



سنتز نانوساختارهای پرایسler نهش یافته بر روی سیلیکا و کاربرد آن ها

برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی

کد مقاله: ۱۰۱۶۳

شهره جلالی^۱، علی احمدپور^۲، فاطمه فراش بامحرم^۲، مجید ممهد هروی^۱

چکیده

در این مقاله نانوساختارهای پرایسler نهش یافته بر روی سیلیکا سنتز شد و برای اولین بار مشخصات این نانو ساختارها تعیین گردیده و فعالیت فتوکاتالیستی آن ها برای حذف متیلن بلو به عنوان یک رنگ آلی بررسی شد. نتایج نشان دادند که این نانوساختارها می توانند به عنوان فتوکاتالیست ناهمگن مؤثر در حضور اکسید کننده برای حذف رنگ متیلن بلو بکار روند. همچنین اثر مقدار نانوکاتالیست بر روی سرعت تخریب رنگ بررسی شد و مشخص گردید که با افزایش مقدار کاتالیست، سرعت تخریب رنگ آلی افزایش می یابد.

کاربرد نانو ذرات فلزی در ازدیاد برداشت از مخازن نفت سنگین

علی جلوه گر فیلبند^۱

کد مقاله: ۱۰۱۶۴

چکیده

نفت های سنگین به دلیل مشکلات استخراج ناشی از بالا بودن گرانیروی هنوز تا حدود زیادی دست نخورده باقی مانده اند و بخشی از منابع قابل توجه نفتی بشمار می آیند. در حال حاضر، استخراج از مخازن نفت سنگین با استفاده از روشهای ازدیاد برداشت حرارتی، CHOPS، تزریق گاز امتزاجی و تزریق حلال صورت می پذیرد. در این مقاله، مزایای سه فرآیند مجاز از هم شامل روشهای حرارتی، تزریق گاز امتزاجی و تزریق حلال با یکدیگر ترکیب شده و یک فرآیند جدید برای کاهش گرانیروی نفت سنگین ارائه شده است. در این پژوهش، از نانو ذرات فلزی برای افزایش هدایت حرارتی دی اکسیدکربن فوق بحرانی یا سیال تزریقی کاهنده گرانیروی (VRI) برای کاهش گرانیروی نفت سنگین استفاده شده است. یک ماده فعال سطحی قابل حل در دی اکسیدکربن فوق بحرانی نیز برای تقویت این کاهش گرانیروی به مخلوط اضافه شده است. بنابراین، خواص حرارتی نانو ذرات فلزی، خواص شیمیایی و حلالیت مواد فعال سطحی و خواص امتزاجی دی اکسیدکربن فوق بحرانی و سیال تزریقی کاهنده گرانیروی، همه با هم به کاهش گرانیروی نفت سنگین و تسهیل در استخراج این نوع نفت، کمک می کنند.

Preparation of Nanochitosan using maleic acid

Camellia Zareie¹, Ghasem Najafpour Darzi¹, Mazyar Sharifzadeh baei^{2*}

کد مقاله: ۱۰۱۶۵

Abstract

Reduction in nanochitosan size makes it a superior environmental friendly material and improves nanochitosan properties, strength and Antibacterial effects. In this research paper nanochitosan was prepared by a novel method based on ionic gelation using low-molecular-weight chitosan and maleic acid. The produced nanochitosan characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Atomic Force Microscopy (AFM) analysis. The particle size was dependent on the chitosan and maleic acid concentration used in preparation method and pH of the solution. Nanoparticles with sizes smaller than 100 nm were achieved; that can be extremely important for various applications. The obtained nanoparticles showed very homogeneous morphology showing a quite uniform particles size distribution and a rather spherical shape.



سنتز نانوساختارهای پرایسلر نهش یافته بر روی سیلیکا و کاربرد آن ها برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول های آبی

شهره جلالی^{۱*}، علی احمدپور^۲، فاطمه فراش بامحرم^۳، مجید ممهد هروی^۴

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۳دانشیار گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مشهد

^۴استاد گروه شیمی، دانشگاه الزهرا تهران

چکیده

در این مقاله نانوساختارهای پرایسلر نهش یافته بر روی سیلیکا سنتز شد و برای اولین بار مشخصات این نانو ساختارها تعیین گردیده و فعالیت فتوکاتالیستی آن ها برای حذف متیلن بلو به عنوان یک رنگ آلی بررسی شد. نتایج نشان دادند که این نانوساختارها می توانند به عنوان فتوکاتالیست ناهمگن مؤثر در حضور اکسید کننده برای حذف رنگ متیلن بلو بکار روند. همچنین اثر مقدار نانوکاتالیست بر روی سرعت تخریب رنگ بررسی شد و مشخص گردید که با افزایش مقدار کاتالیست، سرعت تخریب رنگ آلی افزایش می یابد.

کلمات کلیدی

نانوساختار- پرایسلر نهش یافته- سیلیکا - متیلن بلو

نکات برجسته پژوهش

- نانو ساختارهای پرایسلر نهش یافته بر روی سیلیکا سنتز و تعیین مشخصات شدند.
- از این نانوساختارها برای حذف متیلن بلو به عنوان یک رنگ آلی استفاده شد.
- مشخص گردید که نانوساختارهای پرایسلر نهش یافته، فتوکاتالیست های خوبی برای حذف رنگ ها هستند.

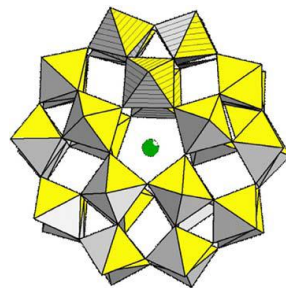
*shohreh.jalali@stu-mail.um.ac.ir

۱- مقدمه

دفع پساب های صنعتی حاوی رنگ های آلی به داخل زمین و آب باعث آلودگی های شدید گردیده و خطرهای محیط زیستی گسترده ای را در کشورهای مختلف ایجاد کرده است. قوانین و استانداردهای بین المللی بسیار سخت گیرانه ای در رابطه با تصفیه پساب های رنگی قبل از دفع آن ها به محیط زیست وجود دارد. در میان انواع مختلف رنگ ها، رنگ های کاتیونی متفاوتی از جمله متیلن بلو در صنعت تولید رنگ و رنگ کردن پشم استفاده می شوند [۱]. علاوه بر این، متیلن بلو در میکروبیولوژی، جراحی و تشخیص نیز استفاده می شود [۲]. روش های متعددی برای تصفیه پساب حاوی متیلن بلو وجود دارد. متداول ترین روش هایی که برای حذف متیلن بلو استفاده می شوند اکسیداسیون بیولوژیکی و ته نشینی شیمیایی هستند [۱]. فرآیندهای تصفیه شیمیایی در این زمینه روش های مؤثرتری می باشند [۳]. علاوه بر این، روش های تخریب رنگ با حذف فتوکاتالیستی بر روی یک ساپورت جامد مثل هتروپلی اسیدها و TiO_2 نیز از روش های پیشنهادی جالب هستند [۴و۵].

در سال های اخیر بر روی هتروپلی اسیدها به عنوان سوپر اسیدهای جامد، کاتالیست های اکسایش-کاهش و فتوکاتالیست، مطالعات گسترده ای انجام شده است [۶]. هتروپلی اسیدها به طبقه ی بزرگی از آنیون های کلاستری اکسیژن-فلز تعلق دارند. این کاتالیست ها سبز هستند و با توجه به ایمنی، مقدار بسیار کم هدر رفت و عدم خوردگی و قابلیت جداسازی که دارند، به محیط زیست آسیبی نمی رسانند.

با توجه به شیمی سبز، فرآیندهای صنعتی متعددی وجود دارند که از کاتالیست های هتروپلی اسید به عنوان کاتالیست های اکسیداتیو اسیدی هم در فرم جامد و هم در فرم محلول استفاده می کنند [۶]. لیکن کاربردهای این ترکیبات جامد اسیدی به عنوان کاتالیست سبز در واکنش های کاتالیستی همگن و ناهمگن نیاز به توسعه دارد. اسید پرایسلر $H_{14}[NaP_5 W_{30} O_{110}]$ به عنوان یک هتروپلی اسید، کاتالیستی با اسیدیته بالا و فعالیت کاتالیستی عالی در واکنش های فتوکاتالیستی محسوب می شود [۷و۸]. شکل ۲ ساختار پرایسلر را نشان می دهد.



شکل ۲: ساختار پرایسلر [۹].

اخیراً نانوساختارهای پرایسلر نهش یافته بر روی سیلیکا توسط این گروه تحقیقاتی معرفی شده [۶] و فعالیت کاتالیستی آنها بررسی گردیده است [۱۰ و ۱۱]. در ادامه این پژوهش ها که در زمینه ی کاربرد کاتالیست پرایسلر و نانو ذرات آن می باشد، در تحقیق حاضر برای اولین بار فعالیت این نانوساختارهای نهش یافته بر روی سیلیکا جهت حذف و تخریب رنگ آلی متیلن بلو تحت نور ماورای بنفش و در حضور هیدروژن پراکسید به عنوان اکسید کننده مورد بررسی قرار گرفته است.



۲- بخش تجربی

متیلن بلو، هیدروژن پراکسید (۳۵٪) و سایر مواد شیمیایی از کمپانی مرک آلمان خریداری شده و به همان صورت استفاده گردید. اسید پرایسلر و نانوساختارهای پرایسلر نهش یافته بر روی سیلیکا بر اساس مطابق با روش های ذکر شده در مقالات قبلی سنتز شدند [۶ و ۷].

برای مثال در یک واکنش نمونه، ۳۰ میلی لیتر از محلول متیلن بلو، هیدروژن پراکسید و نانوساختارهای پرایسلر نهش یافته بر روی سیلیکا در یک بشر شیشه ای مجهز به همزن مغناطیسی مخلوط می شوند. مخلوط بدست آمده توسط گاز نیتروژن قبل از پرتودهی پاکسازی شده و سپس محلول در تاریکی به مدت ۲۰ دقیقه به وسیله ی همزن مغناطیسی هم زده می شود. سپس محلول توسط یک لامپ بخار جیوه فشار بالا با توان ۱۲۵ وات به عنوان منبع نور ماورای بنفش در دمای ثابت اتاق پرتودهی می گردد. پس از آن در فواصل زمانی تعیین شده از محلول نمونه برداری شده و میزان جذب محلول متیلن بلو بوسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه گیری می شود. میزان رنگ زدایی از محلول متیلن بلو با توجه به معادله ی زیر محاسبه می گردد:

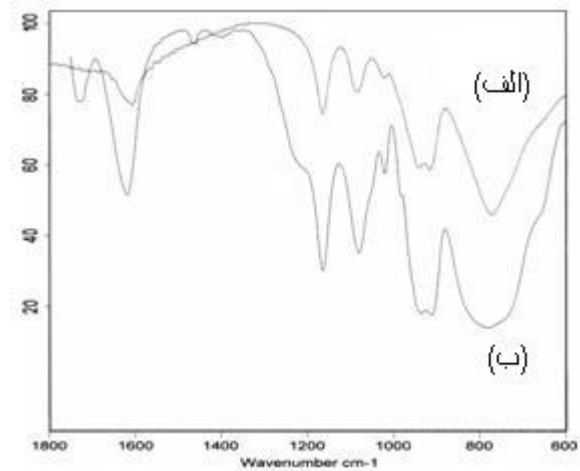
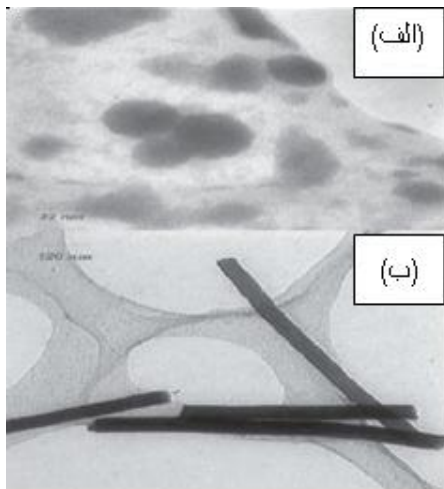
$$\%C = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله C: میزان رنگ زدایی، A_0 : مقدار جذب اولیه محلول متیلن بلو و A مقدار جذب محلول متیلن بلو بعد از حذف فتوکاتالیستی است. نانوساختارهای پرایسلر نهش یافته بر روی سیلیکا به عنوان یک فتوکاتالیست ناهمگن در این واکنش عمل می کنند و به وسیله ی فیلتراسیون و یا سانتریفیوژ کردن با سرعت پایین قابل جداسازی هستند.

۳- نتایج

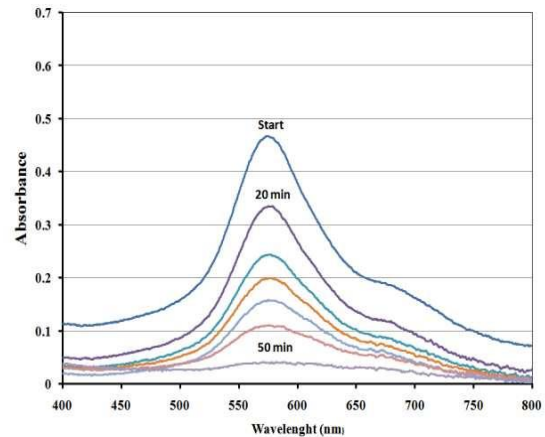
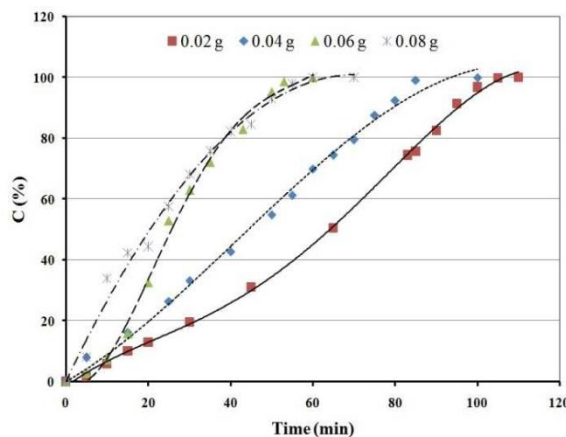
نانو ساختارهای پرایسلر بر روی پایه ی سیلیکا توسط روش میکروامولسیون تولید شدند. طیف سنجی مادون قرمز نشان داد که هتروپلی اسید $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ در نانو ذرات SiO_2 تثبیت شده است [۷]. شکل ۳ طیف سنجی مادون قرمز هتروپلی اسید پرایسلر را به صورت بالک و به صورت نانو نشان می دهد.

انتظار می رود که نانوساختارهای پرایسلر بر پایه ی سیلیکا فعالیت کاتالیستی و فتوکاتالیستی پرایسلر را از خود نشان دهند. مشخص شد که مورفولوژی این نانوساختارهای تولید شده به شدت به شرایط واکنش مانند غلظت و زمان وابسته است. بنابراین با تغییر نسبت مولی آب به سدیم بیس (۲- اتیل هگزیل) سولفوساکسینات و زمان واکنش، می توان اندازه و مورفولوژی $(H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}])/SiO_2$ را کنترل نمود. برای مثال، تصاویر TEM نشان می دهند که برای مدت زمان کوتاه، ساختار لوله ای غالب است (در نسبت مولی ۳ و زمان ۱۸ ساعت، شکل ۴-ب) در حالی که در زمان های بیشتر ساختار کروی غالب می باشد (در نسبت مولی ۳ و زمان ۳۰ ساعت، شکل ۴-الف). نتایج نشان دادند که نسبت مولی های بالاتر مناسب نمی باشد. نسبت آب به سورفکتانت ۱:۳ و زمان ۳۰ ساعت به عنوان شرایط بهینه انتخاب شدند و $(H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}])/SiO_2$ به عنوان فتوکاتالیست برای حذف متیلن بلو استفاده گردید.



شکل ۳: طیف سنجی مادون قرمز هتروپولی اسید پرایسلر در دو فرم نانو(الف) و بالک (ب).
 شکل ۴: تصاویر TEM نانو ساختارهای سنتز شده پرایسلر
 الف: نسبت مولی ۳ و زمان ۳۰ ساعت، ب: نسبت مولی ۳ و زمان ۱۸ ساعت

مطالعات و بررسی های نشان دادند که بدون کاتالیست واکنش بسیار آرام انجام می شود و در غیاب هیدروژن پراکسید به عنوان اکسید کننده، واکنش پیشرفت نمی کند. شکل ۵ طیف UV-Vis محلول متیلن بلو با غلظت $2/5 \times 10^{-5}$ مول بر لیتر را در حضور ۰/۰۶ گرم نانو ساختار پرایسلر نهش یافته بر روی سیلیکا و هیدروژن پراکسید در مراحل مختلف تصفیه نشان می دهد. مشاهده می شود که نانوساختار پرایسلر نهش یافته واکنش حذف متیلن بلو را تحت نور ماورای بنفش در مدت زمان حدود ۵۰ دقیقه به خوبی انجام می دهد.



شکل ۶: اثر مقدار کاتالیست نانوساختار بر روی سرعت رنگ زدایی (غلظت متیلن بلو $2/5 \times 10^{-5}$ مول بر لیتر، مقدار هیدروژن پراکسید ۲ میلی لیتر)

شکل ۵: طیف UV-Vis حذف متیلن بلو در حضور کاتالیست نانوساختار پرایسلر نهش یافته بر روی سیلیکا (غلظت متیلن بلو $2/5 \times 10^{-5}$ مول بر لیتر، مقدار کاتالیست ۰/۰۶ گرم و مقدار هیدروژن پراکسید ۲ میلی لیتر)



اثر مقدار کاتالیست بر روی سرعت حذف فتوکاتالیستی متیلن بلو به وسیله ی تغییر مقدار اولیه ی کاتالیست از ۰/۰۲ تا ۰/۰۸ گرم و با ثابت نگه داشتن غلظت اولیه ی محلول متیلن بلو در $M \times 10^{-5} \times 2/5$ و مقدار هیدروژن پراکسید در ۲ میلی لیتر انجام شد. شکل ۶ نشان می دهد که سرعت حذف فتوکاتالیستی متیلن بلو با افزایش مقدار کاتالیست، افزایش می یابد.

۴ - نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوساختارهای پرایسلر نهش یافته بر روی سیلیکا سنتز شدند و برای اولین بار پس از تعیین مشخصات از آن ها در حذف فتوکاتالیستی متیلن بلو که یک رنگ آلی است به عنوان فتوکاتالیست نامگن استفاده شد. نتایج نشان دادند که این نانو ذرات می توانند برای این هدف مؤثر واقع شوند. همچنین مشخص شد که با افزایش مقدار فتوکاتالیست، سرعت حذف متیلن بلو نیز افزایش می یابد.

مراجع

- [1] M. Bielska, J. Szymanowski, "Removal of methylene blue from waste water using micellar enhanced ultrafiltration", Water reaserch, Vol. 40, pp. 1027-1032, 2006.
- [2] N. Belaz-David, L. A. Decosterd, M. Appenzeller, Y. A. Ruetsch, R. Choilero, T. Buclin, J. Biollaz, "Spectrophotometric determination of methylene blue in biological fluids after ionpair extraction and evidence of its adsorption on plastic polymer", European Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 5, pp. 335-342. 1997
- [3] G. Ciardelli, N. Ranieri, "The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation", Water reaserch, Vol. 35, pp. 567-573, 2001.
- [4] R-S. Juang, S. H. Lin, P.-Y. Hsueh, "Removal of binary azo dyes from water by uv-irradiated degradation in TiO_2 suspensions", Journal of Hazardous Materials, Vol. 182, pp. 820-827, 2010.
- [5] X. Qu, Y. Guo, C. Hu, "Preparation and heterogenous photocatalytic activity of mesoporous $[H_3PW_{12}O_{40}]/ZrO_2$ ", Journal of Molecular Catalysis, Vol. 262, pp. 128-136, 2007.
- [6] F. F. Bamoharram, M. M. Heravi, M. Roushani, M. Toosi, L. Jodeyre, "Synthesis and characterization of silica-supported preyssler nano particles and its catalytic activity for photodegradation of methyl orange", Green Chemical Letter Review, Vol. 2, pp. 35-42, 2009.
- [7] M. H. Alizadeh, H. Razavi, F. F. Bamoharram, M. K. Hassanzadeh, R. Khoshnavazi, F. M. Zonoz, "Novel catalytic acetylation of alcohols with presser's anion, $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ ", Kinetics and Catalysis, Vol. 44, pp. 524-530, 2003.
- [8] F. F. Bamoharram, M. M. Heravi, H. M. Heravi, M. Dehghan, "Photocatalytic oxidation of benzyl alcohols in the presence of $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ as a green and reusable catalyst", Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, Vol. 39, pp. 394-401, 2009.
- [9] F. F. Bamoharram, M. M. Heravi, M. Roushani, M. Jahangir, A. Gharib, "Preyssler catalyst, $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$: A green, efficient and reusable catalyst for esterification of salicylic acid with aliphatic and benzylic alcohols", Applied Catalysis, Vol. 302, pp. 42-48, 2006.
- [10] M. M. Heravi, S. Sadjadi, S. Sadjadi, H. A. Oskooie, R. H. Shoar, F. F. Bamoharram, "Silica-supported preyssler nanoparticles as new catalysts in the synthesis of 4(3h)-quinazolinones", South African Journal of Chemistry, Vol. 62, pp. 1-10, 2009.
- [11] M. M. Heravi, S. Sadjadi, S. Sadjadi, H. A. Oskooie, R. Hekmat Shoar, F. F. Bamoharram, "Supported preyssler nanoparticles in synthesis of 1,3-diaryl-5- spirohexahydropyrimidines", Journal of the Chinese Chemical Society, Vol. 56, pp. 246-250, 2009.