



نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

(علمی-پژوهشی)

سال هفدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۲

- ۱ **مروری جامع بر روش‌های جلوگیری از خوردگی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی**
مجید میرزایی، طیبه محبی و علیمراد رشیدی
- ۲۴ **تثبیت نانوذره‌های پالادیم بر سطح نقاط کوانتومی مغناطیسی بر پایه کربن کیتوسان و کارایی کاتالیستی آن در کاهش نیتروآرن‌ها**
فاطمه رفیعی و نیلوفر تاج‌فر
- ۳۸ **بهینه‌سازی فرایند انعقاد شیمیایی و انعقاد الکتریکی در تصفیه پساب پتروشیمی شهید تندگویان**
حمیدرضا نورایی‌نیا و سمیه طورانی
- ۴۸ **طراحی و ساخت زخم‌پوش الکترورئسی شده بر پایه الیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون اصلاح‌شده با ترکیب‌های آلوتله‌ها برای درمان آگزما پوستی**
سیده شادی امینی دهکردی، نرگس آقامحمدی و جواد شعبانی شایه
- ۵۸ **حلالیت دی‌اکسیدکربن در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم نیترات در فشار بالا**
مجتبی میرزائی، فائزه عظیمی، بابک مختارانی و علی شریفی
- ۶۸ **تهیه نانوجندسازهای گرافن-چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت با روش کندگی لیزری در مایع و ویژگی‌های نوری و فعالیت پادباکتری آن‌ها**
نگار معتکف کاظمی، فریدون عطایی و داود درانیان
- ۷۷ **بهینه‌سازی گوگردزدایی اکسایشی گازوییل پالایشگاه تهران با کاتالیست‌های اسیدی در حضور هیدروژن پراکسید**
مهسا خورشید نیا، امیر فرشی و منوچهر بهمنی
- ۸۹ **ترکیب دو روش میکرواستخراج برای پیش‌تغلیظ و استخراج مقادیرهای کم مس و اندازه‌گیری با طیف‌سنجی جذب شعله‌ای**
مریم رضیئی
- ۱۰۱ **انتقال هدفمند داروی اسکولومول به سلول‌های سرطانی روده بزرگ با سامانه حمل دارویی هدفمند سیلیکا میان‌تخلخل مغناطیسی**
مجتبی تارین، مریم بابایی، حسین عشقی، مریم مقدم متین و امیر شکوه سلجوقی



نشریه پژوهش‌های کاربردی شیمی

(علمی - پژوهشی)

سال هفدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۲

صاحب امتیاز:
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

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

مدیر مسئول: دکتر حمیدرضا آقابزرگ

سرمدیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابزرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محبوب

مسئول دبیرخانه:

دکتر معصومه عالم

طراح و صفحه‌آرا: محمد ساکی انتظامی

نشانی:

تهران، بزرگراه شهید بابایی (غرب به شرق)، خروجی حکیمیه، خیابان شهید صدوقی، بلوار شهید عباسپور، دانشکده‌ی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دبیرخانه‌ی نشریه‌ی پژوهش‌های کاربردی در شیمی

تلفن - دورنگار: +۹۸۴۸-۷۷۰-۲۱

پست الکترونیک: jacr@iau-tnb.ac.ir

وب‌گاه: www.jacr.ir

JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (علمی - پژوهشی)

سال هفدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۲

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

مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

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

- ۱
مروری جامع بر روش‌های جلوگیری از خوردگی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی
مجید میرزایی، طیبه محبی و علیمراد رشیدی
- ۲۴
تثبیت نانوذره‌های پالادیم بر سطح نقاط کوانتومی مغناطیسی بر پایه کربن کیتوسان و کارایی کاتالیستی آن در کاهش نیتروآرن‌ها
فاطمه رفیعی و نیلوفر تاج‌فر
- ۳۸
بهینه‌سازی فرایند انعقاد شیمیایی و انعقاد الکتریکی در تصفیه پساب پتروشیمی شهید تندگویان
حمیدرضا نورایی‌نیا و سمیه طورانی
- ۴۸
طراحی و ساخت زخم‌پوش الکترورسی شده بر پایه الیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون اصلاح‌شده با ترکیب‌های آلوتی ورا برای درمان آگزما پوستی
سیده‌شادی امینی‌دهکردی، نرگس آقامحمدی و جواد شعبانی‌شایه
- ۵۸
حلالیت دی‌اکسیدکربن در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم نیترات در فشار بالا
مجتبی میرزائی، فائزه عظیمی، بابک مختارانی و علی شریفی
- ۶۸
تهیه نانوجندسازهای گرافن-چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت با روش کندگی لیزری در مایع و ویژگی‌های نوری و فعالیت پادباکتری آن‌ها
نگار معتکف کاظمی، فریدون عطایی و داود درانیان
- ۷۷
بهینه‌سازی گوگردزدایی اکسایشی گازوییل پالایشگاه تهران با کاتالیست‌های اسیدی در حضور هیدروژن پراکسید
مهسا خورشید نیا، امیر فرش‌ی و منوچهر بهمئی
- ۸۹
ترکیب دو روش میکرواستخراج برای پیش‌تغلیظ و استخراج مقادیر کم مس و اندازه‌گیری با طیف‌سنجی جذب شعله‌ای
مریم رضیئی
- ۱۰۱
انتقال هدفمند داروی اسکولومول به سلول‌های سرطانی روده بزرگ با سامانه حمل دارویی هدفمند سیلیکا
میان‌تخلخل مغناطیسی
مجتبی تارین، مریم بابایی، حسین عشقی، مریم مقدم‌متین و امیر شکوه‌سلجوقی

مروری جامع بر روش‌های جلوگیری از خوردگی سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

مجید میرزایی^{۱*}، طیبه محبی^۲ و علیمراد رشیدی^۳

۱. استادیار گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران.

۲. دانشجوی دکتری گروه شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

۳. استاد مرکز توسعه فناوری نانو و کربن، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: تیر ۱۴۰۲ بازنگری: مرداد ۱۴۰۲ پذیرش: مرداد ۱۴۰۲

 10.30495/JACR.2023.1991514.2142

چکیده

در سال‌های اخیر، سلول‌های خورشیدی پروسکایتی (PSC) به دلیل مناسب بودن قیمت و عملکرد عالی، از امیدوارکننده‌ترین فناوری‌های فتوولتائیک هستند. با این حال، پروسکایت‌ها در برابر عامل‌هایی مانند رطوبت، اکسیژن، دما و بایاس الکتریکی، حساس هستند. تغییرها در ترکیب و ساختار مواد از پیش‌ساز تا پروسکایت به دست آمده منجر به نقص‌های گوناگونی می‌شود. در طول عملیات طولانی مدت، این نقص‌ها بیشتر به عنوان شروع کننده، موجب تخریب عملکرد PSC می‌شوند. از این رو، روش‌های متفاوتی برای واپاش این عامل‌ها طراحی شده‌اند که شامل حذف مکان‌های خوردگی در طول ساخت، از بین بردن مکان‌های خوردگی در حین کار دستگاه و جلوگیری از تماس بین محیط خورنده و پروسکایت مربوط است. در این مطالعه، طول عمر PSC از دیدگاه علم خوردگی بررسی شده است. در نهایت، بهره‌مندی از یک سری راهبرد‌های پادخوردگی (روبینش، پوشش سطح، ماشین‌کاری و...) در علم خوردگی، پایداری سلول‌های پروسکایت را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: پروسکایت‌ها، سلول خورشیدی، خوردگی، طول عمر، پادخوردگی.

مقدمه

اپتوالکترونیکی عالی، قابلیت پردازش آسان، کاف‌های نوار قابل تنظیم و تحمل بالای نقص‌ها، یک نقطه تحول در مواد نیم‌رسانا بوده‌اند. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی (PSC^۱) در سال‌های اخیر با افزایش سریع کارایی تبدیل توان (PCE^۲) تا

علم مواد از زمان خلقت بشر، توسعه تمدن‌ها را شکل داده است. پیدایش مواد جدید موجب ایجاد تغییرهای عمیق در جامعه و ارتقای پیشرفت تمدن بشری خواهد شد [۱]. در سال‌های اخیر، پروسکایت‌های هالید فلزی به دلیل ویژگی

1. Perovskite solar cells (PSC)

2. Power conversion efficiency (PCE)

وسعی از راهبردها را برای افزایش پایداری مواد پروسکایتی ارائه دهد. در طول فرایند پیرش سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، محیط خورنده به عامل‌های تنش‌زا مانند اکسیژن، رطوبت، نور، گرما، میدان الکتریکی [۱۲ و ۱۳] و غیره اشاره دارد. فیلم رویین از نظر خوردگی به تشکیل خودبه‌خود یک لایه بسیار نازک اشاره دارد. فراورده خوردگی بر سطح فلز به‌عنوان مانعی برای واکنش‌های شیمیایی اضافی عمل می‌کند [۱۴]. فیلم رویین در کاهش آسیب خوردگی بسیار مفید است. تخریب مواد پروسکایتی را می‌توان با جلوگیری از تهاجم محیط خورنده (برای مثال، پوشش، مواد انتقال حامل فشرده (CTM^۲)) و پوشینه‌دارکردن دستگاه، مهار کرد. نقش پوشش سطحی، CTM فشرده و پوشینه‌دارکردن دستگاه، مشابه نقش فیلم رویین است. به‌طورعمومی، اعتقاد بر این است که یک فیلم رویین خوب شکل‌گرفته بر سطح فلز محافظت مؤثری را ایجاد می‌کند. با این حال مکان‌های ضعیف در لایه غیرفعال می‌توانند در مکان‌های مرزهای دانه (۱)، ناجابه‌جایی (۲)، نقص یا آسیب‌های مکانیکی (۳) و ترکیب‌های بین فلزی (۴) ایجاد شوند که در نتیجه به موضع خوردگی تبدیل می‌شوند. برای خود مواد پروسکایتی، فرایند تخریب را می‌توان از راه کاهش نقص‌ها در لایه پروسکایت با راهبردهای معنی‌دار متفاوت مانند رویینش^۳، ماشین‌کاری و آزادسازی تنش کاهش داد، زیرا نقص‌ها می‌توانند به‌عنوان محل شروع تخریب برای تهاجم محیطی، عمل کنند [۱۵ تا ۲۱].

در این مقاله مروری، چگونه راهبرد پادخوردگی فلزهای متداول که می‌تواند پایداری PSCها را افزایش دهد، بررسی شده است. ابتدا نقص‌ها معرفی شده‌اند که می‌توانند به‌عنوان مکان‌های اصلی شروع تخریب برای تهاجم رسانه‌های محیطی عمل کنند. سپس، راهبردهای طراحی شده برای کاهش نقص‌ها در طول ساخت، مانند رویینش، ماشین‌کاری و آزادسازی تنش،

۲۵/۷ درصد، پیشرفت چشمگیری را نشان داده‌اند که نزدیک به PCE پیشرفته ۲۶/۷ درصد است که با سلول‌های خورشیدی سیلیکونی بلوری به‌دست می‌آید. با این حال، پروسکایت‌های هالید فلزی (MHPs^۱) می‌توانند در برابر رطوبت، اکسیژن، دما، بایاس الکتریکی، روشنایی و تنش تخریب شوند که مانع تجاری‌سازی فناوری فتوولتائیک به‌دست‌آمده هستند [۲ و ۳]. پایداری ضعیف پروسکایت‌ها به‌طورعمده با تخریب بلورهای پروسکایتی در برابر عامل‌های تنش مرتب است. عامل‌های تنش‌زای پیرش را می‌توان به دو گروه بیرونی و ذاتی تقسیم کرد. عامل‌های تنش‌زای بیرونی تحت تأثیر گونه‌های محیطی مانند رطوبت و اکسیژن قرار می‌گیرند و عامل‌های تنش‌زای ذاتی شامل گرما، روشنایی و بایاس (مستقل از محیط محافظ یا بسته‌بندی دستگاه) است. در میان آن‌ها، تأثیر نامطلوب ناشی از عوامل بیرونی را می‌توان با اصلاح سطحی فیلم پروسکایتی و پوشینه‌دارکردن دستگاه‌های پروسکایتی، به کمینه رساند [۴ و ۵]. پیرش مواد پروسکایتی ناشی از عامل‌های ذاتی و بیرونی می‌تواند به‌طور همزمان اتفاق بیفتد. این ویژگی‌های پیرش مواد پروسکایتی با تعریف خوردگی مواد همخوانی کامل دارد. از پیش از دهه ۱۹۶۰، خوردگی به‌طورمعمول به‌عنوان تخریب فلزها همراه با یک فرایند الکتروشیمیایی تعریف می‌شود. در حال حاضر، این مفهوم برای بسیاری از انواع دیگر مواد قابل استفاده است که بیشتر به‌عنوان حمله به یک ماده به‌صورت الکتروشیمیایی، شیمیایی و اثرهای فیزیکی با محیط اطراف تعریف می‌شود [۶ و ۷]. برای مثال، می‌توان به تورم یا ترک خوردگی پلاستیک [۸ و ۹]، ترک خوردگی یا پوسیدگی چوب و کنده‌شدن سیمان و غیره اشاره کرد. بنابراین، خوردگی پروسکایتی مربوط به موادی است که در برابر آسیب یا تخریب ناشی از اثرات شیمیایی، الکتروشیمیایی و فیزیکی با حضور عوامل محیطی (اکسیژن، رطوبت، نور [۱۰ و ۱۱]، میدان الکتریکی و غیره) قرار می‌گیرند. علم خوردگی می‌تواند طیف

1. Metal halide perovskites (MHPs)

2. Compact carrier transport material (CTM)

3. Passivation

چندین راهبرد خودترمیم‌شوندگی درجا برای ازبین‌بردن پویا نقص‌های جدید ایجادشده در حین کار، ایجاد شده است.

روینش

روینش یک فرایند متداول برای محافظت در برابر خوردگی است که یک لایه محافظ ایجاد می‌کند. این لایه به-راحتی با محیط‌های خورنده واکنش شیمیایی نمی‌دهد. لایه‌های نازک پروسکایت به‌طورمعمول با فرایند محلول تهیه می‌شوند که در آن تغییر ساختار و ترکیب ماده از پیش‌ساز به پروسکایت موجب ایجاد نقص‌های متفاوتی می‌شود. روینش را با توجه به موقعیت‌های متفاوت می‌توان به روینش لایه سطحی، روینش توده و روینش فصل مشترک تقسیم کرد که در میان آن‌ها، روینش سطحی یک راه اصلی برای دستیابی به عملکرد و پایداری بالا در پروسکایت است. در ادامه، انواع متفاوت روینش سطح مانند نمک‌های غیرهالید، نمک‌های هالید و مولکول‌های خنثی که اصلاح سطوح پروسکایت را آسان می‌کنند و طول عمر فتوولتائیک‌های پروسکایتی را افزایش می‌دهند، ارائه شده‌اند.

نمک‌های غیرهالیدی

پیوند قوی‌تر بین سطح پروسکایت و لایه رویین برای جلوگیری از تخریب لایه پروسکایت بسیار مهم است. در سال ۲۰۱۹، هوانگ^۱ و همکارانش [۲۲] یک روش غیرفعال‌سازی معمول را برای تشکیل یک لایه $PbSO_4$ متراکم و نازک بر سطح پروسکایت از راه یک واکنش درجا با آنیون‌های معدنی انتخاب شده گزارش کردند (شکل ۲-الف). دستگاه‌های پروسکایت به‌دست‌آمده (کاپسوله‌شده) ۹۶/۸ درصد از PCE اصلی را بیش از ۱۲۰۰ ساعت زیر نور در هوا (رطوبت نسبی ۱۰ ± ۶۰ درصد و ۶۵ درجه سلسیوس) ردیابی می‌کنند، در حالی که دستگاه‌های مرجع ۴۶/۹ درصد از بازده اولیه را در ۴۷۴ ساعت حفظ کردند. این نتیجه نشان می‌دهد که لایه رویین معدنی اثر

خلاصه شده‌اند و با تأکید ویژه، تأثیر تنش بر پایداری PSC نیز مطالعه شده است. افزون‌براین، ازبین‌بردن نقص‌ها در حین کار دستگاه بسیار مهم است. بنابراین، رویکردهای مورد استفاده برای ازبین‌بردن نقص‌ها در حین کارکرد دستگاه بیان می‌شود. درپی‌آن، راهبردهای جلوگیری از تماس محیط خورنده با پروسکایت‌ها مانند لایه سطحی، لایه انتقال حامل و کل دستگاه بررسی شده است. در پایان، چالش‌های فعلی را که PSC ها هنوز با آن روبرو هستند، تجزیه و تحلیل شده و توصیه‌هایی در مورد تثبیت دستگاه‌های پروسکایتی ارائه شده است.

کاهش مکان‌های خوردگی برای بهبود پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی

خوردگی، بهبود کیفیت بلوری لایه‌های پروسکایتی با روینش، ماشین‌کاری و آزادسازی تنش، می‌تواند مکان‌های خوردگی اولیه فیلم پروسکایت را کاهش و در نتیجه طول عمر عملیاتی سطح پروسکایت را افزایش دهد. روینش پروسکایت منجر به کاهش مکان‌های خوردگی و درپی‌آن، بهبود پایداری سلول خورشیدی پروسکایتی می‌شود. ماشین‌کاری‌هایی مانند پرداخت‌کردن، می‌توانند مکان‌های خوردگی سطح فیلم پروسکایت را نیز حذف کنند و در نتیجه عمر مفید سلول‌های خورشیدی پروسکایتی را بهبود بخشند. جبران تنش، مانند اصلاح با مواد بسیار با ضریب انبساط گرمایی منفی، مکان‌های خوردگی ایجادشده با ترک‌خوردگی تنشی در لایه‌های پروسکایتی و سرعت پیرش را کاهش می‌دهد. با این حال، راه‌حل‌های فنی یادشده برای کاهش محل خوردگی پروسکایت برپایه علم پادخوردگی تنها می‌توانند نقص‌های ایجادشده در هنگام تهیه فیلم‌های پروسکایتی را کاهش دهند. با توجه به اینکه پروسکایت‌ها شبکه‌های بلوری نرم هستند، عیب‌های جدیدی در حین کار ایجاد می‌شود که در مواد فلزی معمولی به‌ندرت دیده می‌شود.

بار منفی خود روپین کنند. ژاو^۵ و همکارانش [۲۷] روپینش سطح پروسکایت را با طیف گسترده‌ای از یدیدهای فنیل آلکیل آمونیم با طول‌های زنجیره آلکیل متفاوت بررسی کردند. اثر تثبیت‌کننده با طول زنجیره افزایش می‌یابد، زیرا سطح پروسکایت با مولکول پیوند قوی‌تری دارد. تان و همکارانش [۲۸] پروسکایت‌های سرب-قلع روپین شده با ۴-تری فلورومتیل فنیل آمونیم (CF₃-PA) را توسعه دادند و سلول‌های خورشیدی روپین شده، ۹۰ درصد از PCE اولیه را در طول ۶۰۰ ساعت از عملکرد MPP حفظ کردند و پایداری عملیاتی بهتری نسبت به نمونه شاهد نشان دادند. به‌طور کلی پروسکایت‌های دوبعدی یا شبه‌دوبعدی را می‌توان با استفاده از نمک‌های هالید بر سطح تشکیل داد. مواد دوبعدی به‌طور معمول به‌عنوان مواد پادخوردگی فلزی به دلیل عدم تأثیرگذاری بر ریخت سطح پوشش‌ها استفاده می‌شوند. در سال ۲۰۱۹، سو^۶ و همکارانش [۲۹] یک معماری هالید دولایه را معرفی کردند که در آن یک پروسکایت با کاف نوار بسیار نازک بر یک جاذب کاف نواری باریک پیش از رسوب مواد حامل حفره^۷ (HTMs) قرار می‌گیرد (شکل ۲-۵). هدف از معرفی لایه پروسکایتی کاف نوار گسترده، از بین بردن نقص‌ها در فصل مشترک پروسکایت/پلی(۳-هگزیل تیوفن) (P3HT) است. گزارش شده است که بخش $N^+(CH_3)_3$ سطح پروسکایت را در برابر تخریب در شرایط رطوبت مقاوم می‌کند. معماری هالید دولایه PSC (پوشینه-دار شده) حدود ۸۰ درصد از PCE اصلی را در طول ۱۰۰۸ ساعت تحت ۸۵ درصد رطوبت نسبی در دمای اتاق نگه داشت، در حالی که دستگاه واپایش در عرض ۲۰۰ ساعت به‌طور کامل تحلیل رفت (شکل ۲-۳). وولف^۸ و همکارانش [۳۰] دستگاه‌های پروسکایت را از راه تنظیم پروسکایت دوبعدی تشکیل شده با یدیداولیل آمونیم در دمای اتاق ساختند.

برتری بر غیرفعال‌سازی نقص‌ها دارد. فانگ^۱ و همکارانش یک عملیات سولفیدشدن سطحی (SST^۲) را برای ایجاد پیوندهای ناهمگون پایدار گزارش کردند که در نتیجه دستگاه‌ها ۹۱٫۸ درصد از بازده اولیه را پس از ۲۲۰۰ ساعت، در دمای ۸۵ درجه سلسیوس حفظ کردند. یانگ و همکارانش گزارش کردند که تیمارهای سطحی تویلات (-TsO) منجر به تغییر عملکرد مثبت و در نتیجه افزایش انرژی فعال‌سازی برای مهاجرت یون می‌شود که ۸۸٫۵ درصد از بازده اولیه خود را در طول ۲۰۹۲ ساعت کار حفظ می‌کند [۲۳].

نمک‌های هالیدی

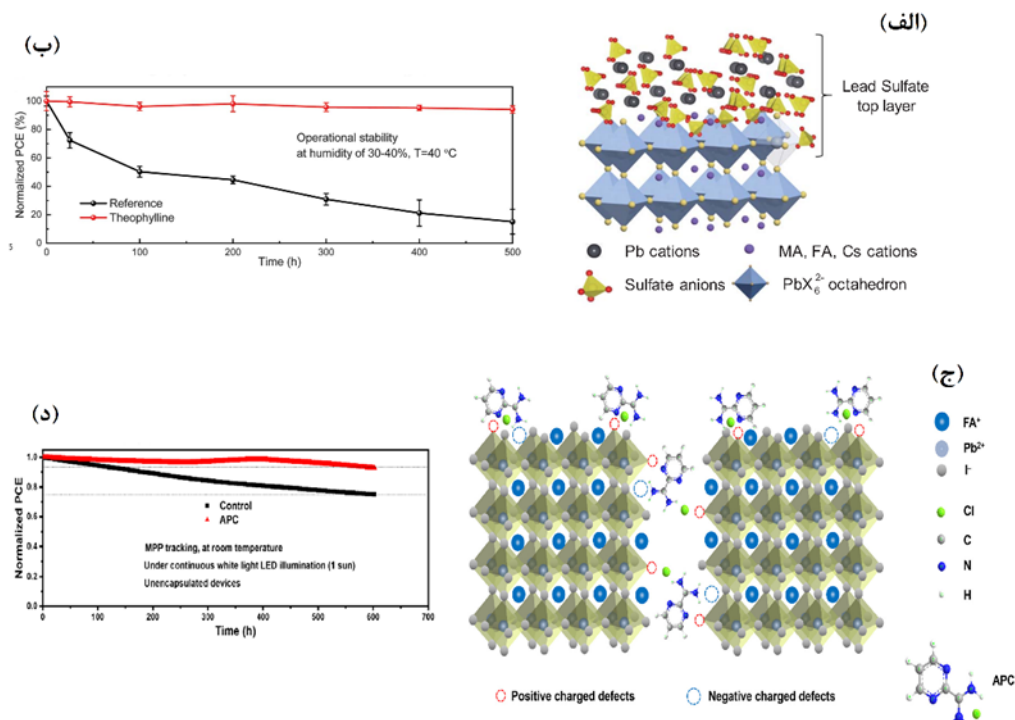
نمک‌های هالید به‌طور معمول به‌عنوان روپینش برای فتولتائیک‌های پروسکایتی با کارایی بالا و پایدار استفاده می‌شوند. در سال ۲۰۱۹، گروهی پژوهشی دریافت که کاتیون‌های آلی و جاهای خالی آنیون هالید را می‌توان با افزودن مقادیر کمی فلورید به پیش‌ساز پروسکایت به خوبی روپین کرد [۲۴]. در سال ۲۰۲۲، پنگ^۳ و همکارانش [۲۵] از ۲-آمیدینوپیریمیدین هیدروکلرید در لایه‌های نازک پروسکایت مرطوب استفاده کردند تا تنظیم هم‌زمان تله‌های باردار و بلوری شدن صورت گیرد. هیدروکلرید ۲-آمیدینوپیریمیدین می‌تواند جای خالی فرمیدینیم (FA) را با تشکیل پیوندهای هیدروژنی با FAI جبران کند (شکل ۲-۳). در نتیجه با جلوگیری از تشکیل حالت تله موجب افزایش پایداری PSC می‌شود. PSC به‌دست آمده ۹۳ درصد از بازده اولیه را در ۶۰۰ ساعت کارکرد MPP^۴ تحت نور (اتمسفر N₂، ۳۰ درجه سلسیوس) حفظ کرد، در حالی که PSC مرجع ۷۵ درصد بازده اولیه را در ۶۰۰ ساعت کارکرد MPP حفظ کرد (شکل ۲-۴). هوانگ و همکارانش [۲۶] گزارش کردند که هالیدهای آمونیم چهارتایی به خوبی می‌توانند نقص یونی را با اجزای بار مثبت و

1. Fang
3. Peng
5. Zhao
7. Hole transport materials (HTMs)

2. Surface sulfidation treatment (SST)
4. Maximum power point (MPP)
6. Seo
8. Wolf

افزون‌براین، پروسکایت‌های دوبعدی نه تنها به پروسکایت‌های رودلسدن-پوپر (RP) اشاره دارد، بلکه به پروسکایت‌های دیون-ژاکوبسون (DJ) که با کاتیون‌های آلی آمونیم دو ظرفیتی تشکیل شده‌اند نیز مرتبط است.

دستگاه‌های پروسکایت دارای بازده ۲۴٫۳ درصد هستند و بیش از ۹۵ درصد بازده اولیه را برای بیش از ۱۰۰۰ ساعت در شرایط آزمون گرمای مرطوب حفظ می‌کنند.



شکل ۱ طرحواره حفاظت از پروسکایت‌ها با تشکیل لایه رویی PbSO₄ در سطح پروسکایت [۳۵] (الف)، کارایی اندازه‌گیری شده برای PSC‌های بسته‌بندی شده با توفیلین یا تیمارنشده با توفیلین که در برابر نور ثابت قرار دارند (۹۰ mW cm⁻²) [۳۳] (ب)، طرحواره سازوکار برهم‌کنش پیشنهادی بین هیدروکلرید ۲-آمیدینوپیریمیدین و پروسکایت [۲۵] (ج) و ردیابی MPP دینامیک دستگاه‌های تحت نوردهی ثابت تیمار شده و واپایش نشده با ۲-آمیدینوپیریمیدین هیدروکلرید [۲۵] (د) (دارای مجوز از ناشران مربوط)

حالی که بازده نمونه شاهد تا ۴۳ درصد کاهش یافت. برخی از هالیدهای معدنی نیز می‌توانند ساختارهای دوبعدی را تشکیل دهند. لو^۲ و همکارانش [۳۲] یک پروسکایت دوبعدی Cs₂PbI₂Cl₂ به‌طور کامل غیرآلی را با پردازش سطح فیلم CsPbI₃ با محلول CsCl رسوب دادند. نمونه Cs₂PbI₂Cl₂، ۸۰

ژو^۱ و همکارانش [۳۱] گزارش کردند که N، N-دی‌متیل-۱،۳-پروپان دی آمونیم (DMePDA²⁺) برای تشکیل یک لایه نازک دوبعدی DJ یک راهبرد معمول برای افزایش PCE و همچنین، پایداری است. نمونه اصلاح شده با DMePDAI₂ بازده اولیه ۹۰ درصد خود را در ۱۰۰۰ ساعت کار نگه‌داشت، در

پردازش نشده افزایش دهد. مطالعه مشابهی در زمینه PSCها نشان داد که ویژگی یونی پروسکایت منجر به تعداد زیادی نقص سطحی باردار تحت بازپخت در دمای بالا می‌شود. با توجه به اینکه نقص‌های اصلی بر سطح پروسکایت توزیع شده‌اند، کاهش نقص‌های سطحی بسیار مهم و کلید افزایش طول عمر فتوولتائیک پروسکایت است. در سال ۲۰۲۰، هوانگ^۳ و همکارانش [۱۹] یک راهبرد برای حذف پروسکایت نقص‌دار با نوار چسب، بدون تأثیر بر نواحی بلوری زیرین گزارش کردند. نوارهای ساخته‌شده از چسب نرم بر یک بستر بسیار انعطاف‌پذیر بر سطوح ناهموار پروسکایت فشار داده شدند تا تماس نزدیکی با آن ایجاد کنند.

این کار با فشاردادن نوار ارزان قیمت M Temflex ۳ 170086 بر فیلم‌های MAPbI_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$) و سپس جداکردن نوار از سطوح پروسکایت، همان‌طور که به صورت طرحواره در شکل ۲-الف نشان داده شده است، انجام شد. نیمه سمت راست نمونه که تحت عملیات نواری قرار گرفته بود، پس از ۸ ساعت روشنایی سیاه باقی ماند، در حالی که نیمه سمت چپ در کمتر از ۴ ساعت به فازهای زرد تبدیل شد که نشان می‌دهد کار با نوار می‌تواند پایداری فیلم را افزایش دهد (شکل ۲-ب). افزایش پایداری نوری فیلم به دلیل حذف لایه‌های سطحی نقص‌دار است. بازده یک PSC شاهد آب‌بندی‌شده به سرعت از ۱۹/۱ درصد به ۱۴/۱۷ درصد در طول ۳۲۴ ساعت کاهش یافت (شکل ۲-ز). در مقابل، PSCهای تیمار شده با نوار، ۹۷/۱ درصد از بازده اولیه را پس از ۱۴۴۰ ساعت روشنایی حفظ کردند. این راهبرد ساده ماشین‌کاری، عملیات نواری، به‌طور چشمگیری پایداری نوری PSCها را با حذف لایه‌های سطحی نقص‌دار افزایش داد. در سال ۲۰۲۱، هوانگ و همکارانش [۳۷] گزارش کردند برخی از فازهای آمورف و غیربلوری که بر سطح لایه‌های پلی‌بلوری با روش رسوب‌دهی محلول ته‌نشین شده بودند، موجب افزایش سرعت تجزیه

درصد از PCE اصلی خود را پس از آنیل‌شدن در دمای درجه سلسیوس ۱۱۰ زیر نور ثابت به مدت ۲۱۰۰ ساعت حفظ کرد.

مولکول‌های خنثی

فراگیرترین نقص‌ها در مواد پروسکایتی، نقص‌های نقطه باردار هستند که می‌توانند از راه اسیدها یا بازهای لوئیس غیرفعال شوند. برخی از مولکول‌های خنثی آلی با گروه‌های عاملی باردار می‌توانند نقص‌ها را کاهش دهند. در سال ۲۰۱۹، یانگ^۱ و همکارانش [۳۳] گزارش کردند که با تتوبرومین، کافئین و تتوفیلین به‌عنوان رویش سطح، نقص مکان PBI به خوبی غیرفعال شد. مطالعه‌ها نشان داده است که تتوفیلین بیشترین تأثیر را در رویش دارد. نمونه‌های تیمار شده با تتوفیلین (پوشیده‌شده) به بالاترین بازده (۲۳/۴۸ درصد) همراه با طول عمر طولانی دست یافتند: بیش از ۹۵ درصد از PCE اصلی را بیش از ۵۰۰ ساعت در زیر نور ثابت (در ۳۰ تا ۴۰ درصد رطوبت نسبی و ۴۰ درجه سلسیوس) نگه‌داشتند. نمونه‌های شاهد ۲۰ درصد از PCE اصلی را در طول ۵۰۰ ساعت در شرایط یکسان نگه‌داشتند (شکل ۲-ب). هان و همکارانش با رسوب CI-GO پیوندهای شیمیایی قوی Pb-O و Pb-Cl ایجاد کردند که در نتیجه PSCها ۹۰ درصد کارایی اولیه خود را در ۱۰۰۰ ساعت کارکرد حفظ کردند. افزون‌براین، لی و همکارانش [۳۴] یک لاکتون سسکوئی‌ترین به نام آرتمیزینین را برای افزایش VOC و سپس عملکرد نمونه‌های انعطاف‌پذیر به فیلم‌های پروسکایت معرفی کردند که در نتیجه نمونه‌های پروسکایت انعطاف‌پذیر با پایداری طولانی‌مدت و پایداری مکانیکی بهتری ایجاد کردند.

ماشین‌کاری

ماشین‌کاری یک روش موثر برای محافظت در برابر خوردگی است. آدین^۲ و همکارانش [۳۶] گزارش کردند که یکپارچگی سطح بهبود یافته به دست آمده از ماشین‌کاری می‌تواند مقاومت به خوردگی یک آلیاژ منیزیم را در مقایسه با سطح اولیه

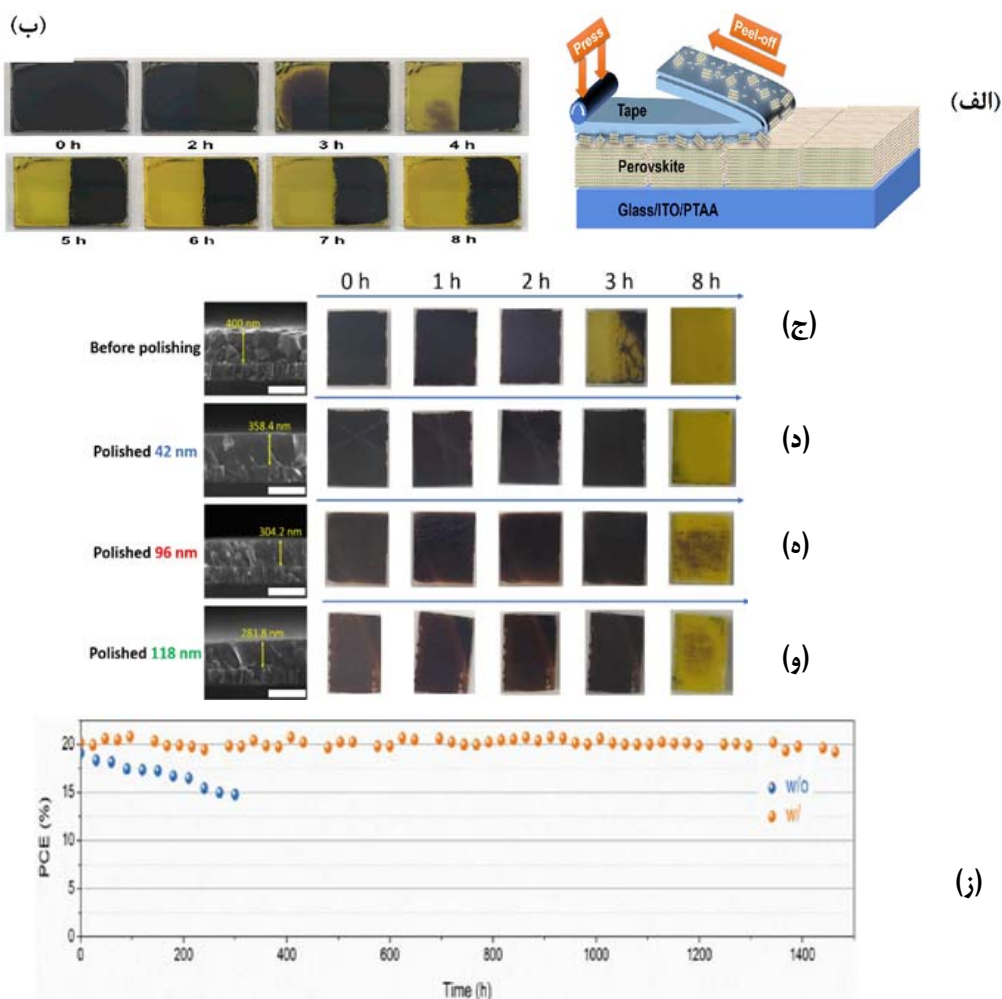
1. Yang

2. Uddin

3. Huang

برای MAPbI₃ با پرداخت کردن متفاوت آزمایش شدند. برای جلوگیری از تأثیر تغییرهای ریخت فیلم پروسکایت بر پایداری، تنها نیمی از هر فیلم پروسکایت پرداخت شد.

پروسکایت شدند. طول عمر لایه‌های پروسکایت با پرداخت کردن برای حذف فاز آمورف و لایه‌های غیربلوری، به‌طور چشمگیری افزایش یافت. پایداری نوری فیلم‌های



شکل ۲ طرحواره جداشدن نوار چسب از روی یک فیلم پروسکایت [۱۹] (الف)، تصویرهای نوری از یک فیلم پروسکایتی با مساحت ۱۵ × ۱۵ میلی‌متر تهیه‌شده به روش تک‌مرحله‌ای پس از نوردی در فاصله‌های زمانی متفاوت (سمت راست فیلم با نوار چسب پرداخت شده بود). (ب)، تصاویر نوری فیلم‌های پروسکایت در آزمایش پایداری شیشه با گودی‌های صیقل‌شده متفاوت با پرداخت لایه‌به‌لایه [۱۹]، ضخامت اولیه ۴۰۰ نانومتر (ج)، صیقل‌دادن ۴۲ نانومتر (د)، صیقل‌دادن ۹۶ نانومتر (ه)، صیقل‌دادن ۱۱۸ نانومتر (و) (تصاویر SEM مقطع آن‌ها در ستون سمت چپ نشان داده شده که نوار مقیاس داخل آن ۵۰۰ نانومتر است. روشنایی مشابه آزمایش‌های پیشین در هوای محیط بود [۳۷]) و پایداری عملیاتی سلول‌های خورشیدی آب‌بندی‌شده بر پایه لایه‌های پروسکایت Rb_{0.05}CS_{0.05}FA_{0.85}MA_{0.05}PbI_{2.85}Br_{0.15} با و بدون عملیات نواری [۱۹] (ز) (دارای مجوز بازنشر از ناشران مربوط)

چنین تفاوت بزرگی در ضریب انبساط گرمایی دلیل اصلی کرنش کششی در لایه‌های پروسکایتی است که در دمای اتاق سرد می‌شوند. هنگامی که یک لایه پروسکایتی بر بستری با α پایین‌تر قرار می‌گیرد، تماس ایجاد شده بین دو لایه در طول فرایند بازپخت در دمای بالا، انقباض پروسکایت را پس از سرد شدن تا حد دمای اتاق محدود می‌کند و در نتیجه موجب ایجاد کرنش کششی در جهت درون صفحه می‌شود (شکل ۴-۳). کارایی دستگاه‌های پروسکایت مشابه شرایط MPP بود (شکل ۴-ج). کرنش کششی PSC کارایی زیادی را از دست داد، در حالی که PSC‌های فشاری و بدون کرنش، ۹۶ درصد و ۸۰ درصد از PCE اصلی را در ۱۰۰۰ ساعت گرمادهی در ۸۵ درجه سلسیوس حفظ کردند. این کار اهمیت پروسکایت‌های بدون کرنش را در پایداری دستگاه‌ها نشان می‌دهد، زیرا کرنش موجب افزایش نقص‌ها می‌شود که در شرایط عملیاتی واقعی به‌عنوان مکان‌های شروع تخریب عمل می‌کنند. برای کاهش بیشتر تنش، تغییر ضریب انبساط مواد پروسکایتی یک راهبرد برای کاهش تنش از مواد پروسکایت است. چن^۵ و همکارانش [۴۱] حذف تنش پسماند در لایه‌های پروسکایتی را با معرفی کاتیون‌های متفاوت مکان‌های A گزارش کردند. از آنجایی که ترکیب دوبعدی پروسکایت پس از این عملیات تشکیل می‌شود، تنش باقی‌مانده در لایه پروسکایتی می‌تواند به‌طور موثر تا حدود ۵۰ درصد آزاد شود. ساختار ترکیبی دو/سه‌بعدی شبیه یک «مفصل استخوان» است (شکل ۴-د)، که پایداری PSC‌ها را در برابر تنش‌های نور/گرمایی خارجی از راه یک اثر بالشتک افزایش می‌دهد. افزون‌براین، لوو^۶ و همکارانش [۴۲] لایه‌های آزادکننده کرنش آلکیل‌تری‌متوکسی‌سیلان را در فصل مشترک پروسکایت/بستر معرفی کردند. پیرش دستگاه‌های به‌دست‌آمده در MPP تحت نور برپایه روش ISOS-L-II انجام شد. سلول‌های خورشیدی تیمار شده با بوتیل‌تری‌متوکسی‌سیلان بیش از ۹۰ درصد

مشخص شد که پروسکایت تحت نور در هوای محیط به دید سرب و سایر گونه‌ها تجزیه و موجب رنگ‌زدایی لایه‌ها می‌شود. فیلم‌هایی که برای حذف ۹۶ نانومتر و ۱۱۸ نانومتر صیقل داده شده‌اند، نسبت به فیلم‌هایی که برای حذف ۴۲ نانومتر صیقل داده شده‌اند، پایداری نوری بهتری از خود نشان می‌دهند (شکل‌های ۲-ه و ۲-و). همه این گزارش‌ها نشان می‌دهند که ماشین‌کاری یک راهبرد مفید برای کاهش نقص‌های سطحی است که می‌تواند برای دستگاه‌های قوی‌تر توسعه یابد.

آزادسازی تنش

آزادسازی تنش روشی موثر برای از بین بردن خوردگی تنش است. خوردگی تنش نوعی خوردگی است که در اثر عمل هم‌زمان یک محیط خورنده و تنش کششی پایدار رخ می‌دهد. کرنش نامطلوب در فیلم پروسکایت در طول ساخت فیلم به تغییرهای پیوندهای شیمیایی و انبساط/انقباض حجم شبکه اشاره دارد که بر طول عمر دستگاه‌ها تأثیر می‌گذارد. مهندسی کرنش به‌عنوان یک راهبرد جدید برای بهبود کارایی و طول عمر PSCs توسعه داده شده است. در سال ۲۰۲۰، سارجنت^۱ و همکارانش [۳۸]، کرنش کششی باقی‌مانده را با معرفی یک کرنش فشاری خارجی از لایه انتقال حفره (HTL^2)، جبران کردند. کرنش کششی باقی‌مانده در لایه‌های پروسکایتی از عدم همخوانی ضریب انبساط گرمایی بین بسترها و پروسکایت‌ها ناشی می‌شود. ضریب انبساط گرمایی هر ماده لایه عملکردی بسیار متفاوت است (شکل ۴-الف). لایه‌های انتقال بار غیرآلی و شیشه اکسید ایندیم قلع (ITO^3) که به‌طور معمول استفاده می‌شوند [۳۹ و ۴۰]، مقادیر کم α در گستره 0.37×10^{-5} تا 1×10^{-5} دارند. در مقابل، پروسکایت‌ها دارای مقادیر α بسیار بالاتری در گستره $3/3$ تا $1/K \times 10^{-5}$ هستند که به تقریب ۱۰ برابر بیشتر از لایه‌های انتقال الکترون ($ETLs^4$) یا بسترها هستند.

1. Sargent

3. Indium tin oxide (ITO)

5. Chen

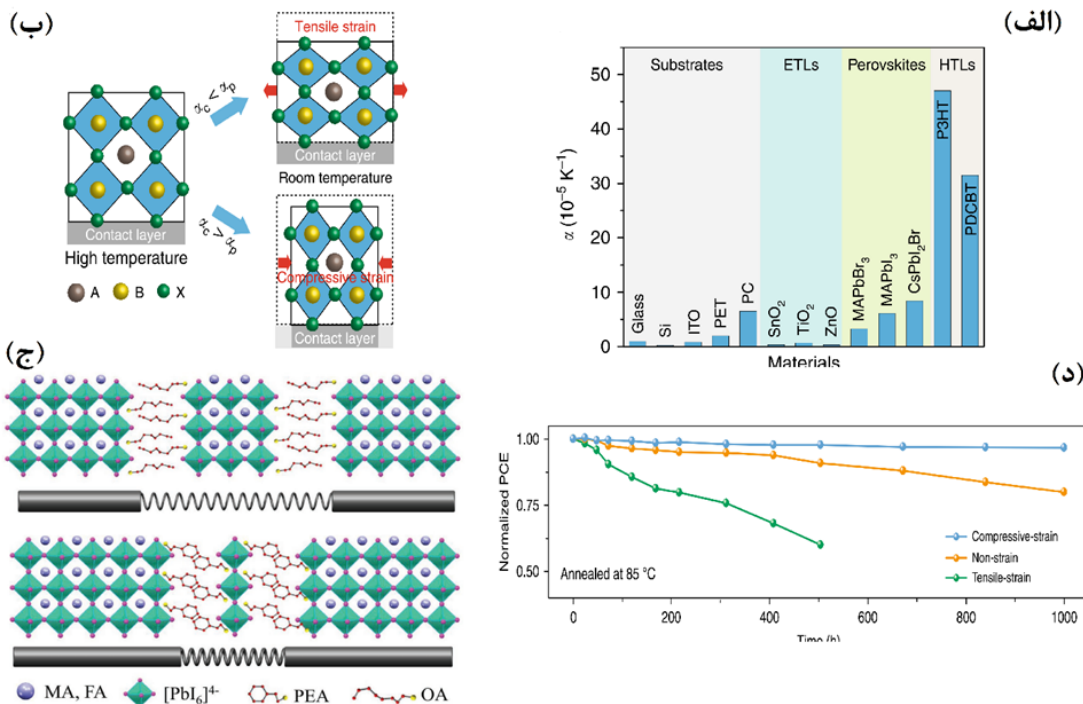
2. Hole transport layer (HTL)

4. Electron transport layers (ETLs)

6. Loo

PCE اولیه را پس از ۱۷۹۸ ساعت حفظ کردند، در حالی که سلول‌های خورشیدی بدون لایه آزادکننده، کرنش ۸۰ درصد از

PCE اولیه را پس از ۲۰۹ ساعت تحت شرایط مشابه حفظ کردند که در شکل (۴-۵) نشان داده شده است.



شکل ۳ ضریب‌های انبساط گرمایی مواد رایج مورد استفاده در دستگاه‌های پروسکایت [۳۸] (الف)، طرحواره شکل‌گیری کرنش‌های کششی و فشاری [۳۸] (ب)، کارایی دستگاه‌های پروسکایت که در دمای ۸۵ درجه سلسیوس در جو N₂ نگهداری می‌شوند [۳۸] (ج)، طرحواره تنش‌زدایی پسماند با زیرواحدهای ساختاری نرم و سخت [۴۱] (د) و بازده بهنجار شده برای دستگاه‌های آب‌بندی شده مبتنی بر CsPbI₃ با و بدون لایه‌های آزادکننده کرنش C3 (ه). (پیرش دستگاه‌ها در MPP و در شرایط محیطی ۴۰ درجه سلسیوس و ۴۰ درصد رطوبت نسبی برپایه روش ISOS-L-11 انجام شد [۴۲]). (دارای مجوز بازنشر از ناشران مربوط)

مطالعه‌ها گزارش داده‌اند که I⁻ در پروسکایت‌ها می‌تواند آماده اکسیدشدن به I⁰ باشند که نه تنها به‌عنوان یک عامل ترکیبی برای حامل عمل می‌کند، بلکه موجب ایجاد واکنش‌های زنجیره‌ای شیمیایی برای سرعت‌دادن به تجزیه PSCs می‌شود. افزون‌براین، Pb²⁺ به‌راحتی با گرمایش یا تابش نور به Pb⁰ فلزی کاهش می‌یابد، همان‌طور که در فیلم‌های هالید پروسکایت مبتنی بر سرب مشاهده می‌شود [۴۳]. حالت فلزی Pb⁰ یک حالت نقص غالب است که عملکرد فتوولتائیک

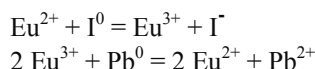
خودترمیم‌شوندگی راهبردهای معرفی شده برای بهبود طول عمر عملیاتی PSCها، مانند روپینش، ماشین‌کاری و آزادسازی تنش، همه با کاهش نقایص ایجادشده در هنگام تهیه فیلم‌های پروسکایت به‌دست‌آمده، همراه هستند. با این حال، مواد پروسکایتی شبکه‌های نرم هستند. در حین بهره‌برداری از PSCها، ولتاژ گرما، نور و ولتاژ بایاس موجب نقص‌های جدیدی می‌شود، که مکان‌های شروع برای تخریب مواد پروسکایتی هستند. برخی از

یکی از این ترکیبات ۳،۲-بیس (۵،۴،۲-تری-متیل-۳-تی-انیل) مالیمید (DAE^۱) که به رویشش نقص کمک می‌کند و محافظت از دستگاه در برابر پرتو فرابنفش را افزایش می‌دهد (شکل ۴-ب). وانگ و همکارانش [۴۶] با یک مولکول همپار نوری اسپروپیران^۲، یک روش غیرفعال‌سازی پویا پایدار برای PSCها توسعه دادند که در نتیجه آن فرایند انتقال فاز برگشت-پذیر از پروسکایت چیره FA، (یعنی فاز δ- به α و فاز α به δ-) بررسی شد. PSCهای تخریب‌شده پس از گرمایش بهبود یافتند (شکل ۴-ج). این یافته یک راهبرد امکان‌پذیر برای تثبیت فاز α از پروسکایت‌های مبتنی بر FA و PSCها ارائه می‌دهد.

به‌کمینه‌رساندن تماس بین سلول‌های خورشیدی پروسکایتی و محیط خورنده

با توجه به راهبرد پادخوردگی، از یک سو باید کیفیت بلوری پروسکایت برای کاهش مکان‌های خوردگی بهبود داده شود، از سوی دیگر، باید از تماس محیط خورنده با پروسکایت جلوگیری شود تا پایداری سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بهبود یابد. افزون‌براین، همچنین، باید از تماس بین محیط خوردگی و پروسکایت با توجه به لایه سطحی، لایه انتقال حامل و کل دستگاه جلوگیری شود. در مرحله اول، لایه نازک سدی ممکن است بهتر از سطح پروسکایت از محیط‌های خورنده جلوگیری کند. همچنین، مواد حامل بدون افزودنی می‌توانند تماس بین فیلم پروسکایت و محیط خورنده را به کمینه برسانند. در پایان، با پوشینه‌دار کردن دستگاه پروسکایت، می‌توان به‌طور موثر از تماس با لایه پروسکایت جلوگیری کرد و در نتیجه سرعت پیرش این مواد را کاهش داد.

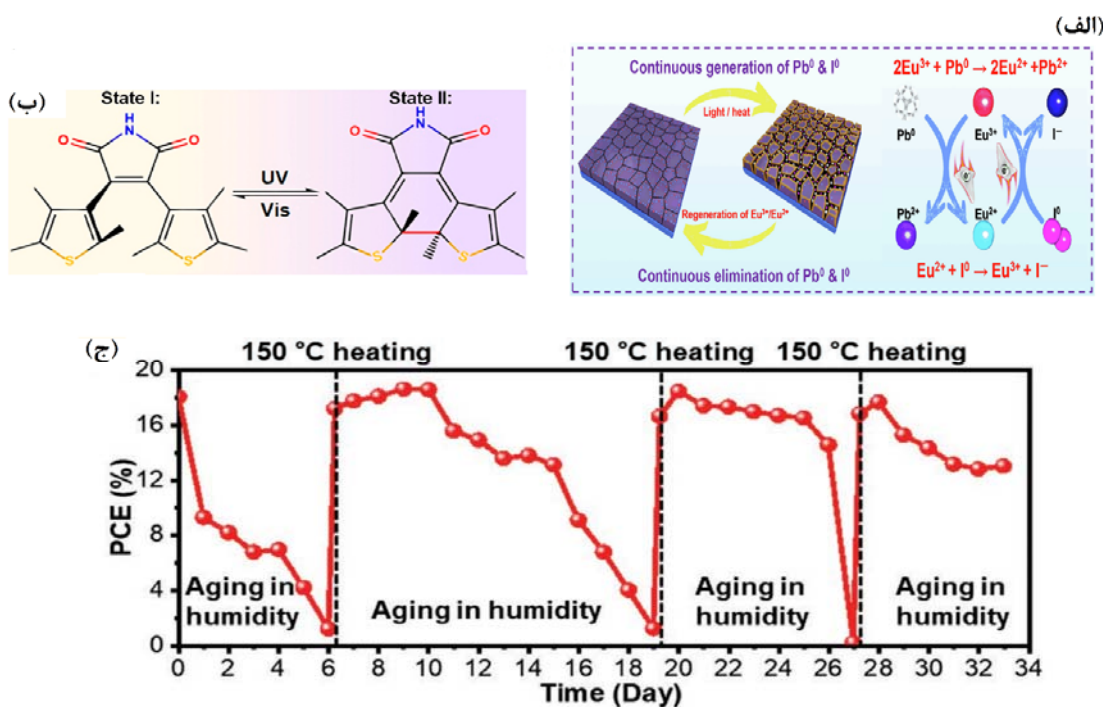
PSCها را به‌طور جدی تخریب می‌کند. از همه مهم‌تر، همه این نقص‌های (I⁰ و Pb⁰) تولیدشده در طول عملکرد PSC نیز بر طول عمر عملیاتی دستگاه‌های پروسکایتی تأثیر منفی می‌گذارد. در سال ۲۰۱۹، در یک کار پژوهشی [۴۴] از جفت یونی Eu³⁺-Eu²⁺ برای احیای I⁰ و اکسایش Pb⁰ استفاده شد (شکل ۵-الف).



جفت یونی Eu³⁺-Eu²⁺ در حین کار PSC مصرف نمی‌شود که ممکن است به دلیل داشتن پتانسیل اکسایش و کاهش مناسب و عدم فراربت آن در این انتقال چرخه‌ای باشد. ترمیم نقص‌های I⁰ و Pb⁰ با یک شاتل اکسایش و کاهش مؤثر (افزودنی خاصی به الکترولیت برای انجام واکنش‌های خاص برگشت‌پذیر در پتانسیلی معین) و روش رویش پویا باید برای دستگاه‌های پروسکایتی با ثبات‌تر عملیاتی شود. یون‌های هالوژن در حال حرکت آزادانه و تولید نقص ناشی از تابش به‌صورت پویا به‌روز می‌شوند. براین‌پایه، بیشتر روش‌ها کوتاه مدت و ایستا هستند که موجب می‌شوند در ثبات نور بسیار، محدود شود. بنابراین، نیاز فوری به یافتن روش‌های جدید انفعال برای همخوانی با نقص ایجادشده در طول کار دستگاه وجود دارد. در سال ۲۰۲۲، سونگ و همکارانش [۴۵] یک روش منفعل تاتومری را برای رویش ایزومری مولکولی پیشنهاد دادند که به کمک آن نقص‌های موجود در برابر فرابنفش غیرفعال‌شدند. نقص برای دستگاه‌های پایدار با محافظت از فرابنفش پایدار (UV) پیشنهاد دادند.

1. 2,3-Bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)maleimide (DAE)

۲ اسپروپیران نوعی ترکیب آلی با ویژگی‌های فتوکرومیک است که قابلیت استفاده در زمینه‌های پزشکی و فناوری را برای این مولکول فراهم می‌کند.



شکل ۴ سازوکار پیشنهادی حذف حلقوی نقص Pb^0 و I^0 و بازسازی جفت یون فلزی $Eu^{3+}-Eu^{2+}$ [۴۴] (الف)، نمودار مولکول DAE تاتومریک با ماهیت دینامیکی (حالت I به حالت II) [۴۵] (ب) و عملکرد ترمیم دستگاه‌های پیرشده، با عملیات گرمایشی (ج). (PCE برای PSC مشابه در طول سه چرخه «پیرش با رطوبت-ترمیم‌شده با گرمایش» [۴۷] (دارای مجوز بازنشر از ناشران مربوط)

POSS می‌تواند به‌طور موثری چگالی تله بار^۱ پروسکایت را کاهش دهد و پایداری رطوبت دستگاه پروسکایت را بهبود بخشد. در سال ۲۰۱۸، سالیبا و همکارانش [۴۹]، فصل مشترک بین لایه انتقال حفره و پروسکایت را با استفاده از یک لایه پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) بر PSC بررسی کردند که پیش از آن دارای مخلوط بسیار متیل استر (۶۶-فنیل-C61-بوتیریک اسید^۲ PMMA/PCBM) در فصل مشترک لایه انتقال الکترون بودند (شکل ۵-الف). دستگاه اصلاح‌شده با بسیار، ۹۳/۴ درصد از کارایی اولیه خود را در طول ۱۰۰۰ ساعت MPP تحت نور (اتم‌سفر N_2) حفظ کرد، در حالی که PSC‌های شاهد ۷۸/۳۵ درصد از بازده اولیه

پوشش سطح

بیشتر فلزها و آلیاژهای آن‌ها مانند منیزیم، نیکل، مس و فولاد کربنی در صنایع تولیدی در برابر خوردگی قرار می‌گیرند. پوشش‌های پادخوردگی می‌توانند با جداسازی فلزها از محیط‌های خورنده، خطر خوردگی را کاهش دهند [۴۸]. پوشاندن سطوح فلزی با پوشش‌های پادخوردگی یک راهبرد با قیمت مناسب برای پادخوردگی است. از آنجایی که سطح پروسکایت در برابر عامل‌های تنش‌زای محیطی مانند رطوبت نیز حساس است، معرفی برخی مولکول‌های آب‌گریز یا رطوبت‌گیر یک راهبرد موثر برای بهبود طول عمر عملیاتی دستگاه‌های پروسکایت است. برای مولکول‌های آب‌گریز، کارهای پیشین نشان داده است که گروه آمینه (NH_2 -)

1. Charge trap

2. [6,6]-phenyl-C61-butyrac acid methyl ester

به‌طور کامل متفاوتی از فیلم پروسکایت تحت عملیات با PS نشان می‌دهند. فیلم پروسکایت با عملیات PEO حتی در طول دو هفته هم ظاهر خود را تغییر نداد.

در سال ۲۰۲۰، پارک^۲ و همکارانش [۵۱] روش جدیدی را برای افزایش طول عمر پروسکایت با استفاده از مواد آب‌دوست ۴-آمینو-۱-بوتانول هیدرویدید (4-ABI) یا ۲-آمینو اتانول هیدرویدید (2-AEI) گزارش کردند. این مواد مولکول‌های آب و بنابراین پروسکایت را جذب می‌کنند که می‌تواند از تعامل مستقیم با رطوبت جلوگیری کند. بازده دستگاه شاهد در طی ۷۰۰ ساعت به ۶۰ درصد بازده اولیه کاهش یافت، در حالی که هر دو PSC‌های تحت عملیات با 2-AEI و 4-ABI، ۹۰ درصد از مقدار اولیه را در طول ۱۰۰۰ ساعت حفظ کردند (شکل ۵-۵). استفاده از مواد جاذب رطوبت برای جذب رطوبت و غیرفعال کردن نقص‌های سطحی روش موثر دیگری برای افزایش طول عمر دستگاه‌های پروسکایتی است که نیاز به توسعه بیشتر دارند.

CTM فشرده

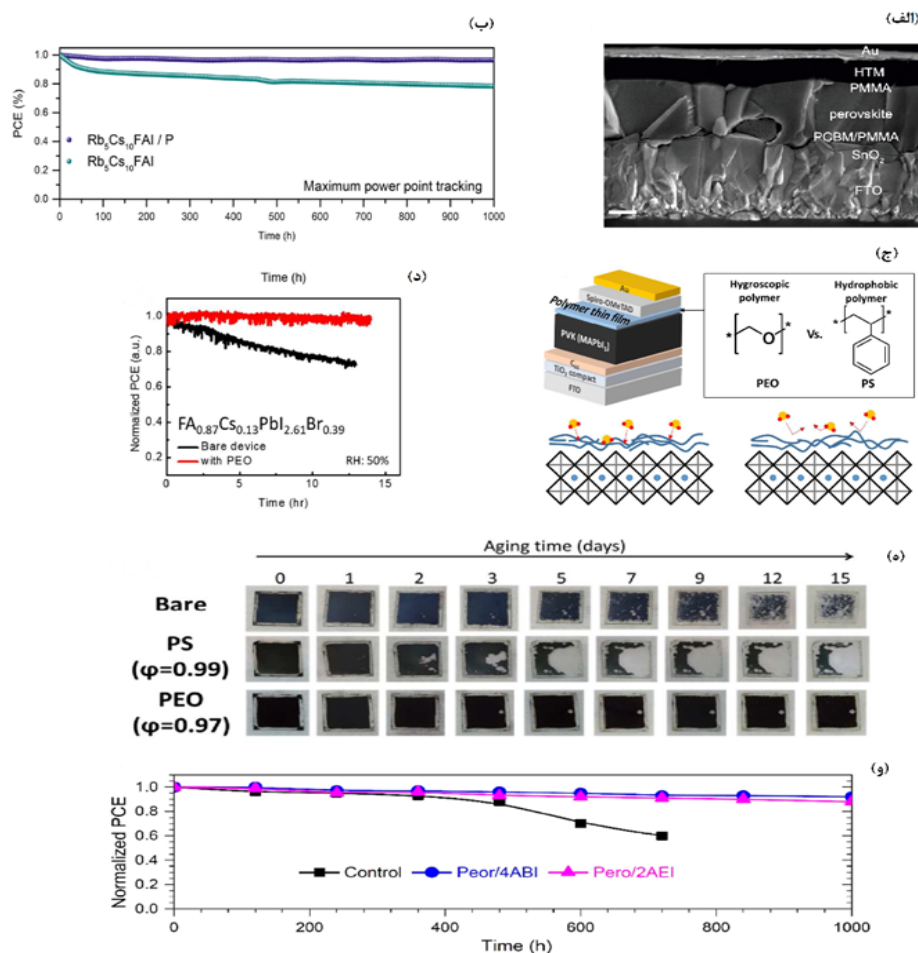
پوشش پادخوردگی به‌طور کلی یک مانع بین سطح فلز و محیط خورنده ایجاد می‌کند. یک لایه محافظ ضخیم می‌تواند بهتر از پروسکایت در برابر نفوذ محیط‌های خورنده محافظت کند. یک ماده حامل فشرده، یک محافظ ضخیم برای پروسکایت‌ها فراهم می‌کند که به تاخیر در نفوذ محیط خورنده از راه مواد حامل کمک می‌کند. به‌طور معمول در ساختار دستگاه n-i-p، مواد انتقال حامل بر سطح پروسکایت رسوب می‌کنند. طول عمر دستگاه‌های پروسکایت ارتباط نزدیکی با مواد افزودنی، آب دوستی و فشرده‌گی مواد حامل حفره دارد. افزودنی‌هایی که برای افزایش تحرک در این مواد استفاده می‌شوند، ویژگی ظرفیتی وابسته به رطوبت دارند که مولکول‌های آب را جذب می‌کند و منجر به تخریب سریع PSC‌ها می‌شود.

را در طول ۱۰۰۰ ساعت تحت شرایط مشابه حفظ کردند (شکل ۵-۵). همه این نتیجه‌ها یک روش کلی برای افزایش پایداری رطوبت دستگاه‌های پروسکایت ارائه می‌دهند که نه تنها دارای گروه‌های گیرنده یا دهنده الکترون برای روینش نقص‌های سطحی، بلکه دارای گروه‌های آب‌گریز برای جلوگیری از نفوذ آب نیز هستند. گروه دیگری از مولکول‌ها، بسپارهای وابسته به رطوبت هستند.

در سال ۲۰۱۸، پتروزا^۱ و همکارانش [۵۰] دو بسپار سازگار با رطوبت متفاوت را انتخاب کردند، پلی‌اتیلن اکسید (PEO) و پلی‌استایرن آب‌گریز (PS) (شکل ۵-۵ ج). لایه PEO فرایند آبداران کردن پروسکایت را با جذب رطوبت پیش از حمله به پروسکایت‌ها، بسیار کند کرد و در نتیجه پایداری رطوبت فیلم‌ها و دستگاه‌های پروسکایت مربوط را به شدت افزایش داد. دستگاه‌های مبتنی بر PEO (بدون پوشینه) ۱۰۰ درصد از PCE اولیه خود را پس از ۱۴ ساعت کارکرد MPP تحت روشنایی در شرایط محیطی (۵۰ درصد رطوبت نسبی) نگه می‌دارند، در حالی که دستگاه‌های شاهد، ۷۵ درصد از PCE اولیه را در مدت ۱۴ ساعت در شرایط مشابه نگه می‌دارند (شکل ۵-۵ د). تصاویر فیلم‌های پروسکایت در ۸۸ درصد رطوبت نسبی طی ۱۵ روز در حال تخریب نشان داده شده است (شکل ۵-۵ ه). در تبدیل رنگ سیاه فیلم پروسکایت به شفاف انتقال پروسکایت به فاز آبدار تایید شد. برای پوشش MAPbI_3 بدون عملیات، مشاهده شد که بخش‌های شفاف در روز دوم پدیدار شدند و سپس، در همه سطح قطعه رشد کردند و تعداد مکان‌های شفاف در طول آبداران کردن در سطح افزایش یافت. در فیلم پروسکایت تحت عملیات با PS نیز در روز سوم لکه‌های کوچک شفاف پدیدار شد و به رشد خود ادامه داد. در مقایسه با MAPbI_3 ، PS-MAPbI_3 دارای تعداد کمتری از محل‌های هسته‌زایی اولیه بود که آبداران کردن و تجزیه را آغاز می‌کنند، ولی همه آن‌ها به‌طور چشمگیری در روز پانزدهم تخریب شدند. از سوی دیگر، فیلم‌های پروسکایتی تحت عملیات با PEO رفتارهای

1. Petrozza

2. Park



شکل ۵ تصویر SEM یک سلول خورشیدی پروسکایتی $Rb_5Cs_{10}FAPbI_3$ با لایه‌های بسیار متشکل از PMMA در فصل مشترک پروسکایت/HTM و PCB/PMMA در فصل مشترک SnO_2 /پروسکایت [۴۹] (الف)، پایداری برای $Rb_5Cs_{10}FAPbI_3$ بدون اصلاح بسیار (منحنی سبز) و با لایه‌های بسیار (منحنی آبی) با پیرش در دمای اتاق و بیش از ۱۰۰۰ ساعت کارکرد MPP در اتمسفر N_2 [۴۹] (ب)، ساختار دستگاه PSC با بسیار (با ساختارهای شیمیایی PEO و PS) و طرحواره‌ای از یک لایه نازک بسیار هم‌گذرا شده بر ساختار پروسکایت [۴۹] (ج)، بازده ۰٫۸۷ اندازه‌گیری شده برای FA با و بدون ترکیب PEO در AM^* برابر با ۱٫۵، تابش برابر با ۱۰۰ میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع در هوا و ۵۰ درصد رطوبت نسبی [۵۰] (د)، تصویرهای نوری فیلم‌های $MAPbI_3$ با و بدون لایه‌های روینش PEO و PS (با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در میلی‌لیتر در مدت ۱۵ روز در ۸۸ درصد رطوبت نسبی) [۵۰] (ه) و آزمون پایداری پروسکایت در ۲۰ درصد رطوبت نسبی [۵۱] (و) (دارای مجوز بازنشر از ناشران مربوط)

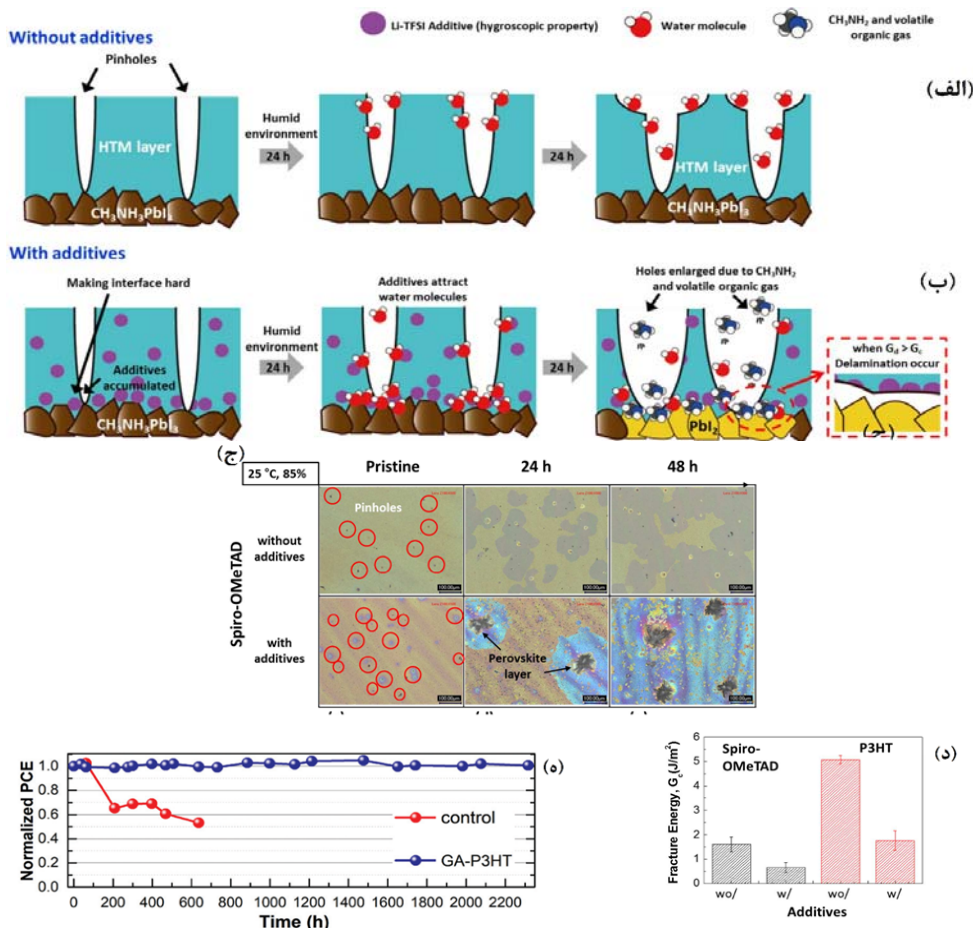
* Air mass

با افزودن مواد افزودنی، انرژی شکست P3HT و 7.2×10^4 -
 تتراکیس (N,N-دی-پی-متوکسی‌فنیل‌آمین)-۹،۹-اسپیروبی-
 فلوئورن (OMeTAD-اسپیرو) ^۲ از $5.07 \pm 0.17 \text{ Jm}^{-2}$ و $5.07 \pm 0.17 \text{ Jm}^{-2}$ کاهش
 یافت. اگرچه OMeTAD-اسپیرو به دلیل ماهیت مولکولی
 کوچکش چسبندگی ضعیفی داشت، ولی انرژی شکست به طور
 چشمگیری به زیر 1 Jm^{-2} کاهش یافت (شکل ۶-د) که با
 برهم‌کنش ضعیف و اندروالس بدون پیوند شیمیایی همخوانی
 دارد. بنابراین، انرژی‌های شکست کمتر از 1 Jm^{-2} برای مقاومت
 در برابر فشار ایجاد شده در طول تخریب و انتقال مولکول‌های
 آب از جامد به گاز بسیار ضعیف هستند. بنابراین، لایه‌لایه شدن
 در فصل مشترک رخ می‌دهد. با این حال، برای P3HT،
 می‌توان گفت حتی اگر مواد افزودنی به طور چشمگیری انرژی
 شکست سطحی را کاهش دهند، چسبندگی برای جلوگیری از
 لایه‌برداری در مقیاس بزرگ با ایجاد اختلال در انتشار ترک
 اضافی، با وجود لایه‌برداری موضعی غالب، کافی است. بنابراین،
 P3HT به عنوان یک HTM امیدوارکننده‌تر برای تجاری‌سازی
 دستگاه پروسکایت نسبت به OMeTAD - اسپيرو در نظر
 گرفته شد. در سال ۲۰۲۱، نه ^۳ و همکارانش [۵۳] یک روش
 کارآمد برای ترکیب گالیم (III) استیل استونات $(\text{Ga}(\text{acac})_3)$ به
 P3HT بدون فرایندهای بعدی و مواد دوپه‌شده وابسته به
 رطوبت توسعه دادند. P3HT مخلوط با GA- $(\text{Ga}(\text{acac})_3)$
 (P3HT) دستگاه PSC، ۹۹ درصد از بازده اولیه خود را در طول
 ۲۰۰۰ ساعت تحت ۸۵ درصد رطوبت نسبی در دمای اتاق
 بدون پوشینه‌داری حفظ کرد، در حالی که دستگاه مرجع در
 مقایسه با بازده اولیه دچار خرابی شدید PCE شد (شکل ۶-ه).

افزون‌براین، معرفی افزودنی‌های نمک فلزی به دلیل ناسازگاری
 بین مولکول‌های HTM آلی و افزودنی‌های نمک فلز، منجر به
 ایجاد حفره‌های اضافی در HTL می‌شود. در سال ۲۰۱۷،
 کیم^۱ و همکارانش [۵۲]، اثرات افزودنی‌ها در لایه HTM بر
 لایه پروسکایتی را با لایه‌برداری دقیق فصل مشترک بین
 لایه‌های HTM و پروسکایت بررسی کردند. افزودنی‌های
 انباشته‌شده از راه کاهش انرژی شکست و جذب رطوبت به
 فصل مشترک بین لایه‌های پروسکایتی و HTM، تخریب
 PSC را تسریع می‌کنند. در HTL بدون مواد افزودنی (شکل
 ۶-الف)، حفراتی بر سطح HTL وجود داشت. در آن موقعیت،
 تخریب به جای کل فیلم، بر HTL در PSC متمرکز شد. با این
 حال، هنگامی که افزودنی‌های سولفونیمید (تری‌فلورومتان) (Li-TFSI)
 به HTM افزوده شدند، افزودنی‌ها در پایین در امتداد
 ضخامت HTM همان‌طور که در شکل ۶-ب نشان داده شده
 است، جمع می‌شوند. افزودنی‌های پراکنده در HTL رطوبت را
 از راه حفره‌های سوزنی جذب می‌کنند. بنابراین، پایداری کل
 HTL کم است. در این حالت، رطوبت به فصل مشترک بین
 لایه HTL و پروسکایت به دلیل تعداد زیاد مواد افزودنی در
 پایین HTL حمله می‌کند. بنابراین، لایه پروسکایت به‌طور مستقیم
 در شرایط مرطوب قرار می‌گیرد و مولکول‌های آب با پروسکایت
 واکنش می‌دهند. همان‌طور که با دایره‌های قرمز در شکل ۶-ج
 نشان داده شده است، HTM با افزودنی‌ها سوراخ‌های بیشتری بر
 سطوح داشت. افزودنی‌ها به طور چشمگیری تخریب ساختار
 پروسکایت/HTM اولیه را تسریع کردند و این پدیده با افزایش
 زمان قرارگرفتن در محیط، شدیدتر شد. انرژی شکست به طور
 چشمگیری برای نمونه‌ها با افزودن مواد افزودنی یونی کاهش
 یافت.

1. Kim
 3. Noh

2. 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMeTAD)



شکل ۶ سازوکار تخریب PSCها در محیط‌های مرطوب بدون (الف) و با (ب) مواد افزودنی [۵۲]، عکس‌های نمونه‌های اسپرو-OMeTAD و بدون مواد افزودنی به‌دست‌آمده برای نمونه اولیه و نمونه‌ها پس از ۲۴ و ۴۸ ساعت قرارگرفتن در ۸۵ درصد رطوبت نسبی و دمای ۲۵ درجه سلسیوس [۵۲] (ج)، انرژی شکست نمونه‌های اسپرو-OMeTAD و P3HT با و بدون افزودنی پیش از قرارگرفتن در شرایط مرطوب اندازه‌گیری [۵۲] (د) و نتیجه آزمون‌های پایداری رطوبتی PSCs در ۸۵ درصد رطوبت نسبی و دمای اتاق بدون پوشینه‌دار شدن آن‌ها [۵۳] (و) (دارای مجوز بازنشر از ناشران مربوط)

الف). با این حال، مطالعه ما نشان می‌دهد که TBP می‌تواند لایه پروسکایت جذبی ($CH_3NH_3PbI_3$) را خورده و در پایداری سلول‌های خورشیدی اختلال ایجاد کند. برای رفع این مشکل، مونت‌موریلونیت^۲ (MMT) برای تشکیل یک لایه بافر پیش از

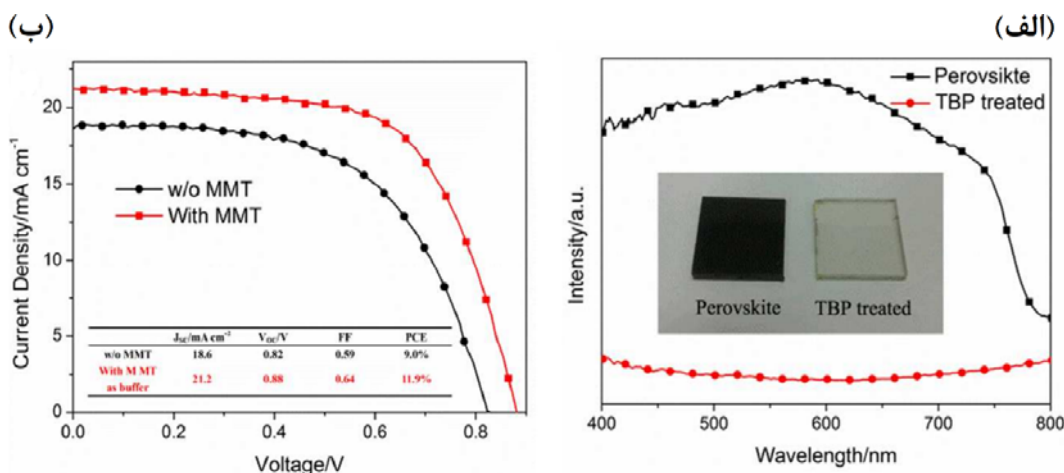
۴-ترت-بوتیل‌پیریدین^۱ (TBP) یک جز مهم در لایه انتقال حفره برای سلول‌های خورشیدی پروسکایتی هیبریدی بود. نتایج طیف‌سنجی UV-vis نشان داد که پس از پوشش TBP بر پروسکایت، جذب به شدت کاهش یافت (شکل ۷-)

1. 4-tert-butylpyridine (TBP)

2. Montmorillonite (MMT)

مشترک TiO_2 می‌شود. در نتیجه، بازده متناظر تا حد زیادی از ۹/۰ درصد به ۱۱/۹ درصد افزایش یافت (شکل ۷-ب) [۵۴].

لایه انتقال حفره استفاده شد. MMT نه تنها یک لایه مسدود کننده تشکیل می‌دهد که پروسکایت را از خوردگی با TBP محافظت می‌کند، بلکه موجب تاخیر در بازترکیب بار در فصل



شکل ۷ خوردگی پروسکایت با TBP (الف) و به‌کارگیری مونتموریلونیت (MMT) به‌عنوان یک لایه بافر دو عملکردی برای جلوگیری از خوردگی و تاخیر ترکیب دوباره الکترون-حفره‌الکترون (ب) [۵۴] (دارای مجوز بازنشر از ناشران مربوط)

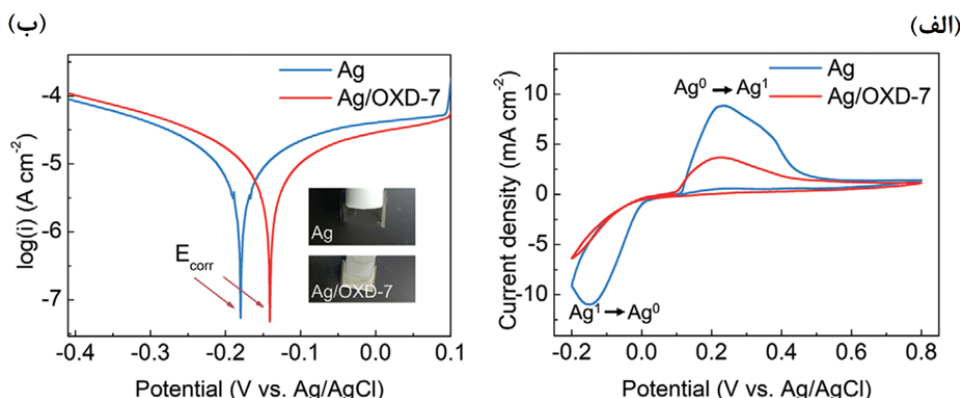
مشاهده که با اصلاح OXD-7 نیز سرکوب می‌شود. بازده تبدیل توان بالا (۲۱/۸۴ درصد) و ضریب پشدن بالا (۸۴/۶۳ درصد) با این راهبرد به‌دست می‌آید که در نتیجه آن یکی از بالاترین PCEها و FFها برپایه پیوند ناهمگون بین MAPbI3 و PCBM است. در نهایت PCE می‌تواند ۸۰ درصد از مقدار اولیه خود را پس از ۱۰۸۰ ساعت در ۸۵ درجه سلسیوس با اصلاح OXD-7 حفظ کند.

برای تایید بیشتر و درک عمیق عملکرد پادخوردگی فلز OXD-7، روش الکتروشیمیایی انجام شده است [۵۵]. فیلم OXD-7/Ag با غوطه‌ور کردن فیلم Ag در محلول آبی OXD-7 تشکیل می‌شود. ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای روش متداولی است که برای شبیه‌سازی و تحلیل رفتار خوردگی فلزها استفاده می‌شود. یک لایه نقره خالص به‌راحتی می‌تواند از نظر الکتروشیمیایی خورده شود زیرا پیک‌های آندی و کاتدی

پایداری فصل مشترک کاتد، عملکرد سلول‌های خورشیدی پروسکایت معکوس (PSCs) را تا حد زیادی محدود می‌کند. در اینجا، یک راهبرد اصلاح فصل مشترک پادخوردگی چندمنظوره کارآمد مبتنی بر OXD-7 برای چیرگی بر مشکل‌های فصل مشترک کاتد پیشنهاد شده است. مولکول‌های OXD-7 از نظر شیمیایی با الکتروود Ag هماهنگ می‌شوند و یک فیلم پیچیده شیمیایی پایدار از OXD-7/Ag را تشکیل می‌دهند که مهاجرت یون هالید را سرکوب می‌کند و در نتیجه مقاومت به خوردگی الکتروود را نیز افزایش می‌دهد. افزون‌براین، چگالی تله فیلم پروسکایت، تماس فصل مشترک PCBM/Ag، پتانسیل داخلی، مقاومت در برابر رطوبت، با آرایش OXD-7 بر فیلم PCBM، بهبود یافته است، که به‌ترتیب عملکرد و پایداری دستگاه را افزایش می‌دهد. مهاجرت یون هالید دو طرفه و خوردگی ITO

به خوردگی و جریان خوردگی نشان‌دهنده سرعت خوردگی است. لایه Ag/OXD-7 دارای E_{corr} مثبت (۰/۱۴ V-) نسبت به فیلم Ag (۰/۱۸ V-) است که نشان می‌دهد خوردگی فیلم Ag/OXD-7 بسیار دشوارتر است [۵۵]. افزون‌براین، چگالی جریان خوردگی Ag و Ag/OXD-7 به ترتیب 10^{-10} A/cm² و 1.38×10^{-5} A/cm² است که از نمودارهای تافل مشتق شده است. I_{corr} پایین‌تر Ag/OXD-7 نشان می‌دهد که نرخ خوردگی فلز از طریق OXD-7 کاهش می‌یابد. عبارات یادشده نشان می‌دهد که OXD-7 به‌طور موثری از خوردگی نقره با بهبود مقاومت در برابر خوردگی و کاهش سرعت خوردگی فلز جلوگیری کرده است [۵۵].

آشکاری در اتمسفر خنثی محلول‌های NaCl مشاهده می‌شوند (شکل ۸-الف). منحنی‌های ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای ویژگی‌های نامتقارن را نشان می‌دهند که نشان می‌دهد خوردگی واکنشی غیرقابل برگشت است. چگالی جریان پیک اکسایش فیلم‌های Ag به میزان ۲/۴ برابر بیشتر از Ag/OXD-7 است و چگالی جریان پیک کاهش کاتدی نیز با مقدار ۱/۷۲ برابر OXD-7 کاهش می‌یابد. نتیجه‌های ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای نشان می‌دهد که فرایندهای اکسایش و کاهش Ag با معرفی OXD-7 از بین می‌روند. برای ارزیابی دقیق بهبود عملکرد پادخوردگی نقره با OXD-7، نمودارهای قطبش تافل اندازه‌گیری شده و نتیجه در شکل ۸-ب نشان داده شده است. در نمودارهای تافل، پتانسیل خوردگی (E_{corr}) نشان‌دهنده تمایل



شکل ۸ نمودار ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای (الف) و نمودارهای قطبش تافل لایه‌های نقره خالص و Ag/OXD-7 در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی و تصاویر فیلم‌های Ag و Ag/OXD-7 پس از آزمون قطبش (ب) [۵۵] (دارای مجوز بازنشر از ناشران مربوط)

برای دستگاه‌های پروسکایت را گزارش کردند که آن‌ها را قادر می‌سازد تا آزمون‌های گرمای مرطوب (DH^T) استاندارد صنعتی IEC 61646 و چرخه گرمایی را پشت سر بگذارند. شکل ۹-الف یک نمای جانبی از پوشینه‌داری نسل اول را نشان می‌دهد. در این طرح از نوارهای فلزی لچیم‌شده برای هدایت جریان از دستگاه به قسمت بیرون استفاده می‌شد. هر دو لبه

پوشینه‌داری

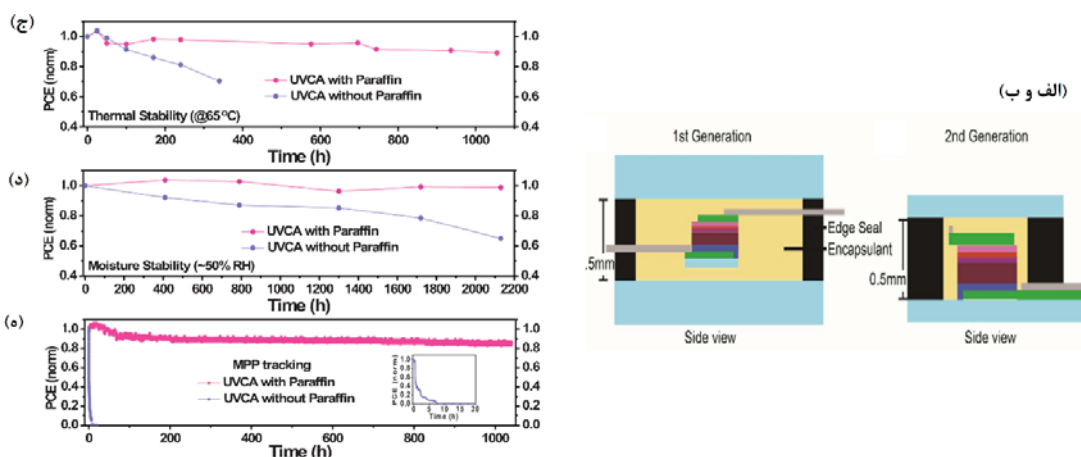
هنگامی که یک فلز در برابر اکسیژن و رطوبت قرار می‌گیرد، تجزیه و خورده می‌شود. برای جلوگیری از این اتفاق، پوشینه‌داری یک رویکرد متداول است که یک راهبرد موثر برای کاهش تخریب PSC نیز است. در سال ۲۰۱۸، مک‌گهی^۱ و همکارانش [۵۶] یک روش پوشینه‌داری شیشه‌شیشه

1. McGehee

2. Damp Heat (DH)

بسته نسل دوم، یک الکتروود شفاف شیشه‌ای/ ایندیم قلع اکسید (ITO) [۵۶ و ۵۷] برای جدا کردن پروسکایت از فلز و اطمینان از وجود ۲ میلی‌متر فضای جانبی بین فلز و دستگاه استفاده شد (شکل ۹-ب) [۵۶].

روبان آب‌بندی شد تا دسترسی مولکول آب به کمینه برسد. افزون‌براین، بسترهای دستگاه ۲×۲ سانتی‌متر با اتیلن وینیل استات (EVA) محصور شدند. روش پوشینه‌داری سازی نسل اول دستگاه پروسکایتی را قادر می‌سازد تا آزمون گرمای مرطوب ۱۰۰۰ ساعت استاندارد IEC 61646 را پشت سر بگذارند. در



شکل ۹ نمای جانبی نسل اول [۵۶] (الف) و مجموعه بسته نسل دوم [۵۶] (ب)، پایداری گرمایی [۵۹] (ج)، ردیابی پایداری رطوبت دستگاه‌های محصور شده [۵۹] (د) و پایش MPP با شرایط پوشینه‌داری کردن متفاوت در دمای محیط (شکل درج‌شده در این منحنی بررسی MPP برای UCVA در بازه زمانی کوتاه که پوشینه‌داری شدن پارافین انجام نشده است را نشان می‌دهد) [۵۹] (ه) (دارای مجوز بازنشر از ناشران مربوط)

در بسته نسل دوم، دستگاه‌ها و ورودی‌های الکتریکی به‌طور مستقیم در یک طرف پوشش شیشه‌ای قرار می‌گیرند تا دسترسی مولکول‌های آب به کمینه برسد و حفره‌های ایجاد شده در اثر حرکت دستگاه کاهش یابد. افزون بر پایداری گرمایی بالا، این فرایند پوشینه‌داری سازی مبتنی بر فیلم پلی‌یورتان را می‌توان به راحتی تا کاربردهای بزرگ مقیاس استفاده کرد. زیرا ماژول‌های خورشیدی پروسکایت قابل چاپ با اندازه ۱۰ × ۱۰ سانتی‌متر به‌عنوان دستگاه‌های پوشینه‌داری شده با همان پروتکل ساخته شدند. در سال ۲۰۱۵، ویراسینقه^۱ و همکارانش [۵۸] اثر پوشینه‌داری سازی را بر افزایش طول عمر PSC‌های انعطاف پذیر ارائه کردند. برای PSC‌های بسته‌بندی شده «جزئی»،

اتصال‌های الکتریکی در تماس مستقیم با PSC‌ها هستند، درحالی‌که برای PSC‌های «کامل» بسته‌بندی شده، اتصال الکتریکی با سیم‌های مسی نازک که به ماژول‌ها لحیم شده‌اند انجام می‌شود. بازده PSC پیش و پس از پوشینه‌داری کردن اندازه‌گیری شد و PSC‌های بسته‌بندی شده تغییر قابل توجهی در PCE به دلیل فرایند لایه‌گذاری نشان ندادند. در سال ۲۰۱۹، چن و همکارانش [۵۹] مزایای روش بسته‌بندی فرآوری در دمای پایین و بدون حلال برای دستگاه پروسکایت و همچنین، مزایای یک ماده محصورکننده ارزان، پارافین را نشان دادند. پایداری گرمایی و رطوبتی چسب قابل‌پخت با پرتو فرابنفش (UVCA) با/بدون PSC‌های بسته‌بندی شده با پارافین با

آماده‌سازی دستگاه‌های پروسکایت پایدارتر تحت شرایط متفاوت کمک می‌کند.

نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، توسعه سریع اخیر سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بیشتر به دلیل ویژگی‌های سودمند آشکار مواد پروسکایتی هالید فلزی، از جمله کاف‌های نواری قابل تنظیم، ضرایب جذب بالا و طول انتشار حامل طولانی بوده است. افزون‌براین، درک اساسی در مورد هسته لایه نازک و سینتیک رشد، ترمودینامیک، شیمی کلئیدی، فناوری پیشرفته لایه نازک، فناوری دوپینگ نیم‌رسانا، و مهندسی فصل مشترک، به پیشرفت سریع PSCها به سمت بهبود کارایی، پایداری و مقیاس‌پذیری کمک کرده است. تاکنون، PCEها و مقیاس‌پذیری PSCها با سلول‌های خورشیدی معمولی به‌صورت رقابتی بوده است که نشان می‌دهد PSC یک فناوری فوتوولتائیک امیدوارکننده است. با این حال، ناپایداری دستگاه‌های بدست‌آمده هنوز هم بزرگترین مانع برای صنعتی‌شدن فناوری‌های فوتوولتائیک پروسکایت است. در این بررسی، با یادگیری از راهبرد یادخوردگی، راهبردهای موجود برای بهبود طول عمر دستگاه‌های پروسکایتی خلاصه و تحلیل شد. این روش‌ها شامل رویینش، ماشین‌کاری، آزادسازی تنش، مواد خودترمیم‌شونده، و به‌کارگیری روش‌های به‌کمینه‌رساندن تماس بین سلول‌های خورشیدی پروسکایتی و محیط خورنده بود.

آزمایش دوره‌ای، همان‌طور که در شکل‌های ۹-ج و ۹-د نشان داده شده است، ردیابی می‌شود. می‌توان به‌روشنی مشاهده کرد که PSC بسته‌بندی‌شده با UVCA و پارافین، پایداری گرمایی عالی را نشان می‌دهد و حدود ۹۰ درصد از PCE اصلی را پس از بازپخت در دمای ۶۵ درجه سلسیوس در شرایط محیطی (۴۰ تا ۶۰ درصد رطوبت نسبی) به مدت ۱۰۰۰ ساعت حفظ می‌کند. در همین حال، PCE UVCA بدون سلول‌های بسته‌بندی‌شده با پارافین به سرعت کاهش یافت. اندازه‌گیری MPP اکنون به‌عنوان با ارزش‌ترین و قانع‌کننده‌ترین روش آزمون برای ارزیابی پایداری دستگاه‌های پروسکایت در نظر گرفته می‌شود. شکل ۹-ه ردیابی PSC MPPهای پوشینه‌دارشده با UVCA با/ بدون پارافین را نشان می‌دهد. می‌توان مشاهده کرد که UVCA بدون PSC بسته‌بندی‌شده با پارافین دچار پوسیدگی قابل‌توجه PCE می‌شود و دستگاه PCE به‌دلیل وجود رطوبت و اکسیژن در فضای بالای PSC در عرض ۱۰ ساعت به‌طور کامل تخریب می‌شود. در مقابل، UVCA با PSC بسته‌بندی‌شده با پارافین، پایداری زیادی را نشان می‌دهد. حتی پس از ۱۰۰۰ ساعت ردیابی MPP، PSC بیش از ۸۰ درصد از بازده اولیه خود را حفظ کرد. به‌طور خلاصه، بسته‌بندی دستگاه برای عملکرد عملی دستگاه‌های پروسکایتی بسیار مهم است، در حالی که فناوری‌های بسته‌بندی پیشرفته، مانند فرایند بدون حلال و بسته‌بندی برپایه یک لایه کاربردی اضافی، به

مراجع

- [1] Gandhi MV, Thompson B. Smart materials and structures. Berlin: Springer Science & Business Media; 1992.
- [2] Zhang G, Zhang J, Yang Z, Pan Z, Rao H, Zhong X. Role of Moisture and Oxygen in Defect Management and Orderly Oxidation Boosting Carbon-Based CsPbI₂Br Solar Cells to a New Record Efficiency. *Advanced Materials*. 2022;34(40):2206222. doi: [org/10.1002/adma.202206222](https://doi.org/10.1002/adma.202206222)
- [3] Muscarella LA, Ehrler B. The influence of strain on phase stability in mixed-halide perovskites. *Joule*. 2022;6(9):2016-31. doi: [org/10.1016/j.joule.2022.07.005](https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.07.005)
- [4] Kerner RA, Xu Z, Larson BW, Rand BP. The role of halide oxidation in perovskite halide

- phase separation. *Joule*. 2021;5(9):2273-95. doi: [org/10.1016/j.joule.2021.07.011](https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.07.011)
- [5] Wang T, Li Y, Cao Q, Yang J, Yang B, Pu X, et al. Deep defect passivation and shallow vacancy repair via an ionic silicone polymer toward highly stable inverted perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*. 2022;15(10):4414-24. doi: [org/10.1039/D2EE02227C](https://doi.org/10.1039/D2EE02227C)
- [6] Mirzaee M, Rezaei Abadchi M, Rashidi A. A review of the application of two-dimensional nanosheets as a reinforcement to increase the corrosion resistance of polymer coatings. *Journal of Studies in Color World*. 2023;13(2):95-132. doi: [20.1001.1.22517278.1402.13.2.1.5](https://doi.org/10.1001.1.22517278.1402.13.2.1.5)
- [7] Mirzaee M, Rezaei Abadchi M, Mehdikhani A, Riahi Noori N, Zolriasatein A. Corrosion and UV resistant coatings using fluoroethylene vinyl ether polymer. *Progress in Color, Colorants and Coatings*. 2023;16(1):47-57. doi: [10.30509/PCCC.2022.166951.1156](https://doi.org/10.30509/PCCC.2022.166951.1156)
- [8] Mirzaee M, Seif A, Rashidi A, Silvestrelli PL, Zhou Z, Pourhashem S, et al. Investigating the effect of PDA/KH550 dual functionalized h-BCN nanosheets and hybridized with ZnO on corrosion and fouling resistance of epoxy coating: Experimental and DFT studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10(6):108746. doi: [org/10.1016/j.jece.2022.108746](https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108746)
- [9] Ji X, Seif A, Duan J, Rashidi A, Zhou Z, Pourhashem S, et al. Experimental and DFT studies on corrosion protection performance of epoxy/graphene quantum dots@ TiO₂ nanotubes coatings. *Construction and Building Materials*. 2022;322:126501. doi: [org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126501](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126501)
- [10] Rezaei Abadchi M, Mirzaee M, Dorkhani E, Zolriasatein A, Noori NR. Surface modification of acrylic coating with anti-corrosion and anti-UV materials. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2022;69(6):912-24. doi: [org/10.1002/jccs.202200169](https://doi.org/10.1002/jccs.202200169)
- [11] Zhou Z, Seif A, Pourhashem S, Silvestrelli PL, Ambrosetti A, Mirzaee M, et al. Experimental and theoretical studies toward superior anti-corrosive nanocomposite coatings of aminosilane wrapped layer-by-layer graphene oxide@ MXene/waterborne epoxy. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022;14(45):51275-90. doi: [org/10.1021/acscami.2c14145](https://doi.org/10.1021/acscami.2c14145)
- [12] Sharma M, Jindal H, Kumar D, Kumar S, Kumar R. Overview on corrosion, classification and control measure: a study. *Journal on Future Engineering & Technology*. 2021;17(2):13-24. doi: [10.2487/PES03.01.002](https://doi.org/10.2487/PES03.01.002)
- [13] Mirzaee M, Rashidi A, Seif A, Silvestrelli PL, Pourhashem S, Gohari MS, Duan J. Aminosilane co-functionalized h-BN nanofibers with anti-corrosive function for epoxy coating. *Reactive and Functional Polymers*. 2022;174:105244. doi: [org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105244](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105244)
- [14] Mirzaee M, Rashidi A, Zolriasatein A, Rezaei Abadchi M. Corrosion properties of organic polymer coating reinforced two-dimensional nitride nanostructures: a comprehensive review. *Journal of Polymer Research*. 2021;28:1-40. doi: [org/10.1007/s10965-021-02434-z](https://doi.org/10.1007/s10965-021-02434-z)
- [15] Qin M, Li Y, Yang Y, Chan PF, Li S, Qin Z, et al. Regulating the crystallization kinetics and lattice strain of lead-free perovskites with perovskite quantum dots. *ACS Energy Letters*. 2022;7(10):3251-9. doi: [org/10.1021/acseenergylett.2c01692](https://doi.org/10.1021/acseenergylett.2c01692)
- [16] Zhang Z, Kamarudin MA, Baranwal AK, Kapil G, Sahamir SR, Sanehira Y, et al. Sequential passivation for lead-free tin perovskite solar cells with high efficiency. *Angewandte Chemie*. 2022;134(42):e202210101. doi: [org/10.1002/ange.202210101](https://doi.org/10.1002/ange.202210101)
- [17] Liu G, Zhong Y, Feng W, Yang M, Yang G, Zhong JX, et al. Multidentate chelation heals structural imperfections for minimized recombination loss in lead-free perovskite

- solar cells. *Angewandte Chemie*. 2022;134(40):e202209464. doi: [org/10.1002/ange.202209464](https://doi.org/10.1002/ange.202209464)
- [18] Zhang M, Li T, Zheng G, Li L, Qin M, Zhang S, et al. An amino-substituted perylene diimide polymer for conventional perovskite solar cells. *Materials Chemistry Frontiers*. 2017;1(10):2078-84. doi: [org/10.1039/C7QM00221A](https://doi.org/10.1039/C7QM00221A)
- [19] Chen S, Liu Y, Xiao X, Yu Z, Deng Y, Dai X, et al. Identifying the soft nature of defective perovskite surface layer and its removal using a facile mechanical approach. *Joule*. 2020;4(12):2661-74. doi: [org/10.1016/j.joule.2020.10.014](https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.10.014)
- [20] Zhao L, Li Q, Hou C-H, Li S, Yang X, Wu J, et al. Chemical polishing of perovskite surface enhances photovoltaic performances. *Journal of the American Chemical Society*. 2022;144(4):1700-8. doi: [org/10.1021/jacs.1c10842](https://doi.org/10.1021/jacs.1c10842)
- [21] Hosseinpour A, Abadchi MR, Mirzaee M, Tabar FA, Ramezanzadeh B. Recent advances and future perspectives for carbon nanostructures reinforced organic coating for anti-corrosion application. *Surfaces and Interfaces*. 2021;23:100994. doi: [org/10.1016/j.surfin.2021.100994](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100994)
- [22] Huang J, Yang S. Conversion of halide perovskite surfaces to insoluble, wide-bandgap lead oxysalts for enhanced solar cell stability. *Google Patents (EP3918639A4)*; 2020.
- [23] Li X, Zhang W, Guo X, Lu C, Wei J, Fang J. Constructing heterojunctions by surface sulfidation for efficient inverted perovskite solar cells. *Science*. 2022;375(6579):434-7. doi: [10.1126/science.abl5676](https://doi.org/10.1126/science.abl5676)
- [24] Li N, Tao S, Chen Y, Niu X, Onwudinanti CK, Hu C, et al. Cation and anion immobilization through chemical bonding enhancement with fluorides for stable halide perovskite solar cells. *Nature energy*. 2019;4(5):408-15. doi: [org/10.1038/s41560-019-0382-6](https://doi.org/10.1038/s41560-019-0382-6)
- [25] Wu Y, Wang Q, Chen Y, Qiu W, Peng Q. Stable perovskite solar cells with 25.17% efficiency enabled by improving crystallization and passivating defects synergistically. *Energy & Environmental Science*. 2022;15(11):4700-9. Doi: [org/10.1039/D2EE02277J](https://doi.org/10.1039/D2EE02277J)
- [26] Zheng X, Chen B, Dai J, Fang Y, Bai Y, Lin Y, et al. Defect passivation in hybrid perovskite solar cells using quaternary ammonium halide anions and cations. *Nature Energy*. 2017;2(7):1-9. doi: [org/10.1038/nenergy.2017.102](https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.102)
- [27] Guo Y, Aperi S, Li N, Chen M, Yin C, Yuan Z, et al. Phenylalkylammonium passivation enables perovskite light emitting diodes with record high-radiance operational life: the chain length matters. *Nature communications*. 2021;12(1):644. doi: [org/10.1038/nenergy.2017.102](https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.102)
- [28] Lin R, Xu J, Wei M, Wang Y, Qin Z, Liu Z, et al. All-perovskite tandem solar cells with improved grain surface passivation. *Nature*. 2022;603(7899):73-8. doi: [org/10.1038/s41586-021-04372-8](https://doi.org/10.1038/s41586-021-04372-8)
- [29] Jung EH, Jeon NJ, Park EY, Moon CS, Shin TJ, Yang T-Y, et al. Efficient, stable and scalable perovskite solar cells using poly (3-hexylthiophene). *Nature*. 2019;567(7749):511-5. doi: [org/10.1038/s41586-019-1036-3](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1036-3)
- [30] Azmi R, Ugur E, Seithkan A, Aljamaan F, Subbiah AS, Liu J, et al. Damp heat-stable perovskite solar cells with tailored-dimensionality 2D/3D heterojunctions. *Science*. 2022;376(6588):73-7. doi: [10.1126/science.abm5784](https://doi.org/10.1126/science.abm5784)
- [31] Zhang F, Park SY, Yao C, Lu H, Dunfield SP, Xiao C, et al. Metastable Dion-Jacobson 2D structure enables efficient and stable perovskite solar cells. *Science*. 2022;375(6576):71-76. doi: [10.1126/science.abj2637](https://doi.org/10.1126/science.abj2637)
- [32] Zhao X, Liu T, Burlingame QC, Liu T, Holley III R, Cheng G, et al. Accelerated aging of all-inorganic, interface-stabilized perovskite solar cells. *Science*. 2022;377(6603):307-10. doi: [10.1126/science.abn5679](https://doi.org/10.1126/science.abn5679)
- [33] Wang R, Xue J, Wang K-L, Wang Z-K, Luo Y, Fenning D, et al. Constructive molecular

- configurations for surface-defect passivation of perovskite photovoltaics. *Science*. 2019;366(6472):1509-13. doi: **10.1126/science.aay9698**
- [34] Yang L, Xiong Q, Li Y, Gao P, Xu B, Lin H, et al. Artemisinin-passivated mixed-cation perovskite films for durable flexible perovskite solar cells with over 21% efficiency. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;9(3):1574-82. doi: **org/10.1039/D0TA10717D**
- [35] Yang S, Chen S, Mosconi E, Fang Y, Xiao X, Wang C, et al. Stabilizing halide perovskite surfaces for solar cell operation with wide-bandgap lead oxysalts. *Science*. 2019;365(6452):473-8. doi: **10.1126/science.aax3294**
- [36] Uddin M, Rosman H, Hall C, Murphy P. Enhancing the corrosion resistance of biodegradable Mg-based alloy by machining-induced surface integrity: influence of machining parameters on surface roughness and hardness. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017;90:2095-108. doi: **org/10.1007/s00170-016-9536-x**
- [37] Lin Y, Liu Y, Chen S, Wang S, Ni Z, Van Brackle CH, et al. Revealing defective nanostructured surfaces and their impact on the intrinsic stability of hybrid perovskites. *Energy & Environmental Science*. 2021;14(3):1563-72. doi: **org/10.1039/D1EE00116G**
- [38] Xue D-J, Hou Y, Liu S-C, Wei M, Chen B, Huang Z, et al. Regulating strain in perovskite thin films through charge-transport layers. *Nature communications*. 2020;11(1):1514. doi: **org/10.1038/s41467-020-15338-1**
- [39] Mirzaee M, Dolati A. Effect of content silver and heat treatment temperature on morphological, optical, and electrical properties of ITO films by sol-gel technique. *Journal of nanoparticle research*. 2014;16:1-11. doi: **org/10.1007/s11051-014-2582-0**
- [40] Mirzaee M, Dolati A. Effect of Cr doping on the structural, morphological, optical and electrical properties of indium tin oxide films. *Applied Physics A*. 2015;118:953-60. doi: **org/10.1007/s00339-014-8842-0**
- [41] Wang H, Zhu C, Liu L, Ma S, Liu P, Wu J, et al. Interfacial residual stress relaxation in perovskite solar cells with improved stability. *Advanced Materials*. 2019;31(48):1904408. doi: **org/10.1002/adma.201904408**
- [42] Liu T, Zhao X, Zhong X, Burlingame QC, Kahn A, Loo Y-L. Improved absorber phase stability, performance, and lifetime in inorganic perovskite solar cells with alkyltrimethoxysilane strain-release layers at the perovskite/TiO₂ interface. *ACS Energy Letters*. 2022;7(10):3531-8. doi: **org/10.1021/acscenergylett.2c01610**
- [43] Raga SR, Jung M-C, Lee MV, Leyden MR, Kato Y, Qi Y. Influence of air annealing on high efficiency planar structure perovskite solar cells. *Chemistry of Materials*. 2015;27(5):1597-1603. doi: **org/10.1021/cm5041997**
- [44] Wang L, Zhou H, Hu J, Huang B, Sun M, Dong B, et al. A Eu³⁺-Eu²⁺ ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells. *Science*. 2019;363(6424):265-70. doi: **10.1126/science.aau5701**
- [45] Wang Y, Yang H, Zhang K, Tao M, Li M, Song Y. Tautomeric passivation strategy-assisted photostable perovskite solar modules. *ACS Energy Letters*. 2022;7(10):3646-52. doi: **org/10.1021/acscenergylett.2c01648**
- [46] Shi YR, Wang KL, Lou YH, Liu GL, Chen CH, Chen J, et al. Light-triggered sustainable defect-passivation for stable perovskite photovoltaics. *Advanced Materials*. 2022;34(50):2205338. doi: **org/10.1002/adma.202205338**
- [47] Liu H, Li N, Chen Z, Tao S, Li C, Jiang L, et al. Reversible phase transition for durable formamidinium-dominated perovskite photovoltaics. *Advanced Materials*. 2022;34(39):2204458. doi: **org/10.1002/adma.202204458**
- [48] Cui G, Bi Z, Zhang R, Liu J, Yu X, Li Z. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings. *Chemical*

- Engineering Journal. 2019;373:104-21. doi: [org/10.1016/j.cej.2019.05.034](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.034)
- [49] Turren-Cruz S-H, Hagfeldt A, Saliba M. Methylammonium-free, high-performance, and stable perovskite solar cells on a planar architecture. *Science*. 2018;362(6413):449-53. doi: [10.1126/science.aat3583](https://doi.org/10.1126/science.aat3583)
- [50] Kim M, Motti SG, Sorrentino R, Petrozza A. Enhanced solar cell stability by hygroscopic polymer passivation of metal halide perovskite thin film. *Energy & Environmental Science*. 2018;11(9):2609-19. doi: [org/10.1039/C8EE01101J](https://doi.org/10.1039/C8EE01101J)
- [51] Ma C, Park N-G. Paradoxical approach with a hydrophilic passivation layer for moisture-stable, 23% efficient perovskite solar cells. *ACS Energy Letters*. 2020;5(10):3268-75. doi: [org/10.1021/acsenrgylett.0c01848](https://doi.org/10.1021/acsenrgylett.0c01848)
- [52] Lee I, Yun JH, Son HJ, Kim T-S. Accelerated degradation due to weakened adhesion from Li-TFSI additives in perovskite solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017; 9(8): 7029-35. doi: [org/10.1021/acsami.6b14089](https://doi.org/10.1021/acsami.6b14089)
- [53] Jeong MJ, Yeom KM, Kim SJ, Jung EH, Noh JH. Spontaneous interface engineering for dopant-free poly (3-hexylthiophene) perovskite solar cells with efficiency over 24%. *Energy & Environmental Science*. 2021;14(4):2419-28. doi: [org/10.1039/D0E003312J](https://doi.org/10.1039/D0E003312J)
- [54] Li W, Dong H, Wang L, Li N, Guo X, Li J, Qiu Y. Montmorillonite as bifunctional buffer layer material for hybrid perovskite solar cells with protection from corrosion and retarding recombination. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(33):13587-92. doi: [org/10.1039/C4TA01550A](https://doi.org/10.1039/C4TA01550A)
- [55] Liu N, Xiong J, He Z, Yuan C, Dai J, Zhang Y, et al. Multifunctional Anti-Corrosive Interface Modification for Inverted Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. 2023 :2300025. doi: [org/10.1002/aenm.202300025](https://doi.org/10.1002/aenm.202300025)
- [56] Cheacharoen R, Boyd CC, Burkhard GF, Leijtens T, Raiford JA, Bush KA, Bent SF, McGehee MD. Encapsulating perovskite solar cells to withstand damp heat and thermal cycling. *Sustainable Energy & Fuels*. 2018; 2(11): 2398-2406. doi: [10.1039/C8SE00250A](https://doi.org/10.1039/C8SE00250A)
- [57] Mirzaee M, Dolati A. Effects of tin valence on microstructure, optical, and electrical properties of ITO thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2015;75:582-92. doi: [org/10.1007/s10971-015-3729-x](https://doi.org/10.1007/s10971-015-3729-x)
- [58] Weerasinghe HC, Dkhissi Y, Scully AD, Caruso RA, Cheng Y-B. Encapsulation for improving the lifetime of flexible perovskite solar cells. *Nano Energy*. 2015;18:118-25. doi: [org/10.1016/j.nanoen.2015.10.006](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.006)
- [59] Ma S, Bai Y, Wang H, Zai H, Wu J, Li L, et al. 1000 h operational lifetime perovskite solar cells by ambient melting encapsulation. *Advanced Energy Materials*. 2020 ;10(9):1902472. doi: [org/10.1002/aenm.201902472](https://doi.org/10.1002/aenm.201902472)

تثبیت نانوذره‌های پالادیم بر سطح نقاط کوانتومی مغناطیسی بر پایه کربن کیتوسان و کارایی کاتالیستی آن در کاهش نیتروآرن‌ها

فاطمه رفیعی^{۱*} و نیلوفر تاج‌فر^۲

۱. دانشیار گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۱ بازنگری: مرداد ۱۴۰۲ پذیرش: شهریور ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1980193.2104

چکیده

نانوذره‌های نقاط کوانتومی کربن بر پایه کیتوسان مغناطیسی ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}$) با کربن‌شدن زیست‌بسیار کیتوسان به روش آب‌گرمایی و سپس، مغناطیسی کردن آن با نانوذره‌های آهن اکسید (Fe_3O_4) تهیه شد. سپس در حضور نمک پالادیم کلرید در حلال اتانول تحت شرایط بازروانی بدون استفاده از معرف کاهنده، نانوذره‌های پالادیم بر سطح نانونقاط کوانتومی کربنی تثبیت شدند و در نهایت نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@\text{Pd}$ به‌دست آمد. نانوکاتالیست تهیه‌شده با روش‌های متفاوت شامل FTIR، PL، FESSEM، TEM، EDX، ICP، VSM و XRD شناسایی شد. کارایی این نانوکاتالیست مغناطیسی در واکنش کاهش مشتق‌های نیتروآرن با استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده ارزیابی شد. در حضور نانوکاتالیست تهیه‌شده، در دمای اتاق و حلال سبز آب و اتانول (۱:۱)، مشتق‌های آنیلین استخلاف‌دار در زمان کوتاه و با بازده عالی به‌دست آمدند. افزون‌براین، نانوکاتالیست با یک آهن‌ربای خارجی جدا و برای چهار چرخه متوالی بدون کاهش در فعالیت کاتالیستی آن دوباره به‌کارگرفته شد.

واژه‌های کلیدی: نقاط کوانتومی مغناطیسی بر پایه کربن، کیتوسان، پالادیم، کاهش نیتروآرن‌ها.

مقدمه

زیستی و زیست‌پزشکی هدفمند [۲]، تصویربرداری زیستی [۳]، فوتوکاتالیست [۴] و تحویل دارو [۵] به خود جلب کرده‌اند. برای سنتز نقاط کوانتومی کربن، در روش‌های بالا به پایین از ساختارهای کربنی ماکروسکوپی، مانند گرافیت، کربن فعال و نانولوله‌های کربنی با فرایندهایی مانند فرسایش لیزر [۶]، اکسایش الکتروشیمیایی [۷]، اکسایش شیمیایی [۸] و فراصوت

نقاط کوانتومی کربن (CQD) یک گروه پرکاربرد از نانومواد کربن با اندازه‌های کمتر از ۱۰ نانومتر هستند که به‌دلیل داشتن فلورسانس قوی، حلالیت بالا، زیست‌سازگاری و کم‌سمی بودن و ماهیت دوگانه اکسیدان-آنتی اکسیدان [۱] توجه فزاینده‌ای را در زمینه‌های متفاوت به‌ویژه در سنجش‌های

که تاثیر زیادی بر کارآمدی نقاط کربن به‌عنوان حسگرهای یون فلزی دارد [۱۹]. همچنین، وجود راهبردهای ساده ارائه‌شده برای سنتز و عامل‌دارکردن نقاط کربنی، استقرار گروه‌های عاملی متنوعی که نقش اصلی در کاربردهای متفاوت را بر عهده دارند، موجب پیشرفت این نانوذره‌ها در حوزه‌های گوناگون از جمله حسگرهای زیستی و تشخیص بیماری‌ها [۲۰]، استفاده از این نانومواد به‌عنوان کاتالیست‌های بر پایه کربن در تبدیل‌های شیمیایی [۲۱] و سنتز ترکیب‌های آلی با کاتالیست‌های بر پایه نقاط کوانتومی [۲۲] شده است.

ترکیب‌های نیتروژن آلاینده‌های مهمی برای محیط‌زیست و اندامگان‌های زنده هستند و ماهیت سمی و سرطان‌زایی نیتروآرن‌ها به‌دلیل حضور گروه‌های نیترو، نشان داده شده است [۲۳ و ۲۴]. واکنش کاهش کاتالیستی نیترو آرن‌ها به دو دلیل یک واکنش کلیدی است: اول از همه به‌دلیل اینکه یکی از کاربردی‌ترین روش‌ها برای حذف ترکیب‌های نیترو از محیط‌زیست به ویژه آب و پسماندهای صنایع است و دوم اینکه هیدروژن‌دارکردن نیترو آروماتیک‌ها به‌عنوان اثر گذارترین روش تولید آمینو آروماتیک‌های مربوط در نظر گرفته می‌شود و برای تولید در مقیاس بزرگ استفاده می‌شوند. مشتق‌های آمین آروماتیک واسط‌های بسیار مهمی در شیمی و صنعت رنگ‌ها، رنگدانه‌ها، شیمی کشاورزی و علف‌کش‌ها، داروها، تولید لاستیک، عوامل کی‌لیت ساز، صنعت نساجی و مواد شیمیایی عکاسی هستند. چندین روش برای از بین بردن ترکیب‌های نیترو از جمله روش‌های الکتروشیمیایی [۲۵] ارائه شده است، با این حال، تبدیل گروه‌های نیترو به آمین از طریق هیدروژن‌دار کردن کاتالیستی یکی از کاربردی‌ترین روش‌هاست [۲۶]. نقاط کوانتومی گرافنی به‌صورت کوالانسی به بستر کیتوسان متصل و همچنین، زیست‌بست‌ساز سلولز با نقاط کوانتومی گرافنی N-دوپه‌شده، اصلاح و پس از تثبیت نانوذره‌های پالادیم بر این دو بستر از آن‌ها به‌عنوان کاتالیست در واکنش کاهش نیتروآرن‌ها در حضور معرف کاهنده سدیم بوروهیدرید استفاده شده است [۲۷ و ۲۸]. استفاده از نقاط

[۹] و در روش‌های پایین به بالا از پیش‌سازهای مولکولی مانند سیتریک اسید، ساکارز و گلوکز از راه سنتز ریزموج [۱۰]، تجزیه گرمایی [۱۱] و آب‌گرمایی [۱۲]، استفاده می‌شود. روش آب‌گرمایی کم‌هزینه، غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست است که برای تولید نقاط کوانتومی بر پایه کربن از ساکاریدها، اسیدهای آلی، آب میوه یا پوست میوه و زباله‌های جامد [۱۳] استفاده می‌شود. در این فرایند، یک محلول از پیش‌سازهای آلی در دمای بالا و فشار زیاد در یک واکنشگاه مهروموم‌شده واکنش داده می‌شود [۱۴].

فراوانی گروه‌های عاملی کربوکسیلیک و هیدروکسیل بر سطح نقاط کربنی موجب حلالیت عالی آن‌ها در آب و همچنین، زیست‌سازگاری آن‌ها شده است و به آن‌ها نوید یک پشتیبانی عالی برای تثبیت کاتالیست را می‌دهد. با این حال، در مقایسه با خوشاوندان ساختاری خود مانند نانولوله‌های کربنی و گرافن، توجه کمتری به استفاده از آن‌ها به‌عنوان تکیه‌گاه‌های جامد برای طراحی کاتالیست شده است. در سال‌های اخیر، نانوذره‌های پالادیم تثبیت‌شده بر نقاط کوانتومی کربنی به‌عنوان یک کاتالیست کارآمد در واکنش‌های جفت‌شدن سوزوکی و هک در آب [۱۵ و ۱۶]، اکسایش فرمیک اسید [۱۷] و تجزیه رنگ رودامین B [۱۸] گزارش شده است. زیست‌سازگاری و سهولت عامل‌دارکردن نقاط کربنی موجب شده است که این نانوذره‌ها برای کاربرد در حوزه زیستی نیز بسیار مناسب باشد. افزون‌برآن، توسعه نقاط کربنی در کاربردهای متفاوت با بهره‌گیری از مقیاس نانومتری این نانوذره‌ها و گروه‌های عاملی بر سطح آن‌ها امکان‌پذیر می‌شوند. شناسایی یون فلزی در محیط‌های زیستی و شیمیایی از مهم‌ترین کاربردهای نقاط کربنی در حوزه سنجش است. تمایل یون‌های فلزی متنوع به گروه‌های آروماتیک و کوئوردینه‌شدن با آن‌ها مبنای این‌گونه حسگرهاست. از طرفی وجود گروه‌های آروماتیک از ویژگی ساختاری برجسته نقاط کربنی بشمار می‌رود. افزون‌براین، یون گزینی نقاط کربنی در بسیاری از سامانه‌ها به اثبات رسیده است

کوانتومی کربنی به عنوان معرف کاهنده، پایدارکننده و پوشینه-دارکننده نانوذره‌های فلزی پالادیم و کاربرد آن‌ها به عنوان حسگر یون‌های نیکل و همچنین، کاتالیست در کاهش ترکیب ۴-نیتروفنل گزارش شده است [۲۹]. نانوذره‌های نقره بر سطح نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده از فرایند آب‌گرمایی جوهر ماهی مرکب تثبیت شده و پس از اصلاح با ساختار دوبعدی مکسین^۱ از آن به عنوان کاتالیست در واکنش کاهش ترکیب ۴-نیتروفنل استفاده شده است [۳۰].

سنتر Fe_3O_4

در یک بالن مجهز به مغنت، مقدار ۲/۱۵ گرم (۱۱ میلی‌مول) از $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۲۲ میلی‌مول) از $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر با هم مخلوط شدند. پس از رساندن دمای مخلوط واکنش به ۸۰ درجه سلسیوس، با همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس، ۸ میلی‌لیتر آمونیاک با غلظت ۲۵ درصد به تدریج به مخلوط واکنش افزوده و مخلوط به دست آمده ۲۰ دقیقه هم‌زده شد. پس از آن، نانوذره‌های آهن اکسید با آهن‌ریا از مخلوط واکنش جدا شد و دو بار با آب مقطر یون‌زدوده و سپس با محلول ۰/۰۲ مولار سدیم کلرید برای حذف نمک‌های آهن و خالص‌سازی نانوذره‌های آهن اکسید شسته و با آهن‌ریا جدا شدند. نانوذره‌های سنتز شده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت در آون خشک شدند [۳۱].

سنتر CQD

مقدار ۲ گرم کیتوسان به ۱۸ میلی‌لیتر محلول استیک اسید ۲ درصد افزوده و مخلوط تا همگن شدن در دمای محیط هم‌زده شد. سپس، مخلوط ژله‌ای به دست آمده درون دم‌فشار در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شد. پس از آن، مخلوط به دست آمده با دور ۸۰۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه گریزانه و محلول شفاف از ذره‌های جامد ته‌نشین شده جدا و در یخچال نگهداری شد.

معرف‌های شیمیایی و حلال‌های مورداستفاده از شرکت‌های آلدریچ، مرک و الفا-ایسر^۲ خریداری شدند. همچنین، کیتوسان با درجه استیل‌زدایی ۸۵ درصد و وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰-۳۰۰۰۰۰ از شرکت اکسیر خریداری شد. طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه در گستره ۴۰۰ تا 4000cm^{-1} با دستگاه Bruker FT-IR مدل Tensor 27 گرفته شد. برای ریخت‌شناسی سطح نانو ساختارها، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و برای شناسایی عناصر سازنده با طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، دستگاه Tescan Mira3 ساخت جمهوری چک به کار گرفته شد. بررسی ریخت نانوبلورهای تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips EM208S 100KV ساخت هلند انجام شد. برای تعیین ساختار بلوری، روش پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس مدل Ultima ساخت شرکت Rigak با پرتو $Cu-K\alpha$ به کار گرفته شد. برای اندازه‌گیری مقدار مغناطیسی بودن چندسازه سنتز شده، از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM^۳) مدل LBKFB ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان با گسترده بین ۱۰- تا ۱۰+ در دمای محیط استفاده شد. طیف‌های جرمی با دستگاه 5973 Network Mass Selective

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

معرف‌های شیمیایی و حلال‌های مورداستفاده از شرکت‌های آلدریچ، مرک و الفا-ایسر^۲ خریداری شدند. همچنین، کیتوسان با درجه استیل‌زدایی ۸۵ درصد و وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰-۳۰۰۰۰۰ از شرکت اکسیر خریداری شد. طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه در گستره ۴۰۰ تا 4000cm^{-1} با دستگاه Bruker FT-IR مدل Tensor 27 گرفته شد. برای ریخت‌شناسی سطح نانو ساختارها، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و برای شناسایی عناصر سازنده با طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، دستگاه Tescan Mira3 ساخت جمهوری چک به کار گرفته شد. بررسی ریخت نانوبلورهای تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips EM208S 100KV ساخت هلند انجام شد. برای تعیین ساختار بلوری، روش پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس مدل Ultima ساخت شرکت Rigak با پرتو $Cu-K\alpha$ به کار گرفته شد. برای اندازه‌گیری مقدار مغناطیسی بودن چندسازه سنتز شده، از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM^۳) مدل LBKFB ساخت شرکت مغناطیس کویر کاشان با گسترده بین ۱۰- تا ۱۰+ در دمای محیط استفاده شد. طیف‌های جرمی با دستگاه 5973 Network Mass Selective

1. MXene

3. Vibrating-Sample Magnetometer (VSM)

2. Alfa-Aeser

4. Inductively coupled plasma

سنتر $Fe_3O_4@CQD$

۰/۵ گرم Fe_3O_4 با ۳ میلی‌لیتر نقاط کوانتومی کربنی و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. سپس دمای مخلوط واکنش به ۶۰ درجه سلسیوس رسید و در این دما با همزن مغناطیسی به مدت ۳ ساعت هم‌زده شد. پس از این مدت، ذره‌های جامد با آهن‌ربا جدا و پس از دوبار شستشو با آب مقطر در دمای محیط خشک شدند [۳۲].

سنتر $Fe_3O_4@CQD@Pd$

مقدار ۱ گرم $Fe_3O_4@CQD$ با ۷ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. سپس، ۰/۰۲ گرم $PdCl_2$ به ۳ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده و هم‌زده شد. پس‌از آن، محلول $PdCl_2$ به مخلوط $@CQD$ Fe_3O_4 افزوده شده و به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. سپس، ذره‌های $Fe_3O_4@CQD@Pd$ با آهن‌ربا جدا شد و پس از دوبار شستشو با آب مقطر در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد.

کاربرد نانوکاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$ در واکنش کاهش مشتق‌های نیتروبنزن

در یک بالن ته‌گرد، ۰/۷ میلی‌مول نیتروبنزن، ۲/۸ میلی‌مول سدیم بورهیدرید، مقدار بهینه‌شده از کاتالیست (۰/۰۳ گرم) و ۲ میلی‌لیتر آب/ اتانول به نسبت ۱:۱ مخلوط شد. سپس، مخلوط واکنش در گاز نیتروژن در دمای محیط با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. روند پیشرفت واکنش با روش TLC^1 (اتیل استات:-n هگزان با نسبت ۷:۳) دنبال شد. پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست با آهن‌ربای مغناطیسی جدا شد و سپس به مخلوط واکنش ۱۰ میلی‌لیتر اتیل استات و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر افزوده و فاز آلی و آبی با دکانتور جدا شد. سپس، با استفاده از کلسیم کلرید فاز آلی خشک و صاف شد. در پایان حلال آن تبخیر شد.

روش بازیافت نانوکاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$ و استفاده

دوباره در واکنش کاهش مشتق‌های نیتروبنزن

برای انجام آزمون بازیافت کاتالیست، ۰/۷ میلی‌مول (۰/۱ گرم) ۴-نیتروآنیلین و ۲/۸ میلی‌مول (۰/۱ گرم) سدیم بورهیدرید و کاتالیست (۰/۰۳ گرم) به ۱ میلی‌لیتر آب و ۱ میلی‌لیتر اتانول افزوده شد. پس از سپری شدن زمان بهینه واکنش، کاتالیست به کمک آهن‌ربای خارجی جدا و پس از شستشو با آب مقطر در آن خشک شد. سپس واکنشگرها با توجه به نسبت باقی‌مانده از کاتالیست توزین و دوباره واکنش با همان شرایط و مدت واکنش پیشین تکرار شد. مقدار فعالیت کاتالیست و تعداد تکرار این چرخه تعیین کننده درصد تبدیل بود. در حضور این کاتالیست پس از ۴ بار بازیافت، فرآورده فینل‌دی‌آمین با درصد تبدیل ۱۰۰ درصد نتیجه شد.

روش انجام آزمون صاف کردن داغ نانوکاتالیست

$Fe_3O_4@CQD@Pd$

آزمون صاف کردن داغ کاتالیست $@CQD@Pd$

Fe_3O_4 برای ارزیابی ناهمگن بودن کاتالیست انجام شده است. به این ترتیب، در یک بالن ته‌گرد، مقدار مشخصی کاتالیست و حلال آب و اتانول (۱:۱) به مدت ۲۰ دقیقه در شرایط بازروانی با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس‌از آن، در حالی که حلال واکنش داغ است با کمک آهن‌ربا کاتالیست از مخلوط واکنش جدا و سپس واکنشگرهای واکنش مدل توزین و به محلول باقی‌مانده افزوده شد. واکنش در شرایط بازروانی به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. پس‌از آن، واکنش ۱۰ درصد پیشرفت داشت. ۱۵ دقیقه دیگر به واکنش زمان داده شد که پیشرفتی مشاهده نشد. دلیل این پیشرفت می‌تواند حضور کاهنده در محیط واکنش باشد.

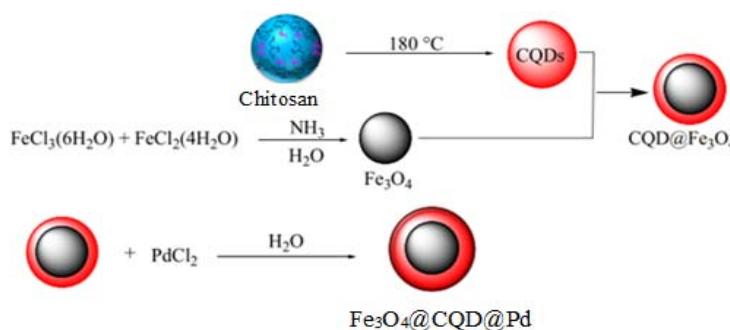
1. Thin layer chromatography

نتیجه‌ها و بحث

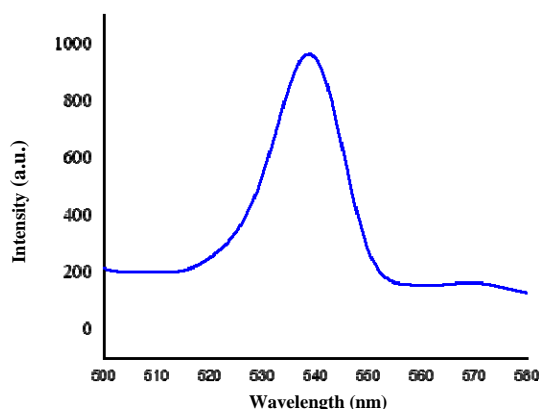
روش آماده‌سازی نانوکاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$

لازم برای تشکیل کمپلکس با نانوذره‌های پالادیم را فراهم می‌سازد. بنابراین، در آخرین مرحله برای تثبیت نانوذره‌های پالادیم، از محلول پالادیم کلرید در آب و اتانول استفاده شد (شکل ۱). در منابع گزارش شده است که بخشی از گروه‌های اکسیژن‌دار بر سطح نقاط کوانتومی کربنی در واکنش اکسایش و کاهش بین نقاط کوانتومی کربنی و نمک‌های پالادیم و کاهش یون‌های پالادیم نقش دارند [۳۳].

ابتدا زیست‌بسیار کیتوسان با استیک اسید ۲ درصد درون دم‌فشار در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس در مدت ۱۶ ساعت به نقاط کوانتومی کربنی تبدیل شد. در مرحله بعد نقاط کوانتومی کربنی مغناطیسی شدند. برهم‌کنش‌های مناسب بخش آروماتیک با یون‌های فلزی، گروه‌های عاملی هیدروکسی، کربوکسیل و آمین بر سطح نقاط کوانتومی کربنی جایگاه‌های



شکل ۱ طرحواره روش آماده‌سازی نانوکاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$



شکل ۲ طیف PL نانوکاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$

طیف FTIR نانوکاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$

طیف‌های FTIR کیتوسان، CQD، Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@CQD@Pd$ و $Fe_3O_4@CQD$ در شکل (۳-۳)

شناسایی نانوکاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$

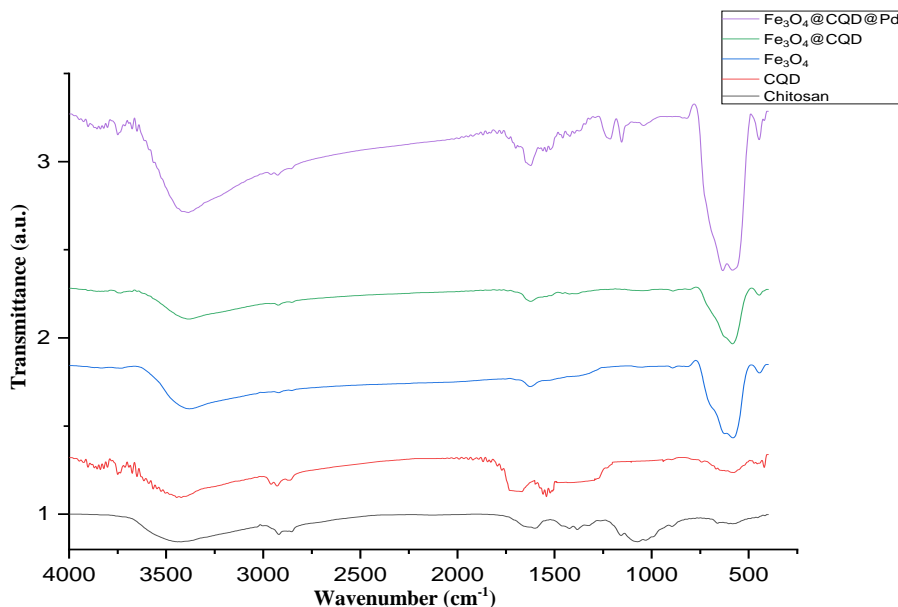
بررسی ویژگی فوتولومینسانس (PL)

برای تعیین و بررسی ویژگی نوری مواد از روش فوتولومینسانس استفاده می‌شود. شدت فوتولومینسانس نقاط کوانتومی کربنی تهیه‌شده در طول موج‌های متفاوت برانگیختگی در گستره ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر بررسی و مشخص شد که طول موج تحریک ۳۷۰ نانومتر بیشترین شدت طیف نشری را دارد و در این طول موج تحریک، بیشینه نشر فلورسانس در طول موج حدود ۵۴۰ نانومتر مشاهده شد (شکل ۲). ویژگی نوری و طول موج نشری به‌عوامل متفاوت مانند روش سنتز، واکنشگرها و اندازه ذره‌های نقاط کوانتومی کربنی بستگی دارد. اکسیژن و آمین بر سطح این نانوذره‌ها نیز بر فاصله کاف نوری تاثیرگذار است [۳۴].

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

ارتعاش‌های کششی O-H و N-H در مقایسه با کیتوسان خالص کاهش یافته است، نوارهای جذب گلیکوزیدی و حلقه پیرانوز ناپدید شده‌اند که به دلیل تخریب زنجیره‌های کیتوسان و تجزیه حلقه پیرانوز هستند و نوارهای جدید مربوط به ساختار حلقه آروماتیک در 1522 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۳۵]. در طیف‌های FTIR از نانوذره‌های Fe_3O_4 ، نوارهای قوی در 582 cm^{-1} و 3380 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های کششی پیوندهای Fe-O و O-H نسبت داده می‌شود [۳۲]. در طیف FTIR مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}$ نوارهای مربوط به Fe-O و O-H به ترتیب در 582 cm^{-1} و 3380 cm^{-1} با شدت کمتر نسبت به طیف Fe_3O_4 قابل مشاهده است (شکل ۳).

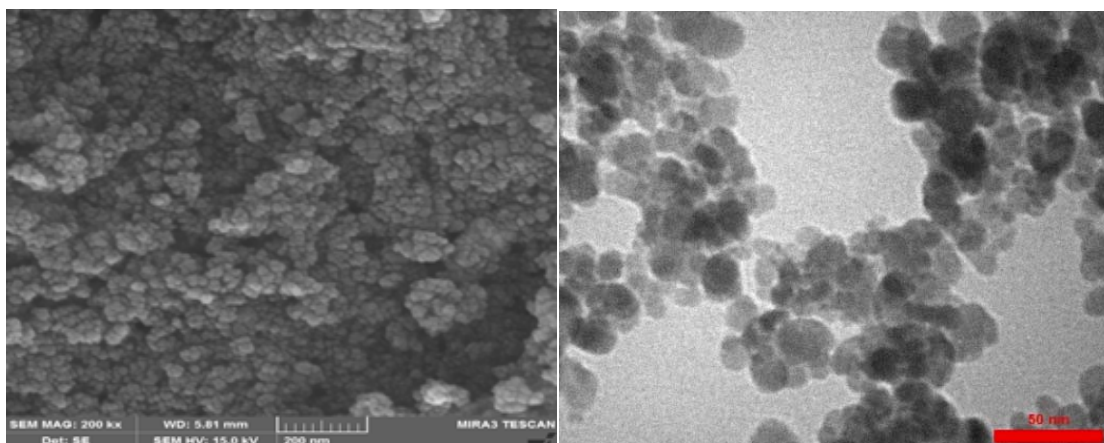
نشان داده شده است. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی O-H و N-H در کیتوسان در 3472 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوارهای موجود در 2875 cm^{-1} تا 2920 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-H نسبت داده می‌شوند. ارتعاش‌های C=O (گروه عاملی استامید) در 1660 cm^{-1} پدیدار شده است. نوار 1596 cm^{-1} در طیف کیتوسان به ارتعاش خمشی پیوند اصلی N-H اختصاص داده می‌شود. همچنین، نوارهای موجود در 1094 cm^{-1} و 895 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های اسکلتی ساختار گلیکوزیدی کیتوسان و حلقه‌ی پیرانوز است. در تجزیه و تحلیل FTIR نمونه CQD، حضور گروه‌های عاملی آمین، هیدروکسیل و کربونیل تشخیص داده می‌شود، درحالی‌که شدت



شکل ۳ طیف FTIR نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@Pd$

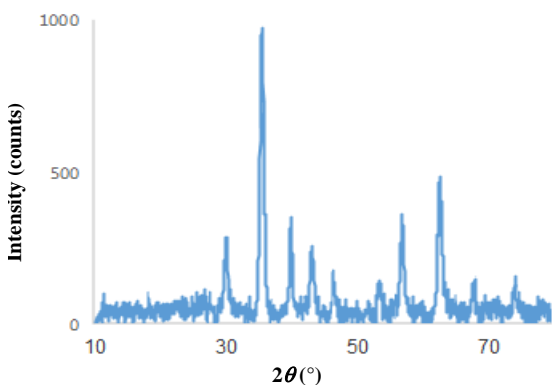
Fe_3O_4 بررسی شد. نانوذره‌ها با شکل کروی با میانگین قطر کمتر از 10 nm و پراکندگی خوب بر سطح کاتالیست توزیع شده‌اند (شکل ۴).

آنالیز FESEM و TEM نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@Pd$ با به‌کارگیری میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (FESEM) و TEM اندازه و ریخت کاتالیست $\text{CQD}@Pd$



شکل ۴ تصویرهای TEM و FESEM نانو کاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$

تجزیه عنصری نانو کاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$ با روش EDS برای تعیین کیفی عناصر موجود در نمونه‌ها، طیف‌سنجی تفکیک انرژی به کار گرفته شد. طیف EDS کاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$ در شکل زیر نشان داده شده است. وجود پیک‌های مربوط به عناصر Fe, C, N, O, Pd نشان‌دهنده این است که ذره‌های پالادیم بر سطح نقاط کوانتومی کربنی مغناطیسی به خوبی تثبیت شده است (شکل ۵).

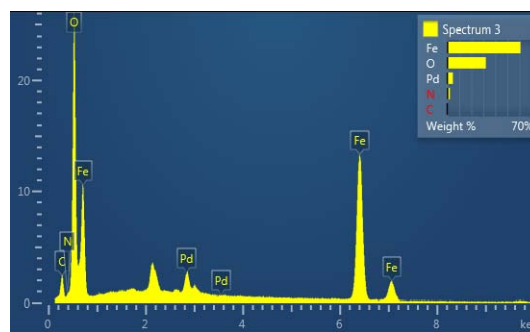


شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست $Fe_3O_4@CQD@Pd$

الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیست $Fe_3O_4@COD@Pd$ در شکل ۶ نشان داده شده است. قله‌های موجود در 2θ های 30.17° ، 35.1° ، 38.1° ، 40.1° ، 42.2° ، 51.1° و 44.0° به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (220) ، (311) ، (400) ، (422) ، (511) و (440) مربوط به Fe_3O_4 (JCPDS No.: ۱۹-۰۶۲۹) [۳۶] و پیک‌های موجود در 2θ های 40.1° و 46.7° به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (111) ، (200) و (220) (JCPDS ۴۶-۱۰۴۳) $Pd(0)$ [۳۷] بر بستر $Fe_3O_4@COD$ (No.: نشان‌دهنده تشکیل است (شکل ۶).

سال هفدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۲

مغناطیس‌سنجی کاتالیست $Fe_3O_4@COD@Pd$ برای تعیین ویژگی مغناطیسی مواد مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی به کار گرفته شد. مقدار تعیین شده مغناطیس اشباع برای



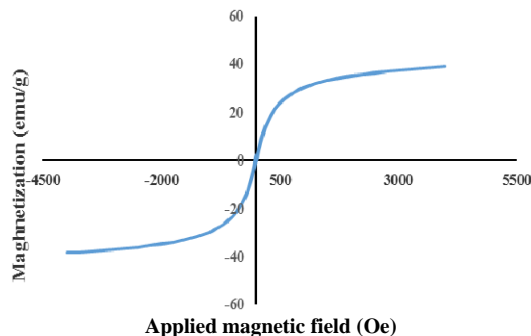
شکل ۵ طیف EDS نانو کاتالیست $Fe_3O_4@COD@Pd$

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

گاز هیدروژن به حساب می‌آید. تنها فراورده جانبی آن سدیم بورات است که سمی نیست. برای تولید هیدروژن نیاز به تجهیزات پیچیده و پرهزینه ندارد و قدرت کاهندگی قوی آن موجب می‌شود که واکنش در دمای محیط و شرایط ملایمی پیش برود. نتیجه‌های مربوط به بررسی‌های انجام شده در مورد شرایط بهینه واکنش در جدول ۱ آورده شده است.

برای بهینه‌کردن حلال و دما، واکنش ۴-نیتروآنیلین و سدیم بورهیدرید با مقدار ۰/۰۳ گرم از کاتالیست بررسی شد. از میان حلال‌های موردبررسی، نسبت برابر از آب و اتانول و دمای محیط بهترین نتیجه‌ها را نشان داد. سپس در شرایط بهینه واکنش، مقادیر متفاوت از کاتالیست بررسی شد که نتیجه‌ها نشان می‌دهد هرچه مقدار کاتالیست افزایش یابد، زمان انجام واکنش کاهش می‌یابد. همچنین، واکنش بدون حضور کاتالیست بررسی شد که در مدت ۹۰ دقیقه پیشرفتی به دست نیامد (جدول ۱، ردیف ۹). حضور معرف کاهنده به عنوان منبع یون هیدرید در این واکنش لازم است و بدون آن واکنش پیشرفتی نداشت (جدول ۱، ردیف ۱۰). جدول ۲ نتیجه‌های به دست آمده از کاهش مشتق‌های دیگر نیتروآرن‌ها با استخلاف‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده در حضور نانوذره‌های پالادیم تثبیت‌شده بر نقاط کوانتومی کربنی مغناطیسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهد، در حضور هر دو گروه الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده، در زمان مناسب مشتق‌های آنیلین با بازده عالی نتیجه می‌شوند. هرچند، حضور گروه‌های الکترون‌کشنده بر حلقه موجب کاهش چگالی الکترونی بر اتم نیتروژن گروه نیترو خواهد شد و یون هیدرید سریع‌تر گروه نیترو را به آمین کاهش می‌دهد. به همین دلیل زمان تبدیل نیتروبنزن‌ها با استخلاف‌های الکترون‌دهنده NH_2 و OH (جدول ۲، ردیف‌های ۱۰-۸) بیشتر از زمان تبدیل نیتروبنزن‌ها با استخلاف‌های الکترون‌کشنده NO_2 ، COCH_3 ، CHO و هالوژن‌ها (جدول ۲، ردیف‌های ۵-۱ و ردیف ۷) است. از طرفی، واکنش کاهش پارا-نیتروبنزآلدید (جدول ۲، ردیف ۲)

کاتالیست برابر ۳۸/۸۳ بود که کمتر از Fe_3O_4 است، این کاهش نشان‌دهنده این است که سطح نانوذره‌های آهن اکسید به خوبی با نقاط کوانتومی کربنی و نانوذره‌های پالادیم پوشش داده شده است. با وجود اینکه مغناطیس اشباع در کاتالیست کاهش یافته اما باز هم به خوبی با آهن‌ربا از مخلوط واکنش جدا می‌شود (شکل ۷).



شکل ۷ نمودار VSM کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@COD@Pd$

طیف‌سنجی نشر اتمی (ICP)

مقدار پالادیم تثبیت‌شده بر بستر نقاط کوانتومی کربنی مغناطیسی با طیف‌سنجی نشر اتمی تعیین شد که مقدار آن ۰/۵ میلی‌مول بر گرم بود.

سنتز و شناسایی ترکیب‌های به دست‌آمده از واکنش کاهش ترکیب‌های نیتروآرن در حضور نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@COD@Pd$

امروزه کاهش ترکیب‌های نیتروآرن به آمین‌های مربوط در پژوهش‌های دانشگاهی و صنعت موردتوجه هستند که دلیل آن کاربرد آمین‌های مربوط در صنایع رنگ‌سازی، آفت‌کش‌ها، بسیارها، پاداکسنده‌ها، مواد شیمیایی و کشاورزی است. از میان فلزهای متفاوتی که به عنوان کاتالیست این واکنش را پیش می‌برند، پالادیم کاتالیستی کارآمدتر برای این واکنش است زیرا این واکنش را به طور کامل گزینش‌پذیر پیش می‌برد. از میان کاهنده‌های مورد استفاده برای این واکنش سدیم بورهیدرید گزینه مناسب‌تری است، به دلیل اینکه از منابع سبز برای تولید

نسبت به متا-نیتروبنزآلدید (جدول ۲، ردیف ۳) و همچنین، واکنش کاهش پارا-نیتروآنیلین (جدول ۲، ردیف ۸) نسبت به اورتو-نیتروآنیلین (جدول ۲، ردیف ۹) در زمان کوتاه‌تری انجام می‌شود که نشان‌دهنده اثر ممانعت فضایی استخلاف‌ها است.

جدول ۱. بهینه‌سازی شرایط واکنش کاهش ترکیب‌های نیتروآرن*

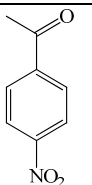
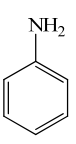
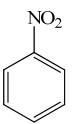
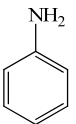
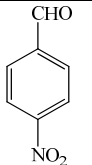
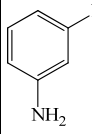
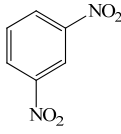
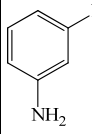
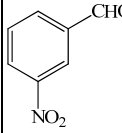
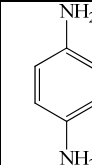
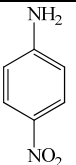
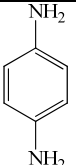
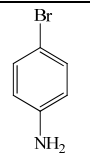
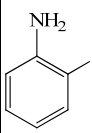
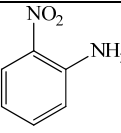
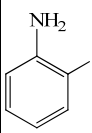
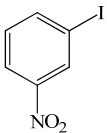
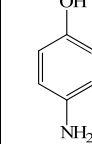
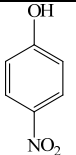
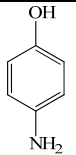
ردیف	حلال	دما (°C)	کاتالیست (گرم)	NaBH ₄ (میلی مول)	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل
۱	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۳۰	۲/۸	۳۰	۱۰۰
۲	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۱۰	۲/۸	۶۰	۱۰۰
۳	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۰۵	۲/۸	۱۲۰	۱۰۰
۴	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۳۰	۱/۴	۶۵	۸۰
۵	آب	دمای محیط	۰/۰۳۰	۲/۸	۴۰	۸۰
۶	اتانول	دمای محیط	۰/۰۳۰	۲/۸	۴۰	۵۰
۷	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۳۰	۲/۱	۸۰	۷۰
۸	آب/اتانول (۱:۱)	۶۰	۰/۰۳۰	۱/۴	۵۵	۸۵
۹	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	-	۲/۸	۹۰	-
۱۰	آب/اتانول (۱:۱)	دمای محیط	۰/۰۳۰	-	۶۰	-

* شرایط واکنش: ۴-نیتروآنیلین (۰/۷ میلی مول) و حلال (۲ میلی لیتر)

از فراورده تهیه‌شده طیف جرمی، طیف FTIR و نقاط ذوب گرفته شد که با داده‌های منتشرشده برای این ترکیب‌ها در مراجع همخوانی داشت [۳۸]. در شکل‌های ۸ تا ۱۰، از مخلوط واکنش در شروع واکنش و پس از مدتی معین از شروع واکنش طیف UV-Vis گرفته شد. قله‌های مربوط به گروه عاملی NO₂ در گستره ۲۰۰ تا ۲۵۰ و ۳۰۰ تا ۴۵۰ پدیدار شدند که پس از کاهش ترکیب‌ها و تبدیل گروه نیترو به آمین این قله‌ها حذف و قله گروه آمین در گستره ۲۰۰ تا ۳۰۰ پدیدار می‌شود.

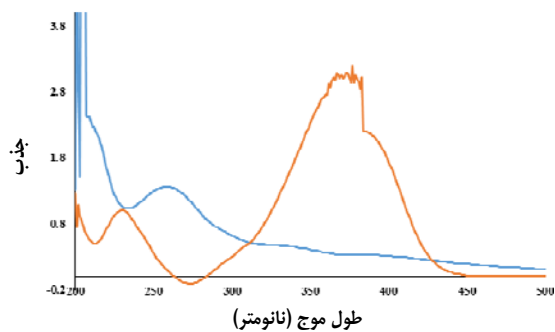
قابلیت بازیافت کاتالیست Fe₃O₄@COD@Pd در واکنش کاهش ترکیب‌های نیترو بررسی شد. برای بازیابی کاتالیست، پس از کامل‌شدن واکنش تحت شرایط بهینه، کاتالیست با آهن‌ربای خارجی جدا شد و پس از چند بار شستشو با آب و اتانول، خشک شد و دوباره در واکنش کاهش با مواد تازه به-کارگرفته شد. نتیجه‌های بازیافت تا ۴ مرحله نشان داد که واکنش بدون کاهش در فعالیت کاتالیست و بازده فراورده پیش می‌رود.

جدول ۲ واکنش کاهش ترکیب‌های نیتروآرن* در حضور نانوکاتالیست $Fe_3O_4@COD@Pd$

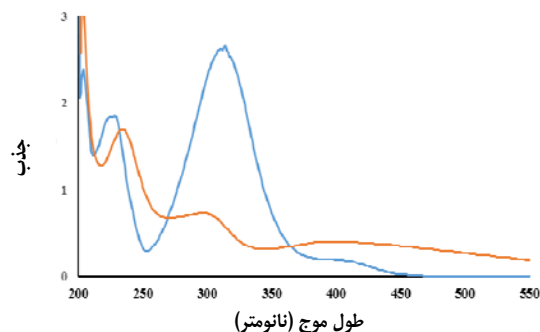
ردیف	نیتروآرن	فراورده	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل**	ردیف	نیتروآرن	فراورده	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل**
۱			۵	۱۰۰	۶			۱۵	۹۵
۲			۵	۱۰۰	۷			۲۵	۱۰۰
۳			۸	۱۰۰	۸			۳۰	۱۰۰
۴			۱۰	۹۸	۹			۳۵	۱۰۰
۵			۱۰	۹۵	۱۰			۵۰	۱۰۰

* شرایط واکنش: نیتروبنزن (۰.۷ میلی‌مول)، سدیم بورهیدرید (۲.۸ میلی‌مول)، حلال اتانول و آب (۲ میلی‌لیتر) (۱:۱)، کاتالیست (۰.۳ گرم)

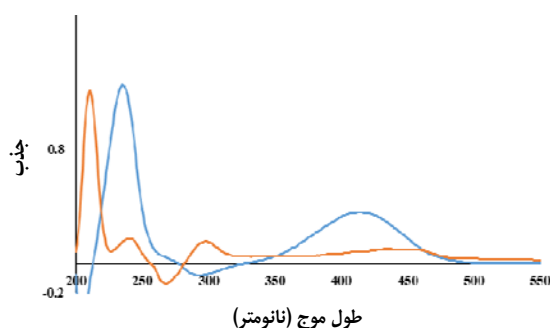
** برپایه TLC و GC



شکل ۹ طیف UV-Vis از واکنش کاهش ۴-نیتروآنیلین (به رنگ آبی) به ۴-دی‌فینیل‌دی‌آمین (به رنگ نارنجی)



شکل ۸ طیف UV-Vis از واکنش کاهش ۴-نیتروبنزال (به رنگ آبی) به ۴-آمینوبنزال (به رنگ نارنجی)



شکل ۱۰ طیف UV-Vis از واکنش کاهش ۲-نیتروانیلین (به رنگ آبی) به ۲،۱-فنیلن دی آمین (به رنگ نارنجی)

برای ارزیابی فعالیت نانو کاتالیست سنتز شده، فعالیت آن در واکنش‌های کاهش ترکیب‌های نیتروآرن با تعدادی از کاتالیست‌ها مقایسه شد که نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۳، نشان دهنده کارایی خوب این کاتالیست است. انتقال الکترون از نقاط کربنی به جایگاه‌های فعال بر سطح پالادیم و همچنین، افزایش جذب مولکول‌های هدف با گروه‌های آب‌گریز سطح نقاط کربنی متصل به پالادیم موجب افزایش چشمگیر فعالیت کاتالیست چندسازه‌ای شده است.

جدول ۳ مقایسه نتیجه فعالیت کاتالیستی $Fe_3O_4@CQD@Pd$ در واکنش ۴-نیتروانیلین با تعدادی از سامانه‌های کاتالیستی گزارش شده در مراجع

ردیف	کاتالیست	کاهنده	حلال	مول (درصد)	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل	مرجع
۱	PdCu/graphene	NaBH ₄	آب/اتانول (۱:۲)	۲,۰۰۰	۹۰	۹۱	[۳۸]
۲	Pd-Pt CNT	H ₂ (1 atm)	متانول	۲,۴۰۰	۳۰	۸۷	[۳۹]
۳	NiNPs/DNA	NaBH ₄	آب	۲,۰۰۰	۱۸۰	۹۹	[۴۰]
۴*	Fe ₃ O ₄ @CQD@Pd	NaBH ₄	آب/اتانول (۱:۵)	۰,۰۰۸۰	۲۴۰	۹۰	[۱۶]
۵	Fe ₃ O ₄ @CQD@Pd	NaBH ₄	آب/اتانول (۱:۱)	۰,۰۰۱۵	۳۰	۱۰۰	این کار

* نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده از گلیسرول و اوره

گروه‌های عاملی در سطح نانوسازه و در نتیجه فعالیت کاتالیستی چشمگیر چندسازه نانوذره‌های پالادیم-نقاط کربنی در واکنش کاهش ترکیب‌های نیتروآرن شد. به همین دلیل چندسازه سنتز شده کارایی به مراتب بیشتری را نسبت به نانوذره‌های پالادیم تثبیت شده بر دیگر منابع کربنی مانند گرافن و نانولوله‌های کربنی نشان داد. همچنین، حضور گروه‌های زیاد آمین و هیدروکسی در کیتوسان به عنوان منبع اولیه تهیه نقاط کوانتومی کربنی نسبت به سایر منابع کربنی موجب افزایش فعالیت نانوذره‌های پالادیم و افزایش سرعت واکنش شد.

نتیجه‌گیری

در این کار، از زیست‌بسیار کیتوسان به عنوان منبع سبز غنی از کربن و نیتروژن برای سنتز نقاط کوانتومی بر پایه کربن استفاده شد. اصلاح نقاط کربنی بر پایه کیتوسان با نانوذره‌های Fe₃O₄ منجر به تشکیل یک بستر مغناطیسی شد. پس از آن، در حضور نمک پالادیم کلرید بدون عامل کاهنده، نانوذره‌های پالادیم بر سطح تثبیت شدند و نانو کاتالیست جدید Fe₃O₄@CQD@Pd بر پایه کیتوسان تهیه شد. تبدیل کیتوسان به نقاط کوانتومی کربنی موجب افزایش تعداد

مراجع

- [1] Innocenzi P, Stagi L. Carbon dots as oxidant-antioxidant nanomaterials, understanding the structure-properties relationship. A critical review. *Nano Today*. 2023;50:101837. doi: [org/10.1016/j.nantod.2023.101837](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2023.101837)
- [2] Barve K, Singh U, Yadav P, Bhatia D. Carbon-based designer and programmable fluorescent quantum dots for targeted biological and biomedical applications. *Materials Chemistry Frontiers*. 2023;7(9):1781-802. doi: [org/10.1039/D2QM01287A](https://doi.org/10.1039/D2QM01287A)
- [3] Cao L, Wang X, Meziani MJ, Lu F, Wang H, Luo PG, Lin Y, Harruff BA, Veca LM, Murray D, Xie SY, Sun YP. Carbon dots for multiphoton bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129(37):11318-9. doi: [org/10.1021/ja0735271](https://doi.org/10.1021/ja0735271)
- [4] Wang J, Jiang J, Li F, Zou J, Xiang K, Wang H, Li Y, Li X. Emerging carbon-based quantum dots for sustainable photocatalysis. *Green Chemistry*. 2023;25(1):32-58. doi: [org/10.1039/D2GC03160D](https://doi.org/10.1039/D2GC03160D)
- [5] Wang Q, Huang X, Long Y, Wang X, Zhang H, Zhu R, et al. Hollow luminescent carbon dots for drug delivery. *Carbon*. 2013;59:192-9. doi: [org/10.1016/j.carbon.2013.03.009](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.009)
- [6] Hu S, Liu J, Yang J, Wang Y, Cao S. Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011;13:7247-7252. doi: [org/10.1007/s11051-011-0638-y](https://doi.org/10.1007/s11051-011-0638-y)
- [7] Bao L, Liu C, Zhang ZL, Pang DW. Photoluminescence-tunable carbon nanodots: Surface-state energy-gap tuning. *Advanced Materials*. 2015;27:1663-1667. doi: [org/10.1002/adma.201405070](https://doi.org/10.1002/adma.201405070)
- [8] Qiao Z-A, Wang Y, Gao Y, Li H, Dai T, Liu Y, Huo Q. Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. *Chemical Communications*. 2010;46(46):8812-4. doi: [org/10.1039/C0CC02724C](https://doi.org/10.1039/C0CC02724C)
- [9] Park SY, Lee HU, Park ES, Lee SC, Lee J-W, Jeong SW, Kim CH, Lee YC, Huh YS, Lee J. Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: Large-scale synthesis, properties, and biomedical applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6(5):3365-70. doi: [org/10.1021/am500159p](https://doi.org/10.1021/am500159p)
- [10] Zhai X, Zhang P, Liu C, Bai T, Li W, Dai L, Liu W. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis. *Chemical Communications*. 2012;48(64):7955-7. doi: [org/10.1039/C2CC33869F](https://doi.org/10.1039/C2CC33869F)
- [11] Chen B, Li F, Li S, Weng W, Guo H, Guo T, Zhang X, Chen Y, Huang T, Hong X, You S, Lin Y, Zeng K, Chen S. Large scale synthesis of photoluminescent carbon nanodots and their application for bioimaging. *Nanoscale*. 2013;5(5):1967-71. doi: [org/10.1039/C2NR32675B](https://doi.org/10.1039/C2NR32675B)
- [12] Wang J, Gao M, Ho GW. Bidentate-complex-derived TiO₂/carbon dot photocatalysts: in situ synthesis, versatile heterostructures, and enhanced H₂ evolution. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(16):5703-9. doi: [org/10.1039/C3TA15114J](https://doi.org/10.1039/C3TA15114J)
- [13] Das C, Sillanpää M, Zaidi SA, Khan MA, Biswas G. Current trends in carbon-based quantum dots development from solid wastes and their applications. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(16):45528-54. doi: [org/10.1007/s11356-023-25822-y](https://doi.org/10.1007/s11356-023-25822-y)
- [14] Mehta VN, Jha S, Kailasa SK. One-pot green synthesis of carbon dots by using Saccharum officinarum juice for fluorescent imaging of bacteria (*Escherichia coli*) and yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) cells. *Materials Science and Engineering: C*. 2014;38:20-7. doi: [org/10.1016/j.msec.2014.01.038](https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.038)
- [15] Gholinejad M, Najera C, Hamed F, Seyedhamzeh M, Bahrami M, Kompany-Zareh M. Green synthesis of carbon quantum dots from vanillin for modification of magnetite

- nanoparticles and formation of palladium nanoparticles: Efficient catalyst for Suzuki reaction. *Tetrahedron*. 2017;73(38):5585-92. doi: [org/10.1016/j.tet.2016.11.014](https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.11.014)
- [16] Gholinejad M, Zareh F, Najera C. Nitro group reduction and Suzuki reaction catalysed by palladium supported on magnetic nanoparticles modified with carbon quantum dots generated from glycerol and urea. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018;32(1):e3984. doi: [org/10.1002/aoc.3984](https://doi.org/10.1002/aoc.3984)
- [17] Saipanya S, Waenkaew P, Maturost S, Pongpichayakul N, Promsawan N, Kuimalee S, Namsar O, Income K, Kuntalue B, Themsirimongkon S, Jakmunee J. Catalyst composites of palladium and N-doped carbon quantum dots-decorated silica and reduced graphene oxide for enhancement of direct formic acid fuel cells. *ACS Omega*. 2022;7(21):17741-55. doi: [org/10.1021/acsomega.2c00906](https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00906)
- [18] Selim A, Kaur S, Dar AH, Sartaliya S, Jayamurugan G. Synergistic effects of carbon dots and palladium nanoparticles enhance the sonocatalytic performance for rhodamine B degradation in the absence of light. *ACS Omega*. 2020;5(35):22603-13. doi: [org/10.1021/acsomega.0c03312](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03312)
- [19] Shabbir H, Csapó E, Wojnicki M. Carbon Quantum Dots: The role of surface functional groups and proposed mechanisms for metal ion sensing. *Inorganics*. 2023;11(6):262. doi: [org/10.3390/inorganics11060262](https://doi.org/10.3390/inorganics11060262)
- [20] Pourmadadi M, Rahmani E, Rajabzadeh-Khosroshahi M, Samadi A, Behzadmehr R, Rahdar A, Ferreira LFR. Properties and application of carbon quantum dots (CQDs) in biosensors for disease detection: A comprehensive review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2023;80:104156. doi: [org/10.1016/j.jddst.2023.104156](https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104156)
- [21] Gorji ZE, Khodadadi AA, Riahi S, Repo T, Mortazavi Y, Kemell M. Functionalization of nitrogen-doped graphene quantum dot: A sustainable carbon-based catalyst for the production of cyclic carbonate from epoxide and CO₂. *Journal of Environmental Sciences*. 2023;126:408-22. doi: [org/10.1016/j.jes.2022.04.046](https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.04.046)
- [22] Najafi Z, Esmaili S, Khalesch B, Babae S, Khoshneviszadeh M, Chehardoli G, Akbarzadeh T. Ultrasound-assisted synthesis of kojic acid-1,2,3-triazole based dihydropyrano[3,2-b]pyran derivatives using Fe₃O₄@CQD@CuI as a novel nanomagnetic catalyst. *Scientific Reports*. 2022;12:19917. doi: [org/10.1038/s41598-022-24089-6](https://doi.org/10.1038/s41598-022-24089-6)
- [23] Mali M, Dell'Anna MM, Mastorilli P, Damiani L, Ungaro N, Gredilla A, de Vallejuelo SF-O. Identification of hot spots within harbour sediments through a new cumulative hazard index. Case study: Port of Bari, Italy. *Ecological Indicators*. 2016;60:548-56. doi: [org/10.1016/j.ecolind.2015.07.024](https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.07.024)
- [24] Peres CM, Agathos SN. Biodegradation of nitroaromatic pollutants: From pathways to remediation. *Biotechnology Annual Review*. 2000;6:197-220. doi: [org/10.1016/S1387-2656\(00\)06023-3](https://doi.org/10.1016/S1387-2656(00)06023-3)
- [25] Wirtanen T, Rodrigo E, Waldvogel SR. Recent advances in the electrochemical reduction of substrates involving N–O bonds. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2020;362(11):2088-101. doi: [org/10.1002/adsc.202000349](https://doi.org/10.1002/adsc.202000349)
- [26] Begum R, Rehan R, Farooqi ZH, Butt Z, Ashraf S. Physical chemistry of catalytic reduction of nitroarenes using various nanocatalytic systems: Past, present, and future. *Journal of Nanoparticle Research*. 2016;18:1-24. doi: [org/10.1007/s11051-016-3536-5](https://doi.org/10.1007/s11051-016-3536-5)
- [27] Kalanpour N, Nejati S, Keshipour S. Pd nanoparticles/graphene quantum dot supported on chitosan as a new catalyst for the reduction of nitroarenes to arylamines. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2021;18:1243-50. doi: [org/10.1007/s13738-020-02104-9](https://doi.org/10.1007/s13738-020-02104-9)

- [28] Keshipour S, Adak K. Pd (0) supported on N-doped graphene quantum dot modified cellulose as an efficient catalyst for the green reduction of nitroaromatics. *RSC Advances*. 2016;6(92):89407-12. doi: [org/10.1039/C6RA19668C](https://doi.org/10.1039/C6RA19668C)
- [29] Dhenadhayalan N, Hsin TH, Lin KC. Multifunctional nanohybrid of palladium nanoparticles encapsulated by carbon dots for exploiting synergetic applications. *Advanced Materials Interfaces*. 2019;6(13):1900361. doi: [org/10.1002/admi.201900361](https://doi.org/10.1002/admi.201900361)
- [30] Chen Y, Yang C, Huang X, Li L, Yu N, Xie H, et al. Two-dimensional MXene enabled carbon quantum dots@ Ag with enhanced catalytic activity towards the reduction of p-nitrophenol. *RSC Advances*. 2022; 12(8):4836-42. doi: [org/10.1039/D1RA09177H](https://doi.org/10.1039/D1RA09177H)
- [31] Liu X, Ma Z, Xing J, Liu H. Preparation and characterization of amino-silane modified superparamagnetic silica nanospheres. *Journal of Magnetism and magnetic Materials*. 2004;270(1-2):1-6. doi: [org/10.1016/j.jmmm.2003.07.006](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.07.006)
- [32] Rafiee F, Tajfar N, Mohammadnejad M. The synthesis and efficiency investigation of a boronic acid-modified magnetic chitosan quantum dot nanocomposite in the detection of Cu²⁺ ions. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;189:477-82. doi: [org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.158](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.158)
- [33] Dey D, Bhattacharya T, Majumdar B, Mandani S, Sharma B, Sarma TK. Carbon dot reduced palladium nanoparticles as active catalysts for carbon-carbon bond formation. *Dalton Transactions*. 2013;42(38):13821-5. doi: [org/10.1039/C3DT51234G](https://doi.org/10.1039/C3DT51234G)
- [34] Ahmadian-Fard-Fini S, Salavati-Niasari M, Ghanbari D. Hydrothermal green synthesis of magnetic Fe₃O₄-carbon dots by lemon and grape fruit extracts and as a photoluminescence sensor for detecting of E. coli bacteria. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018;203:481-93. doi: [org/10.1016/j.saa.2018.06.021](https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.021)
- [35] Janus Ł, Piątkowski M, Radwan-Pragłowska J, Bogdał D, Matysek D. Chitosan-based carbon quantum dots for biomedical applications: Synthesis and characterization. *Nanomaterials*. 2019;9(2):274. doi: [org/10.3390/nano9020274](https://doi.org/10.3390/nano9020274)
- [36] Wei, Y, Han B, Hu X, Lin Y, Wang X, Deng X. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engineering*. 2012;27:632-637. doi: [org/10.1039/C5CC04476F](https://doi.org/10.1039/C5CC04476F)
- [37] Qi B, Di L, Xu W, Zhang X. Dry plasma reduction to prepare a high performance Pd/C catalyst at atmospheric pressure for CO oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(30):11885-90. doi: [org/10.1039/C4TA02155J](https://doi.org/10.1039/C4TA02155J)
- [38] Feng Y-S, Ma J-J, Kang Y-M, Xu H-J. PdCu nanoparticles supported on graphene: An efficient and recyclable catalyst for reduction of nitroarenes. *Tetrahedron*. 2014;70(36):6100-5. doi: [org/10.1016/j.tet.2014.04.034](https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.04.034)
- [39] Kim E, Jeong HS, Kim BM. Efficient chemoselective reduction of nitro compounds and olefins using Pd-Pt bimetallic nanoparticles on functionalized multi-wall-carbon nanotubes. *Catalysis Communications*. 2014;45:25-9. doi: [org/10.1016/j.catcom.2013.09.016](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.09.016)
- [40] Niakan M, Asadi Z. Selective reduction of nitroarenes catalyzed by sustainable and reusable DNA-supported nickel nanoparticles in water at room temperature. *Catalysis Letters*. 2019;149:2234-46. doi: [org/10.1007/s10562-019-02741-7](https://doi.org/10.1007/s10562-019-02741-7)

بهینه‌سازی فرایند انعقاد شیمیایی و انعقاد الکتریکی در تصفیه پساب پتروشیمی شهید تندگویان

حمیدرضا نورایی نیا^۱ و سمیه طورانی^{۲*}

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

۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران.

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

 10.30495/JACR.2023.1974259.2070

چکیده

در این پژوهش با روش سطح‌پاسخ، کارایی فرایند انعقاد شیمیایی و انعقاد الکتریکی در تصفیه پساب پتروشیمی شهید تندگویان، مدل‌سازی و بهینه‌سازی شد. ترکیب پساب پتروشیمی شهید تندگویان به کار رفته در این پژوهش، ۲۰ تا ۶۰ ppm کبالت و منگنز داشت. طراحی آزمایش با نرم‌افزار دیزاین اکسپرت انجام شد و همخوانی بسیار خوبی بین مدل و مشاهده‌های تجربی در بازده حذف کبالت و منگنز به دست آمد. بهترین کارایی حذف، با روش انعقاد شیمیایی در دما ۲۵ °C، سرعت هم‌زدن برابر با ۱۲۰ rpm، pH برابر با ۶ و غلظت اولیه کبالت و منگنز برابر با ۲۰ ppm و در زمان ۹۰ دقیقه به دست آمد. در شرایط یادشده حدود ۵۹/۸ درصد کبالت و ۵۷/۲ درصد منگنز حذف شد. فرایند انعقاد الکتریکی برای تکمیل فرایند تصفیه پساب پتروشیمی شهید تندگویان پس از انعقاد شیمیایی به کار گرفته شد. عامل‌های بهینه در فرایند انعقاد الکتریکی برای حذف کبالت و منگنز شامل زمان تعادل ۴۶ دقیقه، pH معادل با ۶ و ولتاژ ۲۵/۸ ولت بود که تحت این شرایط بازده حذف با دو فرایند پی‌درپی انعقاد شیمیایی و انعقاد الکتریکی، ۹۸/۳ و ۹۶/۴ درصد به ترتیب برای کبالت و منگنز به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: کبالت، منگنز، انعقاد شیمیایی، انعقاد الکتریکی.

مقدمه

بین‌المللی شده است [۱]. پساب‌های صنعتی بسته به نوع فعالیت و فراورده‌هایشان از گستردگی بالایی برخوردارند. بعضی از این پساب‌ها بسیار پایدارند، به آسانی باعث تخریب محیط‌زیست می‌شوند، مواد آلی بالایی دارند. این بدان معناست که مقادیر کل ذره‌های جامد تعلیق‌های، اکسیژن زیستی موردنیاز

با صنعتی‌شدن کشورهای متفاوت در سراسر جهان، آلودگی به سرعت افزایش یافت. در نتیجه آلاینده‌ها وارد منابع آب شدند و کیفیت آن را تحت تأثیر قرار دادند. از این‌رو، توجه ویژه‌ای به تخریب پساب در دهه اخیر در سطح ملی و

واکنشگاه‌های زیستی و انعقاد شیمیایی پیشنهاد و انجام شده است. به‌کارگیری یک فرایند ترکیبی می‌تواند منجر به صرفه‌جویی در هزینه و انرژی شود و در عین حال عملکرد تصفیه را بهبود بخشد. ترکیب فرایندهای EC و CC می‌تواند منجر به کاهش زمان جداسازی و بهبود محتوای پساب تولیدشده، شود [۳]. واپایش و بهینه‌سازی سامانه روشی عملی برای مدیریت فرایندهای تصفیه پساب است و می‌تواند کیفیت پساب را بهبود بخشد و هزینه‌ها را نیز کاهش دهد [۴]. پریکا^۵ و همکارانش به بررسی حذف فلزهای سنگین با روش انعقاد الکتریکی پرداختند. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده و با روش سطح پاسخ (RSM^۶)، عامل‌های بهینه‌سازی شده برای پساب آلوده به کاتیون‌های فلزهای سنگین با روش انعقاد الکتریکی-شاورسازی شامل فاصله الکترود آهن (-) و آلومینیم (+) برابر با ۱/۵ سانتی‌متر، مدت زمان تماس برابر با ۶۰ دقیقه و چگالی جریان برابر با ۸ میلی‌آمپر معین شد [۵]. داود و همکارانش، به بررسی کارایی فرایند انعقاد-لخته‌سازی برای تصفیه فاضلاب بیودیزل پرداختند. منعقدکننده‌های آلومینیم سولفات، پلی آلومینیم کلرید، آهن کلرید و آهن سولفات در فرایند انعقاد بیودیزل تصفیه فاضلاب بیودیزل با یک دستگاه آزمون استاندارد جار بررسی شد. نتیجه نشان می‌دهد که در چنده^۷ مطلوب پلی آلومینیم کلرید (۳۰۰ ppm)، درصد حذف SS، رنگ، COD و روغن به ترتیب ۹۷، ۹۵، ۷۵ و ۹۷ درصد، در چنده مطلوب آلومینیم سولفات (۵۰۰ ppm)، ۹۲، ۹۲، ۵۳ و ۹۹ درصد، در چنده مطلوب آهن کلرید (۳۵۰ ppm)، ۹۵، ۹۳، ۶۳ و ۹۷ درصد، در چنده مطلوب آهن سولفات (۴۵۰ ppm)، ۸۸، ۸۸، ۵۴ و ۹۴ درصد است. اثر چنده‌های انعقادی بر جامد تعلیق (SS)، رنگ، COD و حذف روغن و گریس روند مشابهی را نشان داد و PAC^۸ به‌عنوان برترین منعقدکننده شناخته شد [۶].

(BOD^۱) و همچنین، اکسیژن شیمیایی موردنیاز (COD^۲) در حدود چند ده هزار میلی‌گرم بر لیتر هستند. افزون‌برآن، دارای یون‌های فلزی سنگین نیز هستند که اثرات زیان‌بار و جبران‌ناپذیری به محیط‌زیست وارد می‌کنند. از این‌رو، پژوهشگران به دنبال یافتن فناوری‌های جدید برای تصفیه پساب‌های صنعتی هستند. با توجه به اثرات مضر فلزهای سنگین، آلودگی آب‌های زیرزمینی و سطحی، گسترش انواع متفاوت بیماری‌ها، عدم وجود بازده رضایت‌بخش در روش‌های متداول تصفیه و امکان توسعه این روش‌ها در کاهش فلزهای سنگین، به‌کارگیری روش‌های کاربردی اهمیت دارد [۲]. تصفیه پساب نیاز به زمان، انرژی و هزینه دارد. هر روشی که بتواند فرایند تصفیه پساب را بهینه کند، بسیار مهم است زیرا یکی از اهداف توسعه پایدار، کاهش مصرف انرژی در سراسر جهان است. تصفیه پساب می‌تواند به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی انجام شود [۱]. همه پژوهشگران به‌دنبال روش‌های جدید برای کاهش بسیاری از مراحل تصفیه شیمیایی هستند و یا امیدوارند با مقدار بهینه مواد شیمیایی (آلودگی) بهترین نتیجه‌ها را به‌دست آورند. در فرایندهای انعقاد الکتریکی (EC^۳)، مواد معدنی با کمپلکس شدن و یا با رسوب شدن هیدروکسیدهای فلزی حذف می‌شوند، درحالی‌که ترکیب‌های آلی با رسوب هم‌زمان، کمپلکس شدن و یا جذب الکترواستاتیک بر سطح هیدروکسیدهای فلزی حذف می‌شوند. ماده آلی همچنین، می‌تواند در سامانه EC در نتیجه تشکیل کلر در آند اکسید شود. با این حال، شدت تشکیل کلر به غلظت اولیه سدیم کلرید بستگی دارد. EC همچنین به‌عنوان یک روش تصفیه مقرون به‌صرفه برای حذف فلزهای سنگین از فاضلاب صنعتی در مقایسه با انعقاد شیمیایی (CC^۴) گزارش شده است. مطالعه‌های زیادی در رابطه با ادغام EC با سایر فناوری‌ها مانند

1. Biochemical oxygen demand (BOD)
3. Electrocoagulation
5. Prica
7. Dose

2. Chemical oxygen demand (COD)
4. Chemical Coagulation
6. Response surfacemethod (RSM)
8. Poly aluminium chloride (PAC)

براین پایه، این پژوهش با هدف ارزیابی توانایی فرایند CC-EC در تصفیه پساب پتروشیمی شهید تندگویان ارائه شده است. مطالعه‌های پیشین نشان داده که فرایندهای CC و EC در تصفیه فلزهای سنگین مؤثر است، ولی تاکنون مطالعه‌ای در مورد ترکیب دو روش مذکور انجام نشده است. طراحی دی-اِپتیمال^۱ با روش سطح پاسخ برای تعیین شرایط بهینه و مقدار تأثیر هر متغیر مستقل، به کار گرفته شد. در واقع هدف از این مطالعه، مدل‌سازی فرایند انعقاد شیمیایی و انعقاد الکتریکی برای تصفیه پساب پتروشیمی شهید تندگویان است. از دیگر اهداف این پژوهش به دست آوردن شرایط بهینه برای حذف هم‌زمان کبالت و منگنز با دو فرایند پی‌درپی CC و EC است.

بخش تجربی

جمع‌آوری نمونه‌ها

پساب مورد استفاده در این پژوهش از یک واحد پتروشیمی شهیدتندگویان، با پساب تولیدی روزانه ۳۰۰ مترمکعب در شهرستان بندر ماهشهر در طی یک سال جمع‌آوری شده است. نمونه‌ها در بطری‌های پلی‌اتیلنی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر در شرایط استاندارد به آزمایشگاه شیمی پتروشیمی شهیدتندگویان منتقل و در کمترین زمان ممکن به منظور کاهش خطاهای احتمالی با دستگاه جذب اتمی (AA240) به همراه مولد تولید هیدرید (VGA 77) ساخت شرکت Varian استرالیا) برای سنجش غلظت فلزهای سنگین پساب استفاده شد. پساب‌های خروجی با COD اولیه ۷۸۱۱، ۱۵۷۵۲ و ۴۶۸۲۷ ppm و به ترتیب شامل غلظت اولیه کبالت و منگنز برابر با ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ppm بودند.

پاتل و پریخ در سال ۲۰۲۰ کروم (VI) را از پساب، با الکترودهای مس در یک واکنشگاه EC حذف کردند. بیشترین حذف کروم ۹۸/۱۵ درصد در چگالی جریان $41/32 \text{ A/m}^2$ ، pH برابر با ۷ و فاصله بین الکترودها ۱/۴ سانتی‌متر به دست آمد [۷]. الجابری و همکارانش، آرایش جدیدی از الکترودهای آلومینیومی را در یک واکنشگاه EC برای حذف فلزهای سمی از فاضلاب تنظیم کردند. آرایش آن‌ها در واکنشگاه به صورت، چهار الکترودهم‌مرکز مکعبی بود که با حالت دوقطبی به منبع تغذیه DC متصل شده بودند. نتیجه‌ها نشان داد که بیشترین حذف سرب، کادمیم و مس به ترتیب ۹۸/۷۳، ۹۸/۵۴ و ۹۸/۹۲ در pH برابر با ۱۰، شدت جریان برابر با $1/4 \text{ A}$ و زمان واکنش ۶۰ دقیقه به دست آمد [۸].

در بیشتر پژوهش‌ها به دلیل محدودیت‌های ناشی از تعداد عوامل، هزینه و زمان، تعداد آزمایش‌ها به صورت تصاعدی افزایش می‌یابد. بنابراین، باید از روشی استفاده کرد که در آن بتوان با کمترین هزینه و زمان، بیشترین اطلاعات را در مورد فرایند به دست آورد، نتیجه‌های منطقی گرفت و شواهد مستندی در مورد فرایند به دست آورد. روش‌های بسیاری برای بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در فرایندها وجود دارد، یکی از این روش‌ها، روش سطح پاسخ (RSM) است [۹]. روش طراحی آزمایش یکی از روش‌های بهبود کیفیت پساب است. استفاده صحیح از روش‌های طراحی آزمایش‌های آماری می‌تواند مراحل طراحی، بهینه‌سازی و کنترل آلودگی را تسهیل کرده و تعداد آزمایش‌ها را کاهش دهد [۱۰]. افزون بر تفکر طراحی، درک روشن ماهیت پساب و آلاینده‌های موجود در آن بسیار مهم است و تا زمانی که ماهیت مشکل به روشنی تعریف نشده باشد، هرگز نمی‌توان روش صحیح را انتخاب کرد.

انعقاد شیمیایی (CC) پساب پتروشیمی شهیدتندگویان (مرحله اول)

آزمایش انعقاد شیمیایی (CC) در ظروف شیشه‌ای ویژه جام‌آزمون^۱ (مدل FP4 PORTABLE) بر پایه روش استاندارد ASTM 2035 انجام شد. نمونه‌ها بر پایه برنامه آزمایش در بشرهای یک لیتری آماده شدند. سپس منعقدکننده پلی‌آلومینیم کلرید ساخت چین با چنده معین افزوده شد و هم‌زدن سریع نمونه‌ها (به مدت ۲ دقیقه) و به دنبال آن هم‌زدن کند (به مدت ۲۰ دقیقه) انجام شد. ظروف از زیر دستگاه آزمایش جام‌آزمون خارج و برای ته‌نشینی و تشکیل لخته‌ها، ۳۰ دقیقه در شرایط سکون قرار داده شدند. پس از مرحله ته‌نشینی، مقدار موردنیاز از نمونه‌ها از میانه ظروف (در حدود ۲ سانتی‌متر) با سرنگ برداشته شدند و مقدار کبالت و منگنز آن‌ها اندازه‌گیری شد. مایع رویی عبوری از مرحله اول (CC) برای تکمیل فرایند تصفیه به مرحله دوم تصفیه (انعقاد الکتریکی (EC)) و به واکنشگاه مربوط منتقل شد.

انعقاد الکتریکی (EC) پساب پتروشیمی شهیدتندگویان (مرحله دوم)

در ادامه تکمیل فرایند تصفیه پساب پتروشیمی شهیدتندگویان از روش انعقاد الکتریکی (EC) بهره گرفته شد. واکنشگاه از جنس شیشه‌نشکن و مقاوم در برابر خوردگی اسید به شکل مکعب مستطیل با طول، عرض و ارتفاع به ترتیب برابر با ۱۶، ۱۶ و ۲۶ سانتی‌متر با حجم مؤثر ۱/۵ لیتر انجام پذیرفت. واکنشگاه موردنظر از نوع دو قطبی، دارای چهار عدد الکترود آلومینیمی مشبک (به‌منظور جریان بهتر پساب مورد مطالعه بین دو الکترود برای افزایش کارایی فرایند انعقاد) با طول و عرض به ترتیب برابر با ۱۶ و ۱۰ سانتی‌متر به ضخامت حدود ۲ میلی‌متر و مساحت هر صفحه ۱۶۰ سانتی‌متر مربع (مساحت مفید سطح هر الکترود مشبک ۱۳۶/۰۵ سانتی‌متر مربع) با فاصله ثابت ۱/۵ cm بود. یک منبع تأمین برق (DC power supply

long WEI) ساخت کشور تایوان برای تبدیل جریان برق شهری (AC) به جریان مستقیم (DC) با ورودی V ۲۲۰ و خروجی متغیر (۱۰، ۲۰ و ۳۰V) با بیشینه جریان A ۵ به‌عنوان منبع جریان مستقیم به‌کارگرفته شد. برای چیرگی بر غیرفعال-شدن الکترودها، الکترودها پس از انجام هر آزمایش با آب مقطر به مدت ۱ دقیقه شسته و سپس ۳۰ دقیقه در محلول هیدروکلریک اسید (wt ۱۵ درصد) برای تمیزشدن سطح الکترودها پیش از به‌کارگیری دوباره، قرار داده شدند. آزمایش‌ها به صورت دو بار تکرار انجام پذیرفت که نتیجه‌های گزارش شده میانگین نتیجه‌های آزمون‌های انجام شده است.

طراحی دی-اِپتیمال و سطح پاسخ

رویکرد کامپیوتری، طراحی ایده‌ال را از یک طراحی آزمایش معتبر بر پایه تعداد کل مجموعه‌های تحلیلی برای یک آزمون و یک مدل مشخص انتخاب می‌کند. این مجموعه آزمایشی، به‌طور معمول شامل تمام ترکیب‌های قابل تصور از سطوح متفاوت عامل‌هایی است که باید بررسی شود. به عبارت دیگر، مجموعه انتخاب شده؛ مجموعه‌ای از ترکیب‌های آزمایشی است که الگوریتم دی-اِپتیمال از بین آن‌ها انتخاب می‌کند که کدام مورد در طرح گنجانده شود. برنامه کامپیوتری بیشتر از یک روش پله و مبادله برای انتخاب مجموعه‌ای از آزمایش‌ها استفاده می‌کند [۱۱].

در پژوهش حاضر از ۶ متغیر دما، سرعت هم‌زدن، زمان، مقدار ماده منعقدکننده، pH و غلظت اولیه آلاینده در مرحله اول (CC) و ۳ متغیر زمان تعادل، ولتاژ و pH در مرحله دوم (EC)، برای حذف کبالت و منگنز پساب استفاده شد. سه سطح متفاوت عامل‌ها در طول مطالعه تجربی در هر دو مرحله در نظر گرفته شد. تأثیر تغییر در عامل‌ها بر پاسخ، درصد حذف کبالت و منگنز پساب در طول آزمایش‌های تجربی بررسی شد. مطالعه تجربی با رویکرد طراحی آزمایش‌ها با به‌کارگیری روش سطح پاسخ مبتنی بر طرح دی-اِپتیمال با تحلیل وردایی^۲ (ANOVA)

1. Jar test

2. Analysis of variance (ANOVA)

شایان ذکر است، یکی از اهداف این پژوهش به دست آوردن شرایط بهینه برای کاهش همزمان کبالت و منگنز پساب است.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های تصفیه پساب پتروشیمی شهیدتندگویان

در این مطالعه، آزمایش‌های طراحی شده با نرم‌افزار برای فرایند CC در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این جدول مشخص است برپایه داده‌های ورودی نرم‌افزار، ۱۳ آزمایش طراحی شده است. با توجه به ثبت غلظت اولیه کبالت و منگنز پساب موجود در نمونه‌ها و محاسبه مقدار باقی‌مانده، درصد حذف کبالت و منگنز پساب در هر مرحله از آزمایش محاسبه شد.

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از جدول ۱ می‌توان دریافت که بالاترین درصد جداسازی برای کبالت و منگنز در شرایط pH برابر با ۶ مقدار ماده منعقدکننده برابر با ۱۵ ppm، غلظت اولیه کبالت و منگنز برابر با ۲۰ ppm، دمای ۲۵ °C سرعت هم‌زدن برابر با ۱۲۰ rpm و زمان ۹۰ دقیقه به دست آمد که به ترتیب برای کبالت و منگنز برابر با ۵۹/۸ و ۵۷/۲ درصد بود. همچنین، جدول ۱ نشان می‌دهد. غلظت اولیه یون کبالت (۸/۰۴ ppm) و منگنز (۸/۵۶ ppm) در پساب که مربوط به حذف بیشینه در مرحله اول (CC) است، وارد مرحله دوم (EC) می‌شود (جدول ۲).

در مرحله دوم (فرایند EC) با شرایط زمان تعادل ۶۰ دقیقه، ولتاژ ۳۰ ولت و pH برابر با ۶ بیشینه درصد حذف برای کبالت و منگنز پساب به دست آمد. به بیان دیگر، بازده حذف کبالت و منگنز از پساب با دو فرایند پی‌درپی انعقاد شیمیایی و الکتریکی به ترتیب معادل با ۹۷/۱ و ۹۵/۵ درصد تعیین شد.

انجام شد [۱۲]. نرم‌افزار طراحی آزمایش‌ها (Design Expert) نسخه ۱۰ برای طراحی سطوح آزمایش به کار گرفته شد. برای جلوگیری از خطای سامانمند، آزمایش‌ها به صورت تصادفی انجام شد [۱۳]. پیش‌بینی سطح پاسخ فرایند CC و EC با توجه به متغیرهای مورد بررسی از چند جمله‌ای توصیف شده با معادله ۱ به دست آمد [۱۴].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=2}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (i \neq j) \quad (1)$$

در معادله ۱، Y متغیر پاسخ (درصد حذف کبالت و منگنز پساب)، X_i و X_j متغیرهای مستقل گذشته، k تعداد متغیرهای مستقل، ε باقیمانده‌های مدل (تفاوت بین مقادیر مشاهده‌ای و برآورده شده مدل) و $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ نیز به ترتیب نشان‌دهنده اثر عرض از مبدأ، توابع خطی، توابع درجه دوم و برهم‌کنش بین متغیرها است.

ارزیابی آماری

ارزیابی مدل به دست آمده مبتنی بر RSM با به کارگیری شاخص‌های آماری مانند ضریب تعیین (R^2) بررسی می‌شود. R یک معیار عاملی از همبستگی است که تعیین می‌کند، رابطه خطی بین جفت متغیرهای متناظر وجود دارد. R^2 معیار پراکندگی نقاط داده را در اطراف خط وایزش^۱ اندازه‌گیری می‌کند. بالا بودن مقدار ضریب تعیین نشان می‌دهد که تفاوت‌های کمتری بین مقادیر مشاهده شده و برآورده شده برای مجموعه‌ای از داده‌های مشابه وجود دارد [۱۵]. میانگین مربع‌های خطا در مدل‌های آماری مقدار عدم دقت را تعیین می‌کند. میانگین مجذور تفاوت بین مقدارهای مشاهده شده و موردانتظار محاسبه می‌شود. هنگامی که هیچ خطایی در یک مدل وجود ندارد، مقدار آن برابر صفر و با افزایش عدم دقت مدل، مقدار آن نیز افزایش می‌یابد [۱۶].

جدول ۱ آزمایش‌های طراحی شده در سطوح متفاوت متغیرها و بازه تجربی حذف کبالت و منگنز در فرایند انعقاد شیمیایی

درصد حذف	X_1 : دما (°C)		X_2 : غلظت اولیه هریک از آلاینده‌ها (ppm) Mn و Co	X_3 : PAC (ppm)	سرعت هم‌زدن: X_4 (rpm)	X_5 : pH	X_6 : زمان (دقیقه)	آزمایش
	Mn	Co						
۵۵/۴	۵۸/۰	۴۵	۲۰	۱۰	۸۰	۶	۹۰	۱
۴۸/۴	۵۱/۰	۳۵	۴۰	۱۰	۱۰۰	۵	۶۰	۲
۳۶/۴	۳۹/۰	۴۵	۲۰	۵	۱۲۰	۵	۱۵	۳
۳۲/۸	۳۵/۴	۳۵	۲۰	۱۵	۱۲۰	۳	۹۰	۴
۱۷/۸	۲۰/۴	۴۵	۴۰	۱۵	۸۰	۳	۱۵	۵
۲۹/۴	۳۲/۰	۳۵	۶۰	۵	۸۰	۶	۱۵	۶
۵۷/۲	۵۹/۸	۲۵	۲۰	۱۵	۱۲۰	۶	۹۰	۷
۱۳/۰	۱۵/۶	۲۵	۴۰	۵	۸۰	۳	۶۰	۸
۵۰/۴	۵۳/۰	۲۵	۲۰	۱۵	۱۰۰	۶	۱۵	۹
۴۰/۴	۴۳/۰	۴۵	۶۰	۱۵	۱۲۰	۶	۶۰	۱۰
۳۶/۹	۳۹/۵	۲۵	۶۰	۵	۸۰	۵	۹۰	۱۱
۱۸/۴	۲۱/۰	۴۵	۶۰	۵	۱۰۰	۳	۹۰	۱۲
۱۵/۰	۱۷/۶	۲۵	۶۰	۱۰	۱۲۰	۳	۱۵	۱۳

توسعه مدل و تجزیه و تحلیل آماری مرحله انعقاد شیمیایی

مراحل تحلیل آماری نتیجه‌ها شامل مراحل زیر است:

- ابتدا همه متغیرهای شش‌گانه (زمان، pH، سرعت هم‌زدن، مقدار ماده منعقدکننده، غلظت اولیه آلاینده و دما) مرحله انعقاد شیمیایی در بازه $\{1, -1\}$ با معادله ۲ بدون بعد می‌شوند.

$$S_i = 2 \left(\frac{X_i - X_{i,min}}{X_{i,max}} \right) - X_{i,max} - 1 \quad (2)$$

که در معادله ۲، X_i متغیر بعددار i ام در مرحله انعقاد شیمیایی، S_i متغیر بی‌بعد i ام در مرحله انعقاد شیمیایی، $X_{i,max}$ مقدار بیشینه متغیر بعددار i ام در مرحله انعقاد شیمیایی، $X_{i,min}$ مقدار کمینه متغیر بعددار i ام در مرحله انعقاد شیمیایی، i شماره متغیر از ۱ تا ۶ در مرحله انعقاد شیمیایی است.

۲. پس از بی‌بعد کردن متغیرها و با در نظر گرفتن ستون‌های درصد حذف Co و Mn از جدول ۱ و با انجام وایزش خطی،

جدول ۲ آزمایش‌های طراحی شده در سطوح متفاوت متغیرها در مرحله دوم (فرایند انعقاد الکتریکی) و بازه تجربی حذف کبالت و منگنز در فرایند انعقاد شیمیایی-انعقاد الکتریکی

درصد حذف	X_3 : ولتاژ (ولت)		X_4 : pH	X_5 : زمان (دقیقه)	آزمایش
	Mn	Co			
۶۴/۴	۶۷/۰	۲۰	۵	۱۰	۱
۵۹/۰	۶۱/۶	۱۰	۶	۶۰	۲
۵۰/۵	۵۳/۱	۱۰	۵	۳۰	۳
۸۰/۱	۸۲/۷	۳۰	۶	۱۰	۴
۶۵/۴	۶۸/۰	۲۰	۵	۶۰	۵
۹۵/۵	۹۷/۱	۳۰	۶	۶۰	۶
۹۳/۳	۹۵/۹	۲۰	۶	۳۰	۷
۳۷/۲	۳۹/۸	۱۰	۳	۳۰	۸
۷۳/۵	۷۶/۱	۳۰	۵	۶۰	۹
۶۵/۸	۶۸/۴	۲۰	۳	۶۰	۱۰
۶۶/۲	۶۸/۸	۳۰	۳	۳۰	۱۱
۴۴/۴	۴۷/۰	۱۰	۶	۱۰	۱۲
۵۹/۴	۶۲/۰	۲۰	۳	۱۰	۱۳

آزمایشگاهی هماهنگ بود. معادله اصلاح شده نهایی مدل در فرایند انعقاد شیمیایی برای درصد حذف کبالت و منگنز به ترتیب به صورت معادله‌های ۳ و ۴ به دست آمد.

$$\% Y_{Co} = + 36,15 + 4,64 X_1 + 12,48 X_2 + 0,95 X_3 + 2,31 X_4 - 5,24 X_5 - 0,41 X_6 \quad (3)$$

$$\% Y_{Mn} = + 33,56 + 4,64 X_1 + 12,48 X_2 + 0,94 X_3 + 2,31 X_4 - 5,24 X_5 - 0,40 X_6 \quad (4)$$

در معادله‌های ۳ و ۴، X_1 ، X_2 ، X_3 ، X_4 ، X_5 و X_6 به ترتیب مربوط به مقادیر گذشته زمان ته‌نشینی، pH، سرعت هم‌زدن، مقدار منعقدکننده پلی‌آلومینیم کلرید، غلظت ورودی کبالت و منگنز، دما و Y_{Co} و Y_{Mn} نشانگر متغیر پاسخ برای حذف کبالت و منگنز هستند. در این معادله همه جمله‌های یادشده در انتخاب مدل مشاهده می‌شوند. این موضوع نشان می‌دهد که همه عامل‌ها در روند حذف کبالت و منگنز اثرگذار هستند. از طرفی علامت مثبت نشان‌دهنده این است که افزایش عامل سبب افزایش بازده جداسازی می‌شود این‌درحالی است که علامت منفی نتیجه عکس این موضوع را نشان می‌دهد [۱۷]. بیشینه بازده برای هر دو فلز در شرایط جدول ۵ به دست خواهد آمد. در شرایط جدول ۵ آزمایش انجام شد و مقدار بیشینه بازده که با مدل تخمین زده شده بود برای مرحله انعقاد شیمیایی به دست آمد. با توجه به جدول ۵، می‌توان دید که نقطه بیشینه تخمین زده شده به وسیله مدل با مقدار بیشینه آزمایش انجام شده (جدول ۱) همخوانی دارد.

توسعه مدل و تجزیه و تحلیل آماری مرحله انعقاد الکتریکی ابتدا همه متغیرهای سه گانه (زمان تعادل، pH و ولتاژ) مرحله انعقاد الکتریکی در بازه {۱ -۱} با معادله ۲ بی‌بعد شدند. سپس، با در نظر گرفتن ستون‌های درصد حذف کبالت و منگنز در جدول ۲، با انجام وایزش و تحلیل وردایی، ضرایب

جدول تجزیه وردایی و ضرایب مدل برای پیش‌بینی درصد بازده برای کبالت و منگنز به دست آمد (جدول ۳).

جدول ۳ نتیجه تحلیل وردایی (ANOVA) در فرایند انعقاد شیمیایی برای حذف کبالت*

مقدار P	خطای استاندارد	ضریب‌ها	
۰,۰۰۰۰۰۰۴	۱,۵۴۵۸۹۷	۳۶,۱۵۵۱۳۱	عرض از مبدا
۰,۰۳۸۱۰۰	۱,۷۵۱۹۳۵	۴,۶۴۰۱۷۹	S1
۰,۰۰۰۴۱۱	۷۷۳۰۲۱	۱۲,۴۷۹۱۹۳	S2
۰,۶۳۸۹۱۳	۱,۹۱۹۳۳۸	۰,۹۴۸۰۲۲	S3
۰,۳۰۳۸۸۶	۲,۰۵۴۵۵۶	۲,۳۰۹۷۱۶	S4
۰,۰۳۶۱۹۷	۱,۹۴۸۴۳۳	-۵,۲۳۵۴۵۶	S5
۰,۸۲۴۱۳۹	۱,۷۵۳۱۹۸	-۰,۴۰۷۰۰۰	S6

* تعداد آزمایش‌ها برابر با ۱۳، R^2 برابر با ۰,۹۴، R_{adj}^2 برابر با ۰,۸۷ و خطای استاندارد برابر با ۵,۵۴ بود.

جدول ۴ نتیجه تحلیل وردایی (ANOVA) در فرایند انعقاد شیمیایی برای حذف منگنز*

مقدار P	خطای استاندارد	ضریب‌ها	
۰,۰۰۰۰۰۰۶	۱,۵۴۶۱۱۴	۳۳,۵۵۷۱۵۸	عرض از مبدا
۰,۰۳۸۰۴۴	۱,۷۵۲۱۸۱	۴,۶۴۲۷۶۲	S1
۰,۰۰۰۴۱۱	۱,۷۷۳۲۶۹	۱۲,۴۸۱۲۹۰	S2
۰,۶۴۰۲۰۴	۱,۹۱۹۶۰۷	۰,۹۴۴۴۳۵	S3
۰,۳۰۳۹۶۶	۲,۰۵۴۸۴۴	۲,۳۰۹۶۲۰	S4
۰,۰۳۶۱۳۷	۱,۹۴۸۷۰۶	-۵,۲۳۸۵۸۶	S5
۰,۸۲۵۴۳۳	۱,۷۵۳۳۴۴	-۰,۴۰۴۰۰۰	S6

* تعداد آزمایش‌ها برابر با ۱۳، R^2 برابر با ۰,۹۳، R_{adj}^2 برابر با ۰,۸۷ و خطای استاندارد برابر با ۵,۵۴ بود.

مقدارهای پایین انحراف استاندارد در جدول‌های ۳ و ۴ نشان‌دهنده قابل‌اعتماد بودن بالای نتیجه‌های به دست آمده است. نتیجه‌ها نشان داد یافته‌ها با پیش‌بینی مدل در یک راستا قرار دارند و با یکدیگر هم‌خوانی دارند. به بیان دیگر، برپایه مدل سطح پاسخ که نشان‌دهنده ارتباط کارایی فرایند CC با متغیرهای وابسته بود، نتیجه‌های مدل به خوبی با نتیجه‌های

مدل سطح پاسخ برای پیش‌بینی درصد بازده برای دو فلز کبالت و منگنز به‌دست آمد (جدول‌های ۶ و ۷).

جدول ۵ درصد بازده حذف کبالت و منگنز در فرایند انعقاد شیمیایی در شرایط بیشینه بازده پیش‌بینی شده با

مدل سطح پاسخ

درصد حذف		دما: X_6 (°C)	غلظت اولیه هر آلاینده: X_5 (ppm) Mn و Co	X_4 : PAC (ppm)	سرعت هم‌زدن: X_3 (rmp)	X_2 : pH	زمان: X_1 (دقیقه)
Mn	Co						
۵۷,۲	۵۹,۸	۲۵	۲۰	۱۵	۱۲۰	۶	۹۰

$$\begin{aligned} \% Y_{Mn} = & + ۷۲,۳۷ + ۱۵,۴۴ A + ۴,۰۴ B + ۱۲,۳۸ C \\ & + ۰,۳۷ AB + ۱,۷۴ AC + ۱,۸۹ BC \\ & - ۱۵,۰۱ A^2 - ۱۰,۱۴ B^2 - ۱۰,۱۵ C^2 \end{aligned} \quad (۶)$$

جدول ۶ نتیجه تحلیل وردایی (ANOVA) در فرایند

انعقاد الکتریکی برای حذف کبالت*

مقدار P	خطای استاندارد	ضریب‌ها	
۰,۰۰۰۷۵۴	۵,۲۸۳۸۰۲	۷۵,۱۲۳۸۱	عرض از مبدا
۰,۰۰۰۷۹۷۴	۲,۴۲۹۳۱۴	۱۵,۳۷۵۸۴	S1
۰,۱۸۰۷۵۱	۲,۳۰۰۷۲۱	۳,۹۹۶۷۶۳	S2
۰,۱۲۸۹۵	۲,۳۰۲۸۵۹	۱۲,۲۷۸۱۸	S3
۰,۹۵۱۵۷۱	۲,۹۱۳۵۷۲	۰,۱۹۲۱۳۱	S1S2
۰,۵۸۶۹۰۸	۲,۶۹۴۳۲۵	۱,۶۳۴۵۳۷	S1S3
۰,۵۵۶۱۵۳	۲,۶۷۰۵۰۹	۱,۷۶۳۷۲۰	S2S3
۰,۰۳۱۵۷۴	۳,۹۳۲۸۹۰	-۱۵,۰۲۳۶۰۰	S1S1
۰,۱۰۱۹۲۱	۴,۳۵۶۰۹۷	-۱۰,۱۶۰۴۰۰	S2S2
۰,۱۱۳۴۶۶	۴,۴۷۷۸۳۵	۹,۹۲۲۸۴۰	S3S3

* تعداد آزمایش‌ها برابر با ۱۳، R^2 برابر با ۰,۹۷، R_{adj}^2 برابر با ۰,۸۷ و خطای استاندارد برابر با ۶/۱۹ بود.

در معادله‌های ۵ و ۶ عامل‌های A، B و C به ترتیب بیانگر ولتاژ، زمان واکنش و pH اولیه محلول است. با توجه به این که ضریب مربوط به عامل A (ولتاژ) در دو معادله بزرگتر از سایر ضریب‌ها است، بیشترین تأثیر را در مقدار پاسخ دارد.

برای پیش‌بینی شرایط بیشینه بازده حذف فلزهای کبالت و منگنز می‌توان از نرم افزار Solver در Microsoft Excel استفاده کرد. با در نظر گرفتن بازه {۱-} برای متغیرهای سه گانه در حالت بدون بعد و نیز تبدیل آن‌ها به حالت اصلی بعددار شرایط بیشینه برای بازده حذف فلزهای کبالت و منگنز مطابق با جدول ۸ به‌دست می‌آید. تحت شرایط بیشینه بازده پیش‌بینی شده با مدل سطح پاسخ، آزمایش انجام شد که نتیجه‌های آن در جدول ۸ گزارش شده است.

با توجه به جدول ۸، می‌توان دید که مقدار بازده حذف کبالت و منگنز در فرایند انعقاد الکتریکی در شرایط بیشینه بازده پیش‌بینی شده با مدل سطح پاسخ بیشتر از مقدار بیشینه آزمایش انجام شده (در زمان تعادل ۶۰ دقیقه، ولتاژ ۳۰ ولت و pH برابر با ۶) است (جدول ۲). در نتیجه در فرایند انعقاد الکتریکی در شرایط زمان تعادل ۴۶ دقیقه، ولتاژ ۲۵,۸ ولت و pH برابر با ۶

داده‌های جدول‌های ۶ و ۷ نشان داد، یافته‌ها با پیش‌بینی مدل همخوانی دارند.

در فرایند انعقاد الکتریکی درصد حذف کبالت و منگنز برپایه مدل سطح پاسخ به صورت معادله‌های ۵ و ۶ به‌دست آمد.

$$\begin{aligned} \% Y_{Co} = & + ۷۵,۱۲ + ۱۵,۳۷ A + ۴,۰۰ B + ۱۲,۲۸ C \\ & + ۰,۱۹ AB + ۱,۶۳ AC + ۱,۷۶ BC \\ & - ۱۵,۰۲ A^2 - ۱۰,۱۶ B^2 - ۹,۹۲ C^2 \end{aligned} \quad (۵)$$

نتیجه‌گیری

در این پژوهش هدف کاهش فلزهای سنگین کبالت و منگنز از پساب پتروشیمی شهید تندگویان با دو فرایند پی‌درپی انعقاد الکتریکی و انعقاد شیمیایی است. روش طراحی آزمایشی با نرم‌افزار دیزاین اکسپرت برای بهینه‌سازی عامل‌ها و دستیابی به بهترین نتیجه‌ها به‌کارگرفته شد. مدل خطی برای محاسبه بازده حذف کبالت و منگنز در مرحله انعقاد شیمیایی به‌دست آمد. همچنین، نتیجه‌های تحلیل وردایی فرایند انعقاد الکتریکی نشان می‌دهد که رابطه ریاضی درجه دوم به‌دست‌آمده برای کاهش کبالت و منگنز قابلیت همخوانی با داده‌های تجربی را دارد. نتیجه‌ها نشان داد که بهترین بازده حذف کبالت و منگنز با روش انعقاد شیمیایی، در pH برابر با ۶ مقدار ماده منعقدکننده برابر با ۱۵ ppm، غلظت اولیه کبالت و منگنز برابر با ۲۰ ppm، دما ۲۵ °C، سرعت هم‌زدن برابر با ۱۲۰ rpm و زمان ۹۰ دقیقه، به ترتیب معادل با ۵۹/۸ و ۵۷/۲ درصد به‌دست آمد. عامل‌های بهینه در فرایند انعقاد الکتریکی، برای حذف کبالت و منگنز به‌ترتیب زمان تعادل ۴۶ دقیقه، ولتاژ ۲۵/۸ ولت و pH برابر با ۶ بیشینه درصد حذف برای کبالت و منگنز پساب به‌دست آمد. در نهایت بازده حذف کبالت و منگنز از پساب با دو فرایند پی‌درپی انعقاد شیمیایی و الکتریکی به ترتیب معادل با ۹۸/۳ و ۹۶/۴ درصد تعیین شد.

بیشینه درصد حذف برای کبالت و منگنز پساب به‌دست آمد. در نهایت بازده حذف کبالت و منگنز از پساب با دو فرایند پی‌درپی انعقاد شیمیایی و الکتریکی به ترتیب معادل با ۹۸/۳ و ۹۶/۴ درصد تعیین شد.

جدول ۷ نتیجه تحلیل وردایی (ANOVA) در فرایند

انعقاد الکتریکی برای حذف منگنز*

مقدار P	خطای استاندارد	ضریب‌ها	عرض از مبدا
۰/۰۰۰۸۸۹	۵/۳۸۱۸۴۹	۷۲/۳۷۵۷۷۷	
۰/۰۰۸۳۰۰	۲/۴۷۴۳۹۲	۱۵/۴۴۱۰۹۰	S1
۰/۱۸۳۰۸۴	۲/۳۴۳۴۱۴	۴/۰۴۱۲۱۶	S2
۰/۰۱۳۲۵۶	۲/۳۴۵۵۹۱	۱۲/۳۸۱۸۵۰	S3
۰/۰۹۴۲۶	۲/۹۶۷۶۳۶	۰/۳۶۶۸۸۹	S1S2
۰/۵۷۰۶۷۰	۲/۷۴۴۳۲۱	۱/۷۴۲۰۶۱	S1S3
۰/۵۳۶۷۳۶	۲/۷۲۰۰۶۳	۱/۸۹۲۰۰۳	S2S3
۰/۰۳۳۱۶۳	۴/۰۰۵۸۶۹	-۱۵/۰۱۳۷۰۰	S1S1
۰/۰۰۶۳۴۳	۴/۴۳۶۹۲۹	-۱۰/۱۴۳۰۰۰	S2S2
۰/۱۱۲۴۲۳	۴/۵۶۰۹۲۶	۱۰/۱۵۲۲۱۰	S3S3

* تعداد آزمایش‌ها برابر با ۱۳، R^2 برابر با ۰/۹۷، R_{adj}^2 برابر با ۰/۸۶ و خطای استاندارد برابر با ۶/۳۰ بود.

جدول ۸ درصد بازده حذف کبالت و منگنز در فرایند انعقاد الکتریکی

در شرایط بیشینه بازده پیش‌بینی شده با مدل سطح‌پاسخ

درصد حذف		ولتاژ: X_3 (ولت)	pH: X_2	زمان: X_1 (دقیقه)
Mn	Co	۲۵/۸	۶	۴۶
۹۶/۴	۹۸/۳			

مراجع

- Shojaei S, Shojaei S. Optimization of process conditions in wastewater degradation process. *Soft Computing Techniques in Solid Waste and Wastewater Management*: Elsevier; 2021. doi: org/10.1016/B978-0-12-824463-0.00010-0
- Bazrafshan E, Mohammadi L, Ansari-Moghaddam A, Mahvi AH. Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process—a systematic review.

- Journal of environmental health science and engineering. 2015;13:1-16. doi: org/10.1186/s40201-015-0233-8
- Swain K, Abbassi B, Kinsley C. Combined electrocoagulation and chemical coagulation in treating brewery wastewater. *Water*. 2020;12(3):726. doi: org/10.3390/w12030726
- Elazzouzi M, El Kasmi A, Haboubi K, Elyoubi M. A novel electrocoagulation process using

- insulated edges of Al electrodes for enhancement of urban wastewater treatment: Techno-economic study. *Process Safety and Environmental Protection*. 2018;116:506-15. doi: org/10.1016/j.psep.2018.03.006
5. Prica M, Adamovic S, Dalmacija B, Rajic L, Trickovic J, Rapajic S, et al. The electrocoagulation/flotation study: The removal of heavy metals from the waste fountain solution. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015;94:262-73. doi: org/10.1016/j.psep.2014.07.002
 6. Daud Z, Awang H, Nasir N, Ridzuan MB, Ahmad Z. Suspended solid, color, COD and oil and grease removal from biodiesel wastewater by coagulation and flocculation processes. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*. 2015;195:2407-11. doi: org/10.1016/j.sbspro.2015.06.234
 7. Patel SR, Parikh SP. Statistical optimizing of electrocoagulation process for the removal of Cr (VI) using response surface methodology and kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*. 2020;13(9):7032-44. doi: org/10.1016/j.arabjc.2020.07.009
 8. AlJaberi FY, Hawaas ZA. Electrocoagulation removal of Pb, Cd, and Cu ions from wastewater using a new configuration of electrodes. *MethodsX*. 2023;10:101951. doi: org/10.1016/j.mex.2022.101951
 9. Tak B-y, Tak B-s, Kim Y-j, Park Y-j, Yoon Y-h, Min G-h. Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: Application of Box–Behnken design (BBD). *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2015;28:307-15. doi: org/10.1016/j.jiec.2015.03.008
 10. Yang X, Lira CT. Adsorption equilibrium of benzaldehyde and benzyl alcohol onto polymeric resin from supercritical CO₂. *Adsorption*. 2017;23:63-71. doi: org/10.1007/s10450-016-9819-4
 11. Fidaleo M, Miele NA, Armini V, Cavella S. Design space of the formulation process of a food suspension by D-optimal mixture experiment and functional data analysis. *Food and Bioproducts Processing*. 2021;127:128-38. doi: org/10.1016/j.fbp.2021.02.007
 12. Sharma P, Sharma AK. Application of response surface methodology for optimization of fuel injection parameters of a dual fuel engine fuelled with producer gas-biodiesel blends. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2021:1-18. doi: org/10.1080/15567036.2021.1892883
 13. Tiwari A, Sahu O. Treatment of food-agro (sugar) industry wastewater with copper metal and salt: chemical oxidation and electro-oxidation combined study in batch mode. *Water resources and industry*. 2017;17:19-25. doi: org/10.1016/j.wri.2016.12.001
 14. Rosenbaum ME. Dis-integration of communication in healthcare education: Workplace learning challenges and opportunities. *Patient education and counseling*. 2017;100(11):2054-61. doi: org/10.1016/j.pec.2017.05.035
 15. Alade IO, Abd Rahman MA, Saleh TA. Predicting the specific heat capacity of alumina/ethylene glycol nanofluids using support vector regression model optimized with Bayesian algorithm. *Solar Energy*. 2019;183:74-82. doi: org/10.1016/j.solener.2019.02.060
 16. Esonye C, Onukwuli OD, Ofoefule AU, Ogah EO. Multi-input multi-output (MIMO) ANN and Nelder-Mead's simplex based modeling of engine performance and combustion emission characteristics of biodiesel-diesel blend in CI diesel engine. *Applied Thermal Engineering*. 2019;151:100-14. doi: org/10.1016/j.applthermaleng.2019.01.101
 17. Teymoori M, Jamali HA, Ghanbari R. Application of response surface methodology in the modeling of cadmium removal from aqueous environment by electrocoagulation process. *The Journal of Qazvin University of Medical Sciences*. 2017;21(2):66-78.

طراحی و ساخت زخم‌پوش الکترورسی شده بر پایه الیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون اصلاح شده با ترکیب‌های آلونه‌ها برای درمان آگزما پوستی

سیده‌شادی امینی‌دهکردی^۱، نرگس آقامحمدی^۲ و جواد شعبانی‌شایه^{۳*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مرکز تحقیقات پروتئین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

۲. مربی دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۳. استادیار مرکز تحقیقات پروتئین، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران.

دریافت: خرداد ۱۴۰۲ بازنگری: تیر ۱۴۰۲ پذیرش: تیر ۱۴۰۲

doi 10.30495/JACR.2023.1988101.2129

چکیده

در این پژوهش، یک نوع جدید از زخم‌پوش بر پایه بسیار پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) اصلاح شده با ترکیب‌های استخراج شده از آلونه‌ها (Av)، با روش الکترورسی ساخته شد. پس از دستیابی به شرایط بهینه ساخت با روش‌های طراحی آزمایش، این زخم‌پوش با روش‌های مشخصه‌یابی مانند طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتو ایکس، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی، گرماسنجی روبشی تفاضلی و روش‌های مکانیکی سختی‌سنجی بررسی و مطالعه شد. با شرایط بهینه که از طراحی آزمایش به دست آمد، رشته‌های بسیار صاف، بدون گره با قطر الیاف PVP در حدود ۱۰۰ نانومتر، قطر الیاف PVP-Av و الیاف دارای روکش ویژه درمانی (PVP-Av-Film) به ترتیب حدود ۱۰۵ و ۱۲۰ نانومتر شدند که نسبت سطح به حجم مناسبی داشتند. بر پایه نتیجه‌های به دست آمده استفاده از روکش بسیار بر زخم‌پوش نه تنها موجب افزایش مقاومت مکانیکی آن شد بلکه مقدار آب‌دوستی این زخم‌پوش را افزایش داد. افزون‌براین، بررسی‌های زیستی نشان داد که این زخم‌پوش سمیت بسیار کمی برای سلول‌های زیستی دارد و می‌تواند برای درمان آگزما پوستی به کار گرفته شود.

واژه‌های کلیدی: زخم‌پوش، الکترورسی، آلونه‌ها، پلی‌وینیل‌پیرولیدون، آگزما پوستی.

مقدمه

اثر آسیب‌دیدن پوست، به‌راحتی به بدن حمله می‌کنند و موجب بروز عفونت شدید، جلوگیری از انجام مراحل درمان و حتی بروز عوارض تهدیدکننده زندگی می‌شوند. بدین منظور، تلاش‌های

پوست عضو بسیار مهمی برای حفاظت از اندام‌های داخلی بدن در برابر عامل‌های خارجی است و مانع ایجاد کم‌آبی در بدن می‌شود که باید در برابر آسیب‌ها حفظ شود. میکروپها در

سدیم، آهن، پتاسیم، منگز، مس، روی، منیزیم، سلنیوم، کروم هستند [۷ و ۸]. ترکیب‌های آلوئه‌ورا در درمان ترک‌های پوستی و خشکی پوست، به‌ویژه آگزمای دور چشم و پوست‌های بسیار حساس کاربرد دارد. این ترکیب‌ها موجب نرم، تازه و درخشان شدن پوست می‌شوند. همچنین، با رساندن اکسیژن بیشتر به سلول، موجب ترمیم بافت و مانع از چروک و پیری پوست می‌شود. لوسیون آلوئه‌ورا نیز به‌عنوان پاک‌کننده برای پوست کاربرد دارد. روش‌های بسیاری برای تثبیت ترکیب‌های دارویی بر بسترهای پادعفونی مورد استفاده در درمان وجود دارد که الکترورسی یکی از آن روش‌ها است [۹]. الکترورسی فرایندی برای تولید انواع نانوالیاف و میکروالیاف از محلول‌های مواد بسیار یا محلول‌های چندسازه‌های است. الکترورسی را ریسندگی الکترواستاتیکی یا برق‌رسی نیز نامیده‌اند. در روش الکترورسی از یک منبع تغذیه ولتاژ بالا برای تولید بار الکتریکی در جریان محلول بسیار استفاده می‌شود. برای تولید نانوالیاف، یکی از الکتروده‌های منبع تغذیه ولتاژ بالا به محلول بسیار و الکتروُد دیگر به زمین یا به جمع‌کننده رسانا متصل می‌شود. با عبور محلول از درون لوله موئینه، در اثر میدان الکتریکی به‌دست‌آمده از منبع تغذیه ولتاژ بالا بین نوک لوله موئینه و جمع‌کننده، سیال باردار و از نوک لوله موئینه به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شود. در اثر حرکت سیال، حلال تبخیر و رشته‌هایی با قطر زیر میکرون بر جمع‌کننده تولید می‌شود. عامل‌های بسیاری بر رفتار شیمیایی و فیزیکی الیاف الکترورسی شده اثر می‌گذارد مانند ویژگی‌های ذاتی محلول بسیار، عوامل فرایندی در الکترورسی و تاثیرات محیطی که به‌دست‌آوردن شرایط بهینه در این فرایند را دارای اهمیت بسزایی می‌کند [۱۰، ۱۱]. پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)^۲ پودری با شکل ظاهری برفکی روشن، یکی از بهترین سپارهای سنتزی است که قابلیت حل شدن در آب را به مقدار بالاتر از ۴۰

بسیاری برای توسعه مواد نوین برای حفاظت از پوست آسیب‌دیده در برابر عفونت و کم‌آبی، انجام شده است [۱]. از ویژگی‌های یک زخم‌پوش می‌توان به مواردی مانند داشتن قابلیت جذب ترشح‌های اضافه از روی زخم، حفظ و نگه‌داشتن رطوبت در محل زخم، داشتن قابلیت عبوردهی گاز، عایق گرمایی بودن، غیرسمی بودن، برخورداری از ویژگی پادباکتریایی و جلوگیری از ورود میکروب‌ها به محل زخم و جداسدن آرام بدون آسیب‌رساندن به محل زخم، اشاره کرد [۲]. گستره بیماری‌های پوستی به قدری گسترده است که برای هر عارضه‌ای باید از تجهیزات و درمان‌های متفاوتی استفاده کرد [۳]. آگزما یکی از بیماری‌های پوستی است که طی آن پوست رطوبت خود را از دست می‌دهد و بیماران دچار آگزما دارای پوستی خشک و پیر خواهند بود. برای درمان آگزما باید به پوست با ترکیب‌های متفاوت، رطوبت کافی را رساند. برای این منظور امروزه پزشکان از کرم‌های آب‌رسان استفاده می‌کنند [۴]. اگرچه این داروها در کوتاه مدت می‌توانند این مشکل را برای بیماران حل کنند، ولی داروهای با خاستگاه گیاهی افزون بر نداشتن اثرهای جانبی، ماندگاری بیشتری نیز دارند [۵]. آلوئه‌ورا^۱ گیاهی با برگ‌های ضخیم، گوشتی و دراز است. حاشیه برگ‌های آن کمی خم‌دار و دارای تیغ است. پلی‌ساکاریدها مسئول اکثر فعالیت‌های زیستی گیاه آلوئه‌ورا هستند [۶]. آکمانان و گلوکومانان به‌عنوان دو جز اصلی ترکیب‌های آلوئه‌ورا هستند که موجب سرعت‌بخشی به بازسازی بافت، فعال کردن ماکروفاژها، تحریک سامانه ایمنی بدن، کاهش التهاب و افزایش نفوذ لکوسیت‌ها می‌شوند [۷]. ژل آلوئه‌ورا که از آن پودر آلوئه‌ورا تهیه می‌شود، موجب افزایش مقدار کلاژن زخم، افزایش شاخه‌های عرضی کلاژن و به‌دلیل محیط مرطوب، آسان‌سازی رهایش دارو می‌شود. ترکیب‌های موجود در ژل آلوئه‌ورا، ۹۶ درصد آب و ۴ درصد مواد گوناگونی است که ۷۵ نوع آن شناخته شده‌اند که شامل پاداکسندهایی در قالب ویتامین‌های آ، ب، ث، ای و مواد معدنی شامل کلسیم،

1. Aloe Vera

2. Polyvinylpyrrolidone (PVP)

درصد وزنی دارد. پلی‌وینیل‌پیرولیدون از واکنش استیلن، آمونیاک و فرمالدهید تحت فشار تهیه می‌شود [۱۲]. پلی‌وینیل‌پیرولیدون در لوازم آرایشی، نوشیدنی‌ها و همچنین، به همراه پادزیست‌هایی مانند اکسی‌تتراسایکلین به صورت محلول کاربرد دارد و موجب نفوذ پادزیست به داخل ارگان‌های متفاوت می‌شود و تأثیری بر فعالیت پادزیست نمی‌گذارد [۱۳]. از این رو، پلی‌وینیل‌پیرولیدون می‌تواند به عنوان یک بستر مناسب برای تثبیت ترکیب‌های آلوتی و استفاده شود که نه تنها می‌تواند ویژگی‌های این ترکیب‌ها را حفظ کند، بلکه با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن می‌توان از این ترکیب در فرایند الکترورسی نیز استفاده کرد. در این گزارش یک زخم‌پوش برای درمان آگزما برپایه استفاده از ترکیب‌های آلوتی و تثبیت‌شده بر بستر پلی‌وینیل‌پیرولیدون طراحی و با روش الکترورسی، تولید شده است.

بخش تجربی

همه مواد مورد استفاده خلوص مرتبه تجزیه‌ای داشتند و بدون خلوص سازی دوباره، مورد استفاده قرار گرفتند. پودر پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پودر مورد استفاده برای روکش‌های الکترورسی شده از شرکت ره‌آورد تامین خریداری شدند و پودر آلوتی و از شرکت پارس‌افرادارو تهیه شد. بقیه مواد شیمیایی از شرکت مرک خریداری شدند.

برای آماده‌سازی حلال‌ها، از آب مقطر، اتانول ۹۶ درصد و دی‌متیل‌فورمامید به ترتیب با نسبت‌های حجمی ۱، ۴/۵ و ۴/۵ استفاده شد. برای تهیه هر محلول، ۴ میلی‌لیتر حلال با کمک گرمکن همزن‌دار و یک آهنربای کوچک پوشش‌دار در دمای ۵۰ درجه سلسیوس هم‌زده شد تا به خوبی همگن شود. برای تهیه محلول پلی‌وینیل‌پیرولیدون از ۲۴۰ میلی‌گرم پلی‌وینیل‌پیرولیدون استفاده شد.

۲θ برای الگوی XRD نمونه‌ها ۱۰ تا ۸۰ درجه بود. برای بررسی گروه‌های عاملی نمونه‌ها، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) به کار گرفته شد. برای بررسی‌های فیزیکی و پایداری گرمایی نمونه‌ها، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی^۲ (TGA)، گرماسنجی روبشی تفاضلی^۳ (DSC) و آزمون کشش به کار گرفته شد. گرماسنجی روبشی تفاضلی بر نمونه‌های پلی‌وینیل‌پیرولیدون، آلوتی و الیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون در گستره دمایی ۲۵ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس

1. Central Composite Design (CCD)

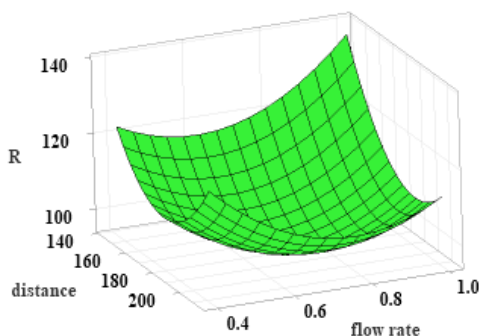
3. Differential thermogravimetry (DTG)

2. Thermal gravimetric analysis (TGA)

آزمون کشش نانوالیاف بر پایه استاندارد ASTM D882 انجام که بر پایه آن، طول نمونه ۲۰ میلی‌متر، عرض آن ۱۰ میلی‌متر و سرعت کشش ۵ میلی‌متر در دقیقه به کار برده شد. نمودار بر پایه تنش-کرنش رسم شد. نمودار افقی بیانگر کرنش (ϵ) و نمودار عمودی بیانگر تنش (σ) بود.

نتیجه‌ها و بحث

شکل‌های ۱ و ۲ نتیجه‌های مربوط به داده‌های طراحی آزمایش برای فرایند الکترورسی را نشان می‌دهند. شکل ۱ نمودار سه بعدی داده‌های مربوط به قطر الیاف الکترورسی شده بر حسب نانومتر را نسبت به تغییرهای دو مولفه سرعت جریان و فاصله نازل از بستر الکترورسی نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد ضخیم‌ترین الیاف مربوط به کمینه و بیشینه عامل‌ها و نازک‌ترین الیاف حدود مربوط به میانگین عامل‌ها است. در برداشت دقیق‌تر، بهترین حالات (نازک‌ترین الیاف) مرتبط با فاصله بیشتر و سرعت جریان کمتر است. نمودار احتمال بهنجار در شکل ۲ نشان می‌دهد که مقدارهای باقی‌مانده آزمایش‌ها از یک توزیع بهنجار پیروی می‌کنند. بهنجار بودن مقدارهای باقی‌مانده بیانگر طبیعی بودن داده‌های آزمایش بر پایه مدل طراحی شده و کفایت آن‌ها هستند.



شکل ۱ اثر متقابل فاصله نازل از بستر الکترورسی و سرعت جریان بر اندازه قطر الیاف PVP

انجام گرفت. سرعت گرمادهی به نمونه ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه در نظر گرفته شد.

جدول ۱ شرایط در نظر گرفته شده برای الکترورسی

نمونه	عامل		کمترین	بیشترین	$+\alpha$	$-\alpha$
	نام	واحد				
A	فاصله نازل از بستر الکترورسی	میلی‌متر	۱۶۰	۲۰۰	۲۱۴	۱۴۶
B	سرعت جریان	میلی‌لیتر در ساعت	۰.۵	۰.۹	۰.۴	۱.۰
C	ولتاژ	کیلوولت	۱۷	۲۱	۱۶	۲۲

جدول ۲ شرایط تولید نانوالیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون

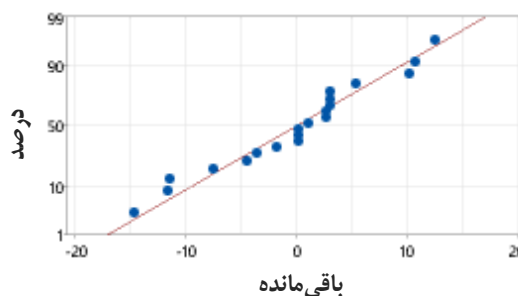
نمونه	فاصله نازل از بستر الکترورسی (میلی‌متر)	سرعت جریان (میلی‌لیتر در ساعت)	ولتاژ (کیلوولت)
A	۲۰۰	۰.۵	۲۱
B	۱۶۰	۰.۵	۱۷
C	۲۰۰	۰.۹	۲۱
D	۱۶۰	۰.۹	۲۱
E	۱۶۰	۰.۹	۱۷
F	۱۶۰	۰.۵	۲۱
G	۲۰۰	۰.۵	۱۷
H	۲۰۰	۰.۹	۲۱
I	۱۸۰	۰.۴	۱۹
J	۱۸۰	۰.۷	۲۲
K	۱۸۰	۰.۷	۱۹
L	۱۸۰	۰.۷	۱۹
M	۱۸۰	۰.۷	۱۹
N	۱۸۰	۰.۷	۱۹
O	۱۸۰	۰.۷	۱۶
P	۱۸۰	۱.۰	۱۹
Q	۲۱۴	۰.۷	۱۹
R	۱۴۶	۰.۷	۱۹

نتیجه‌های بررسی‌ها نشان داد که ولتاژ اعمال شده، بیشترین تاثیر را بر قطر نمونه‌ها در فرایند الکتروریسی اعمال کرده است. مدل فرایند الکتروریسی الیاف PVP از معادله ۱ پیروی می‌کند.

$$R = 1658 + 5.82 A + 2.17 C + 1.07 B - 8.01 BC \quad (1)$$

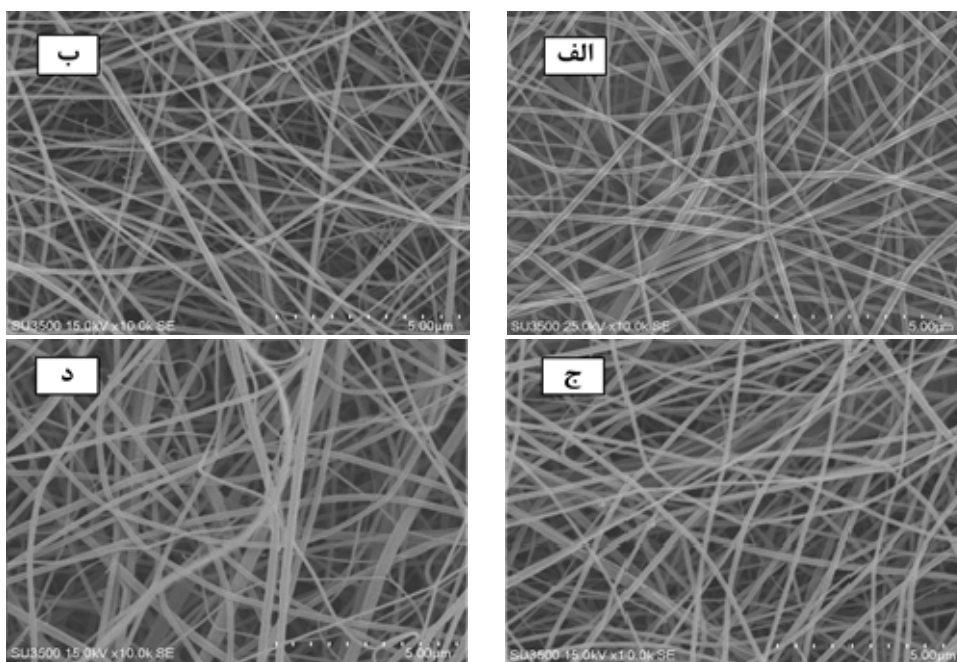
که در این معادله، R قطر الیاف، A فاصله نازل از بستر الکتروریسی، B سرعت جریان و C ولتاژ اعمال شده است.

شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی به دست آمده از الکتروریسی نمونه‌های پلی‌وینیل‌پیرولیدون، پلی‌وینیل‌پیرولیدون-آلئوئورا و نمونه‌های الکتروریسی شده پلی‌وینیل‌پیرولیدون-آلئوئورا که با روکش‌های شماره ۱ و ۲ پوشش داده شده‌اند را نشان می‌دهد.

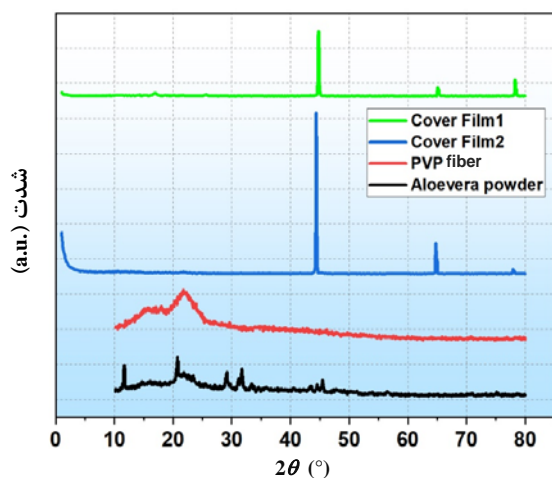


شکل ۲ نمودار احتمال بهنجار

شایان ذکر است که نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها با نرم‌افزار طراحی آزمایش تحلیل شد. مدل ارائه شده با تحلیل‌های آماری مورد تایید قرار گرفت و نقص برازش در مدل طراحی شده بی‌معنی گزارش شد. در نتیجه می‌توان از این داده‌ها برای شرایط بهینه آزمایش استفاده کرد. از سوی دیگر



شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی از الیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون (الف)، پلی‌وینیل‌پیرولیدون-آلئوئورا (ب)، ج-پلی‌وینیل‌پیرولیدون-آلئوئورا-روکش ۱ (ج) و پلی‌وینیل‌پیرولیدون-آلئوئورا-روکش ۲ (د)



شکل ۴ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودر آلوتئه ورا، الیاف PVP، روکش ۱ و روکش ۲

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

شکل ۵ طیف‌های FTIR نمونه‌های الکتروروسی شده را نشان می‌دهد. برای مقایسه کامل نمونه‌ها، پودر آلوتئه ورا نیز با روش FTIR بررسی شد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، نوارهای مشاهده در طیف‌ها شامل، ارتعاش‌های کششی OH مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل با عدد موج 3300 cm^{-1} ، ارتعاش‌های کششی CH به دلیل حضور گروه‌های عاملی CH و CH_2 با عدد موج 2900 cm^{-1} ، ارتعاش‌های کششی C=O با عدد موج 1820 cm^{-1} ، ارتعاش کششی C-H مربوط به گروه‌های عاملی آمیدی با عدد موج 1640 cm^{-1} ، ارتعاش‌های کششی N-H مربوط به گروه عاملی آمید با عدد موج 1400 cm^{-1} ، ارتعاش خمشی CH با عدد موج 1300 cm^{-1} و در نهایت عدد موج 1160 cm^{-1} مربوط به C-O است [۱۷]. در طیف FTIR پودر آلوتئه ورا و الیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون و آلوتئه ورا پیک‌ها کمی شدیدتر مشاهده می‌شوند که این پیک‌ها در نمونه‌های پوشش داده شده با روکش ۱ و روکش ۲ شدت کمتری دارند. دلیل این پدیده می‌تواند به پوشش سطح

با داده‌های به‌دست‌آمده از تحلیل آماری شرایط بهینه برای فرایند الکتروروسی به‌کارگرفته شد تا الیافی بدون گره و با کمترین قطر رشته‌ها به‌دست آید. ضخامت الیاف الف، ب، ج، د به ترتیب ۹۵، ۱۰۵، ۱۳۰ و ۱۲۰ نانومتر است. لازم به ذکر است که مقایسه ضخامت الیاف با چشم غیرمسلح امکان‌پذیر نیست. اگرچه ضخامت الیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون-آلوتئه ورا-روکش ۲ نسبت به حالت الیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون-آلوتئه ورا-روکش ۱ کمتر است، ولی توزیع قطر و پیچ‌وتاب الیاف بسیار بیشتر است. بنابراین، برداشت می‌شود الیاف پلی‌وینیل‌پیرولیدون-آلوتئه ورا-روکش ۲ برای استفاده به‌عنوان زخم‌پوش مناسب نیست.

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۴، نشان‌دهنده الگوهای XRD نمونه‌های الکتروروسی شده در شرایط بهینه است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود الگوی XRD پودر Av قله‌هایی در زوایای ۱۲، ۲۱، ۲۸، ۳۲، ۴۵ دارد که با نمونه گزارش شده همخوانی دارد [۱۴]. الیاف PVP دو هاله گسترده را در ۱۲ و ۴۵ نشان می‌دهد. قابل ذکر است پودر PVP و الیاف PVP الگو XRD مشابهی دارند [۱۵]. در حین فرایند الکتروروسی، حلال به سرعت تبخیر می‌شود و محلول بسیار در مدت بسیار کوتاهی از راه محیط و لنتاژ بالا حرکت می‌کند و بدین دلیل وقتی برای تبلور وجود ندارد. از این‌رو، الگوی XRD برای نمونه PVP قله تیز و متمایزی ندارد. در الگوهای نمونه‌های روکش ۱ (PVP-) (Av-Film1) و روکش ۲ (PVP-Av-Film2) در زوایای ۴۵، ۶۵ و ۷۸، قله‌های تیزی دیده می‌شود که قله ۴۵ از همه شدیدتر است. کمی تفاوت با روکش ۱ دارد، آن هم به دلیل این است که مواد یکسان ولی مقادیر کمی متفاوت هستند. قله‌های مربوط به زوایای ۴۵ و ۶۵ به ترتیب مربوط به تالک و تیتان است [۱۶].

قوی می‌شود. آنالیز DSC پودر آلوئه‌ورا مشابه الیاف PVP است، ولی پودر آلوئه‌ورا پایداری گرمایی بیشتری دارد.

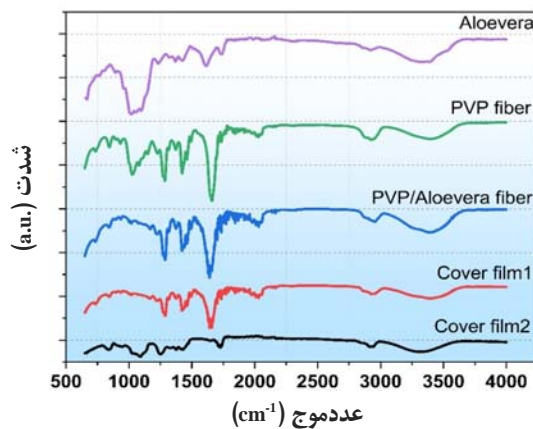
نمودار DSC هر ۲ نمونه روکش، دمای انتقال شیشه‌ای ۱۵۰ درجه سلسیوس، دمای ذوب ۳۵۰ درجه سلسیوس و دمای تخریب ۴۸۰ درجه سلسیوس دارند. فقط نمونه روکش ۲ قله‌های تیزتری دارد و در برابر گرما پایداری کمتری از خود نشان داده است [۱۶ و ۱۹].

تحلیل نتیجه‌های TGA

شکل ۷، نشان‌دهنده نمودارهای TGA نمونه‌های تهیه شده است. با توجه به رفتار متفاوت نمونه‌های دارای روکش، نتیجه‌های TGA برای این نمونه‌ها جداگانه نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، پودر PVP در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس شروع به تجزیه شدن می‌کند و این فرایند در دمای ۴۸۰ درجه سلسیوس به صورت کامل انجام می‌شود. کاهش جرم ماده سریع بوده که بیانگر متلاشی شدن نمونه است (کاهش وزنی ۸۰ درصد) و سپس، دوباره در حالتی پایدار قرار می‌گیرد.

آلوئه‌ورا در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس شروع به تجزیه شدن می‌کند و این فرایند در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس با کاهش وزنی ۴۰ درصد به پایان می‌رسد. الیاف PVP در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس تخریب می‌شود. تجزیه این نمونه در ۴۰۰ درجه سلسیوس صورت گرفته است و به‌طور کامل در ۴۹۰ درجه سلسیوس کامل می‌شود. البته نکته قابل توجه این است که کاهش وزن ناچیز بوده است. نتیجه‌های بررسی‌ها بیان می‌کند که نمونه‌های الیاف PVP، آلوئه‌ورا و پودر PVP به ترتیب باقی‌مانده نمونه بیشتر و پایداری ماده بهتری را در اثر افزایش دما نشان دادند و هر ۳ در یک مرحله تجزیه دمایی داشته‌اند. افزون‌براین، هر دو نمونه روکش شماره ۱ و ۲ در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس شروع به تجزیه شدن می‌کنند و به صورت توده در می‌آیند. این فرایند در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به صورت کامل انجام می‌شود و در پایان نمودار افقی می‌شود.

نمونه‌های الکترورسی‌شده مربوط باشد که این پدیده برای نمونه روکش ۲ بیشتر مشاهده می‌شود [۱۸].

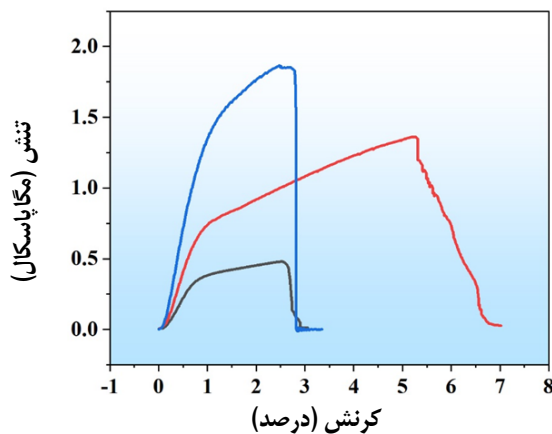


شکل ۵ طیف‌های FTIR نمونه‌های پودر آلوئه‌ورا و الیاف الکترورسی‌شده متفاوت

تجزیه‌های گرمایی DSC-TGA

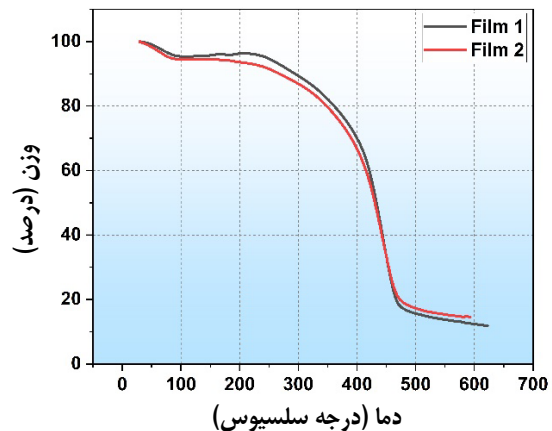
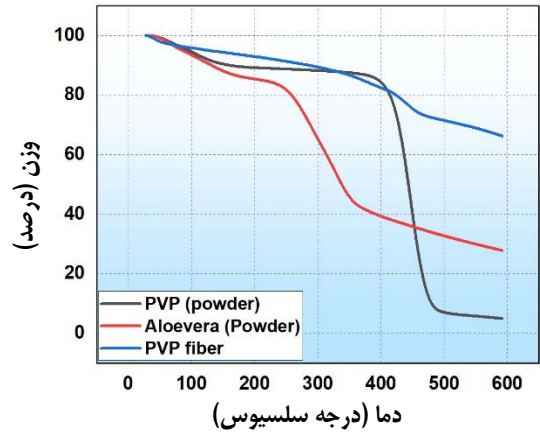
شکل ۶، نشان‌دهنده نمودارهای DSC مربوط به نمونه‌های تهیه شده است. همان‌طور که در نمودارهای DSC نمونه پودر PVP مشاهده می‌شود، به دلیل حذف رطوبت مولکول‌های آب بر اثر گرمادهی نمونه‌ها، آب‌زدایی در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس اتفاق افتاده است. انتقال شیشه‌ای (T_g) حدود ۱۶۰ درجه سلسیوس، نقطه ذوب (T_m) ۲۵۰ درجه سلسیوس و آخرین قله تخریب شدید که از سوختن کربن تجزیه شده از PVP به دست آمده است، ۵۰۰ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. تفسیر نمودار الیاف PVP شبیه پودر PVP است با این تفاوت که تخریب گرمایی در پودر PVP یک قله تیز گرماده است ولی تخریب گرمایی در الیاف PVP موجب گسترش قله شده و در گستره دمایی ۳۵۰ تا ۴۵۰ درجه سلسیوس صورت گرفته است. تحلیل نمودار پودر و الیاف PVP نشان می‌دهد، الیاف PVP در ترکیب‌ها منجر به جهت‌گیری دوباره مولکولی در روکش‌های نانوالیاف و نیروی بین‌مولکولی

مکانیکی متداول در صنعت بسیار است که برپایه آن می‌توان رفتار یک فراورده بسیار تحت نیرو تنش را بررسی کرد. نمونه مهندسی مطلوب افزون‌بر مقاومت بالا در برابر تغییرشکل، انرژی بالایی برای شکست از محیط کسب می‌کند. شکل ۸، نمودارهای میکروتنسایل برای نمونه‌های PVP، PVP-Av و نمونه دارای روکش ۱ را نشان می‌دهد. نمونه روکش ۲ دارای استحکام مکانیکی بسیار پایین بوده و بدین منظور نتیجه‌های این آزمون برای نمونه روکش‌دار شماره ۲ ارائه نشده است. برپایه نمودارهای به‌دست آمده، دو نانوالیاف PVP و روکش، استحکام نقاط کششی بیشینه و شکست یکسانی دارند، به‌عبارت دیگر زمانی که بیشینه کشش را تجربه می‌کنند همان زمان می‌شکنند. درصد ازدیاد طول نهایی الیاف PVP برابر با ۷ درصد بوده، درحالی‌که درصد ازدیاد طول الیاف PVP-Av و الیاف روکش‌دار ۳ درصد است. مقدار استحکام تنش کششی برای الیاف PVP برابر با ۱٫۳ مگاپاسکال، برای الیاف PVP-Av برابر با ۰٫۵ مگاپاسکال و برای الیاف روکش ۱ برابر با ۱٫۷ مگاپاسکال است. از آن‌جا که استحکام نهایی آن نیز بیشتر از الیاف‌های ذکر شده است، برداشت می‌شود که روکش ۱ از دید مکانیکی نمونه مرغوب‌تری است.



شکل ۸ نمودارهای میکروتنسایل برای نمونه‌های الیاف PVP-Av (مشکی)، الیاف PVP (سرخ) و الیاف PVP-Av-Film1 (آبی)

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاهش وزنی هر ۲ نمودار ۷۵ درصد و تجزیه نمونه‌ها در یک مرحله انجام شده است و تفاوت معناداری در ۲ نمودار مشاهده نمی‌شود.



شکل ۷ نمودارهای TGA برای نمونه‌های پودر PVP، پودر Av و الیاف PVP (بالا) و برای نمونه‌های روکش ۱ و روکش ۲ (پایین)

نمودار آزمون تنش-کشش

استحکام مکانیکی داربست‌های مورد استفاده، به جنس بافتی که قرار است برای ترمیم آن به‌کار رود، بستگی دارد. پوست توان کشسانی بالایی دارد. پانسمان جایگزین، باید ویژگی‌های مکانیکی نزدیک به پوست داشته باشد و در اثر حرکت دچار پارگی نشود. آزمون تنش-کرنش، از آزمون‌های

بهترین حالت در شرایط فاصله زیاد و سرعت جریان کم رخ داد. شرایط بهینه برای الکترورسی، فاصله ۲۰ نانومتر، سرعت جریان ۰.۷ ml/hour و ولتاژ ۲۰ kV به دست آمد. دیگر بررسی‌های فیزیکی و شیمیایی نشان داد که این الیاف می‌توانند به عنوان یک زخم‌پوش مناسب در درمان زخم‌های پوستی به کار گرفته شود. روش‌های بررسی دمایی نشان داد که این نوع از زخم‌پوش‌ها می‌توانند پایداری مناسبی در شرایط دمایی از خود نشان دهند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ویژگی‌های یک زخم‌پوش بر مبنای الیاف الکترورسی شده پلی‌وینیل‌پیرولیدون که با ترکیب‌های استخراج شده از آلوئه‌ورا اصلاح شده بود، بررسی شد. روش الکترورسی به عنوان یک روش ارزان قیمت می‌تواند زخم‌پوش‌های متفاوت را در ابعاد صنعتی و نیم‌صنعتی تولید کند که در فرایند تولید زخم‌پوش بسیار اهمیت دارد. برای بررسی شرایط بهینه الکترورسی که با نرم‌افزارهای آماری انجام شد،

مراجع

- [1] Kirsner RS, Eaglstein WH. The Wound healing process. *Dermatologic Clinics*. 1993 ;11(4):629-40. doi: [org/10.1016/S0733-8635\(18\)30216-X](https://doi.org/10.1016/S0733-8635(18)30216-X)
- [2] Sweeney IR, Miraftab M, Collyer G. A critical review of modern and emerging absorbent dressings used to treat exuding wounds. *Int Wound J*. 2012;9(6):601-12. doi: [org/10.1111/j.1742-481X.2011.00923.x](https://doi.org/10.1111/j.1742-481X.2011.00923.x)
- [3] Bowler PG, Duerden BI, Armstrong DG. Wound Microbiology and Associated Approaches to Wound Management. *Clinical Microbiology Reviews*. 2001;14(2):244-69. doi: [10.1128/cmr.14.2.244-269.2001](https://doi.org/10.1128/cmr.14.2.244-269.2001)
- [4] Myers MB, Cherry G, Heimbürger S, Hay M, Haydel H, Cooley L. The effect of edema and external pressure on wound healing. *Arch Surg*. 1967;94(2):218-22. doi: [10.1001/archsurg.1967.01330080056016](https://doi.org/10.1001/archsurg.1967.01330080056016)
- [5] Homans J. Minor causalgia following injuries and wounds. *Ann Surg*. 1941;113(6):932-41. doi: [10.1097/0000658-194106000-00006](https://doi.org/10.1097/0000658-194106000-00006)
- [6] Klein AD, Penneys NS. Aloe vera. *J Am Acad Dermatol*. 1988;18(4 Pt 1):714-20. doi: [10.1016/s0190-9622\(88\)70095-x](https://doi.org/10.1016/s0190-9622(88)70095-x)
- [7] Surjushe A, Vasani R, Saple DG. Aloe vera: a short review. *Indian J Dermatol*. 2008 ;53(4):163-6. doi: [10.4103/0019-5154.44785](https://doi.org/10.4103/0019-5154.44785)
- [8] Vázquez B, Avila G, Segura D, Escalante B. Antiinflammatory activity of extracts from Aloe vera gel. *J Ethnopharmacol*. 1996 ;55(1):69-75. doi: [10.1016/s0378-8741\(96\)01476-6](https://doi.org/10.1016/s0378-8741(96)01476-6)
- [9] Arbab S, Ullah H, Weiwei W, Wei X, Ahmad SU, Wu L, Zhang J. Comparative study of antimicrobial action of aloe vera and antibiotics against different bacterial isolates from skin infection. *Vet Med Sci*. 2021;7(5):2061-7. doi: [10.1002/vms3.488](https://doi.org/10.1002/vms3.488)
- [10] Kim JI, Pant HR, Sim HJ, Lee KM, Kim CS. Electrospun propolis/polyurethane composite nanofibers for biomedical applications. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2014;44:52-7. doi: [10.1016/j.msec.2014.07.062](https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.07.062)
- [11] Teo WE, Ramakrishna S. A review on electrospinning design and nanofiber assemblies. *Nanotechnology*. 2006;17(14):17 R89. doi: [10.1088/0957-4484/17/14/R01](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/14/R01)
- [12] Koczur KM, Mourdikoudis S, Polavarapu L, Skrabalak SE. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions*. 2015;44(41):17883-905. doi: [10.1039/C5DT02964C](https://doi.org/10.1039/C5DT02964C)
- [13] Ignatova M, Manolova N, Rashkov I. Novel antibacterial fibers of quaternized chitosan and poly(vinyl pyrrolidone) prepared by electrospinning. *European Polymer Journal*. 2007;43(4):1112-22. doi: [org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.012](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.012)
- [14] Manju BG, Raji P. Synthesis and magnetic properties of nano-sized $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ via citrate and aloe vera: A comparative study.

- Ceramics International. 2018;44(7):7329-33. doi: [org/10.1016/j.ceramint.2018.01.201](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.201)
- [15] Walbrück K, Kuellmer F, Witzleben S, Guenther K. Synthesis and Characterization of PVP-Stabilized Palladium Nanoparticles by XRD, SAXS, SP-ICP-MS, and SEM. Journal of Nanomaterials. 2019;2019:4758108. doi: [10.1155/2019/4758108](https://doi.org/10.1155/2019/4758108)
- [16] Pawar HV, Tetteh J, Boateng JS. Preparation, optimisation and characterisation of novel wound healing film dressings loaded with streptomycin and diclofenac. Colloids Surf B Biointerfaces. 2013;102:102-10. doi: [10.1016/j.colsurfb.2012.08.014](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.08.014)
- [17] Chaudhary A, Kumar N, Kumar R, Salar RK. Antimicrobial activity of zinc oxide nanoparticles synthesized from Aloe vera peel extract. SN Applied Sciences. 2018;1(1):136. doi: [10.1007/s42452-018-0144-2](https://doi.org/10.1007/s42452-018-0144-2)
- [18] Üstündağ Okur N, Hökenek N, Okur ME, Ayla Ş, Yoltaş A, Siafaka PI, Cevher E. An alternative approach to wound healing field; new composite films from natural polymers for mupirocin dermal delivery. Saudi Pharm J. 2019;27(5):738-52. doi: [10.1016/j.jsps.2019.04.010](https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.04.010)
- [19] Ivanov IT, Tsokeva Z. Effect of chirality on PVP/drug interaction within binary physical mixtures of ibuprofen, ketoprofen, and naproxen: A DSC study. Chirality. 2009;21(8):719-27. doi: [10.1002/chir.20671](https://doi.org/10.1002/chir.20671)

حلالیت دی‌اکسید کربن در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم نیترات در فشار بالا

مجتبی میرزائی^{۱*}، فائزه عظیمی^۲، بابک مختارانی^۳ و علی شریفی^۴

۱. استادیار شیمی کاربردی، پژوهشکده فناوری‌های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.
۳. استاد مهندسی شیمی، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.
۴. دانشیار شیمی آلی، پژوهشکده فناوری‌های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

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

 10.30495/JACR.2023.1978683.2092

چکیده

داده‌های تجربی حلالیت CO_2 در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم نیترات $[\text{Bmim}][\text{NO}_3]$ در گستره دمایی ۲۵ تا ۶۰ درجه سلسیوس و فشار تا ۴/۶۰ مگاپاسکال به دست آمد. فرایند جذب در یک واکنشگاه ناپیوسته دو جداره از جنس فولاد زنگ‌نزن با قابلیت عملیاتی تحمل فشار تا ۱۰ مگاپاسکال مجهز به همزن مکانیکی، حسگرهای فشار و دما، مطالعه شد. با شروع فرایند بر جذب گاز CO_2 ، فشار داخل واکنشگاه شروع به افت کرد. نقطه تعادل زمانی انتخاب شد که طی ۱۵ دقیقه کاهش فشاری مشاهده نمی‌شد. یافته‌ها نشان داد با افزایش فشار و کاهش دما، حلالیت CO_2 در مایع یونی $[\text{Bmim}][\text{NO}_3]$ افزایش یافت. با وارد کردن نقاط تعادلی به دست آمده از آزمایش‌ها در معادله حالت اسپن-واگنر، حجم مولی و فوگاسیته محاسبه شد که برای به دست آوردن ثابت‌های قانون هنری در فشار صفر CO_2 ($K_{\text{H},\text{CO}_2}^0$) در مایع یونی $[\text{Bmim}][\text{NO}_3]$ به کار گرفته شدند.

واژه‌های کلیدی: بر جذب کربن دی‌اکسید، مایع یونی بر پایه ایمیدازولیم، ثابت قانون هنری.

مقدمه

۳۹۰ ppm رسیده است [۱]. برپایه آمار سال ۲۰۲۲ کربن دی‌اکسید با سهم بالغ بر ۶۵ درصد به‌عنوان اصلی‌ترین عامل پدیده گلخانه‌ای شناخته شد که در آن نیروگاه‌ها ۳۹/۳۰ درصد، صنعت ۲۸/۹۰ درصد، حمل و نقل ۲۱/۹۰ درصد و بخش خانگی ۹/۹۰ درصد در تولید کربن دی‌اکسید سهم داشتند [۲]. حذف گاز کربن دی‌اکسید نه تنها از دید زیست‌محیطی بلکه در صنعت

افزایش غلظت کربن دی‌اکسید در اتمسفر و ارتباط آن با اثرات گلخانه‌ای بحث‌های زیادی را در سراسر جهان در راستای کاهش انتشار آن و سایر گازهای گلخانه‌ای ایجاد کرده است. انتشار کربن دی‌اکسید از زمان انقلاب صنعتی آغاز شد به طوری که امروزه غلظت آن از ۲۸۰ ppm پیش از انقلاب صنعتی به

۱۰]. استفاده از مایع‌های یونی به‌عنوان یک حلال جایگزین در سال‌های اخیر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. مایع‌های یونی نمک‌های مذابی هستند که نقاط ذوب نزدیک و یا کمتر از دمای اتاق دارند. یکی از مهم‌ترین دلایلی که موجب توجه به مایع‌های یونی شده است، فشار بخار ناچیز و در نتیجه غیرفرار بودن آن‌ها است. این ویژگی مهم و همچنین، قابلیت حل کردن بسیاری از مواد آلی، غیرآلی، قطبی و غیرقطبی موجب شده که مایع‌های یونی به‌عنوان یک حلال پاک برای استفاده در فرایندهای جداسازی مانند فرایند شیرین‌سازی گاز طبیعی، استفاده شوند. پژوهش‌های انجام‌شده نشان می‌دهند که حلالیت کربن دی‌اکسید در مایع‌های یونی چشمگیر است. از طرف دیگر مایع‌های یونی می‌توانند معایب استفاده از حلال‌های آلی فرار را از بین ببرند، به این ترتیب که مایع‌های یونی به دلیل غیرفرار بودن وارد جریان گاز یا هوای اطراف نمی‌شوند، در نتیجه در طول عملیات، مایع یونی به هدر نرفته و موجب آلودگی جریان گاز و محیط زیست نمی‌شود. همچنین، بازیافت مایع یونی و جداسازی گازهای جذب‌شده از آن نیز به راحتی و با یک عملیات تقطیر یا تبخیر ساده انجام می‌پذیرد [۱۱ تا ۱۳]. برای استفاده از مایع‌های یونی به‌عنوان حلال در فرایندهای جداسازی گاز می‌بایست رفتار فازی سامانه کربن دی‌اکسید-مایع یونی را مطالعه کرد.

با توجه به توضیحات ارائه‌شده در راستای کارهای پیشین [۱۴ تا ۱۶]، در این پژوهش، رفتار فازی کربن دی‌اکسید-مایع یونی در شرایط دمایی و فشاری بالا برای اندازه‌گیری مقدار حلالیت گاز کربن دی‌اکسید در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل-ایمیدازولیم نیترات ($[Bmim][NO_3]$) بررسی شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

مایع یونی $[Bmim][NO_3]$ در آزمایشگاه پژوهشی سنتز و کاربرد مایع‌های یونی پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی

نیز در فرایندهایی مانند تولید آمونیاک، تولید هیدروژن و شیرین‌سازی گاز طبیعی اهمیت زیادی دارد [۳]. از طرفی گاز طبیعی یکی از حامل‌های مهم انرژی است که ۷۰ تا ۹۰ درصد آن را متان تشکیل می‌دهد [۴]. کربن دی‌اکسید یکی از اجزای هیدروکربنی است که نقش مهمی در تعیین کیفیت و قیمت گاز طبیعی دارد. وجود کربن دی‌اکسید ارزش گرمایی گاز طبیعی را پایین آورده و نه تنها موجب ترش شدن آن می‌شود بلکه خوردگی خطوط لوله و تجهیزات به‌کاررفته در فراوری گاز طبیعی را نیز موجب می‌شود [۵]. کربن دی‌اکسید به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان یک ماده خام شیمیایی در بسیاری از زمینه‌ها از جمله صنایع پتروشیمی، صنایع غذایی و در مصالح ساختمانی به‌کار می‌رود. از این رو حذف و ذخیره سازی آن از گازهای به‌دست‌آمده از احتراق و همچنین، گاز طبیعی لازم به نظر می‌رسد [۶].

روش‌های متفاوتی برای جذب و جداسازی کربن دی‌اکسید وجود دارد که برای مثال، می‌توان به فناوری غشایی، غربال مولکولی، جذب سطحی، جذب فیزیکی و شیمیایی با محلول‌های جاذب اشاره کرد [۷ و ۸]. محلول‌های جاذب به دو گروه حلال‌های فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. حلال‌های شیمیایی به‌راحتی می‌توانند غلظت گازهای اسیدی را تا سطح بسیار پایین کاهش دهند. امروزه در میان فناوری‌های گوناگون جذب کربن دی‌اکسید، از جذب شیمیایی با محلول‌های آبی آمین‌دار استفاده می‌شود. شرایط عملیاتی پایدار، واکنش مناسب، ظرفیت بالای جذب و قیمت ارزان‌تر از مزایای این روش است. اما کاربرد این حلال‌های آلی معایبی را نیز دربردارد که برای مثال، می‌توان به پایداری گرمایی پایین، نگهداری پیوسته تجهیزات به دلیل خوردگی بالا، انتقال آب به جریان گاز طی مرحله دفع گاز، تخریب آمین به‌علت خوردگی ایجادشده با فراورده‌ها و فراریت بالا که موجب اتلاف مقداری از حلال و ورود آن به جریان گاز یا هوای اطراف می‌شود و نیز انرژی زیادی که برای احیای حلال لازم است، اشاره کرد [۹ و

اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری ظرفیت جذب گاز، واکنشگاه حجم ثابت مدل R-201 ساخت شرکت کره‌ای Reaction Engineering به‌کارگرفته شد (شکل ۱). جنس همه اجزا از فولاد پادزنگ شماره ۳۱۶ ال (316 L) بود. این واکنشگاه دارای یک همزن با دور قابل تنظیم، شیر ورودی و خروجی گاز، شیر اتصال به پمپ خلأ، و شیر تخلیه مایع از قسمت تحتانی است که بر آن یک حسگر فشار Keller-X33 نصب شده بود. گستره کارکرد این حسگر از صفر تا ۴ مگاپاسکال و دقت اندازه‌گیری آن ۱ درصد مقیاس کل خروجی بود. نمودار تغییرهای فشار برحسب زمان به کمک نرم‌افزار ویژه‌ای بر رایانه قابل مشاهده بود. برای تنظیم دمای حمام، گردش‌دهنده^۲ Julabo مدل FP50 به‌کارگرفته شد. این گردش‌دهنده مجهز به یک حسگر بسیار دقیق دمایی Pt-100 است که دما را با دقت ± 0.01 درجه سلسیوس تنظیم می‌کند. برای خارج کردن هوای داخل واکنشگاه و ایجاد خلأ در آن، پمپ خلأ EDWARDS مدل E2M2 به‌کارگرفته شد.



شکل ۱ واکنشگاه استفاده‌شده در این پژوهش

ایران با خلوص ۹۸ درصد سنتز شده بود. واکنشگرهای شیمیایی، حلال‌های آلی و گاز کربن دی‌اکسید از شرکت‌های تجاری مندرج در جدول ۱ تهیه و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند.

جدول ۱ گازها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

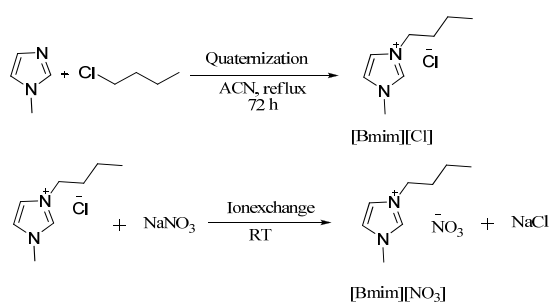
شرکت فروشنده	درصد خلوص	ماده شیمیایی	
		فرمول	نام
سیگما-آلدریج	۹۹	C ₄ H ₆ N ₂	۱-متیل ایمیدازول
سیگما-آلدریج	۹۸	C ₄ H ₉ Cl	۱-کلرو بوتان
سیگما-آلدریج	۹۹	AgNO ₃	نقره نیترات
فلوکا	۹۹	NaNO ₃	سدیم نیترات
مرک	۹۹	P ₂ O ₅	فسفر پنتااکسید
مرک	۹۹	CH ₃ CN	استونیتریل
فلوکا	۹۹	CH ₃ COOC ₂ H ₅	اتیل استات
مرک	۹۸	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	دی‌اتیل اتر
رهام گاز	۹۹٫۹۵	CO ₂	کربن دی‌اکسید
رهام گاز	۹۹٫۹۵	Ar	آرگون

دستگاه‌ها

شناسایی مایع‌های یونی سنتز شده با طیف‌سنج ¹HNMR مدل Bruker Advance spectrometer, 500 MHz در حلال D₂O در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد. چگالی مایع‌های یونی هم با چگالی‌سنج مدل Anton Paar DEM-5000 با دقت ± 0.00001 گرم بر میلی‌لیتر اندازه‌گیری شد. مقدار آب موجود در مایع یونی با دستگاه کارل-فیشر مدل KF-831 Coulometer اندازه‌گیری شد. مقدار کل یون کلرید [Cl⁻] موجود در مایع یونی هم به روش پتانسیومتری با یک الکتروود حساس به یون کلرید متصل به یک pH متر مدل Philips PW 9420 محاسبه شد. مقدار رطوبت موجود در جریان‌های گازی با حسگر جذب رطوبت مدل VAISALA HMP63

1. Nuclear Magnetic Resonance

2. Circulator



شکل ۳ طرحواره سنتز مایع‌های یونی [Bmim][NO₃]

چگالی مایع یونی سنتز شده در دماهای متفاوت در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

جدول ۲ چگالی مایع یونی سنتز شده [Bmim][NO₃] در دماهای متفاوت

چگالی (g/cm ³)	دما (°C)
۱٫۱۵۷۹۸	۲۰
۱٫۱۵۴۷۷	۲۵
۱٫۱۵۱۶۵	۳۰
۱٫۱۴۷۴۷	۴۰
۱٫۱۳۸۰۰	۵۰
۱٫۱۳۲۰۰	۶۰
۱٫۱۲۷۰۷	۷۰

در جدول ۳ داده‌های طیفی ¹H NMR، مقدار آب و یون کلرید موجود در مایع یونی سنتز شده آورده شده‌اند.

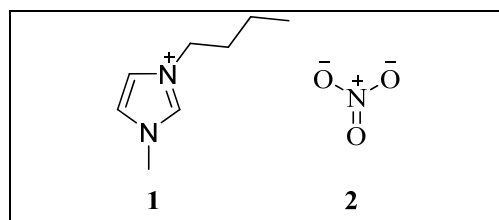
جدول ۳ داده‌های طیفی ¹H NMR، مقدار آب و یون کلرید موجود در مایع یونی [Bmim][NO₃]

¹ H NMR (500 MHz)	[H ₂ O] (ppm)	[Cl] ⁻ (ppm)
(D ₂ O): δ (ppm) 8.71 (1H, s), 7.48 (1H, J = 1.7 Hz, t), 7.43 (1H, J = 1.7 Hz, t), 4.17 (2H, J = 7.2 Hz, t), 3.88 (3H, s), 1.83-1.77 (2H, m), 1.31-1.25 (2H, m), 0.86 (3H, J = 7.4 Hz, t).	۴۰۰	۱۸۰

سنتز و شناسایی مایع‌های یونی

در شکل ۲ ساختار مولکولی مایع یونی [Bmim][NO₃]

نشان داده شده است.



شکل ۲ ساختار شیمیایی مایع‌های یونی استفاده شده: کاتیون

۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم (1) و آنیون نیترات (2)

مایع یونی [Bmim][NO₃] در دو مرحله سنتز شد (شکل ۳). در مرحله اول نمک ۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم کلرید ([Bmim][Cl]) از برهم‌کنش N-متیل‌ایمیدازول با ۱-کلروپوتان در حال بازروانی سنتز شد [۱۷]. در مرحله دوم بلورهای سفید به‌دست‌آمده در حلال مناسب با نمک سدیم نیترات تبادل آنیونی شد تا فراورده موردنظر با بازده مناسب به‌دست آید [۱۸]. عمده‌ترین ناخالصی در مایع یونی [Bmim][NO₃] یون کلرید [Cl]⁻ ناشی از سدیم کلرید تولیدشده و یا باقی‌مانده نمک اولیه [Bmim][Cl] بود که مقدار دقیق آن‌ها با روش تیتراژ پتانسیومتری با نقره نیترات مشخص شد. در صورت وجود [Cl]⁻، مایع یونی ناخالص در حلال دی‌کلرومتان حل و از ستون شیشه‌ای حاوی جاذب سیلیکا عبور داده می‌شد تا جایی که محلول خروجی از ستون با محلول نقره نیترات نمک نقره کلرید تشکیل ندهد. با اطمینان از خلوص فراورده، حلال با استفاده از تبخیرکن چرخان Rotary (evaporator) حذف و به‌مدت ۳ ساعت در خلأ بالا در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد. در پایان فراورده روغنی شکل زرد روشن با خلوص بالای ۹۸ درصد به‌دست آمد.

دو نکته پایه‌ای لازم است. به دلیل فشار بخار بسیار ناچیز مایع یونی، خالص فرض کردن فاز گاز و چشم‌پوشی از تغییرهای حجم مایع یونی در طی آزمایش که در نتیجه حجم مایع یونی ثابت فرض می‌شود. برای به دست آوردن مول گاز جذب شده به وسیله مایع یونی (n_{IL,CO_2})، مقدار مول گاز جذب نشده موجود در فاز گازی بالای مایع یونی (n_{g,CO_2}) از مقدار کل گاز تزریق شده به واکنشگاه (n_{t,CO_2}) کم شد تا مقدار n_{IL,CO_2} به دست آید (معادله ۱).

$$n_{IL,CO_2}(\text{mol}) = n_{t,CO_2} - n_{g,CO_2} \quad (1)$$

حجم فضای خالی بالای مایع یونی (V_g) نیز از تفاوت حجم مایع یونی (V_{IL}) و حجم کل واکنشگاه با معادله ۲ محاسبه شد. حجم مایع یونی نیز از تقسیم جرم مایع یونی داخل واکنشگاه به چگالی مایع یونی در دمای مورد نظر به دست آمد.

$$V_g (\text{ml}) = 169.23 - V_{IL} = 169.23 - M_{IL}/\rho_{IL} \quad (2)$$

برای به دست آوردن مقدار گاز موجود در فاز گازی واکنشگاه (n_{g,CO_2})، معادله حالت اسپن-واگنر تحت نرم افزار ThermoFluids به کار گرفته شد. با استفاده از نرم افزار مذکور برای هر دما و فشار تعادلی، مقدار حجم مولی گاز در فضای بالای مایع یونی (V_m) و نیز مقدار فوگاسیته (f_{CO_2}) به دست آمد. از تقسیم حجم فاز گازی واکنشگاه (V_g) معادله ۳ بر حجم مولی (V_m)، تعداد مول‌های کربن دی‌اکسید جذب نشده موجود در فاز گازی (n_{g,CO_2}) و در نهایت با استفاده از معادله ۱ مقدار n_{IL,CO_2} به دست آمد.

$$n_{g,CO_2} = V_g/V_m \quad (3)$$

با استفاده از تعداد مول‌های CO_2 حل شده در فاز مایع یونی (n_{IL,CO_2}) و نیز جرم مایع یونی استفاده شده (M_{IL})، مولالیته یا تعداد مول گاز حل شده در ۱۰۰۰ گرم مایع یونی (m_{CO_2}) (mol.kg^{-1}) محاسبه شد (معادله ۴). کسر مولی CO_2 در مایع یونی با معادله ۵ به دست آمد.

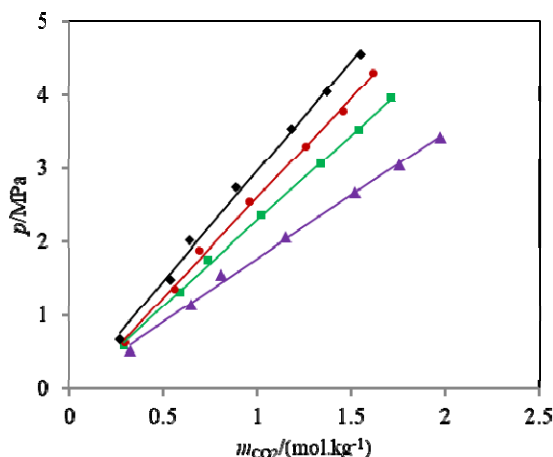
سامانه به کاررفته در این پژوهش شبیه سامانه به کار گرفته شده در کار پیشین بود [۱۵]. عملکرد این سامانه بر مبنای روش افت فشار بود. پیش از شروع فرایند جذب، حجم کل واکنشگاه محاسبه شد. به همین منظور در ابتدا جداره داخلی واکنشگاه با استون شسته و درون حمام آبی قرار داده شد که دمای آن با سامانه گردش دهنده تنظیم می‌شد. حجم کل واکنشگاه نیز با انجام واسنجی با گاز آرگون تعیین شد. حجم کل به دست آمده ۱۶۹/۲۳ میلی لیتر بود. در شروع آزمایش‌ها مقدار ۵۰ گرم از مایع یونی که به مدت ۴ ساعت تحت خلأ در دمای ۷۰ درجه ساسیوس گرم شده بود را با ترازوی دیجیتال kern با دقت ± 0.001 گرم وزن و به واکنشگاه تزریق شد. پس از ایجاد خلأ در واکنشگاه، شیر ورودی گاز به واکنشگاه را باز شد تا گاز از یک سیلندر حدواسط ۵۰۰ میلی لیتری که در دما و فشار معین قرار داشت به داخل راکتور تزریق شود. مقدار گاز تزریق شده به واکنشگاه با در نظر گرفتن مقدار کاهش فشار سیلندر میانی و با معادله حالت اسپن-واگنر [۱۹] محاسبه شد. پس از پایان تزریق گاز به واکنشگاه، همزن با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه شروع به چرخش کرد و گاز تزریقی در داخل واکنشگاه در تماس مستقیم با محلول جاذب قرار گرفت و فرایند جذب آغاز شد. با شروع فرایند جذب، فشار داخل واکنشگاه کاهش یافت. نقطه تعادل زمانی به دست می‌آید که طی کمینه ۱۵ دقیقه کاهش فشاری مشاهده نشود. برای به دست آوردن نقاط جدید تعادلی و ادامه آن تا فشارهای بالاتر، مقدار معین دیگری از کربن دی‌اکسید به داخل سامانه تزریق و فرایند جذب تکرار شد. در نهایت داده‌های تعادلی در دماهای ۲۵، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ درجه سلسیوس و فشار بیشینه تا ۴/۶۰ مگاپاسکال به دست آمد.

محاسبه مقدار گاز جذب شده به وسیله $[Bmim][NO_3]$

برای انجام محاسبات کمی به منظور به دست آوردن مقدار گاز جذب شده به وسیله مایع یونی $[Bmim][NO_3]$ فرض

1. Span-Wagner Equation of State

بررسی نتیجه‌های حلالیت CO_2 در مایع یونی در شکل ۴ نشان می‌دهد که مقدار حلالیت CO_2 در $[\text{Bmim}][\text{NO}_3]$ با افزایش فشار و کاهش دما افزایش می‌یابد. این روند کاهش حلالیت CO_2 به تقریب در بیشتر مایع‌های یونی به چشم می‌خورد.



شکل ۵ نمودار تغییر فشار کل بالای محلول $\text{CO}_2 +$

$[\text{Bmim}][\text{NO}_3]$ بر حسب مولالیت CO_2 در دماهای ۲۵ (▲)،

۴۰ (■)، ۵۰ (●) و ۶۰ (◆) درجه سلسیوس

ثابت قانون هنری

قانون هنری^۱ ارتباط و تأثیر فشار و دما را در حلالیت گازها در مایع‌ها بررسی می‌کند. از این‌رو، برای بررسی و مقایسه میزان حلالیت گازها در مایعات از قانون هنری استفاده می‌شود. این قانون بیان می‌کند در یک دمای ثابت، جرم گاز حل‌شده در حجم معینی از یک مایع نسبت مستقیم با فشار جزئی آن گاز بر محلول به‌دست‌آمده دارد، به شرط اینکه گاز به نسبت کم محلول یا رقیق و با حلال واکنش شیمیایی نداشته باشد. بیان ترمودینامیکی بسط‌یافته قانون هنری در حالت تعادل با معادله ۶ نمایش داده می‌شود.

که در آن $K_{H,\text{gas}}(T,P)$ ثابت هنری گاز در دمای T و فشار P در مقیاس مولالیت و $a_{\text{gas}}(T,m_{\text{gas}})$ فعالیت در دما و

$$m_{\text{IL},\text{CO}_2} = 1000 \times n_{\text{IL},\text{CO}_2}/M_{\text{IL}} \text{ (mol}_{\text{CO}_2}\text{kg}_{\text{IL}}^{-1}) \quad (4)$$

$$x_{\text{IL},\text{CO}_2} = n_{\text{IL},\text{CO}_2}/(n_{\text{IL},\text{CO}_2} + n_{\text{IL}}) \quad (5)$$

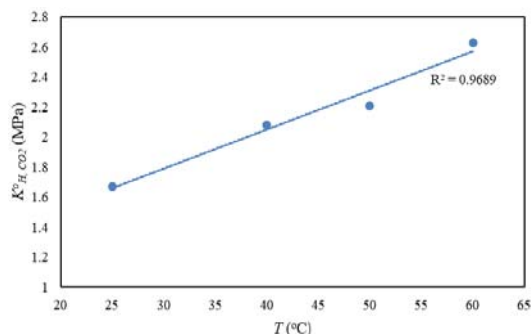
نتیجه‌ها و بحث

در جدول ۴ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از فرایند جذب CO_2 به‌وسیله مایع یونی $[\text{Bmim}][\text{NO}_3]$ به نمایش در آمده است.

جدول ۴ نتیجه‌های تجربی حلالیت CO_2 در مایع یونی

		[Bmim][NO ₃]		
T (°C)	P (MPa)	m_{CO_2} (mol.kg ⁻¹)	f/m (MPa/(mol.kg ⁻¹))	x_{CO_2}
۲۵	۰٫۵۲۰	۰٫۳۲۵۲	۱٫۵۵۲۵	۰٫۰۶۱۴
	۱٫۱۴۷	۰٫۶۴۹۰	۱٫۷۱۸۶	۰٫۱۱۵۵
	۱٫۵۵۰	۰٫۸۰۴۹	۱٫۸۷۴۷	۰٫۱۳۹۴
	۲٫۰۵۲	۱٫۱۵۰۸	۱٫۷۴۰۵	۰٫۱۸۸۰
	۲٫۶۶۱	۱٫۵۱۹۷	۱٫۷۱۷۴	۰٫۲۳۴۲
	۳٫۰۴۵	۱٫۷۵۸۹	۱٫۷۰۵۳	۰٫۲۶۱۴
	۳٫۴۲۱	۱٫۹۶۸۶	۱٫۷۲۱۱	۰٫۲۸۳۷
۴۰	۰٫۶۰۱	۰٫۲۹۰۲	۲٫۰۱۲۷	۰٫۰۵۵۲
	۱٫۳۱۰	۰٫۵۸۷۴	۲٫۱۶۸۷	۰٫۱۰۵۷
	۱٫۷۴۵	۰٫۷۳۴۳	۲٫۳۱۳۵	۰٫۱۲۸۷
	۲٫۳۶۱	۱٫۰۲۱۰	۲٫۲۵۶۸	۰٫۱۷۰۴
	۳٫۰۵۵	۱٫۳۳۹۲	۲٫۲۳۶۴	۰٫۲۱۲۳
	۳٫۵۱۸	۱٫۵۲۵۱	۲٫۲۵۶۲	۰٫۲۳۶۰
	۳٫۹۵۸	۱٫۷۰۹۹	۲٫۲۹۰۴	۰٫۲۵۶۰
۵۰	۰٫۶۴۰	۰٫۲۹۳۷	۲٫۱۱۹۹	۰٫۰۵۵۸
	۱٫۳۴۹	۰٫۵۵۹۴	۲٫۳۴۷۱	۰٫۱۰۱۲
	۱٫۸۷۹	۰٫۶۹۲۳	۲٫۶۴۴۶	۰٫۱۲۲۳
	۲٫۵۴۲	۰٫۹۶۱۶	۲٫۵۸۲۰	۰٫۱۶۲۱
	۳٫۲۹۳	۱٫۲۵۸۸	۲٫۵۶۵۸	۰٫۲۰۲۱
	۳٫۷۸۲	۱٫۴۵۴۶	۲٫۵۵۹۵	۰٫۲۲۶۴
	۴٫۳۰۰	۱٫۶۱۲۰	۲٫۶۳۹۰	۰٫۲۴۴۹
۶۰	۰٫۶۸۰	۰٫۲۶۵۷	۲٫۴۹۲۰	۰٫۰۵۰۷
	۱٫۴۸۳	۰٫۵۲۵۰	۲٫۷۰۱۰	۰٫۰۹۷۲
	۲٫۰۱۱	۰٫۶۴۳۴	۳٫۰۴۸	۰٫۱۱۴۶
	۲٫۷۳۱	۰٫۸۸۸۲	۳٫۰۰۵	۰٫۱۵۱۶
	۳٫۵۳۵	۱٫۱۸۱۹	۲٫۹۳۴	۰٫۱۹۲۱
	۴٫۰۴۶	۱٫۳۷۴۲	۲٫۸۹۸	۰٫۲۱۶۶
	۴٫۵۴۹	۱٫۵۴۹۰	۲٫۹۰۲	۰٫۲۳۷۶

1. Henry's law constant



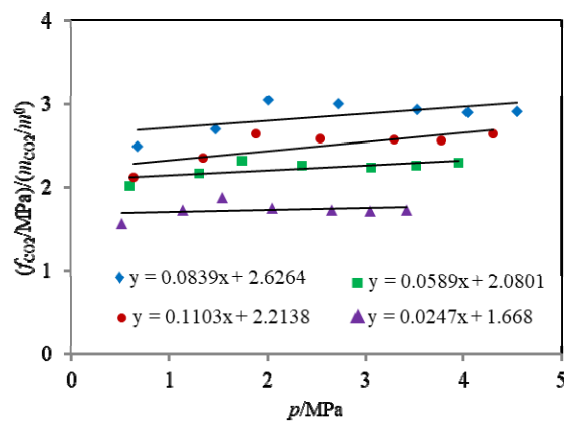
شکل ۶ تغییرهای ثابت‌های هنری (در فشار صفر و نسبت به مولالیت) برحسب دما

یکی از بهترین روش‌ها برای مقایسه حلالیت گازهای متفاوت در یک جاذب، مقایسه ثابت‌های هنری آن‌ها در جاذب موردنظر است. برای مثال، در جدول ۵ ثابت‌های هنری گاز CO_2 در چند مایع یونی در دمای ۴۰ درجه سلسیوس آورده شده است. برپایه این جدول، مایع یونی $[NTf_2][Bzmim]$ دارای بیشترین مقدار ثابت هنری و کمترین ظرفیت جذب گاز CO_2 است. در شکل ۷ هم نمودار تغییر ظرفیت جذب CO_2 در چند مایع یونی بر حسب تغییر فشار مشاهده می‌شود. همان‌طوری که در جدول ۵ و شکل ۷ مشاهده می‌شود عملکرد مایع‌های یونی در جذب گاز CO_2 به عملکرد توامان آنیون و کاتیون بستگی دارد. برای مثال، زمانی که ظرفیت جذب گاز CO_2 چند مایع یونی دارای بخش کاتیونی مشابه و آنیون متفاوت مقایسه می‌شود، مایع‌های یونی دارای آنیون‌های فلئوئوردار مانند بیس (تری‌فلئورومتیل‌سولفونیل)ایمید $[NTf_2]^-$ (، هگزافلئوروفسفات $[PF_6]^-$ ، تترافلئوروبورات $[BF_4]^-$ ظرفیت جذب CO_2 بالاتری نسبت به مایع‌های یونی دارای آنیون‌هایی مانند نیترات $[NO_3]^-$ ، تیوسیانات $[SCN]^-$ دارند [۱]. مایع‌های یونی دارای بخش کاتیونی مشابه، مایع یونی دارای آنیون $[NTf_2]^-$ ، دارای ظرفیت جذب CO_2 بالاتری نسبت به مایع‌های یونی دارای آنیون‌های $[PF_6]^-$ و $[BF_4]^-$ است که این

فشار مشخص است که اثر فشار ناچیز انگاشته می‌شود. f_{gas} (T,P) فوگاسیته گاز است که تابعی از دما و فشار است. مقدار ثابت $K^o_{H_2CO_2}$ ، ثابت هنری در فشار صفر (در مقیاس مولالیت) از عامل‌های موثر بر ثابت هنری است که به‌طورمستقیم از آزمایش‌ها به‌دست می‌آید. m مولالیت و m^o ثابتی برابر 1 mol/kg است (معادله ۷).

$$K^o_{H_2CO_2}(T) = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f(T, P)}{m/m^o} \right) \quad (7)$$

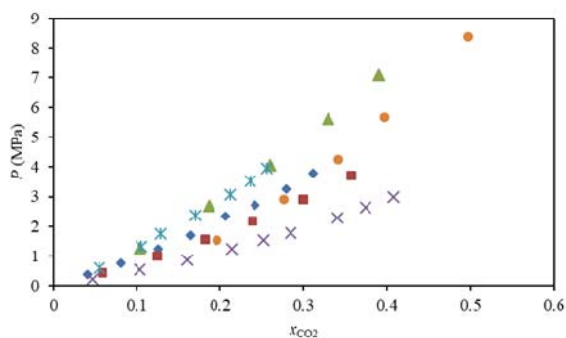
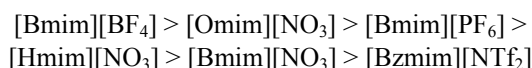
برای یافتن $K^o_{H_2CO_2}$ نمودار تغییرهای مقدار f_{CO_2}/m_{CO_2} بر حسب فشار گاز CO_2 در دماهای متفاوت رسم شد (شکل ۵). نتیجه‌ها نشان داد یک وابستگی خطی بین مقادیر f_{CO_2}/m_{CO_2} و فشار CO_2 بالای فاز مایع یونی وجود دارد. مقدار $K^o_{H_2CO_2}(T)$ زمانی به‌دست می‌آید که فشار گاز CO_2 صفر باشد. به بیان دیگر، همان عرض از مبدا معادله‌های خط‌های مندرج در شکل ۵ است.



شکل ۵ تاثیر فشار کل به مقدار f_{CO_2}/m_{CO_2} در مایع یونی $[Bmim][NO_3]$ در دماهای ۲۵ (▲)، ۴۰ (■)، ۵۰ (●) و ۶۰ (◆) درجه سلسیوس

در شکل ۶ مقدار تغییرهای ثابت هنری (در فشار صفر و نسبت به مولالیت) برحسب دما نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دما ثابت‌های هنری افزایش و مقدار حلالیت CO_2 کاهش می‌یابد.

[Omim][NO₃] است که دلیل آن این است که فرایند جذب تحت تاثیر توامان نوع آنیون و طول زنجیر جانبی در دو مایع یونی است. در این رقابت تاثیر طول زنجیر بیشتر بود. با توجه به ثابت‌های هنری مندرج در جدول ۵، ترتیب بندی مایع‌های یونی به ترتیب کاهش ظرفیت جذب به شرح زیر است:



شکل ۷ مقایسه اطلاعات تجربی برای جذب CO₂ در مایع‌های یونی در دمای ۴۰ درجه سلسیوس: [Bmim][NO₃] (▲) (این پژوهش)، [Bmim][NO₃] (●) [۲۲]، [Hmim][NO₃] (◆) [۱۴]، [Omim][NO₃] (■) [۱۵] و [Bzmim][NTf₂] (×) [۲۱]

نتیجه گیری

در این پژوهش حلالیت گاز CO₂ در مایع یونی [Bmim][NO₃] در یک واکنشگاه منقطع بررسی شد. داده‌ها بیانگر این بودند که همانند بیشتر مایع‌های یونی با افزایش فشار و کاهش دما ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. با به‌دست آوردن مولالیت و فوگاسیته گاز در مایع یونی و ترسیم تغییرهای $f_{\text{CO}_2}/m_{\text{CO}_2}$ بر حسب فشار گاز بالای فاز مایع یونی، ثابت‌های هنری ($K_{\text{H,CO}_2}$) به‌دست آمدند که برای مقایسه قدرت حلالیت یک گاز در مایع‌های یونی متفاوت استفاده می‌شوند. نتیجه‌های جذب گاز در مایع یونی [Bmim][NO₃] نشان داد این مایع یونی، ظرفیت جذب پایین تری نسبت به مایع‌های یونی دارای آنیون‌های فلوئوردار مانند [BF₄]⁻، [PF₆]⁻ و

افزایش ظرفیت جذب به دلیل افزایش تعداد گروه فلوئور در ساختار [NTf₂] است.

جدول ۵ ثابت‌های هنری گاز CO₂ در مایع‌های یونی متفاوت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس

مایع یونی	ثابت هنری (MPa)	مرجع
[Bmim][BF ₄] (۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم تترافلورو بورات)	۱,۶۱	[۲۰]
[Omim][NO ₃] (۱-کتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم نیترات)	۱,۸۲	[۱۵]
[Bmim][PF ₆] (۱-بوتیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم هگزاfluورو فسفات)	۱,۸۷	[۲۰]
[Hmim][NO ₃] (۱-هگزیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم نیترات)	۲,۰۱	[۱۴]
[Bzmim][NTf ₂] (۱-بزیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم بیس(تری‌فلورو متیل سولفونیل)ایمید)	۲,۱۴	[۲۱]
[Bmim][NO ₃]	۲,۰۸	این پژوهش

در جدول ۵ مشاهده می‌شود مایع یونی [Bzmim][NTf₂] با وجود داشتن آنیون [NTf₂]⁻، دارای جذب کمتری نسبت به دیگر مایع‌های یونی مندرج در جدول ۵ است که این به دلیل مزاحمت حلقه آروماتیک بنزیلی در فرایند جذب است. در مایع‌های یونی با بخش کاتیونی و آنیونی مشابه هرچه طول زنجیر جانبی بیشتر باشد ظرفیت جذب گاز آن بیشتر است. برای مثال، در جدول ۵ و شکل ۷ مشاهده می‌شود در مایع‌های یونی سری ۱-آلکیل-۳-متیل‌ایمیدازولیم نیترات، ظرفیت جذب CO₂ زمانی که گروه آلکیل اکتیل باشد بیشتر از گروه هگزیل است و مایع یونی دارای گروه بوتیل، کمترین ظرفیت جذب را دارد. در جدول ۶ مشاهده می‌شود مایع یونی [Bmim][PF₆] دارای ظرفیت جذب CO₂ کمتری نسبت به مایع یونی

[Omim][NO₃]، قدرت آلاینده‌گی کمتری نسبت به آن‌ها دارد. در ضمن، با توجه به ارزانی [Bmim][NO₃] نسبت به بیشتر مایع‌های یونی، کاربرد آن از دید اقتصادی نیز مناسب است.

[NTf₂] دارد، ولی [Bmim][NO₃] زیست‌دوست‌تر است و به دلیل طول زنجیر جانبی کوتاه‌تر در بین دیگر مایع‌های یونی نیتراتی با طول زنجیر بلندتر مانند [Hmim][NO₃] و

مراجع

- [1] Ramdin M, de Loos TW, Vlught TJ. State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids. *Ind Eng Chem Res.* 2012; 51:8149-8177. doi: [org/10.1021/ie3003705](https://doi.org/10.1021/ie3003705)
- [2] Liu Z, Deng Z, Davis S, Ciais P. Monitoring global carbon emissions in 2022. *Nat Rev Earth Environ.* 2023;4:205-206. doi: [org/10.1038/s43017-023-00406-z](https://doi.org/10.1038/s43017-023-00406-z)
- [3] Ramdin M, Olasagasti TZ, Vlught TJH, de Loos TW. High pressure solubility of CO₂ in non-fluorinated phosphonium-based ionic liquids. *J Supercrit Fluids.* 2013;82:41-49. doi: [org/10.1016/j.supflu.2013.06.004](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.06.004)
- [4] Janiczek P, Kalb RS, Thonhauser G, Gamse T. Carbon dioxide absorption in a technical-scale-plant utilizing an imidazolium based ionic liquid. *Sep Purif Technol.* 2012; 97:20-25. doi: [org/10.1016/j.seppur.2012.03.003](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.003)
- [5] Taib MM, Murugesan T. Solubilities of CO₂ in aqueous solutions of ionic liquids (ILs) and monoethanolamine (MEA) at pressures from 100 to 1600 kPa. *Chem Eng J.* 2012;181-182:56-62. doi: [org/10.1016/j.cej.2011.09.048](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.048)
- [6] Yuan X, Zhang S, Liu J, Lu X. Solubilities of CO₂ in hydroxyl ammonium ionic liquids at elevated pressures. *Fluid Phase Equilib.* 2007;257(2):195-200. doi: [org/10.1016/j.fluid.2007.01.031](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.01.031)
- [7] Zhao Z, Dong H, Zhang X. The research progress of CO₂ capture with ionic liquids. *Chin J Chem Eng.* 2012;20(1):120-9. doi: [org/10.1016/S1004-9541\(12\)60371-1](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(12)60371-1)
- [8] Shiflett MB, Drew DW, Cantini RA, Yokozeki A. Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. *Energy Fuels.* 2010;24(10):5781-9. doi: [org/10.1021/ef100868a](https://doi.org/10.1021/ef100868a)
- [9] Safavi M, Ghotbi C, Taghikhani V, Jalili AH, Mehdizadeh A. Study of the solubility of CO₂, H₂S and their mixture in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Experimental and modelling. *J Chem Thermodyn.* 2013;65:220-32. doi: [org/10.1016/j.jct.2013.05.038](https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.038)
- [10] Yunus NM, Mutalib MIA, Man Z, Bustam MA, Murugesan T. Solubility of CO₂ in pyridinium based ionic liquids. *Chem Eng J.* 2012;189-190:94-100. doi: [org/10.1016/j.cej.2012.02.033](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.033)
- [11] Zhou L, Fan J, Shang X, Wang J. Solubilities of CO₂, H₂, N₂ and O₂ in ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium heptafluorobutyrate. *J Chem Thermodyn.* 2013;59:28-34. doi: [org/10.1016/j.jct.2012.11.030](https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.030)
- [12] Shin E-K, Lee B-C, Lim JS. High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J Supercrit Fluids.* 2008;45(3):282-92. doi: [org/10.1016/j.supflu.2008.01.020](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.01.020)
- [13] Stevanovic S, Costa Gomes MF. Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide, ethane, and nitrogen in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium and trihexyl(tetradecyl)phosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (eFAP) ionic liquids. *J Chem Thermodyn.* 2013 ;59:65-71. doi: [org/10.1016/j.jct.2012.11.010](https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.010)
- [14] Mirzaei M, Mokhtarani B, Badiei A, Sharifi A. Solubility of carbon dioxide and methane in 1-hexyl-3-methylimidazolium nitrate ionic liquid, experimental and thermodynamic modeling. *J Chem Thermodyn.* 2018;122:31-37. doi: [org/10.1016/j.jct.2018.03.003](https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.03.003)

- [15] Mokhtarani B, Negar Khatun A, Mafi M, Sharifi A, Mirzaei M. Experimental study on the solubility of carbon dioxide in nitrate and thiocyanate-based ionic liquids. *J Chem Eng Data*. 2016;61(3):1262–1269. doi: [org/10.1021/acs.jced.5b00894](https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00894)
- [16] Mirzaei M, Sharifi A, Abae MS. Experimental study on solubility of CO₂ and CH₄ in the ionic liquid 1-benzyl-3-methylimidazolium nitrate. *J Supercrit Fluids*. 2023;199:105963. doi: [org/10.1016/j.supflu.2023.105963](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105963)
- [17] Dupont J, Consorti CS, Suarez PAZ, de Sousa RF. Preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids. *Org Synth*. 2002;79:236. doi: [org/10.15227/orgsyn.079.0236](https://doi.org/10.15227/orgsyn.079.0236)
- [18] Cammarata L, Kazarian SG, Salter PA, Welton T. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*. 2001;3(23):5192–5200. doi: [org/10.1039/B106900D](https://doi.org/10.1039/B106900D)
- [19] Span R, Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J Phys Chem Ref Data*. 1996;25(6):1509–96. doi: [org/10.1063/1.555991](https://doi.org/10.1063/1.555991)
- [20] Kumelan J, Pérez-Salado Kamps Á, Tuma D, Maurer G. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]. *J Chem Thermodyn*. 2006;38(11):1396–401. doi: [org/10.1016/j.jct.2006.01.013](https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.01.013)
- [21] Jalili AH, Mehdizadeh A, Ahmadi AN, Zoghi AT, Shokouhi M. Solubility behavior of CO₂ and H₂S in 1-benzyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid. *J Chem Thermodyn*. 2022; 167 :106 721. doi: [org/10.1016/j.jct.2021.106721](https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106721)
- [22] Aki SNVK, Mellein BR, Saurer EM, Brennecke JF. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids. *J Phys Chem B*. 2004 ;108(52):20355–65. doi: [org/10.1021/jp046895+](https://doi.org/10.1021/jp046895+)
- [23] Blanchard LA, Gu Z, Brennecke JF. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems. *J Phys Chem B*. 2001 ;105(12):2437–44a. doi: [org/10.1021/jp003309d](https://doi.org/10.1021/jp003309d)

تهیه نانوجندسازهای گرافن-چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت با روش کندگی لیزری در مایع و ویژگی‌های نوری و فعالیت پادباکتری آنها

نگار معتکف کاظمی^{۱*}، فریدون عطایی^۲ و داود درانیان^۳

۱. دانشیار گروه نانوفناوری پزشکی، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۲. دکتری تخصصی آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۳. استاد آزمایشگاه لیزر، مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۱ بازنگری: دی ۱۴۰۱ پذیرش: بهمن ۱۴۰۱

 10.30495/JACR.2023.1972796.2066

چکیده

از روش کندگی لیزری تپی (PLA) برای نخستین بار برای سنتز نانوجندسازهای گرافن و چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت (Bi-MOF) در محیط مایع استفاده شد. در این کار، نانوساختارهای Bi-MOF با کندگی لیزری یک هدف بیسموت به‌عنوان مرکز اتصال، بنزن ۵،۳،۱-تری‌کربوکسیلیک اسید (BTC) به‌عنوان یک لیگاند پل‌زن، و متانول (MeOH) و دی‌متیل‌فرامید (DMF) به‌عنوان حلال سنتز شدند. در مرحله نخست سه نمونه نانو ساختار Bi-MOF در سه غلظت متفاوت لیگاند تولید شد. سپس نانوجندسازهای گرافن-MOF با کندگی لیزر تپی Nd:YAG از هدف گرافیت در سه نمونه نانوساختار Bi-MOF به‌دست‌آمده، تولید شد. نانوجندسازها با پراش پرتو ایکس (XRD) برای مطالعه ساختار بلوری، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) برای تعیین گروه‌های عاملی، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای ریخت‌شناسی، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) برای تعیین فاصله نوار ارزیابی شدند. فعالیت پادباکتری نمونه‌ها در برابر باکتری اشرشیاکلی (E. coli) به‌عنوان باکتری گرم منفی و استافیلوکوکوس اورئوس (S. aureus) به‌عنوان باکتری گرم مثبت بررسی شد. برپایه نتیجه‌ها، کندگی لیزر تپی روشی دوستدار محیط‌زیست و قادر به تولید نانوجندسازهای گرافن-MOF در مدت زمان کوتاه است. این نانوساختارها می‌توانند کاربردهای گسترده‌ای از جمله در بی‌اثرسازی باکتری‌های مضر داشته باشند.

واژه‌های کلیدی: کندگی لیزر، چارچوب فلز-آلی، گرافن، نانوجندساز.

مقدمه

روش کندگی لیزری^۱ به عنوان روش قابل اعتماد برای تولید ریزساختار و نانوساختار از مواد حجیم است، و نقش امیدوارکننده‌ای در علم مواد برای سنتز نانوساختارها به صورت ساده، تمیز و سریع دارد [۱]. به تازگی کاربردهای لیزر برای سنتز نانومواد با کاربرد متفاوت در حوزه‌های گوناگون گزارش شده است [۲].

چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان بسپارهای کوئوردیناسیونی متخلخل گروه جدیدی از مواد ترکیبی معدنی-آلی متخلخل هستند [۳]، که به دلیل ویژگی‌های بی‌همتا مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴]. این ترکیب‌ها کاربردهای متفاوتی در پزشکی [۵]، دارورسانی [۶]، درخشندگی [۷]، استخراج [۸]، حسگرها [۹]، پراکندگی رامان [۱۰]، کاتالیست‌ها [۱۱]، الکترونیک [۱۲]، جاذب‌ها [۱۳]، ذخیره‌سازی گاز [۱۴]، جداسازی [۱۵]، تهیه نانوزره‌ها [۱۶] و پادباکتری [۱۷] دارند. چارچوب‌های فلز-آلی با خوشه‌های فلزی به عنوان مراکز فلزی و لیگاند‌های آلی به عنوان پیونددهنده از راه خودآرایی سنتز می‌شوند [۱۸]. چارچوب‌های فلز-آلی را می‌توان با روش‌های متفاوت مانند آب گرمایی، حلال گرمایی، مکانیکی-شیمیایی، الکتروشیمیایی، فراصوت، ریز موج و ترکیب فراصوت و ریز موج سنتز کرد [۱۹]. کندگی لیزر در محیط مایع یکی از روش‌های جدید و غیرمعارف برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی در زمان بسیار کوتاه‌تر نسبت به روش‌های معمولی است. امروزه، چارچوب‌های فلز-آلی تولیدشده با کندگی لیزر بر پایه مرکز فلزی روی [۲۰]، بیسموت [۲۱]، مس [۲۲]، یورویوم [۲۳] و زئولیت ایمیدازولات چارچوب-۶۷ [۲۴] گزارش شده‌اند.

گرافن یکی از دگرشکل^۲های کربن متشکل از ساختار بلوری لانه زنبوری دوبعدی با کاربردهای مهم است. به تازگی نانوصفحه-های گرافن اکسید با روش کندگی لیزر با موفقیت تولید شده است [۲۵]. این روش برای تهیه نانوجندسازهای گرافن اصلاح‌شده با

نانوزره‌های روی اکسید [۲۶] و تیتانیوم دی‌اکسید [۲۷] به-کارگرفته شده است. همچنین، تهیه هیبریدهای گرافن اکسید-چارچوب فلز-آلی در دو مرحله شامل رشد درجا چارچوب فلز-آلی بر نانوصفحه‌های گرافن اکسید و فرایند کلسینه‌شدن واپایش‌شده گزارش شده است [۲۸].

چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت به دلیل ویژگی‌ها و کاربردهای بسیار در کاتالیست‌ها، ذخیره انرژی، تصویربرداری زیست‌پزشکی، آزادسازی دارو، سنجش فلورسانس، جذب و جداسازی مورد توجه هستند. [۲۹]. این ترکیب‌ها به دلیل ویژگی‌های بیسموت مانند شعاع به نسبت زیاد، سمی نبودن، سازگاری با محیط زیست، میل ترکیبی بالا به اتم‌های اکسیژن و نیتروژن به تازگی توجه چشمگیری را به خود جلب کرده‌اند [۳۰]. چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت و لیگاند بنزن ۵،۳،۱-تری‌کربوکسیلیک اسید با روش حلال گرمایی سنتز [۳۱] و سپس، برای نخستین بار این نانوساختار با کندگی لیزر تهیه شد [۲۱]. در این پژوهش، قابلیت دیگر این روش برای تولید نانوجندسازهای چارچوب فلز-آلی-گرافن معرفی شده است. به بیان دیگر، در پژوهش پیشین [۲۱] تهیه و ارزیابی چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت و لیگاند بنزن ۵،۳،۱-تری-کربوکسیلیک اسید انجام شد، ولی در این گزارش نانوجندسازهای گرافن آن تهیه و شناسایی و ویژگی‌های پادباکتری آن‌ها نیز بررسی شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که روش کندگی لیزر روشی آسان، سریع و سازگار با محیط زیست برای سنتز انواع متفاوت نانوجندسازهای چارچوب فلز-آلی است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

فلز بیسموت با خلوص بالا ۹۹ درصد برای تهیه یون Bi^{3+} به عنوان مرکز فلزی، بنزن ۱،۳،۵-تری‌کربوکسیلیک اسید به عنوان لیگاند پل‌دهنده، متانول و دی‌متیل‌فرمامید به عنوان حلال از مرکز آلمان خریداری شدند.

1. Laser ablation

2. Allotrope

متفاوت لیگاند BTC در ۴۰ میلی‌لیتر حلال بررسی شد. با شروع کندگی لیزر و تولید نانوذره‌ها و افزایش مقدار آن‌ها در محیط، تغییر رنگ محلول مشاهده و محیط مایع بی‌رنگ به خاکستری تبدیل شد.

نتیجه‌ها و بحث

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه

نتیجه‌های FTIR برای نانوساختارهای Bi-MOF تولیدشده با روش لیزر در مایع در گزارش پیشین ارائه شده است [۲۱]. طیف FTIR نانوجندسازه‌های گرافن MOF مبتنی بر بیسموت در گستره ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} با قرص‌های KBr در غلظت‌های متفاوت لیگاند BTC ثبت شد (شکل ۱). ارتعاش‌های کششی O-H در حدود 3400 cm^{-1} مشاهده شد. ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن گروه‌های کربوکسیلات به ترتیب در حدود 1650 cm^{-1} و 1390 cm^{-1} ثبت شد. نوار حدود 664 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های گروه‌های O-Bi-O بود. نوار در 516 cm^{-1} به ارتعاش کششی Bi-O ثبت شد. نتیجه طیف-سنجی فروسرخ تبدیل فوریه در راستای گزارش پیشین برای نانوساختارهای Bi-MOF است [۲۱]. همچنین، بر پایه گزارش‌ها، نوار 1093 cm^{-1} مشخصه C-O گرافن است [۳۲] که در نتیجه‌ها قابل مشاهده است. از این‌رو، نتیجه‌های FTIR به‌صورت کیفی سنتز نانوجندسازه‌ها را تایید کرد.

مقایسه طیف‌های گرافن-Bi-MOF و طیف Bi-MOF بیانگر پیدایش نوارهایی در طیف‌های گرافن-Bi-MOF نسبت به طیف Bi-MOF این قله‌ها در عدد موج‌های ۱۱۵۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و 2900 cm^{-1} شکل گرفته‌اند و نوار موجود در 1600 cm^{-1} نیز پس از تشکیل چندسازه با گرافن، شدت بیشتری یافته است. این نوارها نشانگر حضور ترکیب‌های کربنی مانند C-C و C=C و C-H در نمونه‌های ترکیبی با گرافن است.

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) با پراش‌سنج X' PANalytical Pert Pro ساخت هلند برای بررسی ساختار بلوری و طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج PerkinElmer ساخت آمریکا در بستر KBr به‌دست آمدند. ریخت‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Zeiss-SIGMA VP ساخت آلمان با پوشش طلا و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss-EM10C-100 KV ساخت آلمان انجام شد. طیف‌های فرابنفش-مرئی (UV-Vis) برای بررسی ویژگی نوری نمونه‌ها با طیف‌سنج Shimadzu UV-2550 ساخت ژاپن به‌دست آمدند. کمینه غلظت باکتری‌کشی (MBC) و کمینه غلظت بازدارنده (MIC) برای مطالعه فعالیت‌های پادباکتری نمونه‌ها نسبت به اشریشیاکلی به‌عنوان باکتری گرم منفی (ATCC 25922) و استافیلوکوکوس اورئوس به‌عنوان باکتری گرم مثبت (ATCC25923) استفاده شد.

روش سنتز

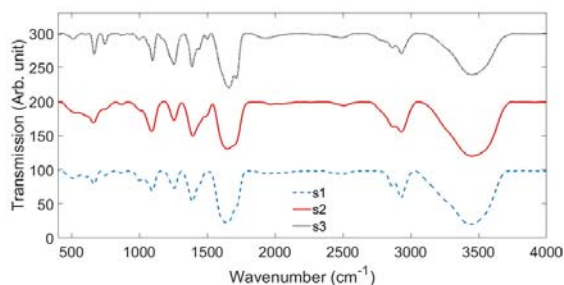
نانوساختارهای Bi-MOF^۱ با روش کندگی لیزر از راه خودآرایی در دمای اتاق، بر پایه گزارش پیشین تهیه شد [۲۱]. هدف بیسموت در یک بشر با ۴۰ میلی‌لیتر محلول حلال شامل ۳۰ میلی‌لیتر متانول و ۱۰ میلی‌لیتر DMF با 0.327 (S1) ، 0.630 (S2) و 1.221 (S3) گرم لیگاند BTC قرار داده شد. هدف با ۱۵۰۰ تپ با دستگاه لیزر تپی Nd:YAG مدل Quantel Brilliant B با طول موج 1064 nm ، با سرعت تکرار ۵ هرتز و عرض تپ ۷ نانوثانیه در حالت هم‌زدن مغناطیسی با تپ انرژی 0.7 J/cm^2 ، تابش داده شد. پرتو لیزر به قطر ۶ میلی‌متر با عدسی محدب با فاصله کانونی ۱۰ سانتی‌متر بر سطح هدف متمرکز شد. ارتفاع مایع بر سطح هدف در طول فرایند کندگی، ۸ میلی‌متر بود. یک صفحه گرافیتی به تعلیق نانوساختارهای Bi-MOF افزوده شد و این هدف با ۱۵۰۰ پالس با شرایط پیشین انجام شد. سه نمونه با غلظت‌های

برپایه برخی منابع، در الگوی XRD گرافن در 2θ برابر با 25° و 43° برای ساختار بلوری گرافن متناظر با صفحه‌های (۰۰۲) و (۱۰۰) قله‌های ضعیفی وجود دارد [۳۳ و ۳۴] که در الگوهای نمونه‌های سنتز شده در پژوهش حاضر نیز قابل مشاهده است. مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه Bi-MOF و نانوجندساز گرافن و Bi-MOF نشان می‌دهد که زوایای مربوط به قله‌های نانوساختارهای تولیدی یکسان نیستند. این تفاوت ناشی از تفاوت در مقدار لیگاند پل‌دهنده در نمونه‌هاست. با افزایش مقدار لیگاند در نمونه‌ها موقعیت قله‌های شاخص‌های مربوط در زاویه‌های کوچکتر پدیدار شده‌اند که بیانگر افزایش مقدار d (فاصله بین صفحه‌های بلوری) متناظر است. این پدیده را می‌توان به پیوند لیگاندها با گرافن نسبت داد. به بیان دیگر، با افزایش مقدار لیگاند، گرافن بیشتری در بین صفحه‌های بلوری قرار می‌گیرند و منجر به افزایش فاصله صفحه‌های بلوری می‌شوند.

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی

اندازه و شکل نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بررسی شد (شکل ۳). با توجه به نتیجه‌ها، نانوساختارهای کروی شکل با سطوح صاف در گستره نانومتری مشاهده شد. همچنین، شکل ۳ نشان می‌دهد که افزایش غلظت لیگاند موجب پیوندهای بیشتر لیگاند و گرافن و در نتیجه افزایش بیشتر گرافن بین ذره‌های بلوری شده است.

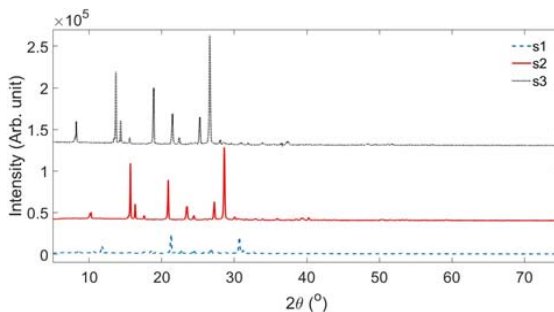
تصویرهای TEM نانوساختارهای کروی شکل به دست آمده (شکل ۴) با تصویرهای FESEM همخوانی داشت. نقاط سیاه در این تصویرها، تولید نانوذره‌های کربنی به دست آمده با کندگی لیزر گرافن را نشان داد و گزارش‌های پیشین را تایید کرد. برپایه این نتیجه‌ها، افزایش غلظت لیگاند موجب افزایش اندازه نانوساختارها شد که موید گزارش‌های پیشین است [۳۵ و ۳۶].



شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوجندسازهای گرافن-MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند

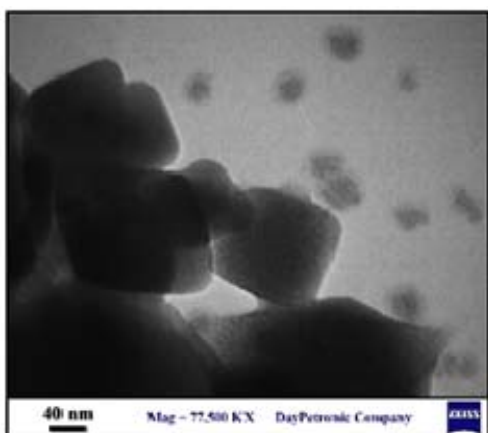
الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوجندسازهای گرافن-MOF مبتنی بر بیسموت تولید شده با غلظت‌های متفاوت لیگاند در محیط مایع کندگی لیزر در گستره 2θ برابر با 5° تا 70° برای بررسی ساختار بلوری، در شکل ۲ ارائه شده‌اند.

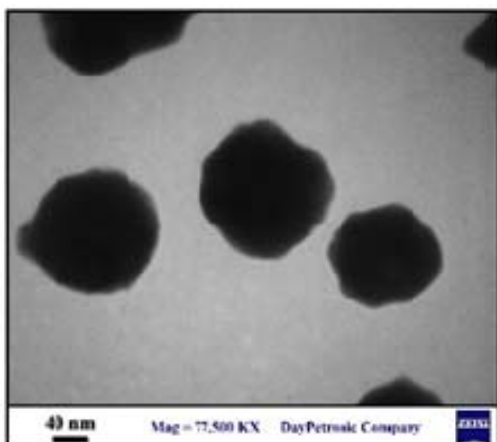


شکل ۲ الگوهای XRD نانوجندسازهای گرافن-MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند

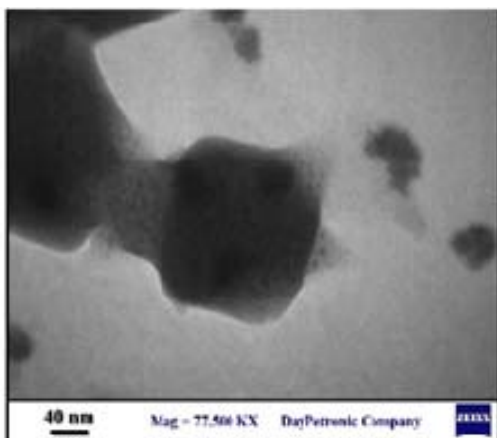
نمونه‌ها در شرایط مایع با دوز کم با خشک کردن چند قطره از تعلیق بر یک بستر سیلیکونی ثبت شد. الگوی XRD نمونه‌ها با گزارش پیشین همخوانی دارد [۲۱] که نشان‌دهنده آماده‌سازی موفقیت آمیز نانوجندسازها با روش کندگی لیزر است. قله پدیدار شده در 2θ برابر با 28° مربوط به پراش فوتون‌های پرتو ایکس از صفحه‌های (۰۱۲) است.



S1

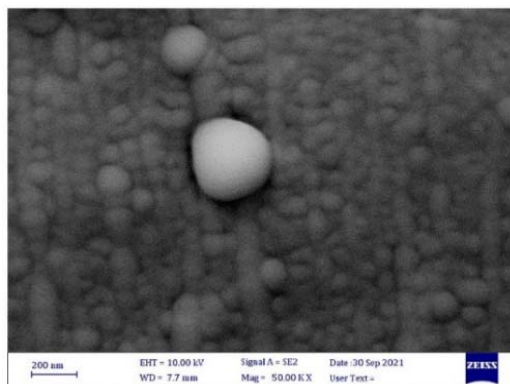


S2

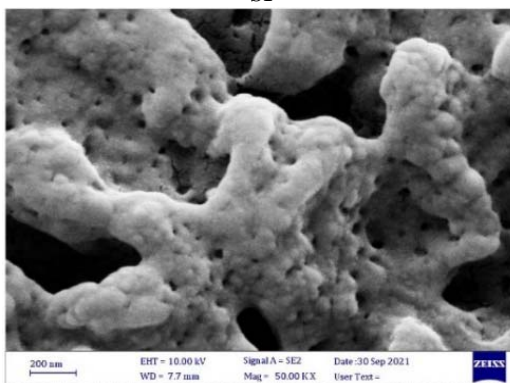


S3

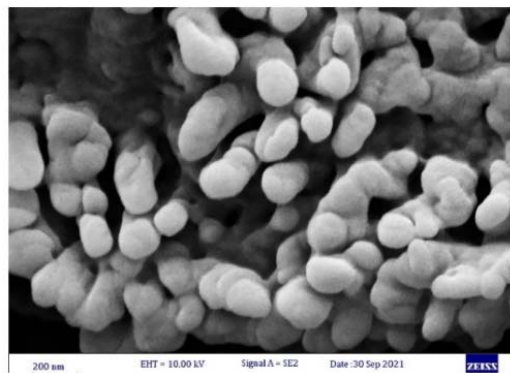
شکل ۴ تصویرهای TEM نانوچندسازه‌های گرافن-MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند



S1



S2



S3

شکل ۳ تصویرهای FESEM نانوچندسازه‌های گرافن-MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند

طیف‌سنج مرئی- فرابنفش

در معادله ۱، α ضریب جذب و $h\nu$ انرژی فوتون، E_g انرژی نوار نوری و A احتمال انتقال است که می‌توان آن را در گستره فرکانس نوری ثابت در نظر گرفت. مقدار m نشان‌دهنده نوع انتقال است که برابر $1/2$ ، 2 ، $3/2$ یا 3 به ترتیب برای انتقال‌های الکترونیکی مجاز مستقیم، مجاز غیرمستقیم، ممنوع مستقیم و ممنوع غیرمستقیم است.

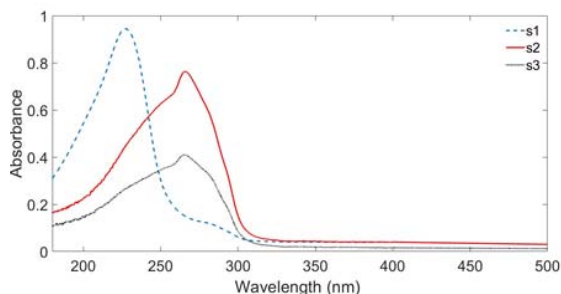
برای محاسبه فاصله نوار نمونه‌ها، $(\alpha h\nu)^{1/m}$ در مقابل انرژی فوتون $h\nu$ رسم می‌شود. این نمودار در بازه لبه جذب خطی خواهد بود. برای به دست آوردن فاصله نوار هر نمونه، یک خط مماس در فاصله لبه جذب بر منحنی رسم شد، محل تلاقی این خط با محور x برابر با E_g ، مقدار کاف انرژی، نمونه است. در شکل‌های ۶-الف و ب نمودارهای تاک برای محاسبه کاف انرژی ذره‌ها در گذارهای مجاز مستقیم و غیرمستقیم رسم شده است. مقادیر انرژی‌های محاسبه شده در شکل تعیین شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش اندازه نانوساختارها کاف انرژی آن‌ها کاهش یافت. این مهم به دلیل افزایش تعداد اتم‌ها در ساختار ذره‌ها و شکل‌گیری ترازهای نقص است.

پادباکتری

نمونه‌ها با روش تیتراژ رقت سریال برای تعیین کمینه غلظت باکتری‌کشی و کمینه غلظت بازدارنده در برابر اشریشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس بررسی شدند (جدول ۱). سازوکارهای اصلی فعالیت پادباکتری تولید گونه‌های فعال اکسیژن و آزادسازی یون‌های پادمیکروبی بیسموت، تماس مستقیم با دیواره‌های سلولی و تخریب سلول‌های باکتری است [۳۸]. برپایه نتیجه‌ها، به‌طور کلی افزایش غلظت لیگاند و اندازه نانوساختار موجب کاهش فعالیت پادباکتری شد. نمونه با مقدار 0.630 گرم لیگاند، کمینه غلظت باکتری‌کشی و کمینه غلظت بازدارنده بیشتر نسبت به نمونه با غلظت 0.327 گرم را نشان داد.

انرژی کاف نوار را می‌توان برپایه طیف UV-Vis محاسبه کرد. در حقیقت انرژی مورد نیاز برای ارتقای یک الکترون ظرفیتی متصل به اتم برای تبدیل شدن به یک الکترون رسانا با حرکت آزادانه در داخل شبکه بلوری، به‌عنوان حامل بار برای رسانای جریان الکتریکی عمل می‌کند. این انرژی ارتباط نزدیک با کاف HOMO/LUMO دارد. نمودارهای تاک^۱ برای تعیین انرژی کاف نوار مواد استفاده می‌شود [۳۷].

در این پژوهش، اثر غلظت لیگاند بر ویژگی‌های نوری نانوجندسازهای گرافن MOF مبتنی بر بیسموت مشاهده شد (شکل ۵). طیف نمونه‌های تولیدشده در کووت‌های کوارتز ۱ سانتی‌متری با محیط مایع مربوط به‌عنوان مرجع ثبت شد. طیف جذب همه نمونه‌ها به دلیل انتقال لیگاند آلی $\pi \rightarrow \pi^*$ به‌طور گسترده در طول موج ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر به اوج خود رسید.



شکل ۵ طیف‌های جذب UV-Vis نانوجندسازهای گرافن MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند

انرژی‌های کاف نوار نانوجندسازها از طیف‌های انتقال آن‌ها با به‌کارگیری قانون تاک استخراج شد (معادله ۱). این معادله رفتار ضریب جذب نمونه در لبه جذب آن را توصیف می‌کند.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

جدول ۱ فعالیت پادباکتری نانوجندسازهای گرافن-MOF

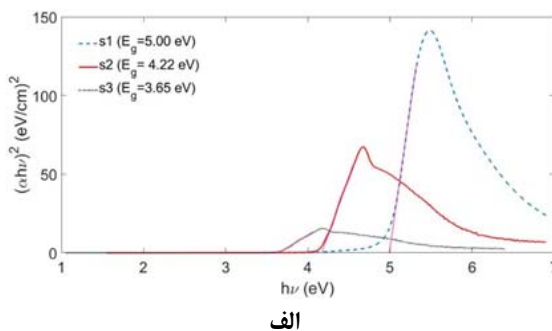
مبتنی بر بیسموت با مقادیرهای متفاوت لیگاند

S.aureus (ATCC 25923)		E.Coli (ATCC 25922)		مقدار لیگاند (گرم)
MBC ($\mu\text{g/ml}$)	MIC ($\mu\text{g/ml}$)	MBC ($\mu\text{g/ml}$)	MIC ($\mu\text{g/ml}$)	
۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۰٫۳۲۷
۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۶۳۰
۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۵	۱٫۲۲۱

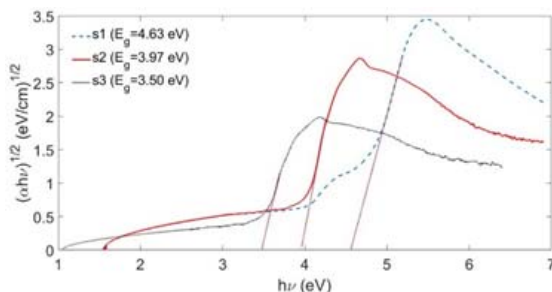
نتیجه گیری

برای نخستین بار نانوجندسازهای گرافن چارچوب فلز-آلی مبتنی بر بیسموت با روش کندیگی لیزر در شرایط مایع در غلظت‌های متفاوت لیگاند سنتز شدند. گروه‌های عاملی نانوجندسازها با تحلیل طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه شناسایی و ساختار بلوری نانوجندسازها با الگوهای پراش پرتو ایکس تایید شد. ریخت نانوجندسازها با میکروسکوپ‌های الکترونی ارزیابی شد که نانوساختارهای کروی شکل را تایید کردند. کاف نوار با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش بررسی شد و نتیجه‌ها بیانگر افزایش اندازه نانوساختار و کاف انرژی نمونه‌ها با افزایش غلظت لیگاند در آن‌ها بود. نانوجندسازهای گرافن-MOF مبتنی بر بیسموت فعالیت پادباکتری نشان دادند. به‌طور کلی افزایش غلظت لیگاند موجب کاهش ویژگی پادباکتری شد. برپایه نتیجه‌ها روش کندیگی لیزری به‌عنوان روشی سریع و دوست‌دار محیط‌زیست، مناسب برای تهیه نانوجندسازهای چارچوب فلز-آلی برای کاربردهای متفاوت است.

اما تفاوت معنی‌داری بین دو نمونه ۰٫۶۳۰ و ۱٫۲۲۱ گرم لیگاند وجود ندارد که به‌دلیل افزایش اندازه نانوساختار و عدم امکان تاثیر بر کمینه غلظت باکتری‌کشی و کمینه غلظت بازدارنده است.



الف



ب

شکل ۶ نمودارهای تاک برای استخراج انرژی کاف نوار نانوجندسازهای گرافن-MOF مبتنی بر بیسموت در غلظت‌های متفاوت لیگاند

مراجع

- [1] Yan Z, Chrisey DB. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostucture generation. J. Photochem. Photobiol. 2012;13(3):204-223. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.004
- [2] Zhang D, Li Z, Sugioka K. Laser ablation in liquids for nanomaterial synthesis: Diversities of targets and liquids. Journal of Physics: Photonics. 2021;3(4):042002. doi: 10.1088/2515-7647/ac0bfd
- [3] Kitagawa S, Matsud R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. Coord. Chem. Rev. 2007;251:2490-2509. doi: 10.1016/j.ccr.2007.07.009

- [4] Ferey G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* 2008;37:191–214. doi: **10.1039/B618320B**
- [5] Shyngys M, Ren J, Liang X, Miao J, Blocki A, Beyer S. Metal-organic framework (MOF)-based biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2021;9:1-9. doi: **10.3389/fbioe.2021.603608**.
- [6] Miri B, Motakef-Kazemi N, Shojaosadati SA, Morsali A. Application of a nanoporous metal organic framework based on iron carboxylate as drug delivery system. *Iran J Pharm Res.* 2018;17(4):1164-1171.
- [7] Hu Z, Deibert BJ, Li J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chem Soc Rev.* 2014;43:5815–5840. doi: **10.1039/C4CS00010B**
- [8] Vardali SC, Manousi N, Barczak M, Giannakoudakis DA. Novel approaches utilizing metal-organic framework composites for the extraction of organic compounds and metal traces from fish and seafood. *Molecules.* 2020;25:513. doi: **10.3390/molecules25030513**
- [9] Jensen S, Tan K, Lustig W, Kilin D, Li J, Chabal YJ, Thonhauser T. Quenching of photoluminescence in a Zn-MOF sensor by nitroaromatic molecules. *J. Mater. Chem. C.* 2019;7:2625-2632. doi: **10.1039/C8TC06281A**
- [10] Sun H, Cong S, Zheng Z, Wang Z, Chen Z, Zhao Z. Metal-organic frameworks as surface enhanced raman scattering substrates with high tailorability. *J. Am. Chem. Soc.* 2019;141:870–878. doi: **10.1021/jacs.8b09414**
- [11] Ghourchian F, Motakef-Kazemi N, Ghasemi E, Ziyadi H. Zn-based MOF-chitosan-Fe₃O₄ nanocomposite as an effective nano-catalyst for azo dye degradation. *J Environ Chem Eng.* 2021;9(6):106388. doi: **10.1016/j.jece.2021.106388**
- [12] Stavila V, Talin AA, Allendorf MD. MOF-based electronic and opto-electronic devices. *Chem. Soc. Rev.* 2014;43:5994-6010. doi: **10.1039/C4CS00096J**
- [13] Mehmandoust MR, Motakef-Kazemi N, Ashouri F. Nitrate adsorption from aqueous solution by metal-organic framework MOF-5. *Iran. J. Sci. Technol. A.* 2019;43(2):443–449. doi: **10.1007/s40995-017-0423-6**
- [14] Musyoka NM, Ren J, Langmi HW, North BC, Mathe M, Bessarabov D. Synthesis of rGO/Zr-MOF composite for hydrogen storage application. *J Alloy Compd.* 2017;724:450-455. doi: **10.1016/j.jallcom.2017.07.040**
- [15] Li JR, Sculley J, Zhou HC. Metal-organic frameworks for separations. *Chem Rev.* 2012;112:869–932. doi: **10.1021/cr200190s**
- [16] Motakef-Kazemi N, Rashidian M, Taghizadeh Dabbagh S, Yaqoubi M. Synthesis and characterization of bismuth oxide nanoparticle by thermal decomposition of bismuth-based MOF and evaluation of its nanocomposite. *IJCCE.* 2020;40(1):11-19. doi: **10.30492/ijcce.2019.37263**
- [17] Wyszogrodzka G, Marszałek B, Gil B, Dorożyński P. Metal-organic frameworks: Mechanisms of antibacterial action and potential applications. *Drug Discov.* 2016;21(6):1009-1018. doi: **10.1016/j.drudis.2016.04.009**
- [18] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* 2012;112(2):933-969. doi: **10.1021/cr200304e**
- [19] Motakef-Kazemi N, Ataei F, Dorrnian D. Synthesis and evaluation of copper-imidazole MOF nanostructures and its graphene nanocomposites by pulsed laser ablation method in liquid. *Optical and Quantum Electronics.* 2023;55:921. doi: **10.1007/s11082-023-04775-z**
- [20] Ataei F, Dorrnian D, Motakef-Kazemi N. Synthesis of MOF-5 nanostructures by laser ablation method in liquid and evaluation of its properties. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2021;32:3819-3833. doi: **10.1007/s10854-020-05126-4**
- [21] Ataei F, Dorrnian D, Motakef-Kazemi N. Bismuth-based metal-organic framework prepared by pulsed laser ablation method in liquid. *JTAP.* 2020;14:1-8. doi: **10.1007/s40094-020-00397-y**

- [22] Campello SL, Gentil G, Júnior SA, de Azevedo WM. Laser ablation: A new technique for the preparation of metal-organic frameworks $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$. *Mater.* 2015;148:200-203. **doi: 10.1016/j.matlet.2015.01.159**
- [23] Maria Menezes Madeiro da Costa O. de Azevedo WM. Highly luminescent metal organic framework $\text{Eu}(\text{TMA})(\text{H}_2\text{O})_4$ materials prepared by laser ablation technique in liquid. *J Lumin.* 2016;170:648-653. **doi: 10.1016/j.jlumin.2015.09.004**
- [24] Ribeiro EL, Davari SA, Hu S, Mukherjee D, Khomami B. Laser-induced synthesis of ZIF-67: A facile approach for the fabrication of crystalline MOFs with tailored size and geometry. *Mater Chem Front.* 2019;3:1302-1309. **doi: 10.1039/C8QM00671G**
- [25] Abdi S, Dorrnian D. Effect of CTAB concentration on the properties of ZnO nanoparticles produced by laser ablation method in CTAB solution. *Opt Laser Technol.* 2018;108:372-377. **doi: 10.1016/j.optlastec.2018.07.009**
- [26] Solati E, Dorrnian D. Effect of temperature on the characteristics of ZnO nanoparticles produced by laser ablation in water. *Bull Mater Sci.* 2016; 39:1677-1684. **doi: 10.1007/s12034-016-1315-7**
- [27] Ebrahim Jasbi N, Solati E, Dorrnian D. Role of laser fluence in decoration of graphene nanosheets with TiO_2 nanoparticles by pulsed laser ablation method. *J. Alloys Compd.* 2021;861:157956. **doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157956**
- [28] Zhanga K, Xieb A, Sunb M, Jiangc W, Wub F, Dong W. Electromagnetic dissipation on the surface of metal organic framework (MOF)/reduced graphene oxide (RGO) hybrids. *Mater Chem Phys.* 2017;199:340-347. **doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.07.026**
- [29] Wang Z, Zeng Z, Wang H, Zeng GM, Xu P, Xiao R, Huang D, Chen S, He Y, Zhou C, Cheng M, Qin H. Bismuth-based metal-organic frameworks and their derivatives: Opportunities and challenges. *Coord. Chem. Rev.* 2021 ;439:213902. **doi: 10.1016/j.ccr.2021. 213902**
- [30] Wang QX, Li G. Bi(iii) MOFs: syntheses, structures and applications. *Inorg. Chem. Front.* 2021;8:572-589. **doi: 10.1039/D0QI01055C**
- [31] Wang G, Liu Y, Huang B, Qin X, Zhang Z, Dai Y. A novel metal-organic framework based on bismuth and trimesic acid: Synthesis, structure and properties. *Dalton Trans.* 2015;44:16238. **doi: 10.1039/C5DT03111G**
- [32] Çiplak Z, Yildiz N, Çalimli A. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fuller. Nanotub. Car N.* 2014;3(4):361-370. **doi: 10.1080/1536383X.2014.894025**
- [33] Tuz Johra F, Wook Lee J, Jung WG. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *J Ind Eng Chem.* 2014;20(5):2883-2887. **doi: 10.1016/j.jiec.2013.11.022**
- [34] Sibirian R, Sihotang H, Lumban Raja S, Supeno M, Simanjuntak C. New route to synthesise of graphene nano sheets. *Orient. J. Chem.* 2018;34(1):182-187. **doi: 10.13005/ojc/340120**
- [35] Ganash EA, Al-Jabarti GA, Altuwirqi RM. he Synthesis of carbon-based banomaterials by pulsed laser ablation in water. *Mater Res Express.* 2020;7:015002. **doi: 10.1088/2053-1591/ab572b**
- [36] Kaczmarek A, Hoffman J, Morgiel J, Mo'scicki T, Stobinski L, Szymanski Z, Małolepszy A. Luminescent carbon dots synthesized by the laser ablation of graphite in polyethylenimine and ethylenediamine. *Materials.* 2021;14:729. **doi: 10.3390/ma14040729**
- [37] Makuła P, Pacia M, Macyk W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. *J Phys Chem Lett.* 2018;9:6814-6817. **doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892**
- [38] Hajiashrafi S, Motakef-Kazemi N. Preparation and evaluation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of MOF-5. *Heliyon.* 2019 ;5:e02152. **doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02152**

بهینه‌سازی گوگردزدایی اکسایشی گازوییل پالایشگاه تهران با کاتالیست‌های اسیدی در حضور هیدروژن پراکسید

مهسا خورشید نیا^۱، امیر فرشی^{۲*} و منوچهر بهمنی^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استادیار مهندسی شیمی، تصفیه فناوریهای پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

۳. دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: اسفند ۱۴۰۱ بازنگری: تیر ۱۴۰۲ پذیرش: تیر ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1968690.2062

چکیده

در این پژوهش، گوگردزدایی از گازوییل پالایشگاه تهران با روش اکسایشی بررسی شده است. برای بررسی این فرایند عملکرد سامانه‌های متفاوت اکسایش پیشرفته (استیک اسید/هیدروژن پراکسید، فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید) همراه با استخراج استونیتریل، برای گوگردزدایی از گازوییل پالایشگاه تهران با گوگرد اولیه ۱۳۳۷۰ ppm در یک واکنشگاه ناپیوسته بررسی شد. اثر عامل‌های عملیاتی متفاوت مانند نسبت مولی اسید به گوگرد (n_{acid}/n_s) (۱۵، ۲۰ و ۲۵)، نسبت مولی هیدروژن پراکسید (اکسنده) به گوگرد (n_o/n_s) (۵، ۱۰ و ۱۵)، دما و همچنین، زمان واکنش بررسی شد. آزمایش‌های بسیار نشان داد در شرایط بهینه حذف گوگرد از گازوییل با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید، مقدار گوگرد به ۹۱۳۰ ppm با بازده ۳۱ درصد و با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید، مقدار گوگرد به ۲۵۰۰ ppm با بازده ۸۱ درصد رسید. همچنین، بررسی آزمایش‌ها این نکته را تایید کرد که حذف کامل گوگرد برش‌های سنگین نفتی مانند گازوییل با روش‌های معمولی گوگردزدایی اکسایشی امکان‌پذیر نیست.

واژه‌های کلیدی: گازوییل، گوگردزدایی اکسایشی، استیک اسید، فرمیک اسید، هیدروژن پراکسید، کاتالیست.

مقدمه

سولفید (CS_2)، مرکاپتان (RSH)، تیوفن و یا سایر ترکیب‌های گوگردی است. این ناخالصی‌ها پس از احتراق اکسید می‌شوند و ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌کنند. مرکاپتان با وزن مولکولی کم، فرار، سمی و خورنده است و بوی زننده دارد که

گوگرد در برش‌های نفتی به صورت گوگرد عنصری و یا هیدروژن سولفید (H_2S)، کربنیل سولفید (COS)، کربن دی-

1. Carbonyl sulfide

اکسیدشده نیز با یک حلال امتزاج ناپذیر استخراج می‌شوند. حذف ترکیب‌های اکسیدشده از راه فرایند استخراج مایع-مایع با حلال انتخابی است که به‌طور معمول از حلال‌های قطبی نامحلول در آب مانند دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO^۳)، دی‌متیل‌فرمامید (DMF^۴) و استونیتریل استفاده می‌شود. دو حلال اول توانایی بالایی در استخراج سولفون‌ها دارند، ولی نقطه جوش آن‌ها بالاست (۵۷۳ K) که نزدیک به نقطه جوش سولفون است. بنابراین، جد کردن و استفاده دوباره از آن‌ها با مشکل مواجه است، ولی استونیتریل به دلیل نقطه جوش پایین، برای استخراج مناسب است و به‌آسانی با تقطیر از سولفون‌ها جدا می‌شود. بازده استخراج به قطبیت حلال بستگی دارد. به بیان دیگر، قطبیت حلال باید به اندازه‌ای باشد تا بتواند ترکیب‌های گوگردی را حذف کند. البته قطبیت، تنها شرط انتخاب حلال مناسب نیست و در کنار آن عامل‌های دیگری همچون چگالی، نقطه جوش، نقطه انجماد و کشش سطحی نیز باید در نظر گرفته شوند تا قابلیت جد کردن و بازیابی حلال ارزیابی شود.

فرایندهای ODS نسبت به فرایند HDS مزایای زیادی دارند که مهم‌ترین آن‌ها امکان‌پذیری انجام این فرایند در فاز مایع و تحت شرایط عملیاتی ملایم (فشار اتمسفری و دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس) و هزینه عملیاتی پایین هستند. افزون‌بر آن، ترکیباتی که در مقابل HDS بیشترین مقاومت را از خود نشان می‌دهند (مانند تیوفن، بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن و استخلاف آلکیل‌دار آن‌ها) در این فرایند رفتاری عکس دارند. این ترکیب‌ها در واکنش‌های اکسایشی فعالیت بالایی را از خود نشان داده و امکان تبدیل آن‌ها به سولفون‌ها و سولفوکسیدها وجود دارد. سپس، ترکیب‌های اکسیدشده می‌توانند با فرایند استخراج با حلال‌های قطبی، جذب، سرد شدن و یا تف‌کافت به گوگرد دی‌اکسید از مخلوط جدا شوند [۴ و ۵]. دو مشکل عمده بر سر راه فرایند گوگردزدایی اکسایشی وجود دارد که باید به آن‌ها توجه شود [۶].

موجب مشکل‌هایی در هنگام ذخیره‌سازی و انتقال مواد نفتی می‌شود. فرایندهای متفاوتی برای کاهش ترکیب‌های گوگردی و مرکاپتان در صنعت وجود دارد، برخی از آن‌ها به‌علت مسائل زیست‌محیطی، عملیاتی و همچنین هزینه بالا منسوخ شده‌اند [۱]. ترکیب‌های آلی گوگرددار بخش اعظم ترکیب‌های گوگردی نفت خام را تشکیل می‌دهند. برای مثال، ترکیب‌های گوگرددار در گازوییل شامل مرکاپتان‌ها یا تیول‌ها (۱۵ درصد وزنی)، سولفیدها (۱۵ درصد وزنی)، تیوفن‌ها (۳۵ درصد وزنی) و دیگر ترکیب‌ها (۳۵ درصد وزنی) و یا در ترکیب‌های سنگین، بیشتر ترکیب‌های گوگردی بنزوتیوفن‌ها هستند. جداسازی سولفیدها، تیوفن‌ها و مرکاپتان‌ها نسبت به ترکیب‌های بنزوتیوفن‌ها راحت‌تر است [۲].

درسال‌های اخیر، روش گوگردزدایی هیدروژنی (HDS^۱) به‌عنوان یک روش مناسب برای گوگردزدایی از گازوییل مطرح شده است. در روش یادشده، گوگرد گازوییل از مقدار بالایی ۱۳۰۰۰ ppm به کمتر از ۱۰ ppm کاهش می‌یابد که در حد استاندارد یورو ۵ است. فرایند گوگردزدایی اکسایشی (ODS^۲) یکی از فناوری‌های بسیار موثر و کارا در گوگردزدایی از مشتق‌های نفتی است. امکان حذف ترکیب‌های گوگرددار از برش‌های نفتی با این روش از زمان‌های پیشین شناخته شده، ولی مطالعه‌های عمیق‌تر به‌منظور گسترش این فرایند از ابتدای دهه ۹۰ شروع شده است. بنابراین، در بین فرایندهای گوگردزدایی به‌تقریب روش جدیدی به‌حساب می‌آید و تا صنعتی شدن فعالیت‌های زیادی باید انجام شود. گوگرد زدایی اکسایشی یک روش دو مرحله‌ای است. در مرحله اول، ترکیب‌های گوگردی با اکسنددهای مناسب و با واکنش افزایشی الکترون‌دوست اتم اکسیژن، ابتدا به سولفوکسیدها و سپس به سولفون‌های متناظر تبدیل می‌شوند [۳]. برای مثال، بنزوتیوفن به سولفوکسید و بنزوتیوفن به سولفون تبدیل می‌شوند و در ادامه ترکیب‌های

1. Hydrodesulfurization (HDS)
3. Dimethylsulfoxide (DMSO)

2. Oxidative desulfurization (ODS)
4. Dimethylformamide (DMF)

پژوهشگران دیگری [۱۳ و ۱۴] گوگردزدایی اکسایشی از نمونه‌های بنزین و گازوئیل را با هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و کاتالیست‌های مولیبدن و تنگستن از نوع پلی‌اکسومتال؛ همچنین، فعالیت کاتالیستی نانو اکسیدهای معدنی چندسازه $Mn_2O_3-MoO_3/Clin$ و $MoO_3/Clin$ را در حذف تیوفن با روش جذب/اکسایش بررسی کردند.

در این پژوهش، با روش گوگردزدایی اکسایشی برای گازوییل که در شرایط مناسب دمایی و فشاری انجام شد، گوگرد گازوییل با مقدار اولیه ۱۳۳۷۰ ppm در حضور کاتالیست قوی فرمیک اسید به حدود ۲۵۰۰ ppm کاهش پیدا کرد. به بیان دیگر، حدود ۸۱ درصد گوگرد کاهش یافت.

بخش تجربی

مواد

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از جمله استیک اسید ۹۸ درصد، استونیتریل ۹۹/۹ درصد و هیدروژن پراکسید با درصد خلوص ۳۰ درصد از شرکت مرک آلمان بدون هیچ‌گونه عمل خالص‌سازی تهیه شدند. گازوییل نیز با مقدار سولفور ۱/۳۳۷ درصد، خوراک واحد HDS پالایشگاه تهران بود. گستره نقطه جوش گازوییل در حدود ۲۵۰ تا ۳۸۵ درجه سلسیوس است. گازوییل به‌طور عمده از سه گروه پارافینیک، نفتیک و آروماتیک تشکیل شده و دارای کمینه نقطه اشتعال ۵۴ درجه سلسیوس و بیشینه نقطه ریزش صفر درجه سلسیوس است.

دستگاه تجزیه گوگرد در گازوییل با فلئورسانس پرتو ایکس

برای تعیین مقدار گوگرد کل در گازوییل، دستگاه فلئورسانس پرتو ایکس Horiba -۲۸۰۰ X-ray fluorescence SLFA ساخت ژاپن و برپایه استاندارد ASTM-D-4294 که گستره تشخیص آن از ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۰۵ درصد وزنی بود، به‌کار گرفته شد. این دستگاه، گوگرد و هیدروکربن‌ها را در سوخت‌هایی مانند دیزل، نفتا، نفت سفید، باقی‌مانده روان‌کننده، روغن پایه، روغن هیدرولیک، سوخت

نخستین مشکل این است که اکسنده‌های استفاده‌شده همیشه به‌صورت انتخابی عمل نمی‌کنند و بعضی از اکسنده‌ها موجب واکنش‌های جانبی با سایر ترکیب‌های نفتی و تاثیرگذاری منفی بر کیفیت فرآورده‌های نفتی می‌شوند. مشکل دوم انتخاب حلال مناسب برای فرایند استخراج ترکیب‌های گوگردی اکسیدشده (سولفون‌ها و سولفوکسیدها) است. برای انتخاب حلال مناسب برای استخراج سولفون‌ها گزینش‌پذیری حلال برای سولفون‌ها، ظرفیت حلال، مقدار حلالیت سولفون‌ها در حلال، مقدار بازیابی حلال برای استفاده دوباره، حلالیت اندک هیدروکربن در حلال برای جلوگیری از هدررفت حلال، نسبت پراکندگی حلال و حل‌شونده در فشارهای متفاوت باید در نظر گرفته شوند [۳].

استونیتریل با توجه حلالیت سولفون‌ها و عدم حلالیت در آب حلال مناسبی است. تفاوت نقطه جوش آن با سولفون‌ها موجب بازیابی آن از سولفون‌ها می‌شود. از این رو، حلال مناسبی است. روش ODS را نخستین بار گوت و دیاز در سال ۱۹۷۴ [۷] معرفی کردند. آن‌ها از نیتروژن دی‌اکسید به‌عنوان اکسنده استفاده کردند و در ادامه با متانول فرایند استخراج را انجام دادند تا ترکیب‌های گوگردی و نیتروژنی را از خوراک نفتی حذف کنند. فرشی و شیرعلیزاده [۹]، حذف گوگرد از سوخت سنگین با گوگرد اولیه ۲/۷۵ درصد وزنی را به‌روش اکسایش با استفاده از کاتالیست فرمیک اسید و استیک اسید در حضور هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار دادند. برپایه نتیجه‌های منتشرشده، مقدار گوگرد سوخت با استفاده از کاتالیست فرمیک اسید به کمینه مقدار ۱/۱۴ درصد وزنی رسانده شد. آن‌ها اثرات جانبی کاتالیست فرمیک اسید بر سوخت سنگین را معضلات این روش نام بردند. به‌روزی‌فر و همکارانش [۱۲] مهمترین چالش‌ها و مشکلات فرایند گوگردزدایی با هیدروژن را بررسی و نتیجه‌گیری کردند که فرایند گوگردزدایی هیدروژنی به‌دلیل استفاده از شرایط عملیاتی دما و فشار بالا در جایگاه مناسبی قرار ندارد و پژوهشگران بایستی در پی فرایندهای جایگزین و ساده باشند.

حضور داشتند که به روش استخراج با حلال استونیتریل از فاز آلی استخراج شدند. عملیات استخراج، دو مرتبه تکرار شد. برای انجام این کار، ۲۵ میلی لیتر از محلول (گازوییل) به دست آمده با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر استونیتریل به عنوان حلال استخراج کننده، در درون قیف جداکننده ریخته شد. فاز نفتی پس از استخراج سولفون ها با حلال، برای تعیین مقدار گوگرد (سولفون) با روش XRF تجزیه شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی تاثیر نسبت مولی اکسید (n_o) به گوگرد (n_s) و نسبت مولی اسید (n_{acid}) به گوگرد (n_s) در حذف گوگرد با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید

نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های مربوط به تاثیر نسبت‌های مولی اکسیدکننده به گوگرد و اسید به گوگرد در شکل ۲ ارائه شده است. ۱۰۰ میلی لیتر گازوییل و مقدارهای متفاوت استیک اسید ۹۸ درصد (۳۵، ۵۰ و ۶۰ میلی لیتر) با مقدارهای متفاوت هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد حجمی (۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی لیتر) در مدت ۹۰ دقیقه و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس در یک واکنشگاه ریخته و آزمایش‌های متفاوت انجام شد. بدین ترتیب نسبت‌های متفاوت مولی اکسید به گوگرد و اسید به گوگرد تنظیم شد.

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش مقدارهای n_{acid}/n_s و n_o/n_s مقدار گوگردزایی افزایش یافته و شرایط بهینه در شرایط نسبت‌های مولی n_o/n_s برابر با ۱۵ و n_{acid}/n_s برابر با ۲۰ است. نتیجه‌های آزمایش نشان می‌دهد که از نسبت مولی اسید به گوگرد ۲۰ به بعد افزایش مقدار کاتالیست مایع استیک اسید در گوگردزایی تاثیر نداشته است. بنابراین، افزایش حضور کاتالیست به مقدار بیشتر از لازم در واکنش پیشنهاد نمی‌شود.

جت، نفت خام، بنزین (همه بدون سرب) و غیره اندازه‌گیری می‌کند [۱۰].

روش آزمایش اکسایشی

حذف ترکیب‌های گوگردی از گازوییل در دو مرحله اکسایش و استخراج مایع-مایع انجام شد. این فرایند شامل دو مرحله واکنش در واکنشگاه و تولید سولفون‌ها و مرحله بعد استخراج سولفون‌ها با حلال است [۱۱].

روش محاسبه بازده گوگردزایی در گازوییل

مقدار بازده گوگردزایی به روش ODS با معادله ۱ محاسبه شد.

$$E = ((S_0 - S)/S_0) \times 100 \quad (1)$$

در معادله ۱، E درصد بازده گوگردزایی، S₀ و S مقدار گوگرد اولیه و ثانویه در سوخت گازوییل است.

طراحی آزمایش‌ها

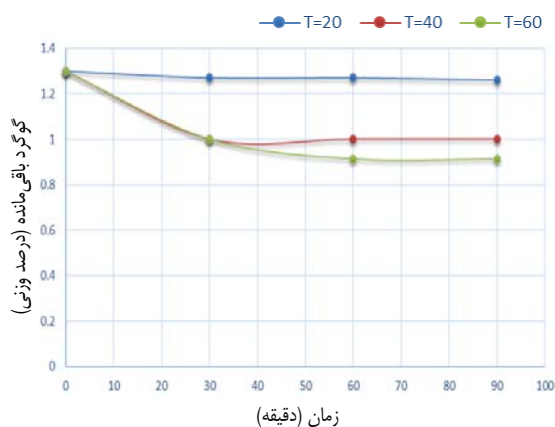
مرحله اول آزمایش (واکنش اکسایش گوگردها به سولفون‌ها)

در بهینه‌سازی گوگردزایی از گازوییل به روش ODS چهار عامل مقدار اسید افزوده شده، دما، مقدار هیدروژن پراکسید افزوده شده و زمان واکنش و برای هر کدام سه سطح در نظر گرفته شد. سه سطح مقدار اسید افزوده شده برابر ۲۰، ۱۵ و ۲۵ میلی لیتر و سه سطح دمای واکنش ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس بودند. برای حجم هیدروژن پراکسید، سه سطح ۱۰، ۵ و ۱۵ میلی لیتر و برای زمان واکنش، سه سطح ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در نظر گرفته شد. هر چه گوگردزایی بهتر انجام شود، اسید و هیدروژن پراکسید افزوده شده به محلول واکنش، با گوگرد موجود در گازوییل بیشتر واکنش می‌دهد که منجر به کاهش بیشتر گوگرد می‌شود.

مرحله دوم آزمایش (استخراج سولفون‌ها با حلال)

دو فاز تشکیل شده در مرحله پیشین، شامل فاز آبی و فاز آلی و هیدروکربنی بودند. سولفون‌های تشکیل شده در فاز نفتی آلی

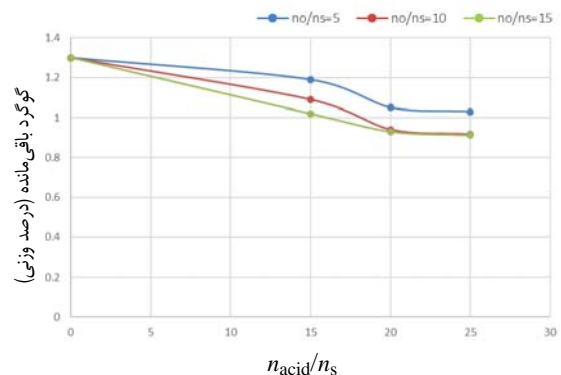
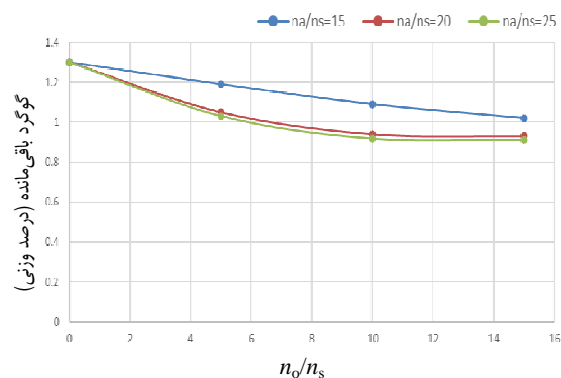
افزایش گوگردزدایی شدید نبود. گستره دمای مناسب برای واکنش ۴۰ درجه سلسیوس به بالا و مناسب‌ترین دما ۶۰ درجه سلسیوس بود. با نگاه کیفی می‌توان گفت افزایش دما موجب دو تاثیر مثبت یعنی افزایش سرعت واکنش و افزایش تولید گونه‌های فعال شد. بنابراین، دمای ۴۰ درجه سلسیوس به‌عنوان دمای بهینه و اقتصادی برای کاهش گوگردزدایی گازوییل با سامانه اکسایش استیک اسید/هیدروژن پراکسید پیشنهاد می‌شود.



شکل ۳ تاثیر دما بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه اکسایش استیک اسید/هیدروژن پراکسید

تاثیر نسبت مولی اکسنده به گوگرد بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل در سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و مقادیر ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد حجمی در یک واکنشگاه ریخته و واکنش در دو دمای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس و در زمان‌های واکنش ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه تکرار و نسبت مولی اسید به گوگرد در مقدار ثابت ۲۵ نگه‌داشته شد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، در نسبت مولی اکسنده به گوگرد (n_O/n_S) برابر با ۱۵ در دمای ۴۰ درجه سلسیوس، نتیجه بهتری



شکل ۲ تاثیر عامل‌های (n_O/n_S)، (n_{acid}/n_S) در گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید

اثر دما بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید

برای بررسی اثر دما در واکنش اکسایش ترکیب‌های گوگرددار موجود در گازوییل با سامانه اکسایشی استیک اسید/هیدروژن پراکسید، ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و ۶۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد حجمی و ۶۰ میلی‌لیتر استیک اسید ۹۸ درصد خالص را در یک واکنشگاه ریخته و برای زمان واکنش ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه آزمایش در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس تکرار شد. افزایش دمای واکنش از ۲۰ به ۶۰ درجه سلسیوس موجب افزایش گوگردزدایی شد (شکل ۳). با افزایش دما از ۲۰ به ۴۰ درجه سلسیوس این افزایش بسیار مشهودتر بود، ولی با تغییر دما از ۴۰ به ۶۰ درجه سلسیوس،

به دست آمده است. هرچند که در نسبت مولی n_O/n_S برابر با ۱۰ نیز گوگردزدایی به نسبت خوب است.

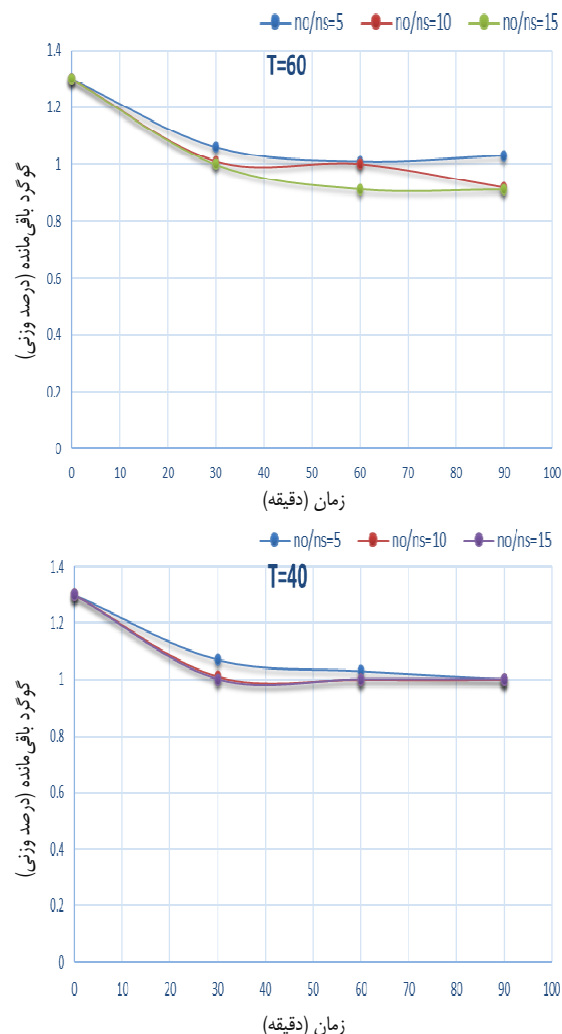
تأثیر نسبت مولی اسید به گوگرد (n_{acid}/n_S) بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس است.

تأثیر نسبت مولی اسید به گوگرد (n_{acid}/n_S) بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

۱۰۰ میلی لیتر گازوییل و ۳۵، ۵۰ و ۶۰ میلی لیتر استیک اسید ۹۸ درصد خالص در زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در دو دمای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس در یک واکنشگاه ریخته و نسبت مولی اکسنده به گوگرد برابر با ۱۵ تنظیم شد. شکل ۵ نشان می‌دهد که در دمای ۴۰ درجه سلسیوس و با نسبت مولی ثابت اسید به گوگرد (۱۵)، ازدیاد نسبت مولی اسید به گوگرد تأثیرگذار است. با توجه به این شکل با افزایش نسبت مولی n_{acid}/n_S درصد گوگردزدایی افزایش یافته و با توجه به اینکه هدف، کاهش بیشترین مقدار گوگرد است، بالاترین مقدار مناسب نسبت مولی اسید به گوگرد برابر با ۲۵ است. نتیجه‌های آزمایش‌ها موید آن است که در دمای بالاتر یعنی ۶۰ درجه سلسیوس، آزمایش‌های اکسایش تسریع یافته و گوگردزدایی نسبت به ۴۰ درجه سلسیوس بیشتر شده است. همچنین، نتیجه‌ها نشان داد که در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و نسبت مولی اکسنده به گوگرد برابر با ۱۵، با نسبت‌های مولی اسید به گوگرد برابر با ۲۰ و ۲۵، مقدار گوگردزدایی تفاوت چندانی نکرده است.

تأثیر نسبت حجمی گازوییل به هیدروژن پراکسید و استیک اسید بر بازده گوگردزدایی اکسایشی در حضور سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید

آزمایش‌ها برای نسبت حجمی گازوییل به هیدروژن پراکسید برابر با ۵/۰، ۲/۵ و ۱/۶۶ صورت گرفت و به ترتیب از ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید و ۱۰۰ میلی لیتر گازوییل استفاده شد. همچنین، آزمایش‌ها برای نسبت حجمی

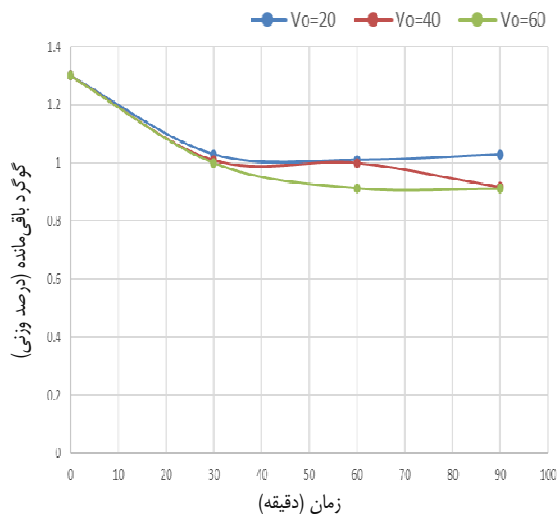
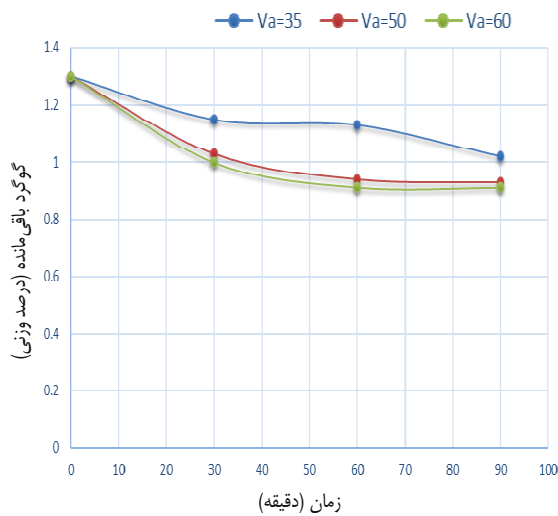


شکل ۴ تأثیر نسبت مولی اکسنده به گوگرد (n_O/n_S) بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل در حضور سامانه استیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

با توجه به اینکه هدف کاهش بیشترین مقدار گوگرد است، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس (نسبت به دمای ۴۰ درجه سلسیوس) نتیجه‌های بهتری اتفاق افتاده است. در این دما نیز هرچه مقدار

بهینه‌سازی گوگردزدایی اکسایشی گازوییل پالایشگاه تهران با...

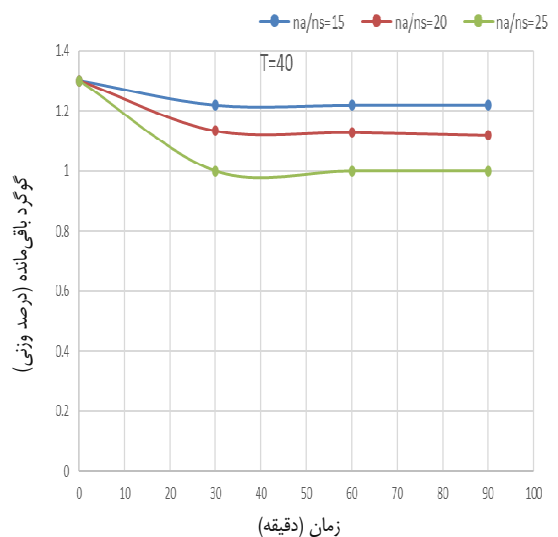
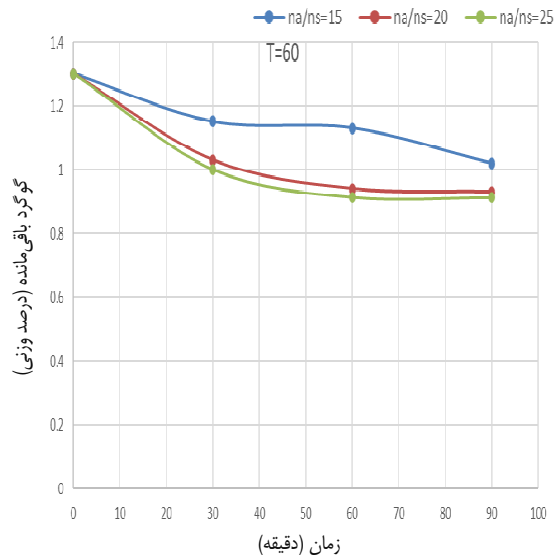
گازوییل به استیک اسید برابر با ۲,۸۵، ۲,۰۰ و ۱,۶۶ صورت گرفت که به ترتیب از ۳۵، ۵۰ و ۶۰ میلی‌لیتر استیک اسید و ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۶ آورده شده‌اند.



شکل ۶ تاثیر نسبت‌های حجمی هیدروژن پراکسید و استیک اسید به گازوییل در گوگردزدایی اکسایشی گازوییل

افزایش نسبت حجمی و نسبت مولی هیدروژن پراکسید به گازوییل در واقع به معنی افزایش مواد واکنش‌دهنده و افزایش شانس برخورد و انجام واکنش اکسایش است. با افزایش مقدار هیدروژن پراکسید، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شوند و این رادیکال‌ها هرچه بیشتر در اختیار محلول قرار می‌گیرند. در این حالت، بازده واکنش در زمان یکسان و در مقایسه با نسبت کمتر هیدروژن پراکسید بالاتر می‌رود. البته

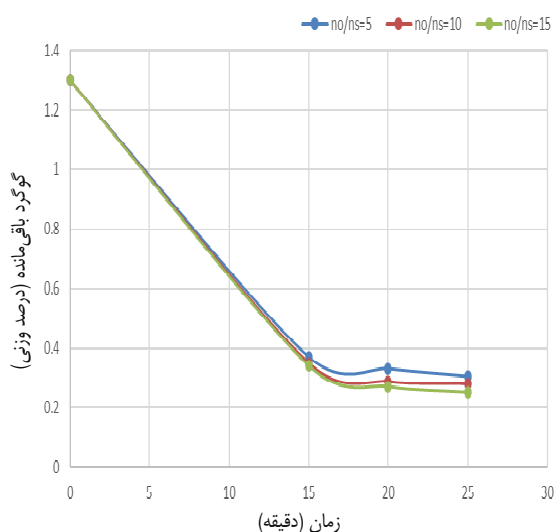
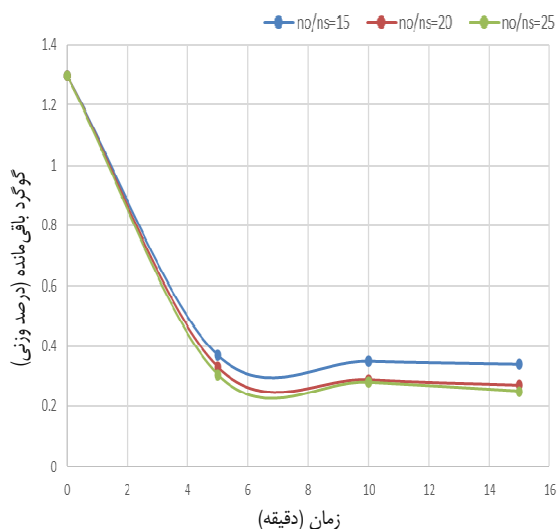
سال هفدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۲



شکل ۵ تاثیر نسبت مولی اسید به گوگرد (n_{acid}/n_s) بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل در حضور استیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

نیست و گستره دمای مناسب برای واکنش از ۴۰ درجه سلسیوس به بالا است و مناسب‌ترین دما ۶۰ درجه سلسیوس است و از نظر اقتصادی دمای ۴۰ درجه سلسیوس پیشنهاد می‌شود. با نگاه کیفی می‌توان گفت افزایش دما موجب دو تاثیر مثبت، افزایش سرعت واکنش و افزایش تولید گونه‌های فعال می‌شود.



شکل ۷ تاثیر نسبت‌های n_{acid}/n_s و n_o/n_s در گوگردزایی اکسایشی گازوییل برای محلول فرمیک اسید و هیدروژن پراکسید

مقدار بالابودن حدی دارد. بالاتر از ۴۰ میلی‌لیتر اکسنده در حجم بالای اسید (۶۰ میلی‌لیتر)، افزایش مقدار اکسنده تاثیری در گوگردزایی ندارد. افزایش غلظت استیک اسید نیز موجب پیشرفت واکنش اکسایش ترکیب‌های حاوی گوگرد اکسیدشده در مخلوط واکنش می‌شود. همچنین، استیک اسید به تنهایی نیز نقش کاتالیستی در واکنش دارد.

نتایج گوگردزایی اکسایشی گازوییل با حضور کاتالیست اسیدی فرمیک اسید و آب اکسیژنه

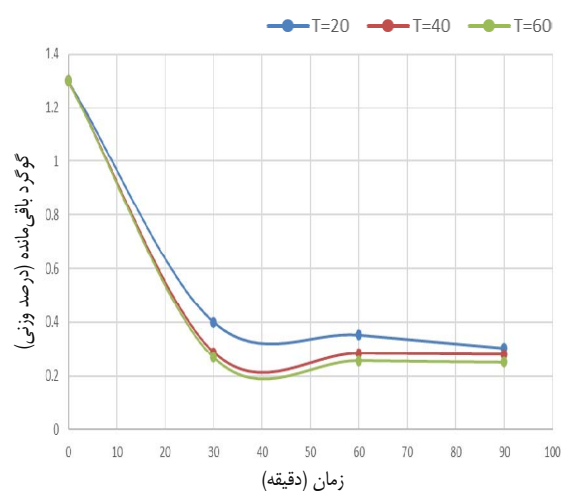
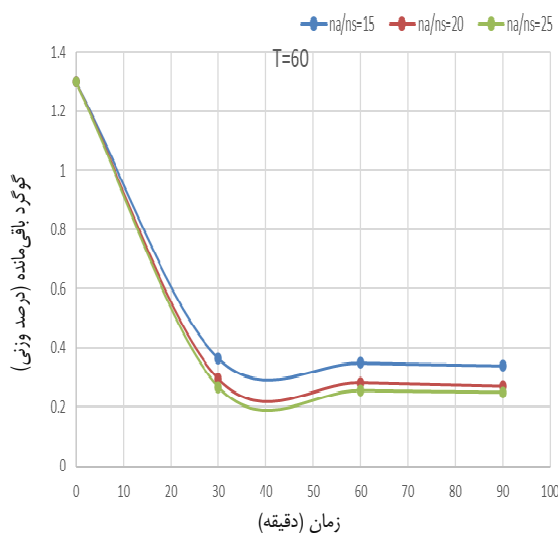
بررسی تاثیر نسبت‌های مولی اکسنده (n_o) و اسید (n_{acid}) به گوگرد (n_s) بر حذف گوگرد از گازوییل

۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و مقادیر معینی فرمیک اسید ۹۹ درصد (۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌لیتر) در زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در دمای ۴۰ درجه سلسیوس در واکنشگاه ناپیوسته ریخته و با نسبت مولی اکسنده به گوگرد برابر با ۲۵، آزمایش انجام شد.

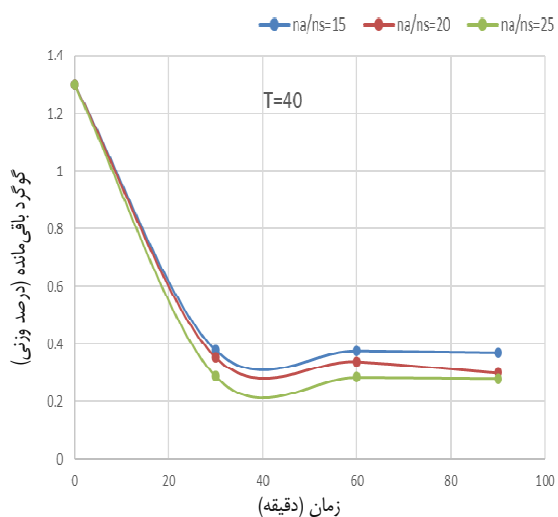
در شکل ۷ نشان داده شده است که با افزایش مقدارهای نسبت‌های مولی n_{acid}/n_s و n_o/n_s گوگردزایی افزایش یافته است. شرایط بهینه برای گوگردزایی با کاتالیست فرمیک اسید در نسبت‌های مولی n_{acid}/n_s و n_o/n_s به ترتیب برابر با ۱۵ و ۲۵ است.

اثر دما بر بازده گوگردزایی اکسایشی گازوییل در سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید

برای بررسی اثر دما در واکنش اکسایش ترکیب‌های گوگرددار موجود در گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید، ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و ۶۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد حجمی و ۵۰ میلی‌لیتر فرمیک اسید ۹۹ درصد را در یک واکنشگاه ریخته و آزمایش در بازه زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ دقیقه در دماهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس تکرار شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای واکنش از ۲۰ به ۶۰ درجه سلسیوس، گوگردزایی افزایش می‌یابد. به تدریج با تغییر دما از ۴۰ به ۶۰ درجه سلسیوس، کاهش گوگرد خیلی زیاد



شکل ۸ تاثیر دماهای متفاوت بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید



شکل ۹ تاثیر نسبت مولی n_{acid}/n_s بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

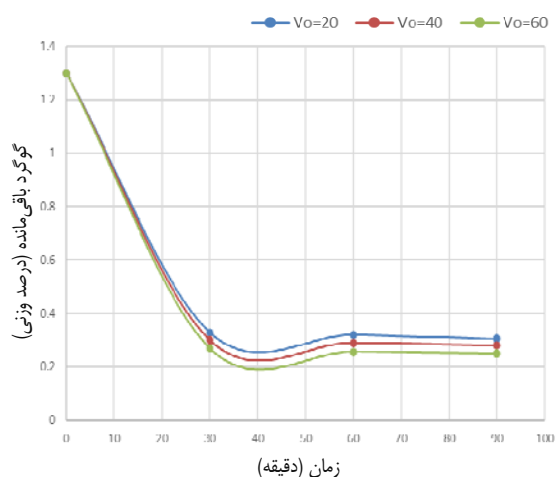
تاثیر نسبت مولی اسید به گوگرد بر بازده گوگردزدایی اکسایشی گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید در دماهای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس

برای بررسی اثر نسبت مولی اسید به گوگرد (n_{acid}/n_s) بر بازده واکنش اکسایش ترکیب‌های گوگرددار موجود در گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید، ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل با مقدار معینی فرمیک اسید (۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌لیتر) در یک واکنشگاه ناپیوسته ریخته و با نسبت مولی n_o/n_s برابر با ۲۵ در زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در دو دمای ۴۰ و ۶۰ درجه سلسیوس، آزمایش انجام شد.

با توجه به شکل ۹، با افزایش نسبت مولی n_{acid}/n_s درصد گوگردزدایی افزایش یافته و با توجه به اینکه هدف کاهش بیشترین مقدار گوگرد است، نسبت ۲۰ و ۲۵ منجر به گوگردزدایی خوبی شده است. همچنین، نتیجه‌ها موید آن است که در دمای ۶۰ درجه سلسیوس برای هر سه نسبت استفاده‌شده، گوگردزدایی بیشتری نسبت به دمای ۴۰ درجه سلسیوس انجام شده است.

تاثیر نسبت حجمی گازوییل به فرمیک اسید بر بازده گوگردزدایی اکسایشی با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید آزمایش‌ها برای ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و نسبت حجمی گازوییل به فرمیک اسید برابر با ۲، ۲/۵ و ۳/۳ صورت گرفت. به بیان دیگر، به ترتیب از ۵۰، ۴۰ و ۳۰ میلی‌لیتر فرمیک اسید

استیک اسید دارد و گوگردزایی بالاتری را نسبت به استیک اسید از خود نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ تاثیر نسبت حجمی هیدروژن پراکسید به گازوییل بر گوگردزایی اکسایشی گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید

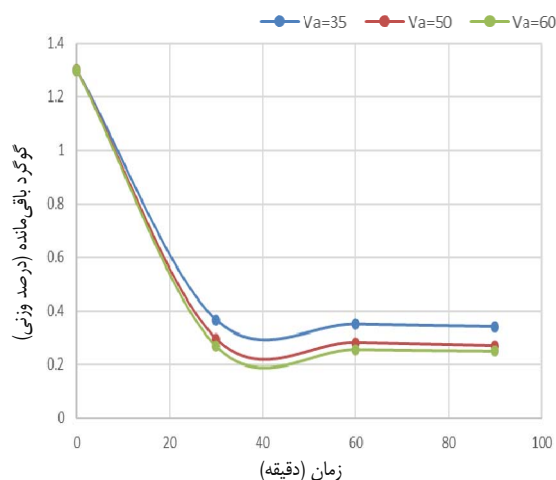
اثر زمان

واکنش‌های اکسایش در بازه زمانی صفر تا ۹۰ دقیقه بررسی شد و نتیجه‌ها نشان داد که بیشترین مقدار حذف ترکیب‌های گوگردی از گازوییل در زمان ۹۰ دقیقه اتفاق افتاده است. هرچندکه مقدار کاهش گوگرد در زمان ۳۰ دقیقه بیشترین حد خود را دارد و پس از آن مقدار کاهش گوگرد خیلی زیاد نیست.

نتیجه‌گیری

- در شرایط بهینه حذف گوگرد از گازوییل با گوگرد اولیه ۱۳۷۰۰ ppm با سامانه اسید استیک/هیدروژن پراکسید، مقدار گوگرد به ۹۱۳۰ ppm با بازده ۳۱ درصد و با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید، مقدار گوگرد به ۲۵۰۰ ppm با بازده ۸۱ درصد رسید.

استفاده شد. افزایش غلظت فرمیک اسید موجب پیشرفت واکنش اکسایش شد (شکل ۱۰).



شکل ۱۰ تاثیر نسبت حجمی فرمیک اسید به گازوییل بر گوگردزایی اکسایشی گازوییل با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید

تاثیر نسبت حجمی گازوییل به هیدروژن پراکسید بر بازده گوگردزایی اکسایشی با سامانه فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید آزمایش‌ها برای ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل و نسبت‌های حجمی گازوییل به هیدروژن پراکسید برابر با ۲/۵۰، ۵/۱۰۰ و ۱/۶۶ انجام شد. به بیان دیگر، به ترتیب ۲۰، ۴۰ و ۶۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید استفاده شد.

افزایش نسبت هیدروژن پراکسید به گازوییل در واقع به معنی افزایش مواد واکنش‌دهنده و افزایش شانس برخورد انجام واکنش اکسایش است. با افزایش مقدار هیدروژن پراکسید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شوند و این رادیکال‌ها هرچه بیشتر در اختیار محلول قرار می‌گیرند. بازده واکنش در این حالت، در زمان یکسان و در مقایسه با نسبت کمتر هیدروژن پراکسید، بالاتر است. برپایه آزمایش‌های متفاوت انجام‌شده در نسبت‌های حجمی یکسان از کاتالیست‌های مایع، فرمیک اسید فعالیت بالاتری از کاتالیست

ع. بیشترین گوگردزدایی در این پژوهش مربوط به سامانه اکسایش فرمیک اسید/هیدروژن پراکسید با بازده ۸۱ درصد با مقدار ۲۵ میلی‌لیتر فرمیک اسید و ۱۵ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید و ۱۰۰ میلی‌لیتر گازوییل حاوی ppm ۱۳۳۷۰ گوگرد، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و زمان ۹۰ دقیقه رخ داد.

سپاسگزاری

در پژوهش حاضر گوگرد با روش X-(ASTM-D-4294) RAY FLOURESENCE در پژوهشکده پالایش پژوهشگاه صنعت نفت با هزینه دانشجوی آنالیز شد که بدین وسیله از زحمات و همکاری‌های پژوهشکده پالایش تشکر می‌شود.

۲. در به‌کارگیری روش گوگردزدایی اکسایشی برای کاهش گوگرد گازوییل، اسیدهای قوی مانند فرمیک اسید در فرایند کاهش گوگرد، مشکل‌های مربوط به تاثیرات فرمیک اسید بر گازوییل را دارند، ولی با واپایش شرایط آزمایش می‌توان از تاثیر اسید قوی بر سوخت جلوگیری کرد.

۳. در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و در بیشینه زمان انجام واکنش (۹۰ دقیقه)، گوگردزدایی بیشتر انجام شد.

۴. شرایط بهینه برای گوگردزدایی از گازوییل با اکسند هیدروژن پراکسید، نسبت n_o/n_s برابر با ۱۵ و برای فرمیک اسید و استیک اسید نسبت مولی n_{acid}/n_s برابر با ۲۵ بود.

۵. پس از فرایند اکسایش، ترکیب‌های حاوی گوگرد اکسیدشده با حلال استونیتریل استخراج شدند. با افزودن آب به این حلال، نتیجه‌های استخراج خوبی به‌دست آمد.

مراجع

- [1] Mcketta JJ. Petroleum Processing Handbook. New York: Marcel Dekker Inc.; 1992.
- [2] Ghorbani Y. Sulfur compounds removal methods from crude oil. Farayad Noo Mag. 2013;43:19-39. **doi: 20.1001.1.17356466.1392. 8.43.2.3 [In Persian]**
- [3] Houda S, Lancelot C, Blanchard P, Poinel L, Lamonier C. Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review. Applied Catalysis A: General. 2008;8:344. **doi: org/10.3390/catal8090344**
- [4] Li CX, Nie Y, Wang ZH. Extractive desulfurization of fuel oil using alkylimidazole and its mixture with dialkylphosphate ionic liquids. Industrial & Engineering Chemistry Research 2007;46(15):5108-5112. **doi: org/10.1021/ie070385v**
- [5] Ma X, Song C. New design approaches to ultra-clean diesels fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. Applied Catalysis B: Environmental. 2003;41(1-2):207-238. **doi: org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6**
- [6] El-Ali B, Ali MF, Al-Malk A, Martinie G, Siddiqu MN. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. Fuel. 2005;85:1354-1363. **doi: org/10.1016/j.fuel.2005.12.006**
- [7] Guth ED, Diaz AF, inventors; KVB Engineering, Inc., assignee. Method for Removing Sulfur and Nitrogen in Petroleum Oils. US patent 3847800. Nov 12, 1974.
- [8] Chen B, Haung C, Li Y, Liu Z, Zhang J. Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids. Energy Fuels. 2004;46:111-150. **doi: org/10.1016/S1872-5813(09)60015-3**
- [9] Farshi A, Shiralizadeh P. Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization

- (Ods) Method. Petroleum & Coal. 2015;57(3):295-302.
- [10] Paspek SC, inventor; The Standard Oil Company, assignee. Upgrading Heavy Hydrocarbons with Supercritical Water and light Olefins. US patent 4483761. Nov 20, 1984.
- [11] Khorshidnia M. Comparison effect of catalyst of MoO₂, formic and acetic acid on desulfurization of gasoil with using oxidative desulfurization (Ods) Method [dissertation]. [Tehran]: Islamic Azad University-Tehran North Branch; 2015. 147p.
- [12] Behrouzifar A. A review on main challenges of hydrodesulfurization process for sulfur removal from fossil fuels. Farayad Noo Mag. 2019;64:73-91. **doi: 20.1001.1.17356466.1397.13.64.5.3 [In Persian]**
- [13] Bibak F, Moradi G. Oxidative Desulfurisation of Model Oil and Real Sample Using MoO₃/g-C₃N₄ Catalyst and Optimization of Operating Conditions by Box-Benken Method. Petroleum Research. 2019;29(98-1):18-20. **doi: doi.org/10.22078/pr.2018.3351.2538 [In Persian]**
- [14] Khatamian M, Chenari Z, Yavari A, Divband B, Karimi Z, Mohammadzadeh S, Mardangahi B, Fazli-Shokouhi S. Performance Investigation of MoO₃/Clin and Mn₂O₃-MoO₃/Clin nanocomposites in adsorption /catalytic oxidation process of thiophen. Journal of Applied Research in Chemistry. 2023;17(2):38-49. **doi: org/10. 30495/jacr. 2023.1976957.2083 [In Persian]**

ترکیب دو روش میکرواستخراج برای پیش تغلیظ و استخراج مقادیر کم مس و اندازه‌گیری با طیف‌سنجی جذب شعله‌ای

مریم رضیئی

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

دریافت: اسفند ۱۴۰۱ پذیرش: تیر ۱۴۰۲

doi 10.30495/JACR.2023.1980122.2103

چکیده

در این پژوهش، روش میکرواستخراج نامیزه به کمک امواج فراصوت برپایه انجماد قطره آلی شناور همراه با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای برای استخراج، پیش تغلیظ و اندازه‌گیری مس در نمونه‌های آبی متفاوت به کار گرفته شد. کاتیون مس با لیگاند در شرایط مناسب تشکیل کمپلکس داد و از فاز آبی به فاز آلی استخراج‌کننده که با میکروسرنگ به محلول آبی تزریق شده بود، منتقل شد. به کمک امواج فراصوت، قطره‌های بسیار ریز حلال استخراج‌کننده در فاز آبی پراکنده و محلول ابری نامیزه تشکیل شد. کاربرد گریزان و حمام یخ در این روش منجر به انجماد میکروقطره حلال آلی از سطح محلول آبی شد که پس از جمع‌آوری، با اتانول به‌عنوان حامل به دستگاه جذب اتمی برای اندازه‌گیری وارد شد. عامل‌های موثر بر تشکیل کمپلکس مس و استخراج بررسی و شرایط بهینه گزارش شد. ارقام شایستگی در روش پیشنهادی ارزشیابی شد که نتیجه‌های قابل قبول و بهتری از گزارش‌های پیشین داشت. کارایی روش استخراجی به‌طور موفقیت‌آمیزی در نمونه‌های متفاوت آبی، تایید شد.

واژه‌های کلیدی: میکرو استخراج، اندازه‌گیری مس، پیش تغلیظ، طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای، نمونه‌های آب.

مقدمه

مراحل نسخه‌برداری DNA و RNA، مس نقش دارد. ترکیب‌های مس برای مراقبت از گیاهان (بیماری گیاهان)، قارچ‌کش (ضد عفونی کننده استخراج) و همچنین، به‌عنوان ماده نگه‌دارنده در صنعت چرم به کار برده می‌شود. مقدار مجاز تعیین شده مس برای خانم‌ها و آقایان

مس، از عناصر اصلی برای سوخت‌وساز موجودات زنده است [۱ و ۲]. بسیاری از آنزیم‌های موجودات زنده، از این فلز استفاده شده است [۳]. برای نمونه در فوتوسنتز، سوخت‌وساز ترکیب‌های نیتروژن دار و در

میکرو از حلال استخراج کننده غیرقابل امتزاج با آب بدون استفاده از حلال پخش کننده با نامیژه سازی با امواج فراصوت درون نمونه آبی پخش می شود. نتیجه این عمل استخراج آنالیت با بازدهی بالا و سریع است. پس از انتقال آنالیت، فاز آبی و آلی با گریزان از یکدیگر جدا می شوند. روش میکرواستخراج نامیژه سازی با امواج فراصوت به عنوان یک استخراج ساده و پیش تغلیظ برای ترکیبها در نمونه های آبی به کار گرفته شده است [۱۶].

حلال آلی مورد استفاده در این روش، چگالی بیشتری از آب دارد. برای مثال، کلروفرم، کربن تتراکلرید، تتراکلرواتیلن، دی کلرومتان و تری کلرواتان که همگی آنها بسیار سمی هستند. روش دیگر، میکرو استخراج با میکروقطره آلی منجمد شده شناور است که در سال ۲۰۰۷ معرفی شد [۱۷]. در این روش میکروقطره آلی با چگالی کمتر از آب، سمیت کمتر و نقطه ذوب نزدیک دمای اتاق (در گستره ۱۰ تا ۳۰ درجه سلسیوس) بر سطح محلول نمونه که در حال هم زدن است، به صورت شناور قرار می گیرد. پس از زمان لازم برای انتقال آنالیت از فاز آبی نمونه به فاز آلی، ظرف نمونه داخل حمام یخ قرار می گیرد و میکروقطره آلی منجمد شده، به میکرولوله منتقل می شود. سپس، در دمای اتاق ذوب و به دستگاه مورد استفاده وارد می شود. این روش برای استخراج ترکیب های آلی و یون های فلزی از فاز آبی به کار گرفته می شود. زمان استخراج، در این روش طولانی است.

پژوهش حاضر، ترکیبی از دو روش میکرواستخراج به کار گرفته شد تا نقص های این دو روش حذف و مزایای آنها در کنار هم استفاده شوند. امواج فراصوت، انتقال جرم بین دو فاز آلی و آبی غیرقابل امتزاج را سرعت و زمان استخراج را کاهش می دهد.

متفاوت است. از طرف دیگر، غلظت بالای ترکیب های مس، خطرهای جدی برای موجودات زنده، به ویژه برای ماهی ها و گیاهان دارد. در انسان ها غلظت بالای این عنصر موجب بیماری و حتی مقادیر بیشتر آن موجب مرگ می شود [۴]. برای حفظ سلامتی انسان ها و محیط زیست، لازم است که مقادیرهای مس در محیط زیست، به ویژه آب آشامیدنی، آب دریا و ... اندازه گیری و مقدار آن واپایش شود. بسیاری از روش های تجزیه ای شامل طیفسنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی^۱ [۵]، روش های طیف نورسنجی [۶]، سوانگاری مایع با کارایی بالا [۷]، روشی از اسپکتروفلورومتری [۸] و طیفسنجی جذب شعله ای [۹] و ...، برای اندازه گیری مس در نمونه های متفاوت به کار برده شده است. با وجود حساسیت بالای روش های یاد شده برای اندازه گیری، کم بودن غلظت مس و اثر تداخل یون های دیگر موجب مشکل های زیادی در اندازه گیری ها شده است. بنابراین، مرحله پیش تغلیظ و حذف تداخل گر ها پیش از اندازه گیری لازم است. روش های پیش تغلیظ شامل استخراج فاز جامد تجزیه ای [۱۰]، استخراج مایع-مایع [۱۱] هم رسوبی [۱۲] و تشکیل نقطه ابری [۱۳] گزارش شده اند. روش های تجزیه موجب مصرف مقادیر زیاد نمونه و حلال های آلی که سمی و برای محیط زیست زیان آور است، می شود. در سال های اخیر، روش های میکرواستخراج با کاهش مصرف حلال آلی، بر این مشکل ها چیره شده است. افزون بر آن، پیش تغلیظ و استخراج در یک مرحله انجام می شود [۱۴]. این روش ها سریع تر و ساده تر است. روش میکرو استخراج نامیژه^۲ با امواج فراصوت در سال ۲۰۰۸ توسط ریگوریو^۳ معرفی شد [۱۵]. در این روش، حجم

1. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

2. Emulsion

3. Regueiro

برای از بین بردن محلول ابری و جمع‌شدن قطره حلال استخراج‌کننده بر سطح نمونه آبی، دستگاه گریزانه (IEK مدل HN-S) به‌کارگرفته شد. در تمامی مراحل استخراج از شیشه‌های ته مخروطی ویژه دستگاه گریزانه و برای تزریق حلال آلی به داخل محلول نمونه، یک میکروسرنگ هامیلتون ۱۰۰ میکرولیتری به‌کارگرفته شد.

روش^۱ USAEME-SFO

در این روش ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی نمونه با قدرت یونی ۵ درصد (W/V) سدیم کلرید که حاوی 10^{-4} M از مس بود به شیشه‌های ته مخروطی ویژه دستگاه گریزانه منتقل، سپس برای تنظیم pH به آن ۲/۵ میلی‌لیتر استات بافر افزوده شد. پس از آن، ۲ میلی‌لیتر محلول لیگاند به غلظت ۰/۰۵ مولار افزوده و ۳۵ میکرو-لیتر حلال آلی ۱-آندوکانول (حلال استخراج‌کننده) با میکروسرنگ به درون محلول آبی تزریق و درون حمام فراصوت قرار داده شد. در طول زمان فراصوت (۷ دقیقه)، محلول کدر و حلال ۱-آندوکانول در محلول آبی پخش و نامیزه تشکیل شد. در پایان محلول نامیزه به‌دست‌آمده به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۵۰۰ rpm گریزانه شد تا دو فاز به‌طور کامل از هم جدا و قطرات معلق ۱-آندوکانول در سطح محلول شناور شدند. سپس، محلول داخل حمام آب و یخ به مدت ۵ دقیقه نگه‌داشته شد تا حلال آلی استخراج‌کننده منجمد و به‌راحتی از سطح آن با کمک قاشق ساخته‌شده شیشه‌ای جمع‌آوری شود. حلال منجمدشده به یک میکرولوله منتقل و در دمای اتاق ذوب شد. سپس، با ۱۵۰ میکرولیتر اتانول رقیق و به دستگاه جذب اتمی شعله‌ای معرفی شد.

در این پژوهش، مس در نمونه آبی با یک لیگاند که به نمونه آبی افزوده شده بود، به کمپلکس رنگی آب‌گریز تبدیل و به میکروقطره حلال آلی منتقل و پس از انجماد، جمع‌آوری و به میکرولوله منتقل شد. سپس با اتانول به-عنوان حمل‌کننده رقیق و به دستگاه جذب اتمی نشر شعله‌ای وارد شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی استفاده‌شده، با درجه خلوص تجزیه-ای از شرکت مرک تهیه شدند. محلول مس به غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، با انحلال مقدار مناسب مس نیترات در آب یون‌زدوده تهیه شد. محلول‌های لازم با رقیق‌سازی مقدار معینی از این محلول، روزانه در آب یون‌زدوده تهیه شدند. محلول ۸-هیدروکسی کینولین به غلظت ۰/۰۵ مولار در اتانول تهیه شد. همه محلول‌ها در دمای ۴ درجه سلسیوس و در تاریکی نگه‌داری شدند.

دستگاه‌ها

برای آنالیز نمونه‌ها از دستگاه جذب اتمی شعله‌ای (AA-240) Varian مجهز به تصحیح زمینه‌ای دوتریم و یک کامپیوتر پردازشگر به‌کارگرفته شد. هالو کاتد لامپ مس در ۴ میلی‌آمپر تنظیم و به‌عنوان منبع تابش به‌کار برده شد. طول موج تجزیه‌ای ۳۲۷/۴ نانومتر و پهنای شکاف ۰/۱ نانومتر به پیشنهاد کارخانه تنظیم شد. همه اندازه‌گیری‌های انجام‌شده در شعله هوا-استیلن با سرعت ۱۰ و ۷ لیتر بر دقیقه (به‌ترتیب) بود. pH متر (متروم مدل ۷۴۴) با یک الکتروود غشاء شیشه‌ای برای تنظیمات pH به‌کار برده شد. برای مرحله استخراج و تشکیل محلول ابری از حمام فراصوت (فرکانس kHz ۳۵ و ۳۲۰ ساخت آلمان) استفاده شد.

۵) حلال آلی سازگار با دستگاه تجزیه‌ای باشد. در دستگاه‌های سوانگاری پیک آن تداخلی با پیک آنالیت نداشته و در دستگاه جذب اتمی مشکلی برای شعله پیش نیاورد.

برپایه، مطالعه‌های انجام شده، حلال‌های آلی هگزادکان نرمال، ۱-دودکانول، ۲-دودکانول، ۱-آندکانول، نرمال هپتادکان، ۱-کلرواکتادکان، ۲-آندکانول و نرمال هگزادکان دارای شرایط ذکر شده هستند (جدول ۱).

جدول ۱ حلال‌های آلی انتخاب شده در روش USAEME-SFO برای استخراج کمپلکس مس

چگالی (g/cm ³)	نقطه جوش (°C)	نقطه ذوب (°C)	حلال آلی
۰٫۸۳	۲۲۸	۱۱-۱۳	۲-آندکانول
۰٫۷۷	۲۸۷	۱۸	نرمال هگزادکان
۰٫۸۳	۲۵۸-۲۶۵	۲۱-۲۴	۱-دو دکانول
۰٫۸۳	۱۰۴-۱۰۶	۱۷-۱۸	۲-دو دکانول
۰٫۸۳	۱۲۹-۱۳۱	۱۳-۱۵	۱-آندکانول
۰٫۷۸	۳۰۲	۲۲	نرمال هپتادکان
۰٫۸۶	۱۶۵-۱۶۶	۲۰-۲۳	۱-کلرواکتادکان

در آزمایش‌های انجام شده، ۱-آندکانول و ۱-دودکانول حلال‌های مناسبی برای استخراج بودند که ۱-آندکانول پیش‌تغلیظ بالاتری داشت و بیشترین جذب را در شرایط یکسان نشان داده بود (شکل ۱). حلال آلی ۲-آندکانول، پس از استخراج در مرحله گریزانه به خوبی از محلول آبی جدا نشده و جذب کمتری را نشان داد. نرمال هگزادکان و نرمال هپتادکان در مرحله فراصوت به خوبی در نمونه آبی پخش نشدند و نتوانستند محلول ابری را به وجود آورند که به احتمال به علت گران‌روی بیشتر این حلال‌ها است. در آزمایش‌های بعدی، ۱-آندکانول به‌عنوان حلال آلی

بهینه‌سازی و بررسی عامل‌های مؤثر بر USAEME-SFO بهینه‌سازی‌ها به صورت یک متغیر در زمان انجام شد. یعنی در هنگام مطالعه اثر هر عامل، سایر عامل‌ها در مقدارهای بهینه مربوط ثابت نگه داشته شدند. فاکتورهای متفاوتی از قبیل نوع و حجم حلال آلی استخراجی، قدرت یونی، pH محلول نمونه آبی، حجم محلول نمونه آبی، زمان فراصوت و گریزانه، غلظت لیگاند و اثر تداخل یون‌های دیگر که می‌تواند بر فرایند استخراج تأثیر بگذارند بررسی شد. در این روش، عامل غنی‌سازی و بازدهی استخراج از معادله‌های ۱ و ۲ به دست آمدند.

$$EF = (C_0/C_{aq}) \quad (1)$$

$$ER \% = EF \times (V_0/V_{aq}) \times 100 \quad (2)$$

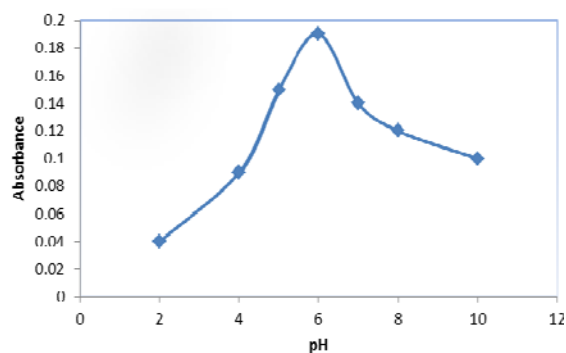
که در آن‌ها V و C ، حجم و غلظت و زیروندهای o و aq فاز آلی و فاز آبی را نشان می‌دهد. C_0 از نمودار واسنجی محلول‌های استاندارد به دست آمده است.

انتخاب حلال آلی

در روش استخراجی پیشنهاد شده، انتخاب حلال آلی مناسب یکی از مهم‌ترین مراحل برای USAEME-SFO است [۱۸]. به همین دلیل چند حلال آلی بررسی شد. حلال آلی مورد استفاده باید دارای شرایط زیر باشد:

- حلال آلی باید حلالیت بسیار کمی در آب داشته، فراریت پایین و نقطه جوش بالا داشته تا در زمان استخراج پایداری لازم را داشته باشد.
- چگالی کمتر از آب داشته تا پس از جداسازی فازها روی سطح آب قرار بگیرد.
- در طول فراصوت با محلول نمونه تشکیل یک محلول ابری تک فاز را بدهد.
- نقطه ذوب آن نزدیک دمای اتاق باشد (گستره ۱۰ تا ۳۰ درجه سلسیوس).

pHهای بالا، امکان آب‌کافت کاتیون‌های مس وجود دارد. بنابراین، در مطالعه‌های بعدی pH برابر با ۶ در نظر گرفته شد.

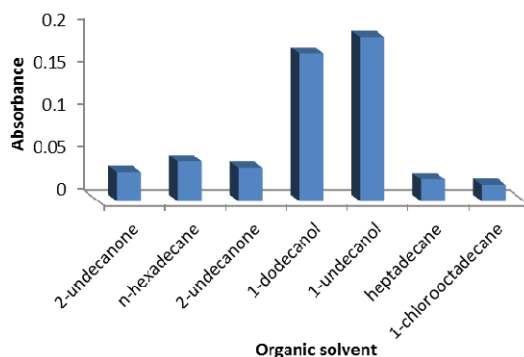


شکل ۲ اثر pH بر جذب

بررسی اثرات قدرت یونی

در روش‌های میکرواستخراج، مقدار استخراج آنالیت بنا به طبیعت آنالیت، با افزایش نمک، کاهش و یا افزایش می‌یابد [۶۱]. بسیاری از پژوهش‌ها نشان داده که افزایش نمک موجب افزایش بازدهی استخراج در روش‌های میکرواستخراج شده است [۲۰ و ۲۱]. اگرچه پژوهش دیگری، افزایش نمک را موجب کاهش بازدهی استخراج گزارش داده است [۲۲ تا ۲۴]. تاثیر مثبت نمک در استخراج به این واقعیت مربوط است که افزودن نمک موجب می‌شود تا تعداد زیادی از ملکول‌های آب درگیر آب‌پوشی یون‌های نمک شوند و لذا تعداد ملکول‌های آب در دسترس برای آب‌پوشی و حل کردن آنالیت قطبی کمتر می‌شود و بنابراین، حلالیت آنالیت در فاز آبی کاهش می‌یابد. اگرچه، با افزایش نمک، نفوذ آنالیت به فاز آلی سخت‌تر می‌شود [۲۵ و ۲۶]. این کاهش، به علت افزایش گرانروی محلول است. زیرا با افزایش گرانروی محلول، قطرات ریز حلال استخراجی نمی‌توانند به خوبی تشکیل شوند و در نتیجه بازده استخراج کاهش می‌یابد [۲۷]. از طرف دیگر، افزایش گرانروی محلول موجب افزایش جذب امواج فراصوت می‌شوند.

استخراج‌کننده در نظر گرفته شد. این حلال آلی، فشار بخار پایین داشته و قابلیت انحلال بسیار ناچیزی در آب دارد و به خوبی در زمان قرار گرفتن محلول در مقابل امواج فراصوت در آب پخش شده و به همین علت تماس بسیار بالایی با نمونه آبی داشته و از طرف دیگر، برای جداسازی دو فاز، که در دستگاه گریزان قرار می‌گیرد، به خوبی از فاز آبی جدا شده و به صورت قطره‌های بسیار کوچک در سطح نمونه آبی قرار می‌گیرد. افزون بر آن، به نسبت ارزان است.



شکل ۱ اثر حلال‌های آلی بر جذب

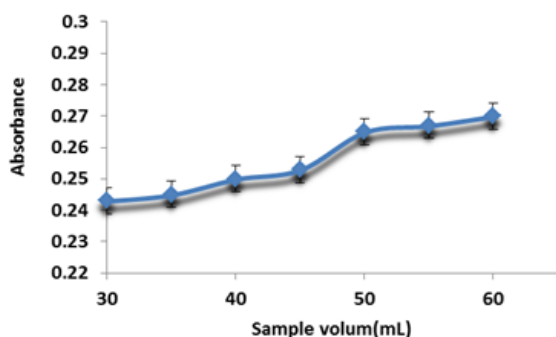
تنظیم pH محلول نمونه

جداسازی و پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی به روش پیشنهادشده، شامل تشکیل گونه آب‌گریز از یون فلزی است که بتواند به حجم بسیار کوچکی از فاز آلی منتقل شود [۱۹]. تشکیل گونه آب‌گریز از یون فلزی در محیط آبی به pH وابسته است. در این پژوهش، اثرهای pH بر تشکیل کمپلکس و استخراج در گستره ۲ تا ۱۰ بررسی شد (شکل ۲).

همان‌طور که در شکل نشان داده شده، در pHهای پایین، روند کاهش در استخراج کمپلکس بین ۸- هیدروکسی کینولین و مس مشاهده شد که به علت رقابت بین یون‌های هیدروژن و عامل کمپلکس‌دهنده است. در

تغییرهای جذب با تغییر حجم محلول نمونه در گستره ۳۰ تا ۶۰ میلی‌لیتر بررسی شد (شکل ۳).

با توجه به شکل ۳، با افزایش حجم نمونه آبی در حجم ثابت حلال، مقدار جذب تا ۵۰ میلی‌لیتر افزایش یافت، ولی پس از آن، روند افزایش در جذب به کندی صورت گرفته است. به علت آنکه افزایش حجم نمونه آبی با کاهش بازدهی استخراج مواجه خواهد شد. بنابراین، حجم ۵۰ میلی‌لیتر را به عنوان حجم بهینه محلول آبی نمونه برای آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.



شکل ۳ اثر حجم محلول نمونه بر جذب

بررسی اثر زمان فراصوت و گریزانه

زمان استخراج با تاثیر بر تشکیل نامیزه، فرایند انتقال جرم و بازیابی آنالیت، اثر مهمی بر بازده استخراج می‌گذارد. به طور کلی زمان استخراج به گستره زمانی بین افزایش حلال استخراج‌کننده به محلول نمونه تا پایان کار دستگاه فراصوت گفته می‌شود. در این روش با دستگاه فراصوت حلال استخراج‌کننده در محلول نمونه که حاوی آنالیت است پراکنده می‌شود. بنابراین، نیازی به حلال پخش‌کننده نیست و دستگاه فراصوت نقش حلال پخش‌کننده را ایفا می‌کند. اثر زمان فراصوت، با در نظر گرفتن زمان‌های ۱ تا ۱۲ دقیقه بررسی شد. با افزایش زمان تا ۷ دقیقه، مقدار جذب افزایش یافت و

در نتیجه، میکروقطره حلال آلی نمی‌تواند در داخل محلول نمونه پخش شود بنابراین، نامیزه به خوبی تشکیل نشده و بازدهی استخراج کاهش می‌یابد [۲۸].

اثرات افزایش نمک بر بازدهی استخراج با افزایش سدیم کلرید در گستره ۰/۱ تا ۱۰ درصد (W/V) بررسی شد. برپایه، نتیجه‌های به دست آمده، با افزایش مقدار نمک، مقدار جذب تا ۵ درصد افزایش یافت و با افزایش بیشتر، کاهش در مقدار جذب مشاهده شد. علت آن را می‌توان به افزایش گرانروی محلول و در نتیجه آن کاهش انتقال جرم آنالیت به فاز آلی نسبت داد. برای دستیابی به کارایی بالای استخراج، سدیم کلرید به غلظت ۵ درصد (W/V) به محلول نمونه افزوده شد.

بررسی اثر حجم حلال آلی/استخراج‌کننده

بر پایه معادله‌ها در روش‌های استخراج مایع-مایع سرعت انتقال آنالیت به حلال آلی، به طور مستقیم متناسب با سطح تماس دو فاز مایع و به صورت معکوس متناسب با حجم حلال آلی است. این دو عامل با یکدیگر رقابت می‌کنند. از طرف دیگر، در روش USAEME، حجم حلال آلی در تشکیل نامیزه نقش بسیار مهمی دارد. بر این پایه، حجم ۱-آندکانول در گستره ۲۰ تا ۵۰ میکرولیتر، بررسی شد. با افزایش مقدار حلال آلی تا ۳۵ میکرولیتر، مقدار جذب افزایش یافت، پس از آن افزایش جذب به کندی صورت گرفت. در آزمایش‌های بعدی، برای دستیابی به عامل غنی‌سازی بیشتر، حجم ۳۵ میکرولیتر در نظر گرفته شد.

بررسی اثر حجم محلول نمونه

در روش‌های میکرواستخراج مایع-مایع، عامل غنی‌سازی با افزایش نسبت حجم محلول نمونه به حجم فاز آلی افزایش می‌یابد [۲۹]. از طرف دیگر، با این افزایش در زمان مشخص، کاهش در بازدهی استخراج به وجود می‌آید. در مطالعه بعدی در حجم ثابت ۳۵ میکرولیتر، ۱-آندکانول،

جدول ۲ نسبت غلظت یون‌های مس و

یون‌های دیگر

غلظت مس	غلظت یون‌های تداخل‌کننده
۱	۱
۱	۱۰
۱	۱۰۰

نتیجه‌ها به‌صورت زیر گزارش شده است:

یون‌هایی که در غلظت ۱۰۰ برابر مس هیچ تداخلی را در اندازه‌گیری مس ایجاد نکردند، در زیر آورده شده‌اند:

کاتیون‌ها: Cd^{+2} و Pb^{+2} , Cr^{+3} , Na^{+1} , K^{+1} , Ca^{+2} , Mg^{+2}
 آنیون‌ها: PO_4^{-3} , NO_3^- , Br^- , F^- , CH_3COO^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, Cl^- و SO_4^{-2}

یون‌هایی که در نسبت ۱:۱، مس هیچ تداخلی را در اندازه‌گیری مس ایجاد نکردند، در زیر آورده شده‌اند:

کاتیون‌ها: Ba^{+2} و Fe^{+3} , Mn^{+2}
 آنیون: CO_3^{-2}

یون‌های نیکل (II)، کبالت (II)، روی (II)، سرب (II)، جیوه (II) و آهن (II) در نسبت ۱:۱ تداخلی مشاهده نشد، ولی در نسبت ۱:۱۰ تداخل مشاهده شد. یون‌هایی که در غلظت ۱۰ برابر مس، هیچ تداخلی را در اندازه‌گیری مس ایجاد نکردند، یون‌های زیر بودند:

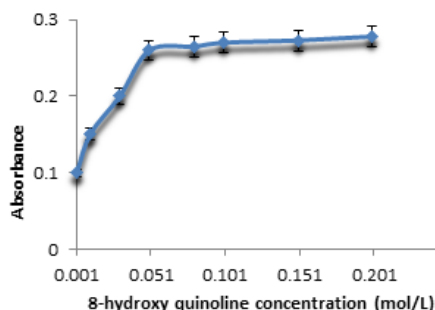
Li^+ و Fe^{+2} , Co^{+2}

نتیجه‌ها نشان داد که وجود یون‌های دیگر در اندازه‌گیری مس تغییرهای چندانی به‌وجود نمی‌آورد.

پس‌از آن، افزایش چندانی مشاهده نشد. بنابراین، در آزمایش‌های بعدی، زمان ۷ دقیقه در نظر گرفته شد. در طول زمان فراصوت، در اثر پخش حلال آلی در محلول نمونه، محلول به شکل ابری درآمد و برای جداسازی دو فاز آبی و آلی از یکدیگر، دستگاه گریزانه به‌کار گرفته شد. اثر زمان گریزانه بر جذب در گستره ۳ تا ۱۰ دقیقه بررسی شد. بیشینه جذب در ۵ دقیقه به‌دست آمد و پس از آن جذب افزایش چندانی نداشت. بنابراین، زمان ۵ دقیقه برای گریزانه در آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.

بررسی اثر غلظت عامل کمپلکس‌دهنده

مطالعه بعدی، در شرایط بهینه به‌دست‌آمده، در گستره غلظتی ۰/۰۰۱ تا ۰/۲ مولار غلظت ۸-هیدروکسی کینولین در اتانول مقدار جذب بررسی شد که مقدار بهینه آن ۰/۰۵۰ مولار به‌دست آمد (شکل ۴).



شکل ۴ اثر غلظت محلول ۸-هیدروکسی کینولین بر جذب

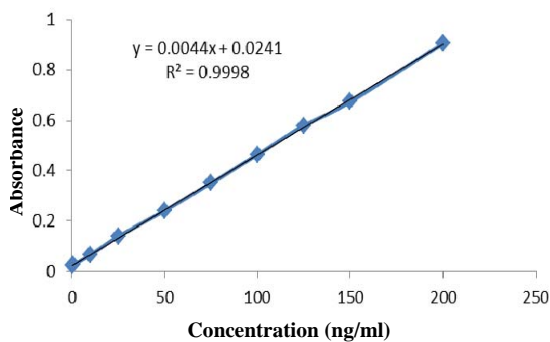
بررسی اثر یون‌های تداخل‌کننده

از آنجایی که در روش‌های پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی، اثر یون‌های تداخل‌کننده مطرح است. اثر وجود یون‌های کاتیون و آنیون دیگر بر جذب مس در غلظت ثابتی از مس (۰/۵ $\mu\text{g/ml}$) در گستره متفاوتی از یون‌های دیگر بررسی شد (جدول ۲).

جذب خوانده شده از نمودار واسنجی رسم شده، تعیین غلظت شد. حاصل تقسیم غلظت آنالیت پس از استخراج به غلظت آن پیش از استخراج، عامل غنی‌سازی است که برابر با ۵۸۰ به دست آمد.

نمودار واسنجی

برای رسم نمودار واسنجی، محلول‌هایی در گستره نانوگرم بر میلی‌لیتر تهیه شد. استخراج در شرایط بهینه به دست آمده و نمودار رسم شد (شکل ۶).



شکل ۶ نمودار واسنجی مس استخراجی در شرایط بهینه

حد تشخیص

برای به دست آوردن حد تشخیص، لازم است انحراف استاندارد سیگنال شاهد S_b را محاسبه کرده و سه برابر مقدار به دست آمده را تقسیم بر شیب منحنی واسنجی (m) کرد. نتیجه این محاسبه، حد تشخیص است (معادله ۳).

$$LOD = 3S_b / m \quad (3)$$

حد تعیین

برای محاسبه حد تعیین، از معادله ۴ به کار گرفته شد.

$$LOQ = 10 LOD / 3 \quad (4)$$

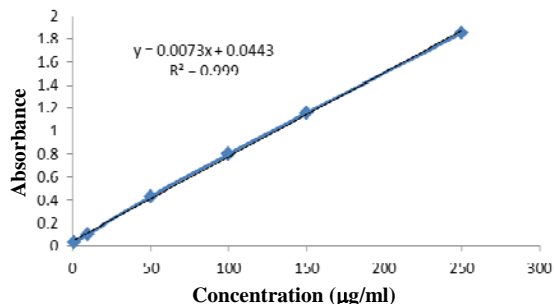
تکرارپذیری

ارزیابی روش پیشنهاد شده

ارقام شایستگی برای هر روش تجزیه‌ای، امکان مقایسه کارایی روش‌های تجزیه‌ای متفاوت با یکدیگر و همچنین، ارزیابی میزان توانایی یک روش تجزیه‌ای را در کاربردهای ویژه فراهم می‌کند. پس از تعیین شرایط بهینه استخراج، برای ارزیابی روش پیشنهادی، در شرایط بهینه، عامل‌های تجزیه‌ای مانند رسم منحنی واسنجی، معادله درجه‌بندی، حد تشخیص کمی، حد تعیین، گستره دینامیک خطی، ضریب همبستگی، تکرارپذیری، تکرارپذیری و عامل غنی‌سازی کمی بررسی شد.

عامل غنی‌سازی

عامل پیش‌تغلیظ به صورت نسبت غلظت گونه در فاز پذیرنده آلی به غلظت گونه در فاز آبی دهنده تعریف می‌شود. برای این منظور، رسم منحنی درجه‌بندی اندازه-گیری مستقیم جذب محلول‌ها در گستره غلظتی پس از استخراج لازم است. محلول‌هایی در گستره ۱ تا $\mu\text{g/ml}$ ۲۵۰ (۱، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۵۰) از محلول استوک تهیه شد، جذب آن با دستگاه جذب اتمی نشر شعله‌ای خوانده، سپس جذب برحسب غلظت رسم شد (شکل ۵).



شکل ۵ نمودار واسنجی اندازه‌گیری مستقیم غلظت مس با دستگاه جذب اتمی نشر شعله‌ای

سپس، محلول مس به غلظت ۱۰۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر تهیه و استخراج در شرایط بهینه به دست آمده، انجام شد.

متوالی^۲ با ۶ اندازه‌گیری در ۶ روز متوالی در شرایط بهینه با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر به‌دست آمد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده برای تعیین ارقام شایستگی در جدول ۳ گزارش شده است.

مقدار تکرارپذیری سامانه، با اندازه‌گیری RSD% به‌دست آمد. مقادیر به‌دست‌آمده از مقدار انحراف استاندارد نسبی در یک روز کاری^۱ با ۶ اندازه‌گیری پی‌درپی در شرایط بهینه با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر و برای تکثیرپذیری انحراف استاندارد نسبی در چند روز کاری

جدول ۳ ارقام شایستگی روش استخراج پیشنهادی

معادله	R ²	LOD (ngmL ⁻¹)	LOQ (ngmL ⁻¹)	DLR (ngmL ⁻¹)	EF	RSD (در یک روز)	RSD (بین چند روز)
$Y = 0.004X + 0.24$	۰.۹۹۹	۰.۱۲	۰.۴۳	۰.۵-۲۰۰	۵۸۰	% ۳.۱	% ۵.۷

ساخته‌شده به‌کار برده شد. به این منظور کاتیون‌هایی که با مس در رقابت برای تشکیل کی‌لیت با عامل کمپلکس‌دهنده هستند، انتخاب شدند. نتایج در جدول ۵ آمده است. نتیجه‌ها به خوبی کارآرایی این روش را نشان می‌دهد.

نمونه‌های متفاوت از آب، با بافت‌های متفاوت شامل آب شیر (آب آزمایشگاه تحقیقات دانشکده شیمی واحد تهران شمال، آب دریا (آب دریای خزر)، آب چاه (مرکز تحقیقات دانشکده شیمی واحد تهران شمال)، آب رودخانه (لواسان، تهران) تهیه شد و برای تعیین مس در آن‌ها، استخراج با روش پیشنهادی تحت شرایط بهینه انجام پذیرفت. آزمایش‌های انجام‌شده روی نمونه‌ها حاکی از آن است که برخی نمونه‌ها دارای مس هستند. بنابراین، به‌منظور بررسی اثر نوع نمونه‌ها بر کارایی استخراج، غلظت‌های ۵ و ۱۰ ng ml⁻¹ از استاندارد مس به نمونه‌ها افزوده شد و سپس، استخراج از نمونه‌های آغشته‌شده به ترکیب‌های موردنظر، انجام پذیرفت. این آزمایش‌ها سه مرتبه تکرار و با حدود اطمینان ۹۵ درصد گزارش شد. نتیجه‌ها در جدول ۴ خلاصه شده است. برای به‌دست آوردن بازیابی نسبی از معادله ۵ استفاده شده است.

جدول ۴ اندازه‌گیری مس در نمونه‌های متفاوت آب

بازیابی (%)	مس به‌دست‌آمده* (ng ml ⁻¹)	مس افزوده‌شده (ng ml ⁻¹)	نمونه آب
-----	۱.۹ ± ۰.۳	-----	آب لوله کشی (تهران-ایران)
۹۸	۶.۸ ± ۰.۶	۵.۰	
۹۹	۱۱.۸ ± ۰.۲	۱۰.۰	
-----	۴.۵ ± ۰.۴	-----	آب چاه (مرکز تحقیقات دانشگاه آزاد تهران شمال)
۱۰۰	۹.۵ ± ۰.۷	۵.۰	
۹۷	۱۴.۲ ± ۰.۲	۱۰.۰	
-----	۷.۵ ± ۰.۸	-----	آب دریا (دریای خزر)
۹۶	۱۲.۳ ± ۰.۴	۵.۰	
۹۷	۱۷.۲ ± ۰.۵	۱۰.۰	
-----	ND**	-----	رودخانه جاجرود (لواسان-ایران)
۱۰۶	۵.۳ ± ۰.۲	۵.۰	
۱۰۳	۱۰.۳ ± ۰.۲	۱۰.۰	

* Not detected

** Mean ± (Standard deviation), n = 3

$$RR = ((C_{\text{found}} - C_{\text{real}}) / C_{\text{added}}) \times 100 \quad (5)$$

که در آن C_{found}، C_{real} و C_{added} به ترتیب غلظت‌های مس در نمونه پیداشده در نمونه حقیقی، حقیقی و افزوده‌شده به نمونه حقیقی است. به‌منظور تایید دقت و صحت این پژوهش، روش افزایش استاندارد مس برای اندازه‌گیری مس در نمونه‌های

آلی استخراج کننده، زمان استخراج کوتاه و هزینه پایین برخوردار است و به تجهیزات پیچیده‌ای نیاز ندارد. با این روش می‌توان هم‌زمان از مزایای هر دو روش USAEME و SFO بهره جست. افزون‌برآن، در این روش برای تشکیل محلول نامیزه ابری نیازی به حلال پخش کننده به کار برده شده در روش‌های میکرو استخراج نیست که همان مفهوم کاربرد شیمی سبز است که یکی از اهداف آن کاهش مصرف حلال آلی در آزمایش‌ها است. مطالعه انجام شده در مقایسه با کارهای گذشته دارای عامل پیش‌تغلیظ بالاتر، حد تشخیص پایین‌تر است و وجود یون‌های دیگر در اندازه‌گیری مس به این روش تداخلی ایجاد نمی‌کند. افزون‌برآن، با پیش‌تغلیظ انجام شده، غلظت آنالیت به حدی می‌رسد تا قابل اندازه‌گیری با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای باشد که در مقایسه با دستگاه جذب اتمی کوره‌ای در دسترس‌تر است، هزینه کمتری دارد و کارکردن با آن ساده‌تر است.

جدول ۵ اندازه‌گیری مس در نمونه‌های سنتزی

غلظت هر کاتیون* در نمونه‌های تهیه شده (ng/ml)	مس افزوده شده (ngml ⁻¹)	مس به دست آمده (ngml ⁻¹)**	بازیابی نسبی (%)
۱۰	۵	۴,۸ ± ۰,۲	۹۶
	۱۰	۹,۷ ± ۰,۷	۹۷
۴۰	۵	۵,۱ ± ۰,۱	۱۰۲
	۱۰	۹,۹ ± ۰,۱	۹۹

* کاتیون‌های مورد استفاده در نمونه‌ها: Cd²⁺ و Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺
** Mean ± (standard deviation) و n = 3

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، کارایی روش میکرواستخراج نامیزه به کمک امواج فراصوت برپایه انجماد قطره شناور برای پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری مس از نمونه‌های آبی بررسی شد. این روش ضمن سادگی، حساسیت بالا و دقت مطلوب، از مزایایی همچون مصرف کم حلال‌های

مراجع

- [1] Krupanidhi S, Sreekumar A, Sanjeevi CB. Copper & biological health. Indian Journal of Medical Research. 2008;128(4):448-61.
- [2] Banci L, Bertini I, Cantini F, Ciofi-Baffoni S. Cellular copper distribution: a mechanistic systems biology approach. Cellular and Molecular Life Sciences. 2010;67(15):2563-89. doi: 10.1007/s00018-010-0330-x
- [3] Tobiasz A, Walas S, Landowska L, Konefał-Góral J. Improvement of copper FAAS determination conditions via preconcentration procedure with the use of salicylaldehyde complex trapped in polymer matrix. Talanta. 2012;96:82-88. doi: 10.1016/j.talanta.2012.02.005
- [4] Tokman N. The use of slurry sampling for the determination of manganese and copper in various samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. Journal of Hazardous Materials. 2007;143:87-94. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.068
- [5] Luiz Silva E, Santos Roldan P, Fernanda Giné M. Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. Journal of Hazardous Materials. 2009;171(1-3):1133-8. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.127

- [6] Niazi A, Yazdanipour A. Simultaneous spectrophotometric determination of cobalt, copper and nickel using 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol by chemometrics methods. *Chinese Chemical Letters*. 2008; 19(7):860864. doi: **10.1016/j.ccl.2008.04.047**
- [7] Kaur V, Singh Aulakh J, Kumar Malik A. A new approach for simultaneous determination of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Pd(II) using 2-thiophenylaldehyde-3-thiosemicarbazone as reagent by solid phase microextraction-high performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*. 2007;603(1):44-50. doi: **10.1016/j.aca.2007.09.031**
- [8] Zeeb M, Ganjali M.R, Norouzi P, Kalaei M.R. Separation and preconcentration system based on microextraction with ionic liquid for determination of copper in water and food samples by stopped-flow injection spectrofluorimetry. *Food and Chemical Toxicology*. 2011;49(5):1086-1091. doi: **10.1016/j.fct.2011.01.017**
- [9] Tobiasz A, Walas S, Hernández AS, Mrowiec, H. Application of multiwall carbon nanotubes impregnated with 5-dodecylsalicylaldehyde for on-line copper preconcentration and determination in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2012;96:89-95. doi: **10.1016/j.talanta.2011.12.008**
- [10] Qijun W, Jiaqi H, Hu M, Yu W. A paper-based microfluidic analytical device combined with home-made SPE column for the colorimetric determination of copper (II) ion. *Talanta*. 2019;204:518-524. doi: **10.1016/j.talanta.2019.06.006**
- [11] Alonso A, Almendral MJ, Curto Y, Porras MJ. Spectrophotometric Determination of Copper in Waste Water Using Liquid-Liquid Extraction in a Flow-Injection System. *Microchimica Acta*. 2003;143: 217-220. doi: **10.1007/s00604-003-0068-3**
- [12] Tokaloğlu Ş, Yıldız S. A comparative study on the preconcentration of some metal ions in water samples with Cu(II) and Ni(II) salicylaldehyde coprecipitants. *Microchim. Acta*. 2009;165:129-133. doi: **10.1007/s 00604-008-0110-6**
- [13] Gao Y, Wu P, Li W, Xuan Y, Hou X. Simultaneous and selective preconcentration of trace Cu and Ag by one-step displacement cloud point extraction for FAAS determination. *Talanta*. 2010;81:586-590. doi: **10.1016/j.talanta.2009.12.038**
- [14] Saber-Tehrani M, Aberoomand-Azar P, Raziee M. Hollow fiber-based liquid phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for extraction and determination of vitamin D₃ in biological fluids. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2014;37:404-419. doi: **10.1080/10826076.2012.745144**
- [15] Regueiro J, Llompart M, Garcia-Jares C, Garcia-Monteagudo JC. Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of emergent contaminants and pesticides in environmental waters. *Journal of Chromatography A*. 2008 ;1190:27-38. doi: **10.1016/j.chroma.2008.02.091**
- [16] Wu Q, Chang Q, Wu C, Rao H, Zeng X, Wang C, Wang Z. Ultrasound-assisted surfactant-enhanced emulsification microextraction for the determination of carbamate pesticides in water samples by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2010; 1217: 1773-1778. doi: **org/10.1016/j.chroma.2010.01.060**
- [17] Khalili Zanjani MR, Yamini Y, Shariati SH, Jonsson JA. A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. *Analytica Chimica Acta*. 2007;585:286-293. doi: **10.1016/j.aca.2006.12.049**
- [18] Ebrahimzadeh H, Saharkhiz Z, Tavassoli M, Kamarei F, Asgharinezhad AA. Ultrasound-assisted emulsification microextraction based on solidification of floating organic droplet combined with HPLC-UV for the analysis of antidepressant drugs in biological samples.

- Journal of separation science. 2011; 34 (11):1275-1282. doi: **10.1002/jssc.201000919**
- [19] Dadfarnia SH, Haji Shabani AM, Kamranzadeh E. Separation/preconcentration and determination of cadmium ions by solidification of floating organic drop microextraction and FI-AAS. *Talanta*. 2009;79(4):1061-1065. doi: **org/10.1016/j.talanta.2009.02.004**
- [20] Faraji H. Advancements in overcoming challenges in dispersive liquid-liquid microextraction: An overview of advanced strategies. *Trends in Analytical Chemistry*. 2024;170:117429. doi: **org/10.1016/j.trac.2023.117429**.
- [21] Es'haghi Z, Ahmadi-Kalateh Khooni M, Heidari T. Determination of brilliant green from fish pond water using carbon nanotube assisted pseudo-stir bar solid/liquid microextraction combined with UV-Vis spectroscopy-diode array detection. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011;79:603-607. doi: **org/10.1016/j.saa.2011.03.042**
- [22] Shahi M, Javadi A, Afshar Mogaddamb M, Mirzaei H, Nemati M. Extraction of some antibiotics from propolis samples using homogenous liquid-liquid extraction coupled with deep eutectic solvent-based hollow fibre protected preconcentration. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020;102:6422-6423. doi: **org/10.1080/03067319.2020.1811261**
- [23] Esrafil A, Yamini Y, Shariati SH. Hollow fiber-based liquid phase microextraction combined with high-performance liquid chromatography for extraction and determination of some antidepressant drugs in biological fluids. *Analytica Chimica Acta*. 2007;604:127-133. doi: **org/10.1016/j.aca.2007.10.012**
- [24] Sarfaraz-Yazdi A, Amiri AH, Es'haghi Z. BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography-flame ionization detector. *Chemosphere*. 2008; 71:671-676. doi: **org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.073**
- [25] Lambropoulou DA, Albanis TA. Application of solvent microextraction in a single drop for the determination of new antifouling agents in waters. *Journal of Chromatography A*. 2004;1049,1-2:17-23. doi: **org/10.1016/j.chroma.2004.08.024**
- [26] Bagheri H, Saber A, Mousavi SR. Immersed solvent microextraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2004;1046:27-33. doi: **org/10.1016/j.chroma.2004.06.062**
- [27] Farajzadeh MA, Bahram M, Mehr BG, Jönsson JA. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction of copper (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples. *Talanta*. 2008;75:832-840. doi: **org/10.1016/j.talanta.2007.12.035**
- [28] Mohammadi SZ, Afzali D, Baghelani YM. Ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction of trace amount of copper ions. *Analytica Chimica Acta*. 2009; 653:173-177. doi: **10.1016/j.aca.2009.09.010**
- [29] Farajzadeh MA, Bahram M, Zorita S, Mehr BG. Optimization and application of homogeneous liquid-liquid extraction in preconcentration of copper (II) in a ternary solvent system. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;161(2-3):1535-1543. doi: **org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.041**

انتقال هدفمند داروی اسکولومول به سلول‌های سرطانی روده بزرگ با سامانه حمل دارویی هدفمند سیلیکا میان تخلخل مغناطیسی

مجتبی تارین^۱، مریم بابایی^۲، حسین عشقی^۳، مریم مقدم‌متین^۴ و امیر شکوه سلجوقی^{۵*}

۱. دانشجوی دکترای گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
۲. دکترای شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
۳. استاد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
۴. استاد زیست‌شناسی، گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
۵. دانشیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

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



10.30495/JACR.2023.1985186.2123

چکیده

در این پژوهش، انتقال هدفمند داروی پادسرطانی اسکولومول به سلول‌های سرطانی روده بزرگ از راه گسترش نانوذره‌های میان‌(مزو)تخلخل سیلیکای مغناطیسی (MMSNs) و پیوند عامل‌های متفاوت مانند واپایش‌گرهای دریچه‌ای طلا، بسیار پلی‌اتیلن-گلیکول (PEG) دوامی و آپتامر مربوط به مولکول‌های چسبنده سطح سلول‌های اپی‌تلیالی (EpCAM) به سطح نانوحامل صورت گرفت. پس از سنتز سامانه حمل دارویی، ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی آن ارزیابی شدند. همچنین، ویژگی پادسرطانی داروی اسکولومول و سامانه حمل دارویی با لیگاند ویژه آپتامر EpCAM و بدون آن در شرایط برون‌تنی مقایسه شد. بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نشان داد که نانوذره‌های MMSNs کروی با قطر حدود ۱۹ نانومتر بودند. اسکولومول با موفقیت در حفره‌های باز این نانوذره‌ها بارگذاری شد و درصد بارگذاری حدود ۳۹ درصد تخمین زده شد. همچنین، پس از فرایند درپوش‌گذاری و مسدوسازی حفره‌ها، نانوذره‌های Au-ELC-MMSN-NH₂ در طی ۹۶ ساعت، رهایش پیوسته و وابسته به pH نشان دادند. نتیجه‌های MTT نشان داد که این نانوذره‌ها سمیت چشمگیری را در برابر سلول‌های سرطانی روده بزرگ و بیان‌کننده گیرنده EpCAM در مقایسه با سلول‌های CHO اعمال می‌کنند. با توجه به نتیجه‌های امیدوارکننده APT-PEG-Au-ELC-MMSN-NH₂ سامانه تهیه‌شده می‌تواند به‌عنوان جایگزین درمانی اسکولومول برای سرطان روده بزرگ استفاده شود. هرچند، پیش از استفاده گسترده آن در حوزه بالینی، به آزمایش‌های بیشتری نیاز است.

واژه‌های کلیدی: سرطان روده بزرگ، اسکولومول، نانوذره‌های میان‌(مزو)تخلخل سیلیکا، دارورسانی هدفمند، واپایش رهایش دارو.

بهبود نیمه عمر آن‌ها، تجمع هدفمند آن‌ها در ریزمحیط توموری، کاهش توزیع غیرویه‌های و عوارض نامطلوب عامل‌های درمانی همراه است [۱۱]. نانوذره‌های میان (مزو)تخلخل سیلیکا (MSNs^۵) یکی از نانوحامل‌های امیدوارکننده در زمینه دارورسانی هستند که به دلیل تولید آسان در مقیاس گسترده، تخلخل زیاد و قابل تغییر، مساحت سطح مناسب و حلالیت در محلول‌های آبی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران در زمینه درمان سرطان قرار گرفتند [۱۲] و [۱۳]. سامانه‌های MSNs قابلیت طراحی بسیار متنوعی دارند به طوری که برای بهبود نتیجه‌های درمانی و اصلاح دارورسانی، سه رویکرد متفاوت همراه‌سازی سامانه‌های تصویربرداری به این نانوذره‌ها برای ردیابی فرایند درمان [۱۴ و ۱۵]، به کارگیری واپایش-گرهای دریچه‌ای حساس به محرک‌های داخلی و خارجی برای رهایش هوشمندانه عامل‌های درمانی [۱۶ و ۱۷] و هدف‌گیری فعال برای شناسایی سلول‌های سرطانی [۱۸ و ۱۹]، گزارش شده‌اند. نانوسترهای ترانوستیک^۶ با روش‌های غیرتهاجمی مانند تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI^۷) همراه شده و مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. برای مثال، هی^۸ و همکارانش گادالونیم اکسید (Gd₂O₃) را در مرکز نانوذره‌های سیلیکا قرار دادند و برای بررسی رهایش داروی شیمی‌درمانی دوکسوروبیسین^۹ (DOX) و تجمع نانوذره‌ها در ریزمحیط توموری، روش MRI را به کار گرفتند. نتیجه‌های تصویربرداری از خرگوش‌های حامل تومور نشان داد که مقدار سیگنال ساطع شده در زمان آسایش T1 پس از یک هفته ادامه دارد. از این رو، تزریق‌های نانوذره‌ها با فاصله یک هفته‌ای انجام شد [۲۰]. سوخت‌وساز سلول‌های سرطانی موجب تولید مقدار زیادی لاکتات، پروتون‌های اضافی و کربن دی‌اکسید در سلول‌های سرطانی شده که در مجموع منجر به اسیدی شدن (pH = ۶٫۸ - ۷٫۲) ریزمحیط توموری می‌شود [۲۱]. برپایه مطالعه‌های صورت گرفته، اسیدی شدن ریزمحیط توموری یکی از عامل‌های موثر در مهاجرت

سلول‌های سرطانی با قابلیت هدف‌گیری اندامک میتوکندری بوده و اثرات پادسرطانی آن در طیف گسترده‌ای از سرطان‌ها در محیط برون‌تنی و درون‌تنی به اثبات رسیده است [۱] و [۲]. همچنین، با چندین کارآزمایی بالینی (جدول ۱) سمیت سلولی سلول‌های سرطانی بررسی شد [۳ و ۴] و نتیجه‌های کلی نشان داد که سلول‌های سرطانی مناسبی را به تنهایی یا در ترکیب با سایر عامل‌های درمانی در بدن بیماران ایجاد می‌کند. برای مثال، نتیجه‌های به دست آمده از کارآزمایی بالینی در مرحله سوم برای بیماران ملانوما با سطح پایین لاکتات دهیدروژناز (LDH) نشان داد که این بیماران به درمان ترکیبی سلول‌های سرطانی-پاکلیتاکسل پاسخ امیدوارکننده‌ای دادند [۵]. این نتیجه‌ها نیز از فرضیه ارتباط بین حساسیت درمانی سرطان به سلول‌های سرطانی و سوخت‌وساز سلولی حمایت می‌کند. به طور کلی سلول‌های سرطانی با تجمع گونه‌های فعال اکسیژن (ROS^۳) در درون سلول، القای تنش اکسید و تغییر الگوهای بیانی در پاسخ به آن موجب بروز اثرات پادسرطانی مطلوب می‌شود [۶] تا [۹]. سلول‌های سرطانی نیز مشابه با سایر داروهای شیمی‌درمانی متداول، سمیت مشابهی را در برابر سلول‌های سالم و طبیعی ایجاد می‌کند. از این رو، موجب محدودیت در استفاده گسترده آن در حوزه درمانی شده است. در این زمینه، مودیکا-ناپولی تانو^۳ و همکارانش نشان دادند که سلول‌های سرطانی کارکرد راکیزه‌های^۴ سلول‌های سالم را مختل می‌کند، به طوری که تیمار با مقادیر بالاتر از ۴۰ میکرومولار از سلول‌های سرطانی موجب تولید ROS و کاهش چشمگیر پتانسیل غشای راکیزه‌ای در سلول‌های طبیعی می‌شود [۲۴]. به همین دلیل، گسترش و به کارگیری روش‌های درمانی جدید برای بهینه‌سازی رویکردهای درمانی پادسرطان مورد نیاز است. یکی از روش‌های درمانی امیدوارکننده استفاده از سامانه‌های حمل دارویی مبتنی بر فناوری نانو است که با مزایایی مانند افزایش حلالیت داروهای شیمی‌درمانی،

1. Elesclomol(N-malonyl-bis(N'-methyl-N' thiobenzoylhydrazide))
 3. Modica-Napolitano
 5. Mesoporous silica nanoparticles (MSNs)
 7. Magnetic resonance imaging (MRI)
 9. Doxorubicin (DOX)

2. Reactive oxygen species
 4. Mitochondrial
 6. Theranostics
 8. He

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

آمونیم هیدروکسید، N-متیل بنزوتیوهیدرازید^۴، تترامتیل آمونیم هیدروکسید (TMAH^۵)، هیدرازید، مالونیل کلرید^۶ (CH₂(COCl)₂)، تتراتیل اورتوسیلیکات (TEOS)^۷، (۳-آمینوپروپیل) تری اتوکسی سیلان (APTES^۸)، ستیل تری متیل-آمونیم برمید (CTAB^۹)، تیوگلیکولیک اسید، سدیم هیدروکسید، متیل هیدرازین و SPION از شرکت سیگما خریداری شدند. آپتامر تک رشته‌ای از نوع DNA با توالی 5'-amineCACTACAGAGGTTGCGTCTGTCCCA CGTTGTCATGGGGGGTTGGCCTG-3'-thiol از شرکت میکروسینت (سوئیس) خریداری شد. بسیار دو عاملی PEG (SH-PEG-COOH) از شرکت JenKem (آمریکا) تهیه شد. آنزیم تریپسین-EDTA، رنگ دی‌متیل تیازولیل دی‌فیل تترازولیم برمید (MTT^{۱۱})، سرم جنینی گاو (FBS^{۱۱})، محیط کشت Roswell Park Memorial Institute 1640 (RPMI 1640) و پنی سیلین-استرپتومایسین از شرکت گیکو اسکاتلند تهیه شد.

تهیه نانوذره‌های میان (مزو)تخلخل مغناطیسی (MMSNs)

نانوذره‌های متخلخل مغناطیسی SPION@MSN به روش استوبر^{۱۲} ساخته شدند. ۲۰۰ میلی گرم از نانوذره‌های SPION^{۱۳} در ۸۰ میلی لیتر از محلول ۸۰ درصد اتانول و آب پراکنده شد. سپس، یک میلی لیتر از ترکیب TEOS تحت گاز نیتروژن در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به صورت قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده و مخلوط ۲ ساعت هم‌زده شد. در مرحله

سلول‌های سرطانی، متاستاز، مقاومت در برابر درمان و مهار پاسخ ایمنی است [۲۲]. از این رو، واپایش رهایش داروی بارگذاری شده در نانوذره‌های سیلیکا با درپوش‌های حساس به pH مانند نانوذره‌های طلا برای یک رویکرد نوین، مورد توجه پژوهشگران بسیاری در حوزه درمان سرطان قرار گرفته است [۲۳ تا ۲۵]. انواع متفاوتی از لیگاندها مانند پیپتیدها، پادتن‌ها، پروتئین‌ها، پلی ساکاریدها، مولکول‌های کوچک و آپتامر برای هدف‌گیری فعال گسترش یافته‌اند [۲۶]. آپتامرها توالی کوتاه و تک‌رشته‌ای از نوکلئوتیدها هستند و می‌توانند به یک گیرنده هدف با میل ترکیبی بالا متصل شوند [۲۷]. آپتامرها ابزاری مناسب برای تحویل هدفمند و ویژه عوامل درمانی به سلول‌های مورد نظر هستند [۲۸]. EpCAM^۱ یکی از گیرنده‌های بیش‌بیین شده در سطح برخی از سلول‌های سرطانی و سلول‌های بنیادی سرطانی است و در پیام‌رسانی و تحریک فرایندهای مهم سلولی مانند رشد، تکثیر و مهاجرت سلول‌ها نقش دارد. از این رو، می‌تواند برای دارورسانی هدفمند به کار گرفته شود [۲۹].

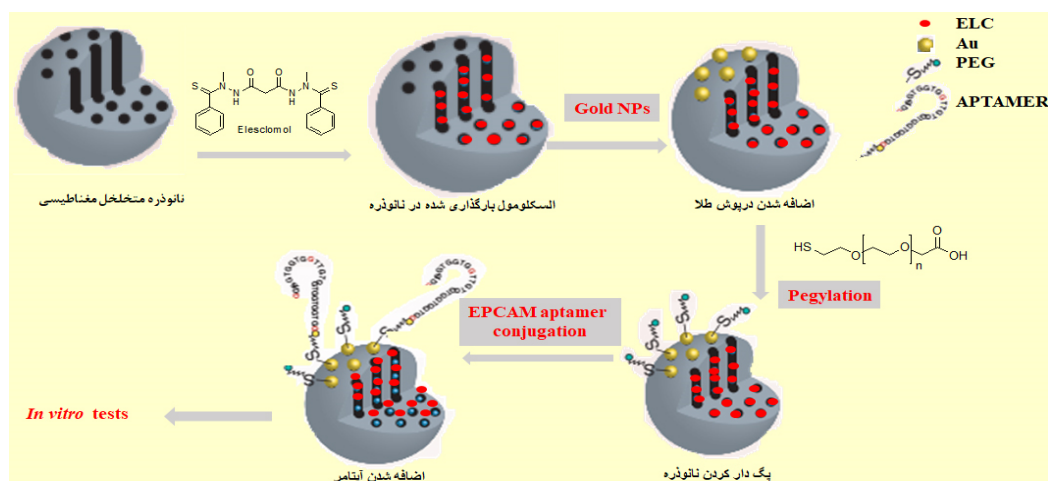
در این پژوهش، برای نخستین بار از سامانه حمل دارویی MSNs با هدف تحویل ویژه داروی اسکولومول به سلول‌های سرطانی روده بزرگ استفاده شد. بدین منظور ابتدا، نانوذره‌های مغناطیسی SPIONs در مرکز سامانه حمل دارویی MSNs قرار گرفت (MMSNs^۲) و یک نانوحامل ترانوستیک سنتز شد. سپس داروی شیمی‌درمانی اسکولومول در حفره‌های MSNs بارگذاری شد. برای واپایش رهایش دارو در مجاور سلول‌های سرطانی روده بزرگ، از درپوش‌های طلای حساس به pH استفاده شد (Au-NPs@ELC). در گام پایانی، بسیار پلی اتیلن گلیکول (PEG^۳) و آپتامر EpCAM به ترتیب با هدف بهبود زیست‌سازگاری و شناسایی ویژه گیرنده‌های EpCAM، به ساختار یادشده افزوده و برای بررسی‌های برون تنی استفاده شد.

1. Epithelial cell adhesion molecule (EpCAM)
3. Polyethylene glycol (PEG)
5. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH)
7. Tetraethyl orthosilicate (TEOS)
9. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)
11. Fetal bovine serum (FBS)
12. Stöber method

2. Magnetic MSNs (MMSNs)
4. N-Benzylidenemethanamine
6. Malonyl chloride
8. (3-Aminopropyl) triethoxysilane
10. 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT)
13. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION)

پیوند گروه آمین برای ایجاد بارهای مثبت ($MMSN-NH_2$) ابتدا ۱۶ میلی‌گرم از نانوذره‌های $SPION@MSN$ به دست آمده از مرحله پیشین در ۱۶ میلی‌لیتر اتانول پراکنده و سپس، ۶۰ میکرولیتر APTES به آن افزوده شد. پس از ۲۴ ساعت، نانوذره‌های آمین دار شده با دستگاه گریزانه در مدت ۲۰ دقیقه و با نیروی g ۱۰۰۰۰ جدا و سه بار با اتانول شسته شدند [۳۱].

بعد، نانوذره‌های تشکیل شده با دستگاه گریزانه (۶۰۰۰ دور در ثانیه به مدت ۱۵ دقیقه) جدا و در محلول حاوی 0.75 گرم CTAB در دو میلی‌لیتر NH_3 پراکنده شدند. پس از حدود ۳ ساعت، $SPION@MSN$ جمع‌آوری و در دمای 600 درجه سلسیوس در مدت ۵ ساعت خشک شد [۳۰].



شکل ۱ طرحواره کلی مراحل سنتز سامانه دارورسان هدفمند

جدول ۱ کارآزمایی‌های بالینی صورت گرفته در رابطه با داروی اسکولومول

منبع*	نتیجه‌ها	دارو یا داروهای مورد استفاده	وضعیت گزارش شده	مرحله	نوع سرطان
۲۶۷۳۲۴۳۷	اسکولومول ایمنی بسیار خوبی ایجاد کرد، ولی پاسخ بالینی مشاهده نشد.	اسکولومول	نامشخص	I	لوسمی حاد میلوئیدی
۱۷۲۵۵۲۸۱	سمیت اسکولومول مشابه پاکلیتاکسل بود و استفاده از این عامل ترکیبی برای بیماران قابل تحمل بود.	اسکولومول و پاکلیتاکسل	کامل	I	تومورهای سخت
۱۹۸۲۶۱۳۵	اثرات هم‌افزایی این دو عامل درمانی منجر به نتیجه‌های مطلوب درمانی شد و سمیت قابل قبولی نیز گزارش شد.	اسکولومول و پاکلیتاکسل	کامل	I/II	مالانوما
۲۳۴۰۱۴۴۷	ترکیب درمانی استفاده شده منجر به بقای معنادار بیماران بدون پیشرفت بیماری شد.	اسکولومول و پاکلیتاکسل	خاتمه طرح	III	مالانوما
۳۰۳۰۹۷۱	ترکیب درمانی استفاده شده توسط بیماران قابل تحمل بود، ولی پاسخ به درمان مناسب نبود.	اسکولومول و پاکلیتاکسل	کامل	II	سرطان تخمدان پیشرفته و سرطان صفاق
۱۶۷۸۴۰۲۹	اسکولومول موجب افزایش کارایی تاکسان از راه القای Hsp70 شد.	اسکولومول و تاکسان	کامل	II	سرطان بافت نرم

* کارآزمایی‌های مرتبط با اسکولومول با بررسی سامانه ClinicalTrials.gov انجام شد.

سنتز داروی اسکولومول

داروی اسکولومول در دو مرحله سنتز شد. نخستین مرحله ساخت N-متیل بنزوتیوهیدرازید و دومین مرحله واکنش حدواسط مرحله پیشین یعنی هیدرازید با مالونیل کلرید است تا اسکولومول به دست آمد. در مرحله اول، ۱۰ میلی مول اس-تیوگلیکولیک اسید در سود حل (۱/۸۵ گرم تیوگلیکولیک اسید در ۳۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید) و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۴ درجه سلسیوس در یخ هم‌زده شد. پس از آن متیل هیدرازین سرد (نگهداری شده در دمای یخچال) با حجمی مساوی (۳۰ میلی لیتر) به صورت قطره‌قطره افزوده شد. پس از اتمام واکنش، فاز آبی با دی کلرومتان و با کمک قیف جداکننده از فاز آلی جدا و چندین بار با سود ۰/۱ مولار شسته شد. سپس، ۲ میلی لیتر هپتان به آن افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در خلأ داخل خشکانه به N-متیل بنزوتیوهیدرازید تبدیل شد. در گام بعد، N-متیل بنزوتیوهیدرازید در حضور تری اتیلن آمین و اتیل استات خشک در حال هم‌زدن، افزوده و حل شد. سپس، با کاهش دما و افزودن مالونیل کلرید در دمای ۴ درجه سلسیوس به صورت قطره‌قطره، دوباره این مخلوط به مدت نیم ساعت هم‌زده شد. لایه آلی از لایه آبی با به کارگیری خلأ جدا شد و در پایان ترکیب اسکولومول با روش سوانگاری به دست آمد. فراورده پس از خشک شدن به صورت پودر جامد زرد نگره‌داری شد.

بارگذاری داروی اسکولومول در حفره‌های نانوبستر (ELC- $MMSN-NH_2$)

داروی اسکولومول سنتز و ۲ میلی گرم از آن با ۲ میلی گرم از نانوذره‌های آمین دار شده مخلوط و با شدت بالا روی هم‌زن هم‌زده شد. پس از ۴۸ ساعت، برای ارزیابی مقدار داروی بارگذاری شده (% LC) از روش غیرمستقیم استفاده شد. بدین منظور، نانوذره‌ها با گریزانه با نیروی ۵۰۰۰ دور در ثانیه به مدت ۲۰ دقیقه جدا شدند و محلول رویی به دست آمده در طول موج

۲۶۶ نانومتر با دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (UV/VIS) بررسی شد. در گام نهایی % LC و کارایی پوشینه‌داری^۲ (% EE) دارو به ترتیب با معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شدند.

$$(1) \quad 100 \times (\text{وزن کل نانوذره‌های بارگیری شده} / \text{وزن \% LC داروی موجود در مایع رویی} - \text{وزن داروی اولیه}) =$$

$$(2) \quad 100 \times (\text{وزن کل داروی اولیه} / \text{وزن داروی آزاد درون \% EE مایع رویی} - \text{وزن کل داروی اولیه}) =$$

پیوند واپایش‌گرهای درجه‌ای طلا برای ره‌ایش هوشمندانه (Au-ELC-MMSN-NH₂)

در این مرحله به منظور واپایش ره‌ایش هوشمندانه دارو از نانوذره‌های طلا برای مسدود کردن حفره‌های نانوذره‌های سیلیکا استفاده شد. ابتدا، ۲ میلی لیتر از محلول حاوی نانوذره‌های طلا به همراه ۲ میلی گرم از نانوذره‌های ELC-MMSN-NH₂ مخلوط و ۲۴ ساعت به صورت ملایم با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شدند [۲۴].

پوشش‌دهی سطح نانوذره‌ها با بسپار PEG (-Au-ELC-PEG) / MMSN-NH₂

در این مطالعه، سطح بیرونی نانوذره‌ها با بسپار دو عاملی PEG با هدف سنتز نانوذره‌های غیرهدفمند و زیست‌سازگار پوشش‌دهی شد. به مخلوط واکنش به دست آمده از مرحله پیشین، ۶ میلی گرم از بسپار PEG دو عاملی (-SH-PEG-COOH) افزوده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق، هم‌زده شد [۲۳].

پیوند آپتامر EpCAM با هدف سنتز نانوذره‌های هدفمند (APT-PEG-Au-ELC-MMSN-NH₂)

با هدف تحویل انتخابی و ویژه داروی اسکولومول با سامانه حمل دارو، از آپتامر EpCAM استفاده شد.

مقایسه اثرهای پادسرطانی نانوحامل‌های غیرهدفمند و هدفمند در محیط برون‌تنی

شناسایی ویژه سلول‌های بیان‌کننده گیرنده EpCAM و مقایسه سمیت سلولی از راه آزمون MTT صورت گرفت. بدین منظور، از دو رده سلولی با بیان متفاوتی از گیرنده EpCAM استفاده شد. رده سلولی سرطانی روده بزرگ (HT-29) برای سلول‌هایی با بیان بالای گیرنده EpCAM و رده سلولی تخمدان همستر چینی^۴ (CHO) با بیان کم این گیرنده انتخاب و از بانک سلولی انستیتو پاستور خریداری شدند. ابتدا سلول‌ها با تراکم $10^3 \times 6$ سلول در هر چاهک از ظروف کشت ۹۶ خانه‌ای به مدت ۲۴ ساعت کشت داده شدند. سپس، با غلظت‌های متفاوتی از داروی اسکولومول، نانوذره‌های غیرهدفمند و هدفمند (۳/۱۲۵، ۶/۲۵، ۱۲/۵، ۲۵، ۵۰ و $100 \mu\text{g/ml}$ با مقدار برابری از داروی اسکولومول بارگذاری شده در نانوبستر) به مدت ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت تیمار شدند. در هر یک از بازه‌های زمانی، محیط کشت حاوی ۱۰ درصد رنگ MTT تهیه و حدود ۲۰۰ میکرولیتر به هر یک از چاهک‌ها افزوده شد و به مدت ۴ ساعت در تاریکی در گرم‌خانه قرار داده شدند. سپس، محلول رویی هر یک از چاهک‌ها تخلیه و با دی‌متیل سولفوکسید (DMSO^۵)، نمک‌های تترازولیم حل شد. خوانش جذب نوری (OD) چاهک‌ها در طول موج ۵۷۰ نانومتر با دستگاه الایزا (Awareness Technology) انجام شد.

بررسی‌های آماری

رهایش داروی اسکولومول در دو pH متفاوت و سمیت گروه‌های متفاوت تیماری بر سلول‌ها با نرم‌افزار GraphPad Prism 6.1 رسم و مقایسه شدند. نمودارهای دوز-پاسخ و غلظت موثر (IC₅₀) برای دو رده سلولی و گروه‌های متفاوت تیماری با تجزیه و تحلیل وردایی یک‌طرفه^۶ و با مقایسه

ابتدا گروه‌های کربوکسیلیک اسید در سطح سامانه حمل دارو با افزودن ۱/۹۶ میلی‌گرم از NHS و ۳/۲۷ میلی‌گرم از EDC به مخلوط واکنش مرحله پیشین، فعال شد. سپس، ۰/۰۰۲ میکرومول از آبتامر EpCAM به نانوذره‌ها افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه در دمای ۴ درجه سلسیوس قرار داده شدند. نانوذره‌های هدفمند -APT-PEG-Au-ELC- MMSN-NH₂ با گریزانه جدا و برای ارزیابی مشخصات فیزیکی-شیمیایی و انجام مطالعه‌های برون‌تنی در ۱۰۰۰ میکرولیتر آب عاری از نوکلئاز، همگن شدند.

ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نانوذره‌های سنتز شده

قطر و پتانسیل زتا نانوذره‌ها در هر مرحله با پراکندگی نور پویا^۱ و با دستگاه Nano-ZS (Malvern, UK) دانشکده داروسازی مشهد تعیین شد. گروه‌های عاملی متصل شده به نانوذره‌ها با طیف‌سنج فرورسرخ تبدیل فوریه Thermo Nicolet مدل AVATAR 370 FTIR ساخت آمریکا، بررسی شد. ریخت‌شناسی و شکل ظاهری نانوذره‌های MMSNs با میکروسکوپ الکترونی عبوری با تفکیک بالا^۲ (HRTEM; FEI, USA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM; TESCAN MIRA, Czech Republic) بررسی شد. همچنین، کارایی درپوش‌گذاری در دو محیط کاراندام-شناختی و اسیدی با روش کیسه تراکافت^۳ ارزیابی شد. بدین منظور، حدود ۳ میلی‌گرم از نانوذره‌های Au-ELC-MMSN-NH₂ در ۳ میلی‌لیتر بافر پراکنده و در کیسه تراکافت با قطر منافذ ۱۰۰۰ Da قرار داده شد. کیسه تراکافت در دو ارلن حاوی ۳۰ میلی‌لیتر محیط رهایش با دو pH متفاوت (۷/۴ و ۵/۴) نهاده شد. ارلن‌ها به گرم‌خانه تکاننده‌دار منتقل و در دمای ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۹۶ ساعت قرار داده شدند. رهایش دارو در دو محیط ذکر شده در بازه‌های زمانی مشخص با دستگاه طیف‌سنج مرئی-فرابنفش بررسی شد.

1. Dynamic light scattering (DLS)
3. Dialysis
5. Dimethyl sulfoxide
7. Tukey's multiple comparison

2. High Resolution Transmission Electron Microscopy
4. Chinese hamster ovary (CHO)
6. One-Way ANOVA (analysis of variance)

چندگانه توکی^۱ به دست آمدند. آزمون‌ها سه بار تکرار و به صورت «میانگین \pm انحراف معیار» (Mean \pm SD) نمایش داده شدند. لازم به ذکر است، معناداری در سطح $p < 0.05$ ، در نظر گرفته شد.

نانوذره‌های طلا برای درپوش استفاده شد و طی یک واکنش ۲۴ ساعته تمام منافذ نانوذره‌های حاوی دارو مسدود شد. پس از افزودن واپایش‌گرهای دریچه‌ای طلا، بار سطحی و قطر Au-ELC-MMSN-NH₂ دارو به ترتیب ۱۱/۱۹- و ۵۴/۹۲ نانومتر گزارش شد. در گام بعد کارایی پیوند درپوش‌گذاری در دو محیط شبیه‌سازی‌شده با pH سلول‌های طبیعی و سرطانی بررسی شد تا از عدم نشت دارو در محیط کاراندام‌شناختی اطمینان لازم به دست آید. همان‌طور که در شکل ۲-D مشاهده می‌شود، بیشترین رهائش داروی اسکولومول در محیط اسیدی (pH مشابه با اندوزوم سلول‌های سرطانی) بوده، به طوری که رهائش در ۹۶ ساعت، ۴۲/۲۶ درصد تخمین زده شد که به مقدار معناداری از رهائش دارو در محیط طبیعی، ۵/۴ درصد، بیشتر است. در گام بعد، با هدف سنتز نانوذره‌های غیرهدفمند زیست‌سازگار از PEG استفاده و تمام سطح بیرونی نانوبستر پوشش‌دهی شد.

طیف FTIR ترکیب PEG-Au-ELC-MMSN-NH₂، نوار جدیدی را در ناحیه 1383 cm^{-1} نشان داد که مربوط به کشش گروه‌های C-OH است. برپایه انتظار، قطر نانوذره‌ها حدود ۱۴ نانومتر افزایش یافت و بار سطحی آن‌ها به ۱۲/۳۷- رسید. در بخش پایانی سنتز، برای تحویل ویژه داروی اسکولومول به سلول‌های سرطانی روده بزرگ از آپتامر EpCAM با هدف شناسایی هوشمندانه این سلول‌ها استفاده شد. قطر نهایی نانوذره‌های هدفمند، ۸۹/۳۵ نانومتر و بار سطحی آن‌ها ۱۴/۱۱- محاسبه شد.

قطر (A)، پتانسیل زتا (B)، پیوندهای (C) گروه‌های عاملی در هر مرحله از سنتز در طیف‌های FTIR بررسی و رهش داروی اسکولومول (D) از نانوذره‌های حاوی واپایش‌گرهای دریچه‌ای در دو محیط کاراندام‌شناختی و اسیدی نیز با یکدیگر مقایسه شدند (شکل ۲). نتیجه‌ها با سه بار تکرار و به صورت «میانگین \pm انحراف معیار» (Mean \pm SD) گزارش شدند.

بررسی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نانوذره‌های سنتز شده در این پژوهش، ابتدا نانوذره‌های متخلخل مغناطیسی MMSNs سنتز، سپس قطر و بار سطحی آن با آزمون DLS تخمین زده شد. این نانوذره‌ها بار سطحی منفی داشتند و قطر آن‌ها حدود ۱۹/۱۰ نانومتر گزارش شد (شکل‌های ۲-A و B). همچنین، همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، نانوذره‌های MMSNs کروی بودند، توزیع یکنواخت به همراه منافذ باز داشتند. آزمون FTIR نیز نشان داد که نوارهای موجود در 1088 cm^{-1} و 806 cm^{-1} به ترتیب مربوط به Si-O، Fe-O و Si-O-Si هستند [۳۲] که حاکی از سنتز موفق نانوذره‌های MMSNs است. پس از تأیید آماده‌سازی این نانوذره‌های پایه، گروه آمین به ساختار افزوده شد و گروه‌های عاملی جدید در نواحی 1588 cm^{-1} و 2931 cm^{-1} دیده شد که به ترتیب مربوط به کشش‌های گروه‌های N-H و CH₂-CH₂ هستند. این نتیجه‌ها، گواهی پیوند موفقیت‌آمیز گروه‌های آمیدی به سطح نانوذره‌های MMSN بود. همچنین، در تأیید نتیجه‌های به دست آمده، بار سطحی نانوذره‌ها نیز از گستره منفی به مثبت تغییر و قطر آن‌ها حدود ۳ نانومتر افزایش یافت. تصاویرهای HR-TEM نشان داد (شکل ۳-ب)، نانوذره‌ها منافذ بازی داشتند که منجر به بارگذاری موفقیت‌آمیز داروی اسکولومول شد؛ به طوری که LC و EE به ترتیب حدود ۳۹ و ۸۸ درصد بود. همچنین، بار سطحی و قطر نانوذره‌های ELC-MMSN-NH₂ به ترتیب ۸/۵۴- و ۳۵/۲۶ نانومتر محاسبه شد. در گام سوم، برای دستیابی به رهائش واپایش‌شده و هوشمندانه داروی اسکولومول، از

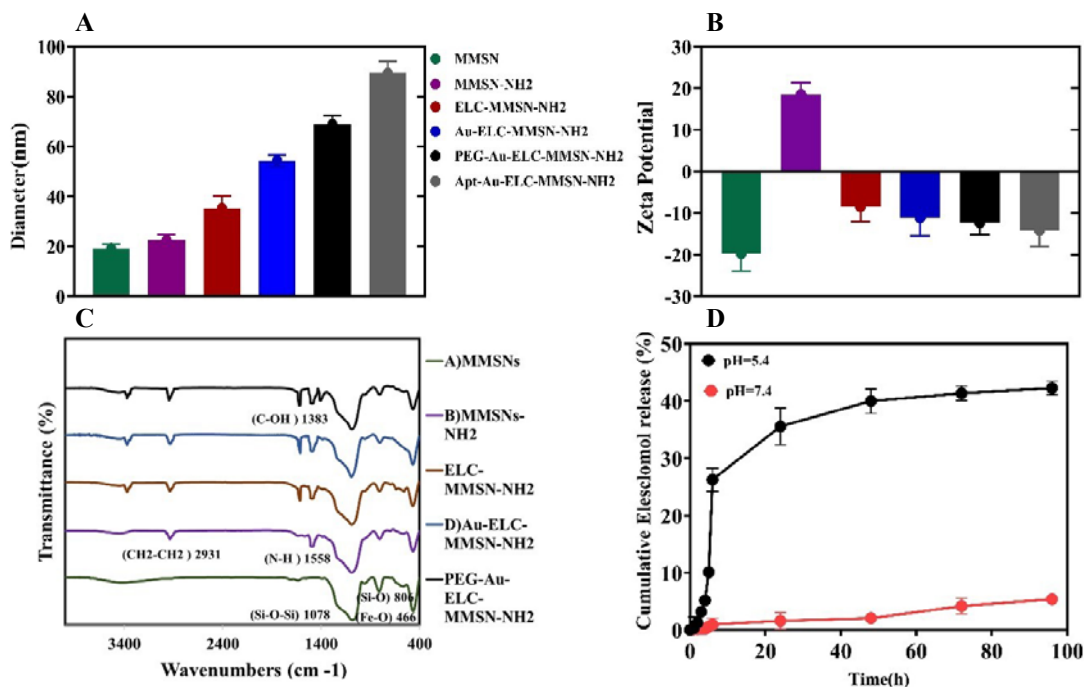
نتیجه‌ها و بحث

بررسی ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی نانوذره‌های سنتز شده

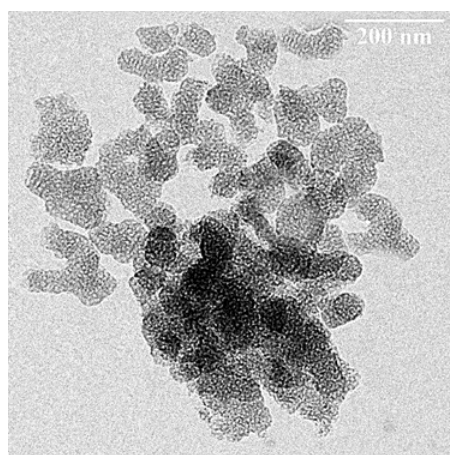
در این پژوهش، ابتدا نانوذره‌های متخلخل مغناطیسی MMSNs سنتز، سپس قطر و بار سطحی آن با آزمون DLS تخمین زده شد. این نانوذره‌ها بار سطحی منفی داشتند و قطر آن‌ها حدود ۱۹/۱۰ نانومتر گزارش شد (شکل‌های ۲-A و B). همچنین، همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، نانوذره‌های MMSNs کروی بودند، توزیع یکنواخت به همراه منافذ باز داشتند. آزمون FTIR نیز نشان داد که نوارهای موجود در 1088 cm^{-1} و 806 cm^{-1} به ترتیب مربوط به Si-O، Fe-O و Si-O-Si هستند [۳۲] که حاکی از سنتز موفق نانوذره‌های MMSNs است. پس از تأیید آماده‌سازی این نانوذره‌های پایه، گروه آمین به ساختار افزوده شد و گروه‌های عاملی جدید در نواحی 1588 cm^{-1} و 2931 cm^{-1} دیده شد که به ترتیب مربوط به کشش‌های گروه‌های N-H و CH₂-CH₂ هستند. این نتیجه‌ها، گواهی پیوند موفقیت‌آمیز گروه‌های آمیدی به سطح نانوذره‌های MMSN بود. همچنین، در تأیید نتیجه‌های به دست آمده، بار سطحی نانوذره‌ها نیز از گستره منفی به مثبت تغییر و قطر آن‌ها حدود ۳ نانومتر افزایش یافت. تصاویرهای HR-TEM نشان داد (شکل ۳-ب)، نانوذره‌ها منافذ بازی داشتند که منجر به بارگذاری موفقیت‌آمیز داروی اسکولومول شد؛ به طوری که LC و EE به ترتیب حدود ۳۹ و ۸۸ درصد بود. همچنین، بار سطحی و قطر نانوذره‌های ELC-MMSN-NH₂ به ترتیب ۸/۵۴- و ۳۵/۲۶ نانومتر محاسبه شد. در گام سوم، برای دستیابی به رهائش واپایش‌شده و هوشمندانه داروی اسکولومول، از

الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HRTEM) (ب) ارزیابی شد. تصویرهای مربوط در شکل ۳ ارائه شده‌اند.

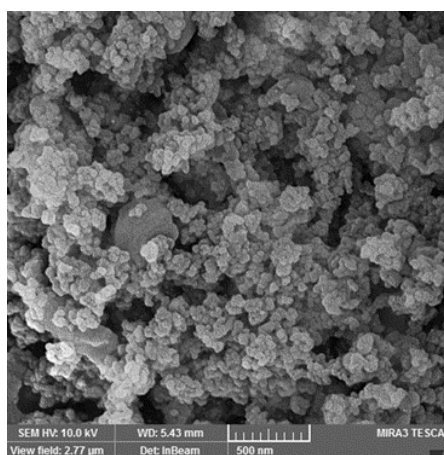
شکل و همگن بودن نانوذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (الف) و میکروسکوپ



شکل ۲ قطر (A)، پتانسیل زتا (B)، بررسی پیوندهای گروه‌های عاملی در طیف‌های FTIR (C) نمونه‌ها و رهش داروی اسکولومول از نانوذره‌های حاوی واپایش‌گرهای دریچه‌ای در دو محیط کاراندام‌شناختی و اسیدی (D)



ب



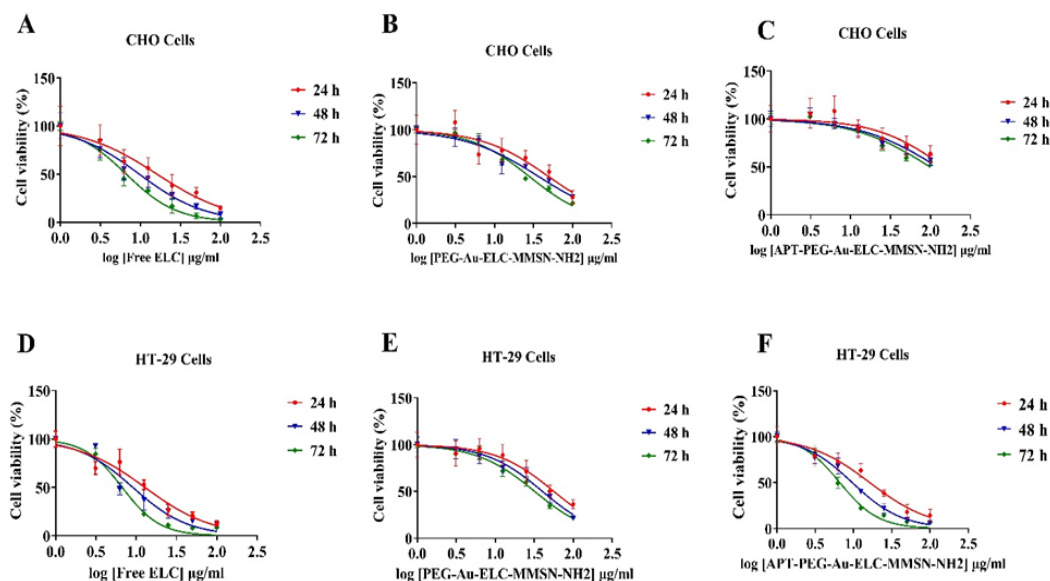
الف

شکل ۳ تصویرهای FESEM (الف) و HR-TEM (ب) نانوذره‌های سیلیکای متخلخل مغناطیسی (MMSNs)

اسکولومول و نانوذره‌های غیرهدفمند با کارکرد ناویژه، سمیت مشابهی نسبت به هر دو رده سلولی داشتند. مقادارهای IC_{50} (غلظتی از ماده که در آن، نیمی از سلول‌ها زنده هستند؛) به‌دست‌آمده از بررسی‌های آماری در سه بازه زمانی ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت نشان داد که نانوحامل هدفمند سمیت ناچیزی در مقایسه با گروه غیرهدفمند و داروی اسکولومول در برابر سلول‌های CHO نشان داد که بیانگر القای سمیت انتخابی نانوذره‌های APT-PEG-Au-ELC-MMSN-NH₂ است.

بررسی اثر پادسرطانی نانوذره‌ها در برابر سلول‌های سرطانی روده بزرگ

کارایی گزینشی و ویژه نانوحامل هدفمند با نانوحامل غیرهدفمند و داروی اسکولومول در برابر رده‌های سلولی بیان‌کننده گیرنده EpCAM و سلول‌ها با بیان بسیار کم این گیرنده بررسی شد. منحنی دوز-پاسخ در شکل ۴ نشان داده شده است و حاکی از سمیت چشمگیر نانوذره‌های هدفمند در برابر سلول‌های سرطانی روده بزرگ و همچنین، سمیت ناچیز در برابر رده سلولی CHO است. برپایه انتظار، داروی



شکل ۴ نمودارهای دوز-پاسخ ناشی از داروی اسکولومول، نانوذره‌های غیرهدفمند و هدفمند در برابر سلول‌های CHO (A، B و C) و HT-29 (D، E و F) در سه بازه زمانی ۲۴ (A و D)، ۴۸ (B و E) و ۷۲ ساعت (C و F)

جدول ۲ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون MTT و مقایسه مقادارهای IC_{50}^*

IC_{50} (µg/ml) ± SD (CHO cells)			IC_{50} (µg/ml) ± SD (HT-29 cells)			نمونه‌ها
۷۲ ساعت	۴۸ ساعت	۲۴ ساعت	۷۲ ساعت	۴۸ ساعت	۲۴ ساعت	
۶۶۶ ± ۱,۲۸	۹۶۹ ± ۰,۵۴	۱۶,۱۲ ± ۳,۵۷	۶,۷۰ ± ۱,۴۵	۹,۰۸ ± ۲,۴۲	۱۲,۸۵ ± ۱,۷۱	داروی اسکولومول
۳۲,۰۵ ± ۱,۴۷	۳۶,۷۸ ± ۲,۰۴	۴۹,۴۲ ± ۱,۲۵	۳۲,۰۵ ± ۴,۶۹	۴۰,۳۵ ± ۱,۹۵	۵۶,۴۲ ± ۱,۹۹	PEG-Au-ELC-MMSN-NH ₂
۹۸,۶۳ ± ۱,۸۷	۱۲۲,۸ ± ۱,۷۸	۱۴۸,۶ ± ۲,۳۴	۶۶۴ ± ۲,۳۷	۹,۶۶ ± ۳,۹۵	۱۶,۳۸ ± ۳,۲۹	APT-PEG-Au-ELC-MMSN-NH ₂

* IC_{50} نشان دهنده غلظتی از دارو یا نانوحامل است که در آن فقط نیمی از سلول‌ها زنده هستند.

برون تنی بررسی شد [۳۶]. انتقال و تحویل عامل‌های درمانی با سامانه‌های حمل دارویی فرایند پیچیده‌ای است و می‌بایست بر موانع زیادی همچون نیمه‌عمر، شناسایی ویژه سلول‌های سرطانی در ریزمحیط توموری، رهایش واپایش شده عامل‌های درمانی، سرنوشت نانوذره‌ها در بدن، چگونگی توزیع و دفع آن‌ها چیره شد [۳۷ و ۳۸]. افزودن بسپارهایی همچون PEG، پلی-وینیل‌الکل^۳، دکستران، گلوکوز و کیتوسان به نانوحامل‌ها به‌طور موثری پایداری کلژییدی آن‌ها را بهبود بخشیده و موجب فرار آن‌ها از سامانه ایمنی می‌شود. در نتیجه، این نانوحامل‌ها نیمه‌عمر مناسبی دارند و می‌توانند از راه فرایند افزایش نفوذپذیری و احتیاس (EPR^۴) در ریزمحیط توموری تجمع یابند. به همین ترتیب برای رسیدن به دارورسانی موفق، طراحی دقیق و کارآمد مورد نیاز است. در پژوهشی، برای نخستین بار از سامانه حمل دارویی ترانوستیک MMSNs برای تحویل داروی اسکولومول به سلول‌های سرطانی روده بزرگ استفاده شد [۳۹]. نانوذره‌ها SPION برای عامل ترانوستیک و قابل ردیابی با تصویربرداری در مرکز سامانه حمل دارویی قرار گرفت تا نظارت کامل بر درمان فراهم شود. داروی شیمی‌درمانی اسکولومول در حفره‌های نانوحامل بارگذاری شد و برای رهایش هوشمندانه دارو از درپوش‌های طلا استفاده شد. همچنین، زیست‌سازگاری و نیمه‌عمر بالای نانوذره‌ها از راه پوشش‌دهی سطح بیرون با بسپار PEG مدیریت و نانوذره‌های غیرهدفمند سنتز شدند. در پایان، برپایه بیش‌بیاں گیرنده EpCAM در سلول‌های سرطانی روده بزرگ از لیگاند ویژه آن، آپتامر EpCAM، برای دارورسانی ویژه استفاده شد [۴۰].

نتیجه‌های پژوهش حاضر نشان داد که تغییرهای صورت گرفته در هر مرحله مانند الحاق هسته ترانوستیک، افزودن گروه‌های آمیدی، پیوند نانوذره‌های طلا، پوشش‌دهی با بسپار PEG و پیوند لیگاند با موفقیت انجام شده است. به‌طور کلی،

سرطان روده بزرگ یکی از شایع‌ترین بدخیمی‌ها دستگاہ گوارش بوده و دومین عامل مرگ و میر در جهان به حساب می‌آید [۳۳]. سازوکار مولکولی سرطان روده بزرگ به‌صورت دقیق مشخص نشده است، ولی عامل‌هایی همچون افزایش سن، چاقی، التهاب، سابقه خانوادگی و جهش در ژن‌هایی مانند BRCA2 می‌توانند منجر به بروز این بیماری شود [۳۴]. در حال حاضر شیمی‌درمانی از جمله درمان‌های متداول برای سرطان روده بزرگ است. به‌طور کلی این روش با ارائه داروهای پادسرطانی مانند اسکولومول، دوکسوروبیسین، ۵-فلورورابینول (5-FU)، به تنهایی یا ترکیب با چندین دارو و با معیایی همچون کارکرد ناویژه، سمیت زیاد، مقاومت دارویی و عدم کارایی همراه است. از این‌رو، پژوهشگران به دنبال یافتن روش‌های ایمن‌تر و مناسب‌تر هستند و با هدف دستیابی به «رضایت بیماران»، روش‌های متفاوت درمانی را توسعه داده‌اند. یکی از روش‌های درمانی نوپا، استفاده از سامانه‌های حمل دارویی است که بر مبنای نانوذره‌ها طراحی می‌شوند [۳۵]. این سامانه‌ها با قابلیت واپایش رهایش دارو و بهبود خواص پادسرطانی داروها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. در این زمینه، نانوحامل MSN را برای حمل ویژه و هدفمند داروی 5-FU به کار برده شد و همچون پژوهش حاضر با استفاده از نانوذره‌های طلا، PEG و آپتامر تزئین شد. نتیجه‌های امیدوارکننده در جهت کاهش سمیت داروی شیمی‌درمانی 5-FU منجر به این شد که اثر نانوحامل یادشده بر داروی اسکولومول نیز بررسی شود [۴۴]. همچنین، لیو^۱ و همکارانش از نانوحامل MSNs برای تحویل ویژه داروی پادسرطانی تریپتولید^۲ به سلول‌های سرطانی روده بزرگ LNCaP استفاده کردند. با توجه به قابلیت طراحی و مهندسی سامانه‌ها، پس از بارگذاری دارو درپوش‌های حساس به محرک pH از نوع PAH-DA به سامانه افزوده شد و کارایی آن در محیط

1. Liu
3. Polyvinyl alcohol

2. Triptolide
4. Enhanced permeability and retention (EPR)

استفاده کردند. همچنین، برای افزایش زیست‌سازگاری به سامانه طراحی‌شده بسپار PEG افزودند و ساختار مهندسی‌شده در برابر رده سلولی سرطانی روده بزرگ ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان داد که LC حدود ۱۷ درصد بود و بار سطحی سامانه دارورسانی در گستره مثبت قرار داشت و قطر آن‌ها ۳۶۶ نانومتر بود. پس از تیمار سلول‌های سرطانی روده بزرگ با نانوذره‌ها، مهاجرت آن‌ها مهار شد و سمیت سلولی حدود ۳/۸ برابر بیشتر از تیمار با داروی فنبدازول به‌تنهایی بود [۷].

نتیجه‌گیری

نتیجه‌های به‌دست‌آمده از این مطالعه نشان داد که استفاده از سامانه طراحی‌شده دارویی MMSN به‌طور چشمگیری اثرهای نامطلوب داروی اسکولمول را کاهش و مزایای زیادی در درمان سرطان روده بزرگ ارائه داد که می‌تواند برای یک روش موثر در درمان سرطان روده بزرگ به‌کارگرفته شود. این سامانه با بهره‌گیری از نانوفناوری، قابلیت تحویل دارو به‌صورت دقیق به سلول‌های سرطانی را در مقایسه با روش‌های درمانی سنتی و متداول، داشت. در نتیجه، سامانه MMSN می‌تواند برای یک روش موثر و نوین در درمان سرطان روده بزرگ استفاده شود. اگرچه توسعه این نانوذره‌های هدفمند در حوزه بالینی، همچنان نیاز به آزمون‌ها و بررسی‌های بیشتری دارد.

سپاسگزاری

این پژوهش در آزمایشگاه‌های شیمی معدنی و زیست-شناسی سلولی مولکولی و با حمایت دانشگاه فردوسی مشهد (۵۲۶۷۲) انجام شد و بدین وسیله نویسندگان، مراتب قدردانی خود را اعلام می‌کنند.

حضور گروه‌های عاملی موردنظر، تغییرهای بار سطحی و قطر نانوذره‌ها در مراحل متفاوت تأیید شد و سامانه حمل دارویی هدفمند با قطر حدود ۸۹ نانومتر سنتز شد. ویژگی پادسرطانی و کارکرد گزینشی نانوذره‌های هدفمند در برابر سلول‌های سرطانی روده بزرگ HT-29 ارزیابی و تأیید شد. به‌طورمشابه، لیو و همکارانش از نانوذره‌های MSNs برای حمل داروی شیمی-درمانی دوکسوروبیسین استفاده کردند و واپایش‌گرهای درپچه‌ای حساس به pH اسیدی کلسیم کربنات (CaCO_3) را برای مسدودسازی منافذ به‌کار بردند. همچنین، در این طراحی، از غشای سلول‌های سرطانی روده بزرگ نیز برای پوشش‌دهی سطح بیرونی سامانه حمل دارویی و فرار از سامانه ایمنی استفاده شد. نانوحامل نهایی با قطر ۱۰۰ نانومتر سنتز و سمیت آن در برابر رده سلولی LNCaP ارزیابی شد. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که ره‌ایش دارو وابسته به pH و زمان بود و نانوحامل سمیت قابل‌توجهی را در مقایسه با داروی دوکسوروبیسین در دو محیط برون‌تنی و درون‌تنی نشان داد [۴۱]. به‌نظر می‌رسد که پیوند الکتروستاتیک گروه‌های مثبت آمین موجود در سطح MSNs و گروه‌های منفی سیترات در نانوذره‌های طلا، عامل اصلی فرایند درپوش‌گذاری است [۲۳] و کارایی آن با آزمون ره‌ایش بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که در محیط اسیدی نانوذره‌های طلا منافذ MSNs را ترک می‌کنند و منجر به ره‌اسازی داروی اسکولمول می‌شوند. در مطالعه دیگری، دو داروی پاکلیتاکسل و آرسنیک‌تیرواکسیداز به‌صورت هم‌زمان در حفره‌های نانوذره‌ها MSN بارگذاری شدند. پلی‌آکرلیک اسید برای واپایش‌گرهای درپچه‌ای استفاده شد و برای شناسایی ویژه سلول‌های سرطانی پستان از پپتید ویژه F56 استفاده شد. نتیجه‌های برون‌تنی و درون‌تنی نشان داد که سامانه حمل دارویی با تحویل دو دارو به‌صورت هم‌زمان موجب القای سمیت در سلول‌های سرطانی شدند [۴۲]. اصفهانی و همکارانش نیز از داروی پادسرطانی فنبدازول^۱ برای بارگذاری در حفره‌های نانوذره‌های MSNs

1. Fenbendazole

- [1] Arkaban H, Jaberi J, Bahramifar A, Emameh RZ, Farnoosh G, Taheri RA, et al. Fabrication of Fe (III)-Doped Mesoporous Silica Nanoparticles as Biocompatible and Biodegradable Theranostic System for Remdesivir Delivery and MRI Contrast Agent. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023;110398. doi: [org/10.1016/j.inoche.2023.110398](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110398)
- [2] Babaei M, Abnous K, Taghdisi SM, Amel Farzad S, Peivandi MT, Ramezani M, et al. Synthesis of theranostic epithelial cell adhesion molecule targeted mesoporous silica nanoparticle with gold gatekeeper for hepatocellular carcinoma. *Nanomedicine*. 2017;12(11):1261-79. doi: [org/10.2217/nmm-2017-0028](https://doi.org/10.2217/nmm-2017-0028)
- [3] Barui S, Cauda V. Multimodal decorations of mesoporous silica nanoparticles for improved cancer therapy. *Pharmaceutics*. 2020;12 (6) :527. doi: [org/10.3390/pharmaceutics12060527](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12060527)
- [4] Buccarelli M, D'Alessandris QG, Matarrese P, Mollinari C, Signore M, Cappannini A, et al. Elesclomol-induced increase of mitochondrial reactive oxygen species impairs glioblastoma stem-like cell survival and tumor growth. *Journal of Experimental & Clinical Cancer Research*. 2021;40:1-17. doi: [org/10.3390/cancers14246193](https://doi.org/10.3390/cancers14246193)
- [5] Chen S, Sun L, Koya K, Tatsuta N, Xia Z, Korbut T, et al. Syntheses and antitumor activities of N' 1, N' 3-dialkyl-N' 1, N' 3-di-(alkylcarbonothioyl) malonohydrazide: The discovery of elesclomol. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*. 2013;23(18):5070-6. doi: [org/10.1016/j.bmcl.2013.07.032](https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2013.07.032)
- [6] Cheng Y-J, Qin S-Y, Ma Y-H, Chen X-S, Zhang A-Q, Zhang X-Z. Super-pH-sensitive mesoporous silica nanoparticle-based drug delivery system for effective combination cancer therapy. *ACS Biomaterials Science & Engineering*. 2019;5(4):1878-86. doi: [org/10.1021/acsbiomaterials.9b00099](https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00099)
- [7] Esfahani MKM, Alavi SE, Cabot PJ, Islam N, Izake EL. PEGylated Mesoporous Silica Nanoparticles (MCM-41): A promising carrier for the targeted delivery of fenbendazole into prostate cancer cells. *Pharmaceutics*. 2021;13(10):1605. doi: [org/10.3390/pharmaceutics14081579](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14081579)
- [8] Farjadian F, Roointan A, Mohammadi-Samani S, Hosseini M. Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, pharmaceutical applications, biodistribution, and biosafety assessment. *Chemical Engineering Journal*. 2019;359:684-705. doi: [org/10.1016/j.cej.2018.11.156](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.156)
- [9] Feng L, Dong Z, Tao D, Zhang Y, Liu Z. The acidic tumor microenvironment: a target for smart cancer nano-theranostics. *National Science Review*. 2018;5(2):269-86. doi: [org/10.1093/nsr/nwx062](https://doi.org/10.1093/nsr/nwx062)
- [10] Fu Z, Xiang J. Aptamers, the nucleic acid antibodies, in cancer therapy. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020 ;21(8):2793. doi: [org/10.3390/ijms21239123](https://doi.org/10.3390/ijms21239123)
- [11] Gires O, Pan M, Schinke H, Canis M, Baeuerle PA. Expression and function of epithelial cell adhesion molecule EpCAM: where are we after 40 years? *Cancer and Metastasis Reviews*. 2020;39:969-87. doi: [org/10.1007/s10555-020-09898-3](https://doi.org/10.1007/s10555-020-09898-3)
- [12] He K, Li J, Shen Y, Yu Y. pH-Responsive polyelectrolyte coated gadolinium oxide-doped mesoporous silica nanoparticles (Gd₂O₃@MSNs) for synergistic drug delivery and magnetic resonance imaging enhancement. *Journal of Materials Chemistry B*. 2019;7(43):6840-54. doi: [org/10.1039/C8TA11172C](https://doi.org/10.1039/C8TA11172C)
- [13] Hedley D, Shamas-Din A, Chow S, Sanfelice D, Schuh AC, Brandwein JM, et al. A phase I study of elesclomol sodium in patients with

- acute myeloid leukemia. *Leukemia & lymphoma*. 2016;57(10):2437-40. doi: [org/10.3390/biomedicines9080852](https://doi.org/10.3390/biomedicines9080852)
- [14] Iranpour S, Bahrami AR, Nekooei S, Matin MM. Improving anti-cancer drug delivery performance of magnetic mesoporous silica nanocarriers for more efficient colorectal cancer therapy. *Journal of Nanobiotechnology*. 2021;19(1):1-22. doi: [org/10.1186/s12951-021-01056-3](https://doi.org/10.1186/s12951-021-01056-3)
- [15] Iranpour S, Bahrami AR, Saljooghi AS, Matin MM. Application of smart nanoparticles as a potential platform for effective colorectal cancer therapy. *Coordination Chemistry Reviews*. 2021;442:213949. doi: [org/10.1016/j.ccr.2021.213949](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213949)
- [16] Kato Y, Ozawa S, Miyamoto C, Maehata Y, Suzuki A, Maeda T, et al. Acidic extracellular microenvironment and cancer. *Cancer cell international*. 2013;13:1-8. doi: [org/10.1186/1475-2867-13-89](https://doi.org/10.1186/1475-2867-13-89)
- [17] Keshavarz H, Khavandi A, Alamolhoda S, Naimi-Jamal MR. pH-Sensitive magnetite mesoporous silica nanocomposites for controlled drug delivery and hyperthermia. *RSC advances*. 2020;10(64):39008-16. doi: [org/10.1039/D0RA06916G](https://doi.org/10.1039/D0RA06916G)
- [18] Kirshner JR, He S, Balasubramanyam V, Kepros J, Yang C-Y, Zhang M, et al. Elesclomol induces cancer cell apoptosis through oxidative stress. *Molecular cancer therapeutics*. 2008;7(8):2319-27. doi: [org/10.1158/1535-7163.MCT-08-0298](https://doi.org/10.1158/1535-7163.MCT-08-0298)
- [19] Koochi Moftakhari Esfahani M, Alavi SE, Cabot PJ, Islam N, Izake EL. Application of mesoporous silica nanoparticles in cancer therapy and delivery of repurposed anthelmintics for cancer therapy. *Pharmaceutics*. 2022;14(8):1579. doi: [org/10.3390/pharmaceutics14081579](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14081579)
- [20] Li S-D, Huang L. Stealth nanoparticles: high density but sheddable PEG is a key for tumor targeting. *Journal of controlled release: official journal of the Controlled Release Society*. 2010;145(3):178. doi: [org/10.1016/j.jconrel.2010.03.016](https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2010.03.016)
- [21] Li Y, Duo Y, Bi J, Zeng X, Mei L, Bao S, et al. Targeted delivery of anti-miR-155 by functionalized mesoporous silica nanoparticles for colorectal cancer therapy. *International journal of nanomedicine*. 2018;13:1241. doi: [org/10.2147/IJN.S18290](https://doi.org/10.2147/IJN.S18290)
- [22] Liu C-M, Chen G-B, Chen H-H, Zhang J-B, Li H-Z, Sheng M-X, et al. Cancer cell membrane-cloaked mesoporous silica nanoparticles with a pH-sensitive gatekeeper for cancer treatment. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019;175:477-86. doi: [org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.038](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.038)
- [23] Liu C-M, Chen G-B, Lin L-H, Zhang J-B, Guo S-M, Sheng M-X. Mesoporous silica nanoparticles with surface transformation ability for prostate cancer treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021;621:126592. doi: [org/10.1016/j.colsurfa.2021.126592](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126592)
- [24] Modica-Napolitano JS, Bharath LP, Hanlon AJ, Hurley LD. The anticancer agent elesclomol has direct effects on mitochondrial bioenergetic function in isolated mammalian mitochondria. *Biomolecules*. 2019;9(8):298. doi: [org/10.3390/biom9080298](https://doi.org/10.3390/biom9080298)
- [25] Mohammed A, Reza A, Shokooch Saljooghi A. Using magnetic mesoporous silica nanoparticles armed with EpCAM aptamer as an efficient platform for specific delivery of 5-fluorouracil to colorectal cancer cells. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2023;10. doi: [org/10.3389/fbioe.2022.1095837](https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1095837)
- [26] Nagai M, Vo NH, Ogawa LS, Chimmanamada D, Inoue T, Chu J, et al. The oncology drug elesclomol selectively transports copper to the mitochondria to induce oxidative stress in cancer cells. *Free Radical Biology and Medicine*. 2012;52(10):2142-50. doi: [org/10.1016/j.freeradbiomed.2012.03.017](https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2012.03.017)
- [27] O'Day SJ, Eggermont AM, Chiarion-Sileni V, Kefford R, Grob JJ, Mortier L, et al. Final results of phase III SYMMETRY study:

- randomized, double-blind trial of elesclomol plus paclitaxel versus paclitaxel alone as treatment for chemotherapy-naive patients with advanced melanoma. *Journal of Clinical Oncology*. 2013;31(9):1211-8. doi: [org/10.1200/JCO.2012.44.5585](https://doi.org/10.1200/JCO.2012.44.5585)
- [28] Olivas A, Price RS. Obesity, inflammation, and advanced prostate cancer. *Nutrition and Cancer*. 2021;73(11-12):2232-48. doi: [org/10.1080/01635581.2020.1856889](https://doi.org/10.1080/01635581.2020.1856889)
- [29] She X, Chen L, Velleman L, Li C, Zhu H, He C, et al. Fabrication of high specificity hollow mesoporous silica nanoparticles assisted by Eudragit for targeted drug delivery. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2015;445:151-60. doi: [org/10.1016/j.jcis.2014.12.053](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.053)
- [30] Siegel RL, Miller KD, Wagle NS, Jemal A. Cancer statistics, 2023. *CA: a cancer journal for clinicians*. 2023;73(1):17-48. doi: [org/10.3322/caac.21763](https://doi.org/10.3322/caac.21763)
- [31] Su S, M Kang P. Recent advances in nanocarrier-assisted therapeutics delivery systems. *Pharmaceutics*. 2020;12(9):837. doi: [org/10.3390/pharmaceutics12090837](https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12090837)
- [32] Tiburcius S, Krishnan K, Jose L, Patel V, Ghosh A, Sathish C, et al. Egg-yolk core-shell mesoporous silica nanoparticles for high doxorubicin loading and delivery to prostate cancer cells. *Nanoscale*. 2022;14(18):6830-45. doi: [org/10.1039/D2NR00783E](https://doi.org/10.1039/D2NR00783E)
- [33] Torabi M, Aghanejad A, Savadi P, Barzegari A, Omid Y, Barar J. Fabrication of mesoporous silica nanoparticles for targeted delivery of sunitinib to ovarian cancer cells. *BioImpacts*. 2023. doi: [org/10.34172/bi.2023.25298](https://doi.org/10.34172/bi.2023.25298)
- [34] Torabi M, Aghanejad A, Savadi P, Barzegari A, Omid Y, Barar J. Targeted Delivery of Sunitinib by MUC-1 Aptamer-Capped Magnetic Mesoporous Silica Nanoparticles. *Molecules*. 2023;28(1):411. doi: [org/10.3390/molecules28010411](https://doi.org/10.3390/molecules28010411)
- [35] Tsvetkov P, Coy S, Petrova B, Dreishpoon M, Verma A, Abdusamad M, et al. Copper induces cell death by targeting lipoylated TCA cycle proteins. *Science*. 2022;375(6586):1254-61. doi: [org/10.1126/science.abf0529](https://doi.org/10.1126/science.abf0529)
- [36] Wong HN, Lewies A, Haigh M, Viljoen JM, Wentzel JF, Haynes RK, et al. Anti-melanoma activities of artemisone and prenylated amino-artemisinins in combination with known anticancer drugs. *Frontiers in Pharmacology*. 2020;11:558894. doi: [org/10.3389/fphar.2020.558894](https://doi.org/10.3389/fphar.2020.558894)
- [37] Wu J. The enhanced permeability and retention (EPR) effect: The significance of the concept and methods to enhance its application. *Journal of Personalized Medicine*. 2021;11(8):771. doi: [org/10.3390/jpm11080771](https://doi.org/10.3390/jpm11080771)
- [38] Xu Y, Zhao H, Hou J. Correlation between overexpression of EpCAM in prostate tissues and genesis of androgen-dependent prostate cancer. *Tumor Biology*. 2014;6695:700-35. doi: [org/10.1007/s13277-014-1892-2](https://doi.org/10.1007/s13277-014-1892-2)
- [39] Zhang B-b, Chen X-j, Fan X-d, Zhu J-j, Wei Y-h, Zheng H-s, et al. Lipid/PAA-coated mesoporous silica nanoparticles for dual-pH-responsive codelivery of arsenic trioxide/paclitaxel against breast cancer cells. *Acta Pharmacologica Sinica*. 2021;42(5):832-42. doi: [org/10.1038/s41401-021-00648-x](https://doi.org/10.1038/s41401-021-00648-x)
- [40] Zhang Y, Zhi Z, Jiang T, Zhang J, Wang Z, Wang S. Spherical mesoporous silica nanoparticles for loading and release of the poorly water-soluble drug telmisartan. *Journal of Controlled Release*. 2010 ;145(3):257-63. doi: [org/10.1016/j.jconrel.2010.04.029](https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2010.04.029)
- [41] Zheng P, Zhou C, Lu L, Liu B, Ding Y. Elesclomol: a copper ionophore targeting mitochondrial metabolism for cancer therapy. *Journal of Experimental & Clinical Cancer Research*. 2022;41(1):1-13. doi: [org/10.1186/s13046-022-02485-0](https://doi.org/10.1186/s13046-022-02485-0)
- [42] Zhou J, Rossi J. Aptamers as targeted therapeutics: current potential and challenges. *Nature reviews Drug discovery*. 2017 ;16(3):181-202. doi: [org/10.1038/nrd.2016.199](https://doi.org/10.1038/nrd.2016.199)

- [43] Zhu D, Hu C, Liu Y, Chen F, Zheng Z, Wang X. Enzyme-/redox-responsive mesoporous silica nanoparticles based on functionalized dopamine as nanocarriers for cancer therapy. ACS Omega. 2019;4(4):6097-105. doi: org /10.1021/acsomega.8b02537
- [44] Kamil Mohammad Al-Mosawi A, Bahrami AR, Nekooei S, Saljooghi AS, Matin MM. Using magnetic mesoporous silica nanoparticles armed with EpCAM aptamer as an efficient platform for specific delivery of 5-fluorouracil to colorectal cancer cells. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology. 2023;14(1):33-49 doi: org /10.61186/JCT.14.1.33

A comprehensive review of corrosion prevention methods for perovskite solar cells

M. Mirzaee^{1,*}, T. Mohebbi², A. Rashidi³

1. Assistant Prof. of Non-metallic Materials Research Group, Niroo Research Institute, Tehran, Iran.
2. Ph.D Student of Chemistry Department, Kashan university, Kashan, Iran.
3. Professor of Carbon and Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.

Abstract: In recent years, perovskite solar cells (PSCs) have been considered one of the most promising photovoltaic technologies due to their affordability and excellent performance. However, perovskites are sensitive to parameters such as humidity, oxygen, temperature, and electrical bias. Changes in the composition and structure of materials from the precursor to the resulting perovskite lead to various defects. During long-term operation, these defects often act as the initiation of degradation to deteriorate PSC performance. Thus, various techniques have been designed to control these parameters, which include removing corrosion sites during construction, eliminating corrosion sites during machine operation, and preventing contact between the corrosive environment and perovskite. In this review, the lifetime of PSC is discussed from the point of view of corrosion science. Finally, the use of a series of anti-corrosion strategies (passivation, surface coating, machining) in corrosion science, significantly increases the stability of perovskite cells.

Keywords: Perovskites, solar cell, corrosion, lifetime, anti-corrosion.

Immobilization of palladium nanoparticles on the magnetic quantum dots based on the carbon of chitosan and its catalytic efficiency in reduction of nitroarenes

F .Rafiee^{1,*}, N .Tajfar²

1. Associate Prof .of Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student in Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

Abstract: Quantum dot carbon nanoparticles based on magnetic chitosan ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}$) were prepared through hydrothermal carbonization of chitosan biopolymer and then magnetization with iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles. Then, in the presence of palladium chloride in ethanol as a solvent under reflux conditions without using a reducing agent, palladium nanoparticles were stabilized on the surface of carbon quantum dots, and finally, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CQD}@\text{Pd}$ nanocatalyst was obtained. The prepared nanocatalyst was characterized by photoluminescence (PL), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Inductively coupled plasma (ICP), Vibrating-sample magnetometry (VSM), and X-ray diffraction (XRD) techniques. The efficiency of this magnetic nanocatalyst was evaluated in the reduction reaction of nitroarene derivatives as environmental pollutants, with electron-donating and electron-withdrawing. In the presence of prepared nanocatalyst, at room temperature, and in $\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ (1:1) as green solvent, aniline derivatives were obtained in excellent yields at short reaction times. Moreover, the nanocatalyst was separated by applying an external magnet and reused at least for four successive runs without a decrease in its catalytic activity.

Keyword: Carbon-based quantum dots, Chitosan, Palladium, Nitroarene reduction.

Optimizing the process of chemical coagulation and electrocoagulation in the treatment of Shahid Tandgoyan petrochemical wastewater

H.R. Nooraeinia¹ and S. Tourani^{2,*}

1. M.Sc. Student of Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

Abstract: In this research, using the response surface method, the efficiency of the chemical coagulation and electrocoagulation processes in the treatment of Shahid Tangyuan petrochemical wastewater was modeled and optimized. The composition of Shahid Tangyuan petrochemical wastewater containing 20-60 ppm of cobalt and manganese was used in this experiment. By employing Design Expert software, an excellent agreement was obtained between the model and experimental observations in the removal efficiency of cobalt and manganese. By using the chemical coagulation method at a temperature of 25 °C, a mixing speed of 120 rpm and time of 90 minutes, pH equal to 6, and initial concentration of 20 ppm for cobalt and manganese, the best removal efficiency of cobalt and manganese was 59.8 and 57.2%, respectively. The optimal parameters in the electrocoagulation process to remove cobalt and manganese were 46 minutes of equilibrium time, pH equal to 6, and voltage of 25.8 volts. The removal efficiency was 98.3% for cobalt and 96.4% for manganese by combined chemical coagulation and electrocoagulation processes.

Keywords: Cobalt, Manganese, Chemical coagulation, Electrocoagulation.

Design and manufacture of electrospun wound dressing based on polyvinylpyrrolidone fibers modified with aloe vera compounds for the treatment of skin edema

S.Sh. Amini Dehkordi¹, N. Aghamohamadi², J. Shabani Shayeh^{3,*}

1. M.Sc. Student of Protein Research Center, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

2. Instructor of School of Chemistry, University of Tehran, Tehran, Iran.

3. Assistant Prof. of Protein Research Center, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, a new type of wound dressing based on polyvinyl pyrrolidone polymer (PVP) modified by extracted compounds from aloe vera (Av) was prepared by electrospinning method. After achieving optimal preparation conditions using experimental design method, the prepared material was characterized using infrared Fourier transform spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry analysis, and thermogravimetric analysis. The results of the studies showed that by using the optimal conditions, smooth filament of PVP without node with the diameter of about 100 nm can be achieved. PVP-Av and PVP-Av-Film fiber diameter as well as fibers with a special therapeutic coating were about 105 and 120 nm, respectively with a suitable surface to volume ratio. The results of the investigations showed that the use of polymer coating on the wound dressing not only increase its mechanical resistance, but also increase the hydrophilicity of this wound dressing. In addition, the results of biological investigations showed that this wound dressing has very little toxicity for biological cells and can be used to treat skin edema.

Keywords: Wound dressing, Electrospinning, Aloe vera, Polyvinylpyrrolidone, Skin inflammation

Solubility of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate ionic liquid at high pressure

M. Mirzaei^{1*}, F. Azimi², B. Mokhtarani³, A. Sharifi⁴

1. Assistant Prof. of Applied Chemistry, Department of New Technologies, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
2. M.Sc. Student in Chemical Engineering, Department of Petroleum Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
3. Professor of Chemical Engineering, Department of Petroleum Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.
4. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of New Technologies, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract

The experimental data of CO₂ solubility in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate [Bmim][NO₃] were obtained in the temperature range of 25-60 °C and the pressure up to 4.6 MPa. The adsorption process was studied in a double-walled stainless steel batch reactor with the operational capability of bearing pressure up to 10 MPa, which was equipped with a mechanical stirrer, pressure and temperature sensors. By starting the CO₂ adsorption process, the pressure inside the reactor began to drop, and the equilibrium point was when there was no pressure drop within 15 minutes. The findings showed that the solubility of CO₂ in [Bmim][NO₃] increased with increasing pressure and decreasing temperature. By entering the equilibrium points obtained from the experiments in the Span-Wagner equation of state, the molar volume (V_m) and fugacity (f_{CO_2}) were obtained, which were finally used to obtain the Henry's law constants at zero pressure of CO₂ (K^o_{H,CO_2}) in the ionic liquid [Bmim][NO₃].

Keywords: Carbon dioxide adsorption, Imidazolium-based ionic liquid, Henry's law constant.

Preparation of nanocomposites of graphene-metal-organic framework based on bismuth by laser ablation in liquid and investigation of optical properties and antibacterial activities of them

N. Motakef-Kazemi^{1,*}, F. Ataei², D. Dorrnian³

1. Associate Prof. of Department of Medical Nanotechnology, Faculty of Advanced Sciences and Technology, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Ph.D of Laser Lab, Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Professor of Laser Lab, Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: Pulsed laser ablation (PLA) was used for the first time to synthesis graphene nanocomposites and bismuth-based metal-organic framework (Bi-MOF) in liquid environment. In this work, Bi-MOF nanostructures were synthesized by laser ablation of bismuth target as a connector center, benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (BTC) as a bridging ligand, and methanol (MeOH) and dimethylformamide (DMF) as a solvent. In the first step, three samples of Bi-MOF nanostructures were produced in three different ligand concentrations. Then MOF-graphene nanocomposites were produced by Nd:YAG pulsed laser ablation of graphite target in the three obtained Bi-MOF nanostructures samples. The nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD) to study the crystal structure, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to determine functional groups, field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM) to present the morphology, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy to evaluate the band gap of the samples. The antibacterial activity of the samples was evaluated against *Escherichia coli* (*E. coli*) as Gram-negative bacterium and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) as Gram-positive bacterium. Based on the results, pulsed laser ablation is an environmentally friendly method that is able to produce MOF-graphene nanocomposites in a short period of time, and these nanostructures can be widely used, including in neutralizing harmful bacteria.

Keywords: Laser ablation, Metal-organic framework, Graphene, Nanocomposite.

Optimizing oxidative desulfurization of diesel of Tehran Refinery using acid catalysts in the presence of hydrogen peroxide

M. Khorshidnia¹, A. Farshi^{2,*}, M. Behmaei³

1. MSc Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemical Engineering, Research Group Refining ,Oil Industry Research, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Chemistry, Department of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, desulfurization of diesel from Tehran Refinery was investigated by oxidation method. To investigate this process, the performance of different advanced oxidation systems (acetic acid/hydrogen peroxide, formic acid/hydrogen peroxide) along with acetonitrile extraction were investigated for desulfurization of diesel fuel with 13370 ppm primary sulfur in a discontinuous reactor. The effect of different operating factors such as molar ratio of acid to sulfur ($n_{\text{acid}}/n_{\text{s}}$) (15, 20, and 25), molar ratio of hydrogen peroxide (oxidant) to sulfur ($n_{\text{o}}/n_{\text{s}}$) (5, 10, and 15), temperature and also reaction time were investigated. Many tests showed that in the optimal conditions for removing sulfur from gas oil with the acetic acid/hydrogen peroxide system, the amount of sulfur reached to 9130 ppm with an efficiency of 31%, and with the formic acid/hydrogen peroxide system, the amount of sulfur reached to 2500 ppm with an efficiency of 81%. Also, the examination of the experiments confirmed this point that it is not possible to completely remove the sulfur from heavy oil fractions such as diesel with normal oxidative desulfurization methods.

Keywords: Gasoil, Oxidative Desulfurization, Acetic acid, Formic acid, Hydrogen peroxide, Catalyst.

Combination of two liquid microextraction methods for extraction and determination of copper in water samples by using flame atomic absorption spectroscopy

M. Raziee

Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, the method of emulsion micro-extraction with the help of ultrasonic waves based on the freezing of floating organic drop along with flame atomic absorption device was used to extract, pre-concentrate and measure copper in different water samples. The copper cation forms a complex with the ligand under suitable conditions and is transferred from the aqueous phase to the organic phase of the extractant which is injected into the aqueous solution with a microsyringe. With the help of ultrasonic waves, very fine droplets of extracting solvent are dispersed in the aqueous phase and a cloudy emulsion solution is formed. The use of centrifuge and ice bath in this method leads to the freezing of microdrops of organic solvent from the surface of the aqueous solution, which are collected and introduced to the atomic absorption device for measurement with ethanol as a carrier. Factors affecting copper complex formation and extraction were investigated and optimal conditions were reported. Analytical figures of merit were evaluated in the proposed method, and the results were acceptable and better than previous reports. The efficiency of the extraction method was successfully confirmed in different water samples.

Keywords: Microextraction, Copper determination, Preconcentration, Flame atomic absorption spectroscopy, water samples.

Targeted delivery of Elesclomol to colorectal cancer using a drug delivery system based on magnetic mesoporous silica nanoparticles

M. Tarin¹, M. Babaei², H. Eshghi³, M. Moghadam Matin^{4,*}, A. Shokoh Saljooghi^{5,*}

1. PhD Student of Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
2. PhD of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
3. Professor of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
4. Professor of Biology, Department of Biology, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.
5. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

Abstract: In this research, the targeted delivery of elesclomol to colorectal cancer cells was explored through the development of magnetic mesoporous silica nanoparticles (MMSNs) loaded with elesclomol and surface modification with gold gatekeepers, bifunctional polyethylene glycol (PEG) polymer, and epithelial cell adhesion molecule (EpCAM) aptamers to improve drug delivery performance. The physicochemical properties of nanocarriers were characterized and the cellular toxicity of elesclomol, and nano-delivery system with and without EpCAM aptamer modification has been investigated in vitro. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) showed that MMSNs had a uniform spherical morphology with a diameter of 19 nm and a negative surface charge. Elesclomol was successfully encapsulated in the open porous structure of the nanocarrier. The encapsulation efficiency (EE) and drug loading capacity (LC) were about 88% and 39%, respectively. Moreover, the prepared Au-ELC-MMSN-NH₂ displayed pH responsive and sustained drug release within 96 h. Targeted nano-delivery systems were prepared with a final diameter of 89 nm and a negative surface charge. The MTT assay revealed that the targeted nano-delivery system induced highly effective cytotoxicity on colorectal cancer cells-expressing EpCAM aptamer (HT-29) compared to the CHO cells. This engineered nano-platform is a promising elesclomol replacement therapy for colorectal cancer. However, further experiments are required before it can be practiced in the clinic.

Keywords: Colorectal cancer, Elesclomol, Mesoporous silica nanoparticles, Targeted therapy, Controlled release.

* Corresponding author Email:
saljooghi@um.ac.ir & matin@um.ac.ir

Editorial Board

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

Advisory Board

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

Application of nanohydrogels in improving the performance of wound dressings and drug delivery 116

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

Biodiesel production from castor oil in the presence of lipase/calcium alginate biocatalyst: Optimizing and evaluation of temperature, catalyst amount, and methanol to oil ratio effects 117

A. Davoodimehr, A. Shakeri, M. Barati

Comparative study on the effect of natural rubber protein content obtained by Kjeldahl method and FTIR spectroscopy on the tensile properties of the natural rubber based compound 118

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

Performance Investigation of MoO₃/Clin and Mn₂O₃-MoO₃/Clin nanocomposites in adsorption/catalytic oxidation process of thiophen 119

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

Preparation and investigation of antioxidant behavior of edible films based on carboxymethyl cellulose containing mint essential oil and olive oil 120

S. Pourbeyram, M. Koshesh

Green synthesis of silver nanoparticles mediated using Mentha spicata leaf extract and electrospun silver/polyamide 6 nanofibers preparation for removal of copper ions from aqueous medium and isotherm and kinetics adsorption study 121

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

Synthesis and characterization of copper oxide/graphene oxide nanocomposite functionalized with nanoplatinum for efficient adsorption of cefixime antibiotic from aqueous solutions 122

P. Arabkhani, A. Asfaram

Stereoselective and triphenylphosphine-catalyzed synthesis of 2,2'-azanediyldifumarate and 2-benzoylfumarate: Preparation of the Tekfidra drug derivatives 123

S.J. Hosseini, S. Ali-Asgari

Magnesium ferrite/reduced graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic application in pollutant degradation and fuel production 124

M. Ghanimati, M. Lashgari, V. Binas

JARC

Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 17, No. 3, Autumn 2023

Copyright and Publisher:
Islamic Azad University, North Tehran Branch

Scientific Rank Certificate

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

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

Editors:

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

Head of Secretariat:

M. Alem (Ph. D)

Designer:

M. Saki Entezami

Address:

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

Tel-Fax: 021-77009848

Email: jacr@iaiu-tnb.ac.ir

www.jacr.ir

JARC

Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 17, No. 3, Autumn 2023

ISSN: 1735-9937



Islamic Azad University

- **Application of nanohydrogels in improving the performance of wound dressings and drug delivery** 116
M.H. Karami, M. Abdouss, M.R. Kalae, O. Moradi
- **Biodiesel production from castor oil in the presence of lipase/calcium alginate biocatalyst: Optimizing and evaluation of temperature, catalyst amount, and methanol to oil ratio effects** 117
A. Davoodimehr, A. Shakeri, M. Barati
- **Comparative study on the effect of natural rubber protein content obtained by Kjeldahl method and FTIR spectroscopy on the tensile properties of the natural rubber based compound** 118
M. Sadeghi, M. Malekzadeh, S. Taghvaei-Ganjali, F. Motiee
- **Performance Investigation of MoO₃/Clin and Mn₂O₃-MoO₃/Clin nanocomposites in adsorption/catalytic oxidation process of thiophen** 119
M. Khatamian, Z. Chenari, A. Yavari, B. Divband, Z. Karimi, S. Mohammadzadeh, B. Mardangahi, S. Fazli-Shokouhi
- **Preparation and investigation of antioxidant behavior of edible films based on carboxymethyl cellulose containing mint essential oil and olive oil** 120
S. Pourbeyram, M. Koshesh
- **Green synthesis of silver nanoparticles mediated using Mentha spicata leaf extract and electrospun silver/polyamide 6 nanofibers preparation for removal of copper ions from aqueous medium and isotherm and kinetics adsorption study** 121
S. Mahdavi Ghajari, M.R. Allah Gholi Ghasri, S. Sedaghat, F. Adhami, S. Habibi
- **Synthesis and characterization of copper oxide/graphene oxide nanocomposite functionalized with nanoplatinum for efficient adsorption of cefixime antibiotic from aqueous solutions** 122
P. Arabkhani, A. Asfaram
- **Stereoselective and triphenylphosphine-catalyzed synthesis of 2,2'-azanediylidifumarate and 2-benzoylfumarate: Preparation of the Tekfidra drug derivatives** 123
S.J. Hosseini, S. Ali-Asgari
- **Magnesium ferrite/reduced graphene oxide nanocomposite and its photocatalytic application in pollutant degradation and fuel production** 124
M. Ghanimati, M. Lashgari, V. Binas