیره هستند. به همین دلیل، دو مایع می‌توانند صرف‌نظر از چگالیشان در کنار یکدیگر در داخل میکروکانال جریان یابند. هیبارا^۱ و همکارانش یک تجزیه و تحلیل بدون بعد برای تعیین وابستگی نیروهای عمل‌کننده در میکروکانال به ابعاد میکروکانال و ویژگی سیال‌ها انجام دادند. تجزیه و تحلیل آن‌ها تایید کرد که یک فصل مشترک مایع‌مایع موازی و پایدار در داخل میکروکانال‌هایی با ابعاد چند صد میکرومتر می‌تواند تشکیل شود و می‌توان از نیروی گرانش صرف‌نظر کرد. اگرچه مدل آن‌ها به سطوح ساکن محدود بود و ویژگی گران‌روی و گران‌روی کشسانی در نظرگرفته نشده بود [۲۰ تا ۲۲]. در این پژوهش، به بررسی نقشه الگوهای جریان استخراج حلالی سدیم دیکلوفناک در سامانه‌های ریزسیالشی برپایه اعداد بدون بعد و همچنین، ضرایب انتقال جرم کلی حجمی در میکروکانال Y شکل با تاکید بر الگوهای جریان دوفازی پرداخته شده است. همچنین، رقابت بین نیروهای تاثیرگذار بر الگوهای جریان با اعداد بدون بعد مویینگی، وبر و رینولدز بررسی شده است.

1. Hibara

2. Tetrabutylammonium bromide

بر پایه معادله ۱ تشکیل کمپلکس می‌دهد [۲۴].

(۱)



۱-اکتانول

وجود اتم‌های اکسیژن، نیتروژن، کلر و سدیم در ساختار سدیم دیکلوفناک منجر به قطبیت‌پذیری بالای این دارو شده است. بنابراین، برای حل شدن نیاز به یک حلال قطبی است. ۱-اکتانول، ترکیبی آلی با فرمول شیمیایی $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ ، مایعی شفاف با بویی تند به علت گروه عاملی هیدروکسیل، یک حلال قطبی است که دیکلوفناک در آن به خوبی حل می‌شود. از طرفی ضریب توزیع یک عامل کلیدی در انتخاب حلال است که به عنوان نسبت غلظت کل حل‌شونده در فاز آلی به غلظت کل حل‌شونده در فاز آبی در حالت تعادل تعریف می‌شود و معیاری از تفاوت حلالیت حل‌شونده در دو فاز است. ضریب توزیع بزرگ‌تر از ۱ بیانگر آن است که حل‌شونده تمایل بیشتری به فاز آلی نسبت به فاز آبی دارد. ضریب توزیع سدیم دیکلوفناک بین ۱-اکتانول و آب برابر

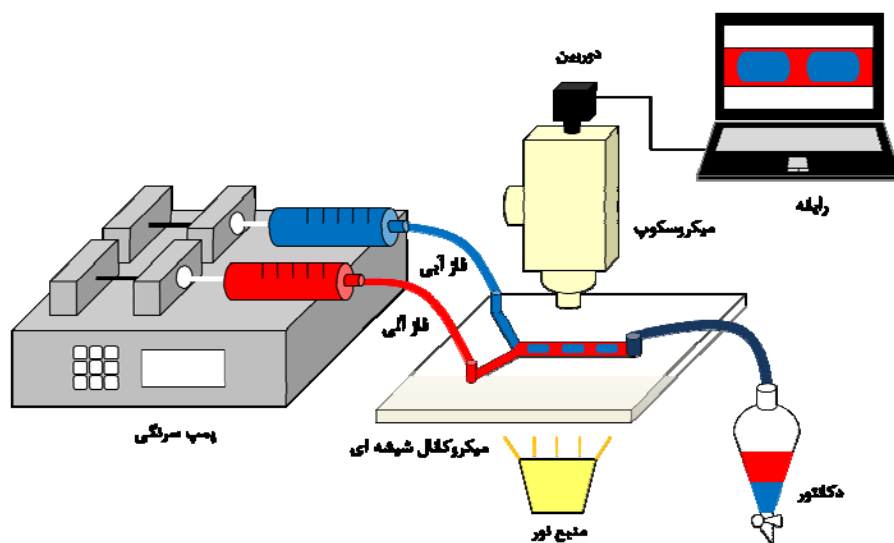
۱۳/۴ است که نشان‌دهنده حلالیت بالای دیکلوفناک در ۱-اکتانول نسبت به آب است. با توجه به موارد گفته‌شده، ۱-اکتانول به‌عنوان حلال فرآورده شرکت مرک مورد استفاده قرار گرفت.

هیدروکلریک اسید

برای تنظیم pH محلول دارو، از هیدروکلریک اسید با خلوص ۳۷٪ ساخت شرکت مرک استفاده شده است.

تجهیزات مورد استفاده

شکل ۱ طرحواره‌ای از تجهیزات استفاده شده برای بررسی الگوهای جریان و فرایند استخراج در میکروکانال را نشان می‌دهد که شامل یک پمپ سرنگی مدل 4SP94-1 ساخت شرکت زیست‌راد با دقت تزریق ۲٪، یک دستگاه میکروکانال شیشه‌ای Y شکل، یک کیف دکانتور ۵۰ میلی-لیتری، یک میکروسکوپ (WilovertStandard PH 20-) Helmut Hund GmbH و یک دوربین (Canon EOS-700D) است.



شکل ۱ طرحواره‌ای از تجهیزات مورد استفاده در استخراج حلالی ریزسیالشی

شده است. اطلاعات ضبط شده با دوربین به طور مستقیم وارد رایانه و ذخیره می شود.

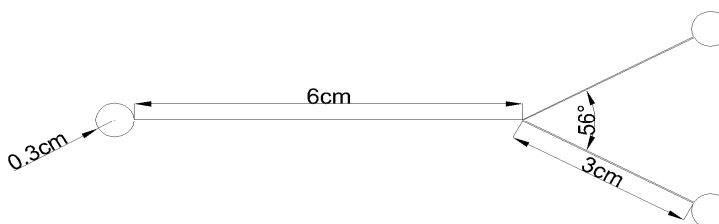
ساخت میکروکانال

یک میکروکانال با ورودی Y شکل و با اندازه های داده شده در جدول ۲ در نرم افزار اتو کد طراحی شد. میکروکانال طراحی شده در نرم افزار اتو کد در شکل ۲ نشان داده شده است.

دو فاز آبی و آلی از راه لوله هایی از جنس پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE) با قطر خارجی ۳ میلی متر و قطر داخلی ۲ میلی متر با پمپ سرنگی به درون میکروکانال تزریق می شوند و در آن جا باهم در تماس قرار می گیرند. جریان خروجی از میکروکانال در دکاناتور جمع آوری و در آنجا دو فاز به سرعت از یکدیگر تحت نیروی جاذبه جدا می شوند. برای مشاهده الگوهای جریان تشکیل شده، از میکروسکوپ با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر استفاده می شود. همچنین، برای ضبط فیلم و عکس از الگوهای جریان، دوربین بر میکروسکوپ قرار داده

جدول ۲ ویژگی های میکروکانال مورد استفاده در این پژوهش

ویژگی	مقدار
طول، عرض و عمق میکروکانال اصلی	۶ سانتی متر، ۴۰۰ میکرومتر و ۳۰۰ میکرومتر
طول، عرض و عمق میکروکانال های ورودی	۳ سانتی متر، ۲۰۰ میکرومتر و ۳۰۰ میکرومتر
زاویه بین دو میکروکانال ورودی	۵۶°
قطر محفظه های ورودی و خروجی	۰/۶ سانتی متر



شکل ۲ طرح میکروکانال رسم شده در اتو کد

به نرم افزار کورل انتقال یافت و ویرایش های لازم بر آن انجام شد. موتور دستگاه لیزر با حرکت گام به گام، طرح میکروکانال را به قلم زن لیزر منتقل می کند و به این ترتیب طرح بر شیشه حک می شود. این عمل موجب زبری و ناهمواری سطح میکروکانال ایجاد شده می شود. برای رفع این مشکل از یک جسم نوک تیز مانند سوزن سرنگ استفاده شد تا تراشه های ایجاد شده از سطح میکروکانال جدا شود با

حکاک با لیزر CO_2 بر شیشه

از روش برش لیزری به دلیل زمان برش کوتاه و هزینه کم برای ایجاد طرح میکروکانال بر شیشه استفاده شد. فرایند حکاک با دستگاه لیزر ساخت شرکت GCC LASER PRO سری X252 با توان ۸۵ وات بر شیشه ای با ابعاد 10×18 سانتی متر و ضخامت ۴ میلی متر انجام شد. برای انتقال طرح به دستگاه لیزر، فایل میکروکانال طراحی شده از اتو کد

این عمل تا حدودی زبری و ناهمواری سطح کاهش یافت. سوراخ‌های ورودی و خروجی جریان در دستگاه ریزسیالشی، بر شیشه رویی با مته الماس به قطر ۳ میلی‌متر ایجاد شد و سپس دو لایه شیشه در حمام فراصوت با آب یون‌زدوده شسته شدند تا برای مرحله پیوند به یکدیگر آماده شوند.

پیوند گرمایی شیشه‌ها

در روش پیوند گرمایی، لایه‌ها تا دمایی نزدیک یا بیشتر از دمای گذار شیشه بالا می‌روند. فرایند گرمادهی و سردشدن باید با دقت انجام شود چراکه ممکن است موجب شکستن شیشه یا عدم پیوند شود. بنابراین، اعمال یک برنامه زمانی مناسب برای فرایند گرمادهی و سردشدن شیشه، لازم است [۲۵]. در این پژوهش، برای پیوند گرمایی دو لایه شیشه به یکدیگر، کوره الکتریکی قابل برنامه‌ریزی (ساخت شرکت DAIHAN سری FPX) به کار گرفته شد. برای این منظور، شیشه رویی سوراخ شده را بر شیشه حکاکی شده قرار داده و با چسب‌زدن به گوشه‌ها مانع جابه‌جایی آن‌ها می‌شویم و در انتها به مدت ۱ ساعت در دمای 620°C در کوره قرار داده شد.

آب‌گریز کردن سطح میکروکانال

سیلان دار کردن سطح شیشه برای آب‌گریز کردن آن انجام شد. به بیان دیگر، هدف جایگزین کردن گروه‌های سیلانول با گروه‌های عاملی سیلان و تغییر سطح شیشه از آب‌دوست به آب‌گریز بود. از اکتادسیل‌تری‌کلروسیلان^۱ که یک مولکول آمفیفیلک و شامل یک زنجیره بلند گروه آلکیل ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) و یک سر قطبی (SiCl_3) است، استفاده شده است. سر قطبی این ماده بر شیشه در تماس با گروه سیلانول، تشکیل یک تک لایه سیلان می‌دهد [۲۶].

مراحل سیلان دار کردن سطح میکروکانال به شرح زیر بود.

۱. میکروکانال با آب و اتانول به طور کامل شسته و سپس

با گاز نیتروژن خشک شد.

۲. محلول ۲٪ حجمی اکتادسیل‌تری‌کلروسیلان حل شده در تولوئن با دبی 3 ml/h به مدت یک ساعت از ورودی‌های میکروکانال تزریق شد.

۳. پس از خارج شدن همه محلول از میکروکانال، میکروکانال در کوره در دمای 100°C یک ساعت قرار داده شد.

۴. در انتها، میکروکانال با اتانول شسته و خشک شد.

زاویه تماس استاتیکی بین آب و سطح شیشه پیش و پس از سیلان دار کردن، اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها نشان داد زاویه تماس در حالت پیش و پس از اصلاح سطح به ترتیب 25° و 135° بود.

بررسی الگوهای جریان

الگوهای جریان در میکروکانال، عامل تعیین کننده در میزان انتقال جرم است. با تشکیل الگوهای جریان متفاوت، می‌توان اثر نیروهای گران‌رو، لختی^۲ و کشش سطحی را بررسی کرد. در این پژوهش، با توجه به آب‌گریز بودن سطح میکروکانال، سیال آلی فاز پیوسته و سیال آبی فاز پراکنده بود. برای تعیین الگوهای جریان، دو سیال آبی و آلی که ویژگی آن‌ها در جدول ۳ آورده شده است در گستره‌ای از دبی‌های دو فاز (۰/۶ تا 60 ml/h) به کانال تزریق شدند و سپس با میکروسکوپ و دوربین، الگوهای جریان مشاهده و ضبط شدند. در نتیجه، نقشه الگوهای جریان برحسب دبی جریان دو فاز تهیه شد.

برای فراگیر کردن نقشه‌های الگوهای جریان و نیز بررسی اثر ویژگی‌های دو فاز بر الگوهای جریان از اعداد بدون بعد رینولدز، وبر و موینگی استفاده شد که معادله‌های آن‌ها در زیر آمده است.

$$\text{Re}_m = \frac{\rho_m u_m d_h}{\mu_m} \quad (2)$$

1. Octadecyltrichlorosilane

2. Inertia

متفاوت انجام شد. در همه آزمایش‌های انجام‌شده در حین انجام فرایند استخراج، الگوهای جریان با میکروسکوپ مشاهده و عکس‌برداری‌های لازم انجام شد. مقدار انتقال جرم در الگوهای جریان متفاوت با یکدیگر مقایسه شد. پس از انجام هر آزمایش، میکروکانال با ایزوپروپانول شسته شد تا مایع‌های باقی‌مانده خارج شود و سپس با فشار هوا خشک شد. برای مشخصه‌یابی عملکرد انتقال جرم میکروکانال، درصد بازده استخراج ($EE(\%)$) و ضریب انتقال جرم کلی حجمی ($k_L a$) به‌کارگرفته شد که معادله‌های آن‌ها در زیر آمده است [۲۷] تا [۲۹].

$$EE(\%) = \frac{C_{aq,in} - C_{aq,out}}{C_{aq,in}} \times 100 \quad (5)$$

$$k_L a = \frac{1}{t} \left(\frac{C_{aq,eq} - C_{aq,in}}{C_{aq,eq} - C_{aq,out}} \right) \quad (6)$$

$$t = \frac{V_{ch}}{Q_{aq} + Q_{org}} \quad (7)$$

که در آن‌ها، $C_{aq,in}$ ، $C_{aq,out}$ ، و $C_{aq,eq}$ به ترتیب غلظت ورودی، غلظت خروجی و غلظت تعادلی دیکلوفناک در فاز آبی برحسب mg/l هستند. t زمان اقامت مخلوط دو فاز در کانال و V_{ch} حجم میکروکانال است.

اندازه‌گیری غلظت دیکلوفناک

برای اندازه‌گیری غلظت دیکلوفناک در نمونه آبی خروجی از میکروکانال، روش طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش به‌کارگرفته شد. برای این منظور دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش ساخت شرکت Shimadzu ژاپن مدل UV-2550 به کار گرفته شد. گستره کاری دستگاه از ۱۹۵ تا ۱۱۰۰ نانومتر بود. همچنین، دستگاه دارای قابلیت تجزیه تک طول موجی و یا طیفی است که در این مطالعه تجزیه طیفی به‌کارگرفته شد [۳۰].

منحنی واسنجی دیکلوفناک

برای رسم منحنی واسنجی دیکلوفناک شش محلول با

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

$$Ca_m = \frac{\mu_m u_m}{\gamma} \quad (3)$$

$$We_m = \frac{\rho_m u_m^2 d_h}{\gamma} \quad (4)$$

که در آن‌ها، Ca_m ، Re_m و We_m به ترتیب اعداد رینولدز، موینگی و وبر میانگین دو فاز هستند. زیرنویس m نشان‌دهنده مقدار میانگین از دو فاز است.

جدول ۳ ویژگی فیزیکی فاز آبی و آلی

فاز پراکنده	فاز پیوسته	ویژگی ($25^\circ C$)
محلول آبی حاوی ۰/۰۲ مولار TBAB	محلول ۱-کتانول	
۹۹۷	۸۲۲	چگالی (kg/m^3)
1×10^{-3}	7.5×10^{-3}	گرانروی (Pa.s)
-	8.19×10^{-3}	کشش بین سطحی (N/m)

فرایند استخراج مایع مایع دیکلوفناک در میکروکانال

در طی فرایند استخراج، دو فاز آبی و آلی از راه پمپ سرنگی وارد میکروکانال شد و در آنجا انتقال جرم صورت گرفت. در همه آزمایش‌های انجام‌شده، غلظت دارو در فاز آبی $20 mg/l$ در نظر گرفته شد. در ابتدا برای تهیه محلول دارو با غلظت $20 mg/l$ ، مقدار مشخصی از دارو در حجم مشخصی از آب یون‌زدوده حل و بر همزن مغناطیسی به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد تا دارو به‌طور کامل در آب حل شود. سپس، دو فاز آبی و آلی در دبی‌های مشخص با پمپ سرنگی به میکروکانال تزریق و پس از انتقال جرم در میکروکانال وارد دکانتور و در آنجا به‌سرعت از یکدیگر جدا شدند. غلظت دارو در فاز آبی با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش تعیین شد. این آزمایش در دبی 0.6 تا $6 ml/h$ برای هر دو فاز و در نسبت‌های دبی

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

نتیجه‌های مشاهده‌های انجام‌شده در خصوص این سه جریان در قالب نقشه الگوهای جریان بر پایه دبی‌های حجمی دو فاز در شکل ۴ نشان داده شده است.

نقشه الگوهای جریان بر پایه اعداد بدون بعد

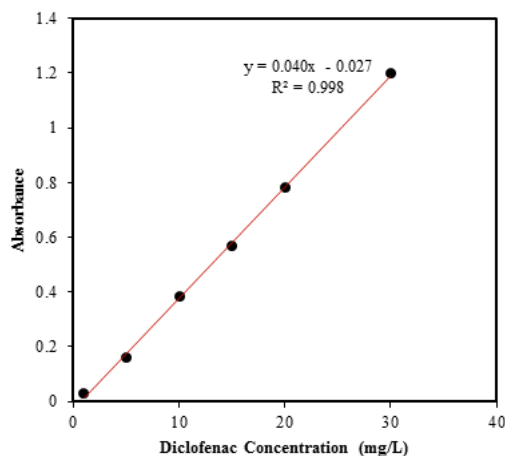
برای بررسی رقابت بین نیروهای تاثیرگذار بر الگوهای جریان، عددهای بدون بعد موینگی، وبر و رینولدز به کار گرفته شدند. در شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب نمودار عدد موینگی بر پایه دبی فاز پراکنده و نمودار عدد وبر بر پایه دبی فاز پراکنده برای سه الگوی جریان مشاهده‌شده، رسم شده است. بر پایه شکل‌های ۵ و ۶ با افزایش عدد وبر و عدد موینگی، جریان موازی و با کاهش عدد موینگی و عدد وبر جریان لخته‌ای به دست آمد. با توجه به این که عدد موینگی نسبت نیروهای گران‌روی به کشش سطحی و عدد وبر نسبت نیروهای لختی به کشش سطحی است، با افزایش عدد موینگی و عدد وبر نیروهای گران‌روی و لختی بر نیروی کشش بین سطحی دو فاز چیره می‌شوند و از آنجایی که این نیروها مماس بر سطح عمل می‌کنند موجب کشیدگی و گستردگی سطح تماس دو فاز می‌شوند که نتیجه آن تشکیل جریان موازی است. از طرف دیگر، مشاهده شد که در اعداد موین و وبر پایین جریان لخته‌ای تشکیل شد که نشان می‌دهد در سرعت‌های کم دو فاز کشش سطحی نیروی تاثیرگذار بر جریان دو فاز بوده و از آنجایی که نیروی کشش سطحی به‌طور عمود بر سطح عمل می‌کند و تمایل به تشکیل سطوح منحنی دارد جریان لخته‌ای ایجاد شده است. همچنین، نتیجه‌ها نشان داد در دبی پایین فاز پراکنده، با افزایش عدد موینگی و عدد وبر، جریان از حالت لخته‌ای به سمت قطره‌ای پیش رفت؛ زیرا فاز پیوسته گران‌روی بالایی دارد. در نتیجه، هرچه دبی فاز پیوسته در دبی پایین فاز پراکنده زیادتر می‌شود، تنش برشی ناشی از نیروی گران‌روی و لختی فاز پیوسته، بر نیروی کشش سطحی چیره و موجب تبدیل لخته‌ها به قطره‌ها می‌شود.

غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ mg/l تهیه شد. مقدار ۵ میلی‌لیتر از هر کدام از نمونه‌ها برداشته و با دستگاه طیف‌سنجی تجزیه شد. به‌طور کلی بیشینه جذب دیکلوفناک در گستره طول موج ۲۷۰ تا ۲۸۲ نانومتر رخ می‌دهد. بیشینه جذب در طول موج ۲۷۸ نانومتر انجام شد که با مطالعه‌های گذشته همخوانی دارد [۳۱].

نتیجه‌ها و بحث

منحنی واسنجی دیکلوفناک

با برازش خطی نقاط به دست آمده از طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش، منحنی واسنجی (شکل ۳) با معادله خط $y = 0.040x - 0.027$ و ضریب تعیین نزدیک به ۱ ($R^2 = 0.998$) به دست آمد. با این معادله خط می‌توان غلظت دیکلوفناک در نمونه‌های مجهول را محاسبه کرد.

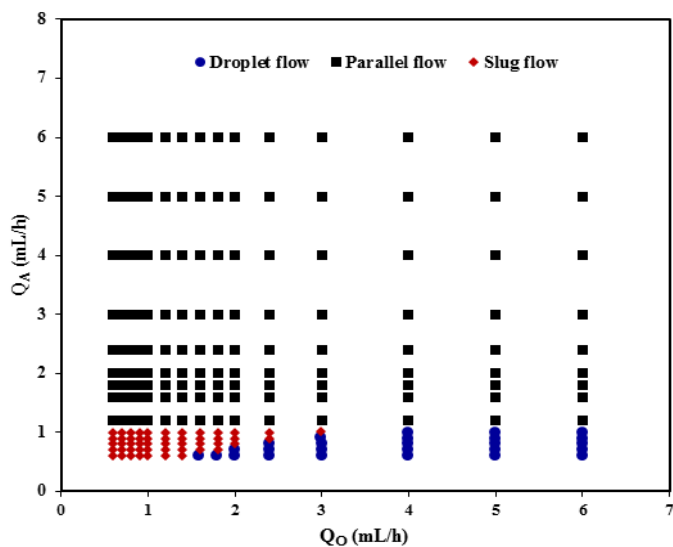


شکل ۳ منحنی واسنجی سدیم دیکلوفناک

نقشه الگوهای جریان بر پایه دبی حجمی دو فاز

دو فاز آبی و آلی در گستره دبی‌های حجمی ۰/۶ تا ۶ ml/h با پمپ سرنگی و سرنگ‌های مجزا به کانال تزریق شدند. پس از تماس دو فاز با یکدیگر در میکروکانال اصلی سه الگوی جریان لخته‌ای، موازی و قطره‌ای مشاهده شد.

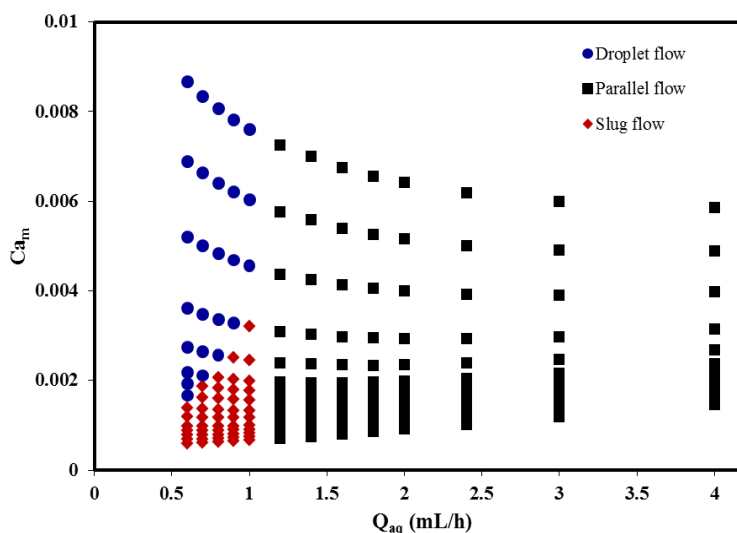
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



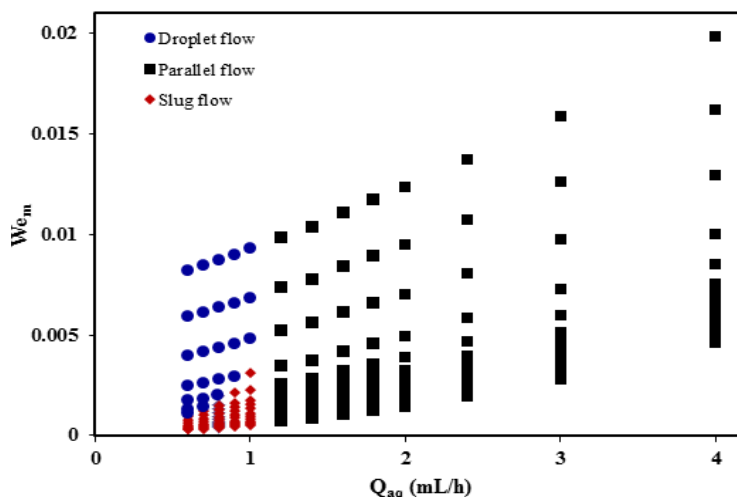
شکل ۴ نقشه الگوهای جریان بر پایه دبی فاز آبی و آلی

مقابل نمودار عدد موینگی نیز به همین علت است. بیشینه عدد رینولدز در دبی‌های عملیاتی حدود ۳/۵ بود. بنابراین، رژیم جریان در میکروکانال در همه دبی‌ها آرام بود.

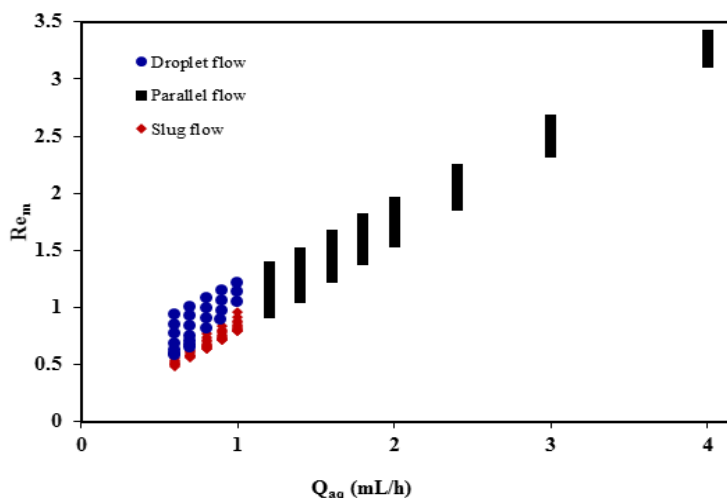
نقشه الگوی جریان برحسب عدد رینولدز (شکل ۷) نشان می‌دهد افزایش سرعت که تاثیر زیادی بر نیروی لختی در مقابل نیروی گرانروی دارد جریان لخته‌ای را به سمت جریان موازی هدایت می‌کند. شیب بیشتر نمودار عدد وبر در



شکل ۵ نقشه الگوهای جریان بر پایه عدد موینگی و دبی فاز آبی



شکل ۶ نقشه الگوهای جریان بر پایه عدد وبر و دبی فاز آبی



شکل ۷ نقشه الگوهای جریان بر پایه عدد رینولدز و دبی فاز آبی

در اطراف لخته‌های فاز دیگر در کنار دیواره تشکیل می‌دهد که همین امر موجب افزایش سطح تماس بین دو فاز می‌شود. هنگامی که کشش بین سطحی به‌طور کامل غالب باشد، جریان به‌طور کامل پایدار بوده و اندازه لخته‌ها یکنواخت است. تنش بین لخته‌ها و فیلم نازک پیوسته یا خود دیواره موجب ایجاد چرخش‌های داخلی در لخته‌های دو فاز

جریان لخته‌ای

در جریان لخته‌ای نرخ جریان دو فاز مایع کم بوده و کشش سطحی بر نیروهای گران‌روی و لختی چیرگی دارد. بنابراین، دو فاز لخته‌های متناوبی را می‌سازند. طول لخته‌های تشکیل شده بیشتر از عرض میکروکانال است. به‌طور عمده فازی که ترشوندگی بیشتری دارد یک فیلم نازک

هنگامی که نیروهای لختی ناشی از سرعت بالای فاز پیوسته به قدری کافی باشند که موجب تبدیل فاز پراکنده به قطره‌های کوچک شوند و مقاومت فاز پراکنده به دلیل سرعت کم جریان، کم باشد. با افزایش سرعت فاز پیوسته قطر قطره‌های تشکیل شده کوچک‌تر می‌شود [۳۲]. جریان لخته‌ای و قطره‌ای دارای مزایایی چون مصرف حلال کمتر و کنترل آسان و تکرارپذیری عالی هستند [۳۳]. سازوکار انتقال جرم در جریان قطره‌ای در میکروکانال مستقیم، نفوذ مولکولی است ولی در یک میکروکانال با پیچ‌وخم، چرخش‌های داخلی درون هر قطره موجب بهبود انتقال جرم می‌شود [۳۴]. هنگامی که دبی فاز پیوسته از ۱/۵ تا ۶ ml/h افزایش یافت و دبی فاز پراکنده کمتر از دبی فاز پیوسته در گستره ۰/۶ تا ۱ ml/h بود، جریان لخته‌ای تبدیل به جریان قطره‌ای شد. دلیل این نتیجه را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که نیروی لختی ناشی از سرعت بالای فاز پیوسته و مقاومت کم فاز پراکنده به دلیل سرعت کم آن، موجب تبدیل فاز پراکنده به قطره‌های کوچک می‌شود. نسبت دبی فاز پیوسته به دبی فاز پراکنده در این جریان، بیشتر از ۲/۵ و قطر قطره‌ها برخلاف جریان لخته‌ای کوچک‌تر از عرض میکروکانال بود. با این وجود، شکل قطره‌ها از حالت کروی بودن خارج شد. علت این است که سرعت بالا و نیز گرانروی بالای ۱- اکتانول به عنوان فاز پیوسته موجب ایجاد تنش برشی بر قطره‌ها و چیرگی بر کشش بین سطحی می‌شود. در نتیجه، کشش بین سطحی قادر به کروی نگه داشتن قطره‌ها نیست.

جریان موازی

یکی از روش‌های پایدارسازی جریان موازی استفاده از سرعت‌های بالا برای هر دو فاز است که در شکل نشان ۵ نیز نشان داده شده است. با افزایش دبی هر دو فاز، جریان از حالت لخته‌ای به موازی تبدیل شد، زیرا هنگامی که سرعت دو فاز افزایش می‌یابد نیروی لختی و برشی بر نیروی کشش بین سطحی چیره و موجب کشش فصل مشترک و

می‌شود. بنابراین، بازده استخراج می‌تواند با تجدید سریع سطح در فصل مشترک و به کارگیری انتقال جرم بهتر در داخل لخته‌ها افزایش یابد [۲۲].

جریان لخته‌ای به گونه‌ای است که یک فاز به شکل لخته‌های متناوب در فاز دیگر است. با توجه به آب‌گریز کردن سطح شیشه، در همه آزمایش‌های انجام شده، جریان آلی به عنوان فاز پیوسته و جریان آبی فاز پراکنده است. فاز پیوسته یک فیلم نازک در اطراف لخته‌های آبی تشکیل داد که نشان می‌دهد همه سطح لخته‌ها برای انتقال جرم در دسترس بود. برپایه شکل ۴، جریان لخته‌ای در سرعت‌های پایین از هر دو فاز تشکیل شد؛ زیرا در این حالت کشش بین سطحی بر نیروی لختی و گرانروی غالب بوده در نتیجه جریان پایدار و اندازه لخته‌ها یکنواخت و بزرگ‌تر از عرض میکروکانال دیده شد. گستره دبی فاز آبی ۰/۶ تا ۱ ml/h و گستره دبی فاز آلی ۰/۶ تا ۱/۵ ml/h و نسبت دبی فاز پیوسته به دبی فاز پراکنده کمتر از ۲/۵ برای جریان لخته‌ای به دست آمد. همچنین، برپایه شکل ۴ تنها گستره کمی از نقشه را جریان لخته‌ای تشکیل داد؛ زیرا کشش بین سطحی آب و ۱-اکتانول کم است.

جریان قطره‌ای

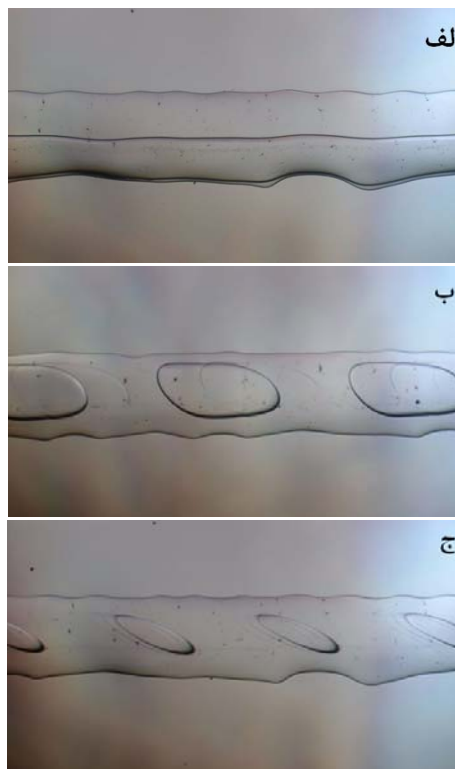
در الگوی جریان قطره‌ای برخلاف جریان لخته‌ای، قطره‌های قطری کوچک‌تر از قطر میکروکانال دارند. نکته کلیدی در تشکیل الگوی جریان لخته‌ای و قطره‌ای پخش یک فاز (فاز پراکنده) در فاز دیگر (فاز پیوسته) است تا قطره‌ها یا لخته‌های مناسب تولید شود. در واقع سازوکار تشکیل لخته‌ها و قطره‌ها یکسان است. تنها تفاوت این است که قطره‌ها قطری کوچک‌تر از ابعاد میکروکانال دارند؛ در مقابل لخته‌ها بزرگ‌تر از عرض یا عمق میکروکانال هستند و برای این که با ابعاد میکروکانال سازگار شوند تغییر شکل پیدا می‌کنند. این الگوی جریان بیشتر در نرخ جریان بالای فاز پیوسته و نرخ جریان پایین فاز پراکنده اتفاق می‌افتد.

در میکروکانال کاهش می‌یابد. بنابراین، اثر زمان اقامت بر انتقال جرم، غالب است. با افزایش دبی کل از ۴ ml/h تا ۱۲ ml/h و تبدیل جریان لخته‌ای به موازی، بازده استخراج از ۶۴٫۲ درصد به ۴۵٫۲ درصد کاهش پیدا کرد؛ زیرا با افزایش دبی کل زمان اقامت و در نتیجه زمان تماس فازها با یکدیگر در میکروکانال کاهش و در نتیجه میزان انتقال جرم کاهش می‌یابد. دلیل این که بازده در جریان لخته‌ای بیشتر از بازده در جریان موازی بود تنها اثر زمان اقامت نیست. در واقع در جریان موازی، انتقال جرم تنها از راه نفوذ مولکولی اتفاق می‌افتد، در حالی که در جریان لخته‌ای، انتقال جرم افزون بر این که از راه نفوذ مولکولی انجام می‌شود، به دلیل چرخش‌های داخلی لخته‌ها، از طریق جابه‌جایی نیز انجام می‌شود. در نتیجه، مقدار انتقال جرم در جریان لخته‌ای بیشتر از جریان موازی است.

ضریب انتقال جرم کلی حجمی

ضریب انتقال جرم کلی حجمی یک عامل مهم است که طراحی تجهیز انتقال جرمی را تسهیل می‌کند. در نتیجه برای بررسی عملکرد میکروکانال در انتقال جرم، از ضریب انتقال جرم کلی حجمی استفاده شد. شکل ۱۰ تغییرهای ضریب انتقال جرم کلی حجمی بر حسب دبی کل با نسبت دبی برابر ۱ را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۱۰ مشخص است. برای جریان لخته‌ای با افزایش دبی از ۱٫۲ تا ۲ ml/h، ضریب انتقال جرم کلی حجمی از ۰٫۱۳۱ به ۱/s افزایش یافت؛ زیرا هرچه دبی افزایش یابد چرخش‌های داخلی درون لخته‌ها به علت تنش بیشتر لخته‌ها با دیواره یا فاز پیوسته، شدت می‌یابد و در نتیجه انتقال جرم جابه‌جایی افزایش پیدا می‌کند. از دبی ۴ تا ۱۲ ml/h که جریان موازی می‌شود، ضریب انتقال جرم کلی حجمی از مقدار ۰٫۲۴۱ به مقدار ۱/s ۰٫۲۸۳ رسید. علت این روند افزایشی در جریان موازی این است که هرچه دبی افزایش

گسترده‌تری آن می‌شود و در نتیجه یک فصل مشترک پایدار بین دو لایه مایع، به وجود می‌آید. گستره دبی فاز آبی ۱ تا ۶ ml/h و گستره دبی فاز آلی ۰٫۶ تا ۶ ml/h برای جریان موازی به دست آمد. سه الگوی جریان لخته‌ای، موازی و قطره‌ای در شکل ۸ نشان داده شده است.



شکل ۸ الگوهای جریان موازی (الف)، لخته‌ای (ب) و قطره‌ای (ج)

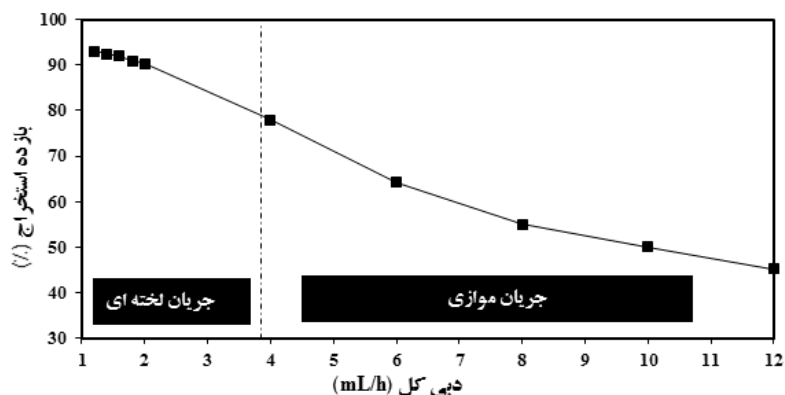
اثر دبی کل

با افزایش دبی کل از ۱٫۲ ml/h تا ۲ ml/h که در گستره جریان لخته‌ای قرار دارد در دبی‌های برابر از هر فاز، طول لخته‌ها به‌طور تقریبی ثابت باقی ماند. بنابراین، سطح ویژه ثابت باقی می‌ماند؛ ولی برپایه شکل ۹ بازده استخراج از ۹۳٪ به ۹۰٫۴٪ کاهش یافت. با افزایش دبی کل، چرخش‌های داخلی لخته‌ها افزایش و به دنبال آن انتقال جرم جابه‌جایی افزایش می‌یابد. از طرف دیگر زمان اقامت فازها

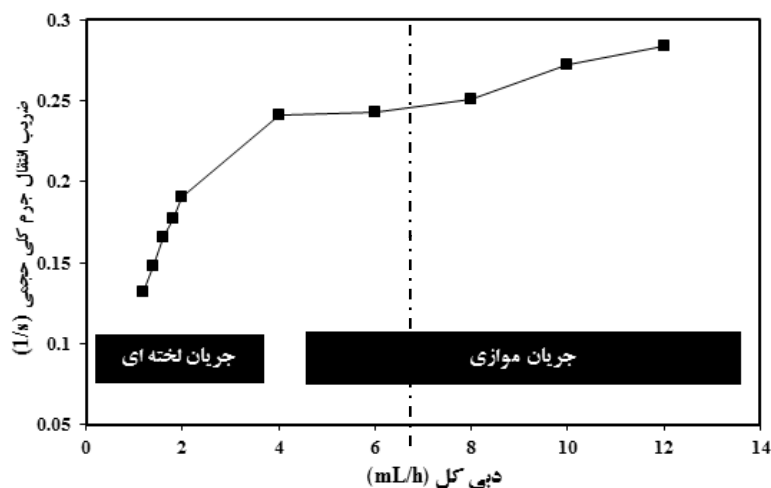
نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

دیگر استخراج کننده‌ها در مطالعه‌های گذشته مقایسه شد. همان طور که می‌توان دید ضریب انتقال جرم کلی حجمی برای میکروکانال به‌طور تقریبی ۱۰ تا ۱۰^۴ برابر ضریب انتقال جرم در دیگر استخراج کننده‌ها بوده است که علت آن را می‌توان سطح ویژه بالا و طول نفوذ کوتاه در میکروکانال دانست.

می‌یابد زمان اقامت کاهش پیدا می‌کند. در نتیجه، مقدار مول‌های بیشتری از حل‌شونده در فاز خوراک وجود دارد. از این رو، نیرو محرکه انتقال جرم بیشتر می‌شود و شدت انتقال جرم افزایش می‌یابد. مقادیر ضریب انتقال جرم کلی حجمی میکروکانال مورد استفاده در این پژوهش در گستره (۱/s) ۰/۲۸-۰/۱۳ به دست آمد (جدول ۴) و با ضریب انتقال جرم کلی حجمی



شکل ۹ اثر دبی جریان بر بازده استخراج (pH = ۵، غلظت استخراج کننده ۰/۰۲ مولار، نسبت دبی ۱)



شکل ۱۰ تغییرهای ضریب انتقال جرم کلی حجمی بر پایه دبی (pH = ۵، غلظت استخراج کننده ۰/۰۲ مولار، نسبت دبی ۱)

جدول ۴ مقایسه ضریب انتقال جرم کلی حجمی استخراج کننده در مطالعه حاضر با مطالعه‌های گذشته

نوع دستگاه استخراج کننده	سامانه عملیاتی	k_{La} (1/s)
میکروکانال Y شکل (مطالعه حاضر)	آب-دیکلوفناک-0.02 M TBAB-۱-کتانول	۰٫۱۳-۰٫۲۸
میکروکانال T شکل [۳۵]	آب-استون-تولون	۰٫۱۶-۰٫۴۴
بستر سیال مایع-مایع-جامد [۳۶]	آب-بوتیریک اسید-کروسین	$۱۰^{-۳} \times (۰٫۷-۱)$
استخراج کننده گریزانه‌ای [۳۷]	آب-ساکسینیک اسید-n-پوتانول	$۱۰^{-۱} \times (۰٫۱۵-۰٫۴۶)$
ستون همزن دار چرخشی [۳۸]	آب-استون-تولون	$۱۰^{-۴} \times (۰٫۲-۱)$

نتیجه گیری

آبی کمتر از ۲/۵)، نیروی کشش بین سطحی دو فاز چیرگی دارد و در نتیجه در اعداد موین و وبر کم، جریان لخته‌ای تشکیل می‌شود. افزایش سرعت دو فاز (دبی فاز پراکنده: ۱ تا ۶ ml/h و دبی فاز پیوسته: ۰/۶ تا ۶ ml/h) جریان لخته‌ای را به سمت موازی هدایت کرد. همچنین، تنش برشی ناشی از سرعت بالای فاز پیوسته (دبی فاز پراکنده: ۰/۶ تا ۱ ml/h و دبی فاز پیوسته: ۱/۵ تا ۶ ml/h و نسبت دبی فاز آلی به دبی فاز آبی بیشتر از ۲/۵) موجب تبدیل لخته‌ها به قطره‌ها شد. با افزایش دبی کل از ۱/۲ تا ۲ ml/h که در گستره جریان لخته‌ای قرار دارد، بازده استخراج از ۹۳ درصد به ۹۰/۴ درصد و ضریب انتقال جرم کلی حجمی از ۰/۱۳۱ به ۱/۵ و ۰/۱۹۰ تغییر کردند. با افزایش دبی کل از ۴ تا ۱۲ ml/h و تبدیل جریان لخته‌ای به موازی، بازده استخراج از ۶۴/۲٪ به ۴۵/۲٪ کاهش پیدا کرد، ولی ضریب انتقال جرم کلی حجمی از مقدار ۱/۵ ۰/۲۴۱ به مقدار ۱/۵ ۰/۲۸۳ رسید.

در این پژوهش استخراج نقشه الگوی‌های جریان و ضریب انتقال جرم کلی حجمی با سه الگوی جریان موازی، لخته‌ای و قطره‌ای انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که مؤثرترین عامل در تعیین الگوی جریان سرعت فازها است به طوری که در سرعت‌های کم هر دو فاز جریان لخته‌ای و با افزایش سرعت فاز پراکنده جریان قطره‌ای تشکیل می‌شود. در سرعت‌های زیاد هر دو فاز الگوی جریان موازی تشکیل شد. جریان لخته‌ای و قطره‌ای، بازده استخراج بالاتری نسبت به جریان موازی داشتند. با این وجود، جداسازی فازها در این دو الگوی جریان نسبت به جریان موازی با چالش بیشتری روبه‌رو بود. از بررسی الگوهای جریان در سامانه ریزسیالشی که از تغییرهای سرعت دو فاز به دست آمد، می‌توان نتیجه گرفت که هنگامی که سرعت دو فاز پایین است (دبی فاز آبی به‌عنوان فاز پراکنده: ۰/۶ تا ۱ ml/h و دبی فاز آلی به‌عنوان فاز پیوسته: ۰/۶ تا ۱/۵ ml/h و نسبت دبی فاز آلی به دبی فاز

مراجع

- [1] Mohammadi, Z.; Kelishami, A.R.; Ashrafi, A.; Water Science and Technology 83, 1265-1277, 2021.
- [2] Prasetya, N.; Li, K.; Chemical Engineering Journal 417, 129216, 2021.
- [3] Smirnova, S.V.; Lyskovtseva, K.A.; Pletnev, I.V.; Microchemical Journal 162, 105833, 2021.
- [4] Bokhary, A.; Leitch, M.; Liao, B.Q.; Journal of Water Process Engineering 40, 101762, 2021.

- [5] El Maangar, A.; Theisen, J.; Penisson, C.; Zemb, T.; Gabriel, J.C.P.; *Physical Chemistry Chemical Physics*. 22, 5449–5462, 2020.
- [6] Klemz, A.C.; Weschenfelder, S.E.; Lima de Carvalho Neto, S.; Pascoal Damas, M.S.; Toledo Viviani, J.C.; Mazur, L.P.; Marinho, B.A.; dos S. Pereira, L.; da Silva, A.; Borges Valle, J.A.; de Souza, A.A.U.; Guelli U. de Souza, S.M.A.; *Journal of Petroleum Science and Engineering* 199, 108282, 2021.
- [7] Jing, X.; Huang, X.; Wang, H.; Xue, H.; Wu, B.; Wang, X.; Jia, L.; *Food Chemistry* 348, 129147, 2021.
- [8] Tuzen, M.; Elik, A.; Altunay, N.; *Journal of Molecular Liquids* 329, 115556, 2021.
- [9] Benz, K.; Jäckel, K.P.; Regenauer, K.J.; Schiewe, J.; Drese, K.; Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H.; *Chemical Engineering and Technology*. 24, 11–17, 2001.
- [10] Tian, W.C.; Finehout, E.; “*Microfluidics for Biological Applications*”, Springer Science & Business Media, Boston, 2009.
- [11] Santos, H.A.; Liu, D.; Zhang, H.; “*Microfluidics for Pharmaceutical Applications: From Nano/Micro Systems Fabrication to Controlled Drug Delivery*”, Elsevier Inc., 2019.
- [12] Maurice, A.; Theisen, J.; Gabriel, J.C.P.; *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 46, 20–35, 2020.
- [13] Qian, J.-Y.; Li, X.-J.; Wu, Z.; Jin, Z.-J.; Sunden, B.; *Microfluidics and Nanofluidics* 23, 116, 2019.
- [14] Zhao, Y.; Chen, G.; Yuan, Q.; *AIChE Journal* 53, 3042–3053, 2007.
- [15] Kashid, M.N. Renken, A.; Kiwi-Minsker, L.; *Chemical Engineering Science* 66, 3876–3897, 2011.
- [16] Dessimoz, A.L.; Cavin, L.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L.; 10th International Conference on Microreaction Technology IMRET 2008 - Topical Conference at the 2008 AIChE Spring National Meeting 63, 283–284, 2008.
- [17] Zhao, Y.; Su, Y.; Chen, G.; Yuan, Q.; *Chemical Engineering Science* 65, 1563–1570, 2010.
- [18] Darekar, M.; Singh, K.K.; Mukhopadhyay, S.; Shenoy, K.T.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 56, 12215–12226, 2017.
- [19] Zhang, Q.; Liu, H.; Zhao, S.; Yao, C.; Chen, G.; *Chemical Engineering Journal* 358, 794–805, 2019.
- [20] Kim, H.B.; Ueno, K.; Chiba, M.; Kogi, O.; Kitamura, N.; *Analytical Sciences* 16, 871–876, 2000.
- [21] Aota, A.; Mawatari, K.; Kitamori, T.; *Lab on a Chip* 9, 2470–2476, 2009.
- [22] Yin, S.; Pei, J.; Peng, J.; Zhang, L.; Srinivasakannan, C.; *Hydrometallurgy* 175, 64–69, 2018.
- [23] Shayesteh, H.; Nodehi, R.; Rahbar-Kelishami, A.; *Surfaces and Interfaces* 20, 100615, 2020.
- [24] Seifollahi, Z.; Rahbar-Kelishami, A.; *Journal of Molecular Liquids* 231, 1–10, 2017.
- [25] Gale, B.K.; Jafek, A.R.; Lambert, C.J.; Goenner, B.L.; Moghimifam, H.; Nze, U.C.; Kamarapu, S.K.; *Inventions* 3(3), 66, 2018.
- [26] Ferraris, S.; Nommeots-Nomm, A.; Spriano, S.; Vernè, E.; Massera, J.; *Applied Surface Science* 475, 43–55, 2019.
- [27] Tsaoulidis, D.; Angeli, P.; *Chemical Engineering Journal* 262, 785–793, 2015.
- [28] Tsaoulidis, D.; Dore, V.; Angeli, P.; Plechkova, N.V.; Seddon, K.R.; *Chemical Engineering Journal* 227, 151–157, 2013.
- [29] Woitalka, A.; Kuhn, S.; Jensen, K.F.; *Chemical Engineering Science* 116, 1–8, 2014.
- [30] Passos, M.L.C.; Saraiva, M.; *Journal of the International Measurement Confederation* 135, 896–904, 2019.
- [31] Sawant, D.K.; Ige, P.P.; *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research* 51, S754-S760, 2017.
- [32] Xie, T.; Jing, S.; Xu, C.; *Chemical Engineering Research and Design* 128, 37–48, 2017.
- [33] Wang, W.T.; Sang, F.N.; Xu, J.H.; Wang, Y.D.; Luo, G.S.; *RSC Advances* 5, 82056–82064, 2015.

- [34] Song, H.; Bringer, M.R.; Tice, J.D.; Gerdt, C.J.; Ismagilov, R.F.; Applied Physics Letters 83, 4664–4666, 2003.
- [35] Kashid, M.N.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L.; Industrial and Engineering Chemistry Research 50, 6906–6914, 2011.
- [36] Sen, N.; Darekar, M.; Singh, K.K.; Mukhopadhyay, S.; Shenoy, K.T.; Ghosh, S.K.; Solvent Extraction and Ion Exchange 32, 281–300, 2014.
- [37] Singh, K.K.; Renjith, A.U.; Shenoy, K.T.; Chemical Engineering and Processing - Process Intensification 98, 95–105, 2015.
- [38] Xie, T.; Liu, X.; Xu, C.; Chen, J.; Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 120, 9–19, 2017.

تشخیص و سنجش تقلب در روغن پسته با طیف‌نورسنجی جذبی ترکیب‌شده با تبدیل موجک پیوسته: آشکارسازی با نقاط عبور صفر

روح الله دستاران^۱، علی شیبانی^{۲*} و مسعودرضا شیشه‌بر^۲

۱. دانشجو دکتری شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، یزد، ایران

۲. دانشیار گروه شیمی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی یزد، یزد، ایران

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



10.30495/JACR.2022.688506



20.1001.1.17359937.1400.15.4.7.8

چکیده

در این پژوهش آشکارسازی تقلب در روغن پسته با روغن‌های ارزان‌قیمت شامل آفتاب‌گردان، سویا، ذرت، کرچک و فندق با روش طیف‌نورسنجی-تبدیل موجک پیوسته بررسی و تعیین شد. در ابتدا، انواع متفاوت از تبدیل موجک پیوسته برای پردازش طیف‌های جذبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند که روش‌های *sym7* و *fk18* به‌عنوان مناسب‌ترین روش‌ها انتخاب شدند. منحنی‌های واسنجی مربوط به روغن‌های ارزان‌قیمت با اندازه‌گیری شدت نشانک‌های تبدیل موجک در نقاط عبور صفر رسم شدند. این منحنی‌ها در گستره ۱۰ تا ۵۰٪ روغن ارزان در روغن پسته با ضرایب همبستگی بالاتر از ۰/۹۹ خطی هستند. نتیجه‌های بازیابی و انحراف معیار نسبی برای بیان صحت و دقت اندازه‌گیری‌ها به ترتیب در گستره‌های ۹۸/۴ تا ۱۰۲/۳٪ و ۰/۹ تا ۳/۸٪ واقع شدند. درصد اختلاط ۵٪ به‌عنوان حد تعیین تقلب در روغن پسته با روغن‌های مطالعه‌شده گزارش شد. سادگی، سرعت، ارزانی و همچنین، عدم نیاز به مرحله جداسازی از دیگر مزایای روش پیشنهادی است.

واژه‌های کلیدی: تقلب در روغن پسته، تبدیل موجک پیوسته، نقطه عبور صفر.

مقدمه

پسته درخت کوچکی است که خواستگاه آن خاورمیانه و آسیای مرکزی است [۱]. پسته یکی از محبوب‌ترین و مقوی‌ترین آجیل‌های درختی در جهان است که به‌طور خام یا برشته و یا همراه با انواع غذاها استفاده می‌شود [۲]. مغز پسته به‌دلیل مقادیر بالای کربوهیدرات، پروتئین، اسیدهای آمینه، مواد معدنی مانند فسفر، پتاسیم، کلسیم، آهن و ویتامین‌های ضروری مانند A، B4، C، E، k و تیامین، ارزش غذایی بالایی دارد. همچنین، در آن ترکیب‌های فعال زیستی مثل توکوفرول، استرول و فنل‌ها نیز دیده شده است [۳ و ۴]. روغن پسته مقادیر قابل توجهی اسیدهای چرب غیراشباع مانند اولئیک، لینولئیک و لینولنیک دارد که استفاده از این روغن موجب کاهش کلسترول خون می‌شود [۵ و ۶]. همچنین، به‌دلیل فراوانی مواد پاداکسیدان و اسیدهای چرب گروه امگا در روغن پسته، کاربرد آن در صنایع غذایی، دارویی و آرایشی بهداشتی اهمیت یافته است [۷]. با توجه به ویژگی‌های غذایی ارزشمند روغن پسته و گران‌قیمت بودن آن، احتمال تقلب و افزایش روغن‌های ارزان‌قیمت با ارزش غذایی پایین به آن وجود دارد. همچنین، این نگرانی و تقلب در مورد دیگر مواد غذایی مفید و با ارزش نیز وجود دارد. بنابراین، روش‌های تجزیه‌ای متعددی برای تشخیص تقلب در روغن پسته و زیتون، و دیگر مواد غذایی مفید و گران‌قیمت گزارش شده است که برای مثال، می‌توان به تشخیص و بررسی تقلب در روغن پسته با روش طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه [۸]، بررسی آلودگی در پسته با نخود سبز و بادام زمینی با روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (نزدیک و میانه) در ترکیب با روش شیمی‌سنجی و طیف‌نورسنجی فرابنفش - مرئی [۹ و ۱۰]، تعیین تقلب در روغن پسته با تجزیه لیزری [۱۱]، آشکارسازی تقلب در روغن زیتون با روش‌های لومینانس، طیف‌سنجی فروسرخ

تبدیل فوریه، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته، سوانگاری مایع و شیمی‌سنجی [۱۲ تا ۱۷] و روش‌های طیف‌شناسی و سوانگاری در تعیین کیفیت و تشخیص تقلب در سایر مواد غذایی [۱۸ تا ۲۲]، اشاره کرد. با مطالعه پژوهش‌های انجام‌شده و بررسی مزایا و معایب روش‌های به‌کارگرفته‌شده در این حوزه، نتیجه‌گیری شد که ارایه و توسعه روش‌های ساده، سریع و صحیح، برای تشخیص و تعیین مقدار تقلب در انواع روغن‌ها به‌ویژه روغن پسته همچنان لازم است. تبدیل موجک (WT) یکی از پرکاربردترین و کارآمدترین ابزارهای تجزیه‌ای موجود برای تحلیل و پردازش نشانک است که امروزه از آن استفاده فراوانی می‌شود [۲۳]. یکی از روش‌های تجزیه و پردازش طیف‌های جذبی ترکیب‌ها برپایه شناسایی و مطالعه در نقاط عبور از صفر با روش‌های تبدیل موجک است. شاخه‌ای از این روش به نام تبدیل موجک پیوسته (CWT)، ابزاری مناسب برای پردازش نشانک است. از ویژگی‌های انتقالات موجک پیوسته می‌توان به افزایش قدرت تفکیک طیف‌های همپوشانی - شده و همچنین، تصحیح زمینه آن‌ها اشاره کرد. افزون‌براین، در روش‌های موجک پیوسته، رقم‌های شایستگی بهتری نسبت به روش‌های کلاسیک تجزیه‌ای مشاهده و ارایه می‌شود [۲۴ تا ۲۸]. در این مقاله به تشخیص تقلب در روغن پسته با روغن‌های خوراکی ارزان‌قیمت‌تر شامل آفتاب‌گردان، سویا، ذرت، کرچک و فندق با به‌کارگیری روش طیف‌نورسنجی - تبدیل موجک پیوسته پرداخته شده است. روش‌های متفاوتی از تبدیل موجک پیوسته شامل morl^3 ، fk18^4 و sym7^5 بر طیف‌های جذبی همپوشانی‌شده مخلوط روغن پسته و سایر روغن‌ها در ترکیب درصدهای متفاوت اعمال شد و با اندازه‌گیری شدت نشانک‌ها در نقاط عبور از صفر، مقدار تقلب گزارش شد.

1. Wavelet transform

2. Continuous wavelet transform

3. Morlet (morl)

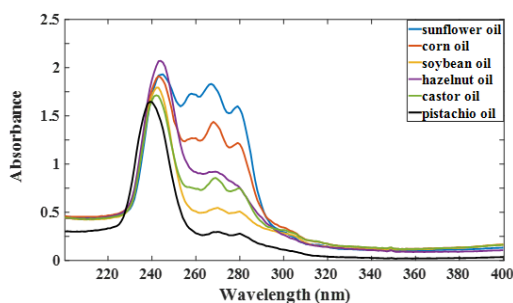
4. Fejer korovkin (fk)

5. Symlet (sym)

نشانه‌های تبدیل موجک در نقاط عبور از صفر، منحنی‌های واسنجی مربوط به روغن‌ها (به‌عنوان افزودنی و تقلب به روغن پسته) رسم شدند.

نتیجه‌ها و بحث

با توجه به طیف‌های جذبی روغن پسته و دیگر روغن‌ها (شکل ۱)، همپوشانی در طیف‌های جذبی قابل مشاهده است.



شکل ۱ طیف‌های جذبی روغن پسته، آفتاب‌گردان، ذرت، سویا، فندق و کرچک

بنابراین، با روش طیف‌نورسنجی، تشخیص و تعیین تقلب و افزودنی‌ها در روغن پسته ممکن نیست. بدین منظور، در این پژوهش روش تلفیقی طیف‌نورسنجی-تبدیل موجک پیوسته برای افزایش قدرت شناسایی و جداسازی طیف‌ها برپایه مطالعه و بررسی در نقاط عبور از صفر پیشنهاد شده است. پس از مطالعه‌های اولیه، از میان خانواده تبدیل موجک پیوسته، ۳ روش *sym7* و *fk18* و *morl* به‌عنوان گزینه‌های مناسب برای دستیابی به هدف پژوهش انتخاب شدند. معیار انتخاب و ارزیابی این روش‌ها پیدا کردن نقاط عبور از صفر در طیف‌های روغن پسته پردازش‌شده با تبدیل موجک است که دیگر روغن‌ها در این نقاط از نشانک جذبی مناسب و حساسی برخوردار باشند. پس از تعیین این نقاط، نشانک‌ها در مقادیر متفاوتی از عامل مقیاس بررسی شدند که $\alpha = 3/1$

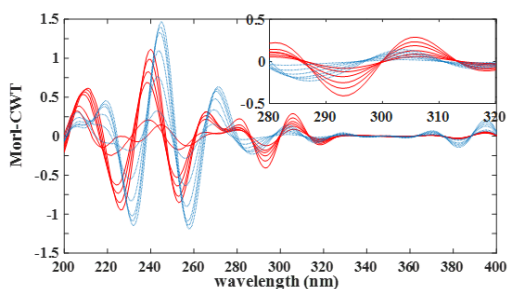
بخش تجربی

استخراج روغن و آماده‌سازی نمونه‌ها

با استفاده از روش فشار سرد روغن پسته از مغز آن استخراج شد. مقدار ۲ کیلوگرم مغز پسته تازه در دستگاه روغن‌گیری ریخته شد. در این دستگاه مغز پسته پودر شده تحت فشار قرار می‌گیرد و روغن موجود در آن، جدا می‌شود. روغن‌گیری بدون افزودن هیچ ماده افزودنی انجام شد. روغن پسته به‌دست‌آمده را در بطری‌های تیره ریخته و در دمای 4°C و در مکان تاریک و خنک نگهداری شد. پس از روغن‌گیری، در کمتر از یک هفته (برای جلوگیری از اکسایش و تغییرهای احتمالی)، آزمایش‌های لازم بر روغن پسته انجام شد. سایر روغن‌های موردنیاز در این پژوهش (آفتاب‌گردان، سویا، ذرت، کرچک و فندق) از بازار تهیه شد. از حلال نرمال هگزان (۹۶٪ \geq ، مرک) برای حل کردن روغن پسته در حالت خالص و مخلوط با دیگر روغن‌ها استفاده شد. ترکیب درصد‌های وزنی از روغن‌های ذکر شده با روغن پسته در گستره ۱۰ تا ۵۰٪ تهیه و مورد تجزیه قرار گرفتند.

روش کار (طیف‌سنجی)

طیف‌های جذبی روغن‌ها در حالت خالص و مخلوط با روغن پسته با دستگاه طیف‌نورسنج فرابنفش و مرئی دو پرتویی (Shimadzu UV-160A) در گستره طول موج ۲۰۰ تا ۴۰۰ nm گرفته شدند. روش‌های متفاوت از تبدیل موجک پیوسته شامل *sym7* و *fk18*، *morl* بر طیف‌های جذبی به‌دست‌آمده با به‌کارگیری MATLAB software 9.3 اعمال شد. برای دستیابی به بهترین و روشن‌ترین ساختارهای طیفی، مقادیر متفاوت از عامل مقیاس‌گذاری (α) بررسی شد. از نقاط عبور از صفر برای تجزیه و تحلیل داده‌ها و به‌منظور تشخیص تقلب در روغن پسته با سایر روغن‌ها استفاده شد. نقاط عبور از صفر برای هر ترکیب در مخلوط تنها تابع سایر ترکیب‌ها است. با اندازه‌گیری شدت



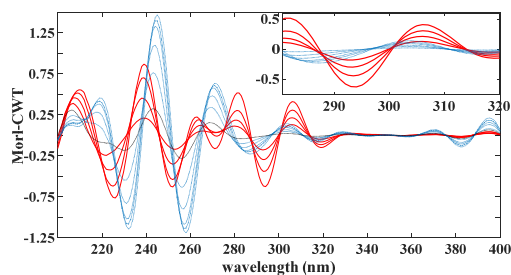
شکل ۴ طیف‌های تبدیل موجک با morf-CWT برای روغن پسته (آبی) و روغن ذرت (سرخ) در گستره غلظتی متفاوت

در طول موج‌های اشاره‌شده مقدار جذب برای روغن پسته صفر است، در حالی که تغییر مقدار جذب برای روغن‌های آفتاب‌گردان، سویا و ذرت از یک رابطه معنی‌دار با غلظت آن‌ها برخوردار است. برای بررسی و مطالعه ترکیب روغن پسته با روغن کرچک روش fk18-CWT مناسب تشخیص داده شد. برپایه شکل ۵، در نقطه ۳۴۱ nm روغن پسته جذب ندارد، در حالی که روغن کرچک در این نقطه در غلظت‌های متفاوت جذب دارد. از این رو، این طول موج برای تشخیص و تعیین تقلب در روغن پسته برای حالتی که با روغن کرچک مخلوط شده است، مناسب است.

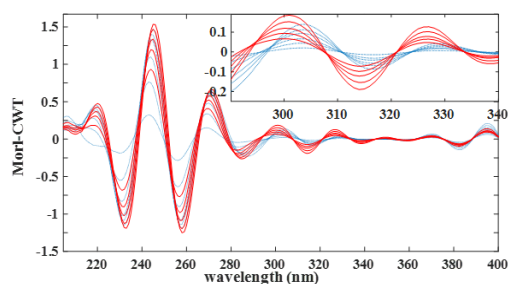
همچنین، برای تشخیص تقلب در روغن پسته در ترکیب با روغن فندق پس از به‌کارگیری روش‌های متفاوت از خانواده تبدیل موجک پیوسته، روش sym7-CWT انتخاب شد. برپایه شکل ۶ طول موج ۲۹۸ nm به‌عنوان مناسب‌ترین نقطه عبور از صفر برای ارزیابی مقدار روغن فندق در ترکیب با روغن پسته انتخاب شد. در این طول موج، روغن پسته جذب ندارد، در حالی که بین غلظت روغن فندق و مقادیر جذب آن رابطه معنی‌داری دیده می‌شود.

پس از انتخاب و اعمال روش‌های مناسب موجک پیوسته (sym7-fk18-morf) بر طیف‌های جذبی روغن‌ها، منحنی‌های واسنجی با اندازه‌گیری شدت نشانک‌ها در نقاط عبور از صفر برای مقادیر متفاوت از روغن‌های افزوده‌شده به

به‌عنوان مقدار مناسب برای پردازش طیف‌ها با روش‌های تبدیل موجک پیوسته (sym7-fk18-morf) انتخاب شد. در بررسی و پردازش طیف‌های جذبی مخلوط روغن پسته با روغن آفتاب‌گردان، سویا و ذرت، morf-CWT به‌عنوان بهترین روش تبدیل موجک پیوسته انتخاب شد. برپایه با شکل‌های ۲ الی ۴ مربوط به نشانک‌های تبدیل موجک طیف‌های جذبی آفتاب‌گردان، سویا و ذرت، به‌ترتیب طول موج‌های ۲۹۶، ۳۱۱ و ۲۹۷ nm به‌عنوان بهترین نقاط عبور از صفر انتخاب شدند.



شکل ۲ طیف‌های تبدیل موجک با morf-CWT برای روغن پسته (آبی) و روغن آفتاب‌گردان (سرخ) در گستره غلظتی متفاوت



شکل ۳ طیف‌های تبدیل موجک با morf-CWT برای روغن پسته (آبی) و روغن سویا (سرخ) در گستره غلظتی متفاوت

نتیجه‌های تحلیل آماری منحنی‌های واسنجی در جدول ۱ آورده شده است.

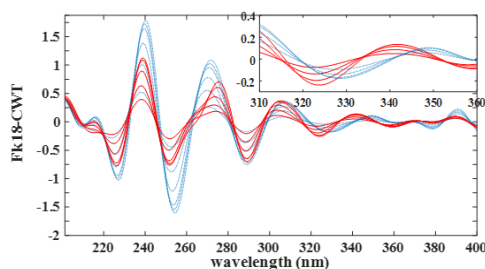
حد تشخیص (LOD) و حد تعیین (LOQ)

مقادیر حد تشخیص و حد تعیین اندازه‌گیری روغن‌های ارزان قیمت مطالعه شده در این پژوهش پس از تعیین عامل‌های مرتبط با معادله خط به ترتیب با رابطه‌های $3S_b/m$ و $10S_b/m$ (S_b : انحراف استاندارد شاهد و m : شیب منحنی واسنجی) محاسبه شدند (جدول ۱). برپایه نتیجه‌های مندرج در این جدول، حد تشخیص و حد تعیین به ترتیب در گستره‌های 0.2 تا $0.7 \mu\text{g ml}^{-1}$ و 0.8 تا $2.3 \mu\text{g ml}^{-1}$ واقع شدند. بهترین حد تشخیص و حد تعیین با روش amori-CWT مربوط به روغن ذرت است که به ترتیب مقادیر 0.2 و $0.8 \mu\text{g ml}^{-1}$ گزارش شده است.

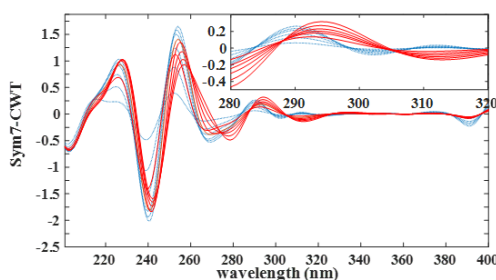
مقادیر بازیابی (صحت) و دقت

در این پژوهش، از عامل بازیابی برای ارزیابی و بیان صحت نتیجه‌های اندازه‌گیری استفاده شد. پس از تهیه مخلوط‌هایی از روغن پسته با سایر روغن‌ها در ترکیب درصدی متفاوت (۱۰ تا ۵۰٪) مقادیر بازیابی با روش پیشنهادی (۳ بار تکرار) محاسبه شد که نتیجه‌ها در جدول ۲ آورده شده‌اند. برپایه این جدول، میانگین مقادیر بازیابی (مقدار تقلب) بین ۹۸٫۴ تا ۱۰۲٫۳٪ است. همچنین، دقت روش پیشنهادی با گزارش انحراف معیار نسبی ($RSD^{\%}$) ارزیابی شده است. برپایه جدول ۲، میزان انحراف معیار نسبی در همه روش‌ها کمتر از ۳٫۸٪ است. همچنین، نتیجه‌های خطای استاندارد میانگین (SEM) در گستره ۰٫۵ تا ۲٫۲ قرار دارند که قابل قبول هستند. با توجه به آزمون t (در سطح اطمینان ۹۵٪ و با سه بار تکرار) و کوچک‌تر بودن همه نتیجه‌ها از مقدار بحرانی، نتیجه‌گیری می‌شود که تفاوت معنی‌داری بین میانگین‌های بازیابی و مقادیر افزوده شده از روغن‌های ارزان قیمت به روغن پسته وجود ندارد. بنابراین، با

روغن پسته رسم شدند. همچنین، برای ارزیابی عملکرد این روش‌ها، عامل‌های تجزیه‌ای مانند حد تشخیص (LOD) و حد تعیین (LOQ) محاسبه و گزارش شدند.



شکل ۵ طیف‌های تبدیل موجک با fk18-CWT برای روغن پسته (آبی) و روغن کرچک (سرخ) در گستره غلظتی متفاوت



شکل ۶ طیف‌های تبدیل موجک با sym7-CWT برای روغن پسته (آبی) و روغن فندق (سرخ) در گستره غلظتی متفاوت

خطی بودن

منحنی‌های واسنجی برای مقادیر جذب در گستره غلظتی 3.0 تا $8.0 \mu\text{g ml}^{-1}$ (۱۰ تا ۵۰٪ اختلاط با روغن پسته) از روغن‌های آفتاب‌گردان، سویا، ذرت، کرچک و فندق در نقاط عبور از صفر نسبت به روغن پسته ترسیم شدند. با توجه به ضرایب بالای همبستگی ($r > 0.994$) پاسخ خطی معنی‌داری میان غلظت روغن‌ها و مقادیر جذب دیده می‌شود.

توجه به نتیجه‌های جدول ۲ می‌توان ادعا کرد که روش ترکیبی طیف‌نورسنجی-تبدیل موجک پیوسته برای تشخیص و تعیین تقلب در روغن پسته، از صحت و دقت خوبی برخوردار است و می‌تواند در کنار دیگر روش‌های موجود به کار گرفته شود.

جدول ۱. تحلیل آماری منحنی‌های واسنجی و رقم‌های شایستگی برای روغن‌های متفاوت با روش طیف‌نورسنجی-تبدیل موجک پیوسته

نمونه روغن	آفتاب‌گردان	سویا	ذرت	کرچک	فندق
روش تبدیل موجک	Mor1-CWT	Mor1-CWT	Mor1-CWT	Fk18-CWT	Sym7-CWT
نقطه عبور از صفر (nm)	۲۹۶	۳۱۱	۲۹۷	۳۴۱	۲۹۸
گستره خطی ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	۳۱۰-۸۱۰	۳۱۰-۸۱۰	۳۱۰-۸۱۰	۳۱۰-۸۱۰	۳۱۰-۸۱۰
شیب	۰/۱۳۲	۰/۰۲۰	۰/۰۳۰	۰/۰۲۷	۰/۰۳۲
عرض از مبدا	۰/۴۰۷	۰/۰۲۸	۰/۰۳۷	۰/۰۵۵	۰/۰۱۲
ضریب همبستگی (r)	۰/۹۹۵	۰/۹۹۸	۰/۹۹۹	۰/۹۹۵	۰/۹۹۴
حد تشخیص ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	۰/۴	۰/۳	۰/۲	۰/۵	۰/۷
حد تعیین ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	۱/۴	۱/۱	۰/۸	۱/۶	۲/۳

جدول ۲. نتیجه‌ها بازبایی در اندازه‌گیری روغن‌ها با ترکیب درصدی متفاوت با روغن پسته (سنجش تقلب) به روش طیف‌نورسنجی-تبدیل موجک پیوسته

تربیب درصد با روغن پسته	آفتاب گردان (۲۹۶ nm)	سویا (۳۱۱ nm)	ذرت (۲۹۷ nm)	کرچک (۳۴۱ nm)	فندق (۲۹۸ nm)
	Mor1-CWT	Mor1-CWT	Mor1-CWT	Fk18-CWT	Sym7-CWT
۱۰	۹۸/۹	۱۰۴/۸	۹۹/۸	۱۰۳/۰	۹۲/۷
۱۴	۹۸/۹	۱۰۲/۰	۱۰۰/۴	۹۵/۵	۱۰۱/۰
۱۶	۹۹/۱	۱۰۳/۲	۱۰۱/۳	۱۰۴/۰	۱۰۱/۵
۲۰	۹۶/۲	۱۰۰/۵	۱۰۳/۰	۹۶/۲	۱۰۲/۴
۲۵	۹۸/۶	۱۰۴/۲	۱۰۲/۱	۱۰۴/۲	۱۰۳/۱
۳۳	۹۸/۷	۹۶/۷	۱۰۲/۳	۹۵/۱	۹۷/۰
۵۰	۹۸/۶	۱۰۴/۹	۹۵/۷	۱۰۱/۹	۹۸/۰
میانگین \pm انحراف معیار نسبی (n=3)	۹۸/۸ \pm ۰/۹	۱۰۲/۳ \pm ۲/۷	۱۰۰/۶ \pm ۲/۳	۹۹/۹ \pm ۳/۸	۹۹/۳ \pm ۳/۴
خطای استاندارد میانگین	۰/۵	۱/۵	۱/۳	۲/۲	۲/۰
آزمون t^*	۲/۳	۱/۵	۰/۵	۰/۱	۰/۴

* t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ و با سه بار آزمایش برابرست با ۰/۴۳ t

جدول ۳ مقایسه نتیجه‌های کمترین درصد وزنی به‌دست آمده با روش‌های متفاوت در اندازه‌گیری تقلب در روغن پسته و زیتون

روش	روغن اصلی	روغن ناخالص (تقلب)	حد تعیین (درصد وزنی)	مرجع
طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه	زیتون	بادام زمینی-فندق	۱-۲۵	۱۴
طیف‌سنجی فروسرخ نزدیک	زیتون	ذرت-آفتاب‌گردان-سویا-گردو-فندق	۲	۱۶
طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته	زیتون	زیتون ناخالص	۵	۱۵
سوانگاری مایع با کارایی بالا	زیتون	سویا-ذرت-آفتاب‌گردان	۱-۳	۱۷
طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه	پسته	ذرت-آفتاب‌گردان-سویا	۱۰	۸
طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه	پسته	نخود سبز-بادام زمینی	۵	۹ و ۱۰
طیف‌نورسنجی-تبدیل موجک پیوسته	پسته	آفتاب‌گردان-سویا-ذرت-کرچک-فندق	< ۵	کار حاضر

پیوسته، روش‌های $fk18$ ، $mor1$ و $sym7$ برای پردازش نشانک‌های جذبی انتخاب شدند. این پژوهش نشان داد که تبدیل موجک پیوسته با افزایش قدرت جداسازی و همچنین، الگوی طیفی بی‌همتایی که از خود نشان می‌دهد، شناسایی طیف‌هایی که با روش‌های معمولی همپوشانی دارند را امکان‌پذیر می‌سازد. نتیجه‌های بازیابی، انحراف معیار نسبی و دیگر رقم‌های شایستگی روش پیشنهادی خوب و قابل مقایسه با دیگر روش‌های موجود است. بنابراین، برپایه یافته‌های کار حاضر، استفاده از روش طیف‌نورسنجی-تبدیل موجک پیوسته به‌عنوان یک روش معتبر با ویژگی‌ها و مزایایی مانند سادگی، سریع‌بودن و بدون نیاز به فرایند جداسازی برای تشخیص تقلب در روغن پسته با دیگر روغن‌های خوراکی، پیشنهاد و معرفی می‌شود.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله، نویسندگان تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد اعلام می‌دارند.

پس از بررسی و ارزیابی رقم‌های شایستگی (ضریب همبستگی، LOD، LOQ، دقت و صحت) مشاهده شد که روش توسعه‌یافته برای تشخیص و تعیین تقلب در روغن پسته، مناسب و مطلوب است. نتیجه‌های پژوهش حاضر با دیگر روش‌های موجود در مطالعه و بررسی تقلب در روغن‌ها در جدول ۳ مقایسه شده است. با توجه به نتیجه‌های گزارش‌شده در این جدول، می‌توان نتیجه گرفت که روش پیشنهادی قابلیت و توانایی تشخیص و تعیین تقلب در روغن‌های گران‌قیمتی مانند پسته را دارد و می‌تواند به‌عنوان یک روش ساده، سریع و ارزان در کنار دیگر روش‌های حاضر مطرح و به‌کارگرفته‌شود.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، تشخیص تقلب در روغن پسته با روغن‌های ارزان‌تر شامل آفتاب‌گردان، سویا، ذرت، کرچک و فندق با بهره‌گیری از روش ترکیبی طیف‌نورسنجی-تبدیل موجک پیوسته توصیف شد. با بررسی انواع تبدیل موجک

مراجع

[1] AL-Saghir, M.; Porter, D.M.; Am. J. Plant Sci. 3, 12-32, 2012.

[2] Arena, E.; Campisi, S.; Fallico, B.; Maccarone, E.; Food Chem. 104, 403-408, 2007.

- [3] Satil, F.; Azcon, N.; Baser, K.H.C.; Chem. Nat. Compd. 39, 322-324, 2003.
- [4] Taghizadeh, S.F.; Rezaee, R.; Davarynejad, G.; Karimi, G.; Nemati, S.H.; Asili, J.; J. Food Meas. Charact. 12, 2138-2144, 2018.
- [5] Garcia, J.M.; Agar, I.T.; Streif, J.; Gartenbauwissenschaft 57, 130-133, 1992.
- [6] Crawford, A.G.; "The Role of Fats in Human Nutrition", Ellis Horwood, England, 1985.
- [7] Kamangar, T.; Farrohi, F.; Mehran, M.; J. Amer. Oil. Chem. Soc. 52, 512-513, 1975.
- [8] Sheibani, A.; Ghotbaddini, N.; Sadeghi, F.; Orient. J. Chem. 30, 1205-1209, 2014.
- [9] Aykas, D.P.; Menevseoglu, A.; Food Control 121, 107670, 2021.
- [10] Menevseoglu, A.; Aykas, D.P.; Adal, E.; J. Food Meas. Charact. 15, 1075-1082, 2021.
- [11] Sezer, B.; Apaydin, H.; Bilge, G.; Boyaci, I.H.; J. Sci. Food Agric. 99, 2236-2242, 2019.
- [12] González-Domínguez, R.; Sayago, A.; María Teresa Morales, M.T.; Fernández-Recamales, A.; Foods 8, 287, 2019.
- [13] Vanstone, N.; Moore, A.; Martos, P.; Neethirajan, S.; Food Qual. Safe. 2, 189-198, 2018.
- [14] Vasconcelos, M.; Coelho, L.; Barros, A.; de Almeida, J.M.; Cogent Food Agric. 1, 1-13, 2015.
- [15] Frankel, E.N.; Mailer, R.J.; Wang, S.C.; Shoemaker, C.F.; Guinard, J.X.; Flynn, J.D.; Sturzenberger, N.D.; "Evaluation of Extra-Virgin Olive Oil Sold in California", UC Davis Olive Center, Davis, 2011.
- [16] Christy, A.A.; Kasemsumran, S.; Du, Y.; Ozaki, Y.; Anal. Sci. 20, 935-940, 2004.
- [17] Jabeur, H.; Zribi, A.; Makni, J.; Rebai, A.; Abdelhedi, R.; Bouaziz, M.; J. Agri.; Food Chem. 62, 4893-4904, 2014.
- [18] Pirsá, S.; Banafshechin, E.; Amiri, S.; Rahimirad, A.; Ghafarzadeh, J.; J. Iran. Chem. Soc. 18, 1167-1177, 2021.
- [19] Alizadeh, M.; Pirsá, S.; Faraji, N.; Food Anal. Methods 10(6), 2092-2101, 2017.
- [20] Ghasemi, F.; Pirsá, S.; Alizadeh, M.; Mohtarami, F.; Sep. Sci. Tech. 53(1), 117-125, 2018.
- [21] Thavarajah, P.; Low, N.H.; J. Agric.; Food Chem. 54(13), 4861-4867, 2006.
- [22] He, Y.; Bai, X.; Xiao, Q.; Liu, F.; Zhou, L.; Zhang, C.; Crit. Rev. Food Sci. Nutr. Published Online: 16 Jun 2020.
- [23] Daubechies, I.; "Ten lectures on wavelets", Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia; 1992.
- [24] Alsberg, B.K.; Woodward, A.M.; Kell, D.B.; Chemom. Intell. Lab. Syst. 37, 215-239, 1997.
- [25] Ma, X.G.; Zhang, Z.X.; Anal.; Chim. Acta. 485, 233-239, 2003.
- [26] Walczak, B.; "Wavelets in Chemistry", Data Handling in Science and Technology, United Kingdom, 2002.
- [27] Ehrentreich, F.; Anal. Bioanal. Chem. 372, 115-121, 2002.
- [28] Shao, X.G.; Leung, A.K.M.; Chau, F.T.; Acc.; Chem. Res. 36, 276-283, 2003.

تهیه نانوچندسازه کیتوسان- فولیک اسید / Fe_3O_4 از پوسته میگو و بررسی اثر پادباکتریایی آن بر اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس

ژولیت اردوخانیان^{۱*}، شهلا مظفری^۱، نرگس عجمی^۲ و شیما نهال^۳

۱. استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۲. دانشیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

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



10.30495/JACR.2022.688736



20.1001.1.17359937.1400.15.4.8.9

چکیده

در این پژوهش با تهیه کیتوسان از پوسته میگو که کم هزینه و در دسترس است، نانوچندسازه تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار از کیتوسان عامل‌دار شده با فولیک اسید با افزودن نانوذره‌های Fe_3O_4 به دست آمد. ابتدا با افزودن فولیک اسید در محیط اسیدی به کیتوسان تهیه شده، به کمک دستگاه همزن فراصوت، مشتق کیتوسان- فولیک اسید به دست آمد. سپس، با افزودن آن به محلول نانوذره‌های Fe_3O_4 تهیه شده از محلول نمک‌های آهن (II) و آهن (III) به روش هم‌رسوبی، نانوچندسازه کیتوسان- فولیک اسید / Fe_3O_4 تهیه شد که خواص ویژه پادباکتریایی بر برخی ریزاندامگان‌های بیماری‌زا دارد. ویژگی‌های نانوچندسازه تهیه شده با روش‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. نتیجه‌های آزمایش‌های پادباکتریایی نشان دادند هر دو مشتق تهیه شده از کیتوسان در غلظت $200 \mu\text{g/ml}$ می‌توانند از رشد باکتری گرم منفی اشرشیاکلی و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس جلوگیری کنند.

واژه‌های کلیدی: نانوچندسازه، کیتوسان، فولیک اسید، Fe_3O_4 ، پوسته میگو، خواص پادباکتریایی

مقدمه

در سال‌های اخیر، تهیه نانوجندسازه‌های بسیاری موجب بهبود ویژگی نانوجندسازه‌ها به دلیل ویژگی مکانیکی از نظر ارتجاعی، استحکام و سختی، پایداری، راسانایی الکتریکی و مقاومت در برابر گرما و رطوبت شده‌اند. بسیاری از طبیعتی زیست‌سازگار، تخریب‌پذیر و غیرسمی در زمینه پزشکی برای تشخیص و درمان بیماری‌ها، دارورسانی هدفمند و تولید مواد با ویژگی پادباکتریایی، در زمینه‌های متفاوت صنایع مانند بسته‌بندی مواد غذایی و در کشاورزی برای حفاظت گیاهان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. گرایش به استفاده از مواد زیست‌تخریب‌پذیر به دست آمده از پلی‌ساکاریدها، کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها، گسترش یافته است. نشاسته [۲] پکتین [۳]، کربوکسی‌متیل سلولز [۴] و کیتوسان [۵ و ۶] از مواد بسیاری هستند که با هزینه کم قابل استفاده‌اند. با رشد روزافزون نانو فناوری، استفاده از نانوذره‌ها در تهیه نانوجندسازه‌های بسیاری به دلیل ویژگی‌های بی‌هم‌نای آن‌ها مانند نسبت سطح به حجم زیاد، توانایی جذب سطحی بالا و کاربرد به‌عنوان حامل‌ها رو به افزایش است. استفاده از بسپارها همراه با نانومواد، ابعاد جدیدی را در مهندسی پزشکی در زمینه مهندسی بافت، نانوایمپلنت‌ها و صنایع بسته‌بندی مواد غذایی ایجاد کرده است [۷]. افزودن نانوذره‌های نقره، روی اکسید، تیتانیوم اکسید [۴ و ۸] به زیست‌بسپارها موجب تحول بزرگی در تهیه فیلم‌هایی با ویژگی موثر پادباکتریایی و استفاده در صنایع بسته‌بندی شده است. تهیه نانوجندسازه برپایه پروتئین کشک حاوی نانوذره‌های مس اکسید ویژگی آپاداکسیدانی و پادباکتریایی بالایی در برابر ریزاندامگان‌های بیماری‌زا نشان داده است [۹]. نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید یک عامل پادمیکروبی و غیرسمی است که کاربردهای وسیعی در زیست‌پزشکی پیدا کرده است [۱۰]، ولی تجمع و کلوخه‌ای شدن مانع اثر مطلوب آن می‌شود و نیاز است که از

پایدارکننده‌ها و ترکیب‌های ماده سطح‌فعال در روش تهیه شیمیایی استفاده شود [۱۱]. تشکیل نانوجندسازه‌های بسپارهای طبیعی با نانوذره‌های مغناطیسی یک روش مناسب برای جلوگیری از تجمع و کلوخه‌ای شدن نانوذره‌ها فراهم می‌کند [۱۲]. پیرسا و همکارانش با افزودن نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 به هیدروژل گلوتن توانسته‌اند آلایندگی‌های آلی و معدنی یون‌های فلزهای سنگین را از آب و پساب حذف کنند [۹، ۱۳ و ۱۴]. حذف ریزاندامگان‌ها از فرایندهای زیستی برای بازیابی فراورده‌ها بسیار اهمیت دارد. کیتوسان یک زیست‌بسپار غیرسمی طبیعی است که از استیل‌زدایی کیتین به دست می‌آید و به دلیل فعالیت پادمیکروبی و پادقارچی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌است. فعالیت پادمیکروبی کیتوسان به‌عوامل‌های متفاوتی مانند نوع کیتوسان، درجه استیل‌زدایی، وزن مولکولی، pH محیط و دما بستگی دارد [۱۵ و ۱۶].

پیرسا و همکارانش (۲۰۲۰) با نانوجندسازه‌های طبیعی برپایه کیتوسان، پوست انار و اسانس گیاه بادنجنیویه، فیلمی با کاهش نفوذپذیری بخار آب و ویژگی پادباکتریایی بالا تهیه کردند [۱۷]. دامونت و همکارانش (۲۰۱۸) الیاف کلسیم آلژینات/کیتوسان را تهیه و ویژگی‌های پادمیکروبی آن را برای تهیه پانسمان زخم با ویژگی خونسازی و درمانی آلژینات همراه با ویژگی پادمیکروبی کیتوسان برای مقابله با عفونت‌های بیمارستانی بررسی کردند [۱۸]. ساتیا و همکارانش (۲۰۱۶) نانوجندسازه‌های کیتوسان / روی اکسید را با روش شیمیایی مرطوب تهیه و مقاومت باکتریایی آن را نسبت به باکتری اش‌ریشیاکلی بررسی کردند [۱۹].

اثرات پادزیستی فولیک اسید [۲۰] و کاربردش در دارورسانی برای درمان بیماری‌های سرطان، موجب توجه به اهمیت افزودن این گروه عاملی به بسپارهای طبیعی به‌ویژه کیتوسان شده است [۲۱ و ۲۲]. نژاد شفیعی و همکارانش (۲۰۱۹) کاربرد زیست‌نانوجندسازه با ساختار نانوذره‌های

تهیه نانوجندسازه کیتوسان-فولیک اسید/ Fe_3O_4 از پوسته میگو

ابتدا، کیتوسان طی سه مرحله شامل جداسازی مواد معدنی، جداسازی مواد پروتئینی و استیلزدایی ۷۶٪ از پوسته میگو تهیه شد. در مرحله دوم، کیتوسان مزدوج با فولیک اسید تهیه شد. برای این کار، ۱۰۰ میلی گرم کیتوسان تهیه شده در ۱۰ میلی لیتر محلول استیک اسید ۰/۱ مولار حل و pH آن به ۵ رسانده شد. سپس ۰/۱۳ میلی مول فولیک اسید در ۱۰ میلی لیتر محلول بافر تریس کلریدریک اسید با pH برابر ۷/۴ حل شد. در ادامه با قراردادن همزن فراصوت در محلول، قطره قطره محلول فولیک اسید به آن افزوده شد. محلول به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. رسوب به دست آمده با دستگاه گریزان جدا و پس از شستشو با آب یون زدوده در دمای محیط قرارداده شد تا خشک شود. برای تهیه نانوجندسازه کیتوسان- فولیک اسید/ Fe_3O_4 ، ۱۰۰ میلی گرم از کیتوسان- فولیک اسید در ۵۰ میلی لیتر محلول استیک اسید ۰/۱ مولار حل شد. مقدار ۰/۸ میلی مول آهن (II) کلرید و ۰/۹۹ میلی مول آهن (III) کلرید در ۵۰ میلی لیتر آب یون زدوده حل و به محلول پیشین افزوده شد و ۱۵ دقیقه با همزن فراصوت هم زده شد. سپس به محلول به دست آمده، قطره قطره محلول آمونیاک ۲۵٪ افزوده شد تا رنگ محلول به طور کامل سیاه شود و pH آن به حدود ۹ برسد. رسوب به دست آمده پس از شستشو با آب یون زدوده در دمای محیط قرارداده شد تا خشک شود. در شکل ۱ عکس پوسته میگو و فراورده های متفاوت تهیه شده از آن شامل کیتوسان، کیتوسان- فولیک اسید و نانوجندسازه کیتوسان- فولیک اسید/ Fe_3O_4 نشان داده شده است.

مغناطیسی Fe_3O_4 - آمین دار با پوششی از کیتوسان جفت شده با فولیک اسید را در دارورسانی هدفمند فلوروراسیل برای درمان سرطان، بدون عوارض جانبی دارو، گزارش کردند [۲۳]. مشتق های کیتوسان- فولیک اسید با نانوذره- های ZnS [۲۴] و الیگوساکارید کیتوسان- فولیک اسید با نانولوله های هالوسایت مغناطیسی شده با نانوذره های Fe_3O_4 [۲۵] به عنوان زیست تخریب پذیر و غیرسمی در دارورسانی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه ها

مواد شیمیایی مورداستفاده همه با خلوص بالا (بیش از ۹۹٪) از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. باکتری های اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس از انستیتو پاستور تهران و صفحه های پادزیست جنتامایسین ۱۰ میکروگرم و صفحه خام از شرکت پادتن طب تهیه شدند. پوسته میگو از فروشگاه های پروتئین در سطح شهر تهران خریداری شد. از همزن فراصوت دیجیتالی مدل UW 3200 شرکت باندلین (آلمان)، دستگاه گریزان مدل Sigma 2-15 شرکت سیگما (آلمان)، دستگاه دم فشار^۱ مدل SX-700E شرکت تامی (ژاپن)، دستگاه گرم خانه مدل INB 500 شرکت ممرت (آلمان)، pH متر مدل 827 شرکت متراهم (سوئیس)، طیف- سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Vector 22 شرکت بروکر (آلمان)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل DSM-960A شرکت زیس (آلمان)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل 6000 شرکت شیمادزو (ژاپن) استفاده شدند.

تهیه نانوجندسازه کیتوسان- فولیک اسید / Fe_3O_4 از پوسته میگو و ...

(۴۰۰) از سه فراورده کیتوسان، کیتوسان جفت شده با فولیک اسید و نانوجندسازه کیتوسان- فولیک اسید / Fe_3O_4 تهیه شده به همراه صفحه‌های استاندارد پادزیست بر محیط کشت گذاشته شدند و پس از ۲۴ ساعت نگهداری در دمای $37^\circ C$ در گرم‌خانه، هاله عدم رشد با خط کش اندازه‌گیری شد.

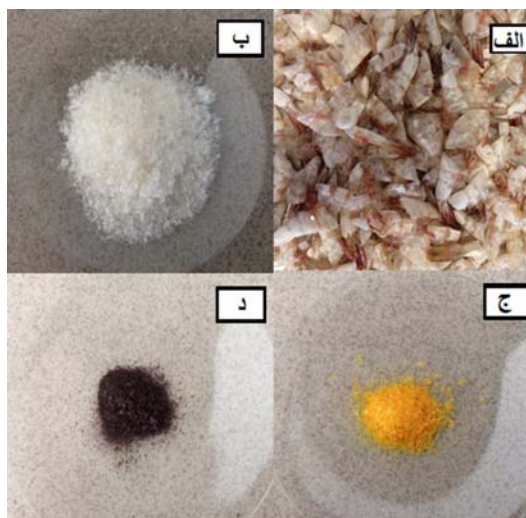
نتیجه‌ها و بحث

برای تایید ساختار شیمیایی کیتوسان تهیه شده و تعیین درجه استیل‌زدایی آن، روش FTIR به کار گرفته شد. در طیف FTIR کیتوسان تهیه شده (شکل ۲-الف)، نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H و H-N در 3420 تا 3450 cm^{-1} ، ارتعاش‌های کششی C=O و NH_2 در 1640 تا 1660 cm^{-1} ، ارتعاش کششی نامتقارن C-O اتری در 1180 cm^{-1} و ارتعاش کششی O-C الکلی در 1100 cm^{-1} مشاهده می‌شوند [۲۶].

به کمک شدت نوارهای مشاهده شده در 1660 cm^{-1} و 3450 برای تعیین درجه استیل‌زدایی کیتوسان، معادله ۱ به کار گرفته شد.

$$DD=100-(A1660/A3450)/1.33 \times 100 \quad (1)$$

نوار مشاهده شده در 1660 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل (گروه استیل) است که پس از آب‌کافت و حذف گروه استیل (تشکیل کیتوسان) به سمت حذف گروه کربونیل پیش می‌رود [۲۷]. برپایه محاسبه‌ها، درصد استیل‌زدایی کیتین و تشکیل کیتوسان، ۷۶٪ به دست آمد. در طیف FTIR کیتوسان- فولیک اسید (شکل ۲-ب) همه نوارهای موجود در طیف کیتوسان به جز نوار 2900 cm^{-1} مشاهده شده است. عدم حضور این نوار را می‌توان به پیوند فولیک اسید به کیتوسان نسبت داد. با توجه به ساختار فولیک اسید می‌توان نوارهای ارتعاشی ناشی از وجود پیوندهای موجود در فولیک اسید را مشاهده کرد.



شکل ۱ عکس پوسته میگو (الف) و فراورده‌های متفاوت تهیه شده از آن شامل کیتوسان (ب)، کیتوسان- فولیک اسید (ج) و نانوجندسازه کیتوسان- فولیک اسید / Fe_3O_4 (د)

بررسی ویژگی پادباکتریایی

برای بررسی ویژگی پادباکتریایی و تعیین کمینه غلظت بازدارندگی باکتریایی (MIC^1) کیتوسان، کیتوسان- فولیک اسید و نانوجندسازه کیتوسان- فولیک اسید / Fe_3O_4 تهیه شده از روش پخش صفحه‌ای^۲ استفاده شد. ابتدا ۱۹ گرم از محیط کشت مولر هینتون آگار در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده حل و بر صفحه داغ گرمادهی شد تا محلول شفاف به دست آمد. سپس محلول به مدت ۹۰ دقیقه در دم‌فشار قرارداده شد تا سترون شود. در آخر محلول در سینی‌های سترون ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در یخچال قرارداده شد. در مرحله بعد، از محلول باکتری فعال شده با رقت معادل نیم مک فارلند^۳ در محلول سرم کاراندام‌شناختی^۴ با سواب سترون به‌طور زیگزاگ در محیط کشت مولر هینتون آگار به‌صورت چمنی کشت داده شد. سپس صفحه‌های خام آغشته به غلظت‌های متفاوت (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و $\mu g/ml$)

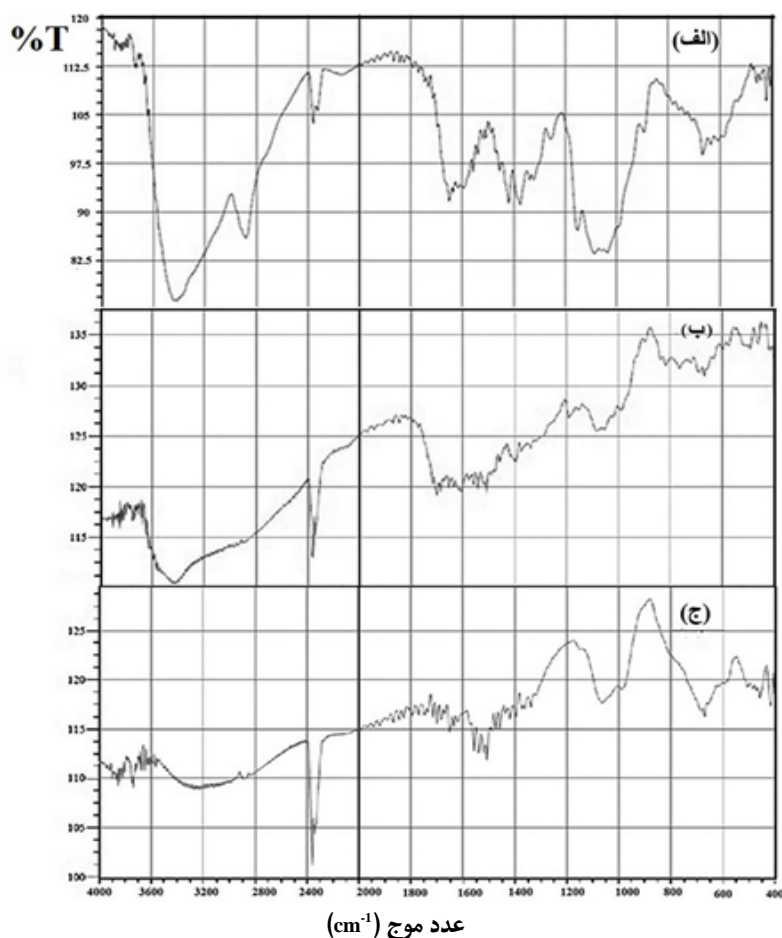
1. Minimum Inhibitory Concentration (MIC)

2. Disk Diffusion

موجود در حدود 500 cm^{-1} مربوط به پیوند Fe-O تاییدی بر حضور Fe_3O_4 در ساختار نانوجندسازه است.

در الگوی XRD کیتوسان تهیه شده (شکل ۳-الف) دو پیک مشخصه کیتوسان در زوایای 2θ ، برابر با 10° و 20° دیده می‌شوند. پهن بودن آن‌ها دلیل بر تشکیل ذره‌های ریز و آمورف است که به دلیل وجود پیوند هیدروژنی بین مولکولی است و نشان می‌دهد که کیتین استخراج شده به شکل آلفا است [۲۹].

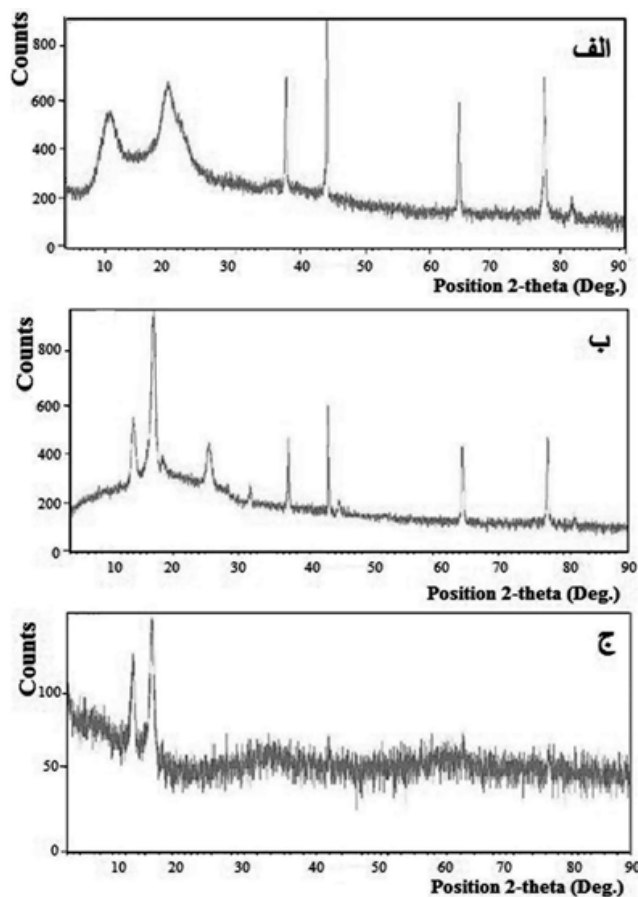
نوار مربوط به حلقه فنیل در 1500 cm^{-1} و نوارهای مربوط به ارتعاش‌های NH و C=C آروماتیک، C=N و C=O آمیدی در حدود $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ، C=O کربوکسیلیک در 1700 cm^{-1} و OH - کربوکسیلیک و NH حلقه در گستره 3100 تا 3500 cm^{-1} قابل تشخیص هستند [۲۸]. همه نوارهای مشاهده شده در طیف FTIR کیتوسان و کیتوسان-فولیک اسید در طیف نانوجندسازه کیتوسان-فولیک اسید/ Fe_3O_4 (شکل ۲-ج) مشاهده شده است. افزون بر آن، نوار



شکل ۲ طیف‌های FTIR کیتوسان (الف)، ب- کیتوسان- فولیک اسید (ب) و نانوجندسازه کیتوسان- فولیک اسید/ Fe_3O_4 (ج)

شکل ۳-ج، الگوی XRD نانوجندسازه کیتوسان- فولیک اسید / Fe_3O_4 نشان داده شده است. وجود پیک‌های یکسان با کیتوسان- فولیک اسید به صورت تضعیف شده، بیانگر پیوند آن به سطح Fe_3O_4 است. به علاوه پیک‌های با شدت بالاتر در زوایای 2θ برابر با 35.5° مربوط به پراش صفحه (۳۱۱) و 63° به صفحه (۴۴۰) Fe_3O_4 با کارت استاندارد-19 (JCPDS: 0629) همخوانی کامل دارد.

در شکل ۳-الف، پیک‌های تیز همراه دو پیک اصلی کیتوسان مربوط به باقی‌مانده سدیم هیدروکسید در کیتوسان است که در مرحله تولید به غلظت زیاد (۵۰٪) استفاده شده است. با وجود شستشوی فرآورده، آثارش در کیتوسان باقی مانده است. در شکل ۳-ب، الگوی XRD کیتوسان- فولیک اسید نشان داده شده است. هر دو پیک مشخصه کیتوسان به دلیل ایجاد پیوند با فولیک اسید به تقریب حذف شده‌اند. در



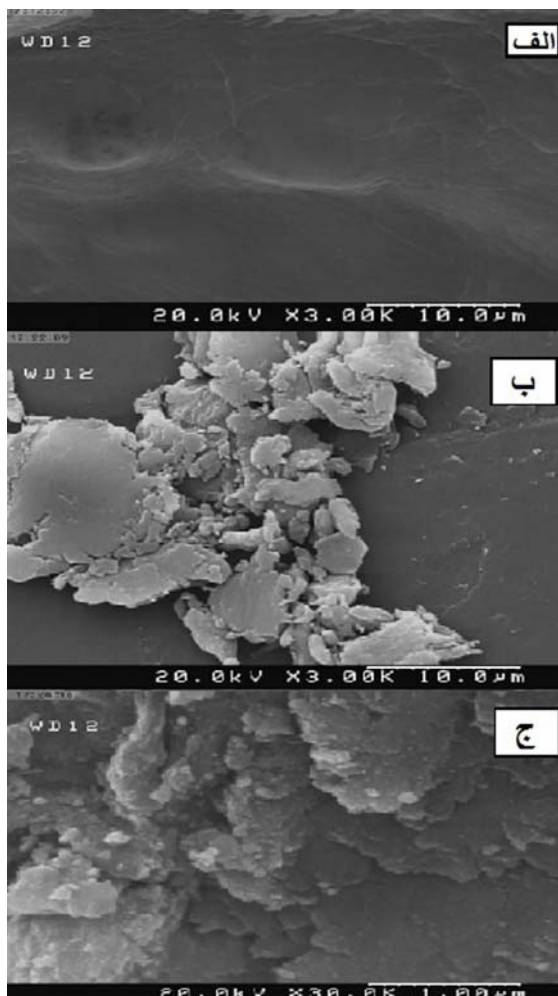
شکل ۳ الگوهای XRD کیتوسان (الف)، کیتوسان- فولیک اسید (ب) و نانوجندسازه کیتوسان- فولیک اسید / Fe_3O_4 (ج)

اسید (شکل ۴-ب)، فولیک اسید بر صفحه‌های لایه‌ای کیتوسان دیده می‌شود. در شکل ۴-ج تصویر SEM

در تصاویر SEM، کیتوسان تهیه شده به صورت صفحه‌های لایه‌ای است (شکل ۴-الف) و در تصویر کیتوسان- فولیک

کیتوسان- فولیک اسید قابل مشاهده هستند.

نانوچندسازه کیتوسان- فولیک اسید/ مگنتیت نشان داده شده است که نانوذره‌های کروی Fe_3O_4 بر صفحه‌های لایه‌ای



شکل ۴ تصویرهای SEM کیتوسان (الف)، کیتوسان- فولیک اسید (ب) و نانوچندسازه کیتوسان- فولیک اسید/ Fe_3O_4 (ج)

نانوچندسازه کیتوسان- فولیک اسید/ Fe_3O_4 بر هر دو باکتری قوی‌تر از کیتوسان- فولیک اسید بود. درحالی‌که اثر آن بر استافیلوکوکوس اورئوس قوی‌تر از اشریشیاکلی بود، ولی در مورد کیتوسان در این غلظت اثر پادباکتریایی مشاهده نشد. در نتیجه حضور دو جز فولیک اسید و مگنتیت در ساختار

نتیجه‌های بررسی ویژگی پادباکتریایی سه نمونه کیتوسان، کیتوسان- فولیک اسید و نانوچندسازه کیتوسان- فولیک اسید/ Fe_3O_4 تهیه‌شده نسبت به باکتری اشریشیاکلی (گرم منفی) و استافیلوکوکوس اورئوس (گرم مثبت) در جدول ۱ آورده شده‌اند. در غلظت $200 \mu\text{g/ml}$ ویژگی پادباکتریایی

ویژگی پادباکتریایی کیتوسان به روش MIC در غلظت $1200 \mu\text{g/ml}$ گزارش شده است [۱۶]. نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 هم عملکرد مشابهی دارند، ولی افزون بر غلظت، اندازه بسیار ریز نانوذره‌ها، نوع و ماهیت عوامل پوشاننده در فعالیت پادمیکروبی موثر هستند. ویژگی پادباکتریایی نانوذره‌های Fe_3O_4 زیست‌تهیه‌شده با جلبک‌های سبز با اندازه ذره‌های $9/8$ نانومتر در غلظت 10 mg/ml گزارش شده است [۱۱].

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های این پژوهش نشان دادند، تهیه کیتوسان از پوسته میگو به کمک روشی کم‌هزینه از واکنش شیمیایی پوسته میگو امکان‌پذیر است و کیتوسان با استیل‌زدایی ۷۶٪ به‌دست آمد. کیتوسان تهیه شده در دستگاه فراصوت با فولیک اسید واکنش داد و کیتوسان-فولیک اسید به‌دست آمد. طی واکنش هم‌رسوبی شیمیایی از نمک‌های آهن (II) و آهن (III) با محلول آمونیاک در حضور کیتوسان-فولیک اسید، نانوجندسازه کیتوسان-فولیک اسید / Fe_3O_4 به‌طور موفقیت آمیز تهیه شد. آزمون پادباکتریایی نشان داد هر دو ترکیب تهیه شده از کیتوسان می‌توانند از رشد باکتری گرم منفی اشرشیاکلی و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس در غلظت $200 \mu\text{g/ml}$ جلوگیری کنند.

نانوجندسازه موجب هم افزایی و تشدید ویژگی پادباکتریایی شده است.

جدول ۱ قطر هاله عدم رشد اندازه‌گیری شده

نمونه	قطر هاله عدم رشد* (mm)	
	اشرشیاکلی	استافیلوکوکوس اورئوس
نانوجندسازه کیتوسان-فولیک اسید/ Fe_3O_4	10 ± 0.6	12 ± 0.6
کیتوسان مزدوج با فولیک اسید	7 ± 0.4	9 ± 0.6
کیتوسان	۰	۰
جنتامایسین	17 ± 0.5	14 ± 0.6

* میانگین سه بار تکرار

سازوکار ویژگی پادباکتریایی نمونه‌ها را به واکنش یونی بین گروه‌های کاتیونی (پروتئین‌دهندگی گروه‌های آمینو) و گروه‌های آنیونی غشاء سلولی باکتری نسبت می‌دهند که این واکنش با تخریب دیواره سلولی و تخریب DNA و پروتئین موجب مرگ سلول می‌شود [۳۰ تا ۳۲]. پیوند فولیک اسید به کیتوسان از راه گروه کربوکسیلیک اسید در فولیک اسید با گروه آمینی در کیتوسان صورت می‌گیرد، ولی وجود گروه‌های آمینی در ساختار فولیک اسید، این کاهش را جبران کرده و موجب تشدید ویژگی پادباکتریایی کیتوسان-فولیک اسید نسبت به کیتوسان می‌شود.

مراجع

- [1] Divya, K.; Jisha, M.S.; Environ, Chem. Lett. 16, 101-112, 2018.
- [2] Pirs, S.; Mohtarami, F.; Kalantari, S.; Chem. Rev. Lett. 3, 98-106, 2020.
- [3] Pirs, S.; Int. J. Biol. Macromol. 163, 666-675, 2020.
- [4] Pirs, S.; Farshchi, E.; Roufegarnejad, L.; J. Polym. Environ. 28, 3154-3163, 2020.
- [5] Giannakas, A.; Pissanou, M.; S.F.J. Nanochem. Nanotechnol. 1, 1-17, 2018.
- [6] Mohammadi, B.; Pirs, S.; Alizadeh, M.; Polym. Polym. Compos. 27, 507-517, 2019.

- [7] George, A.; Shah, P.A.; Shrivastav, P.S.; *Int. J. Pharm.* 561, 244-264, 2019.
- [8] Rezaei, M.; Pirsas, S.; Chavoshizadeh, S.; *J. Int. Organomet. Polym. Mater.* 30, 2654-2665, (2020).
- [9] Asdagh, A.; Karimi Sani, I.; Pirsas, S.; Amiri, S.; Shariatifar, N.; Eghbaljoo, H.; Shabahang, Z.; Taniyan, A.; *J. Polym. Environ.* 29, 335-349, 2021.
- [10] Xu, C.; Akakuru, O.U.; Zheng, J.; Wu, A.; *Front. Bioeng. Biotechnol.* 7, 141, 2019.
- [11] Mashjoor, S.; Yousefzadi, M.; *Iran. J. Med. Microbiol.* 12, 208-217, 2018.
- [12] Allafchian, A.; Hosseini, S.S.; *IET Nanobiotechnol.* 13, 786-789, 2019.
- [13] Jahanbakh, A.; Pirsas, S.; Bahram, M.; *Main Group Chem.* 16, 85-94, 2017.
- [14] Pirsas, S.; Asadzadeh, F.; Karimi Sani, I.; *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 30, 3188-3198, 2020.
- [15] Chen, S.; Wu, G.; Zeng, H.; *Carbohydr. Polym.* 60, 33-38, 2005.
- [16] Wardani, G.; Mahmiah, M.; Sudjarwo, S.A.; *Pharmacogn. J.* 10, 162-166, 2017.
- [17] Pirsas, S.; Karimi Sani, I.; Pirouzifard, M.K.; Erfani, A.; *Food Addit. Contam. A*, 37, 634-648, 2020.
- [18] Dumont, M.; Villet, R.; Guirand, M.; Montembault, A.; Delair, T.; Lack, S.; Barikosky, M.; Crepet, A.; Alcouffe, P.; Laurent, F.; David, L.; *J. Carbohydr. Polym.* 190, 31-42, 2018.
- [19] Sathiyas, S.M.; Okram, G.S.; Maria Dhivya, S.; Manivannan, G.; Jothi Rajan, M.A.M.; *Mater. Today-Proc.* 3, 3855-3860, 2016.
- [20] Zander, J.; Besier, S.; Ackermann, H.; Wichelhaus, T.A.; *Antimicrob. Agents Chemother.* 54, 1226-1231, 2010.
- [21] Chinnaiyan, S.K.; Ramar, T.; Soloman, A.M.; Perumal, R.K.; Gopinath, A.; Balaraman, M.; *Carbohydr. Polym.* 231, 115682, 2020.
- [22] Chanphai, P.; Konka, V.; Tajmir-Riahi, H.A.; *J. Mol. Liq.* 238, 155-159, 2017.
- [23] Nejadshafiee, V.; Naeimi, H.; Goliaei, B.; Bigdeli, B.; Sadighi, A.; Dehghani, S.; Lotfabadi, A.; Hossein, M.; Nezamtaheri, M.S.; Amanlou, M.; Sharifzadeh, M.; Khoobi, M.; *Mater. Sci. Eng. C* 99, 805-835, 2020.
- [24] Bandara, S.; Carnegie, C.; Johnson, C.; Akindoju, F.; Williams, E.; Swaby, J.M.; Oki, A.; Carson, L.E.; *Heliyon* 4(8), PMC6113674, 2018.
- [25] Dramou, P.; Fizir, M.; Taleb, A.; Itatahine, A.; Dahiru, N.S.; Ait Mehdi, Y.; Wei, L.; Zhang, J.; He, H.; *Carbohydr. Polym.* 197, 117-127, 2018.
- [26] Jiang, M.; Wang, K.; Kennedy, J.F.; Nie, J.; Yu, J.; Ma, G.; *Int. J. Biol. Macromol.* 47, 696-699, 2010.
- [27] Pourmorad, F.; Ebrahimzadeh, M.; Honary, S.; Ebrahimee, P.; Orangian, M.; *J. Mazandaran Univ. Med. Sci.* 50, 27-34, 2006.
- [28] He, Y.; Wang, X.; Jin, P.; Zhao, B.; Fan, X.; *Spectrochim. Acta. A-M.* 72, 876-879, 2009.
- [29] Cruz, R.S.; Fook, B.R.; Lima, V.A.; Rached, R.I.; Lima, E.P.; Lima, R.J.; Covas, C.A.; Fook, M.V.; *Mar. Drugs* 15, 141, 2017.
- [30] Arbab Soleimani, N.; Kasra Kermanshahi, R.; Yakhchali, B.; *Iran J. Med. Microbiol. (IJMM)* 10, 34-43, 2017.
- [31] Taheri, A.; Seyfan, A.; Jalalinezhad, S.; *J. Fasa Univ. Med. Sci.* 3, 49-55, 2013.
- [32] Tang, H.; Zhang, P.; Kieft, T.L.; Ryan, S.J.; Baker, S.M.; Wiesmann, W.P.; Rogelj, S.; *Acta. Biomater.* 6, 2562-2571, 2010.

بررسی تأثیر اصلاح پسا-تهیه زئولیت‌های فوجاسیت (X, Y) بر عملکرد کاتالیست فرایند گوگردزدایی هیدروژنی گازوئیل

حمید کریمی^۱، محمد کاظمینی^۲، سعید سلطانعلی^{۳*} و مهدی رشیدزاده^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۲. استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

۳. استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۴. دانشیار شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۰ بازنگری: خرداد ۱۴۰۰ پذیرش: تیر ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.688740



20.1001.1.17359937.1400.15.4.9.0

چکیده

برای دستیابی به اسیدینگی و حجم مزوحفره‌های بیشتر در زئولیت‌های فوجاسیت که نقشی مهم در کاتالیست‌های فرایند گوگردزدایی هیدروژنی (HDS) دارند، روش اصلاح پسا-تهیه (آلومینیم‌زدایی) با روش‌های اسیدشویی (با H₄EDTA) و گرمادهی به‌کارگرفته‌شد. نمونه‌های اصلاح‌شده در تهیه کاتالیست HDS برپایه آلومینا استفاده شدند. برای بررسی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نمونه‌ها، روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM)، واجذب برنامه‌ریزی‌شده دمایی آمونیاک (NH₃-TPD) به‌کارگرفته شدند. جذب اتمی، افزایش نسبت سیلیکون به آلومینیم در نمونه‌های اصلاح‌شده را نشان داد. در زئولیت‌های Na-Y و Na-X نسبت Si/Al به‌ترتیب از مقادیر اولیه ۲/۲۷ و ۱/۲ پس از آلومینیم‌زدایی به ۷/۸ و ۲/۲ افزایش پیدا کرد. فرایند آلومینیم‌زدایی منجر به خروج آلومینیم‌های ساختاری زئولیت‌ها و افزایش اسیدینگی شد. در طی فرایند آلومینیم‌زدایی، اسیدینگی زئولیت Na-Y از ۰/۷۲ به ۰/۹۶ mmol NH₃/g و در زئولیت Na-X اسیدینگی از ۰/۳۲ به ۰/۹۵ mmol NH₃/g افزایش پیدا کرد. مساحت سطح و حجم حفره‌های نمونه‌ها با روش‌های BET و BJH تعیین شدند. پس از آلومینیم‌زدایی، مساحت سطح نمونه‌ها کاهش و حجم مزوحفره‌های آن‌ها افزایش یافت. نتیجه‌های به‌کارگیری کاتالیست‌ها در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی نشان داد که کاتالیست‌های تهیه‌شده عملکرد بهتری در حذف ترکیب‌های گوگردی داشتند و با افزایش اسیدینگی حذف ترکیب‌های گوگردی افزایش پیدا کرد، به‌طوری‌که در حضور کاتالیست Cat-De-Y که بیشترین اسیدینگی را داشت، مقدار حذف گوگرد (تبدیل ۸۹٪) بود.

واژه‌های کلیدی: گوگردزدایی هیدروژنی، زئولیت فوجاسیت، آلومینیم‌زدایی، پسا تهیه.

واکنش گوگردزدایی هیدروژنی نیست و پیش از آنکه به عنوان پایه کاتالیست HDS به کار رود، نیاز به اصلاح دارد. ترکیب چارچوب زئولیت‌ها بازتابی از نسبت Si/Al است که تا حد زیادی به پایداری گرمایی و شیمیایی، قدرت اسیدی و فعالیت کاتالیستی مربوط می‌شود. از این رو، یافتن روش‌هایی که بتواند نسبت Si/Al را با تغییر ترکیب شیمیایی ساختار زئولیت افزایش دهد، اهمیت زیادی دارد. در حال حاضر، روش‌های متفاوتی از رویکردهای بالا به پایین و پایین به بالا برای اصلاح و تهیه زئولیت‌های سلسله مراتبی^۲ در دسترس است [۱۱ و ۱۲]. ظرافت و پیچیدگی روش‌های پایین به بالا شانس کمی برای صنعتی‌سازی به وجود آورده، زیرا به طور عمده نیازمند واکنش‌دهنده‌های کمیاب تجاری و گران‌قیمت مانند عامل‌های القاء مزوحفره است [۱۳]. از سوی دیگر، رویکردهای بالا به پایین مانند آلومینیم‌زدایی بسیار مؤثر و مقیاس‌پذیر با هزینه‌ای منطقی هستند. آلومینیم‌زدایی به عنوان یکی از روش‌های اصلاح پسا تهیه زئولیت‌ها نقش مهمی در کاهش آلومینیم‌های شبکه‌ای و خارج‌سازی آن‌ها از جایگاه‌های چهاروجهی دارد. به طور کلی، روش‌های آلومینیم‌زدایی شامل سه گروه گرمادهی/آب‌گرمایی، اسید شویی با اسیدهای متفاوت و ترکیب گرمادهی/آب‌گرمایی و شیمیایی است [۱۴]. به کارگیری عامل‌های کیلت‌ساز مانند اتیلن‌دی‌آمین تتراستیک اسید (EDTA) در روش آلومینیم‌زدایی شیمیایی، موجب می‌شود آلومینیم غیرچارچوبی با EDTA یک کیلت حل‌پذیر را تشکیل دهد و از ساختار خارج شود [۱۵ و ۱۶]. مقدار حذف آلومینیم شبکه‌ای با افزایش دما و مدت عملیات آلومینیم‌زدایی افزایش پیدا می‌کند که در نتیجه آن اسیدینگی افزایش پیدا می‌کند. در یک دوره زمانی ثابت، درجه بلورینگی با افزایش زیاد دما با شیب بیشتری کاهش می‌یابد [۱۷]. در این پژوهش، زئولیت‌های Na-X و Na-Y با روش‌های

حذف ترکیب‌های گوگردی از برش‌های نفتی به‌ویژه گازوئیل به عنوان یک مشکل زیست‌محیطی جهانی مطرح است [۱ و ۲]. گوگردزدایی هیدروژنی (HDS^۱) از مؤثرترین و پرکاربردترین روش‌های حذف کامل ترکیب‌های گوگردی مقاوم از سوخت حمل و نقل به دلیل قابلیت حذف بالای ترکیب‌های ناخالص، ثبات و تکرارپذیری است [۳]. با توجه به سنگین‌تر و ترش‌تر شدن منابع نفت و افزایش مقدار گوگرد، نیتروژن و فلزهای سنگین و سیر صعودی مقدار این ترکیب‌ها در همه برش‌های نفتی مانند گازوئیل، لازم است کاتالیست‌ها و فناوری‌های موجود بازنگری و بهینه شوند تا بتوانند پایه‌های قوانین جدید و سخت‌گیرانه زیست‌محیطی پیش بروند [۴]. در این میان تهیه و ارتقاء پایه‌های اسیدی یکی از راهکارهای جالب توجه برای بهبود فرایند و حذف ترکیب‌های مقاوم گوگردی است [۵ تا ۷]. به طور معمول اسیدینگی پایه را با افزودن موادی مانند بور، فلورنور، فسفر، سیلیکون و زئولیت به آلومینا واپایش می‌کنند [۸]. اسیدینگی و ساختار حفره‌های پایه مهم‌ترین ویژگی‌هایی هستند که بر ویژگی و عملکرد کاتالیست‌های HDS تأثیر می‌گذارند. راهکارهای زیادی برای اصلاح پایه کاتالیست وجود دارد که در این میان پایه‌های اصلاح‌شده با زئولیت به دلیل قوی بودن مکان‌های اسیدی، مساحت سطح ویژه و ثبات آب‌گرمایی و شیمیایی بالا توجه زیادی را به خود اختصاص داده‌اند [۹]. افزودن زئولیت به کاتالیست یکی از راه‌های مؤثر کاهش ممانعت فضایی و افزایش عملکرد فرایند است [۱۰]. زئولیت فوجاسیت مناسب‌ترین زئولیتی است که در پژوهش‌ها برای ترکیب‌های مقاوم گوگردی مانند 4,6-DMDBT به کاررفته است، زیرا اندازه میکروحفره‌های آن (با ابعاد به طور تقریبی $0.73 \times 0.73 \text{ nm}^2$) به تقریب برابر اندازه مولکول‌های 4,6-DMDBT است. ویژگی اسیدی زئولیت فوجاسیت مناسب

ساخت پژوهشگاه صنعت نفت تهیه شد. موادی که در تهیه و فرورش زئولیت و کاتالیست‌ها مورد استفاده قرار گرفتند از نوع آزمایشگاهی و با درجه خلوص بالا بودند. این مواد شامل اتیلن‌دی‌آمین تتراستیک اسید (آلدریچ)، آمونیم نیترات (مرک)، هیدروکسی‌اتیل سلولز (آلدریچ)، نیتریک اسید (مرک)، نیکل نیترات ۶ آبه (مرک)، آمونیم هپتامولیدات (مرک)، پودر سودوبوهمیت (ساسل) و پودر آلومینا (آذر شهر) بودند.

اصلاح و آلومینیم‌زدایی زئولیت‌ها

زئولیت‌های فوجاسیت (X,Y) از ترکیب روش‌های متوالی اسید شویی و گرمایی برپایه شکل ۱ مورد فرورش و آلومینیم‌زدایی قرار گرفت. در روش اسیدشویی از H_4EDTA و در روش گرمایی از روش کلسینه‌کردن استفاده شده است.

متفاوت، آلومینیم‌زدایی و اصلاح شدند و در تهیه کاتالیست‌های فرایند گوگردزدایی هیدروژنی (Ni-Mo/FAU+ γ -Al₂O₃) مورد ارزیابی قرار گرفتند. در ادامه، اثرات روش‌های اصلاحی بر ویژگی‌های اسیدی و بافتی زئولیت‌ها با روش‌های XRD، FTIR، AAS، FESEM، BET و NH₃-TPD بررسی شدند. در پایان، عملکرد کاتالیست‌های تهیه‌شده در فرایند HDS با گازوئیل یکی از پالایشگاه‌ها و تأثیر روش اصلاح زئولیت‌های متفاوت بر فرایند مورد مطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

زئولیت Na-Y با نسبت Si/Al برابر ۲/۲۷ و اندازه ذره ۸۰۰nm و زئولیت Na-X نیز با نسبت Si/Al برابر ۱/۲



شکل ۱ مراحل اصلاح و آلومینیم‌زدایی زئولیت‌ها

ابتدا برای تهیه زئولیت NH₄FAU و حذف سدیم، محلول آمونیم نیترات ۲ مولار به زئولیت Na-Y (با نسبت یک گرم زئولیت به ۱۵ میلی‌لیتر آمونیم نیترات) افزوده شد. عملیات تبادل یونی در دمای ۸۵ °C و به مدت ۲ ساعت انجام شد. پس از آن مخلوط صاف و با آب یون‌زدوده شسته شد. سپس، به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ °C خشک شد. زئولیت طی دو مرحله دیگر همانند مرحله اول مورد تبادل یونی قرار گرفت. پس از تبادل یونی، زئولیت به دست آمده آلومینیم‌زدایی شد. در روش عملیات اسیدی ابتدا زئولیت NH₄FAU با محلول ۳٪ وزنی EDTA مخلوط و تحت شرایط بازروانی در دمای ۱۰۰ °C، ۳ ساعت هم‌زده شد. سپس، نمونه صاف با آب مقطر داغ شسته و به مدت ۱۲

ساعت در دمای ۱۲۰ °C در داخل اُون خشک شد. در آلومینیم‌زدایی به روش گرمایی نمونه‌های به دست آمده از مراحل پیشین در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند. شرایط عملیاتی مانند دما و مدت زمان گرمادهی با توجه به مقادیر بهینه پژوهش‌های پیشین تنظیم شدند [۱۸ تا ۲۰].

کاتالیست و پایه

پایه چندسازه FAU+ γ -Al₂O₃ از مخلوط کردن سودوبوهمیت با پودرهای آلومینا و زئولیت به دست آمد. مقدار زئولیت افزوده شده به هر کاتالیست بر مبنای ۱۰٪ وزنی زئولیت در کاتالیست نهایی است. شکل‌دهی پایه کاتالیست با

۴/۵ درصد NiO و ۲۱ درصد MoO₃ ساخته شد. پس از انجام تلقیح پایه، عملیات خشک کردن کاتالیست‌ها در دمای ۱۲۰°C انجام شد. پس از آن کاتالیست در ۵۵۰°C به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. همه مراحل شامل تلقیح، خشک کردن و کلسینه کردن کاتالیست برای همه کاتالیست‌ها به صورت مشابه انجام شد. ویژگی‌های کاتالیست‌های سنتزی در جدول ۱ ارایه شده‌اند.

روش اکستروژن خمیر انجام شد. رشته‌های به دست آمده به آون منتقل و به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۱۰°C قرار داده شد. در آخر پایه شکل دهی شده در دمای ۵۰۰°C به مدت ۴ ساعت گرمادهی شد. برای بارگذاری Mo و Ni از روش تلقیح خشک استفاده شد. مقدارهای استوکیومتری مورد نظر از نمک‌های فلزی مربوط (نیکل نیترات و آمونیم هپتامولیدات) در آب یون زدوده حل و سپس با روش تلقیح خشک به پایه افزوده شدند. محلول تلقیح برای کاتالیستی با

جدول ۱ ویژگی‌های کاتالیست‌های تهیه شده

کاتالیست	درصد نمونه آلومینیم زدایی شده در پایه کاتالیست	نسبت Si/Al زئولیت	درصد کل فاز فعال بارگذاری شده (Ni+Mo)	مساحت سطح BET (m ² g ⁻¹)	میانگین اندازه حفره‌ها (nm)	حجم حفره‌ها (cm ³ g ⁻¹)
Cat-De-Y	۱۰٪ (De-Y)	۷٫۸	۲۵٫۵	۱۶۵٫۵	۱۰٫۹۱	۰٫۴۵
Cat-De-X	۱۰٪ (De-X)	۲٫۲	۲۵٫۵	۱۷۲٫۳	۱۱٫۳۷	۰٫۴۹

تعیین ویژگی‌ها

برای تایید تبادل یونی و آلومینیم زدایی نمونه‌های تهیه شده، روش FTIR با دستگاه IR مدل Spectrum Two ساخت شرکت PerkinElmer آلمان در گستره ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ به کار گرفته شد. آزمایش‌های NH₃-TPD برای ارزیابی چگالی و قدرت مکان‌های اسیدی با دستگاه ChemBET-3000 مجهز به TCD انجام گرفت. فرآورده مایع تولید شده در طول آزمون‌های کاتالیستی برای اندازه‌گیری مقدار کل گوگرد، نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. تعیین گوگرد نمونه‌ها با طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس و به کارگیری دستگاه X-ray fluorescence SLFA 2800 Horiba- ساخت ژاپن و برپایه استاندارد ASTM-D-4294 انجام شد.

ارزیابی عملکرد کاتالیست

سولفیده کردن و ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های تهیه شده در سامانه ریزواکنشگاهی انجام گرفت. خوراک مورد استفاده برش گازوئیل به دست آمده از واحد آیزوماکس

ساختار زئولیت با دستگاه پراش پرتو X مدل X² Pert Pro شرکت Panalytical در گستره 2θ برابر با ۵ تا ۸۰ بررسی شد. برای ریخت‌شناسی زئولیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی پویشی (FESEM) شرکت ZEISS آلمان مدل Sigma VP و برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه، محاسبه میانگین اندازه حفره‌ها و حجم حفره‌های زئولیت‌ها از دستگاه BET مدل Belsorp-mini II استفاده شد. پیش از آزمون‌های جذب و واجذب نیتروژن، نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۰۰°C گاز زدایی شدند تا حفره‌ها بدون رطوبت و هرگونه گازی باشند. پس از آن آزمون در دمای ۱۹۶°C- انجام شد. حجم مزوحفره‌ها با روش BJH به دست آمد و برای حجم و مساحت میکرو حفره‌ها روش t-plot به کار گرفته شد. تجزیه عنصری با دستگاه جذب اتمی ساخت شرکت Spectro Genesis مدل انجام شد.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

۳۰۰ و LHSV برابر با 0.35 h^{-1} انجام شد. پیش از آزمون کاتالیست، سولفیده کردن با خوراک حاوی ۲٪ وزنی DMDS در دمای 350°C انجام گرفت.

یکی از پالایشگاه‌ها است که ویژگی فیزیکی آن در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲ ویژگی خوراک استفاده شده

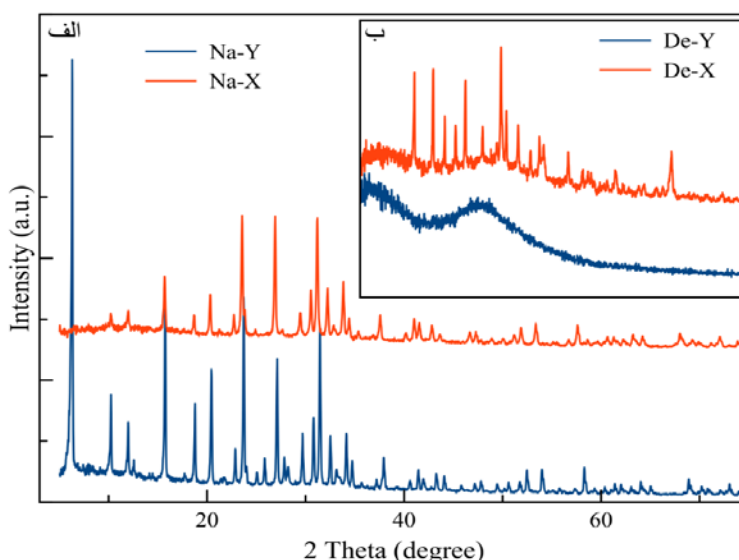
مقدار	واحد	ویژگی
۰٫۸۵۵۰	g/ml	وزن مخصوص در دمای 156°C
۵۲٫۲	-	شاخص ستان
۱٫۲۱ (۱۲۱۰۰)	Mass (ppm)	مقدار گوگرد
۰٫۰۵۵ (۵۵۰)	Mass (ppm)	مقدار نیتروژن

نتیجه‌ها و بحث

الگوهای XRD

الگوهای XRD زئولیت‌های اولیه Na-X و Na-Y و نمونه‌های آلومینیم‌زدایی شده متناظر De-X و De-Y در شکل ۲ نمایش داده شده‌اند.

آزمون ارزیابی HDS در ریزواکنشگاه بستر ثابت در دمای 350°C ، فشار کل ۴۰ bar، نسبت H_2/HC برابر با



شکل ۲ الگوهای XRD زئولیت‌های Na-Y و Na-X پیش (الف) و پس (ب) از آلومینیم‌زدایی

کاهش یافته و در نتیجه، برخی از پیک‌ها ناپدید و یا شدت آن‌ها کاهش یافته است که نشان‌دهنده فروپاشی ساختاری است، به‌ویژه در نمونه De-Y که شدت پیک‌های اصلی به شدت کاهش پیدا کرده و به تقریب زئولیت ساختار بلوری خود را از دست داده است. در نمونه De-Y شدت

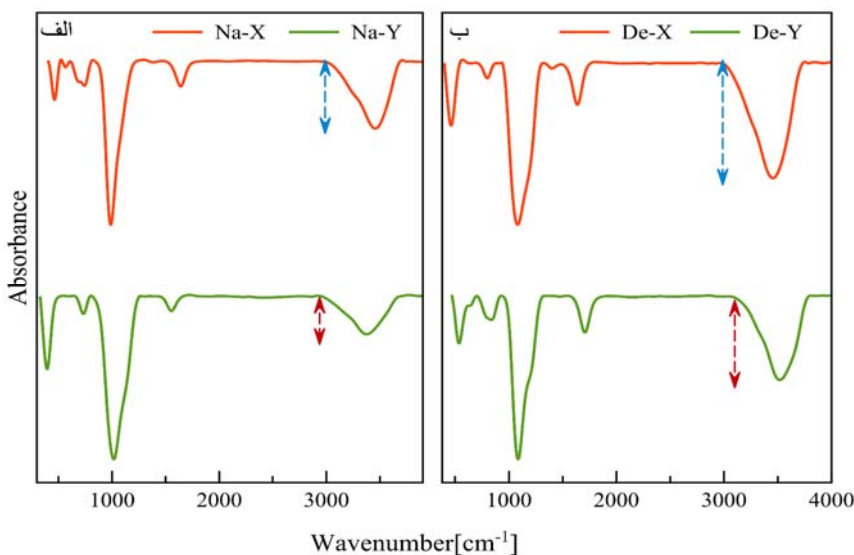
این الگوها نشان می‌دهند که زئولیت‌های X و Y اولیه با توجه به عرض میانه کم و تیز بودن پیک‌های اصلی بلورینگی بالایی دارند و به ترتیب با الگوهای مراجع JCPDS No.: 00-043-0168 و 38-0237 همخوانی دارند [۲۱]. پس از عملیات آلومینیم‌زدایی زئولیت، بلورینگی شبکه

می‌شوند. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن (1023cm^{-1})، ارتعاش‌های کششی متقارن (719cm^{-1})، ارتعاش‌های دو حلقه‌ای D6R (581cm^{-1}) و ارتعاش‌های خمشی (485cm^{-1}) در این طیف‌ها مشاهده می‌شوند. با افزایش نسبت Si/Al، به‌طور کلی موقعیت پیک OH اسیدی، ارتعاش‌های کششی چارچوب و ارتعاش‌های D6R به اعداد موج بالاتر منتقل می‌شوند (شکل ۳-ب). تغییر در موقعیت این نوارها، افزایش نسبت Si/Al چارچوب را تأیید می‌کند. در فرایند آلومینیم‌زدایی، حذف آلومینیم از چارچوب‌های زئولیت با اسیدها منجر به نقص شبکه حاوی لانه‌های هیدروکسیل شده است. بنابراین، گروه هیدروکسیل (Si - OH) در طیف FTIR موجب می‌شود شدت پیک در 3425cm^{-1} (Si - OH) در نقص شبکه‌ای) برای نمونه‌های فراورش‌شده تا حدی افزایش یابد که حاکی از افزایش گروه‌های Si - OH به دلیل تشکیل حفره‌های ناشی از حذف آلومینیم است [۲۰ و ۲۲].

آلومینیم‌زدایی بیشتر و برپایه نتیجه‌های جذب اتمی نسبت Si/Al از مقدار اولیه ۲/۲ (در زئولیت Na-Y) به ۷/۸ افزایش پیدا کرده است. این در حالی است که نسبت Si/Al در نمونه آلومینیم‌زدایی De-X از مقدار اولیه ۱/۲ (در زئولیت Na-X) به ۲/۲ افزایش پیدا کرده است. در اثر آلومینیم‌زدایی شدید، مزوحفره‌های بزرگ در طی فرایند ایجاد و از به هم پیوستن این حفره‌ها، همچنین، به علت ایجاد آلومینیم‌های غیر چارچوبی بیشتر، ساختار دچار فروپاشی می‌شود. افزون‌براین، طول پیوند Al-O بزرگ‌تر از طول پیوند Si-O است و با کاهش Al (چارچوبی) ثابت شبکه کاهش می‌یابد [۱۶ و ۱۹].

طیف‌های FTIR

در شکل ۳-الف طیف‌های FTIR نمونه‌های اولیه Na-Y و X نشان‌دهنده شده‌اند. ارتعاش‌های چارچوب زئولیت فوجاسیت در ناحیه طیفی 400 تا 1400cm^{-1} مشاهده

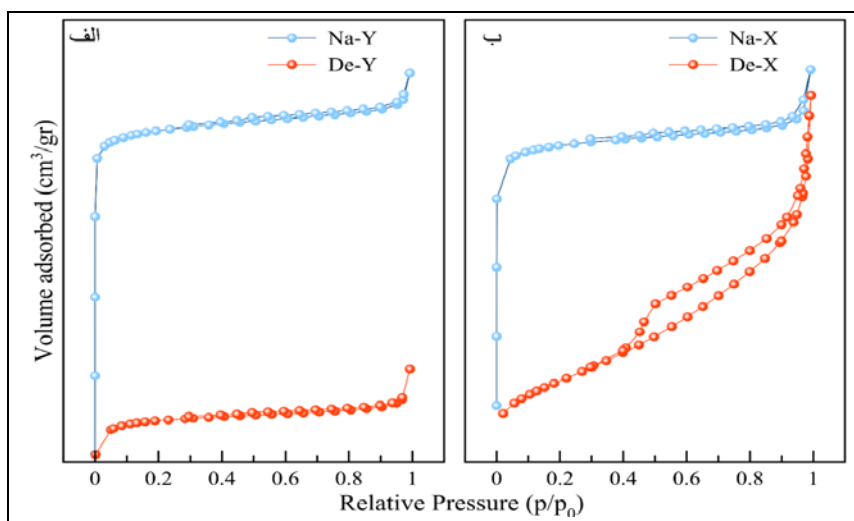


شکل ۳ طیف‌های FTIR زئولیت‌ها پیش (الف) و پس از آلومینیم‌زدایی (ب)

موئین دارند. مساحت سطح BET، میانگین اندازه حفره‌ها، حجم حفره‌ها و حجم مزوحفره‌های محاسبه شده به روش BJH با داده‌های جذب هم‌دما در جدول ۳ خلاصه شده است.

بررسی آزمایش‌های جذب و واجذب

هم‌دماهای جذب و واجذب گاز نیتروژن در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. برپایه شکل ۴، همه نمونه‌ها حفره‌های میکرو و مزو و جذب چندلایه N_2 و به دنبال آن چگالش



شکل ۴ هم‌دماهای جذب و واجذب گاز نیتروژن نمونه‌های Na-Y و De-Y (الف)، Na-X و De-X (ب)

جدول ۳ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون BET

نمونه	مساحت سطح BET ($m^2 g^{-1}$)	میانگین اندازه حفره‌ها (nm)	حجم حفره‌ها ($cm^3 g^{-1}$)	حجم مزوحفره‌ها ($cm^3 g^{-1}$)
Na-X	۵۱۴	۱٫۹۱	۰٫۱۵	۰٫۰۵
De-X	۱۲۱	۷٫۲۶	۰٫۲۲	۰٫۲۱
Na-Y	۵۶۷	۱٫۷۴	۰٫۲۵	۰٫۰۳
De-Y	۱۳۳	۲٫۴۵	۰٫۰۸	۰٫۰۳

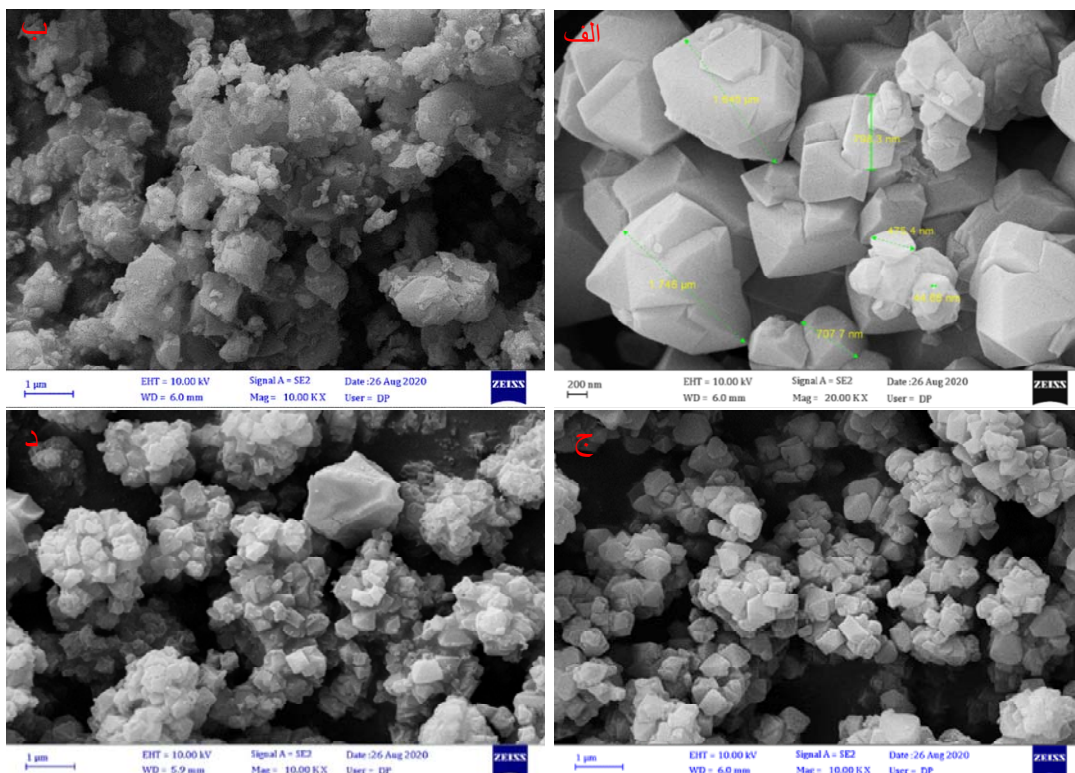
De-X شاهد افزایش چشمگیر حجم مزوحفره‌ها هستیم که به تشکیل حفره‌های باز و به‌هم‌پیوستن میکرو حفره‌ها در خلال فرایند آلومینیزدایی نسبت داده می‌شود. با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس و این نتیجه‌ها می‌توان بیان کرد نظم ساختاری زئولیت‌ها در اثر عملیات آلومینیزدایی کاهش یافته است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مساحت سطح و حجم حفره‌ها نمونه‌ها پس از آلومینیزدایی کاهش یافته است. این روند می‌تواند مربوط به تخریب بخش‌هایی از ساختار و یا برخی حفره‌ها باشد که ممکن است در هر مرحله از فرایند آلومینیزدایی رخ داده باشد. افزون‌برآن، وجود آلومینیم‌های غیرچارچوبی موجب تشکیل مزوحفره‌های بسته و درون شبکه‌ای که به بیرون راهی ندارد می‌شود [۱۶ و ۲۳]. در نمونه

(FAU) است. سطح تخت و صاف با لبه‌های تیز در زئولیت‌ها قابل مشاهده است. بر نمونه‌های آلومینیم‌زدایی شده آثاری از تخریب به‌وجود آمده نمایان است که منجر به تشکیل قطعه‌های کوچک‌تر شده است.

تصویرهای FESEM

تصویرهای FESEM نمونه‌ها در شکل ۵ نشان‌داده شده‌اند. دانه‌های بلوری زئولیت‌های X و Y به‌صورت هشت‌وجهی هستند که ویژه زئولیت‌های گروه فوجاسیت

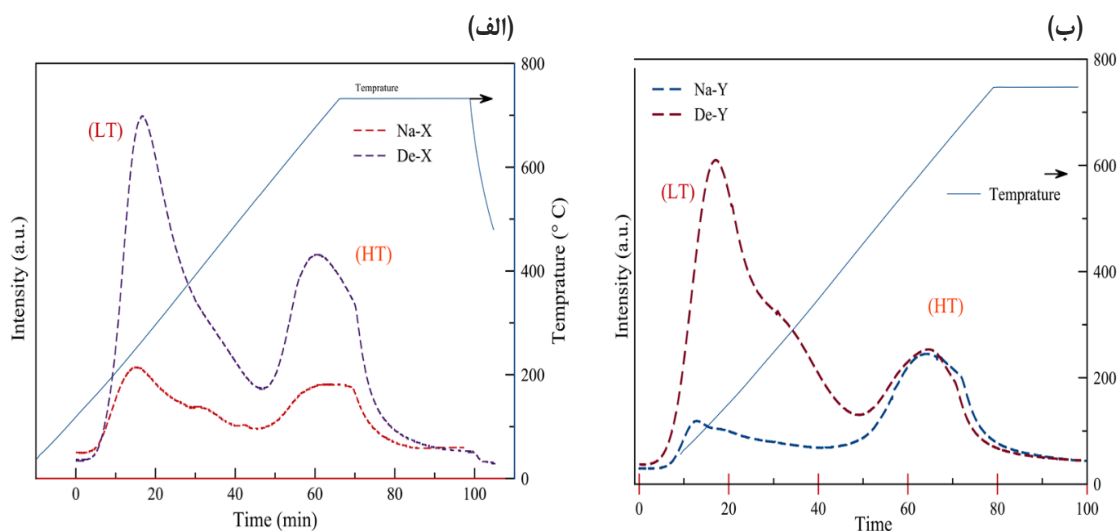


شکل ۵ تصویرهای FESEM نمونه‌های Na-Y (الف)، De-Y (ب)، Na-X (ج) و De-X (د)

240°C ظاهر می‌شود (LT) که بیشتر مربوط به مکان‌های لوویس ضعیف و مکان‌های سیلانول سطحی (Si-OH) هستند که شاخص مکان‌هایی با قدرت اسیدی ضعیف هستند. پیک واجذب دوم بالاتر از 350°C (در گستره 640 تا 680°C) مشاهده می‌شود که به‌طور معمول به جایگاه‌های اسید قوی نسبت داده می‌شود. با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده، مقدار مکان‌های اسیدی ضعیف و قوی محاسبه و در جدول ۴ خلاصه شده‌اند.

آزمون $\text{NH}_3\text{-TPD}$

شکل ۶ نمودارهای مربوط به آزمون واجذب برنامه‌ریزی شده آمونیاک ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) نمونه‌های آلومینیم‌زدایی شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است نمودار همه نمونه‌ها دو ناحیه اصلی دما بالا (HT) و دما پایین (LT) دارند که نشان می‌دهد دو نوع جایگاه اسیدی با قدرت اسیدی متفاوت برای زئولیت‌ها وجود دارد. در همه نمونه‌ها نخستین پیک واجذب در گستره 200 تا



شکل ۶ نمودارهای NH₃-TPD نمونه‌های Na-X و De-X (الف) و Na-Y و De-Y (ب)

جدول ۴ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون NH₃-TPD

نمونه	مکان‌های اسیدی ضعیف (mmol/g)	مکان‌های اسیدی قوی (mmol/g)	اسیدینگی کل (mmol/g)
Na-Y	۰٫۳۲ (۲۲۵ °C)	۰٫۴ (۶۸۰ °C)	۰٫۷۲
De-Y	۱٫۴۲ (۲۲۴ °C)	۰٫۵۴ (۶۶۲ °C)	۱٫۹۶
Na-X	۰٫۱۸ (۲۰۳ °C)	۰٫۱۴ (۶۴۲ °C)	۰٫۳۲
De-X	۰٫۵۰ (۲۲۶ °C)	۰٫۴۵ (۶۶۰ °C)	۰٫۹۵

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اسیدینگی در نمونه‌های آلومینیم‌زدایی‌شده، افزایش یافته است. این نتیجه‌ها با نتیجه‌های به‌دست آمده توسط سایر پژوهشگران همخوانی دارد [۲۴ تا ۲۶].

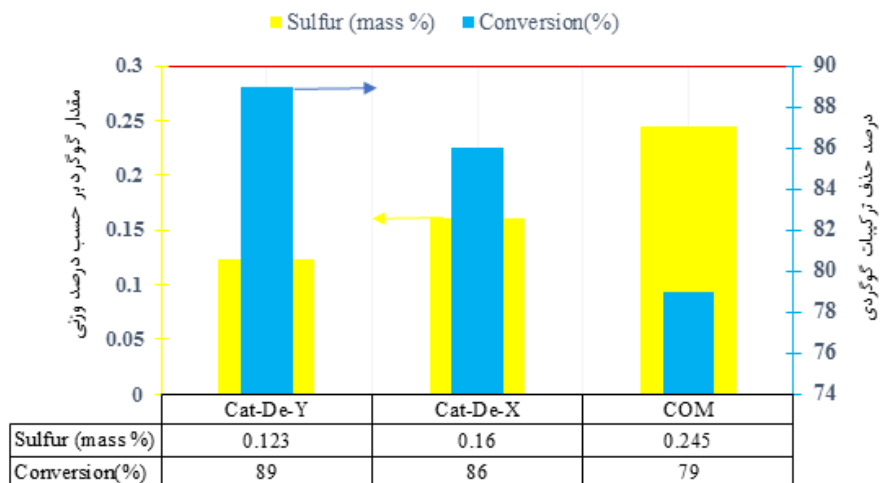
از آنجایی که مکان‌های اسیدی از جابه‌جایی کاتیون‌های مبادله شونده در زئولیت‌ها به‌وجود می‌آیند و مقدار این کاتیون‌ها وابسته به تعداد آلومینیم‌های موجود در شبکه است، پس تعداد مکان‌های اسیدی و به پیروی از آن ویژگی کاتالیستی زئولیت‌ها تابع آلومینیم شبکه است. بنابراین، می‌توان گفت هر عاملی که

با توجه به جدول ۴، مقدار مکان‌های قوی‌تر (بالتر از ۳۵۰ °C) De-Y بیشتر از نمونه دیگر است. این افزایش اسیدینگی از قرار گرفتن مکان‌های اسیدی برون‌سند ناشی می‌شوند. مقدار مکان‌های اسیدی قوی با افزایش نسبت Si به Al، افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به کاهش تعداد اتم‌های آلومینیم و ایزوله‌تر شدن آلومینیم‌های شبکه دانست. پیک‌های مربوط به دمای پایین تغییرهای جزئی داشته و تنها مساحت سطح زیر نمودارها تفاوت چشمگیری از خود نشان می‌دهند. افزایش پهنای پیک در دمای پایین می‌تواند مربوط به آلومینیم غیر ساختاری با اسید لوویس ضعیف باشد.

گوگردزدایی به دست آمده در حضور کاتالیست‌های متفاوت در شکل ۷ ارایه شده‌اند. برای بررسی عملکرد کاتالیست‌ها، کاتالیست‌های اصلاح‌شده با کاتالیست تجاری (مساحت سطح $163.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ، متوسط حجم حفره‌ها: $0.434 \text{ cm}^3/\text{g}$ ، اسیدینگی: $2.35 \text{ mmol NH}_3/\text{g}$) مقایسه شده‌اند.

نسبت سیلیکون به آلومینیم را در زئولیت‌ها تغییر دهد، ویژگی کاتالیستی زئولیت را تحت تأثیر قرار خواهد داد [۲۷ تا ۲۹].
ارزیابی عملکرد کاتالیست

کاتالیست‌های تهیه‌شده برای فرایند HDS به صورت Cat-De-X و Cat-De-Y کدگذاری شده‌اند. نتیجه‌های



شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از عملکرد کاتالیست‌های متفاوت در فرایند گوگردزدایی هیدروژنی

افزون‌ترین، بالاترین مساحت سطح ویژه ($132 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) که در این نمونه مشاهده شده، عامل بعدی برتری کاتالیست تهیه شده است. همچنین، مقایسه درصد تبدیل واکنش میان کاتالیست‌های اصلاح شده نشان داد کاتالیست‌های اصلاح - شده حذف گوگرد بیشتری نسبت به کاتالیست تجاری دارند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش گوگردزدایی هیدروژنی از برش گازوئیل مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست مورد استفاده $\text{NiMo}/\text{FAU}+\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ که در آن زئولیت X و Y با روش‌های متناوب و متوالی شیمیایی (EDTA) - گرمادهی اصلاح و آلومینیم‌زدایی شد. بررسی‌ها نشان داد در طی فرایند

همان‌طور که در شکل مشخص است کاتالیست Cat-DeY بهترین نتیجه گوگردزدایی با درصد تبدیل حدود ۹۰٪ را دارد. این مشاهده‌ها با ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی نمونه‌ها که پیش‌تر بحث شد، همخوانی کامل دارد. به بیان- دیگر، کاتالیستی که بیشترین اسیدینگی را داشته (De-Y)، بهترین عملکرد را از نظر حذف ترکیب‌های گوگردی از خود نشان داده است. اسیدینگی و ساختار حفره‌های پایه کاتالیست مهم‌ترین ویژگی‌هایی هستند که بر عملکرد کاتالیست‌های HDS تأثیر می‌گذارند. با تغییر نسبت سیلیکون به آلومینیم در شبکه زئولیتی، ویژگی‌های آن نیز دچار تغییر و موجب افزایش اسیدینگی می‌شود. به‌طور کلی حضور گونه‌های اسیدی در آلومینا، تأثیر مفیدی بر ویژگی‌های کاتالیستی دارد.

و در نتیجه مساحت سطح ویژه کاهش پیدا کرده است. اسیدینگی در نمونه Na-Y از ۰/۹۵ به ۱/۹۵ mmole NH₃/g در نمونه De-Y و اسیدینگی نمونه Na-X از ۰/۳۲ به ۰/۹۵ mmole NH₃/g در نمونه De-X افزایش یافت. بررسی عملکرد کاتالیست‌های تهیه‌شده در فرایند HDS و مقایسه آن‌ها با کاتالیست تجاری نشان داد که بازده واکنش در حذف ترکیب-های گوگردی در حضور Cat-De-Y بیشترین مقدار را داشت (۸۹٪).

آلومینیم‌زدایی، آلومینیم‌های ساختاری زئولیت از چارچوب خارج و نسبت سیلیکون به آلومینیم بیشتر شد که در نمونه‌های De-Y و De-X نسبت Si/Al به ترتیب از ۲/۲۷ و ۱/۲ به ۷/۸ و ۲/۲ افزایش پیدا کرد. مساحت سطح ویژه نمونه‌های اصلاح‌شده کاهش پیدا کرد. این روند می‌تواند مربوط به تخریب بخش‌هایی از ساختار و یا برخی حفره‌ها باشد که در هر مرحله از فرایند آلومینیم‌زدایی رخ داده است که در نتیجه آن بعضی از میکروحفره‌ها به حفره‌هایی با اندازه بزرگ‌تر و مزوحفره‌ها تبدیل

مراجع

- Adv. Funct. Mater. 916–928, 2012.
- [14] Verboekend, D.; Nuttens, N.; Locus, R.; Van Aelst, J.; Verolme, P.; Groen, J.C.; Pérez-Ramírez, J.; Sels, B.F.; Chem. Soc. Rev. 45, 3331–3352, 2016.
- [15] Karge, H.G.; Beyer, H.K.; Solid-State Ion Exchange in Microporous and Mesoporous Materials (Chp. 2) in: "Molecular Sieves (Science and Technology)", Vol. 3, Springer, Berlin, 2002.
- [16] Asadi, A.A.; Alavi, S.M.; Royaei, S.J.; Bazmi, M.; Microporous Mesoporous Mater. 259, 142–154, 2018.
- [17] Lutz, W.; Adv. Mater. Sci. Eng. 22, 102–120, 2014.
- [18] Gola, A.; Rebours, B.; Milazzo, E.; Lynch, J.; Benazzi, E.; Lacombe, S.; Delevoye, L.; Fernandez, C.; Microporous Mesoporous Mater. 40, 73–83, 2000.
- [19] Asadi, A.A.; Royaei, S.J.; Alavi, S.M.; Bazmi, M.; Fuel Process Technol. 187, 36–51, 2019.
- [20] Wang, W.; Zhang, W.; Chen, Y.; Wen, X.; Li, H.; Yuan, D.; Guo, Q.; Ren, S.; Pang, X.; Shen, B.; J. Catal. 362, 94–105, 2018.
- [21] Baerlocher, C.; McCusker, L.B.; Olson, D.H.; Atlas of zeolite framework types. Elsevier, USA, 2007.
- [22] Yue, M.B.; Xue, T.; Jiao, W.Q.; Wang, Y.M.; He, M.-Y.; Microporous Mesoporous Mater. 159, 50–56, 2012.
- [1] Zhou, W.; Wei, Q.; Zhou, Y.; Liu, M.; Ding, S.; Yang, Q.; Appl. Catal. B 238, 212–24, 2018.
- [2] Rangarajan, S.; Mavrikakis, M.; ACS Catal. 7, 501–9, 2017.
- [3] van Haandel, L.; Bremmer, M.; Kooyman, P.J.; Van Veen, J.; Weber, T.; Hensen, E.; ACS Catal. 5, 7276–7287, 2015.
- [4] Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S.; Catal. Today. 153, 1–68, 2010.
- [5] Tao, X.; Zhou, Y.; Wei, Q.; Yu, G.; Cui, Q.; Liu, J.; Liu, T.; Fuel Process. Technol. 118, 200–207, 2014.
- [6] López-Benítez, A.; Berhault, G.; Guevara-Lara, A.; Appl. Catal. B 213, 28–41, 2017.
- [7] Hajjar, Z.; Soltanali, S.; Tayyebi, S.; Masoumi, M.; Journal of Applied Research in Chemistry 12(3), 71–78, 1397.
- [8] Bej, S.K.; Maity, S.K.; Turaga, U.T.; Energy Fuels 18, 1227–1237, 2004.
- [9] Shi, Y.; Wang, G.; Mei, J.; Xiao, C.; Hu, D.; Wang, A.; Song, Y.; Ni, Y.; Jiang, G.; Duan, A.; ACS Omega. 5, 15576–15585, 2020.
- [10] Okamoto, Y.; Bull. Chem. Soc. Jpn. 87, 20–58, 2014.
- [11] Verboekend, D.; Keller, T.C.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J.; Adv. Funct. Mater. 23, 1923–1934, 2013.
- [12] Zhang, D.; Jin, C.; Zou, M.; Huang, S.; Chem. Eur. J. 25, 2675–2683, 2019.
- [13] Verboekend, D.; Vilé, G.; Pérez-Ramírez, J.;

- [23] Li, K.; Valla, J.; Garcia-Martinez, J.; ChemCatChem 6, 46–66, 2014.
- [24] Chen, X.; Liu, X.; Wang, L.; Li, M.; Williams, C.T.; Liang, C.H.; RSC Adv. 3, 1728-1731, 2013.
- [25] Marín, C.; Escobar, J.; Galván, E.; Murrieta, F.; Zárate, R.; Vaca, H.; Fuel Process Technol. 86, 391–405, 2005.
- [26] Kunisada, N.; Choi, K.-H.; Korai, Y.; Mochida, I.; Nakano, K.; Appl. Catal. A 276, 51–59, 2004.
- [27] Dědeček, J.; Sobalík, Z.; Wichterlová, B.; Catal. Rev. 54, 135–223, 2012.
- [28] Chen, W.; Maugé, F.; van Gestel, J.; Nie, H.; Li, D.; Long, X.; J. Catal. 304, 47–62, 2013.
- [29] Han, W.; Nie, H.; Long, X.; Li, M.; Yang, Q.; Li, D.; Catal. Today 292, 58–66, 2017.

میکرواستخراج و پیش تغلیظ نیکل در نمونه‌های شکلات با نانوجاذب مغناطیسی SrFe₁₂O₁₉@CTAB و اندازه‌گیری با جذب اتمی برق گرمایی

وحید مرتضوی نیک^۱، الهه کنوز^{۲*}، علیرضا فیض بخش^۳ و امیر عبدالله مهرداد شریف^۴

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

۲. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران.

۳. استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، تهران، ایران.

۴. استادیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران.

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



10.30495/JACR.2022.689065



20.1001.1.17359937.1400.15.4.10.1

چکیده

دانه‌های کائو حاوی چربی‌های سیرنشده هستند و برای هیدروژن‌دار کردن این چربی‌ها از کاتالیزور نیکل استفاده می‌شود و نیکل می‌تواند با غلظت بالا در شکلات وجود داشته باشد. در این پژوهش، استخراج فاز جامد پختی همراه با روش جذب اتمی برق گرمایی به‌عنوان یک روش جدید برای اندازه‌گیری نیکل در نمونه شکلات به‌کار گرفته شد. در ابتدا نانوجاذب‌های مغناطیسی هگزافریت استرانسیم ساخته شد. سپس سطح آن با ماده سطح‌فعال ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB) اصلاح و نانوجاذب مغناطیسی SrFe₁₂O₁₉@CTAB تهیه شد. ویژگی‌های جاذب ساخته‌شده با روش‌های تجزیه وزن‌سنجی گرمایی-گرماسنجی پوششی تقاضلی (TGA-DSC)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) و میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی (FESEM) مطالعه شد. سپس، مقدارهای بهینه عامل‌های موثر بر استخراج به‌دست آمد (pH برابر با ۸، مقدار جاذب برابر با ۵۰ میلی‌گرم، محلول (v/v) ۲٪ متانول در نیتریک اسید به حجم ۲ میلی‌لیتر به‌عنوان حلال شستشو). همچنین، نیکل در نمونه‌های حقیقی شکلات در شرایط بهینه پیش‌تغلیظ و با دستگاه جذب اتمی برق گرمایی اندازه‌گیری شد. عامل‌های تجزیه‌ای نیز شامل گستره خطی بودن ۱ تا ۱۰۰ μg l⁻¹، حدتشخیص ۰/۴۵ μg kg⁻¹، درصد بازیافت ۹۷/۸ تا ۱۰۰/۲، انحراف استاندارد نسبی ۰/۲۲ تا ۰/۶۸٪ و عامل پیش‌تغلیظ برابر با ۵۰ تعیین شدند. این روش، روشی ساده، سریع، کم‌هزینه، موثر، بسیار حساس و دوستدار محیط‌زیست برای اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های شکلات است.

واژه‌های کلیدی: نیکل، استخراج فاز جامد پختی، جذب اتمی برق گرمایی، شکلات، SrFe₁₂O₁₉@CTAB

ایکس، طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما و طیف‌سنجی جرم اتمی است [۱۷ تا ۲۲].

در این پژوهش، از یک جاذب جدید مغناطیسی برای استخراج و پیش‌تغلیظ نیکل در نمونه‌های شکلات با روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی استفاده شد. از لیگاند دی‌متیل‌گلی‌اکسیم (DMG^۱) برای گزینش‌پذیری و کاهش استخراج هم‌زمان یون‌های مزاحم دیگر و جاذب مغناطیسی هگزافریت استرانسیم SrFe₁₂O₁₉ اصلاح‌شده با ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB^۲) به‌برای پیش‌تغلیظ و استخراج نیکل در نمونه‌های شکلات استفاده شد. عامل‌های موثر بر میکرواستخراج فاز جامد پخشی مانند pH، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت لیگاند، حجم نمونه و عامل‌های حلال شویشی بررسی و بهینه شدند. سپس، یون‌های نیکل موجود در نمونه با دستگاه جذب اتمی برق‌گرمایی^۳ اندازه‌گیری شد.

روش تجربی

مواد شیمیایی

همه مواد شیمیایی استفاده‌شده خلوص تجزیه‌ای داشتند و ساخت شرکت مرک بودند. برای تهیه محلول‌ها از آب یون‌زدوده با رسانایی الکتریکی کمتر از $0.06 \mu\text{S cm}^{-1}$ استفاده شد. محلول استاندارد 1000 mg l^{-1} نیکل از نمک تهیه شد. سایر محلول‌ها نیز از رقیق‌سازی این محلول با آب یون‌زدوده به‌دست آمد. دیگر مواد شیمیایی شامل آهن (III) نیترات ۹ آب، استرانسیم نیترات، سیتریک اسید، ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (CTAB)، متانول، اتانول، استونیتریل، دی‌متیل‌گلی‌اکسیم (DMG)، سود، کلریدریک اسید، آب اکسیژنه برای تهیه آب یون‌زدوده با رسانایی کمتر

برخی از مواد طبیعی و مواد غذایی، غنی از نیکل هستند. برای مثال، می‌توان به نخود، لوبیای خشک‌شده، مغز دانه‌ها، فراورده‌های سویا و شکلات تلخ اشاره کرد [۱ و ۲]. شکلات یکی از مواد غذایی است که به بستنی، شیر، کیک و بیسکویت افزوده می‌شود. این فراورده موردعلاقه بسیاری از کودکان تا بزرگسالان است. شکلات به‌طورمعمول از مخلوط کردن دانه‌های کاکائو، شکر، کره، شیر و مواد افزودنی به‌دست می‌آید. [۳] دانه‌های کاکائو یکی از اصلی‌ترین ترکیب‌ها در شکلات است [۴]. دانه‌های کاکائو حاوی چربی، کربوهیدرات‌ها و پروتئین هستند. افزون‌برآن، کاکائو حاوی آنزیم‌ها، ویتامین‌های محلول در آب، استرول‌ها، فسفولیپیدها، مواد معدنی (پتاسیم، منیزیم، مس، آهن و فسفر) و گزانتین (کافئین، تتوبرومین) است [۵]. هیدروژن‌دار کردن چربی‌های سیرنشده با به‌کارگیری کاتالیست نیکل انجام می‌گیرد [۶ و ۷]. نیکل می‌تواند با غلظت بالا در شکلات وجود داشته باشد. در بین فلزهای واسطه، نیکل عنصر مهم برای برخی آنزیم‌ها است. با این حال نیکل و ترکیب‌های آن موجب سرطان‌های دستگاه تنفسی می‌شود. همچنین، بیماری‌های پوستی و واکنش‌های آلرژیک موثر بر اثر تماس با این عنصر گزارش شده است [۸].

مقدار نیکل در شکلات 0.05 تا 10.3 mg kg^{-1} است که بیشترین فلز سمی در این ماده غذایی است [۹ و ۱۰]. روش‌های متفاوتی برای جداسازی و پیش‌تغلیظ نیکل وجود دارد [۱۱]. استخراج فاز مایع، استخراج فاز جامد، استخراج رسوبی و استخراج نقطه ابری که با روش‌های دیگر برای اندازه‌گیری یون‌های فلزی همراه می‌شود [۱۲ تا ۱۶]. در ادامه از روش‌های دستگاهی گسترده‌ای برای سنجش یون‌های فلزی در نمونه‌ها استفاده می‌شود که شامل طیف‌سنجی جذب اتمی، طیف‌سنجی فلورسانس اتمی، طیف‌سنجی پرتو

1. Dimethylglyoxime (DMG)

2. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)

3. Electrothermal- atomic absorption spectrometry (ET-AAS)

از $0.106 \mu\text{s cm}^{-1}$ (در دمای 25°C) از دستگاه آب یونزدا شرکت Evoqua ساخت ایتالیا استفاده شد. دستگاه‌ها

دستگاه جذب اتمی برق‌گرمایی مدل PinAAcle 900T ساخت شرکت Perkinelmer آمریکا با هالوکاتد لامپ نیکل (طول موج ۲۳۲ نانومتر) و پهنای دریچه ۰/۲ نانومتر برای اندازه‌گیری نیکل نمونه‌ها به کار گرفته شد. برنامه دمایی مربوط در جدول ۱ ارایه شده است.

جدول ۱ برنامه دمایی مربوط به شرایط کاری دستگاه جذب اتمی برق‌گرمایی برای اندازه‌گیری نیکل نمونه‌ها

وضعیت	دما و زمان
خشک کردن	100°C (۳۰s)
خاکسترسازی	1100°C (۳۰s)
اتمی کردن	2300°C (۵s)
تمیزکاری	2500°C (۳s)

دیگر دستگاه‌ها شامل pH متر مدل ۷۸۰ ساخت شرکت Metrohm سوئیس، حمام فراصوت مدل ZM ساخت شرکت Bandelin آلمان، همزن مدل ۱۰۱۰ ساخت شرکت Heidolph آلمان، ترازوی تجزیه‌ای مدل MS۱۰۴ ساخت شرکت Mettler سوئیس، دستگاه هضم میکروبیو مدل TOP wave ساخت شرکت Analytical jena آلمان، آهن‌ریا با قدرت ۲ تسلا با ابعاد $5 \times 5 \times 5 \text{ Cm}$ ، طیف‌سنج (FTIR) مدل ۸۷۰۰ ساخت شرکت Thermo-Nicolet، میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) مدل VP-۵۰۰ ساخت شرکت zeiss-sigma، پراش‌سنج پرتو ایکس (XRD) مدل P ساخت شرکت-STOE STADI مجهز به منبع پرتو ایکس مس (1.56 \AA) $\text{CuK}\alpha$ ، با اندازه گام 0.02° در گستره 2θ بین 20° تا 90° برای تهیه الگو پراش X نانوذره‌ها، مغناطیس‌سنج نمونه

ارتعاشی (VSM^۴) مدل ۱۱۰۰ ساخت شرکت WEISTRON دستگاه تجزیه وزن‌سنجی گرمایی-گرماسنجی پویشی تفاضلی (TGA-DSC) مدل ۱۷۵۰ ساخت شرکت SETARAM، کوره الکتریکی ساخت شرکت آذر کوره ایران به کار گرفته شدند.

ساخت نانوذره‌های مغناطیسی هگزافریت استرانسیم $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

با نسبت استوکیومتری $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ مشخص در آب یون‌زدوده حل شدند. سپس سیتریک اسید به آن افزوده و هم‌زده شد تا pH محلول ۷ شود. محلول به‌دست آمده تا دمای 70°C گرمادهی شد تا محلول به صورت گران‌رو و ژله‌ای تبدیل شود. محلول گران‌رو ژله‌ای با سرعت 5°C min^{-1} در کوره الکتریکی تا رسیدن به دمای 900°C و برای مدت ۳ ساعت در این دما گرمادهی شد تا فاز هگزافریت استرانسیم به‌صورت پودر جامد به‌دست آید [۲۳ و ۲۴].

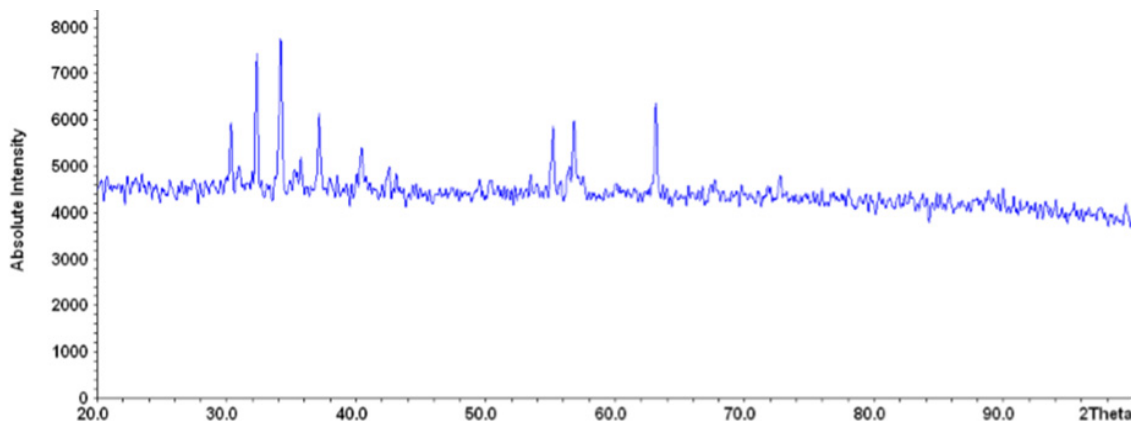
ساخت نانوذره‌های مغناطیسی هگزافریت استرانسیم اصلاح‌شده $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}@CTAB$

برای اصلاح سطح نانوجاذب هگزافریت استرانسیم ساخته‌شده، ۴ میلی‌لیتر محلول CTAB (w/v) ۰/۲٪ به ۶۰۰ میلی‌گرم جاذب هگزافریت استرانسیم افزوده و مخلوط به‌دست‌آمده در ۵۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده رقیق شد [۲۵]. مخلوط به‌دست‌آمده به‌مدت ۵ دقیقه با تکاننده هم‌زده شد. سپس، رسوب به‌دست آمده با یک آهن‌ریا که در خارج از ظرف نگه داشته می‌شد، جمع‌آوری و با آب مقطر شسته شد. آماده‌سازی نمونه‌ها برای آماده‌سازی نمونه‌های شکلات ۸۵٪، شکلات ۷۵٪، شکلات ۵۵٪ و شکلات معمولی، ۳۰٪ میلی‌گرم از هر کدام از نمونه‌ها به‌طور جداگانه به لوله‌های تفلن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شدند. سپس، به هریک از

نتیجه‌ها و بحث

بررسی الگوی پراش پرتو X

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس برای جاذب ساخته شده را نشان می‌دهد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که فاز هگزافریت استرانسیم به‌طور کامل تشکیل شده، به‌علاوه پیک‌ها با نمونه استاندارد ICCD شماره کارت ۰۱-۰۸۴-۱۵۴۳ برای نوع M هگزافریت استرانسیم همخوانی دارد. می‌توان نتیجه گرفت سامانه بلوری جاذب ساخته شده هگزائگونال و از آنجا که هیچ ناخالصی در آن مشاهده نمی‌شود، خالص است.



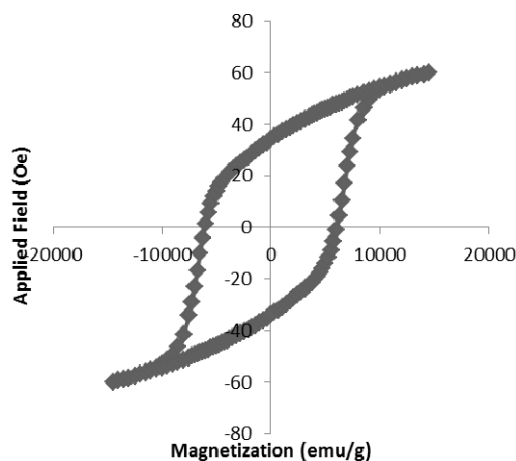
شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس جاذب $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

نمودار مغناطیسی به وجود نیاورده است. مقدار سیرشدگی مغناطیسی به‌دست آمده برای $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ نشان دهنده توانایی بالای قدرت مغناطیسی نانوذره‌ها برای فرایند استخراج فاز جامد مغناطیسی و همچنین، جمع‌آوری سریع این نانوذره‌های پخش شده از محلول استخراجی با اعمال یک آهن‌ربای خارجی است.

لوله‌ها ۶ میلی‌لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ و ۲ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۳۰٪ افزوده شد. لوله‌های هضم در جایگاهشان در آون دستگاه هضم قرار گرفتند و نمونه‌ها هضم شدند. هریک از این نمونه‌های هضم شده به بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر منتقل و پس از سرد شدن با نیتریک اسید 1^{-1}mol l^{-1} به حجم رسانده و پیش از استفاده در دمای 4°C نگهداری شد. برای استخراج نیکل از نمونه‌ها، استخراج از هر نمونه هضم شده با اعمال شرایط بهینه انجام و جاذب با ۲ میلی‌لیتر متانول-نیتریک اسید (۲٪ (v/v) شسته شد. سپس جذب محلول‌ها با طیف‌نورسنج جذب اتمی برق‌گرایی اندازه‌گیری شد.

بررسی ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح شده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) برای مطالعه رفتار مغناطیسی نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ خالص در دمای اتاق استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، حلقه پسماندی در نمودار مغناطیسی برای نانوذره وجود ندارد، که نشان دهنده رفتار فری مغناطیسی نانوذره‌ها باشد. سیرشدگی مغناطیسی نیز برای نانوذره‌های آهن اکسید خالص 1^{-1}emu ۶۰ به‌دست آمده است. همچنین، در شکل دیده می‌شود نانوذره‌های آهن اکسید هیچ‌گونه تغییری در

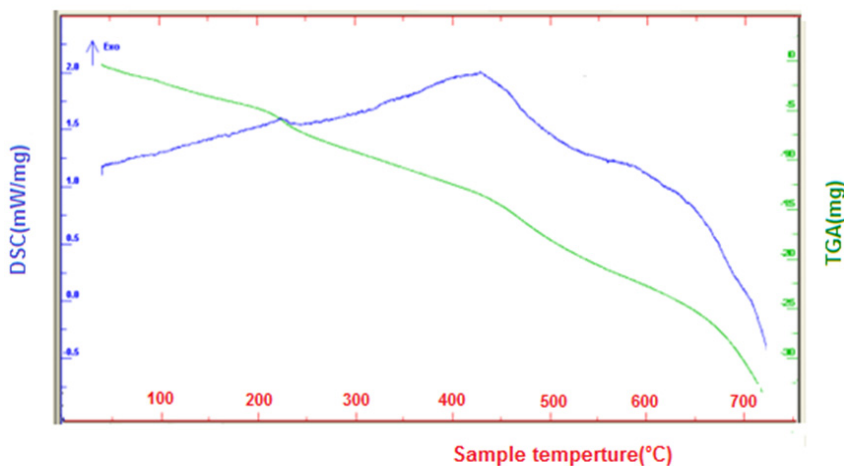
داده شده است. در نمودار TGA سه مرحله کاهش وزنی مشاهده می‌شود. نخستین کاهش وزنی در گستره دمایی ۱۰۰ تا ۲۰۰ °C با یک قله گرماگیری در نمودار DSC که مربوط به از دست رفتن رطوبت است که به علت از دست رفتن مولکول‌های آب جذب سطحی شده و به دام افتاده در بلور نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ است. دومین کاهش وزن در گستره ۲۵۰ تا ۴۵۰ °C در منحنی TGA و یک قله گرمادهی در نمودار DSC در ۴۲۹ °C که می‌تواند مربوط به فرایند تخریب، شکستن پیوند و سوختن ترکیب‌های آلی باقی‌مانده و همچنین، به علت تبدیل شدن شکل هیدروکسید فلزی به اکسید باشد [۲۶]. سومین مرحله کاهش وزن در گستره ۶۰۰ تا ۷۰۰ °C است که می‌تواند مربوط به تشکیل هگزا فیریت استرانسیم باشد.



شکل ۲ نمودار رفتار مغناطیسی نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

مطالعه پایداری دمایی

در شکل ۳ نمودارهای TGA-DSC برای مطالعه پایداری دمایی هگزا فیریت استرانسیم با آنالیز دمایی نشان



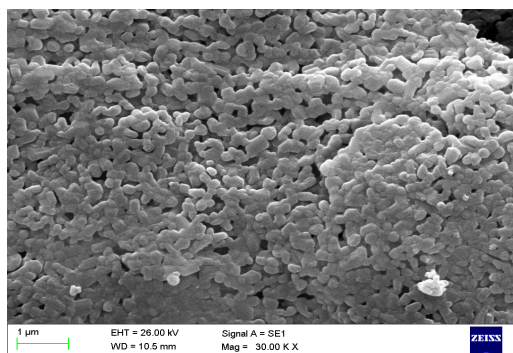
شکل ۳ نمودارهای TGA-DSC جاذب مغناطیسی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

است. همان‌طور که در این تصویر مشاهده می‌شود، ذره‌های کروی شکل بدون کلوخه‌ای شدن با اندازه کمتر از ۱۵ نانومتر به دست آمده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی FESEM

ریخت‌شناسی نانوذره‌های ساخته شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) انجام شد. تصویر FESEM نانوذره‌های خالص در شکل ۴ نشان داده شده

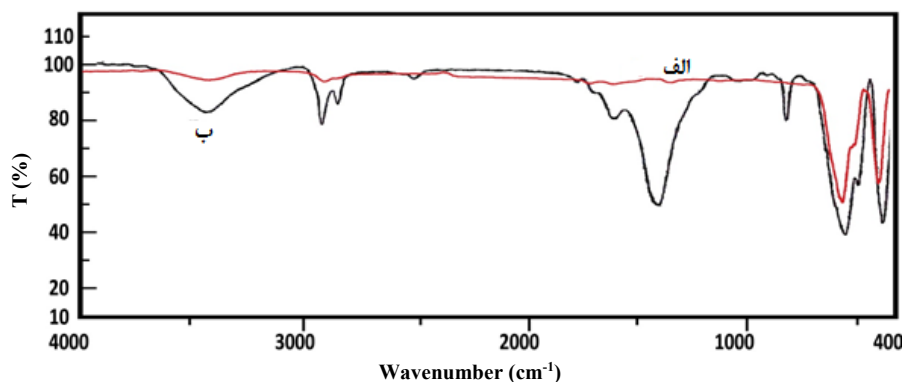
در شکل ۵ آمده است. نتیجه‌های طیف‌های به‌دست‌آمده اطلاعات کلی از ماهیت گروه‌های عاملی درگیر در نمونه را نشان می‌دهد. در طیف FTIR نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ خالص (شکل ۵-الف) سه نوار دیده می‌شود که شامل یک نوار پهن در ناحیه 3500 cm^{-1} که مشخصه نوار ارتعاشی کششی -OH و نوارهای مشاهده شده در 588 و 435 cm^{-1} مشخصه ارتعاش‌های Fe-O است. در طیف FTIR نانوذره‌های اصلاح‌شده (شکل ۵-ب) نوار ارتعاش پیوند C-N مربوط به CTAB در گستره 2885 تا 2925 cm^{-1} ظاهر شده است. پس می‌توان نتیجه گرفت که اصلاح سطح با CTAB به طور موثری صورت گرفته است [۲۷ و ۲۸].



شکل ۴ تصویر FESEM جاذب مغناطیسی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

طیف FTIR

طیف FTIR از نانوذره‌های خالص $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ و نانوذره‌های اصلاح‌شده $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}@CTAB$ گرفته شد که



شکل ۵ طیف‌های FTIR نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (الف) و نانوذره‌های $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}@CTAB$ (ب)

مطالعه شرایط بهینه از رابطه بازیابی استخراج ER استفاده شد. مقدار ER را می‌توان از معادله ۱ محاسبه کرد.

$$ER\% = \frac{C_1 \times V_1}{C_0 \times V_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله، C_0 غلظت اولیه آنالیت، C_1 غلظت آنالیت در فاز واجذبی، V_0 حجم اولیه آنالیت، و V_1 حجم فاز واجذبی است.

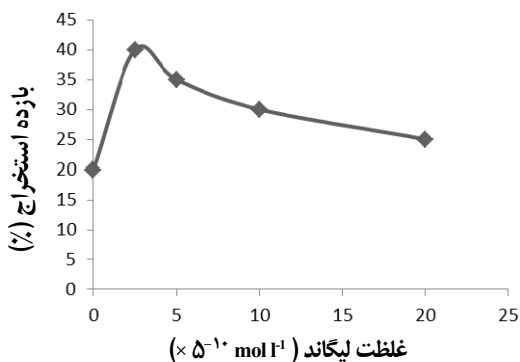
بهینه‌سازی عوامل متفاوت بر پیش‌تعلیظ یون‌های فلزی با نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده

برای بهینه‌سازی عامل‌های موثر pH، مقدار جاذب، زمان استخراج، مقدار لیگاند، نوع و مقدار حلال شوینده، زمان شستشو و حجم حدی نمونه (حداکثر حجم حلال در مقدار ثابت نمونه که استخراج در شرایط بهینه در آن صورت می‌پذیرد) بررسی شدند. تمام آزمایش‌های بهینه‌سازی سه مرتبه تکرار شدند. برای

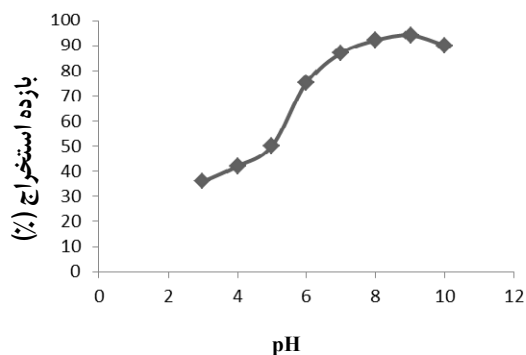
تعیین pH بهینه برای بازده استخراج نیکل

در شکل ۶ نتیجه‌های بررسی اثر pH در گستره ۳ تا ۱۰ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در pH ۱۰ اسیدی مقدار بازده استخراج کم است. علت این مسئله را می‌توان به رقابت بین H^+ و $Ni(II)$ در واکنش با زوج الکترون‌های مستقر بر لیگاند نسبت داد. در pH بالاتر غلظت H^+ کاهش می‌یابد. در نتیجه، برهم‌کنش یون‌های نیکل با لیگاند بیشتر می‌شود و بازده استخراج بهبود می‌یابد. همچنین، رقابتی بین یون‌های H^+ و $Ni(II)$ برای جذب شدن بر جاذب وجود دارد و موجب کاهش مقادیر جذب یون $Ni(II)$ می‌شود. در محیط قلیایی بالاتر یون‌های OH^- با یون $Ni(II)$ واکنش داده و تشکیل ساختارهای رسوبی $Ni(OH)^+$ و $Ni(OH)_2$ در درون محلول می‌کند که در نتیجه بازده استخراج کاهش می‌یابد [۲۹ و ۳۰]. بنابراین، pH برابر با ۸ به‌عنوان مقدار بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

لیگاند تا $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \times 2/5$ بازده استخراج افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در مقادیر کم لیگاند به علت کافی نبودن لیگاند برای برهم‌کنش کامل با یون نیکل، بازده استخراج پایین است. در غلظت‌های بالاتر از $10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \times 2$ لیگاند، بازده استخراج با توجه به اینکه در کمپلکس نیکل با DMG نسبت لیگاند به اتم مرکزی ۲:۱ است. بنابراین، به ازای هر مول $Ni(II)$ ، ۲ مول لیگاند برای تشکیل کمپلکس مصرف می‌شود. تا زمانی که $Ni(II)$ در محلول موجود است با لیگاند تشکیل کمپلکس می‌دهد و بازده افزایش می‌یابد. پس از اینکه نیکل موجود در محلول به کمپلکس تبدیل شد با افزایش لیگاند به محلول به‌صورت اضافی در محلول باقی می‌ماند و به‌علت تشکیل نشدن کمپلکس، بازده کاهش می‌یابد. از این رو، غلظت $10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \times 2/5$ لیگاند برای غلبه بر مزاحمت سایر گونه‌های قابل استخراج و افزایش گزینش‌پذیری، به‌عنوان غلظت بهینه لیگاند انتخاب شد.



شکل ۷ نمودار بررسی اثر غلظت لیگاند DMG بر بازده استخراج نیکل



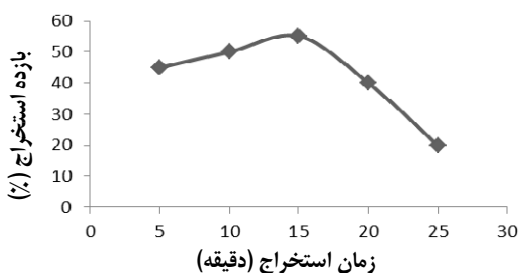
شکل ۶ نمودار بررسی اثر pH بر بازده استخراج نیکل

اثر مقدار جاذب بر بازده استخراج نیکل

مقادیر جاذب از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در ۲۵ میلی‌لیتر محلول حاوی $Ni(II)$ بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۸ نشان داده شده است. یکی از عوامل مهم بر استخراج، پیش‌تغلیظ و مقدار بازداری یون $Ni(II)$ جاذب

اثر غلظت لیگاند بر بازده استخراج نیکل

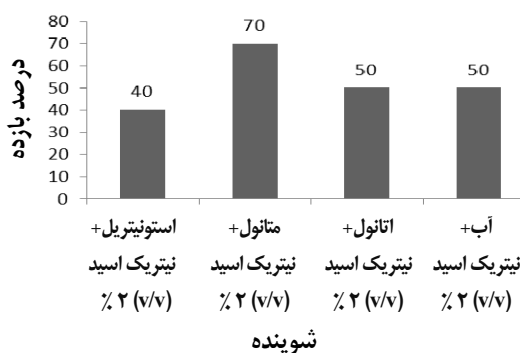
اثر مقدار لیگاند دی‌متیل‌گلی‌اکسیم (DMG) بر بازده استخراج از ۰ تا $10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \times 2$ بررسی شد. نتیجه بررسی اثر لیگاند بر بازده استخراج در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت



شکل ۹ نمودار بررسی اثر زمان تماس بر بازده استخراج نیکل

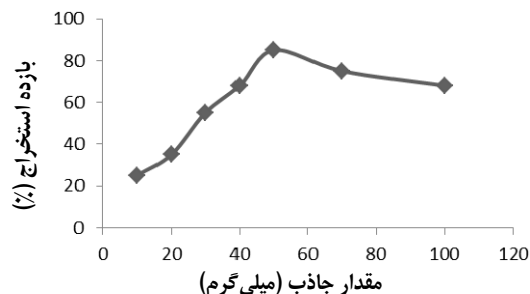
اثر نوع، حجم و زمان تماس حلال شوینده بر بازده استخراج نیکل

یک حلال شوینده مناسب می‌بایست توانایی بالا برای شویش کامل جاذب که آنالیت بر آن جذب شده است را داشته باشد [۳۲]. بنابراین، باید از حلالی استفاده کرد که در کمینه حجم، بیشینه غلظت آنالیت از روی جاذب واجذب کند. در این پژوهش، با توجه به نوع فاز جامد از چهار محلول استونیتریل-نیتریک اسید (V/V) ۲٪، متانول-نیتریک اسید (V/V) ۲٪، اتانول-نیتریک اسید (V/V) ۲٪، آب-نیتریک اسید (V/V) ۲٪ برای مقایسه استفاده شد. نتیجه‌ها در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که نتیجه‌ها نشان می‌دهد متانول-نیتریک اسید (V/V) ۲٪ بیشترین بازده استخراج را دارد.



شکل ۱۰ نمودار بررسی اثر نوع حلال شوینده بر بازده استخراج نیکل

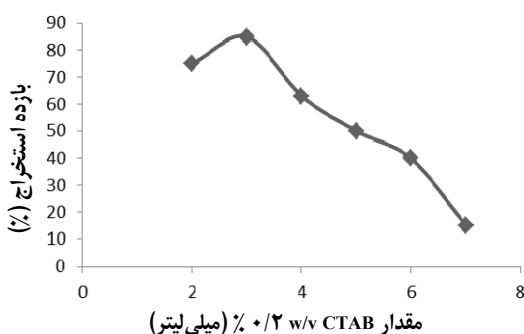
است. در غلظت‌های ثابتی از یون‌های Ni(II)، هرچه مقدار جاذب بیشتر باشد سطح و جایگاه بیشتری از جاذب در اختیار یون Ni(II) قرار می‌گیرد. در هنگامی که مقدار جاذب بسیار پایین باشد پس از سپردن سطح جاذب با کمپلکس‌های نیکل، مقادیر اضافی کمپلکس در محلول باقی می‌ماند [۳۱]. در شکل ۸ همان‌طور که نشان داده شده است در مقادیر کمتر از ۵۰ میلی‌گرم، به علت کافی نبودن مقدار جاذب برای استخراج کامل کمپلکس نیکل، بازده استخراج پایین است. هنگامی که از مقادیر زیاد جاذب برای استخراج استفاده می‌شود احتمال دارد مقدار استخراج بالا برود ولی شویش کامل جاذب با حلال شوینده صورت نمی‌گیرد و بازده کاهش می‌یابد. بنابراین، مقدار ۵۰ میلی‌گرم، به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



شکل ۸ نمودار بررسی اثر مقدار جاذب بر بازده استخراج نیکل

اثر زمان تماس بر بازده استخراج

یکی از عامل‌های مهم تاثیرگذار در فرایند استخراج، زمان تماس نمونه با جاذب است. اثر زمان تماس در گستره ۵ تا ۲۵ دقیقه بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست آمده در شکل ۹ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد در ۱۵ دقیقه ابتدا، بازده استخراج افزایش می‌یابد و پس از ۲۰ دقیقه مقدار بازده استخراج کاهش می‌یابد. بنابراین، ۱۵ دقیقه به‌عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد.



شکل ۱۲ نمودار بررسی اثر مقدار CTAB بر بازده استخراج نیکل

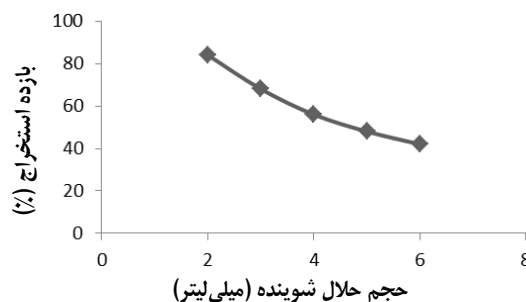
بررسی اثر حجم نمونه

برای دستیابی به بیشترین مقدار پیش تغلیظ اثر حجم نمونه بررسی شد [۳۳]. در این مطالعه با ثابت نگه داشتن مقدار یون‌های Ni(II) در حجم‌های متفاوت، بالاترین حجم قابل استفاده به دست آمد. برای این بررسی، حجم‌های متفاوت از ۱۰ تا ۲۵۰ میلی لیتر در مقدار ثابت 10 mg l^{-1} یون Ni(II) در شرایط بهینه استخراج، بازده استخراج محاسبه شد. برپایه نتیجه‌های به دست آمده، بازده استخراج در مقادیر بالاتر از ۱۰۰ میلی لیتر کاهش می‌یابد. بنابراین، حجم حد ۱۰۰ میلی لیتر است و با توجه به حجم شویش ۲ میلی لیتر عامل پیش تغلیظ روش، ۵۰ محاسبه می‌شود.

استخراج نیکل با نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح شده با CTAB

نمونه حاوی نیکل به حجم ۲۵ میلی لیتر در یک ارلن مایر قرار گرفت. $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ لیگاند دی‌متیل‌گلی‌اکسیم و ۵۰ mg جاذب $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{NPs}$ و ۳ میلی لیتر محلول ۰/۲ (w/v) از CTAB به آن افزوده شد. pH محلول بر ۸ تنظیم شد. سپس مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. در ادامه، با یک آهن‌ربای قوی که در زیر ارلن مایر قرار گرفت فاز ساکن از فاز آبی جدا شد. سپس، برای واجذب آنالیت، ۲ میلی لیتر محلول متانول-نیتریک اسید (v/v) ۲٪ به آن افزوده و ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. در نهایت با یک آهن‌ربای

حجم اثر حلال شویش بر واجذب یون‌های نیکل جذب شده بر نانوذره‌های مغناطیسی $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{@CTAB}$ مورد مطالعه قرار گرفت. حجم‌های متفاوت ۲ تا ۷ میلی لیتر محلول متانول-نیتریک اسید (v/v) ۲٪ بررسی شد. نتیجه‌ها در شکل ۱۱ نشان داده شده است. برپایه نتیجه‌های به دست آمده در مقدار ۲ میلی لیتر بالاترین مقدار بازده استخراج صورت گرفته که به عنوان حجم حلال شوینده انتخاب شد.



شکل ۱۱ نمودار بررسی اثر حجم حلال شوینده بر بازده استخراج نیکل

اثر مدت شویش در مدت‌های متفاوت ۵ تا ۲۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که مدت شویش اثر چندانی بر بازده استخراج ندارد. از این رو، ۱۵ دقیقه، به عنوان مدت شویش بهینه انتخاب شد.

بررسی مقدار اصلاح کننده CTAB

برای اصلاح سطح هگزافریت استرانسیم ساخته شده، از ماده سطح فعال CTAB استفاده شد. اصلاح سطح این جاذب، مانع از تجمع هگزافریت استرانسیم و ایجاد حالت کلوخه‌ای در محلول و افزایش بازده استخراج می‌شود. برای اصلاح کامل سطح هگزافریت استرانسیم مقدار CTAB که نقش اصلاح کننده را دارد، بررسی شد. نتیجه‌ها در شکل ۱۲ نشان داده شده است. با تغییر مقدار CTAB در گستره ۲ تا ۷ میلی لیتر محلول ۰/۲ (w/v) نتیجه‌ها نشان می‌دهد، مقدار ۳ میلی لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

برای این پژوهش استفاده شد. محاسبه غلظت نیکل با استفاده از منحنی واسنجی مرتبط با آن انجام شد. دقت و صحت روش اندازه‌گیری به صورت انحراف استاندارد از مقدار افزوده‌شده برای نمونه‌های شکلات انجام شد. نتیجه‌ها در جدول‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

جدول ۲ بررسی اثر مزاحمت یونی بر بازده استخراج نیکل

Ni(II)		یون مزاحم
بازده استخراج (%)	افزوده شده (mg l ⁻¹)	
۹۶٫۱	۲۰	F ⁻
۹۴٫۷	۲۰	I ⁻
۹۷٫۲	۲۰	Cl ⁻
۹۵٫۲	۲۵	Br ⁻
۹۳٫۶	۲۵	NO ₃ ⁻
۹۲٫۸	۲۵	CO ₃ ⁻
۹۵٫۷	۲۵	Na ⁺
۹۴٫۳	۲۵	K ⁺
۹۸٫۴	۲۵	Li ⁺
۹۲٫۷	۲۵	Ca ²⁺
۹۸٫۳	۲۵	Ba ²⁺
۹۶٫۴	۲۰	Mg ²⁺
۹۴٫۸	۵	Fe ⁺³
۹۲٫۳	۱۰	Pb ²⁺
۹۸٫۱	۵	Cu ²⁺
۹۷٫۶	۵	Co ²⁺
۹۲٫۷	۱۰	Mn ²⁺

قوی فاز ساکن از فاز آلی جدا شد. سپس، جذب آن با دستگاه جذب اتمی برق‌گرمایی اندازه‌گیری شد.

بررسی اثر مزاحمت یونی

اثر مزاحمت فقط می‌تواند در مرحله استخراج بیان شود [۳۴]. برای بیان مزاحمت یون‌های متفاوت بر جذب عنصر فلزی، غلظت‌های متفاوتی از یون‌های متفاوت به ۲۵ میلی‌لیتر محلول‌های حاوی کاتیون نیکل افزوده شد. در شرایط بهینه استخراج صورت گرفت و سپس اندازه‌گیری انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که اثر مزاحمت بر استخراج محلول حاوی نیکل پایین و گزینش‌پذیری بالا است. نتیجه‌های این بررسی در جدول ۲ آورده شده است.

سازوکار جذب نیکل بر نانوجاذب $SrFe_{12}O_{19}@CTAB$

سازوکارهای برهم‌کنشی چندگانه برای جذب نیکل پیشنهاد شده است. این سازوکارها مانند برهم‌کنش ایستابرقی [۳۵]، تبادل یون [۳۶]، جذب فیزیکی [۳۷]، برهم‌کنش اسید و باز (سخت/نرم) [۳۸ و ۳۹] و تشکیل کمپلکس است. یون‌های فلزی نیکل با لیگاند DMG کمپلکس تشکیل می‌دهد. در مرحله بعد کمپلکس فلز تشکیل‌شده با زنجیر بلند به‌دست‌آمده از مولکول‌های CTAB که در سطح جاذب قرار دارند، بر سطح جاذب جذب می‌شود. سازوکار جذب گونه‌های فلزی با جاذب شامل سه مرحله است: الف) انتقال از محلول به سطح بیرونی جاذب، ب) انتشار از منافذ که در سطح بیرونی جاذب است به داخل منافذ و ج) انتشار از منفذ به سطح داخلی جاذب [۴۰ و ۴۱].

بررسی کارایی روش در اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های حقیقی

کاربرد روش میکرواستخراج با فاز جامد پختی مغناطیسی در تجزیه نیکل در نمونه‌های شکلات ارزیابی شد. انواع متفاوت شکلات ۵۵، ۷۵ و ۸۵٪ و شکلات معمولی

جدول ۳ کارایی روش در اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های حقیقی

انحراف استاندارد (%)	بازده استخراج (%)	نیکل		نمونه حقیقی ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		نمونه‌ها
		اندازه‌گیری شده ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	افزوده شده ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	انحراف استاندارد (%)	مقدار	
۰٫۴۳	۹۹٫۷	۵۶٫۹۶	۵۰/۰۰	۵٫۳	۷٫۰۹	شکلات ۵۵٪
۰٫۴۰	۹۷٫۸	۶۱٫۲۳	۵۰/۰۰	۸٫۳	۱۲٫۳۲	شکلات ۷۵٪
۰٫۶۸	۱۰۰٫۲	۶۹٫۱۲	۵۰/۰۰	۲٫۵	۱۹٫۰۲	شکلات ۸۵٪
۰٫۲۲	۹۹٫۰	۶۰٫۱۵	۵۰/۰۰	۳٫۱	۱۰٫۱۵	شکلات معمولی

آماده‌سازی نمونه، نمونه تهیه‌شده به نسبت ۱:۱۰ برای آنالیت در گستره خطی روش، رقیق شد. سپس، روش پیشنهادی بر نمونه‌های تهیه شده اعمال شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده همخوانی خوبی با مقادیر گزارش شده برای تجزیه داشتند. از نظر آماری مقادیر t_{crit} (برای درجه آزادی ۲ در سطح اطمینان ۹۵٪) بالاتر از مقادیر t_{exp} بود. این نشان می‌دهد که هیچ خطای قابل‌توجهی در نتیجه‌ها وجود ندارد. نتیجه‌ها در جدول ۵ ارایه شده‌اند.

در مطالعه دیگر، درستی با مقایسه کردن غلظت‌های اسمی با غلظت به‌دست آمده تعیین شد. دقت (توصیف شده به‌صورت انحراف استاندارد نسبی، RSD) با انجام مطالعه بر تکرارپذیری (دقت در طول روز) و تکثیرپذیری (دقت بین روز) طی ۱ روز و در سه روز متفاوت دیگر به‌دست آمد. تعداد ۳ با تکرار آزمایش در غلظت‌های $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ ، $30 \mu\text{g kg}^{-1}$ و $70 \mu\text{g kg}^{-1}$ انجام شد. بهره‌وری و تکثیرپذیری قابل‌قبولی برای همه آنالیت‌ها در گستره بازیابی به‌دست آمد. نتیجه‌ها دقت و تکرارپذیری تجزیه نیکل در نمونه‌های شکلات در جدول ۶ ارایه شده است.

جدول ۴ مقادیر شاخص‌های تجزیه‌ای روش برای اندازه‌گیری نیکل

عامل‌ها	Ni(II)
خطی بودن ($\mu\text{g l}^{-1}$)	۱-۱۰۰
حد تشخیص ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	۰٫۴۵
حد کیفی شدن ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	۱٫۵۰
بازده استخراج (%)	۹۷٫۸-۱۰۰٫۲
دقت (انحراف استاندارد نسبی٪)	۰٫۲۲-۰٫۶۸
عامل پیش‌تغلیظ	۵۰
حجم نمونه (ml)	۱۰۰

بررسی/اعتبار روش

آزمایش اعتبارسنجی بایستی پیش از به‌کارگیری این روش برای تجزیه نمونه‌های شکلات انجام شود. برای تایید این روش، دو مطالعه انجام شد. نخستین مطالعه تجزیه نمونه‌های شکلات ۸۵٪ حاوی مقادیر یون نیکل بود که توسط آزمایشگاه استاندارد سازمان غذا و داروی ایران انجام شد. مقادیر یون نیکل توسط این آزمایشگاه اندازه‌گیری و غلظت یون‌های ذکرشده گزارش شد. برپایه روشی که پیش‌ازاین، توضیح داده شد، نمونه استاندارد تهیه شد. پس از

جدول ۵ مقایسه مقادیر گزارش توسط آزمایشگاه استاندارد با نمونه‌های استاندارد

نمونه	مقدار گزارش شده* ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	اندازه‌گیری شده** ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	انحراف استاندارد نسبی (%)	بازده (%)	f_{exp} ***
شکلات ۸۵٪	Ni(II) ۶۳	Ni(II) 73.25 ± 1.65	Ni(II) ۱,۸۵	Ni(II) ۹۸,۴	Ni(II) ۳,۲۱

* پس از آماده سازی نمونه، نمونه تهیه شده به نسبت ۱:۱۰ رقیق و مقدار نیکل 0.063 mg kg^{-1} گزارش شد.

** مقدار میانگین \pm انحراف استاندارد برای سه مرتبه تکرار اندازه‌گیری شد.

*** $f_{exp} = \frac{|\mu - \bar{x}| \sqrt{n}}{S}$ یک عدد آماری است (برای درجه آزادی ۲، با درصد اطمینان ۹۵٪ برابر است با ۴,۳۰). μ مقادیر

گزارش شده، \bar{x} میانگین مقادیر آزمایش شده، n تعداد اندازه‌گیری‌های انجام شده و S انحراف استاندارد.

جدول ۶ نتیجه‌های دقت و تکرارپذیری تجزیه نیکل در نمونه شکلات

عنصر مورد تجزیه	دقت در بین روز، (بازده \pm انحراف استاندارد نسبی (%))	دقت در طول روز، (بازده \pm انحراف استاندارد نسبی (%))	Ni(II)		
$5 \mu\text{g kg}^{-1}$	$30 \mu\text{g kg}^{-1}$	$70 \mu\text{g kg}^{-1}$	$5 \mu\text{g kg}^{-1}$	$30 \mu\text{g kg}^{-1}$	$70 \mu\text{g kg}^{-1}$
95.6 ± 1.2	96.7 ± 1.8	99.63 ± 1.23	96.36 ± 3.2	94.34 ± 1.15	92.5 ± 4.7

حساسیت بالا و بازده مناسبی برای اندازه‌گیری نیکل در مقادیر جزئی موجود در نمونه دارد.

مقایسه روش میکرواستخراج فاز جامد پخشی پیشنهادی با سایر روش‌ها

از مزایای این روش استفاده از حجم کوچکی از حلال همچنین، نیاز به ستون‌های پک شده ندارد. در این روش به‌منظور استخراج مؤثر نیکل تنها مقدار کوچکی از نانوذره‌ها مورد نیاز است که به احتمال مربوط به ظرفیت بالای این مواد است. افزون‌براین، در نتیجه جدایش مغناطیسی سریع، جاذب مغناطیسی می‌تواند به سادگی پس از استخراج و شویش از نمونه جدا شود. در این روش از حلال‌های آلی استفاده شد و نیازی به حلال‌های خطرناک و غیرمحلول در آب نبود. از این رو، این روش یک روش دوستدار محیط‌زیست است. گذشته از موارد بالا، روش فعلی با روش‌هایی که پیش‌تر گزارش شده‌اند برپایه خطی بودن، حد تشخیص، دقت و بازیابی مقایسه شده است. جدول ۷ خلاصه‌ای از مقایسه روش کنونی با روش‌های به‌کارگرفته شده پیشین در استخراج نیکل از نمونه‌های شکلات را در اختیار قرار می‌دهد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که روش پیشنهادی افزون بر اینکه ساده، کم‌هزینه و دوستدار محیط‌زیست است،

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوجاذب مغناطیسی اصلاح شده در این پژوهش، $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}@\text{CTAB}$ تهیه و به همراه لیگاند دی‌متیل گلی‌اکسیم برای پیش‌تغلیظ و استخراج نیکل در نمونه‌های شکلات به‌عنوان یک جاذب در میکرواستخراج فاز جامد پخشی استفاده شد. در این مطالعه استخراج در شرایط بهینه pH برابر با ۸، زمان استخراج ۱۵ دقیقه، مقدار جاذب ۵۰ میلی‌گرم، غلظت لیگاند $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ، حلال شوینده متانول-نیتریک اسید (v/v) ۲٪ به مقدار ۲ میلی‌لیتر، محلول (w/v) ۰/۲٪ از CTAB به مقدار ۳ میلی‌لیتر و عامل پیش‌تغلیظ این روش بررسی شد. نتیجه‌های آزمایش‌های اعتبارسنجی، درستی رضایت‌بخشی را در گستره خطی مطلوبی نشان داد. این روش سریع، ساده، مؤثر، سازگار با حضور دیگر یون‌ها، حساسیت بالا و بازیافت بهتر و دوستدار محیط‌زیست است. بنابراین، این روش می‌تواند

به‌عنوان یک انتخاب مناسب برای اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های شکلات و دیگر نمونه‌ها از این نوع به‌کار رود.

جدول ۷ مقایسه روش کنونی با روش‌های به‌کارگرفته‌شده پیشین در استخراج نیکل

روش	حد تشخیص ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	انحراف استاندارد نسبی (%)	بازده استخراج	عامل پیش تغلیظ	مرجع
UA-HF-LPME*-FAAS	۰٫۰۳	≤ 10	۱۰٫۴/۳	۸۲	[۴۲]
UA-CPE** -FAAS	۰٫۷۸	۳٫۸	۱۰۰٫۶	۵۳٫۹	[۴۳]
DLME-SFO***-FAAS	۱٫۳۷	۳٫۲۱	۹۵-۱۰۰٫۵	۲۷٫۱	[۴۴]
DLME-FAAS	۰٫۳۲	-	۹۲٫۷	۲۶	[۴۵]
VA-IL-DLME [#] -FAAS	۰٫۳	۲٫۵-۳٫۶	۹۶٫۵	۷۵	[۴۶]
SPE-FAAS	۰٫۵۱	۳٫۶	۹۶٫۵	۶۲٫۵	[۴۷]
SPE-FAAS	۰٫۲۵	۲٫۱	۱۰۳	۲۵	[۴۸]
SPE-FAAS	۰٫۱۵	۰٫۸۳-۱٫۳۶	۹۵	۵۰	[۴۹]
PV-IS-DLLE ^{##}	۰٫۱	۴٫۸	۹۸-۱۱۴	۱۷	[۵۰]
DMSPE ^{###} -ETAAS	۰٫۱۸	۰٫۲۲-۰٫۶۸	۹۷٫۸-۱۰۰٫۲	۵۰	این پژوهش

* UA-HF-LPME: Ultrasound assisted- hollow fiber- liquid phase microextraction
 ** UA-CPE: Ultrasound assisted-Cloud point extraction
 *** DLME-SFO: Dispersive liquid microextraction - solidification of floating organic droplet
[#] VA-IL-DLME: Vortex assisted - Ionic liquid-Dispersive liquid microextraction
^{##} PV-IS-DLLE: Pressure variation-In syringe-Dispersive liquid-liquid micro extraction
^{###} DMSPE: Dispersive micro solid-phase extractions

مراجع:

- [1] Sadeghi, M.; Shiri, F.; Kordestani, D.; Mohammadi, P.; Alizadeh, A.; Journal of the Iranian Chemical Society 15, 753–768, 2018.
- [2] Reclo, M.; Yilmaz, E.; Soylak, M.; Andruch, V.; Bazel, Y.; Journal of Molecular Liquids 237, 236-241, 2017.
- [3] Begum, K.; Reddy, P.V.; Leelaja, B.C.; Rajashekar, Y.; Rajendran, S.; Journal of Stored Products Research 43, 118-122, 2007.
- [4] Ieggli, C.V.; Bohrer, D.; Nascimento, P.C.; Carvalho, L.M.; Gobo, L.A.; Journal of Food Composition and Analysis 24, 465-468, 2011.
- [5] Todorovic, V.; Redovnikovic, I.R.; Todorovic, Z.; Jankovic, G.; Dodevska, M.; Sobajic, S.; Journal of Food Composition and Analysis 41, 137-143, 2015.
- [6] Yanus, R.L.; Sela, H.; Borojovich, E.J.; Zakon, Y.; Saphier, M.; Nikolski, A.; Karpas, Z.; Talanta 119, 1-4, 2014.
- [7] Temel, N.K.; Sertakan, K.; Gürkan, R.; Biological Trace Element Research 186, 597-607, 2018.
- [8] Das, K.K.; Das, S.N.; Dhundasi, S.A.; Indian Journal of Medical Research 128, 412-421, 2008.
- [9] Huang, C.; Hu, B.; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 63, 437-444, 2008.
- [10] Elik, A.; Altunay, N.; Gürkan, R.; Journal of Molecular Liquids 247, 262-268, 2017.
- [11] Ignatev, N.V.; W-Biermann, U.; Kucheryna, A.; Bissky, G.; Willner, H.; Journal of Fluorine Chemistry 126, 1150-1159, 2005.
- [12] Cassella, R.J.; Brum, D.M.; Robaina, N.F.; Lima, C.F.; Fuel 215, 592-600, 2018.

- [13] Sorouraddin, S.M.; Nouri, S.; Analytical Methods 8, 1396-1404, 2016.
- [14] Yolcu, Ş.M.; Firat, M.; Chormey, D.S.; Büyükpınar, Ç.; Turak, F.; Bakırdere, S.; Bulletin of environmental contamination and toxicology 100, 715-719, 2018.
- [15] Khorshidi, N.; Niazi, A.; Separation Science and Technology 51, 1675-1683, 2016.
- [16] Shemirani, F.; Behgozin, S.M.; Journal of the Iranian Chemical Society 15, 1907-1912, 2018.
- [17] Vinhal, J.O.; Cassella, R.J.; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 151, 33-40, 2019.
- [18] Meira, L.A.; Almeida, J.S.; Dias, F.de S.; Pedra, P.P.; Pereira, A.L.C.; Teixeira, L.S.G.; Microchemical Journal 142, 144-151, 2018.
- [19] Greenberg, R.R.; Bode, P.; Fernandes, E.A.D.N.; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 66, 193-241, 2011.
- [20] Luo, J.; Xu, F.; Tu, J.; Wu, X.; Hou, X.; Microchemical Journal 132, 245-250, 2017.
- [21] Jerše, A.; Jaćimović, R.; Maršić, N.K.; Germ, M.; Šircelj, H.; Stibilj, V.; Microchemical Journal 137, 355-362, 2018.
- [22] Xuxu, Z.; Jianjie, L.; Aiguo, G.; Danhong, W.; Min, Z.; Atomic Spectroscopy 38, 77-85, 2017.
- [23] Kiani, E.; Rozatian, A.S.H.; Yousefi, M.H.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 361, 25-29, 2014.
- [24] Pullar, R.C.; Bdkin, I.K.; Bhattacharya, A.K.; Journal of the European Ceramic Society 32, 905-913, 2012.
- [25] Parham, H.; Zargar, B.; Rezazadeh, M.; Materials Science and Engineering: C 32, 2109-2114, 2012.
- [26] Haijun, Z.; Zhichao, L.; Chenliang, M.; Xi, Y.; Mingzhong, Z.W.; Materials Chemistry and Physics 80, 129-135, 2003.
- [27] Kustov, E.F.; Novotortsev, V.M.; Serebryannikov, S.V.; Cheparin, V.P.; Russian Journal of Inorganic Chemistry 56, 591-596, 2011.
- [28] Mosleh, Z.; Kameli, P.; Poorbaferani, A.; Ranjbar, M.; Salamati, H.; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 397, 101-107, 2016.
- [29] Kishi, Y.; Shigemi, S.; Doihara, S.; Mostafa, M. G.; Wase, K.; Hydrometallurgy 47, 325-338, 1998.
- [30] Scholz, F.; Kahlert, H.; ChemTexts 7, 1-9, 2015.
- [31] Mahmoud, M.E.; Talanta 45, 309-315, 1997.
- [32] Zhou, Q.; Ding, Y.; Xiao, J.; Analytical and Bioanal Chemistry 385, 1520-1525, 2006.
- [33] Chen, B.; Hu, C.; Shao, J.; Li, D.; Journal of Hazardous Materials 164, 923-928, 2009.
- [34] Altunay, N.; Elik, A.; Gürkan, R.J.M.J.; Microchemical Journal 147, 277-285, 2019.
- [35] Dubey, S.; Banerjee, S.; Upadhyay, S.N.; Sharma, Y.C.; Journal of Molecular Liquids 240, 656-677, 2017.
- [36] Badruddoza, A.Z.M.; Shawon, Z.B.Z.; Rahman, M.T.; Hao, K.W.; Hidajat, K.; Uddin, M.S.; Chemical Engineering Journal 225, 607-615, 2013.
- [37] Nassar, N.N.; Journal of hazardous materials 184, 1-3, 2010.
- [38] Vollath, D.; KGaA, W.-V.V.G.; Environmental Engineering and Management Journal 7, 6-10, 2008.
- [39] Wang, M.H.; Lei, D.; Qu, D.; Zhai, Y.; Wang, Y.; Journal of Environmental Sciences 25, 3-7, 2013.
- [40] Dubey, A.S.; Banerjee, A.S.; Upadhyay, B.S.N.; Chandra Sharma, Y.; Journal of Molecular Liquids 240, 656-677, 2017.
- [41] Seliema, M.K.; Mobarak, M.; Journal of Molecular Liquids 294, 111676, 2019.
- [42] Hsu, K.C.; Lee, C.F.; Chao, Y.Y.; Hung, C.C.; Chen, P.C.; Chiang, C.H.; Huang, Y.L.; Journal of Analytical Atomic Spectrometry 31, 2338-2345, 2016.
- [43] Temel, N.K.; Sertakan, K.; Gürkan, R.; Biological Trace Element Research 186, 597-607, 2018.
- [44] Wang, Y.; Zhang, J.; Zhao, B.; Du, X.; Ma, J.; Li, J.; Biological Trace Element Research 144, 1381-1393, 2011.

- [45] Khani, R.; Shemirani, F.; Food Analytical Methods 6, 386–394, 2013.
- [46] Altunay, N.; Elik, A.; Gürkan, R.; Microchemical Journal 147, 277–285, 2019.
- [47] Wang, Y.; Gao, S.; Ma, J.; Li, J.; Journal of the Chinese Chemical Society 59, 1468–1477, 2012.
- [48] Pourjavid, M.R.; Arabieh, M.; Yousefi, S.R.; Jamali, M.R.; Rezaee, M.; Hosseini, M.H.; Sehat, A.A.; Materials Science and Engineering: C 47, 114–122, 2015.
- [49] Khazaeli, S.; Nezamabadi, N.; Rabani, M.; Panahi, H.A.; Microchemical Journal 106, 147–153, 2013.
- [50] Barreto, J.A.; de Assis, R. dos S.; Cassella, R.J.; Lemos, V.A.; Talanta 193, 23–28, 2019.

تهیه و اصلاح سطح زئولیت ZSM-22 با فلزهای آهن، زیرکونیم و استرانسیم و مطالعه ویژگی کاتالیستی آنها در واکنش تولید زیست‌دیزل

مریم حقیقی^{۱*} و مهرانوش فریدونی^۲

۱. استادیار مهندسی شیمی، گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد نانوشیمی، گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۰ بازنگری: مهر ۱۴۰۰ پذیرش: مهر ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.689175



20.1001.1.17359937.1400.15.4.11.2

چکیده

در این پژوهش زئولیت ZSM-22 با روش آب‌گرمایی تهیه شد. رسوب به‌دست‌آمده با محلول آمونیم نیترات بازروانی و اتم هیدروژن در ساختار آن بارگذاری شد. شرایط تهیه زئولیت مانند pH، زمان تهیه و نسبت Si/Al نیز در حین تهیه بهینه‌سازی شد. برای افزایش کارایی و ویژگی کاتالیستی زئولیت موردنظر، Fe، Zr و Sr بر ساختار H-ZSM-22 بارگذاری شدند. همچنین، فعالیت کاتالیست‌های نمونه‌های تهیه‌شده و تاثیر آنها بر روند فرایند استری شدن روغن اولئیک اسید بررسی شد. برای افزایش بازدهی فرایند استری شدن عامل‌هایی مانند دما، زمان واکنش، وزن کاتالیست، نسبت مولی روغن به الکل و pH محیط با استفاده از پتاسیم هیدروکسید، بهینه شدند. نتیجه‌ها نشان داد، بازده تولید اولئیک اسید در شرایط بهینه برابر با ۰/۳ گرم کاتالیست، دمای ۷۰°C، نسبت مولی ۱:۱۰ از روغن به الکل، مدت ۴۸ ساعت و بدون حضور پتاسیم هیدروکسید در حضور کاتالیست Zr-H-ZSM-22 بیشتر از سایر کاتالیست‌های تهیه‌شده و برابر با ۴۸٪ بود.

واژه‌های کلیدی: ZSM-22، استری شدن، زیست‌دیزل، استرانسیم، زیرکونیم

مقدمه

سوخت‌های فسیلی به‌عنوان یکی از ارزش‌ترین منابع تولید انرژی شناخته شده‌اند، ولی معایبی چون رو به اتمام بودن منابع و تولید آلاینده‌های سمی در اثر احتراق، استفاده از این سوخت‌ها را محدود کرده است. به‌همین دلیل در سال‌های اخیر سوخت‌های زیستی مورد توجه بسیار قرار گرفته‌اند [۱]. زیست‌الکل، زیست‌دیزل و متان زیستی از مهم‌ترین سوخت‌های زیستی هستند که امروزه در جهان تولید می‌شوند [۲]. زیست‌دیزل یکی از گزینه‌های جایگزین سوخت‌های فسیلی است. رایج‌ترین راه برای تولید زیست‌دیزل، تهیه آن‌ها با واکنش استری شدن است که در این واکنش، اسید چرب با یک الکل ساده واکنش داده و مونوآلکیل استر و گلیسرین تولید می‌شود [۳]. به‌طور معمول از روغن‌های گیاهی برای تولید زیست‌دیزل استفاده می‌شود. زیست‌دیزل‌های تولیدشده از روغن‌های گیاهی، ترکیب‌های آروماتیکی ندارند، غیرسمی هستند، پاک می‌سوزند و به موجب نقطه اشتعال بالاتر از دیزل‌های معمول، سوخت‌هایی ایمن هستند [۴ و ۵]. لازم به ذکر است که گران‌روی بالای زیست‌دیزل موجب آسیب‌رساندن به موتور احتراق داخلی می‌شود [۶]. استفاده از روغن‌های پخت و پز، چربی‌های متفاوت حیوانی، روغن‌های گیاهی غیر خوراکی و روغن‌های به‌دست آمده از درختان و ریزاندامگان‌هایی مانند جلبک‌ها موجب کاهش هزینه‌ها می‌شود [۷ تا ۱۴].

پژوهش‌ها نشان می‌دهد، موتور دیزل برای استفاده مستقیم از روغن‌های گیاهی با گران‌روی بالا، فرارایت پایین و حلقه‌های سیرننده مناسب نیست [۱۵]. این روغن‌ها باید پالایش شوند تا به یک سوخت زیستی قابل استفاده تبدیل شوند. بنابراین، انتخاب یک روش تولید مناسب بسیار بااهمیت است [۱۶]. برای کاهش گران‌روی روغن‌های گیاهی، از روش اختلاط مستقیم روغن با سوخت دیزل و یا تهیه ریزنامیزه از روغن، الکل و ماده سطح‌فعال

استفاده می‌شود که از روش‌های فیزیکی هستند [۱۷]. همچنین، از روش‌هایی مانند تف‌کافت و استفاده از متانول فوق‌بحرانی برای تولید زیست‌دیزل‌ها بهره گرفته شده است [۱۸ تا ۲۰]. یکی از متداول‌ترین روش‌های تولید زیست‌دیزل، فرایند استری شدن است. در این واکنش، الکل مصرفی به‌طور معمول از نوع اول و دوم مونوهیدریدی آلیفاتیکی انتخاب می‌شود که یک تا هشت اتم کربن دارد. متانول، اتانول، پروپانول، بوتانول و آمین الکل از مهم‌ترین الکل‌های مصرفی هستند [۲۱]. استری شدن، واکنش بین مولکول‌های اسیدچرب با الکل ساده مانند متانول در حضور یک کاتالیست است که منجر به تولید متیل‌استر می‌شود [۲۲ و ۲۳]. این فرایند یکی از پر بازده‌ترین روش‌های تولید است که در مقیاس صنعتی و نیم‌صنعتی قابل اجرا است. این واکنش کند است. بنابراین، از حضور یک کاتالیست در محیط واکنش استفاده می‌شود [۲۴]. با گذشت زمان به‌دلیل مسموم شدن نقاط فعال، از فعالیت کاتالیست‌ها و عمر مفید آن‌ها کاسته می‌شود. مسمومیت‌های ایجادشده در نقاط فعال می‌توانند به چند حالت متفاوت مانند ایجاد لایه ضخیم از مواد واکنش‌دهنده در سطح کاتالیست، تغییر آرایش بلوری ساختار و جذب ناخالصی‌ها رخ دهد [۲۵]. به‌طور معمول زیست‌دیزل به‌کمک کاتالیست‌های همگن بازی تولید می‌شود. تری‌گلیسیریدها در حضور کاتالیست‌های همگن بازی در فشار اتمسفری، در دمای بین ۶۰ تا ۷۰ °C، در مدت زمان کوتاه و مقادیر اضافی الکل به‌راحتی به متیل‌استرهای متفاوت تبدیل می‌شوند [۲۶]. به‌طور کلی کاتالیست‌های همگن اسیدی در غلظت‌های زیاد و نسبت مولی بالای الکل به روغن، کارایی بالاتری دارند، ولی به‌طور معمول به‌دلیل سرعت بسیار پایین برای واکنش‌های استری شدن مطلوب نیستند. افزایش دما و فشار می‌تواند فعالیت کاتالیستی را بهبود بخشد، ولی این کار موجب افزایش هزینه تولید می‌شود [۲۷]. در تولید زیست‌دیزل در حضور کاتالیست‌های ناهمگن،

مورد نیاز در آزمایش‌ها نیز از فرآورده‌های شرکت کیمیا اکسیر تهیه شدند. همه مواد با خلوص آزمایشگاهی بودند.

برای تهیه طیف‌های FTIR طیف‌سنج فرسرخ مدل Bruker FTIR model Tensor 27 Spectrometer در گستره 400 تا 4000 cm^{-1} به کار گرفته شد. همچنین، برای ریخت‌شناسی و بررسی ساختار ترکیب‌های تهیه‌شده، میکروسکوپ الکترونی پوشی مدل SEM model EM 3200, kyky و دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Rigaku Ultima IV به کار گرفته شدند. دستگاه سوانگاری گازی مدل Agilent 6890 Series, GC و دستگاه سوانگاری گازی با آشکارساز جرمی مدل System Agilent 6890N Network GC system -5973N Mass selective detector برای تعیین مقدار و نوع ترکیب‌ها به کار گرفته شدند. مقدار تخلخل و سطوح موثر با دستگاه جذب و واجذب مدل BET Belsrop mini II, BEL JAPAN تعیین شدند. برای بررسی مکان‌های اسیدی دستگاه واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی آمونیاک (NH_3 -) Micromeritics, Chemisorb و برای تشخیص عناصر اصلی تشکیل‌دهنده زئولیت، طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) مدل EM 3200 Kyky به کار گرفته شدند.

تهیه کاتالیست‌ها

$3/5$ میلی‌لیتر از تترااتیل‌اورتوسیلیکات در 30 میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و یک محلول شفاف کلئیدی به دست آمد که محلول A نامیده شد. سپس $0/175$ گرم از نمک آلومینیم سولفات 18 آبه با $0/39$ گرم پتاسیم هیدروکسید و مقدار 1 میلی‌لیتر از الگوی N_2N -دی‌اتیل‌آیلین برای تهیه محلول دوم در 20 میلی‌لیتر آب مقطر حل شدند که محلول B نامیده شد. محلول‌های A و B درون یک بالن 100 میلی‌لیتری مخلوط و در دمای اتاق به منظور تهیه یک محلول یکنواخت با یک همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت هم‌زده شدند. سپس مخلوط نهایی شفاف شیری رنگ به یک دم‌فشار

مراحل شست‌وشو و خنثی‌سازی حذف و پساب کمتری تولید می‌شود و مهمتر از همه این‌که جداسازی زیست‌دیزل از گلیسرین آسان‌تر است. بازیابی دوباره و استفاده چندباره از کاتالیست‌های ناهمگن، از مهم‌ترین مزایای آن‌ها است [۲۸]. در تهیه زیست‌دیزل در حضور آنزیم‌ها، فرآورده جانبی تولید نمی‌شود. بنابراین، مرحله پرهزینه جداسازی حذف می‌شود. قیمت بالای آنزیم‌ها، انرژی مورد نیاز زیاد، بازیابی پرهزینه گلیسرین، تداخل اسیدهای چرب و همچنین، کند بودن واکنش از جمله محدودیت‌های صنعتی شدن این فرایند است [۲۹ تا ۳۲].

زئولیت‌های متخلخل یکی از پرکاربردترین کاتالیست‌ها هستند [۳۳]. ZSM-22 یکی از انواع زئولیت‌هایی است که با داشتن ساختار حفره‌ای می‌تواند به عنوان کاتالیست انتخابی در واکنش تولید زیست‌دیزل به کار رود. این زئولیت در گروه خانواده TON قرار دارد. این ساختارها کانال‌های حلقه‌ای ده‌عضوی دارند و به طور معمول به صورت سوزنی و بلوری هستند [۳۴]. به طور کلی ترکیب‌هایی با کانال‌ها و حفره‌های مزومتخلخل از نظر ویژگی کاتالیستی و نقش جاذب مولکولی، نسبت به ساختارهای میکرومتخلخل فعال‌تر هستند [۳۵]. ویژگی اسیدی و ساختار بسیار متخلخل زئولیت ZSM-22 موجب کاربرد فراوان آن در جداسازی، تبادل یونی و واکنش‌های کاتالیستی است [۱۷]. این زئولیت واحدهای ساختاری و سلولی پنتاسیل دارد [۳۵ تا ۳۷].

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

محلول تترااتیل‌اورتوسیلیکات، قالب آلی N_2N -دی‌اتیل‌آیلین، نمک‌های پتاسیم هیدروکسید، آلومینیم سولفات 18 آبه، استرانسیم نیترات، زیرکونیم (IV) کلرید و آهن (III) نیترات از شرکت مرک، اولئیک اسید و متانول

با آب مقطر یون زدوده، برای رسیدن به pH خنثی و شستن مقدار اضافی نمک فلز بارگذاری نشده، چندین بار شسته شد. تهیه زیست‌دیزل و بهینه‌سازی عامل‌های موثر بر واکنش برای تهیه زیست‌دیزل از فرایند استری‌شدن استفاده شد. نسبت روغن به الکل برابر با ۱:۱۰ انتخاب شد. مقدار ۳ میلی‌لیتر اولئیک اسید با ۴ میلی‌لیتر متانول درون یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری با یکدیگر مخلوط و در یک حمام روغن در دمای 65°C به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شدند. در پایان، نمونه به‌دست‌آمده برای جداسازی متیل‌استر تشکیل شده (زیست‌دیزل) با گریزانه با سرعت ۲۵۵۰ دور بر دقیقه جدا شد و تحت تجزیه سوانگاری گازی قرار گرفت. در ادامه، آزمایش‌ها در حضور کاتالیست‌های متفاوت و مقدارهای متفاوت عامل‌های واکنش مانند دما، مدت واکنش، نسبت مولی الکل به روغن، مقدار کاتالیست و بررسی حضور یا عدم‌حضور پتاسیم هیدروکسید، تکرار و شرایط بهینه واکنش تعیین شد. بنابراین، تهیه زیست‌دیزل در شرایط بهینه معادل ۱۱٪ وزنی از کاتالیست، نسبت مولی روغن به الکل ۱:۱۰، عدم‌حضور پتاسیم هیدروکسید، دمای 70°C ، در زمان‌های ۴، ۸، ۱۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت تکرار شد. در این آزمایش فعالیت نانوکاتالیست‌های آهن، زیرکونیم و استرانسیم در پنج زمان متفاوت با یکدیگر مقایسه شدند.

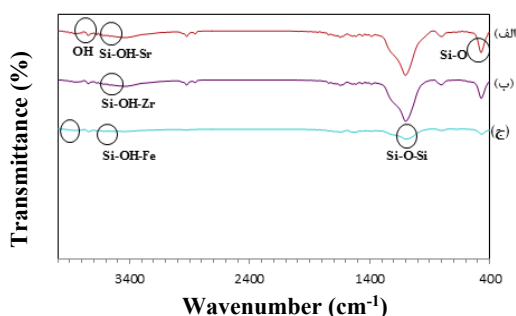
نتیجه‌ها و بحث

مطالعه طیف‌های فروسرخ

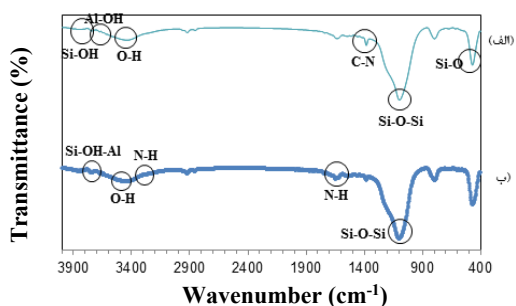
شکل ۱ طیف‌های فروسرخ سه کاتالیست تبادل یونی‌شده با فلزها را نشان می‌دهد. نوارهای اصلی در همه نمونه‌ها دیده می‌شود که نشان‌دهنده حفظ ساختار زئولیت پس از تبادل یونی است. نوار اصلی پدیدار شده در گستره عدد موجی ۱۰۰۰ تا 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن خارجی Si-O-Si و گستره 790 cm^{-1} تا 805 cm^{-1} محل نوارهای ارتعاش کششی متقارن خارجی Si-O-Si و

فولادی با پوشش تفلونی منتقل شد. دم‌فشار درون کوره الکتریکی در دمای 160°C در زمان‌های متفاوت ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت قرار گرفت. pH محلول حدود ۱۲/۲ بود. برپایه مطالعه‌های صورت پذیرفته و نتیجه‌های به‌دست‌آمده مدت ۴۸ ساعت، مناسب‌ترین مدت تهیه زئولیت ZSM-22 انتخاب شد که در بخش بحث و نتیجه‌ها و بحث دلایل آن بیان شده است. مخلوط نهایی برای جداسازی رسوب سفید رنگ زئولیت موردنظر تا زمان رسیدن به pH خنثی، با آب مقطر دوبار تقطیر، شستشو و با سرعت ۲۵۵۰ دور بر دقیقه گریزانه شد. رسوب تولیدشده در دمای 100°C خشک و سپس برای گرمادهی دوباره درون بوتله‌چینی به مدت ۶ و ۱۲ ساعت در دمای 500°C در کوره الکتریکی قرار گرفت. با توجه به مطالعه‌های انجام‌شده و نتیجه‌های به‌دست‌آمده، زمان مناسب کلسینه‌شدن برای زئولیت موردنظر، ۶ ساعت پیشنهاد شد. دلایل انتخاب زمان ۶ ساعت به‌عنوان زمان مناسب کلسینه‌شدن در بخش نتیجه‌ها و بحث ارایه شده است. در این روش تهیه نسبت اولیه Si/Al برابر با ۹۵ انتخاب شد. برای تهیه H-ZSM-22 از محلول ۰/۵ مولار آمونیم نیترات نیز استفاده شد. زئولیت ZSM-22 با ۸۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۵ مولار آمونیم نیترات به مدت ۳ ساعت در دمای 80°C بازروانی شد. رسوب به‌دست‌آمده پس از خشک‌شدن در آون با دمای 100°C ، در کوره‌الکتریکی در دمای 500°C و در مدت ۶ ساعت کلسینه شد. لازم به ذکر است که نسبت Si/Al عامل بسیار مهمی در تهیه کاتالیست‌ها است. بنابراین، این نسبت نیز بهینه شد. بدین منظور زئولیت ZSM-22 با چهار نسبت Si/Al برابر با ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۹۵ تهیه شد. برای بارگذاری نمک فلزها، آزمایش یادشده برای هر سه نمک فلزی با شرایط یکسان تکرار شد با این تفاوت که در محلول B، افزون بر نمک‌های آلومینیم و پتاسیم، نمک‌های فلزهای آهن، زیرکونیم و استرانسیم به مقدار ۰/۲ گرم افزوده شد. پس از ۴۸ ساعت، رسوب موردنظر

به صورت دانه‌های مجزا از یکدیگر است. یکنواختی ذره‌ها و باریک‌بودن توزیع اندازه ذره‌ها موجب افزایش فعالیت کاتالیستی و کیفیت زئولیت می‌شود. میانگین قطر ذره‌ها در حدود ۶۰/۸۷ نانومتر است. یون‌های فلزها در محل حفره‌ها قرار می‌گیرند، بنابراین، موجب تغییر جزئی در ریخت‌شناسی می‌شوند. فضای بین ساختارها نیز با یون‌های فلزی پوشیده شده است که این امر منجر به چسبندگی برخی از نقاط می‌شود. قطر و میانگین اندازه ذره‌ها در همه نمونه‌ها در گستره ۳۵ تا ۸۰ نانومتر است.



شکل ۱ طیف‌های فروسرخ کاتالیست‌های H-ZSM-22 تبادل یونی شده با Sr (الف)، Zr (ب) و Fe (ج)

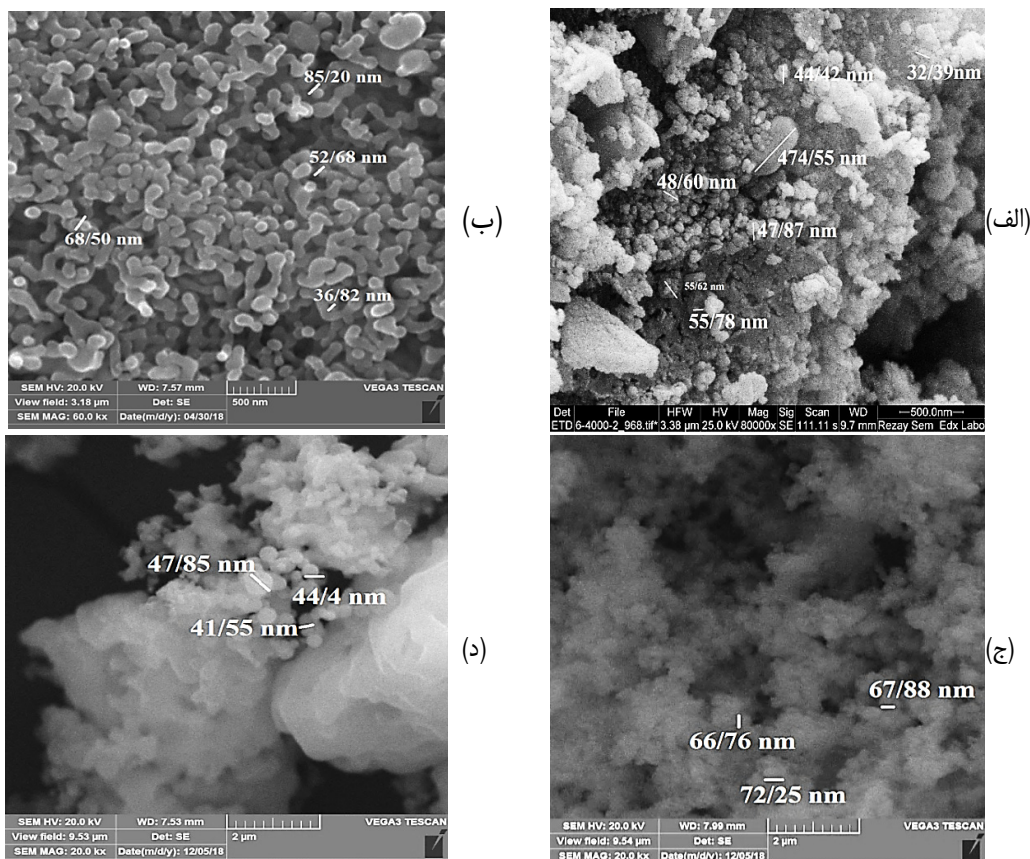


شکل ۲ طیف‌های فروسرخ زئولیت‌های ZSM-22 (الف) و H-ZSM-22 (ب)

همچنین، عدد موجی 620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن داخلی Si-O-Si است. نوارهای دو شاخه در گستره 3100 تا 3500 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی ناشی از پیوندهای N-H است. این نوار مربوط به ساختار قالب آلی است. در طیف فروسرخ کاتالیست Fe-H-ZSM-22 یک نوار در عدد موجی 3743 cm^{-1} پدیدار شده است که محل ارتعاش کششی به‌دست‌آمده از گروه هیدروکسیل است. در کاتالیست‌های زیرکونیم و استرانسیم مکان اسید برونستد در ناحیه کمتر از 3500 cm^{-1} به صورت نوارهای پهن پدیدار شده‌اند که محل ارتعاش‌های Si-OH-Zr و Si-OH-Sr هستند. در گستره 3650 تا 3750 cm^{-1} در همه زئولیت‌های تهیه‌شده، یک نوار تیز و قوی پدیدار شده است که محل پیوندهای Al-OH است. در گستره عدد موج 460 تا 470 cm^{-1} در همه کاتالیست‌ها، ارتعاش کششی تیز و قوی از گروه‌های Si-O دیده می‌شود. همچنین، نوار جذبی در گستره 3700 تا 3800 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی آزاد از پیوندهای Si-OH هستند. این ارتعاش در اثر حضور گروه‌های هیدروکسیل آزاد پدیدار می‌شود. نوارهای مربوط به آب جذب‌شده در ساختار زئولیت در 1630 تا 1650 cm^{-1} پدیدار شده‌اند. تغییر در محل عددهای موجی پدیدار شده به دلیل تفاوت در کاتیون‌های به‌کار برده شده در ساختار زئولیت‌ها است. کاتیون‌ها در پیوندهای Si-OH-Al در طیف ساختارهای چهاروجهی جایگزین می‌شوند. شکل ۱ طیف فروسرخ این سه کاتالیست و شکل ۲ طیف فروسرخ پایه زئولیت را نشان می‌دهد.

مطالعه تصاویر میکروسکوپ‌های الکترونی پوششی

شکل ۳ تصویرهای SEM از سطح کاتالیست H-22 ZSM و ساختار کاتالیست‌های بارگذاری شده با یون فلزهای آهن، استرانسیم و زیرکونیم را نشان می‌دهد. همان‌طوری که در شکل ۳-الف مشاهده می‌شود، زئولیت H-ZSM-22



شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی H-ZSM-22 (الف)، H-ZSM-Zr-22 (ب)، Fe-H-ZSM-22 (ج) و Sr-H-ZSM-22 (د)

مقدار تخلخل در نمونه می‌شود [۳۸ و ۱۷]. همچنین، حجم کل منافذ (میکرو و مزو) با روش جذب نیتروژن برابر با $0.0889 \text{ cm}^3/\text{g}$ به دست آمد. بر پایه گروه بندی IUPAC نمودار هم‌دما نمونه از نوع IV است. در این نوع جذب، مقدار جذب به تدریج ثابت می‌شود و دیگر جذبی صورت نمی‌گیرد. این نمودارها نشان‌دهنده مواد مزوپور در ساختار کاتالیست است. این گروه از مواد برهم‌کنش‌های قوی دارند [۱۷]. نمودارهای جذب و واجذب در نمونه‌های متفاوت از زئولیت مورد نظر مشابه با زئولیت تهیه شده در پژوهش حاضر است. مقادیر سطح ویژه برای گونه‌های متفاوت در حدود m^2/g ۲۴۰ گزارش شده است [۳۹]. این مقدار تفاوت با حالت نمونه

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

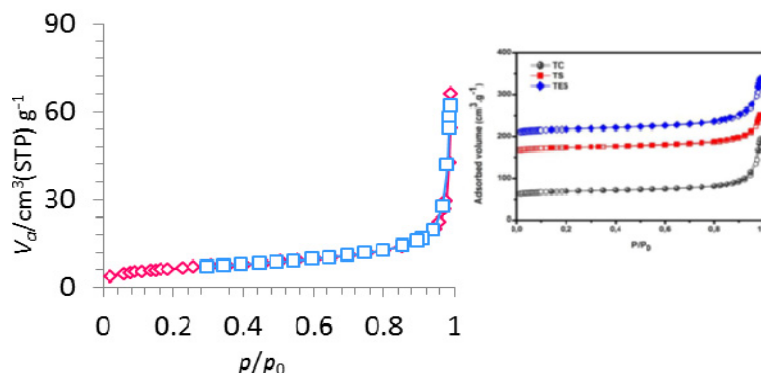
اندازه‌گیری مقدار تخلخل و سطوح مؤثر

شکل ۴ هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن برای کاتالیست H-ZSM-22 تهیه شده با الگوی N_2 -دی‌اتیل‌آنیلین در فشارهای متفاوت را نشان می‌دهد. مساحت ویژه نمونه زئولیت H-ZSM-22، برابر با $223 \text{ m}^2/\text{g}$ تعیین شد که این مقدار در نمونه‌های تجاری در حدود $232 \text{ m}^2/\text{g}$ است. لازم به ذکر است که مساحت ویژه نمونه متخلخل وابسته به مقدار تخلخل ساختاری آن است. نوع تهیه، اصلاحات متفاوت روی سطح و همچنین، تغییر در نسبت Si/Al از جمله عامل‌هایی هستند که می‌توانند اندازه حفره‌های یک زئولیت را تغییر دهند که موجب تغییر سطح و

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

بارگذاری شده بر اندازه حفره‌ها در ساختار زئولیت و عوامل متفاوت دیگر مربوط است.

تهیه شده در پژوهش، به نسبت سیلیکون به آلومینیم، شرایط تهیه، نوع واکنشگرهای واکنش و مقدار اثرگذاری ترکیب‌های

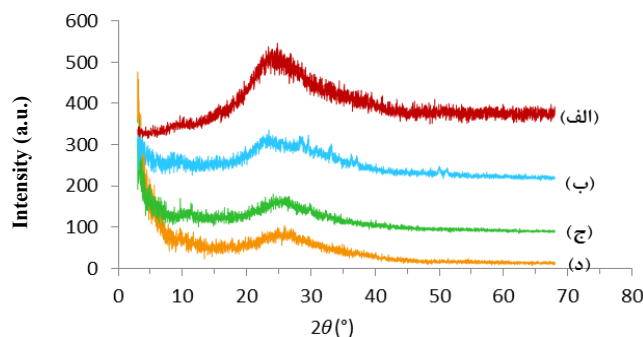


شکل ۴ هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن در فشارهای متفاوت برای H-ZSM-22 و مقایسه آن با نمونه مرجع [۳۹]

کاهش بلورینگی منجر شود. الگوهای پراش پرتو ایکس در گستره 2θ از ۵ تا 70° تهیه شده‌اند. در زاویه 25° پیک اصلی ساختار زئولیت H-ZSM-22 قابل مشاهده است. این پیک نشان دهنده تشکیل ساختار TON در زئولیت است. الگوی پراش پرتو ایکس H-ZSM-22 با کارت JCPDS شماره ۳۷-۰۳۸۶ همخوانی دارد.

بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس از سه نمونه کاتالیست تهیه شده Sr-H-ZSM-22، Zr-H-ZSM-22 و Fe--22 در کنار پایه زئولیت H-ZSM-22، در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. پدیدارشدن پیک‌های تیز به دلیل وجود نسبت بالا از سیلیکون به آلومینیم است که می‌تواند به

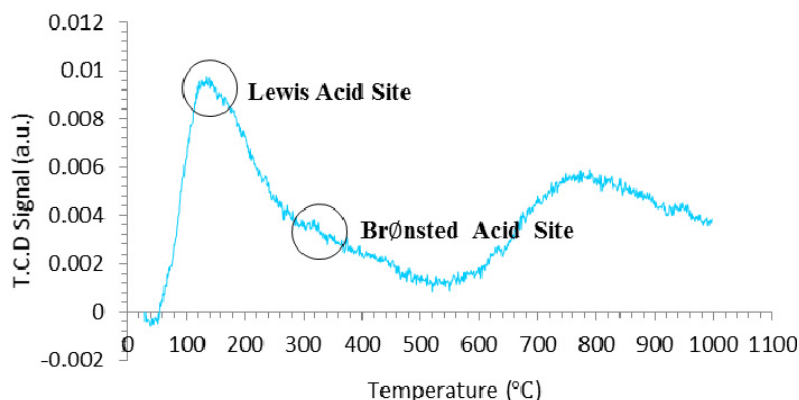


شکل ۵ الگوهای پرتو ایکس کاتالیست‌های ZSM-22 تبادل یونی شده با یون فلزهای Fe (الف)، Zr (ب)، Sr (ج) و H (د) (آند کبالت، $\lambda K\alpha = 1.78 \text{ \AA}$ ، 40 kV، 40 mA)

واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی با آمونیاک

برای مطالعه مقدار ویژگی اسیدینگی زئولیت از روش واجذب برنامه‌ریزی شده دمایی با آمونیاک NH_3 -TPD استفاده شد. شکل ۶ نمودار TPD برای Zr-H-ZSM-22 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص شده در گستره دمایی ۱۰۰ تا ۱۹۰ °C یک قله تیز با نشانک قوی پدیدار شده است که مکان‌های اسید لوئیس را نشان می‌دهد. در این بخش از کاتالیست، فعالیت اسیدی ضعیف و یا به عبارتی ویژگی بازی کاتالیست بالا است. در بازه ۳۰۰ تا ۳۴۰ °C پیک مربوط به

اسید برونستد پدیدار شده که نشان می‌دهد ویژگی اسیدی در این گستره افزایش یافته است. قله پدیدار شده در گستره دمایی ۶۰۰ تا ۸۰۰ °C به دلیل بالا رفتن دما، مربوط به شکست پیوند ترکیب بوده و ارتباطی به مکان‌های اسیدی کاتالیست ندارد. به‌طور کلی وقتی فلزی در ساختار زئولیت وارد می‌شود، مکان اسید برونستد جابه‌جا و ویژگی اسیدینگی کل کم می‌شود. جابه‌جاشدن محل پیک‌ها به دلیل تشکیل پیوند یون فلز در مکان اسید برونستد در پل Si-OH-Al است.



شکل ۶ نمودار NH_3 -TPD برای کاتالیست Zr-H-ZSM-22

مطالعه‌های صورت گرفته نشان می‌دهد، زمان تهیه زئولیت ZSM-22 به‌طور معمول بین ۲۴ الی ۴۸ ساعت متغیر است [۳۹ تا ۴۵، ۴۷ و ۴۸] و در برخی موارد این زمان به ۷۲ ساعت افزایش یافته است [۴۶]. برپایه نتیجه‌های گزارش شده در مقاله‌ها، نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های کمتر از ۴۸ ساعت به‌طور کامل بی‌شکل است و ساختار زئولیت تشکیل نمی‌شود [۳۸]. در زمان ۴۸ ساعت ساختار TON که نشان‌دهنده تشکیل زئولیت ZSM-22 است، ایجاد می‌شود. با افزایش زمان، مقدار بلورینگی ساختار افزایش می‌یابد و افزایش زمان به بیش از ۶۶ ساعت تاثیری در ساختار زئولیت ندارد [۳۸].

تعیین زمان‌های بهینه تهیه و کلسینه کردن زئولیت ZSM-22

مطالعه‌ها نشان می‌دهد که زمان تهیه بر ساختار و مقدار بلورینگی زئولیت‌ها موثر است. بنابراین، زئولیت در زمان‌های متفاوت تهیه و نمونه‌ها با یکدیگر مقایسه شدند. به‌منظور انتخاب زمان مناسب برای تهیه، مقاله‌های متفاوت مطالعه و بررسی شدند. در منابع متفاوت، زمان‌های متفاوتی برای تهیه و قرارگرفتن نمونه‌ها در کوره ذکر شده است. دماها و زمان‌های پیشنهادی برای تهیه و کلسینه کردن در جدول ۱ ارائه شده است.

در شرایط یکسان استفاده شدند. نتیجه‌ها نشان داد که درصد تبدیل اولئیک اسید در حضور کاتالیستهای تهیه شده در زمان‌های ۴۸ ساعت، ۷۲ ساعت و ۹۶ ساعت به ترتیب برابر با ۱۶/۶، ۱۶/۵ و ۱۷٪ است (جدول ۲، ردیف‌های ۱ الی ۳).

در پژوهش حاضر، پس از تهیه نمونه در مدت ۴۸ ساعت، الگوی پراش پرتو ایکس آن تهیه شد شکل (۵-د). برای بررسی تاثیر زمان تهیه بر نمونه‌های کاتالیستی تهیه‌شده، سه نمونه از ZSM-22 (تهیه‌شده در زمان‌های ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت) در واکنش ترانس استری شدن اولئیک اسید

جدول ۱ خلاصه‌ای از شرایط تهیه و کلسینه‌شدن زئولیت ZSM-22 در مراجع متفاوت

ردیف	زمان کلسینه‌شدن (h)	دمای کلسینه‌شدن (°C)	زمان قرارگیری نمونه‌ها در کوره (h)	دمای تهیه (°C)	مرجع
۱	۶	۵۵۰	۲۴	۱۷۰	[۴۰]
۲	۱۲	۵۵۰	۴۸	۱۶۰	[۴۱]
۳	۴	۵۵۰	۴۸	۱۶۰	[۴۲]
۴	۵	۸۵۰	۲۴	۱۸۰	[۴۳]
۵	۱۲	۵۵۰	۴۸	۱۶۵	[۴۴]
۶	۱۸	۵۵۰	۳۴	۱۶۰	[۴۵]
۷	۱۵	۵۵۰	۴۸	۱۶۰	[۴۶]
۷	۱۲	۵۵۰	۷۲	۱۶۰	[۴۷]
۹	۸	۵۵۰	۳۶	۱۸۰	[۴۸]
۱۰	۱۵	۵۵۰	۳۶	۱۵۰	[۴۹]

جدول ۲ درصد تبدیل اولئیک اسید در حضور نمونه‌های متفاوت تهیه‌شده ZSM-22

نمونه	زمان کلسینه‌شدن (h)	دمای کلسینه‌شدن (°C)	زمان تهیه (h)	درصد تبدیل اولئیک اسید
۱	۶	۵۰۰	۴۸	۱۶/۱
۲	۶	۵۰۰	۷۲	۱۶/۵
۳	۶	۵۰۰	۹۶	۱۷/۰
۴	۱۲	۵۰۰	۴۸	۱۷/۲

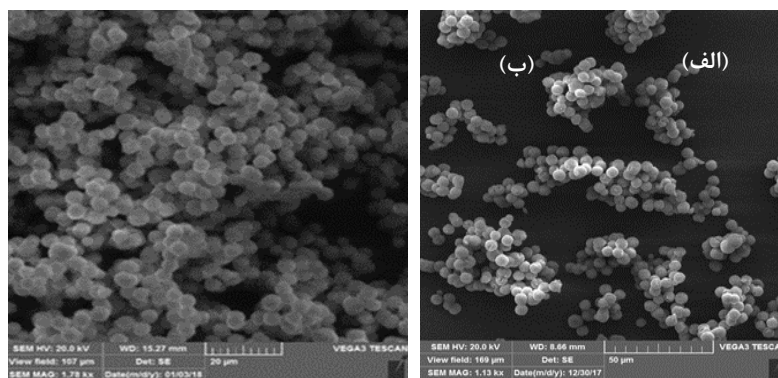
با توجه به مجموعه دلایل ذکرشده، زمان مناسب برای تهیه در این پژوهش ۴۸ ساعت در نظر گرفته شد.

برای انتخاب زمان مناسب کلسینه‌کردن نهایی زئولیت‌ها انجام شد. مرحله نهایی تهیه زئولیت‌ها، کلسینه‌کردن نمونه‌ها در دماهای به‌نسبت بالا است، ولی دما و زمان‌های پیشنهادی برای کلسینه‌کردن متفاوت است. زمان

این مقادیر با هم تفاوت معناداری ندارند که تأیید می‌کند افزایش زمان تهیه زئولیت تاثیر قابل توجهی در افزایش درصد تبدیل اولئیک اسید و بازده تولید زیست‌دیزل ندارد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت، افزایش زمان تهیه منجر به افزایش قابل توجه مصرف انرژی و هزینه تمام‌شده کاتالیست می‌شود، بدون آن که تاثیری در بازدهی واکنش داشته باشد. بنابراین،

پیشنهاد شده است، که در مطالعه حاضر دمای 500°C برای کلسینه کردن انتخاب شد. در این پژوهش از دو نمونه که در دماهای ۶ و ۱۲ ساعت کلسینه شده‌اند، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی تهیه شد (شکل ۷). نمونه‌ها از نظر شکل ظاهری با یکدیگر شباهت دارند.

کلسینه کردن برپایه مطالعه‌های صورت‌پذیرفته بین ۴ الی ۱۸ ساعت متغیر است (جدول ۱). مقاله‌های زیادی در این مورد مطالعه و برپایه این مطالعه‌ها، کلسینه کردن در دو زمان پیشنهادی ۶ و ۱۲ ساعت انجام شد. در منابع گوناگون، دمای مرحله کلسینه کردن به‌طور عمده در بازه 500°C تا 550°C



شکل ۷ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی پویشی ZSM-22 با زمان کلسینه شدن ۶ ساعت (الف) و ۱۲ ساعت (ب)

ویژگی کاتالیستی نمونه است و تمام اصلاحات صورت پذیرفته بر کاتالیست، در این راستا انجام شده است.

تعیین نسبت بهینه Si/Al

نسبت Si/Al یکی از مهم‌ترین عامل‌ها در تهیه زئولیت است که ویژگی اسیدی، آب‌گریزی، پایداری گرمایی و ظرفیت تبادل یونی زئولیت‌ها را تحت‌تاثیر قرار می‌دهد. مقادیر بالای این نسبت منجر به تشکیل ساختارهای آمورف می‌شود، زیرا سیلیکا دارای ساختار سخت و آمورف است. برای رفع این مشکل و تشکیل زئولیت‌هایی با درصد بلورینگی بالا، باید نسبت Si/Al را کاهش داد. اما کاهش این نسبت نیز دارای محدودیت است و همواره منجر به حصول نتیجه مطلوب نمی‌شود. زیرا کاهش نسبت Si/Al، موجب کاهش ویژگی اسیدی و متلاشی شدن کامل ساختار زئولیت در محیط‌هایی با pH کمتر از ۳ می‌شود. ذکر این نکته ضروری است که، مقدار سیلیکون در حین تهیه در اثر

دو نمونه از زئولیت که در زمان‌های ۶ و ۱۲ ساعت کلسینه شده بودند به‌عنوان کاتالیست در فرایند ترانس‌استری شدن انتخاب شدند. سپس مقدار آلکیل استر تولیدشده با دستگاه سوانگاری گازی اندازه‌گیری و درصد تبدیل اولئیک اسید محاسبه شد. مقایسه درصدتبدیل نشان می‌دهد که افزایش زمان کلسینه کردن از ۶ ساعت به ۱۲ ساعت تاثیر معناداری بر درصد تبدیل اولئیک اسید ندارد و تنها موجب افزایش مصرف انرژی به مقدار قابل‌توجهی می‌شود (جدول ۲، ردیف‌های ۱ و ۴). بنابراین، برای جلوگیری از افزایش مصرف انرژی و با توجه به عدم تاثیر بر قدرت کاتالیستی نمونه تهیه‌شده در فرایند ترانس‌استری شدن، زمان ۶ ساعت به‌عنوان زمان مناسب برای کلسینه کردن زئولیت انتخاب شد. لازم به ذکر است که هدف اصلی مطالعه حاضر، تهیه بسترهای کاتالیستی بر پایه زئولیت ZSM-22 و بهبود

شناسایی فرآورده‌های واکنش استری شدن با استفاده از کروماتوگرافی گازی با آشکارساز جرمی

شناسایی فرآورده‌های به‌دست آمده از فرایند استری شدن با سوانگاری گازی با آشکارساز جرمی و برپایه جرم مولکولی مواد، صورت پذیرفته است. بازده تولید متیل استر با معادله ۱ محاسبه شد.

$$(1) \quad 100 \times (m_p/m_0) = \text{درصد بازده تولید}$$

که در آن m_p جرم فرآورده، m_0 جرم اولیه خوراک است.

مقایسه تولید زیست‌دیزل با کاتالیست‌های ZSM-22 و H-ZSM-22

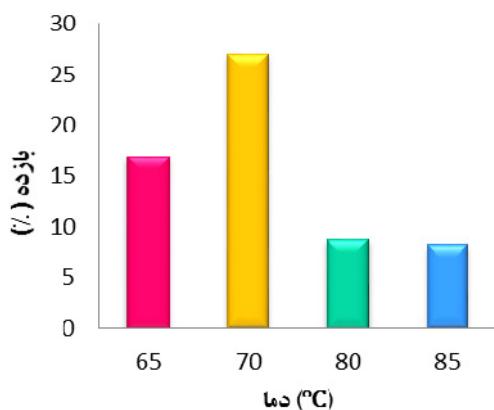
مطالعه‌ها نشان می‌دهد که واکنش استری شدن بدون حضور کاتالیست بسیار کند و درصد تبدیل اولیک اسید پایین است. واکنش دوباره بدون حضور کاتالیست و در شرایط مشابه انجام شد که درصد تبدیل اولیک اسید حدود ۱۰٪ اندازه‌گیری شد. در ادامه، واکنش استری شدن اولیک اسید در مدت ۴۸ ساعت و دمای 70°C و نسبت مولی روغن به الکل برابر با ۱:۱۰ و با ۰/۳ گرم از کاتالیست‌های ZSM-22 و H-ZSM-22 انجام و درصد تبدیل خوراک محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان داد که در اثر نشانیدن پروتون بر زئولیت ZSM-22 درصد تبدیل به مقدار قابل توجهی (حدود ۱۰٪) افزایش یافت و به ۲۶/۱۱٪ رسید (شکل ۸)، ولی با توجه به پایین بودن درصد تبدیل، تاثیر استفاده از یون‌های فلزی بر فعالیت کاتالیستی زئولیت در واکنش استری شدن مطالعه شد.

شستشو کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار نهایی Si/Al با مقدار انتخابی اولیه متفاوت است. برای تعیین نسبت بهینه Si/Al، نمونه‌هایی با چهار نسبت جرمی نظری Si/Al برابر با ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۹۵ تهیه شدند. برپایه نتیجه‌های طیف-سنجی تفکیک انرژی نمونه‌های تهیه شده، نسبت جرمی Si/Al محاسبه و مقادیر آن با نسبت‌های انتخابی اولیه مقایسه شد. در جدول ۳ مقادیر نظری و تجربی نسبت‌های جرمی Si/Al ارایه شده است. شستن نهایی رسوب با آب مقطر، شسته شدن سیلیکون اضافی، خشک کردن با دمای مستقیم و فرایند کلسینه کردن در دماهای بالا از عواملی هستند که می‌توانند موجب تفاوت نسبت‌های تجربی و نظری شود. پتاسیم پدیدار شده مربوط به پتاسیم هیدروکسید به کار برده شده در تهیه زئولیت است.

جدول ۳ نتیجه‌های تجزیه عنصری EDS برای ZSM-22 در چهار نسبت جرمی نظری Si/Al برابر با ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۹۵

نمونه	درصد وزنی عناصر موجود				نسبت جرمی Si/Al	
	O	K	Al	Si	نظری	تجربی
۱	۶۰٫۹۶	۳٫۰۹	۱٫۴۲	۴۹٫۹۵	۹۵	۳۵٫۱۷
۲	۵۹٫۶۱	۲٫۱۷	۱٫۴۱	۳۶٫۸۲	۷۵	۲۶٫۱۱
۳	۶۶٫۲۶	۳٫۰۰	۱٫۳۱	۲۸٫۴۳	۵۰	۲۱٫۷۰
۴	۵۸٫۹۹	۱۴٫۷۷	۱٫۸۴	۲۴٫۴۰	۴۰	۱۳٫۲۶

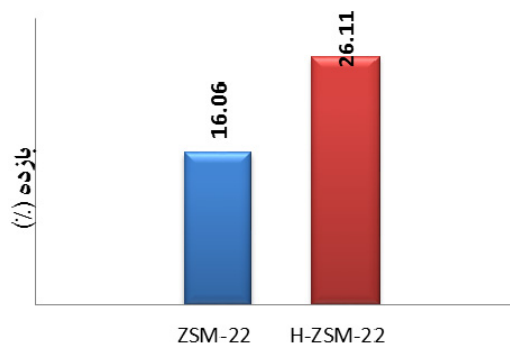
نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در نسبت جرمی اولیه ۹۵ مقدار واقعی نسبت جرمی Si/Al حدود ۳۵ است. با توجه به اینکه برپایه مطالعه‌های صورت پذیرفته، نسبت مناسب Si/Al در گستره ۲۰ تا ۱۲۰ قرار دارد [۴۹ تا ۵۱]. بنابراین، در کار حاضر، نسبت جرمی اولیه Si/Al برابر با ۹۵ در نظر گرفته شد.



شکل ۹ بازده تولید متیل اولئات در دماهای متفاوت (در نسبت مولی ۱:۱۰ با ۰/۱ گرم از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 در ۴۸ ساعت)

برای مطالعه اثر نسبت مولی الکل به روغن، مقدار ۳ میلی‌لیتر اولئیک اسید با ۴ میلی‌لیتر متانول و ۰/۱ گرم از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 با هم مخلوط و در دمای ۶۵ °C به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شدند. این آزمایش در سه نسبت متفاوت از روغن به الکل برابر با ۱:۱۰، ۱:۲۰ و ۱:۳۰ تحت شرایط ذکر شده انجام شد. نتیجه‌های شکل ۱۰ نشان می‌دهد، بیشترین مقدار بازدهی مربوط به نسبت ۱:۱۰ است و هر چقدر مقدار الکل افزایش یابد، بازدهی کم می‌شود.

واکنش استری شدن یک واکنش برگشت پذیر است. با افزایش مقدار یکی از واکنش‌گرها، واکنش برای رسیدن به تعادل به سمت تولید فراورده پیش می‌رود. افزایش متانول در ابتدا موجب کاهش گرانروی مخلوط واکنش و در نهایت افزایش انتقال جرم و تولید بیشتر فراورده می‌شود، ولی باید در نظر داشت افزایش مقدار زیاد متانول نتیجه معکوس بر درصد تبدیل واکنش می‌گذارد. در اثر افزایش مقدار متانول، انحلال گلیسرین و الکل در زیست‌دیزل افزایش می‌یابد و مقدار زیست‌دیزل کاهش می‌یابد. همچنین، در نسبت‌های بالای متانول به روغن، ترکیب متانول اضافی با گروه هیدروکسیل قطبی موجب نامیزه‌سازی زیست‌دیزل به دست آمده در واکنش

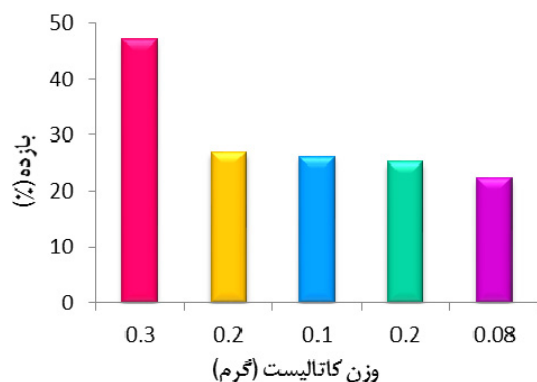


شکل ۸ مقایسه درصد تبدیل اولئیک اسید (با ۰/۳ گرم زئولیت ZSM-22 در دمای ۷۰ °C در مدت ۴۸ ساعت و نسبت مولی ۱:۱۰)

بهینه‌سازی دما، نسبت مولی الکل به روغن، مقدار کاتالیست و زمان در فرایند تولید زیست‌دیزل

بازدهی تولید زیست‌دیزل تابعی از دما، زمان واکنش، نسبت مولی روغن به الکل و همچنین، نسبت وزن کاتالیست به وزن اولئیک اسید (wt%) است. بنابراین، نتیجه‌های بهینه‌سازی برای کاتالیست Fe-H-ZSM-22 بررسی شد. فرایند استری شدن از مراحل متوالی گرماگیر و گرمازا تشکیل شده است که در حالت کلی مجموع واکنش‌های موجود دارای انرژی فعال‌سازی مثبت و گرماگیر است. بنابراین، انتظار می‌رود که افزایش دما منجر به افزایش بازده شود [۵۲]. لازم به ذکر است دماهای خیلی بالاتر از نقطه جوش الکل موجب حذف الکل در ابتدای فرایند از محیط واکنش می‌شود. برای بررسی اثر دما، مقدار ۳ میلی‌لیتر اولئیک اسید با ۴ میلی‌لیتر متانول با حضور ۰/۱ گرم کاتالیست Fe-H-ZSM-22 با هم مخلوط و در دمای ۶۵ °C به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شد. پس از طی زمان مشخص فراورده بالای ظرف با گریزانه جدا و سپس با سوانگاری گازی درصد آن مشخص شد. این آزمایش در دماهای ۷۰، ۸۰ و ۸۵ °C تکرار شد. برپایه نتیجه‌های ارایه‌شده در شکل ۹، دمای بهینه با توجه به نتیجه‌های سوانگاری گازی، ۷۰ °C است.

زمان ماند و نزدیک شدن به نقطه تعادل، از سرعت افزایش درصد تبدیل کاسته می شود [۲۰]. سرعت فرایندهای استری- شدن کند است. بنابراین، زمان انجام واکنش به نسبت زیاد است. این درحالی است که با به کارگیری واکنشگاه های صنعتی و نیم صنعتی، مدت تهیه می تواند بسیار کاهش یابد. برای بررسی این عامل، مقدار ۳ میلی لیتر اولئیک اسید با ۴ میلی لیتر متانول با مقدار ۰/۱ گرم از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 با هم مخلوط و در دمای °C ۶۵ در پنج زمان متفاوت بازروانی شدند. بیشترین بازدهی و درصد تبدیل با توجه به نتیجه های تجزیه کروماتوگرافی گازی، زمان ۴۸ ساعت است. شکل ۱۲ نمودار درصد تبدیل اولئیک اسید را در زمان های متفاوت را نشان می دهد.

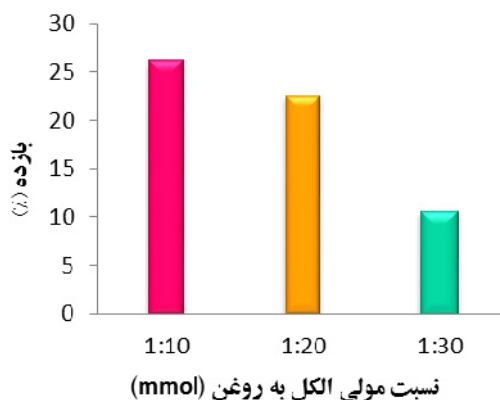


شکل ۱۱ بازده تولید متیل اولئات در مقادیر متفاوت از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 (در دمای °C ۶۵ و نسبت مولی ۱:۱۰ در ۴۸ ساعت)

اثر کاتالیست های تبادل یونی شده با یون فلزها بر بازده تولید زیست دیزل

برای افزایش بازده واکنش، در ساختار زئولیت، برخی از فلزها مانند Fe, Zr, Sr و بارگذاری شدند. پس از بهینه سازی شرایط واکنش، آزمایش ها برای کاتالیست های متفاوت در شرایط بهینه و در زمان های متفاوت ۴، ۸، ۱۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت تکرار شد و فعالیت کاتالیست های متفاوت با یکدیگر

شده و موجب واکنش برگشتی و کاهش تولید زیست دیزل می شود.



شکل ۱۰ بازده تولید متیل اولئات در نسبت های مولی متفاوت الکل به روغن (در دمای °C ۶۵ و با ۰/۱ گرم کاتالیست Fe-H-ZSM-22 در ۴۸ ساعت)

با افزایش مقدار کاتالیست به جرم اولئیک اسید، مقدار متیل استر تولیدی افزایش پیدا می کند. برای بررسی این عامل، مقدار ۳ میلی لیتر اولئیک اسید با ۴ میلی لیتر متانول با مقادیر متفاوت ۰/۰۲، ۰/۰۸، ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 با هم مخلوط و در دمای °C ۶۵ به مدت ۴۸ ساعت بازروانی شدند. پس از گذشت زمان، فراورده بالای ظرف با گریزان جدا و سپس با سوانگاری گازی درصد فراورده مشخص شد. در نسبت های بالاتر از کاتالیست، به دلیل وجود اسیدهای چرب آزاد و تشکیل صابون در حضور کاتالیست قلیایی، گرانروی مخلوط واکنش افزایش می یابد که این امر منجر به کاهش اختلاط موثر می شود و درصد تبدیل را کاهش می دهد [۵۳ و ۵۴]. نتیجه های به دست آمده از سوانگاری گازی نشان می دهد که بیشینه خلوص زیست دیزل با ۰/۳ گرم از کاتالیست به دست می آید. شکل ۱۱ نمودار بازده در مقادیر متفاوت از کاتالیست را نشان می دهد. نتیجه ها نشان می دهد، هرچه زمان واکنش بیشتر باشد، مقدار بازده و درصد تبدیل افزایش می یابد. به علت تعادلی بودن این واکنش، با افزایش

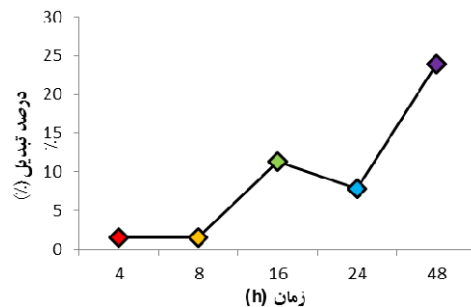
نتیجه‌گیری

زیست‌دیزل یکی از سوخت‌های به نسبت پاک است که جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی می‌تواند باشد. یکی از روش‌های تولید زیست‌دیزل فرایند استری شدن اسیدهای چرب با متانول و تولید آلکیل استر اسیدهای چرب است. فرایند استری شدن یک واکنش کند و تعادلی است که بدون به‌کارگیری کاتالیست، بازدهی کمی دارد. بنابراین، برای افزایش بازدهی تولید زیست‌دیزل باید از کاتالیست‌های متفاوت استفاده کرد. هدف از پژوهش حاضر، استفاده از زئولیت ZSM-22 به‌عنوان پایه کاتالیستی مناسب برای به‌کارگیری در فرایند استری شدن اولئیک اسید است. روش تهیه زئولیت ZSM-22 مطالعه و بهبود داده شد. مدت تهیه ۴۸ ساعت و مدت لازم برای مرحله کلسین کردن ۶ ساعت انتخاب شد. همچنین، نسبت جرمی اولیه Si/Al برابر با ۹۵ انتخاب شد. به برای بررسی عملکرد زئولیت، واکنش استری شدن اولئیک اسید بدون کاتالیست و در حضور کاتالیست‌های تهیه شده ZSM-22 و H-ZSM-22 انجام شد. درصد تبدیل اولئک اسید در شرایط مشابه به‌ترتیب برابر با ۱۰، ۱۶/۰۶ و ۲۶/۱۱٪ اندازه‌گیری شد. برای افزایش بازدهی زئولیت، آهن، زیرکونیوم و استرانسیم بر پایه زئولیتی تثبیت شدند. عامل‌های واکنش مانند دما، زمان واکنش، مقدار کاتالیست و نسبت مولی روغن به الکل نیز بهینه‌سازی شد. بهترین نتیجه‌ها در دمای ۷۰°C و نسبت مولی روغن به الکل ۱:۱۰ در حضور ۰/۳ گرم (۱۱٪ وزنی) از کاتالیست در مدت ۴۸ ساعت به‌دست‌آمد. ترتیب فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده در واکنش استری شدن اولئیک اسید به‌صورت $Zr > Fe > Sr$ بود و در حضور Zr-H-ZSM-22 به ۴۸٪ رسید.

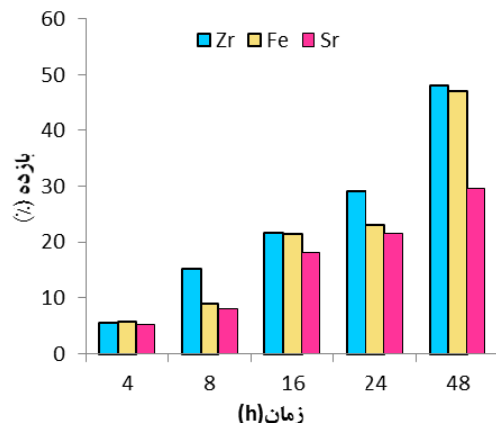
سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بدین‌وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه الزهرا (س) اعلام می‌دارند.

مقایسه شدند. لازم به ذکر است که هر چند زمان بهینه واکنش ۴۸ ساعت بود، ولی برای بررسی روند تغییرهای سرعت واکنش آزمایش در زمان‌های متفاوت انجام شد. شکل ۱۳ بازده تولید زیست‌دیزل برای سه کاتالیست فلزی با مقدار ۱۱٪ وزنی (۰/۳ گرم) در دمای ۷۰°C در پنج بازه زمانی متفاوت را نشان می‌دهد. با توجه به داده‌ها، ترتیب فعالیت کاتالیست‌های تبادل‌یونی شده با برخی از یون فلزها در فرایند استری شدن به صورت $Zr > Fe > Sr$ است.



شکل ۱۲ درصدتبدیل اولئیک اسید در زمان‌های متفاوت در دمای ۶۵°C با ۰/۱ گرم از کاتالیست Fe-H-ZSM-22 (نسبت مولی روغن به الکل ۱:۱۰)



شکل ۱۳ بازده تولید زیست‌دیزل با کاتالیست‌های تبادل‌یونی شده با یون فلزهای واسطه در زمان‌های متفاوت (با ۰/۳ گرم کاتالیست در دمای ۷۰°C و نسبت مولی ۱:۱۰)

- [1] Bessa, L.; Robustillo, M.D.; Marques Tadini, C.C.; Pessôa Filho, P.de A.; *Fuel*. 237, 1132–1140, 2019.
- [2] Semwal, S.; Arora, A.K.; Badoni, R. P.; Tuli, D.K.; *Bioresour. Technol.* 102(3), 2151–2161, 2011.
- [3] Kant Bhatia, Sh.; *Fuel* 285, 119-117, 2021.
- [4] Chen, H.; Ding, M.; Li, Y.; Xu, H.; Li, Y.; Wei, Z.; *J. Traffic Transp. Eng.* 7(6), 791–807, 2020.
- [5] Kralova, I.; Sjöblom, J.; *J. Dispers. Sci. Technol.* 31(3), 409–425, 2010.
- [6] Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Serra, T.M.; Barbosa, D.C.; Wolf, C.R.; *Energy and Fuels* 21(6), 3746–3747, 2007.
- [7] Chen, C.; *Energy Reports*. 7, 4022–4034, 2021.
- [8] Kuniyil, M.; *Arab. J. Chem.* 14(3), 102982, 2021.
- [9] Ramadhas, A.S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Fuel* 84, 335–340, 2005.
- [10] Subramaniam, M.; Muthiya, J.; Nadanakumar, V.; Anaimuthu, S.; Sathyamurthy, R.; *Energy Reports* 6, 1382–1392, 2020.
- [11] Li, Y.; Zhang, X.; Sun, L.; *Energy Convers. Manag.* 51(11), 2307–2311, 2010.
- [12] Bitonto, L.; Pastore, C.; *Renew. Energy* 143, 1193-1200, 2019.
- [13] Francisco, M.; Pereira, C.; Paula, A.; Dias, S.; Ramos, M.; *Clean. Eng. Technol.* 1, 1-6, 2020.
- [14] Li, Y.; Zhang, X.; Sun, L.; *Energy Convers. Manag.* 51(11), 2307–2311, 2010.
- [15] Srivastava, A.; Prasad, R.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4(2), 111–133, 2000.
- [16] Knothe, G.; *Transactions of the ASAE* 44(2), 193–200, 2001.
- [17] Beato, P.; Rey, F.; Teresa, M.; Olsbye, U.; *Catalysis Today* 299(1), 120-134, 2018.
- [18] Ito, T.; Sakurai, Y.; Kakuta, Y., Sugano, M.; Hirano, K.; *Fuel Process Technol.* 94(1) ,47–52, 2012.
- [19] Andreo-martínez, P.; Ortiz-martínez, V.M.; García-martínez, N.; *Appl. Energy* 264, 114753, 2020.
- [20] Athar, M.; Zaidi, S.; *Biochem. Pharmacol.* 8(6), 104523, 2020.
- [21] Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A.R.; *Biotechnol. Adv.* 28(4), 500–518, 2010.
- [22] Lin, L.; Cunshan, Z.; Vittayapadung, S.; Xiangqian, S.; Mingdong, D.; *Appl. Energy* 88(4), 1020–1031, 2011.
- [23] Cruz, A. E. B.; Banda, J.A.M.; Mendoza, H.; Ramos-galvan, C.E.; Melo, M.A.M.; Esquivel, D.; *Catalysis Today* 166, 111–115, 2011.
- [24] Thangaraj, B.; Solomon, P.R.; Muniyandi, B.; Ranganathan, S.; Lin, L.; *Clean Energy* 3(1), 2–23, 2019.
- [25] Yadav, M.; Sharma, Y.C.; *J. Clean. Prod.* 199, 593-602, 2018.
- [26] Sahani, S.; Banerjee, S.; Sharma, Y.C.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 86, 42–56, 2018.
- [27] Boey, P.; Pragas, G.; Abd, S.; *Chem. Eng. J.* 168(1), 15–22, 2011.
- [28] Helwani, Z.; Othman, M.R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W.J.N.; *Applied Catalysis A: General* 363, 1–10, 2009.
- [29] Hajar, M.; Vahabzadeh, F.; *Korean J. Chem. Eng.* 33(4), 1220-1231, 2016.
- [30] Ranganathan, S.V.; Narasimhan, S.L.; *Bioresour. Tech.* 99, 3975–3981, 2008.
- [31] Chouhan, A.P.S.; Sarma, A.K.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15(9), 4378–4399, 2011.
- [32] Lozano, P.; Bernal, J.M.; Vaultier, M.; *Fuel* 90(11), 3461–3467, 2011.
- [33] Sun, K.; Lu, J.; Ma, L.; Han, Y.; Fu, Z.; Ding, J.; *Fuel*. 158, 848–854, 2015.
- [34] Jamil, A.K.; Muraza, O.; Al-amer, A.M.; *Particuology* 24, 138–141, 2016.
- [35] Perego, C.; Millini, R.; *Chem. Soc. Rev.* 42(9), 3956-3976, 2013.

- [36] Kokotailo, G.T.; Schlenker, J.L.; Dwyer, F.G.; Valyocsik, E.W.; Zeolites. 5(6), 349–351, 1985.
- [37] Wen, H.; Zhou, Y.; Xie, J.; Long, Z.; Zhang, W.; Wang, J.; RSC Adv. 4(91), 49647–49654, 2014.
- [38] Luo, Y.; Wang, Z.; Jin, S.; Zhang, B.; Sun, H.; Yuan, X.; Yang, W.; CrystEngComm. 18, 5611–5615, 2016.
- [39] Sousa, L.V.; Silva, A.O.S.; Silva, B.J.B.; Teixeira, C.M.; Arcanjo, A.P.; Frety, R.; Pacheco, J.G.A.; Microporous Mesoporous Mater. 254, 192–200, 2017.
- [40] Chen, Z.; J. Catal. 361, 177–185, 2018.
- [41] Liu, S.; Ren, J.; Zhang, H.; Lv, E.; Yang, Y.; Li, Y.; J. Catal. 335, 11–23, 2016.
- [42] Lu, P.; Chen, L.; Zhang, Y.; Yuan, Y.; Xu, L.; Zhang, X.; Microporous Mesoporous Mater. 236, 193–201, 2016.
- [43] Simon, M. W.; Suib, S. L.; Oyoung, C. L.; J. Catal. 147(2), 484–493, 1994.
- [44] Li, T.; Fuel 272, 117717, 2020.
- [45] Verboekend, D.; Chabaneix, M.; Thomas, K.; Gilson, J.; Javier, P., CrystEngComm. 13, 3408–3416, 2011.
- [46] Muraza, M.; Microporous Mesoporous Mater. 206, 136–143, 2015.
- [47] Jamil, A.K.; Muraza, O.; Yoshioka, M.; Al-amer, A.M.; Yamani, Z.H.; Yokoi, T.; Ind. Eng. Chem. Res. 53, 19498–19505, 2014.
- [48] Chen, X.; Wang, P.; Jia, L.; Li, D.; Catal. Sci. Technol. 8, 6407–6419, 2018.
- [49] Wu, X.; Qiu, M.; Chen, X.; Yu, G.; Yu, X.; New J. Chem. 42, 111–117, 2018.
- [50] Munusamy, K.; Das, R.K.; Ghosh, S.; Kumar, S.A.K.; Pai, S.; Newalkar, B.L.; Microporous Mesoporous Mater. 266, 141–148, 2018.
- [51] Parmar, S.; Pant, K.K.; John, M.; Kumar, K.; Pai, S.M.; Newalkar, B.L.; Energy & Fuels 29, 1066–1075, 2015.
- [52] Nouredini, H.; Zhu, D.; J.A.Oil Chemizts, Soc. 74(11), 1457–1463, 1997.
- [53] Encinar, J.M.; Gonzalez, J.F.; Rodryguez-Reinares, A.; Ind. Eng. Chem. Res. 44(15), 5491–5499, 2005.
- [54] Wang, Y.; Ou, Sh.; Liu, P.; Zhang, P. Zh.; Energy Convers. Manag. 48(1), 184–188, 2007.

بررسی سیلان دار کردن جاذب معدنی پومیس برای جداسازی آب و روغن

پروانه رئیسی^۱، رضا نوروزبیگی^{۲*} و هادی شایسته^۳

۱. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، گروه فرایندهای جداسازی و فراوری مواد، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
۲. دانشیار مهندسی شیمی، گروه فرایندهای جداسازی و فراوری مواد، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
۳. دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، گروه فرایندهای جداسازی و فراوری مواد، دانشکده مهندسی شیمی نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

دریافت: تیر ۱۴۰۰ بازنگری: مهر ۱۴۰۰ پذیرش: آذر ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.689198



20.1001.1.17359937.1400.15.4.12.3

چکیده

هدف از انجام این پژوهش بررسی عملکرد پومیس اصلاح شده با عامل‌های کاهش‌دهنده انرژی سطح برای به‌کارگیری یک جاذب معدنی در فرایند جداسازی آب و روغن بوده است. اثر دو عامل نوع اصلاح‌کننده (اکتادسیل‌تری‌کلروسیلان و تری‌متیل‌کلروسیلان) و غلظت اصلاح‌کننده، ارزیابی شد و تحت شرایط بهینه، پومیس فوق‌آب‌گریز و فوق‌روغن‌دوست با میانگین زاویه تماس $159.2^{\circ} \pm 0.82^{\circ}$ به‌دست آمد. همچنین، مقدار اندازه‌گیری‌شده پسماند زاویه تماس نمونه بهینه $2.38^{\circ} \pm 0.08^{\circ}$ بود. مشخصه‌یابی‌های دستگاهی برای تعیین ویژگی‌های جاذب نیز انجام پذیرفت و حضور اصلاح‌کننده‌های سطحی بر سطح پومیس اثبات شد. در آزمایش‌های انتهایی درصد جداسازی دی‌کلرومتان از آب با نمونه بهینه ۹۸.۳٪ با شار عبوری $8422.38 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ به‌دست آمد. همچنین، آزمایش‌های انتهایی متوالی با تکرار ده مرتبه انجام پذیرفت و درصد جداسازی پس از ده چرخه جداسازی آب و دی‌کلرومتان، بیش از ۹۲٪ بود. از طرفی با افزایش چرخه‌های جداسازی آب و دی‌کلرومتان، شار عبوری از $8422.38 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ تا $3445.52 \text{ lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ تغییر یافت. برای سنجش پایداری نمونه بهینه با ماهیت فوق‌آب‌گریزی، آزمایش غوطه‌وری در آب در مدت ۶ ساعت انجام شد و زاویه ایستا قطره از 159.2° به 153.3° کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: جداسازی آب و روغن، پومیس، فوق‌آب‌گریز، زاویه تماس.

مقدمه

به‌طور معمول، یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های منابع آبی، مواد روغنی هستند. بسیاری از صنایع مقدار زیادی از پسماندهای روغنی و نفتی را تولید می‌کنند که تأثیرهای قابل توجهی بر محیط‌زیست دارند [۱]. افزایش تولید، انتقال و استفاده از ترکیب‌های روغنی و امکان نشت آن‌ها به محیط‌زیست به‌عنوان یک تهدید و آلودگی جدی برای محیط‌زیست بشمار می‌رود. در نتیجه حذف مؤثر این آلوده‌کننده‌های روغنی از آب با هزینه کم یک چالش جهانی است [۲]. اگرچه برای جداسازی آب و روغن در گذشته روش‌های متفاوتی گزارش شده است، ولی بسیاری از آن‌ها معایب گوناگونی دارند و در حال حاضر موادی که بتوانند این نیازها را برطرف کنند در حال توسعه هستند.

در حال حاضر، مواد و روش‌های مورداستفاده برای حذف آلودگی‌های روغنی به چهار گروه متفاوت گروه‌بندی می‌شوند: الف) روش‌های شیمیایی، ب) سوزاندن در محل، ج) زیست پالایی و د) بازیابی مکانیکی (بوم‌ها، اسکیمرها^۱ و جاذب‌ها) [۳ و ۴]. همه روش‌های ذکر شده برای حذف روغن از آب مؤثر هستند، ولی برخی از این روش‌ها با چالش‌های زیست‌محیطی همراه هستند. برای مثال، می‌توان به دود به‌دست‌آمده از سوزاندن در محل و سمیت روش پراکندگی شیمیایی اشاره کرد [۱، ۵ و ۶]. فناوری‌های فعلی به‌طور عمده با تکیه بر سازوکارهای متفاوت جداسازی مانند گرانشی، تصفیه شیمیایی، غشا و صافش، لخته‌سازی، شناورسازی هوا و جذب عمل می‌کنند [۷]. در میان روش‌های متفاوت جداسازی آب و روغن، جذب سطحی یکی از مناسب‌ترین فرایندها به‌نظر می‌رسد. جذب، فرایندی است که در آن تجمع یک گاز یا مایع بر سطح فاز جامد اتفاق می‌افتد [۲]. در مقیاس بزرگ و صنعتی، فرایند جذب سطحی به سرمایه ثابت و هزینه‌های عملیاتی کمی نیاز دارد. از

طرفی بازده جداسازی بالایی که این روش دارد، یکی از دلایل اصلی در پیشنهاد و انتخاب این گونه سامانه‌های جداسازی روغن از آب است. در نشریات و منابع علمی از مواد متفاوتی به‌عنوان نامیزه‌شکن^۲ برای تصفیه آب و روغن و جداسازی نامیزه‌های آن‌ها نامبرده شده است. برای مثال، در برخی منابع، استفاده از جاذب‌های طبیعی، بسپارهای تهیه شده و مواد معدنی (غیرآلی) گزارش شده‌اند [۶ و ۸]. وجود یک ماده جاذب که بتواند به‌طور مؤثر و سریع این چنین آلاینده‌های آب را جداسازی کند از اهمیت بالایی برخوردار است. برای پرداختن به چالش تصفیه پساب‌های آلوده به روغن یا نفت‌آلود، در سال‌های گذشته مواد متفاوتی با قابلیت ترشوندگی متفاوت پیشنهاد شده‌اند [۹].

جاذب‌های آرمانی باید ویژگی‌هایی همچون قیمت کم، در دسترس بودن، سادگی عملیات بازیابی و دفع ایمن داشته باشند. جاذب‌های با سطح ویژه بالا و با قابلیت جذب روغن مناسب به‌دست آمده از فراوری مواد معدنی و مواد زیستی یا فراورده‌های جانبی موجود زراعی، ممکن است به‌عنوان گزینه‌های خوبی برای جداسازی روغن به حساب آیند [۱۰ و ۱۱].

با استفاده از مواد تجدیدپذیر یا کم‌هزینه و در دسترس، این فناوری جذابیت‌های اقتصادی و فنی بیشتری نسبت به فناوری‌های متداول پیدا کرده است [۱۲ تا ۱۴]. براین اساس، به‌طور عمده برای جذب روغن از آب، از مواد متخلخل ارزان قیمت و در دسترس با ویژگی فوق‌آب‌گریز و فوق‌روغن‌دوست استفاده می‌شود. دستیابی به این ویژگی‌ها با کاهش انرژی سطح جاذب امکان پذیر است و همچنین، با بهره‌مندی از سطح ویژه بالای مواد متخلخل، حذف کامل فاز روغنی از آب محقق می‌شود [۱۵].

از دیدگاه علم مواد، مواد متخلخل با ترشوندگی ویژه ابزاری مناسب برای جداسازی آب و روغن به حساب می‌آیند. با

1. Skimmers

2. Demulsifier

هیدروکلریک اسید (قطران شیمی)، اتانول (کیمیالکل زنجان)، اکتادسیلتری کلروسیلان^۱ (ODTS)، تری متیل-کلروسیلان^۲ (TMSCI) و تولوئن (هر سه از مرک) بودند. فاز روغنی مورد استفاده در آزمایش‌های جداسازی، دی کلرومتان با چگالی 1.33 g/cm^3 بود که به عنوان روغن سنگین از شرکت Biobasic کانادا تهیه شد.

دستگاه‌ها و تجهیزات آزمایشگاهی

برای اندازه‌گیری و تنظیم pH محلول‌ها از کاغذهای pH یا کاغذ تورنسل ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد. همچنین، به منظور اندازه‌گیری وزن مواد متفاوت از ترازوی الکتریکی مدل Bel با دقت 0.001 ساخت کشور ایتالیا استفاده شد. برای هم‌زدن نمونه‌ها و انجام عملیات اصلاح، همزن مغناطیسی و برای خشک کردن نمونه‌ها، دستگاه آون ساخت شرکت شیمی فن به کار گرفته شد. زاویه تماس نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری دیجیتالی DINOLITE مدل AM-4113ZT ساخت کشور تایوان و سرنگ 10 میکرولیتر همیلتون (آمریکا) اندازه‌گیری شد.

طیف‌سنجی FTIR با استفاده از قرص KBr و طیف‌نورسنج مدل Spectrum RX1 ساخت شرکت Perkin Elmer آلمان برای تجزیه و تحلیل بارگذاری گروه‌های عاملی بر جاذب‌ها و جاذب‌های اصلاح‌شده، به کار گرفته شد. میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی مدل TESCAN VEGA در 30 kV برای ریخت‌شناسی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. این میکروسکوپ مجهز به تجهیزات طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) بود که برای تعیین عناصر موجود در نقاط معینی از نمونه‌ها به کار گرفته شد.

آماده‌سازی سطح جاذب

به دلیل وجود ناخالصی و گردوغبارهای موجود روی سطح، پومیس ابتدا با آب شهری چندین بار به طور کامل

نگاهی به روند پژوهش‌های انجام گرفته در سال‌های اخیر به خوبی می‌توان فهمید که به کارگیری ترشوندگی سطح یا به عبارتی به کارگیری اثر نیروهای مؤثر در جداسازی روغن از آب به شدت رو به افزایش است. برای تصفیه این‌گونه پساب‌ها تلاش‌های بسیاری برای جایگزینی جاذب‌های ارزان قیمت شده است. در این راستا، جامدهای طبیعی متفاوتی که قادرند آلودگی‌های روغنی را از پساب با کمترین قیمت و به سادگی بزایند، بیشتر مورد توجه هستند. از جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی می‌توان به مواد معدنی رسی (بتونیت، کائولین و...)، ژئولیت‌ها، مواد سیلیکایی (آلونیت، پرلیت، پومیس و...)، ضایعات کشاورزی (تفاله نیشکر، سبوس برنج، پوست نارگیل و...)، جاذب‌های زیستی (کیتوسان، خزه پوسیده و...) و موادی از این دست اشاره کرد [۱۶ و ۱۷].

در این پژوهش، امکان اصلاح سطح پومیس با عامل‌های سیلانی برای کاهش انرژی سطح، بررسی شد. سپس، با اندازه‌گیری زاویه‌های تماس قطره آب بر سطوح اصلاح‌شده، بهترین شرایط اصلاح برای ایجاد بالاترین زاویه تماس ایستا مشخص شد. از نمونه بهینه تهیه شده در این شرایط، برای جداسازی دی کلرومتان از آب استفاده شد و این جداسازی در 10 چرخه متوالی مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین، برای تعیین ویژگی‌های جاذب اصلاح‌شده مشخصه‌یابی‌های دستگاهی نیز انجام شد.

بخش تجربی

مواد

ماده معدنی پومیس مورد استفاده در این پژوهش از معادن روستای تیکمه‌داس آذربایجان شرقی و از شرکت پوک معدنی البرز تأمین شد. پومیس تهیه شده، رنگی روشن (سفید متمایل به کرمی رنگ) و ساختاری متخلخل و سبک و با دانه‌هایی با میانگین اندازه 1 cm سانتی‌متر است. اصلاح‌کننده‌ها و حلال‌ها با خلوص آزمایشگاهی، شامل

1. Octadecyltrichlorosilane (ODTS)

2. Chlorotrimethylsilane (TMSCI)

شسته شد، به‌گونه‌ای که در پایان شستشو آب عبوری از روی پومیس زلال بود. سپس پومیس شسته‌شده در مدت ۱۲ ساعت تحت دمای °C ۸۰ داخل آون خشک شد. برای اطمینان از شستشوی کامل، این مراحل یک‌بار دیگر تکرار شدند. پومیس شسته‌شده با آسیاب گلوله‌ای (با حجم محفظه ۵ لیتر و نسبت جرمی پومیس و گلوله سرامیکی برابر ۲:۳) خرد شد و ذره‌های پومیس به‌دست آمده بین مش‌های ۴۰۰ و ۱۷۰ (۳۷ و ۸۸ میکرومتر) جمع‌آوری شدند. در ادامه به‌منظور حذف ذره‌های ریز تولیدشده در حین خردشدن، پومیس با آب دو بار تقطیر شسته و در مدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۸۰ خشک شد. پودر به‌دست آمده برای استفاده در آزمایش‌های بعدی در یک ظرف شیشه‌ای در دمای محیط نگهداری شد.

اصلاح شیمیایی جاذب با HCl

با توجه به پتانسیل زتای منفی پومیس، به‌منظور آماده‌سازی سطح پومیس یعنی تغییر ترشوندگی آن ضرورت داشت که بار سطحی پومیس تغییر داده شود. از طرفی با توجه به خالص‌سازی و فعال‌کردن سطح متخلخل ماده معدنی پومیس لازم بود اصلاح شیمیایی با هیدروکلریک اسید (HCl) انجام شود. به‌همین منظور ابتدا ۵ گرم پومیس آماده‌شده از مرحله پیشین داخل ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر با pH برابر با 5.5 ± 0.5 ریخته شد و به‌مدت یک ساعت روی همزن قرار داده شد. سپس، محلول HCl یک مولار تهیه و ۲۵ میلی‌لیتر از آن به‌صورت قطره‌قطره به مخلوط آب و پومیس افزوده شد تا pH آن به 0.5 ± 1.5 کاهش یابد. پس از آن مخلوط اسیدی حاوی ذره‌های پومیس با هدف اصلاح شیمیایی به مدت ۳ ساعت روی همزن قرار داده شد و در انتها با صاف‌کردن محلول با قیف و ارلن‌خا، پودر باقی‌مانده روی کاغذ صافی با کمی آب مقطر شسته شد تا کلرید اضافی روی سطح پومیس زدوده شود. در پایان جاذب به مدت ۱۲ ساعت در داخل آون با دمای °C ۸۰ خشک شد.

اصلاح سطح جاذب با ترکیب‌های سیلانی

از دو اصلاح‌کننده ODTS و TMSCI محلول‌هایی در پنج غلظت متفاوت تهیه شدند. برای این کار، محلول‌ها با درصد‌های حجمی مشابه به‌صورت ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۰/۱، ۰/۵ و ۷/۷٪ که به‌ترتیب معادل غلظت‌های ۰/۵، ۱/۲۵، ۲/۵، ۱۲/۵ و ۲۵ mM برای اصلاح‌کننده ODTS و معادل غلظت‌های ۱/۵، ۳/۷۵، ۷/۵، ۳۷/۵ و ۷۵ mM برای اصلاح‌کننده TMSCI، آماده شدند. برای مثال، عملیات اصلاح برای جاذب با اصلاح‌کننده ODTS با غلظت ۰/۵ mM (معادل ۷/۷٪ ۰/۲) بدین‌صورت انجام گرفت که ۰/۳ گرم از جاذب اصلاح شیمیایی‌شده با HCl داخل یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و به آن ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۵ mM از ODTS افزوده شد. این بالن به همراه یک آهن‌ربا ۱/۵ cm و همچنین، با قراردادن تجهیزات بازروانی روی دهانه آن، به مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در پایان پس از صاف‌کردن مخلوط، ذره‌های باقی‌مانده با اتانول شسته و در مدت ۶ ساعت در دمای °C ۵۰ خشک شد. پودر به‌دست آمده روی کاغذ صافی به یک ویال تمیز منتقل و برای اندازه‌گیری زاویه تماس آماده شد. به‌همین ترتیب اصلاح جاذب پومیس با پنج غلظت متفاوت از دو اصلاح‌کننده ODTS و TMSCI انجام شد.

اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا قطره آب در هوا (WCA)

برای اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا از یکی از روش‌های معمول اندازه‌گیری به نام روش قطره آویزان^۱ با تزریق قطره‌های آب ۵ میکرولیتری استفاده شد [۱۸]. تصویربرداری از مرز مشترک قطره و سطح با میکروسکوپ انجام پذیرفت. سپس با به‌کارگیری روش LBADSA با نرم‌افزار Image J 1.51i زاویه تماس‌ها اندازه‌گیری شدند. زاویه تماس ایستا گزارش‌شده برای هر نمونه به‌صورت میانگین ۶ نقطه‌ای از ۶ زاویه تماس اندازه‌گیری‌شده بود.

آزمایش چرخه متوالی جداسازی

پس از انجام آزمایش انتهابسته برای نمونه بهینه، آزمایش جداسازی متوالی انتهابسته نیز با تکرار ۱۰ مرتبه انجام پذیرفت. بدین منظور مقدار ۰/۵ گرم از پومیس روی یک توری فلزی (مش ۴۰۰) به عنوان پایه قرار گرفت و بین دو لوله شیشه‌ای به قطر ۱۵ میلی‌متر تثبیت شد. سپس ده بار و در هر بار ۱۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به روی لایه جاذب ریخته و مشاهده شد در هر بار پس از عبور دی‌کلرومتان از لایه جاذب، لایه آب بدون تغییر باقی ماند.

پایداری غوطه‌وری در آب

برپایه پژوهش‌های انجام‌شده، پایداری ترشوندگی پودر فوق‌آب‌گریز با آزمایش غوطه‌وری در آب بررسی شد [۱۸]. نمونه بهینه در آب یون‌زدوده غوطه‌ور شد. زوایه‌های تماس با گذشت هر دو ساعت از زمان شروع آزمایش تا ۶ ساعت اندازه‌گیری شدند.

نتیجه‌ها و بحث

اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا قطره آب در هوا

اندازه زاویه تماس قطره آب بر هر نمونه به‌عنوان پاسخ آزمایش‌ها موردتوجه قرار گرفت تا با مقایسه زاویه تماس هر نمونه پس از اصلاح سطح با دو نوع اصلاح‌کننده، نمونه بهینه با بالاترین زاویه تماس مشخص شود. هدف این بخش مقایسه میانگین زاویه تماس ایستا قطره آب روی نمونه‌ها برپایه تغییر نوع ترکیب اصلاح‌کننده و غلظت اصلاح‌کننده بوده است.

بررسی زاویه تماس قطره آب روی نمونه‌های شاهد

زاویه تماس ایستا قطره آب روی نمونه‌های شاهد پومیس بررسی شد. برای پومیس خام (بدون هیچ‌گونه اصلاح شیمیایی) و همچنین، پومیس بدون اصلاح سطح که فقط اصلاح شیمیایی با HCl روی آن‌ها انجام شده بود، زاویه

همچنین، بازه اطمینان^۱ زاویه تماس هر نمونه نیز گزارش شد.

در مورد چگونگی اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب روی هر نمونه، لازم به ذکر است که به دلیل حالت پودری نمونه‌ها، ابتدا مقدار تقریبی ۰/۸ گرم از هر نمونه به صورت یک لایه بر یک لام شیشه‌ای در ابعاد ۱ cm × ۱ cm تثبیت و در ادامه پس از تزریق قطره آب بر روی هر نمونه، عکس‌برداری انجام شد [۱۹].

آزمایش جداسازی انتهابسته

آزمایش انتهابسته به منظور جداسازی آب و دی‌کلرومتان برای نمونه بهینه پومیس انجام شد. با توجه به سامانه به کارگرفته‌شده در این آزمایش برای جداسازی آب و روغن، لازم بود فاز روغنی سنگین‌تر از فاز آبی باشد و انتخاب دی‌کلرومتان به همین دلیل بود. مقدار مشخصی (۰/۵ گرم) از پومیس به صورت یک لایه نازک (ضخامت تقریبی ۰/۵ سانتی‌متر) روی یک توری فلزی (مش ۴۰۰) به‌عنوان یک پایه قرار گرفت و بین دو لوله شیشه‌ای به قطر ۱۵ میلی‌متر و ارتفاع مجموع ۲۰ سانتی‌متر تثبیت شد. آب با استفاده از متیلن‌آبی^۲ و دی‌کلرومتان با قرمز روغنی برای مشاهده آسان ترکیب شدند. لایه جاذب پیش از فرایند جداسازی به‌طور کامل با دی‌کلرومتان آغشته شد. مخلوط ۲۰ میلی‌لیتر از دی‌کلرومتان و آب (۵۰٪ حجمی) بر لایه ذره‌ها ریخته و فرایند جداسازی با نیروی جاذبه انجام شد. پس از عبور دی‌کلرومتان از لایه جاذب فوق‌آب‌گریز و فوق‌روغن‌دوست، آب بدون تغییر روی جاذب باقی ماند و عبور نکرد. با تعیین جرم آب و دی‌کلرومتان مورد استفاده پیش و پس از جداسازی در آزمایش و با مشخص شدن زمان عبوردهی دی‌کلرومتان از لایه جاذب، درصد جداسازی و شار عبوری محاسبه شدند.

1. Confidence interval

2. Methylene blue

مقادیر بالا از این اصلاح‌کننده‌ها، می‌تواند موجب کاهش انرژی سطح و ویژگی ترشوندگی موردنظر شود. بنابراین، روندهای افزایشی که به‌وجود آمده است، نتیجه جذب فیزیکی و پیوند اصلاح‌کننده در حفره‌ها و خلل و فرج جاذب‌ها و موفقیت‌آمیز بودن اصلاح ترشوندگی موردنظر است. روند کاهشی که در نمودارها و جدول نیز قابل مشاهده است به‌دلیل پرشدن حفره‌های ناشی از غلظت بالای اصلاح‌کننده‌ها است. لازم به‌ذکر است که این موضوع را می‌توان از تصاویر FESEM که در ادامه ارایه خواهند شد نیز برداشت کرد.

بررسی طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

شکل ۱ طیف‌های FTIR به‌دست‌آمده در گستره ۴۵۰ تا 4400 cm^{-1} از پومیس، پومیس اصلاح شیمیایی شده با HCl و پومیس اصلاح‌شده با ترکیب‌های سیلانی (ODTS و TMSCI) را نشان می‌دهد. با توجه به طیف نمونه پومیس خام، نوار مشاهده‌شده در 3435 cm^{-1} مربوط به پیوندهای -OH - سیلانولی سطح است (ارتعاش‌های پیوند -OH - گروه‌های سیلانولی سطح به‌دلیل آب جذب‌شده از محیط و حضور گروه‌های غیرمتراکم -OH - است).

نوار مشاهده‌شده در 1031 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن Si-O-Si است. نوار مشاهده‌شده در 783 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوندهای Si-O-H است. نوار مشاهده‌شده در کمتر از 450 cm^{-1} کششی متقارن Si-O-Si است [۲۰ تا ۲۲]. در طیف نمونه پومیس اصلاح شیمیایی شده با HCl، تغییر در نوار مربوط به ارتعاش‌های کششی Si-O-Si مربوط به اشغال مکان‌های Si با H^+ اسید است. همچنین، نوار مشاهده‌شده در 778 cm^{-1} پهن‌تر شده است.

این تغییرات، بیانگر اصلاح شیمیایی نمونه پومیس است [۲۳]. با توجه به طیف‌های نمونه‌های پومیس اصلاح‌شده با ترکیب‌های سیلانی (ODTS و TMSCI)، مقایسه گستره

تماس صفر درجه به‌دست آمد که نشان‌دهنده رفتار فوق‌آب دوستی سطح این ماده پیش از سیلانی کردن است.

بررسی زاویه تماس قطره آب روی پومیس اصلاح‌شده با ترکیب‌های سیلانی

نتیجه‌های اندازه‌گیری زاویه تماس ایستا قطره آب روی نمونه‌های اصلاح‌شده در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که از این جدول قابل تشخیص است، پومیس اصلاح‌شده با ODTS با درصد حجمی ۰/۵، بیشترین میانگین زاویه تماس را پس از اصلاح را دارد که اطلاعات مربوط به آن‌ها در جدول قابل مشاهده است.

جدول ۱ زاویه تماس ایستا قطره آب روی نمونه‌های اصلاح‌شده با

ترکیب‌های سیلانی

شماره آزمایش	میانگین زاویه تماس قطره آب روی پومیس اصلاح‌شده (°)	اصلاح‌کننده	
		نوع	درصد حجمی
۱	146.8 ± 0.58	ODTS	۰/۲ (۰/۵ mM)
۲	150.1 ± 1.08	ODTS	۰/۵ (۱/۲۵ mM)
۳	152.3 ± 0.73	ODTS	۰/۱ (۲/۵ mM)
۴	159.2 ± 0.82	ODTS	۰/۵ (۱۲/۵ mM)
۵	156.5 ± 1.26	ODTS	۱ (۲۵ mM)
۶	147.6 ± 0.72	TMSCI	۰/۲ (۱/۵ mM)
۷	150.7 ± 1.39	TMSCI	۰/۵ (۳/۷۵ mM)
۸	150 ± 1.2	TMSCI	۰/۱ (۷/۵ mM)
۹	152.5 ± 1.8	TMSCI	۰/۵ (۳۷/۵ mM)
۱۰	149.5 ± 0.29	TMSCI	۱ (۷۵ mM)

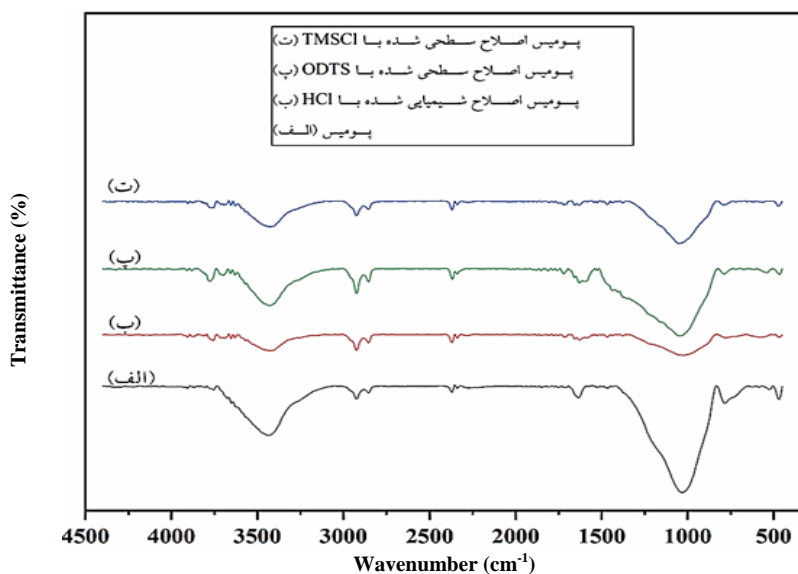
از مقایسه نتیجه‌های دو ترکیب سیلانی مورد استفاده که با هدف کاهش انرژی سطح استفاده شدند، مشخص است که میانگین زاویه تماس قطره آب قرار گرفته روی نمونه‌ها در مورد اصلاح‌کننده ODTS (با زنجیره کربنی طولانی‌تر) بیشتر از اصلاح‌کننده TMSCI است. همان‌طور که اشاره شد، با افزایش کربن در زنجیره کربنی اصلاح‌کننده‌ها، کاهش انرژی سطح نیز بیشتر است. از طرفی استفاده با

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

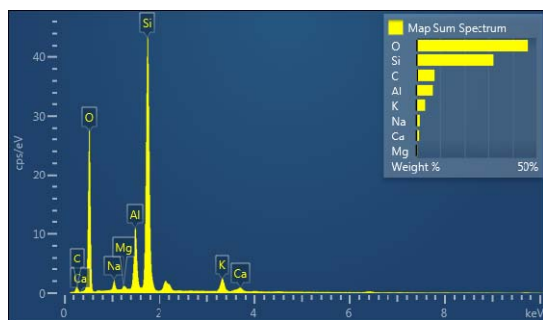
سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

روی سطح پومیس و موفقیت آمیز بودن اصلاح با ترکیب‌های سیلانی است [۲۴ تا ۲۶].

نوارهای ۱۰۵۱، ۲۸۵۰ و 2923 cm^{-1} در نمونه‌های پومیس اصلاح شده با ODTS و TMSCl با گستره نظیر در طیف پومیس اصلاح نشده، نشان‌دهنده نشست اصلاح‌کننده‌ها



شکل ۱ طیف‌های FTIR برای پومیس، پومیس اصلاح شیمیایی شده با HCl و پومیس اصلاح شده با ترکیب‌های سیلانی



شکل ۲ طیف EDS نمونه بهینه

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی (FESEM) نمونه‌ها

تصویرهای FESEM سطح پومیس در شکل ۳-الف نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود این

طیف‌سنجی پخش انرژی پرتو ایکس (EDS)

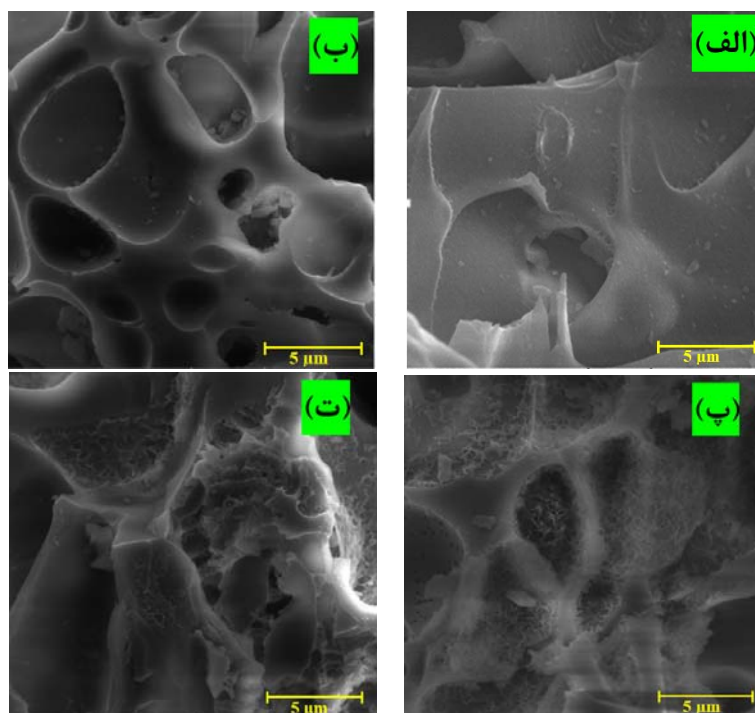
طیف تفکیک انرژی (EDS) و تجزیه عنصری نمونه بهینه در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی EDS نمونه بهینه نشان می‌دهد که عناصر اصلی و عمده تشکیل‌دهنده آن شامل اکسیژن، سیلیکون، کربن و آلومینیم است. پومیس در گزارش‌های ارائه شده شامل حدود ۶۳ درصد سیلیکا، ۱۳ تا ۱۷ درصد آلومینا و ۲ تا ۱۰ درصد پتاسیم اکسید و مابقی اکسیدهای کلسیم، منیزیم و سدیم است [۲۷ و ۲۸]. مقدار کربنی که در طیف نشان داده شده است به دلیل لایه نشانی ماده اصلاح‌کننده ODTS بر سطح پومیس است یا به عبارتی بیانگر موفقیت آمیز بودن اصلاح پومیس با ترکیب سیلانی ODTS است.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

با مقایسه ریخت سطح پومیس پیش و پس از اصلاح با ترکیب‌های سیلانی ODTS و TMSCl، تغییرهای سطحی این ماده در اثر اصلاح قابل توجه است. ویژگی‌های بافتی و ریخت‌شناسی جاذب اصلاح‌شده با ترکیب‌های سیلانی ODTS و TMSCl به ترتیب در شکل‌های ۳-پ و ۳-ت نشان داده شده است. همان‌طور که از تصویرهای پومیس اصلاح‌شده و ناهمواری‌های ایجادشده مشخص است، اثر اصلاح‌کننده‌ها که با هدف تغییر ترشوندگی استفاده شدند روی ساختار سطحی پومیس به‌طور کامل مشهود است.

نمونه سطح ناهمواری دارد، ولی حفره‌ها و تخلخل کمتری در سطح آن مشاهده می‌شود. پس از اصلاح شیمیایی با HCl سطح آن ناهموارتر شده و تخلخل و حفره‌های عمیق بیشتری به دلیل اثر اسید بر ساختار پومیس و شستشوی یون‌ها و ناخالصی‌ها، پدیدار شده است (شکل ۳-ب). این حفره‌های عمیق به دلیل اثر اصلاح شیمیایی با اسید، می‌توانند مکان‌های مناسبی برای نفوذ و جذب آلاینده‌ها باشند. از این تصویرها قابل مشاهده است که سطح پومیس متخلخل است و می‌تواند موجب جذب مؤثر آلاینده‌ها شود [۳].



شکل ۳ تصویرهای FESEM پومیس (الف)، پومیس اصلاح‌شیمیایی شده با HCl (ب) و پومیس اصلاح‌شده با ODTS (پ) و TMSCl (ت)

گونه‌ای اصلاح می‌شود که نسبت به یکی از فازها (دی‌کلرومتان یا همان فاز روغنی) مایع دوست و نسبت به فاز دیگر (آب) مایع‌گریز شده است. پس از تشکیل لایه

آزمایش انتهایی

مبنای جداسازی در این روش تفاوت در انرژی سطح و نیروهای مؤثر است. سطح جاذب در فرایند سیلانی کردن به

به‌طور کامل شبیه فرایندهای غشایی است. به دلیل ویژگی‌های فوق آب‌گریزی، هنگامی که مخلوط آب و دی‌کلرومتان روی سطح ریخته شود، می‌توان بسته‌های هوای حبس شده در ساختار میکرو را با دی‌کلرومتان جایگزین کرد و آن را از راه حفره‌های بین ذره‌ها عبور داد، در حالی که آب روی لایه مسدود می‌شود [۲۹]. فاز روغنی دی‌کلرومتان از فاز آبی سنگین‌تر است. بنابراین، فاز روغنی پایین فاز آبی قرار می‌گیرد (شکل ۴- الف). در شکل‌های ۴-ب و ۴-پ تصاویرهای مخلوط ۲۰ میلی‌لیتر آب و دی‌کلرومتان پیش و پس از جداسازی با سامانه انتهابسته آورده شده است.

جاذب در سامانه انتهابسته، فاز سنگین‌تر که چگالی بالاتری دارد (دی‌کلرومتان) به سطح جاذب می‌رسد. به دلیل ویژگی روغن‌دوستی جاذب، این سطح اجازه عبور فاز سنگین را می‌دهد. ولی وقتی آب که سبکتر است به سطح جاذب می‌رسد، جاذب که فوق آب‌گریز شده است، آب را دفع می‌کند و اجازه عبور نمی‌دهد. به این ترتیب دو فاز غیرقابل‌امتزاج آبی و روغنی از هم جدا می‌شوند.

درصد جداسازی و شار عبوری دی‌کلرومتان به‌عنوان خروجی این آزمایش بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که دی‌کلرومتان از لایه فوق آب‌گریز عبور می‌کند و آب در بالای سطح جاذب حفظ می‌شود. سازوکار جداسازی



(پ)



(ب)



(الف)

شکل ۴ آب رنگ‌شده با متیلن‌آبی و دی‌کلرومتان با قرمز روغن و سنگین‌تر از آب (الف)، مخلوط ۲۰ میلی‌لیتر آب و دی‌کلرومتان (ب) و جداسازی آب و دی‌کلرومتان با جاذب فراوری‌شده و تثبیت‌شده در سامانه انتهابسته (پ)

که در آن، m_0 و m_1 به ترتیب جرم روغن در مخلوط اولیه و پس از عبور از سامانه انتهابسته است. شار عبوری نیز با معادله ۲ قابل محاسبه است.

$$F = V / St \quad (۲)$$

مقدار جداسازی با معادله ۱ محاسبه می‌شود.

$$\text{درصد جداسازی} = (m_1/m_0) \times 100 \quad (۱)$$

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، بیشترین مقدار جداسازی در نخستین آزمایش جداسازی، ۹۸٫۳٪ به‌دست آمده و مقادیر در دوره‌های بعدی کاهش یافته است. با این حال، مقدار جداسازی پس از ده چرخه جداسازی آب و روغن، بیش از ۹۲٪ است. چسبندگی قطره‌های روغن به سامانه و فراریت دی‌کلرومتان ممکن است از دلایل اصلی کاهش بازده جداسازی باشند.

شار عبوری از لایه جاذب برحسب چرخه‌های جداسازی آب و روغن برای پومیس در شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش چرخه‌های جداسازی آب و روغن، شار کاهش می‌یابد. مقادیر طی ۱۰ چرخه برای پومیس از ۸۴۲۲/۳۸ تا $1 \text{ m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ۳۴۴۵/۵۲ متغیر است. کاهش شار با افزایش چرخه‌های جداسازی آب و روغن به‌طور عمده به دلیل تجمع لایه روغن بین آب و سطح ذره‌های جاذب است که می‌تواند مسیر نفوذ مؤثر را مسدود کند [۳۰]. با این حال مقادیر شار به‌دست آمده بسیار بیشتر از مقادیر گزارش شده با غشای فراصافش صنعتی معمولی است که تحت فشار خارجی کار می‌کنند. همچنین، با توجه به اینکه در این مطالعه جداسازی آب و روغن فقط با نیروی جاذبه انجام شده است، منطقی است که این فرایند از نظر بازده انرژی نیز بسیار کارآمد به حساب آید [۳۱ و ۳۲].

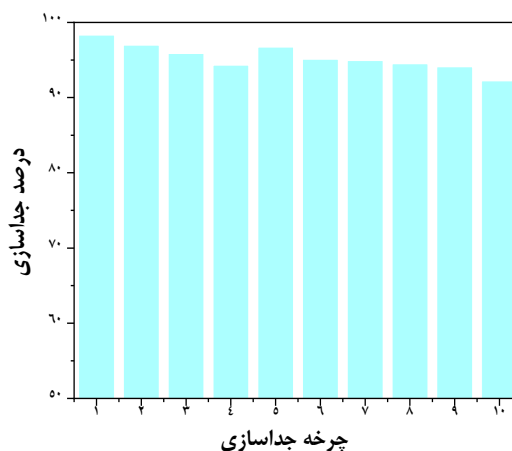
نتیجه‌های به‌دست آمده از سایر پژوهش‌ها در زمینه جداسازی آب و روغن در جدول ۲، به‌صورت مقدار جداسازی و شار عبوری جاذب‌ها گزارش شده است. برپایه این جدول، نتیجه‌های به‌دست آمده طی این پژوهش در مقایسه با سایر مقاله‌ها، نتایجی قابل قبول و مطلوب هستند.

که در آن، F و V به ترتیب شار ($\text{l m}^{-2}\text{h}^{-1}$) و حجم روغن عبوری (l) در نظر گرفته می‌شوند. S و t مساحت سطح مقطع لایه جاذب (m^2) و مدت زمان عبور (h) است.

برای نمونه بهینه پومیس مقادیر و اطلاعات مربوط که در حین آزمایش ثبت شده بود در معادله‌های ۱ و ۲ جای‌گذاری شدند و مقدار جداسازی و شار عبوری طی آزمایش انتهایی به ترتیب برابر ۹۸٫۳٪ و $1 \text{ m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ۸۴۲۲/۳۸ به‌دست آمد. برای نمونه‌های شاهد پومیس (پومیس بدون اصلاح با HCl و پومیس اصلاح‌شده با HCl مقدار جداسازی و شار عبوری طی آزمایش انتهایی برابر صفر بود. به‌علت ویژگی فوق‌آب‌دوستی بالای نمونه‌های شاهد، افزون بر عبور فاز روغنی، فاز آب نیز به داخل ماده نفوذ می‌کند و موجب عبور فاز آبی نیز می‌شود.

آزمایش چرخه متوالی جداسازی

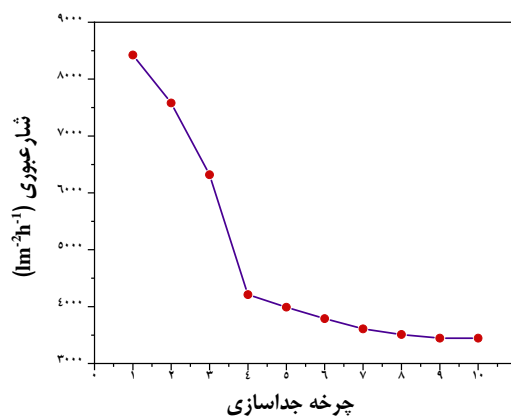
اطلاعات مربوط به آزمایش جداسازی انتهایی متوالی با تکرار ده مرتبه برای محاسبه درصد جداسازی و شار عبوری (با معادله‌های ۱ و ۲) در هر تکرار ثبت شدند. شکل ۵ تغییرهای مقدار جداسازی جاذب پومیس در مقابل چرخه‌های جداسازی آب و روغن را نشان می‌دهد.



شکل ۵ نمودار تغییرهای درصد جداسازی برحسب چرخه جداسازی نمونه بهینه

تعویض می‌شوند و این پدیده منجر به از بین رفتن ویژگی‌های فوق‌آب‌گریزی می‌شود [۱۸]. در سال‌های اخیر، چند مطالعه در مورد پایداری مواد فوق‌آب‌گریز تحت غوطه‌وری در آب گزارش شده است.

فن و همکارانش تغییرات زاویه تماس و مربوط به فیلم‌های فوق‌آب‌گریز را به عنوان تابعی از زمان غوطه‌وری در آب بررسی کردند [۳۷]. چو و همکارانش نشان دادند که فوق‌آب‌گریزی پوشش‌های مبتنی بر آلیاژ منیزیم پس از ۱۰ ساعت از بین نرفته است [۳۸]. شکل ۷ تغییرهای مقادیر زاویه تماس ایستا را بر حسب زمان غوطه‌وری برای نمونه بهینه را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که زاویه تماس پس از ۶ ساعت از 159.3° به 153.3° کاهش یافته است. در نهایت نمونه بهینه نشان داد که می‌تواند ماهیت فوق‌آب‌گریزی ($150^\circ >$ زاویه تماس) خود را پس از غوطه‌وری در آب طی مدت موردبررسی (حدود ۶ ساعت) حفظ کند.



شکل ۶ نمودار تغییرهای شار عبوری بر حسب چرخه جداسازی نمونه بهینه

آزمایش پایداری غوطه‌وری در آب

یکی از چالش‌های اصلی در استفاده عملی از مواد فوق‌آب‌گریز، تضعیف فوق‌آب‌گریزی آن‌ها به دلیل غوطه‌وری طولانی مدت در آب است [۳۶]. وقتی مواد فوق‌آب‌گریز برای مدت طولانی با آب در تماس باشند، بسته‌های هوای محصور در حفره‌های مواد جاذب متخلخل به تدریج با ذره‌های آب

جدول ۲ درصد جداسازی و شار عبوری فاز روغن به دست آمده از سایر پژوهش‌ها

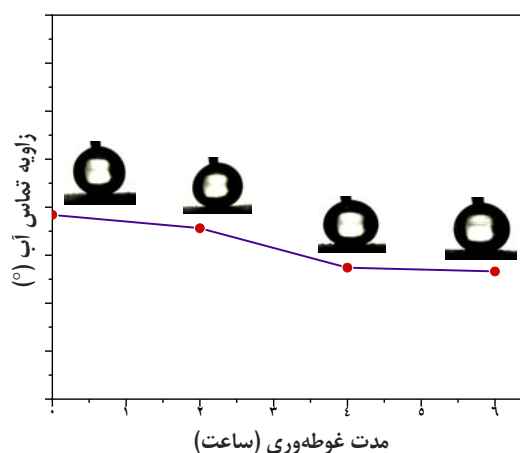
مرجع	شمار عبوری فاز روغن (l m ⁻² h ⁻¹)	درصد جداسازی	زاویه تماس ایستا (°)	جاذب
این پژوهش	۸۴۲۲/۳۸	۹۸/۳	159.2 ± 0.82	پومیس اصلاح شده با اکتادسیل تری کلروسیلان
[۳۳]	۶۱۲۰	۹۹/۵	152 ± 2	دیاتومیت اصلاح شده با اکتادسیل تری متوکسی سیلان
[۲۶]	-	۹۶/۶	154.0 ± 1.2	سنگ کوارتز اصلاح شده با نانوذره‌های سیلیکا فوق آب‌گریز
[۱۸]	۲۵۴۰	۹۵	163.8 ± 1.5	روی اکسید
[۳۴]	۱۴۴۰-۷۲۰۰	۱۰۰	160 ± 1	مش فلزی Cu _x S اصلاح شده با استتاریک اسید
[۳۵]	-	۹۵	151 ± 5	مش فلزی CuCl اصلاح شده با دودکان تیول

اصلاح شده با زنجیره کربنی طولانی‌تر، بیشتر است. همان‌طور که اشاره شد، با افزایش کربن در زنجیره کربنی اصلاح‌کننده‌ها، کاهش انرژی سطح نیز بیشتر است، ولی استفاده با مقادیر بالا از این اصلاح‌کننده‌ها، می‌تواند موجب کاهش ویژگی‌های ترشوندگی موردنظر شود.

۳. نتیجه‌های عملیات انتهایی نشان داد که جداسازی آب و دی‌کلرومتان به‌صورت مقدار جداسازی و شار عبوری از نمونه بهینه برابر ۹۸/۳٪ و $۸۴۲۲/۳۸ \text{ Im}^{-2}\text{h}^{-1}$ بود.

۴. آزمایش‌های جداسازی انتهایی متوالی با تکرار ده مرتبه برای نمونه بهینه انجام شد و درصد جداسازی پس از ده چرخه جداسازی آب و دی‌کلرومتان، بیش از ۹۲٪ بود. از طرفی با افزایش چرخه‌های جداسازی آب و دی‌کلرومتان، شار عبوری برای پومیس از $۸۴۲۲/۳۸$ تا $۳۴۴۵/۵۲ \text{ Im}^{-2}\text{h}^{-1}$ متغیر بود.

۵. برای بررسی پایداری ترشوندگی نمونه بهینه، آزمایش غوطه‌وری در آب در مدت ۶ ساعت انجام شد. زاویه تماس پس از ۶ ساعت از $۱۵۹/۲^\circ$ به $۱۵۳/۳^\circ$ کاهش یافت و نمونه بهینه نشان داد که می‌تواند ماهیت فوق‌آب‌گریزی ($> ۱۵۰^\circ$) زاویه تماس) خود را پس از غوطه‌وری در آب طی مدت مورد بررسی حفظ کند.



شکل ۷ تغییرهای زاویه تماس ایستا نمونه بهینه برحسب مدت غوطه‌وری در آب

نتیجه‌گیری

می‌توان نتیجه‌های به‌دست آمده از این پژوهش را به‌صورت زیر بیان کرد:

۱. با استفاده از طراحی یک عامل در یک زمان، دو عامل نوع اصلاح‌کننده و غلظت اصلاح‌کننده در گستره‌های معین، برای پومیس ارزیابی شد و شرایط بهینه برای پومیس با رفتار ترشوندگی فوق‌آب‌گریز و فوق‌روغن‌دوست با میانگین زاویه تماس $۱۵۹/۲ \pm ۰/۸۲^\circ$ به‌دست آمد.

۲. مقایسه نتیجه‌های دو اصلاح‌کننده‌های به‌کارگرفته‌شده که با هدف کاهش انرژی سطح استفاده شدند، مشخص کرد که میانگین زاویه تماس قطره آب قرارگرفته بر نمونه‌های

مراجع

- [1] Jamaly, S.; Giwa, A.; Hasan, S.W.; Journal of Environmental Sciences (China). 37, 15–30, 2015.
- [2] Chu, Z.; Feng, Y.; Seeger, S.; Angewandte Chemie - International Edition. 54, 2328–2338, 2015.
- [3] Chen, P.C.; Xu, Z.K.; Scientific Reports 3, 2776, 2013.
- [4] Ivshina, I.B.; Kuyukina, M.S.; Krivoruchko, A.V.; Elkin, A.A.; Makarov, S.O.; Cunningham, C.J.; Peshkur, T.A.; Atlas, R.M.; Philp, J.C.; Environmental Sciences: Processes and Impacts. 17, 1201–1219, 2015.
- [5] Wu, J.; An, A.K.; Guo, J.; Lee, E.J.; Farid, M.U.; Jeong, S.; Chemical Engineering Journal 314, 526–536, 2017.

- [6] Kayvani Fard, A.; Rhadfi, T.; Mckay, G.; Al-marri, M.; Abdala, A.; Hilal, N.; Hussien, M.A.; *Chemical Engineering Journal* 293, 90–101, 2016.
- [7] Gursoy-Haksevenler, B.H.; Arslan-Alaton, I.; *Water Science and Technology* 69, 1453–1461, 2014.
- [8] Zhang, Y.; Wu, B.; Xu, H.; Liu, H.; Wang, M.; He, Y.; Pan, B.; *Nano Impact* 3–4, 22–39, 2016.
- [9] Yao, X.; Chen, Q.; Xu, L.; Li, Q.; Song, Y.; Gao, X.; Quéré, D.; Jiang, L.; *Advanced Functional Materials* 20, 656–662, 2010.
- [10] Xue, Z.; Cao, Y.; Liu, N.; Feng, L.; Jiang, L.; *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 2445–2460, 2014.
- [11] Navarathna, C.M.; Bombuwala Dewage, N.; Keeton, C.; Pennisson, J.; Henderson, R.; Lashley, B.; Zhang, X.; Hassan, E.B.; Perez, F.; Mohan, D.; Pittman, C.U.; Mlsna, T.; *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12, 9248–9260, 2020.
- [12] Hadi, H.J.; Al-Zobai, K.M.M.; Alatabe, M.J.A.; *Current Applied Science and Technology* 20, 494–511, 2020.
- [13] Lundgren, M.; Allan, N.L.; Cosgrove, T.; *Langmuir* 23, 1187–1194, 2007.
- [14] Pouloupoulos, S.G.; Voutsas, E.C.; Grigoropoulou, H.P.; Philippopoulos, C.J.; *Journal of Hazardous Materials* 117, 135–139, 2005.
- [15] Nazhipkyzy, M.; Nurgain, A.; Florent, M.; Policicchio, A.; Badosz, T.J.; *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(3), 103074, 2019.
- [16] Gupta, V.K.; Suhas,; *Journal of Environmental Management* 90(8), 2313–2342, 2009.
- [17] Shayesteh, H.; Rahbar-Kelishami, A.; Norouzbeigi, R.; *Desalination and Water Treatment* 57, 12822–12831, 2016.
- [18] Velayi, E.; Norouzbeigi, R.; *Ceramics International* 44, 14202–14208, 2018.
- [19] Shayesteh, H.; Norouzbeigi, R.; Rahbar-Kelishami, A.; *Surfaces and Interfaces* 26, 101315, 2021.
- [20] Sepehr, M.N.; Amrane, A.; Karimaian, K.A.; Zarrabi, M.; Ghaffari, H.R.; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 635–647, 2014.
- [21] Guler, U.A.; Sarioglu, M.; *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 12(79), 1-11, 2014.
- [22] Shayesteh, H.; Raji, F.; Rahbar-Kelishami, A.; *Surfaces and Interfaces* 22, 100806, 2021.
- [23] Soleimani, H.; Mahvi, A.H.; Yaghmaeian, K.; Abbasnia, A.; Sharafi, K.; Alimohammadi, M.; Zamanzadeh, M.; *Journal of Molecular Liquids* 290, 13–17, 2019.
- [24] Pratiwi, N.; Arief, S.; Wellia, D.V.; *ChemistrySelect* 5, 1450–1454, 2020.
- [25] Darmawan, A.; Rasyid, S.A.; Astuti, Y.; *Surface and Interface Analysis* 53, 305–313, 2021.
- [26] Liu, P.; Niu, L.; Tao, X.; Li, X.; Zhang, Z.; Yu, L.; *Applied Surface Science* 447, 656–663, 2018.
- [27] Çifçi, D.İ.; Meriç, S.; *Desalination and Water Treatment* 57, 18131–18143, 2016.
- [28] Shayesteh, H.; Rahbar-Kelishami, A.; Norouzbeigi, R.; *Journal of Molecular Liquids* 221, 1–11, 2016.
- [29] Zhu, H.; Duan, R.; Wang, X.; Yang, J.; Wang, J.; Huang, Y.; Xia, F.; *Nanoscale* 10, 13045–13054, 2018.
- [30] Jain, R.; Pitchumani, R.; *Langmuir* 34, 3159–3169, 2018.
- [31] Zhu, X.; Dudchenko, A.; Gu, X.; Jassby, D.; *Journal of Membrane Science* 529, 159–169, 2017.
- [32] Prince, J.A.; Bhuvana, S.; Anbharasi, V.; Ayyanar, N.; Boodhoo, K.V.K.; Singh, G.; *Water Research* 103, 311–318, 2016.
- [33] Li, J.; Cui, M.; Tian, H.; Wu, Y.; Zha, F.; Feng, H.; Tang, X.; *Separation and Purification Technology* 189, 335–340, 2017.
- [34] Khosravi, M.; Azizian, S.; Boukherroub, R.; *Separation and Purification Technology* 215, 573–581, 2019.

- [35] Chen, J.; Guo, D.; Huang, C.; Wen, X.; Xu, S.; Cheng, J.; Pi, P.; *Materials Letters* 233, 328–331, 2018.
- [36] Saleh, T.A.; Baig, N.; Alghunaimi, F.I.; Aljuryyed, N.W.; *RSC Advances* 10, 5088–5097, 2020.
- [37] Fan, Y.; He, Y.; Luo, P.; Chen, X.; Liu, B.; *Applied Surface Science* 368, 435–442, 2016.
- [38] Chu, Q.; Liang, J.; Hao, J.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 443, 118–122, 2014.

Recent chemical advances in pyrroles: Synthesis, properties, and application of pyrroles

Zahra Sadri¹, Farahnaz K. Behbahani^{2,*}

1. Ph.D student of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.
2. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

Abstract: Harmful effects of industry on the environment and human health have led chemists to find effective and new methods to eliminate or reduce the negative effects of chemical reactions and also reduce the release of hazardous substances during chemical reactions. With regard to this issue, in this review article, the synthetic methods of pyrrole compounds, their properties and applications, which are one of the most important heterocyclic compounds in organic chemistry, are reported. Pyrrole compounds are of great importance in medicinal chemistry and organic synthesis. These compounds play a very important role in nature. So far, many methods have been proposed for the synthesis of these compounds, the most common of which is the Paul-Noor method with various catalysts. In recent years, the synthesis of biomass-containing macromolecules and other materials, such as pyrrole-containing polymers, has received special attention. All this research requires an effective and high-efficiency method for the synthesis of pyrroles, which is still considered by researchers to optimize the parameters despite the passage of about 100 years.

Keywords: Pyrrole, Synthesis, Amines, Diketones, Catalyst

Oxidative Desulfurization of Gas Condensate by Molybdenum-Based Polyoxometalates

Zohre Taherkhani^{1*}, Mohammad Hasan Ghetmir², Mahmood Andache³

1. Assistant Prof. of Chemical Process Design Research Group, ACECR, Faculty of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. B.Sc of chemistry in Department of Chemistry, Omidiyeh Branch, Islamic Azad University, Omidiye, Iran.
3. Ph.D student in Department of Chemistry, Alburz Campus, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract: The presence of sulfur compounds in gas condensate is one of the problems in the field of fuel. In this study, the oxidative desulfurization (ODS) process of gas condensate of Ilam refinery was completely studied using molybdenum-based polyoxometalates catalyst. The catalyst was synthesized using a simple method and characterized by FTIR and BET tests. The ODS catalytic activity of gas condensate with total sulfur of 3780 ppm was evaluated in the presence of peroxide hydrogen. The effect of catalyst amount, oxidizing agent amount and operating parameters including temperature, time and type of extraction solvent was investigated on the efficiency of ODS process and solvent effectiveness factor. The results showed that the highest conversion and effectiveness factor were 97.4% and 8.11, respectively under optimal conditions of catalyst amount of 0.02 wt.% relative to the condensate, the oxidizing agent amount of 6.64 wt.%, temperature of 70°C and reaction time of 3 h in the presence of dimethylformamide solvent. At this condition, the total sulfur content of the gas condensate reduced from 3780 to 100 ppm. The results showed that the efficiency of ODS process is firstly increased by increasing the temperature and catalyst molar ratio, and then the inverse trend is observed. It was concluded that the reaction time had a positive effect on ODS efficiency. Also, the kinetics and mechanism of ODS reaction were discussed and the mean constant desulfurization rate of ODS was obtained to be 0.022 min⁻¹.

Keywords: Oxidative desulfurization (ODS) process, Gas condensate, Catalyst, Polyoxometalates.

Invention of a new method for indirect measurement of dimercaprol using the on/off fluorescence emission of functionalized graphene dots

Mohammad Hassan Amini^{1*}

1. Assistant Professor of Institute of Clean Technologies, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract: Dimercaprol with a molecular structure containing two groups of thiols is a suitable drug in the treatment of heavy metal poisoning. The use of graphene quantum dots has been highly regarded by researchers in various fields, including the manufacture of chemical sensors, due to their low cost and availability of raw materials, non-toxicity and simple method of their synthesis. In this study, the fluorescence emission of graphene quantum dots whose surface was functionalized with monoethanolamine was used to develop a new method for indirect measurement of dimercaprol concentration. At first, the fluorescence emission of quantum dots quenched in the presence of mercury ions due to the complex formation of mercury ion with functional groups of quantum dots. Then by increasing dimercaprol and forming a strong complex with mercury, the quantum dots released and their fluorescence emission restored. In the invented method, by detecting the linear relationship between quantum dot emission recovery and dimercaprol concentration, in optimal conditions, dimercaprol was measured at concentrations between 0.1-5 μM and with a detection limit of 50 nM in aqueous solutions.

Keywords: Graphene Quantum Dots, Dimercaprol, Fluorescence Emission, Measurement

Using of steel slag and waste rusted iron shavings for biosynthesis of nano zero-valent iron nanoparticles with magnetite coating

Saber Mousazadeh¹, Shahab Shariati^{2,*}, Mohammad Yousefi³, Sahar Baniyaghoob⁴, Hassan Kefayati⁵

1. Ph.D Student of Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Professor of Department of Chemistry, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.
3. Associate Prof. of Department of Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Chemistry, Tehran Medicine Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
5. Associate Prof. of Department of Chemistry, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.

Abstract: In the present study, iron ions were prepared by chemical digestion from waste rusted iron shavings and steel slag. The zero-valent iron nanoparticles (nZVI) were synthesized by reduction of iron ions from steel scrap and steel slag with *Camellia sinensis* extract (tea) and coated by magnetite (Fe₃O₄). For this purpose, the leaf extract of *Camellia sinensis* was extracted using microwave waves as an environmentally friendly method and used as a reducing agent for the synthesis of nZVI. Then, the magnetite coating was placed on the zero-valent iron core to create a magnetic property. The properties and morphology of synthetic magnetic nanoparticles were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The specific surface area and magnetic property of the nanoparticles were determined by adsorption and desorption isotherms (BET) and vibrating sample magnetometry (VSM) as 3.59 m² g⁻¹ and 6.5 emu g⁻¹, respectively. The results confirmed the formation of magnetite on the core of zero-valent iron nanoparticles and the average diameter of synthetic particles was estimated to be about 20 nm. Using waste and slag sources and using plant extract as a reducing agent lead the proposed method to be considered as a green and economical method for synthesizing the core-shell nanostructure of zero-valent iron nanoparticles with magnetite coating.

Keywords: Zero-valent iron nanoparticles, *Camellia sinensis*, Poly phenol, Steel slag

Preparation of polyaluminium chloride and polyaluminum ferric chloride chemical coagulants for water treatment and comparison of their efficiency with commercial sample

Akbar Rostami-Vartooni^{1,*}, Ali Reza Moradzadeh Aghbalagh², Ali Shaker³

1. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran.
2. M.Sc. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran.
3. Ph.D Student of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Abstract: In this research, due to the practical and economic advantages of aluminum-based coagulants, the polyaluminum chloride and polyaluminum ferric chloride samples were synthesized using a simple and low-cost method. The prepared polymers were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, field-emission scanning electron microscopy, and energy dispersive X-ray spectroscopy. Based on infrared spectroscopy analysis, it is determined that the structural property of the synthesized polymers is similar to that of commercial coagulant. The peaks related to asymmetric stretching vibrations of the Fe-OH-Fe or Al-OH-Al bonds and bending vibration of the Fe-OH bond can be appeared in the range of $1030-1130\text{ cm}^{-1}$ and 770 cm^{-1} , respectively. The Al, Cl, O and Fe elements are seen in iron-containing samples. Finally, the performance of polymeric coagulants in the flocculation process of water purification was investigated by the jar test apparatus. The obtained results showed that the PAC sample has a better coagulation ability and the iron-containing coagulants play a more appropriate role at higher turbidity.

Keywords: Polymeric coagulants, Coagulation, Water and wastewater treatment, Polyaluminium chloride, Polymaluminum ferric chloride

Evaluation of flow patterns maps of diclofenac sodium solvent extraction in microfluidic systems based on dimensionless numbers

Mahvash Ansarimehr¹, Ahmad Rahbar Kelishami^{*2}, Hadi Shayesteh³

1. M.Sc. in Chemical Engineering, Separation Process and Material processing, Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.
2. Associate of Chemical Engineering, Separation Process and Material processing, Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.
3. Ph.D. candidate in Chemical Engineering, Separation Process and Material processing, Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.

Abstract: In the present study, the diclofenac (DF) solvent extraction from aqueous solution using tetra-n-butyl ammonium bromide (TBAB) in Y-type microfluidic junctions with liquid-liquid two-phase flow patterns was studied. Reynolds, Weber, and Capillary dimensionless numbers have been used to investigate the competition between forces affecting the flow patterns. In low capillary and Weber numbers, a slug flow is formed, which indicates that at low velocities of two-phase tension is the force affecting the two-phase flow. With increasing the total flow rate from 1.2 ml/h to 2 ml/h, which is in the range of slug flow, the extraction efficiency decreased from 93% to 90.4%. With increasing the total flow rate from 4 mL/h to 12 ml/h, the slug flow became parallel, and the extraction efficiency decreased from 64.2% to 45.2%. By examining the mass transfer function of microchannels, it can be said that the higher the total flow rate (from 1.2 to 2 ml/h), the more the internal rotations increase, and as a result, the mass transfer coefficient increases from 0.131 1/s to 0.191 1/s. In parallel flow, with an increasing flow rate from 4 ml/h to 12 mL/h due to decreasing residence time and increasing the driving force of concentration, the mass transfer coefficient increases from 0.241 1/s to 0.283 1/s.

Keywords: Microfluidic, Solvent extraction, Flow patterns, Reynolds, Weber, Capillary.

Detection and measurement of the pistachio oil adulteration using absorption spectrophotometry method combined with continuous wavelet transform: Zero crossing points detection

R. Dastaran¹, A. Sheibani^{2,*}, M. Reza Shishehbore²

1. Ph.D. student of Department of Chemistry, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran.
2. Associate Prof. of Department of Chemistry, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran.

Abstract: In this paper, the detection of pistachio oil adulteration with cheaper oils including sunflower, soybean, corn, castor and hazelnut has been investigated and determined. Firstly, different continuous wavelet transforms have been studied and tested that morl, fk18 and sym7 techniques were found to be suitable for the processing of absorption spectra. The calibration curves of cheaper oils were plotted by determining the intensity of wavelet signals in zero crossing points. These curves were linear for 10-50% of cheaper oil in pistachio oil with the correlation coefficients higher than 0.994. Recovery and relative standard deviation results, as accuracy and precision parameters; were in the range of 98.4 to 102.3% and 0.9 to 3.8%, respectively. The quantification limit of pistachio oil adulteration was 5.0% (w/w) for the studied cheaper oils. Other advantages of the proposed method were simple, fast, low cost and also without the need to separation step.

Keywords: Pistachio oil adulteration, Continuous wavelet transform, Zero crossing point

Synthesis of Chitosan-Folic acid/ Fe_3O_4 Nanocomposite from Shrimp Shells and its Antibacterial Activities on Escherichia coli and Staphylococcus aureus

J. Ordoukhanian^{1,*}, S. Mozaffari¹, N. Ajami², S. Nahal³

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran
2. Associate Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran
3. M.Sc Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Abstract: In this study, by preparing chitosan from shrimp shells which is low- cost and available, the degradable and biocompatible nanocomposite from folic acid functionalized chitosan was obtained by the addition of Fe_3O_4 nanoparticles. First, by adding folic acid in an acidic medium to the prepared chitosan, the chitosan-folic acid derivative was obtained via ultrasonic dispersion. Then, by adding it to the solution of Fe_3O_4 nanoparticles prepared by co-precipitation method from Fe (II) and Fe (III) salts, chitosan- folic acid/ Fe_3O_4 nanocomposite was prepared which has special antibacterial properties on some pathogenic microorganisms. The properties of the prepared nanocomposite were investigated by Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD) analysis. The results of antibacterial tests showed that both the derivatives prepared from chitosan at the concentration of 200 $\mu\text{g/ml}$ could inhibit the growth of gram-negative Escherichia coli and gram-positive Staphylococcus aureus.

Keywords: Nanocomposite, Chitosan, Fe_3O_4 , Shrimp shells, Antibacterial activity

The effect of post-synthesis modification of Faujasite zeolites (X, Y) on the catalytic performance of diesel hydrodesulfurization process

Hamid Karami¹, Mohammad Kazemeini², Saeed Soltanali^{3,*}, Mehdi Rashidzadeh⁴

1. M.Sc. student of Chemical Engineering, Dept. of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.
2. Professor of Chemical Engineering, Dept. of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of, Catalysis Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.
4. Associate Prof. of Chemistry, Catalysis Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

Abstract: In order to achieve higher acidity and volume of mesopores in Faujasite zeolites which are considered as the main and important component of catalysts, post-preparation modification method (dealumination) with different techniques such as acid treatment (with H₄EDTA) and thermal treatment were applied. Modified zeolites were used in the preparation of HDS catalyst. X-ray diffraction, atomic absorption spectroscopy (AAS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), temperature programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), and field emission scanning electron microscopy (FESEM) were used to investigate the physicochemical properties of the samples. Atomic adsorption analysis showed an increase in the ratio of silicon to aluminum in the modified samples. In the Na-Y and Na-X zeolites, after dealumination the Si/Al ratio increased from 2.27 and 1.2 to 7.8 and 2.2, respectively. The dealumination process led to exit of structural aluminum of zeolite and increase of acidity. During the dealumination process, acidity of Na-Y zeolite was increased from 0.72 to 1.96 mmol NH₃/g and in Na-X zeolite, the acidity increased from 0.95 to 32.0 mmol NH₃/g. Surface area and pores volume of the samples were determined by BET and BJH methods. The results showed that the Surface area of the samples were decreased and pores volume of them increased after dealumination. Catalytic study of the catalysts in the HDS process showed that the prepared catalysts had a better performance than the trade catalyst in removing sulfur compounds. By increasing acidity, the removal of sulfur compounds increased. So, Cat-De-Y catalyst had the highest acidity and sulfur removal rate (Conversion = 89 %).

Keywords: Hydrodesulfurization; Faujasite zeolite; Dealumination; Post-preparation.

Microextraction and preconcentration of nickel in chocolate samples by SrFe₁₂O₁₉@CTAB magnetic nanoparticles and determination by electrothermal atomic absorption spectroscopy

Vahid Mortazavi Nik¹, Elaheh Konoz^{2,*}, Alireza Feizbakhsh³, Amir Abdullah Mehrdad Sharif⁴

1. Ph.D Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University, Central Tehran Branch Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran, Iran
3. Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
4. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: Cocoa beans contain unsaturated fats and a nickel catalyst is used to hydrate the unsaturated fats. Nickel can be present in high concentrations in chocolate. In this research, dispersion solid phase extraction combined with electrothermal atomic absorption method as a new method for measuring nickel in chocolate samples. First, strontium hexaferrite magnetic nanosorbents were synthesized. Then its surface was modified with acetyl trimethylammonium bromide (CTAB) surfactant and magnetic nanosorbent SrFe₁₂O₁₉@CTAB was prepared. The characteristics of the synthesized adsorbent were studied by thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetric (TGA-DSC), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), vibrating sample magnetometer (VSM), and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The optimum amount of effective parameters of extraction (pH=8, adsorbent amount of 50 mg, and type of eluent solvent of 2% (v/v) methanol in nitric acid with a volume of 2 ml) were obtained. Finally, nickel was preconcentrated in real chocolate samples under optimal conditions. It was measured by electrothermal atomic absorption spectrometer. Analytical parameters such as linear working range of the calibration curve 1-100 µg l⁻¹, the detection limit (LOD) 0.45 µg kg⁻¹, the recovery values ranged from 97.8 to 100.2%, relative standard deviation of 0.22-0.68% for all samples and preconcentration factor of 50 were found. This method is a simple, fast, low-cost, effective, high sensitivity, and environmentally friendly method for measuring nickel in chocolate samples.

Keywords: Nickel, Dispersion solid phase extraction, Electrothermal atomic absorption, Chocolate, SrFe₁₂O₁₉@CTAB

Synthesis and modification of ZSM-22 zeolite surface by Fe, Zr and Sr metals and studying their catalytic properties in biodiesel production reaction

Maryam Haghghi^{1,*}, Mehraoosh Fereidooni²

1. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemistry, Faculty of Physics and Chemistry, Department of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student of Nanochemistry, Department of Chemistry, Faculty of Physics and Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, zeolite ZSM-22 was synthesized via hydrothermal method. The obtained precipitate and ammonium nitrate solution were mixed together under reflux condition and the hydrogen was loaded into its structure. Zeolite synthesis conditions such as pH, synthesis time, and Si/Al ratio were also optimized during synthesis. Subsequently, to enhance the catalytic efficiency of the zeolites, Fe, Zr, and Sr were loaded onto the H-ZSM-22 structure during synthesis. Also, the activity of the synthesized catalysts and their effect on the process of esterification of oleic acid was investigated. To increase the efficiency of the esterification process, parameters such as temperature, reaction time, catalyst weight, molar ratio of oil to alcohol, and pH were optimized using potassium hydroxide salt. The results show that the yield of oleic acid at optimum conditions such as 0.3 g catalyst, temperature 70°C, 1:10 mmol molar ratio of oil to alcohol, 48 h duration and absence of potassium hydroxide, and using of the 22-Zr-H-ZSM catalyst is 48% that is more than of the other synthesized catalysts.

Keywords: ZSM-22, Esterification, Biodiesel, Strontium, Zirconium

Investigation of the pumice mineral adsorbent silanization in oil/water separation

Parvaneh Raesi¹, Reza Norouzbeigi^{2,*}, Hadi Shayesteh³

1. M.Sc. in Chemical Engineering, Separation Process and Material processing Department, Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Chemical Engineering, Separation Process and Material processing Department, Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.
3. Ph.D. candidate in Chemical Engineering, Separation Process and Material processing Department, Faculty of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.

Abstract: The aim of the present study was to prepare pumice, an oil adsorbent, and performance evaluation of the mineral material in oil/water separation. By applying one factor at a time method, the effect of the modifier type (octadecyl trichlorosilane and trimethylchlorosilane) and the modifier concentration (within a specific range) were evaluated for the pumice. The optimum water contact angle of pumice was obtained $159.2 \pm 0.82^\circ$. Instrumental characterizations were performed to determine the properties of the adsorbents. Also, the presence of modifiers on the surface of the pumice was confirmed. The removal efficiency and flow rate of dichloromethane from water using pumice were 98.3% and $8422.38 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$, respectively. Also, separation efficiency experimental in ten cycles was performed, and the separation efficiency was still above 92% after ten cycles of oil/water separation. On the other hand, with increasing separation cycles, the flux decreased from 8422.38 to $3445.52 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$. The variation of water contact angle values vs. water immersion time was evaluated to examine the particles' durability. After 6 h, water contact angle decreased from 159.2° to 153.3° .

Keywords: Oil/water separation, Pumice, Superhydrophobicity, Contact angle.

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

- Recent chemical advances in pyrrols: Synthesis, properties, and application of pyrrols163**
Zahra Sadri, Farahnaz K. Behbahani
- Oxidative Desulfurization of Gas Condensate by Molybdenum-Based Polyoxometalates 164**
Zohre Taherkhani, Mohammad Hasan Ghetmir, Mahmood Andache
- Invention of a new method for indirect measurement of dimercaprol using the on/off fluorescence emission of functionalized graphene dots 165**
Mohammad Hassan Amini
- Using of steel slag and waste rusted iron shavings for biosynthesis of nano zero-valent iron nanoparticles with magnetite coating 166**
Saber Mousazadeh, Shahab Shariati, Mohammad Yousefi, Sahar Baniyaghoob, Hassan Kefayati
- Preparation of polyaluminium chloride and polyaluminum ferric chloride chemical coagulants for water treatment and comparison of their efficiency with commercial sample 167**
Akbar Rostami-Vartooni, Ali Reza Moradzadeh Aghbalagh, Ali Shaker
- Evaluation of flow patterns maps of diclofenac sodium solvent extraction in microfluidic systems based on dimensionless numbers 168**
Mahvash Ansarimehr, Ahmad Rahbar Kelishami, Hadi Shayesteh
- Detection and measurement of the pistachio oil adulteration using absorption spectrophotometry method combined with continuous wavelet transform: Zero crossing points detection 169**
R. Dastaran, A. Sheibani, M. Reza Shishehbore
- Synthesis of Chitosan-Folic acid/ Fe₃O₄ Nanocomposite from Shrimp Shells and its Antibacterial Activities on Escherichia coli and Staphylococcus aureus..... 170**
J. Ordoukhanian, S. Mozaffari, N. Ajami, S. Nahal

The effect of post-synthesis modification of Faujasite zeolites (X, Y) on the catalytic performance of diesel hydrodesulfurization process 171

Hamid Karami, Mohammad Kazemeini, Saeed Soltanali, Mehdi Rashidzadeh

Microextraction and preconcentration of nickel in chocolate samples by SrFe₁₂O₁₉@CTAB magnetic nanoparticles and determination by electrothermal atomic absorption spectroscopy 172

Vahid Mortazavi Nik, Elaheh Konozi, Alireza Feizbakhsh, Amir Abdullah Mehrdad Sharif

Synthesis and modification of ZSM-22 zeolite surface by Fe, Zr and Sr metals and studying their catalytic properties in biodiesel production reaction..... 173

Maryam Haghighi, Mehraoosh Fereidooni

Investigation of the pumice mineral adsorbent silanization in oil/water separation..... 174

Parvaneh Raeisi, Reza Norouzbeigi, Hadi Shayesteh