

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

کاهش نیترو فنول با استفاده از نانو ذرات نقره نشانده شده بر بستر

پلی سیلوکسان

نگارنده: میترا دینی

استاد راهنما

دکتر مهدی میرزایی

اردیبهشت ۱۳۹۸

تقدیم

به روح پاک پدرم.....

به مادر صبور و زحمت کشم.....

و

به خودم که با وجود حجمی از کم لطفی با و تبخیر با در جانزدم و به تلاشم ادامه دادم

تا این راه را به مقصد برسانم.

و خدایی که در این نزدیکی است، لای این شب بویا، پای آن کاج بلند، روی آگاهی
آب، روی قانون گیاه...

تو را سپاس برای همه می مهربانیت...

سپاسگزارم پدرم، تو خوشیدی شدی و از روشنایی ات جان گرفتم و در ناامیدی ماندم را کشیدی و لبریزم کردی از
شوق، اکنون حاصل دستان خسته ات رمز موفقیتم شد. و تو ای مادای روح مهربان، هستی ام، تو رنگ شادی ما هم شدی
و بچه ها را با تمام وجود از من دور کردی و عمری خشکی ما را به جان خریدی.

با تقدیر و تشکر شایسته از استاد راهنمای فریخته جناب آقای دکتر مهدی میرزایی
و همچنین اساتید گرامی و بزرگوارم جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان و جناب آقای دکتر محمد باخرد که زحمت داوری
و تصحیح این پایان نامه را بر عهده داشتند...

از هم آزمایشگاهی های عزیزم سرکار خانم زهرا حقه کاوسی و سرکار خانم فاطمه مصیبی که در رسیدن اهدافم مرایاری نمودن
و ایام خوشی را در کنار ایشان داشتم، و همچنین از همه می عزیزانی که مطالب زیادی به من آموختند صمیمانه تقدیر میکنم و
آرزوی سربلندی و موفقیت را برای ایشان دارم.

تعمدنامه

اینجانب **میترا دینی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **شیمی معدنی** دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه کاهش نیترو فنول با استفاده از نانو ذرات نقره نشانده شده بر بستر پلی سیلوکسان تحت راهنمایی **دکتر مهدی میرزایی** متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

در این پژوهش بستر پلیمری، پلی سیلوکسان با استفاده از پیش ماده‌های ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) و متیل تری متوکسی سیلان (MTMS) در دمای محیط و به شیوه‌ی سل-ژل سنتز شد. در مرحله‌ی بعد با نشاندن فلز نقره بر روی بستر (پلی سیلوکسان) کاتالیزور ناهمگن (PAMSQ-Ag) (Ag) سنتز و به وسیله‌ی طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و هم‌چنین (EDX)، آنالیز حرارتی (TGA)، آنالیز عنصری (CHNS) و طیف سنجی پلاسما جفت شده القایی (ICP) مورد بررسی قرار گرفت. سپس محلول آبی (۴- نیترو فنول، ۰/۱۲ میلی‌مولار) با محلول تازه تهیه شده‌ی (۴ NaBH₄ ، ۶۰ میلی‌مولار) مخلوط و با مقادیر مختلفی از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، واکنش کاهش نیترو فنول بررسی گردید. طیف جذبی UV- vis در زمان‌های مختلف جهت بررسی فرایند به کار گرفته شد، نتایج نشان داد بهترین شرایط، در واکنش کاهش نیترو فنول، مقادیری برابر از آلاینده و کاهنده، با مقدار ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، در مدت زمان ۵ دقیقه است.

کلمات کلیدی: پلی (آمینوپروپیل / متیل) سیلوکسان، نانو ذرات نقره (PAMSQ-Ag)، کاهش

کاتالیزوری ۴- نیترو فنول

مقالات مستخرج از پایان نامه

- 1) Dini, M., & Mirzaee, M. (2018). "Synthesis of silver particle supported on polysiloxane: Characterization and catalytic application in reduction of para nitrophenol". 1th Iranian Catalyst Conference University of Zanjan
- 2) Dini, M., & Mirzaee, M. (2018). "Preparation and identification polysiloxane by the sol-gel process and modification by silver particles". 1th Iranian Catalyst Conference University of Zanjan

فهرست مطالب

- ۱-۱ بسپار معدنی یا پلیمر معدنی ۲
- ۱-۱-۱ پلیمرهای سیلیکاتی ۲
- ۱-۱-۲ سنتز پلی سیلوکسان ۳
- ۲-۱ ارگانو سیلان ها ۴
- ۳-۱ سل - ژل ۴
- ۱-۳-۱ مراحل فرآیند سل ژل ۵
- ۱-۳-۱-۱ تهیه‌ی محلول همگن ۶
- ۲-۱-۳-۱ تشکیل سل ۶
- ۱-۴-۱ پارا نیترو فنول ۹
- ۲-۴-۱ روش‌های کاهش و حذف پارا نیترو فنول ۱۰
- ۳-۴-۱ پارا آمینو فنول ها ۱۱
- ۵-۱ نانو ذرات نقره ۱۲
- ۱-۵-۱ خاصیت کاتالیزوری ۱۲
- ۲-۵-۱ خاصیت آنتی باکتریال ۱۳
- ۱-۶-۱ اشرشیا کلی ۱۴
- ۲-۶-۱ سودوموناس آئروژینوزا ۱۵
- ۳-۶-۱ استافیلو کوکوس اورئوس ۱۶
- ۴-۶-۱ میکرو کوکوس لوتئوس ۱۷
- ۷-۱ مروری بر پژوهش‌های گذشته جهت کاهش ۴- نیترو فنول ۱۸
- ۸-۱ مروری بر پژوهش‌های گذشته در زمینه‌ی فعالیت‌های بیولوژیکی ۱۹
- ۹-۱ هدف ۱۹

- ۱-۲ بررسی کاهش نیترو فنول‌ها به وسیله‌ی سیستم کاتالیزوری ناهمگن بر روی پلی‌سیلوکسان ... ۲۲
- ۱-۱-۲ مواد، معرف‌ها ۲۲
- ۲-۲ دستگاه‌ها ۲۲
- ۱-۲-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ۲۲
- ۲-۲-۲ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE - SEM) ۲۳
- ۳-۲-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA) ۲۳
- ۴-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری (CHNS) ۲۳
- ۵-۲-۲ دستگاه طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) ۲۳
- ۶-۲-۲ دستگاه طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) ۲۳
- ۷-۲-۲ دستگاه ماورا بنفش - مرئی (UV-Vis) ۲۴
- ۳-۲ گونه‌های بیولوژیکی به کاررفته ۲۴
- ۴-۲ تهیه‌ی واکنشگرها و کاتالیزور نقره نشانده شده بر روی بستر پلی‌سیلوکسان ۲۴
- ۱-۴-۲ تهیه‌ی بستر پلی‌سیلوکسان (PAMSQ) ۲۴
- ۲-۴-۲ تهیه‌ی کاتالیزور (PAMSQ - Ag) ۲۴
- ۳-۴-۲ تهیه‌ی محلول کاهنده، سدیم بورو هیدرید (NaBH_4 ، ۰/۰۶ مولار) ۲۵
- ۴-۴-۲ تهیه‌ی محلول ۴-نیترو فنول (4-NP، ۰/۱۲ میلی‌مولار) ۲۵
- ۵-۲ بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن (PAMSQ-Ag) در واکنش کاهش ۴-نیترو فنول ۲۶
- ۱-۵-۲ بررسی نسبت کاهنده به آلاینده ۲۶
- ۲-۵-۲ بررسی مقدار کاتالیزور ۲۶
- ۳-۵-۲ بررسی اثر زمان ۲۶
- ۴-۵-۲ بررسی بازیابی کاتالیزور (PAMSQ - Ag) ۲۷
- ۶-۲ بررسی ویژگی آنتی باکتریال ترکیبات تهیه شده ۲۷
- ۱-۶-۲ تهیه‌ی محیط کشت مایع ۲۷
- ۲-۶-۲ تهیه‌ی محلول استاندارد نیم مک فارلند ۲۷

۲۷MIC روش آزمون
۲۸تهیه‌ی محیط کشت جامد
۲۸MBC روش انجام آزمون
۳۰تهیه‌ی بستر پلی‌سیلوکسان (PAMSQ) و کاتالیزور (PAMSQ – Ag)
۳۲۱-۱-۳ شناسایی بستر پلی‌سیلوکسان و کاتالیزور سنتز شده با طیف (FTIR)
۳۴۲-۱-۳ الگوی پراش اشعه (X)
۳۵۳-۱-۳ تحلیل نتایج آنالیز (ICP ,CHN)
۳۶۴-۱-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)
۳۷۵-۱-۳ تجزیه و تحلیل (EDX)
۳۷۶-۱-۳ تجزیه و تحلیل آنالیز حرارتی (DTA ,TGA)
۳۸۷-۱-۳ طیف جذب (UV – vis)
۴۰۲-۲-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری (PAMSQ-Ag) در واکنش کاهش ۴- نیترو فنول
۴۰۱-۲-۳ بررسی نمودار استاندارد ۴- نیترو فنول
۴۱۲-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاهنده بر کاهش کاتالیزوری ۴- نیترو فنول
۴۳۳-۲-۳ بررسی مقدار کاتالیزور
۴۵۴-۲-۳ بررسی اثر زمان
۴۷۵-۲-۳ بررسی اثر بازیابی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در کاهش ۴- نیترو فنول
۴۸۶-۲-۳ بررسی اثر کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر اساس محاسبات سینتیکی
۵۰۷-۲-۳ مقایسه کارایی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) با کاتالیزورهای مشابه
۵۱۳-۳ بررسی فعالیت بیولوژیکی پلی‌سیلوکسان و کاتالیزور (PAMSQ-Ag)
۵۹۴-۳ جمع‌بندی شرایط بهینه واکنش کاتالیزوری
۵۹۵-۳ جمع‌بندی نتایج آنتی باکتریال
۶۰۶-۳ نتیجه‌گیری

۶۰ ۷-۳ آینده نگری

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱. مراحل سنتز بستر (پلی سیلوکسان) [۶]..... ۳
- شکل ۱-۲. نمایی از فرآیند سل - ژل [۸]..... ۵
- شکل ۱-۳. واکنش تراکم [۸]..... ۸
- شکل ۱-۴. نمای کلی برای واکنش تراکم و تبدیل به ژل [۸]..... ۸
- شکل ۱-۵. مراحل تولید سل - ژل [۹]..... ۸
- شکل ۱-۶. واکنش تولید ۴- نیترو فنول [۱۰]..... ۱۰
- شکل ۱-۷. کاهش ۴- نیترو فنول به ۴- آمینو فنول [۱۱]..... ۱۱
- شکل ۱-۸. باکتری اشرشیا کلی..... ۱۵
- شکل ۱-۹. باکتری سودوموناس آئروژینوزا..... ۱۶
- شکل ۱-۱۰. استافیلو کوکوس اورئوس..... ۱۷
- شکل ۱-۱۱. میکرو کوکوس لوتئوس..... ۱۷
- شکل ۳-۱. پلی سیلوکسان (PAMSQ) سنتز شده در محیط آزمایشگاه..... ۳۰
- شکل ۳-۳. کاتالیزور (PAMSQ-Ag) سنتز شده در محیط آزمایشگاه..... ۳۱
- شکل ۳-۵. طیف FTIR بستر پلی سیلوکسان..... ۳۳
- شکل ۳-۶. طیف FTIR کاتالیزور (PAMSQ-Ag)..... ۳۴
- شکل ۳-۷. الگوی پراش اشعه X نمونه پلی سیلوکسان و کاتالیزور PAMSQ-Ag..... ۳۵
- شکل ۳-۸. تصاویر FE-SEM الف - پلی سیلوکسان (PAMSQ) و ب- کاتالیزور (PAMSQ-Ag)..... ۳۶
- شکل ۳-۹. الگوی EDX کاتالیزور (PAMSQ-Ag)..... ۳۷
- شکل ۳-۱۰. منحنی TGA، کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در هوا در دمای °C ۴۰۰..... ۳۸
- شکل ۳-۱۱. نمودار طیف جذب ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار قبل و بعد از اضافه کردن محلول سدیم بورو هیدرید ۰/۰۶ NaBH₄ مولار..... ۳۹
- شکل ۳-۱۳. واکنش کاهش ۴- نیترو فنول به ۴- آمینو فنول [۳۸]..... ۴۰
- شکل ۳-۱۴. نمودار استاندارد ۴- نیترو فنول در طول موج ماکزیمم ۳۸۸ نانومتر..... ۴۱
- شکل ۳-۱۵. نمودار حاصل از بررسی اثر مقدار کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در کاهش ۴- نیترو فنول..... ۴۵
- شکل ۳-۱۶. نمودار حاصل از بررسی اثر زمان در کاهش ۴- نیترو فنول..... ۴۶

- شکل ۳-۱۷. نمودار $\ln(A_t/A_0)$ بر حسب زمان در کاهش ۴- نیترو فنول..... ۴۹
- شکل ۳-۱۸. تأثیر پلی سیلوکسان بر باکتریهای استافیلوکوکوس اورئوس، سودوموناس آئروژینوزا، اشرشیا کلی، میکروکوکوس لوتئوس ۵۲
- شکل ۳-۱۹. مهار رشد باکتری در آزمون MIC در محیط کشت حاوی کاتالیزور (PAMSQ-Ag)..... ۵۳
- شکل ۳-۲۰. تأثیر کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر رشد باکتری استافیلوکوکوس اورئوس در آزمون (MBC)..... ۵۵
- شکل ۳-۲۱. تأثیر کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر رشد باکتری سودوموناس آئروژینوزا در آزمون MBC ۵۵
- شکل ۳-۲۲. تأثیر کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر رشد باکتری اشرشیا کلی در آزمون MBC ۵۸
- شکل ۳-۲۳. تأثیر کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر رشد باکتری میکروکوکوس لوتئوس در آزمون MBC ۵۸

فهرست جداول

- جدول ۳-۱: نتایج حاصل از بررسی مقدار کاهنده بر کاهش ۴- نیترو فنول ۴۳
- جدول ۳-۲: نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در کاهش ۴- نیترو فنول ... ۴۴
- جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر زمان بر کاهش ۴- نیتروفنول ۴۶
- جدول ۳-۴: نتایج حاصل از بررسی اثر بازیابی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر کاهش ۴- نیترو فنول .. ۴۸
- جدول ۳-۵: بررسی تاثیر، افزایش مقدار کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر روی ثابت سرعت (k) ۴۹
- جدول ۳-۶: مقایسه کارایی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) با کاتالیزورهای مشابه ۵۰
- جدول ۳-۷: ارزیابی ضد باکتری روش MIC و MBC بر علیه باکتری استافیلوکوکوس اورئوس ۵۳
- جدول ۳-۸: ارزیابی ضد باکتری روش MIC و MBC بر علیه باکتری سودوموناس آئروژینوزا ۵۳
- جدول ۳-۹: ارزیابی ضد باکتری به روش MIC و MBC بر علیه باکتری اشرشیا کلی ۵۶
- جدول ۳-۱۰: ارزیابی ضد باکتری به روش MIC و MBC بر علیه باکتری میکروکوکوس لوتئوس ۵۷
- جدول ۳-۱۱: نتایج حاصل از جمع بندی شرایط بهینه برای واکنش کاهش ۴- نیتروفنول به وسیله ی کاتالیزور ناهمگن سنتز شده ۵۹

فصل اول:

مقدمه

۱-۱ بسپار معدنی یا پلیمر معدنی

وقتی صحبت از پلیمر می‌شود، معمولاً فقط ساختار پلیمر آلی مورد نظر است یعنی درشت مولکولی که اسکلت اصلی آن از واحدهای ساختاری تکرارشونده‌ی حاوی اتم‌های کربن ساخته شده است. چنانچه بدنه‌ی اصلی ساختار درشت مولکولی، از اتم‌های کربن تشکیل نشده باشد، آن پلیمر غیر آلی یا معدنی خواهد بود، مانند پلی فسفات و انواع سیلیکات‌ها. پلیمرهای معدنی طبیعی اغلب به جای کربن، حاوی سیلیسیم‌اند. پلیمرهای آلی در زمان‌های طولانی با اکسیژن و اوزون واکنش می‌دهند، همچنین با تابش نور فرابنفش و گاما تخریب می‌شوند. ولی پلیمرهای معدنی پایداری حرارتی بالایی دارند و در برابر تابش نور فرابنفش و گاما از بین نمی‌روند. بنابراین می‌توان پلیمرهای معدنی را در شرایط پایداری در بسیاری از واکنش‌ها به کار گرفت [۱].

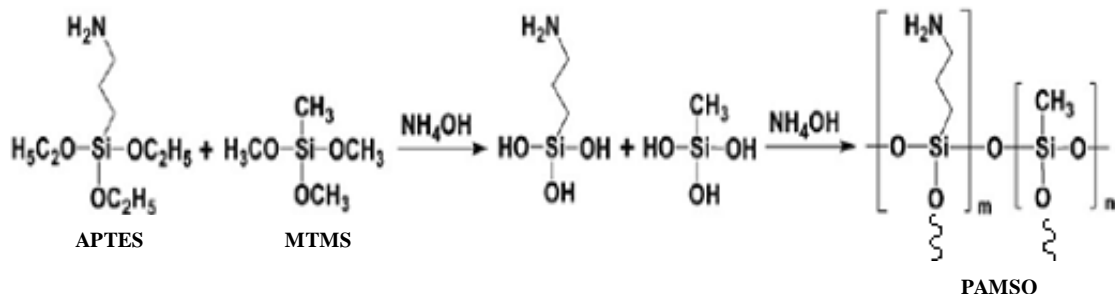
۱-۱-۱ پلیمرهای سیلیکاتی

یکی از پلیمرهای معدنی بسیار کاربردی در صنعت، پلی سیلوکسان است که با استفاده از روش سل-ژل سنتز می‌گردد. پلی سیلوکسان‌ها میکروکره‌هایی با ساختار مولکولی $RSiO_{3/2}$ هستند که R نشان‌دهنده گروه‌های آلی مانند متیل، فنیل، مرکاپتو، آمین، اپوکسی آکرلیک و ایزو سیانات است [۲]. پلی-سیلوکسان‌ها نسبت به تمام پلیمرهای سنتز شده در مقیاس صنعتی از بیشترین تراوایی و نفوذپذیری برخوردارند. پایه سیلوکسان سیلیسیم است که با پیشرفت علم از طریق ذوب الکترولیز سنتز شد. پلی-سیلوکسان‌ها بیش از ۱۵۰,۰۰۰ کاربرد در زمینه‌های مختلف از جمله داروسازی، آرایشی و بهداشتی، مواد شوینده، زیست‌محیطی، پزشکی، بافت‌های محافظ، سنسورهای پایه زیستی و پلازما دارند. از مهم‌ترین ویژگی پلی سیلوکسان‌ها می‌توان به قدرت نفوذپذیری بالا (به دلیل مقاومت ذاتی پیوند Si-C)، انعطاف‌پذیری زنجیره، آب‌گریز بودن و مقاومت در برابر قلیا اشاره نمود [۳]. پلی‌ارگانو سیلوکسان‌ها به دلیل وجود واحدهای ساختاری Si-O-Si در پیکره‌ی اصلی پلیمر، خواص استثنایی دارند. دلیل مطرح شدن پلی‌ارگانو سیلوکسان‌ها به‌عنوان الاستومرهای آلی معدنی در مقایسه با الاستومرهای آلی خالص

(پلی بوتادی ان و پلی ایزوپرن) طول کم پیوند Si-O و مقدار زیاد زاویه (140°) پیوند Si-O-Si است که می‌تواند تا حدی دلیل بسیار کم بودن دمای انتقال شیشه‌ای پلی ارگانوسیلوکسان‌ها را توجیه کند. برای مثال، پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) به دلیل حرکت پیچشی در امتداد پیکره اصلی دارای دمای انتقال شیشه‌ای کم 123°C است [۴]. هم‌چنین کشش سطحی، انرژی سطحی، پارامتر انحلال‌پذیری و ثابت دی‌الکتریک کم پلی دی متیل سیلوکسان را می‌توان به نیروی ضعیف بین مولکولی بین زنجیره‌های پلی دی متیل سیلوکسان نسبت داد. وجود گروه‌های متیل در اطراف پیکره اصلی Si-O-Si پلیمر، علت رفتار چربی‌دوستی و آب‌گریزی آن است. مقدار انرژی تفکیک پیوند Si-O برابر با 110 کیلو کالری بر مول است که در مقایسه با انرژی تفکیک پیوند C-O ($85/5$ کیلو کالری بر مول)، C- $82/6$ کیلو کالری بر مول) و Si-C (76 کیلو کالری بر مول) مقدار بیشتری است که دلیل پایداری گرمایی پلی ارگانوسیلوکسان‌هاست. حساسیت پلی‌سیلوکسان‌ها به آبکافت در شرایط اسیدی و بازی مهم‌ترین عیب این پلیمرهاست که از قطبیت پیوند Si-O ناشی می‌شود [۵].

۲-۱-۱ سنتز پلی‌سیلوکسان

ذرات ^۱ (PAMSQ) پلی آمینو (پروپیل / متیل) سیلوکسان در فرآیند آبکافت هم‌زمان ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) و متیل تری متوکسی سیلان (MTMS) در حضور کاتالیزور آمونیاک به روش سل _ ژل در محیط آبی سنتز شده‌اند، (شکل ۱-۱) [۶].



شکل ۱-۱. مراحل سنتز بستر (پلی سیلوکسان) [۶]

¹ Poly (aminopropyl / methyl) silsesquioxane

۱-۲ ارگانو سیلان‌ها

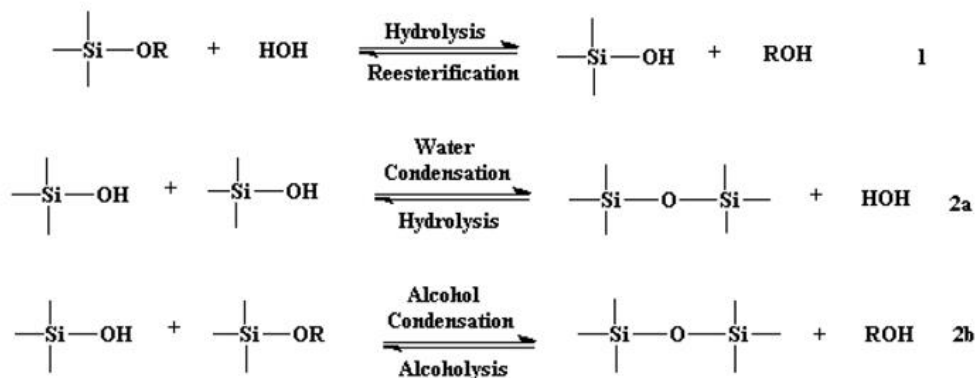
ارگانو سیلان‌ها مولکول‌های آب‌گریزی هستند، که از اتصال گروه‌های آلی به سیلیسیم حاصل می‌گردند. تری‌آلکوکسی سیلان‌ها دسته خاصی از ارگانو سیلان‌ها هستند که دو نوع گروه عاملی فعال هستند و فرمول آن‌ها به صورت $X-R-Si(OR)_3$ است. گروه X نماینده گروه‌های عاملی آلی آمین، وینیل یا تیول است که غیرقابل آبکافت می‌باشند. این گروه عاملی نسبت به سایر گروه‌ها می‌تواند فعال عمل کند و با آن‌ها ترکیب شود. گروه R می‌تواند آلکیل شامل متیل، اتیل و پروپیل یا آریل باشد. گروه‌های OR نیز گروه‌های آبکافت شونده‌ای مانند متوکسی، اتوکسی، پروپوکسی یا استوکسی هستند که با آبکافت به متانول، اتانول، پروپانول و اسید استیک تبدیل می‌شوند. این گروه‌ها با گروه‌های عاملی هیدروکسیل سایر ترکیبات، واکنش داده، باعث ایجاد اتصال به بسترهای آلی و معدنی می‌شوند. تری‌آلکوکسی سیلان‌ها با توجه به فعالیت دوگانه‌ای که دارند، به‌عنوان پلی بین بستر آلی و معدنی عمل کرده، باعث بهبود چسبندگی و تقویت اتصال فلزات، پرکننده‌ها، مواد معدنی و مواد آلی می‌شوند. از جمله این ترکیبات می‌توان به متیل تری متوکسی سیلان (MTMS) با فرمول $(C_4H_{12}O_3Si)$ ، نقطه جوش $(^{\circ}C)$ 102 و جرم مولکولی $136/22$ گرم بر مول و آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) با فرمول مولکولی $(C_9H_{23}NO_3Si)$ و جرم مولکولی $222/37$ گرم بر مول، با نقطه جوش $(^{\circ}C)$ 217 اشاره کرد [۷].

۱-۳ سل - ژل

فرآیند سل - ژل (Sol-gel) یک روش شیمیایی تر^۱ برای سنتز انواع نانو ساختارها به‌ویژه نانو ذرات اکسید فلزی هست. در این روش پیش ماده مولکولی (معمولاً آلکوکسید فلزی) در آب یا الکل حل شده و با حرارت و هم زدن در اثر هیدرولیز به ژل تبدیل می‌شود. پس از خشک کردن ژل آن را پودر می‌کنند

¹ Wet Chemical Method

و پودر به دست آمده را کلسینه^۱ می کنند. مواد حاصل از روش تهیه سل-ژل می تواند در کاربردهای متفاوت نوری^۲، الکترونیک، انرژی، سطح، سنسورهای زیستی^۳، دارویی و تکنولوژی جداسازی مثل کروماتوگرافی^۴ به کار برده شود. روش سل-ژل همچنین می تواند امکان ساخت کامپوزیت های بسیار همگن و با خلوص بسیار بالا (با ۹۹,۹۹ درصد خلوص) را فراهم کند. همچنین این روش قادر است نسبت به روش های رایج که نیاز به حرارت دهی در دماهای بسیار بالایی (بین ۱۴۰۰ تا ۳۶۰۰ درجه سانتی گراد) دارند، نانو مواد سرامیکی و فلزی را در دماهای بسیار پایین تری (حدود ۷۰ تا ۳۲۰ درجه سانتی گراد) تولید کند. در شکل (۱-۴) واکنش های شیمیایی درگیر در روش سل ژل به اختصار آورده شده است.



شکل ۱-۲. نمایی از فرآیند سل - ژل [۸]

۱-۳-۱ مراحل فرآیند سل ژل

برای تولید محصول به روش سل - ژل لازم است ابتدا مقدمات و شرایط لازم برای واکنش ها را فراهم نمود.

¹ Calcination

² Optics

³ Biosensors

⁴ Chromatography

۱-۳-۱-۱ تهیه محلول همگن^۱

لازم است تا در ابتدا یک محلول همگن شامل حلال و پیش ماده‌هایی که قرار است در طول فرآیند، محصول نهایی را شکل دهند آماده گردد. برای این کار ابتدا حلال (آب، الکل، حلال‌های آلی) یا نسبتی از آن‌ها و پیش ماده^۲ را در یک ظرف حل می‌کنیم تا محلول همگن حاصل شود. گاهی لازم است تا از ترکیب دو حلال با نسبت‌های معین استفاده شود تا پیش ماده‌ها به‌طور کامل در آن حل شود و محلول همگن حاصل شود. به‌عنوان مثال برخی از پیش ماده‌های آلی فلزی را ابتدا باید در یک حلال آلی قابل‌حل در آب حل کرد و سپس محلول حاصل را در آب حل نمود؛ اما در مواردی که پیش ماده موردنظر نمک فلزی باشد به‌طور مستقیم در آب قابل‌حل بوده و نیازی به حلال آلی وجود ندارد. پیش ماده‌های آلکوکسیدی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند اما می‌توان به طریق دیگری غیر از مسیر آلکوکسیدی نیز روش سل - ژل را پیش برد که به آن مسیر کلوئیدی گفته می‌شود.

۱-۳-۱-۲ تشکیل سل^۳

پس از ساخت یک محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد. می‌توان گفت که واکنش هیدرولیز^۴ پایه این مرحله است. سل از کلمه‌ای انگلیسی به معنای محلول^۵ گرفته شده و محلولی است کلوئیدی از واکنش‌دهنده‌های مختلف، (مثل پیش ماده‌ها، حلال، کاتالیزورهای اسیدی یا بازی و سایر افزودنی‌های موردنیاز) که قرار است در ادامه واکنش طی مراحل هیدرولیز و تراکم به ژل تبدیل شود. البته لازم است که به این نکته اشاره گردد که سل‌ها کمی با محلول‌های حقیقی متفاوت هستند. در محلول حقیقی جسم حل شونده به‌صورت اتم، مولکول و یا یون در حلال به‌طور یکنواخت پراکنده شده و اندازه ذرات از ۱ نانومتر تجاوز نمی‌کند؛ اما اگر اندازه ذرات بزرگ‌تر از ۱۰۰ نانومتر باشد، به تدریج ته‌نشین می‌شود

¹ Homogeneous

² Precursor

³ Sol

⁴ Hydrolysis

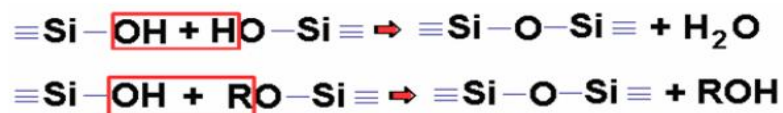
⁵ Solution

(مخلوط سوسپانسیونی). اگر اندازه ذرات بین ۱ تا حدود ۱۰۰ نانومتر متغیر باشد، معمولاً به صورت پراکنده در همه جای مخلوط باقی می ماند که به این گونه مخلوطها کلئوئید می گویند. سلها شامل ذرات بسیار ریز کمتر از ۱۰۰ نانومتر پراکنده شده در فاز حلال هستند و در واقع یک محلول یا به اصطلاح درست تر مخلوط کلئوئیدی را تشکیل می دهند. پس با توجه به همه توضیحات بالا می توان سل را این گونه تعریف کرد که: «سل عبارت است از مخلوط جامد پراکنده شده در مایع که به علت کوچکی ذرات جامد قادر است برای مدت بسیار طولانی (ماهها) پایدار بماند و ته نشین نشود». مهم ترین نکته ای که راجع به یک سل خوب و قابل قبول باید گفت این است که سل حاصل باید به گونه ای تهیه شود تا بتواند برای ماهها پایدار باشد و رسوب نکند. به عبارت دیگر باید اندازه ی ذرات آن قدر کوچک باشد که حرکات براونی^۱ ذرات بر نیروی جاذبه ی زمین غلبه کرده و ذرات ته نشین نشوند و برای مدت طولانی همگن باقی بمانند. اگر سل حاصل دارای چنین ویژگی باشد می توان امیدوار بود تا محصولی همگن، خالص و با بازده بالا تولید شود.

۳-۱-۳-۱ تشکیل ژل

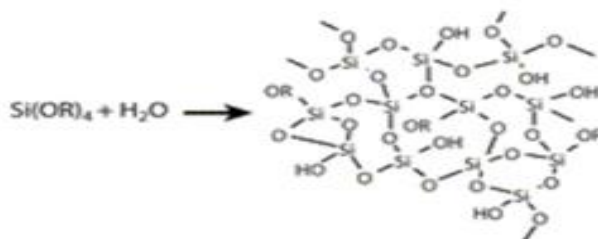
برای تشکیل ژل کافی است، محلول ساخته شده را به نوعی تحریک کرد تا ذرات ریز پراکنده شده (که هرکدام شامل چند تا چند ده واحد مولکولی یا اتمی از آغازگرهای مربوطه هستند) شروع به نوعی تجمع (شکل ۱-۴) کنند. با ایجاد برهمکنش های (فیزیکی و شیمیایی) میان ذرات معلق پراکنده شده در محلول سل، آنها به صورت واحدهایی متشکل از چند ده هزار مولکول کنار هم جمع شده و تشکیل یک مولکول سه بعدی بی نهایت بزرگ می دهند که نوعاً تمام حجم ظرف واکنش را به خود اختصاص می دهد.

¹ Brownian Motion



شکل ۱-۳. واکنش تراکم [۸]

این مولکول غول پیکر که دارای خلل و فرج بسیار فراوانی است تمام حلال را در درون خود به دام می اندازد و ژل خیس^۱ نام دارد .



شکل ۱-۴. نمای کلی برای واکنش تراکم و تبدیل به ژل [۸]

درواقع در مرحله تبدیل سل به ژل که با واکنش هایی موسوم به تراکم^۲ کنترل می شوند، یک واکنش بسپارش معدنی^۳ رخ می دهد که محصول نهایی آن شبکه ی اکسیدی حاوی خوشه های اکسید فلزی M-O-M است، مراحل تولید سل - ژل در (شکل ۱-۵) نشان داده شده است.



شکل ۱-۵. مراحل تولید سل - ژل [۹]

روش سل ژل، روش ارزان و قابل دسترس برای تولید در حجم صنعتی هست. در این روش با ساخت یک محلول سل خوب (شفاف و پایدار) و در پی آن تراکم به محصول ژل خیس به دست آمده و با یکی

¹ Wet Gel

² Condensation

³ Inorganic Polymerization

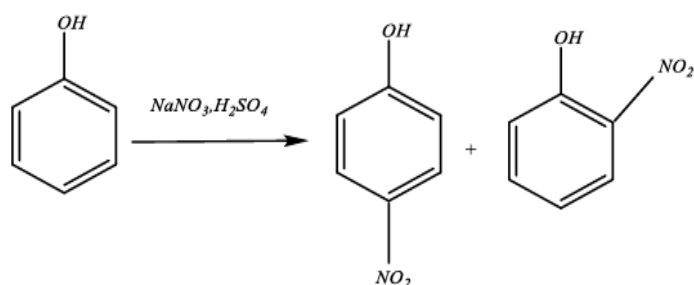
از روش‌هایی که برای خشک کردن ژل خیس وجود دارد، ژل خشک شده و محصول نهایی که یک ساختار جامد متخلخل است به دست می‌آید. نحوه خشک کردن بستگی مستقیم به نوع محصول و ویژگی‌های آن دارد [۸].

۱-۴ نیترو آروماتیک‌ها

این ترکیب‌ها دسته‌ای از مواد آلی هستند که دارای گروه عاملی نیترو (NO_2) در ساختار خود هستند که به صورت پیوند کووالانسی به اتم کربن متصل شده است. اگرچه این ترکیبات کاربردهای متنوع در سنتزهای شیمیایی دارند و به عنوان حد واسطه‌های مهمی در سنتز مواد آلی گوناگون به کار می‌روند، اما اکثر این ترکیبات سمی و سرطان‌زا هستند. نیترو فنول‌ها از متداول‌ترین ترکیبات سمی موجود در پساب صنایع هستند که از اتصال یک گروه نیترو به حلقه‌ی فنولی حاصل می‌شوند. این دسته از مواد به طور گسترده در صنایع دارویی، نساجی، رنگ‌سازی، لاستیک‌سازی، تولید آفت‌کشها و مواد منفجره مصرف می‌شوند، که در صورت تصفیه نشدن وارد منابع آبی شده و مشکلات زیست محیطی زیادی را به وجود می‌آورند.

۱-۴-۱ پارا نیترو فنول

۴- نیترو فنول یا پارا نیترو فنول یکی از پرکاربردترین مشتقات نیترو فنول‌ها محسوب می‌شود که با داشتن یک گروه هیدروکسیل در ساختار خود انحلال پذیری زیادی در آب دارد، علاوه بر آن گروه نیترو موجود در ساختار آن بر پایداری این ترکیب افزوده است این ترکیب پودری زرد رنگ از طریق واکنش نشان داده شده در شکل (۱-۶) تولید می‌شود [۱۰].



شکل ۱-۶. واکنش تولید ۴-نیترو فنول [۱۰]

اژانس حفاظت از محیط زیست ایالت متحده آمریکا (EPA) فهرستی از ۱۲۳ ماده آلی سرطان‌زا و خطرناک برای انسان و محیط زیست را معرفی کرده است. در این میان ۴-نیترو فنول یکی از آلاینده‌های آلی مورد توجه محسوب می‌شود که به‌طور گسترده در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد و از آن جایی که به راحتی در آب حل می‌شود، به مقدار زیادی در فاضلاب، خاک و هوا موجود است. این ماده در محیط زیست پایدار است و در برابر تجزیه زیستی مقاومت می‌کند، بنابراین توسعه فن‌آوری برای تصفیه چنین ترکیباتی در شرایط ملایم، جهت ایجاد محیط زیستی عاری از این ماده بسیار مطلوب است.

۱-۴-۲ روش‌های کاهش و حذف پارانیتروفنول

تاکنون روش‌های متعددی برای حذف این ماده مضر از پساب‌های صنعتی پیشنهاد شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: جذب^۱، انعقاد^۲، اسمز معکوس^۳، تجزیه زیستی و شیمیایی^۴، اکسایش کاتالیستی با ماکروویو^۵، روش الکتروفنتون^۶، روش الکتروکسختگی^۷ و تخریب فوتوکاتالیستی^۸. در میان تمامی روش‌های ذکر شده در بالا تصفیه بیولوژیکی پساب‌ها و همچنین استفاده از جاذب‌ها از اهمیت بیشتری در این حوزه برخوردار است. با این حال این روش‌ها با مشکلاتی از جمله سرعت آهسته

¹ Adsorption

² Coagulation

³ Reverse osmosis

⁴ Biodegradation and chemical degradation

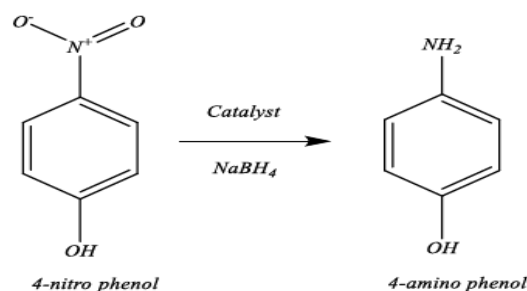
⁵ Microwave-assisted catalytic oxidation

⁶ Electro-Fenton method

⁷ Electrocoagulation

⁸ Photocatalytic degradation

واکنش و دشواری یافتن میکروارگانیزم مناسب مواجه هستند. از جمله عواملی که باعث ناکارآمدی روش‌های ذکر شده در بالا می‌شود می‌توان به اثر گروه الکترون‌کشنده نیترو موجود در ساختار اشاره کرد. یکی از روش‌های مورد توجه دانشمندان در سال‌های اخیر هیدروژناسیون کاتالیستی این مواد و تبدیل آن‌ها به مشتق آمینو فنول مربوطه است. روش کاهش کاتالیستی علاوه بر حذف مؤثر پارا نیترو فنول از طبیعت و تبدیل آن به ماده‌ی مفید پارا آمینو فنول، یک روش سبز، اقتصادی و مناسب از لحاظ انرژی نیز محسوب می‌شود (شکل ۷-۱) [۱۱].



شکل ۷-۱. کاهش ۴-نیتروفنول به ۴-آمینو فنول [۱۱]

۳-۴-۱ پارا آمینو فنول‌ها

یک ترکیب پودری سفید رنگ با فرمول شیمیایی (H₂NC₆H₄OH) است. از روش‌های تولید پارا آمینو فنول، هیدروژناسیون کاتالیستی نیترو بنزن، در حضور فلزات نجیب و اسیدهای معدنی H₂SO₄ قوی هست که از جمله معایب این فرایند نیز می‌توان به استفاده از اسیدهای معدنی خورنده، هزینه‌ی زیاد استفاده از فلزات نجیب و آزاد شدن آنیلین به‌عنوان یک محصول جانبی اشاره کرد در سال‌های اخیر، استفاده از روش‌های مبتنی بر شیمی سبز توسعه بسیاری داشته است. بر همین اساس مسیر تبدیل کاتالیستی پارا نیترو فنول به پارا آمینو فنول در محیط‌های آبی تحت شرایط ملایم مورد توجه بسیاری بوده است. پارا آمینو فنول‌ها کاربردهای بسیاری در زمینه‌های مختلف دارند که از جمله‌ی آن‌ها می

توان به‌عنوان حد واسطی برای سنتز انواع داروهای بی‌حسی^۱ (ضد درد)، کاهنده تب^۲ مانند استامینوفن^۳، استانیلید^۴، فناسیتین^۵ به‌عنوان ماده‌ی ضد خوردگی و افزودنی‌های نفتی و غیره اشاره داشت. از جمله روش‌های تبدیل کاتالیستی پارانیترنول به پاراآمینوفنول می‌توان به استفاده از نانو ذرات نقره در این زمینه اشاره نمود [۱۲].

۱-۵ نانو ذرات نقره

یکی از دستاوردهای شگرف علمی در زمینه‌ی فناوری نانو، نانو ذرات نقره است که پس از نانو لوله‌های کربنی، پرکاربردترین نانو ذرات هستند نقره از جمله نانو ذرات نجیب فلزی است که به دلیل هزینه بسیار پایین آن جذاب است. مطالعه‌ی نانو ذرات نقره منجر به افزایش پیشرفت قابل توجه‌ای در زمینه‌های فوتونیک، میکروالکترونیک، لیتوگرافی، تحویل دارو و کاتالیزورها شده است. نانو ذرات نقره به‌دلیل خواص ضد میکروبی، حدود ۵۶٪ نانو ذرات تولید شده در جهان را به خود اختصاص داده است، در سال‌های اخیر استفاده از نانو ذرات نقره در صنایع و تولیدات مختلف افزایش چشمگیری داشته است [۱۳].

۱-۵-۱ خاصیت کاتالیزوری

کاربرد نانو ذرات نقره به‌دلیل ویژگی واکنش‌پذیری بالا و انتخابی به‌طور ویژه در کاتالیزوری مهم است. واکنش‌های بسیاری به‌وسیله‌ی نقره کاتالیزور می‌شوند، از جمله می‌توان به کاهش ۴- نیترو فنول (۴-NP) با سدیم بورهیدرید (NaBH_4) که به‌عنوان روش مؤثر و سازگار با محیط زیست در صنعت پذیرفته شده است اشاره کرد [۱۴]. پایداری نانو ذرات فلزات نجیب یکی دیگر از مسائل بسیار مهم برای کاربرد بیشتر از آن‌ها است. انرژی سطح این نانو ذرات با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد و بدین ترتیب آن‌ها

¹ Analgesic drugs

² Antipyretic drugs

³ Acetaminophen

⁴ Acetanilide

⁵ Phenacetin

را ناپایدار می‌سازد و منجر به تمایل زیاد برای تجمع بین ذرات می‌شود این امر باعث کاهش فعالیت کاتالیزوری می‌شود. یکی از راه‌های بهبود پایداری نانو ذرات فلزی قرار دادن نانو ذرات فعال بر روی بسترهای متخلخل مانند پلیمرها، اکسیدهای فلزی و سیلیکات‌ها است. این بسترها به‌علت پایداری و مساحت سطح بالا و اندازه‌ی منافذ تنظیم‌پذیر برای کاتالیزورهای ناهمگن ایده آل هستند. برای حل این مشکل همچنین از روش‌های دیگر از جمله، تغییر شکل نانو ذرات با استفاده از مولکول‌های سورفکتانت به‌منظور اصلاح آن‌ها در برابر تجمع استفاده می‌شود، این فرآیند با روش‌های مختلف از جمله ترکیب فن رشد بذر^۱ انجام می‌شود، در این روش نانو ذرات نقره بر روی سطح سیلیکا به‌منظور تولید (SiO₂Ag)، با استفاده از PVP به عنوان تثبیت کننده، قرار داده می‌شوند [۱۵]. در این پژوهش نانو ذرات نقره بر روی بستر پلی‌سیلوکسان به‌منظور سنتز کاتالیزور ناهمگن قرار داده شد و در واکنش کاهش ۴- نیترو فنول مورد مطالعه قرار گرفت.

۱-۵-۲ خاصیت آنتی باکتریال

در سال‌های اخیر ذرات در مقیاس نانو در زمینه‌ی از بین بردن میکروارگانیسم‌ها مورد توجه فراوانی قرار گرفته‌اند. بسیاری از فلزات سنگین روی باکتری‌ها اثرگذارند، سلول‌های داخلی پروتئین باکتری با فلزات واکنش داده و سبب مرگ آن می‌شود. نانو ذرات نقره به دلیل فعالیت‌های ضد میکروبی مؤثر و اثرات زیست کش قوی در برابر بسیاری از باکتری‌ها از جمله استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکلی، بسیار شناخته‌شده است [۱۶]. گسترش فناوری نانو باعث افزایش توجه محققان به نانو ذرات نقره جهت مهار رشد میکروبی شد. نانو ذرات نقره به علت ابعاد کوچکی که دارند دارای خصوصیات منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی هستند، این کاهش در ابعاد، باعث بالا رفتن نسبت سطح به حجم در نانو ذرات شده و در نتیجه سطح تماس با ریزسازواره‌ها نیز افزایش می‌یابد. به همین دلیل نانو ذرات نقره دارای اثر میکروب‌کشی بالاتری نسبت به توده فلز نقره هستند. سازوکار دقیق اثر نانو

¹ seed-mediated growth technique

ذرات نقره بر ریزسازواره‌ها دقیقاً مشخص نیست اما سه مکانیسمی که به‌طور معمول به وسیله ی محققان مختلف پیشنهاد شده است عبارت‌اند از: ۱- آزادسازی تدریجی یون‌های نقره و در نتیجه مهار تولید ATP و رونویسی DNA، ۲- آسیب مستقیم به غشای سلولی به وسیله ی نانو ذرات نقره، ۳- ایجاد رادیکال‌های اکسیژن فعال به وسیله ی نانو ذرات نقره و یون‌های نقره می‌توانند به گروه‌های دهنده‌ی الکترون مثل گوگرد، اکسیژن یا نیتروژن در مولکول‌های زیستی متصل شوند [۱۷].

۱-۶-۱ باکتری‌های بیماری‌زا مورد استفاده در این پژوهش

۱-۶-۱-۱ اشرشیا کلی^۱

نوعی باسیل گرم منفی که در محیط‌های حاوی قند آلاکتوز به راحتی رشد می‌نمایند. زیستگاه اصلی آن‌ها در دستگاه گوارش انسان و حیوانات خونگرم است و همواره در مقادیر بسیار در مدفوع وجود دارند؛ بیشتر سویه‌های اشرشیا کلای بی‌آزار هستند اما برخی از سروتیپ‌ها، موجب مسمومیت غذایی و اسهال می‌شوند (شکل ۱-۸). این سویه‌ها بخشی از فلور عادی روده هستند. آن‌ها در تولید ویتامین k₂ نقش دارند و از استقرار باکتری‌های بیماری‌زا در روده جلوگیری می‌کنند. این باکتری، ۱/۰٪ فلور روده را به خود اختصاص داده است، بنابراین تعیین درصد این باکتری‌ها در آب دریاها، میزان آلودگی مدفوعی آب را نشان می‌دهد، بیماری‌های ناشی از عفونت E.coli شامل اسهال، اسهال خونی، مسمومیت سراسر بدن است. علاوه بر این ویروس‌های انسانی که در مدفوع وجود دارد می‌تواند بر تنفس، چشم و عملکردهای مربوط به معده و قلب اثر منفی بگذارد [۱۸].

¹ Escherichia Coli



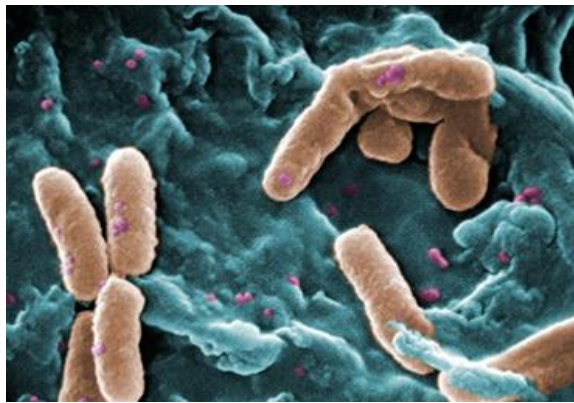
شکل ۱-۸. باکتری اشرشیا کلی

۱-۶-۲ سودوموناس آئروژینوزا^۱

سودوموناس آئروژینوزا باکتری‌هایی گرم منفی، هوازی و میله‌ای شکل هستند که به خانواده‌ی باکتری سودوموناداسه وابسته می‌باشند. بر پایه‌ی پژوهش‌های انجام‌شده، باکتری‌های سودوموناس به‌دلیل قابلیت‌هایشان در تجزیه‌ی آلاینده‌های آلی از جمله مشتقات نفتی، هیدروکربن‌های حلقوی آروماتیک، علف‌کش‌ها و دیگر آلاینده‌ها در تحقیقات پژوهشی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. سودوموناداسه شامل هشت گونه سودوموناس است. این باکتری مانند دیگر جنس‌ها، باکتری آزادی هستند که در آب و خاک زندگی می‌کنند. این باکتری به‌ندرت روی سطوح گیاهان و بدن حیوانات یافت می‌شود. اصولاً باکتری‌های سودوموناس به‌دلیل بیماری‌زایی گیاهی برای میکروشناسان گیاهی شناخته‌شده می‌باشند. ولی سودوموناس آئروژینوزا به‌ندرت به‌عنوان یک پاتوژن گیاهی مطرح است. اندازه این باکتری بین $0/8 - 0/5$ میکرومتر است (شکل ۱-۹). سودوموناس آئروژینوزا در خاک و آب و روی سطح در تماس با خاک و آب حضور دارند. دارای متابولیسم تنفسی هستند اما در نبود اکسیژن به شرطی که نیترات به‌عنوان یک الکترون پذیرنده تنفسی فراهم باشد، رشد می‌کنند. این باکتری‌ها نیاز غذایی ساده‌ایی دارند. حتی گاهی اوقات در آب مقطر رشد کرده‌اند، که این شاهدهی بر حداقل عناصر غذایی موردنیازشان است. در شرایط آزمایشگاهی ساده‌ترین محیط کشت برای رشد سودوموناس آئروژینوزا شامل استات و سولفات آمونیوم به‌عنوان منابع کربن و نیتروژن است. این باکتری‌ها می‌توانند بیش از

^۱ Pseudomonas aeruginosa

۷۵ ترکیب آلی را برای رشد مصرف کنند. دمای مناسب برای رشد باکتری‌های آئروژینوزا ۳۲ تا ۳۷ درجه سانتی‌گراد است و حتی قادر به رشد در دمای ۴۲ درجه سانتی‌گراد نیز می‌باشند [۱۹]. هم‌چنین می‌توانند محدوده‌ی گسترده‌ای از تغییرات فیزیکی مانند دما را تحمل کند، و در غلظت‌های زیاد نمک‌ها و رنگ‌ها، مواد ضد عفونی‌کننده ضعیف، و خیلی از آنتی‌بیوتیک‌های رایج مقاوم باشند. باکتری سودوموناس آئروژینوزا به‌طور مستقیم و غیرمستقیم با افزودن سورفکتانت (رهامنولیبید) قادر به تجزیه‌ی نفت خام است [۲۰].



شکل ۱-۹. باکتری سودوموناس آئروژینوزا

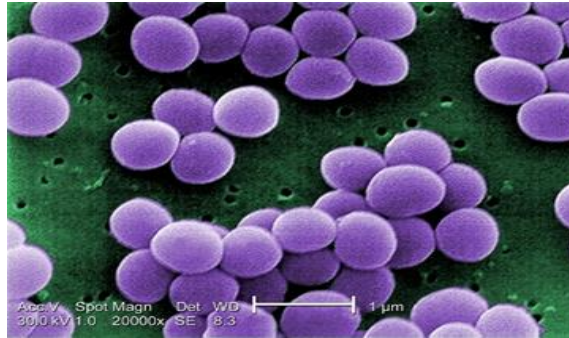
۱-۶-۳ استافیلوکوکوس اورئوس^۱

استافیلوکوکوس گرم مثبت و بی‌هوازی اختیاری است که مهم‌ترین گونه در جنس (سرده) استافیلوکوکوس از نظر پزشکی محسوب می‌شود (شکل ۱-۱۰). این باکتری ممکن است به شکل فلور عادی پوست یا بینی وجود داشته باشد. استافیلوکوکوس اورئوس، به دلیل تولید رنگ‌دانه طلائی کارتنوئیدی به نام استافیلوزانتین^۲ کلنی‌های زردرنگی را ایجاد می‌نماید. این پیگمان در بیماری‌زایی نقش دارد زیرا به‌عنوان ماده‌ی آنتی‌اکسیدان عمل کرده و موجب در امان ماندن باکتری در برابر رادیکال‌های آزاد اکسیژن می‌شود. رادیکال‌های آزاد اکسیژن به‌وسیله‌ی سیستم ایمنی (گلوبول‌های سفید) میزبان برای کشتن باکتری‌ها تولید می‌شوند. استافیلوکوکوس اورئوس یکی از پاتوژن‌های مهم

^۱ Staphylococcus aureus

^۲ staphyloxanthin

در ایجاد عفونت‌های بیمارستانی است. یکی از سموم این باکتری، آنروتوکسین برون ریز تب آور است. سویه‌های استافیلوکوکوس اورئوس در ایجاد عفونت‌های بیمارستانی و نقش آنروتوکسین‌های آنها به‌عنوان سوپر آنتی ژن در ایجاد بیماری‌های مختلف موثر است [۲۱].

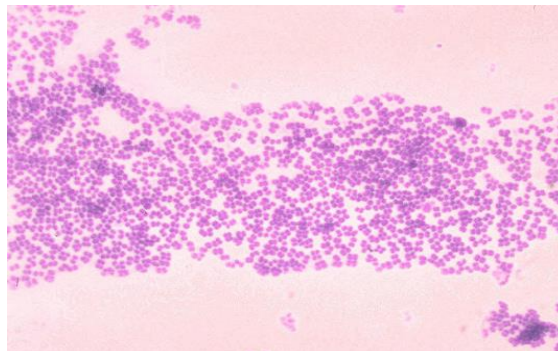


شکل ۱-۱۰. استافیلو کوکوس اورئوس

۱-۶-۴ میکرو کوکوس لوتئوس^۱

میکرو کوکوس لوتئوس از نوع باکتری‌های گرم مثبت است و کمتر متحرک هستند دارای پراکندگی زیادی در طبیعت هستند و معمولاً عامل فاسد شدن کالباس و سوسیس و لبنیات می‌باشند (شکل ۱-۱)

(۱۱) [۲۲].



شکل ۱-۱۱. میکرو کوکوس لوتئوس

^۱ Micrococcus luteus

۷-۱ مروری بر پژوهش‌های گذشته جهت کاهش ۴- نیترو فنول

یکی از روش‌های کاهش ۴- نیترو فنول استفاده از نانو کامپوزیت (micron SiO₂-nanoAg) است که نانو ذرات نقره روی سطح میکرون-کروی سیلیس به وسیله رسوب سازی سطحی^۱ [۲۳] و فن رشد بذری متصل به دانه [۲۴]، پوشش الکتریکی^۲ [۲۵] و غیره قرار گرفته است. که پس از سنتز بستر به این روش پارانیترو فنول با استفاده از سدیم بوروهیدرید (NaBH₄)، کاهش پیدا کرد. همچنین کامپوزیت‌های نانو ذرات نقره / کربن^۳ به روش سنتز "یک مرحله" تولید شده است. سطح این کامپوزیت‌ها بزرگ و خاص (۴۶۵-۵۸۴ m² g⁻¹) و دارای منافذی با حجم بالا که دربرگیرنده‌ی نانو ذرات به شکل محدود، هستند. در نتیجه، آن‌ها عملکرد بالا در کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول (NP-۴) از خود نشان می‌دهند. چارچوب منظم کربن مزوپور و بسیار پراکنده نانو ذرات نقره، این مواد را یک سیستم جدید برای تماس مؤثر با واکنش‌دهنده‌ها و کاتالیزور مناسب جهت واکنش می‌کند [۲۶]. همچنین مطالعات واکنش کاهش ۴- نیترو فنول به وسیله‌ی نانو کامپوزیت‌های فلزی دندریمر^۴ (نقره، پلاتین، پالادیوم در محلول آبی حاوی پلی دندریمرهای آمیدوآمین (PAMAM) دارای گروه‌های آمینو یا پلی (پروپیلن ایمین، PPI) انجام شده است. این مطالعات نشان می‌دهد که ثابت‌های سرعت نانو کامپوزیت‌های دندریمری PAMAM و PPI با نقره بسیار به هم شبیه هستند، درحالی‌که ثابت سرعت برای نانو کامپوزیت‌های دندریمر پلاتین و پالادیوم PPI از نانو کامپوزیت‌های PAMAM دندریمر متناظر بیشتر است. علاوه بر این، ثابت شده است که ثابت سرعت کاهش ۴- نیترو فنول شامل تمام نانو کامپوزیت‌های فلزی دندریمر

¹ surface functionalization deposition

² electroless plating

³ silver nanoparticle/carbon composites

⁴ one-pot

⁵ dendrimers , star-like synthetic polymers that can carry a vast array of molecules on the ends of their arms

(نقره، پلاتین، پالادیوم) با افزایش غلظت دندریمر کاهش می‌یابد و فعالیت کاتالیزی نانو کامپوزیت‌های پالادیوم دندریمر بیشتر است [۲۷]

۸-۱ مروری بر پژوهش‌های گذشته در زمینه‌ی فعالیت‌های بیولوژیکی

از تحقیقات انجام شده بر روی دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده به نقره و بررسی خواص آنتی باکتریال آن بر روی باکتری‌هایی از جمله اشرشیا کلی بود. فرآیند $Uv-TiO_2$ هم در حالت دوغاب و هم در حالت تثبیت شده بر روی یک بستر، می‌تواند در تجزیه‌ی این باکتری مؤثر باشد. اخوان گزارش کرد که فیلم نازک دی‌اکسید تیتانیوم آلاینده با نقره باعث غیرفعال شدن باکتری اشرشیا کلی هم در ناحیه‌ی مرئی و هم در نور خورشید می‌گردد [۲۸ و ۲۹]. اسونسون و همکاران با اصلاح دندریمرهای پلی آمیدو آمین به‌علت زیست سازگاری بالای این ترکیبات با پلی‌اتیلن گلیکول و نشاندن نقره و پنی‌سیلین بر روی آن، ترکیبی با خاصیت آنتی باکتریال ساختند [۳۰ و ۳۱]. هم‌چنین پروکک و همکاران اثرات ضد میکروبی نانو کامپوزیت Ag/Fe_3O_4 روی ده گونه باکتری از جمله سودوموناس آئروژینوا، اشرشیا کلی، استافیلو کوکوس اپیدرمیدیس را با حداقل غلظت ۱۵ تا ۱۲۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر گزارش کردند [۳۲].

۹-۱ هدف

۴- نیترو فنول از مقاوم‌ترین آلاینده‌های صنعتی و سرطان‌زا است، روش‌های زیادی برای حذف آن از جمله جذب، میکروبی، تخریب، فوتوکاتالیستی، الکتروشیمی، کاهش کاتالیزوری و غیره وجود دارد. در میان این فن‌ها کاهش ۴- نیترو فنول به ۴- آمینو فنول (AP) با استفاده از نانو ذرات نقره نشانده شده بر بستر پلی‌سیلوکسان به‌عنوان کارآمدترین و اقتصادی‌ترین شناخته شده است. علاوه بر این ۴- آمینو فنول یک واسطه‌ی مهم برای داروهای ضد درد است. هدف از انجام این پژوهش کاهش این ماده از طریق فرآیندهای پیش‌رو است تا بتوان با تجزیه از تجمع آن در محیط‌زیست جلوگیری کرد.

فصل دوم:

تجربی

۱-۲ بررسی کاهش نیترو فنول‌ها به وسیله‌ی سیستم کاتالیزوری ناهمگن

بر روی پلی‌سیلوکسان

کاتالیزور ناهمگن (PAMSQ - Ag) با استفاده از نانو ذرات نقره نشانده شده بر بستر پلی‌سیلوکسان تهیه شد. ساختار آن با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی مورد بررسی قرار گرفت و در مرحله‌ی بعد از کاتالیزور سنتز شده جهت کاهش پارا نیترو فنول استفاده گردید و پارامترهایی هم‌چون مقدار کاتالیزور، زمان، مقدار کاهنده در محیط آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفتند و بهینه شدند.

۱-۱-۲ مواد، معرف‌ها

۱. آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، ۲. متیل تری متوکسی سیلان (MTMS)، ۳. پارا نیترو فنول (4-NP)، ۴. آمونیاک ۲۵٪ (NH₄OH)، ۵. نیترات نقره (AgNO₃)، ۶. سدیم بورو هیدرید (NaBH₄)، ۷. اتانول (C₂H₅OH) از شرکت مرک تهیه گردیدند.

۲-۲ دستگاه‌ها

۱-۲-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری به وسیله‌ی دستگاه prox'per 40 Ma, 40kv شرکت panalytical با لامپ مس ثبت شد.

¹ X-Ray Diffraction (XRD)

۲-۲-۲ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (FE - SEM)

اندازه‌ی ذرات بستر و کاتالیزور سنتز شده به‌وسیله‌ی دستگاه FESEM مدل MIRA₃TESCAN ساخت کشورهای چک و اسلواکی بررسی شد.

۲-۲-۳ دستگاه آنالیز حرارتی^۲ (TGA)

جهت بررسی پایداری گرمایی نمونه کاتالیزور سنتز شده و مقایسه‌ی آن با بستر پلی‌سیلوکسان آنالیز حرارتی به‌وسیله‌ی دستگاه (TGA) مدل STA 1500 از شرکت Rheometric Scientific انجام شد.

۲-۲-۴ دستگاه آنالیز عنصری (CHNS)

با فن آنالیز عنصری وجود عناصر نیتروژن، کربن و هیدروژن در بستر بررسی شد. این کار با دستگاه CHNS مدل Series FlashEA 1112 ساخت شرکت Thermo Finnigan انجام شد.

۲-۲-۵ دستگاه طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه^۳ (FT-IR)

طیف فروسرخ نمونه‌ها با دستگاه FT-IR مدل Perkin Elmer-Spectrum 65 مورد بررسی و تایید قرار گرفت.

۲-۲-۶ دستگاه طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی^۴ (ICP)

نقره و سیلیسیم موجود در نمونه به‌وسیله‌ی دستگاه ICP با مدل Optima 7300D از شرکت PerkinElmer آمریکا تایید گردید.

¹ Field Emission-Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

² Thermo Gravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis (TGA/DTA)

³ Fourier Transform-Infrared (FT-IR)

⁴ Inductively Coupled Plasma

۷-۲-۲ دستگاه ماورا بنفش - مرئی (UV-Vis)

به منظور بررسی فرآیند کاهش کاتالیزوری، دستگاه اسپکتروفوتومتر تک پرتویی (UNICO) ساخت کشور آمریکا به کار گرفته شد.

۳-۲ گونه‌های بیولوژیکی به کاررفته

به منظور بررسی خاصیت آنتی باکتریال مواد سنتز شده از باکتری‌های اشرشیا کلای، سودوموناس آئروژینوزا، استافیلو کوکوس اورئوس، میکروکوکوس لوتئوس با روش^۱ (MBC) و^۲ (MIC) استفاده شد.

۴-۲ تهیه‌ی واکنشگرها و کاتالیزور نقره نشانده شده بر روی بستر پلی-

سیلوکسان

۱-۴-۲ تهیه‌ی بستر پلی سیلوکسان (PAMSQ)

در این مرحله پلی سیلوکسان^۳ (PAMSQ) در دمای آزمایشگاه طی فرآیند سل - ژل در محیط آبی تهیه شد [۶]. مخلوطی از (APTES، ۴ مول) و (MTMS، ۶ مول) به ۶۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد، ۰/۲ میلی لیتر آمونیاک (۲۰٪) به محتوای داخل بالن اضافه، و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط همزده شد. پس از سانتریفیوژ محصول، رسوب جمع آوری شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ °C در آون قرار گرفت.

۲-۴-۲ تهیه‌ی کاتالیزور (PAMSQ - Ag)

¹ Minimum Bactericidal Concentration

² Minimum Inhibition Concentration

³ Poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane

مقدار ۱۰ میلی لیتر آب مقطر به رسوب (پلی سیلوکسان) به دست آمده از بخش (۲-۴-۱) اضافه و پس از ۱۰ دقیقه همزدن در دمای محیط ۳ میلی لیتر محلول نیترات نقره ۰/۱۴۷ مولار تازه تهیه شده در آب به مخلوط اضافه گردیده و در ادامه ۱۰ میلی لیتر سدیم بورو هیدرید ۰/۵ مولار قطره قطره به محتوای داخل بالن اضافه گردید، با گذشت ۵ ساعت در دمای آزمایشگاه محلول به رنگ قهوه‌ای روشن تبدیل شد که نشان دهنده کاهش Ag^+ در سطح سیلیکا بود. در نهایت محصول به دست آمده در دمای $70^{\circ}C$ به مدت ۱۰ ساعت در آون خشک گردید.

۲-۴-۳ تهیه محلول کاهنده، سدیم بورو هیدرید ($NaBH_4$ ، ۰/۰۶ مولار)

مقدار ۰/۰۵۷۵ گرم سدیم بورو هیدرید در بالن ژوژه‌ی ۲۵ میلی لیتر در دمای $25^{\circ}C$ جهت تهیه محلول ۰/۰۶ مولار برای واکنش کاهش به حجم رسانده شد.

۲-۴-۴ تهیه محلول ۴-نیترو فنول (4-NP، ۰/۱۲ میلی مولار)

مقدار ۰/۱۶۷ گرم ۴-نیترو فنول وزن گردید و در بالن ۱۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد. در مرحله‌ی بعد مقدار ۱ میلی لیتر از محلول فوق در بالن ۱۰ میلی لیتری رقیق شد، مرحله‌ی سوم فرآیند رقیق سازی مانند مرحله‌ی قبل انجام شد، سپس مقدار ۵ میلی لیتر از محلول رقیق شده در مرحله‌ی سوم، در بالن ۵۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد تا محلول با غلظت ۰/۱۲ میلی مولار به دست آید. (محاسبات در پیوست آورده شده است).

۲-۵ بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن (PAMSQ-Ag) در واکنش

کاهش ۴- نیترو فنول

۲-۵-۱ بررسی نسبت کاهنده به آلاینده

برای بررسی اثر نسبت کاهنده به آلاینده مقدار ۲۵ میلی لیتر محلول ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار تهیه شده در بخش ۲-۴-۴ و محلول سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) ۰/۰۶ مولار با مقادیر (۲۵، ۵۰، ۷۵ یا ۱۰۰) میلی لیتر تهیه شده در بخش ۲-۴-۳ استفاده شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱) با مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزور (PAMSQ - Ag)، ارائه شد.

۲-۵-۲ بررسی مقدار کاتالیزور

به منظور بررسی فعالیت کاتالیزور (PAMSQ - Ag) سنتز شده در بخش (۲-۴-۲) مقدار ۲۵ میلی لیتر از ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار تهیه شده در بخش (۲-۴-۴) با ۲۵ میلی لیتر از محلول آبی NaBH_4 تازه تهیه شده در بخش (۲-۴-۳) مخلوط شد و به وسیله ی دستگاه (UV) جذب آن اندازه گیری شد. در ادامه مقادیرهای (۵، ۱۰، ۱۵ یا ۲۰) میلی گرم از کاتالیزور (PAMSQ - Ag) به مخلوط واکنش اضافه شد و پیشرفت واکنش به وسیله ی دستگاه (UV) بررسی شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۱۵) گزارش شده است. در این مدت رنگ محلول از زرد پررنگ به بی رنگ تبدیل شد.

۲-۵-۳ بررسی اثر زمان

به منظور بررسی اثر زمان با کاتالیزور (PAMSQ - Ag)، ۲۵ میلی لیتر از ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار رقیق شده در بخش (۲-۴-۴) با ۲۵ میلی لیتر از محلول آبی NaBH_4 تازه تهیه شده از بخش (۲-۴-۳) مخلوط شد، سپس به وسیله ی دستگاه (UV) جذب آن اندازه گیری شد، در ادامه مقدار بهینه ی ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور (PAMSQ - Ag)، به مخلوط واکنش اضافه شد، پیشرفت واکنش به وسیله ی

دستگاه (UV) ثبت گردید. مدت زمان ثبت شده به ترتیب (۷۵، ۱۵۰، ۲۲۵ و ۳۰۰) ثانیه بود. نتایج حاصل در جدول (۳-۳) و شکل (۱۶-۳) گزارش شده است.

۲-۵-۴ بررسی بازیابی کاتالیزور (PAMSQ - Ag)

بازیافت کاتالیزور (PAMSQ - Ag) به روش سانتریفیوژ انجام شد و مجدداً در واکنش مشابه به کار گرفته شد. نتایج حاصل در جدول (۴-۳) گزارش شده است.

۲-۶-۲ بررسی ویژگی آنتی باکتریال ترکیبات تهیه شده

۲-۶-۲-۱ تهیهی محیط کشت مایع

۰/۸ گرم از پودر Nutrient Broth به ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و به هر لوله آزمایش ۴ میلی لیتر از این محلول اضافه شد. لوله‌ها داخل اتوکلاو به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت تا کاملاً استریل شود.

۲-۶-۲-۲ تهیهی محلول استاندارد نیم مک فارلند^۱

برای تهیهی این محلول، ۵ میلی لیتر از محلول کلرید باریوم با غلظت ۰/۰۴۸ مولار به ۵/۹۹ میلی لیتر اسید سولفوریک ۱۸ مولار اضافه شد. کدورت محلول تهیه شده در ۶۲۵ نانومتر باید بین ۰/۰۸ تا ۰/۱۳ نانومتر باشد.

۲-۶-۲-۳ روش آزمون MIC

از نمونه، پلی سیلوکسان و کاتالیزور (PAMSQ - Ag) غلظت‌های (۱۰۰۰، ۵۰۰، ۲۵۰، ۱۲۵، ۶۲/۵ و ۳۱/۲۵) میکروگرم بر میلی لیتر تهیه شد. مقداری از باکتری مورد نظر به وسیلهی لوپ استریل و در لوله آزمایش استریل حاوی ۴ میلی لیتر محیط کشت مایع (Nutrient Broth) ریخته شد و به مدت ۲۴ - ۱۸ ساعت در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. سپس سوسپانسیون باکتری به اندازهی نیم مک فارلند، تهیه شد که در این سوسپانسیون در هر میلی متر ۱۵۰ میلیون باکتری وجود

^۱ استاندارد نیم مک فارلند محلولی است که با کدورت مشخص تهیه شده و برای تعیین غلظت باکتری مورد استفاده قرار می‌گیرد.

دارد. برای هر نمونه و برای هر تکرار، مقدار ۴ میلی‌لیتر محیط کشت مایع (Nutrient Broth) در ۶ لوله‌ی آزمایش استریل و خشک ریخته شد. سپس ۱ میلی‌لیتر از سوسپانسیون نمونه‌های جامد به لوله‌ها اضافه شد. و به هر یک ۱۰۰ میکرولیتر سوسپانسیون باکتری با غلظت نیم مک فارلند اضافه شد. باید دقت کرد که کدورت این محلول به اندازه محلول استاندارد نیم مک فارلند باشد، در مرحله آخر نمونه‌ها در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت، بعد از این مدت کدورت لوله‌ها مقایسه شد. کدورت نمونه‌ها به عنوان غلظت MIC در نظر گرفته شد. نتایج در جدول‌های (۳-۷، ۳-۸، ۳-۹، ۳-۱۰) گزارش شد.

۲-۶-۴ تهیه‌ی محیط کشت جامد

۲/۳ گرم از (Nutrient Agar) داخل ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد، بعد از قرار گرفتن در اتوکلاو محلول همان‌طور داغ داخل پلیت‌های استریل سرریز شد. به علت این که در دمای محیط این مایع کاملاً می‌بندد این روش باید سریع انجام شود.

۲-۶-۵ روش انجام آزمون MBC

برای اندازه‌گیری MBC لوله‌ی آزمایش استریل مربوط به غلظت‌های به دست آمده از روش MIC برداشته شد سپس ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرولیتر از آن داخل محیط کشت جامد ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت داخل انکوباتور قرار گرفت. بعد از این مدت پلیت‌هایی که در آن رشد باکتری متوقف شده بود به عنوان غلظت MBC در جدول‌های (۳-۷، ۳-۸، ۳-۹، ۳-۱۰) گزارش شد.

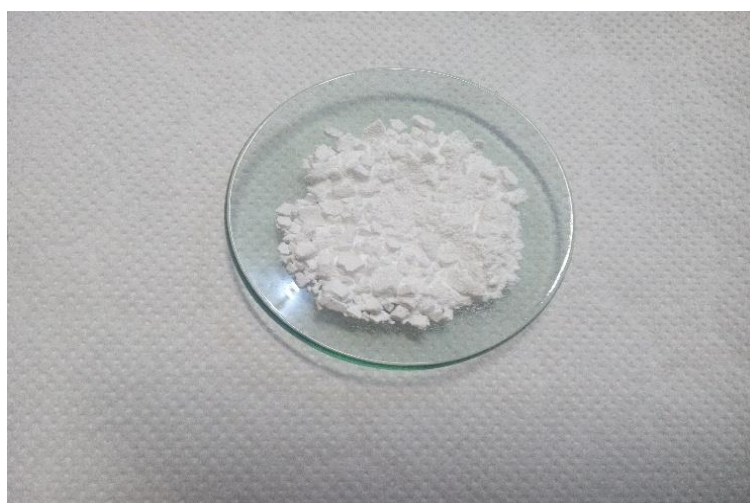
فصل سوم:

بحث و نتیجه گیری

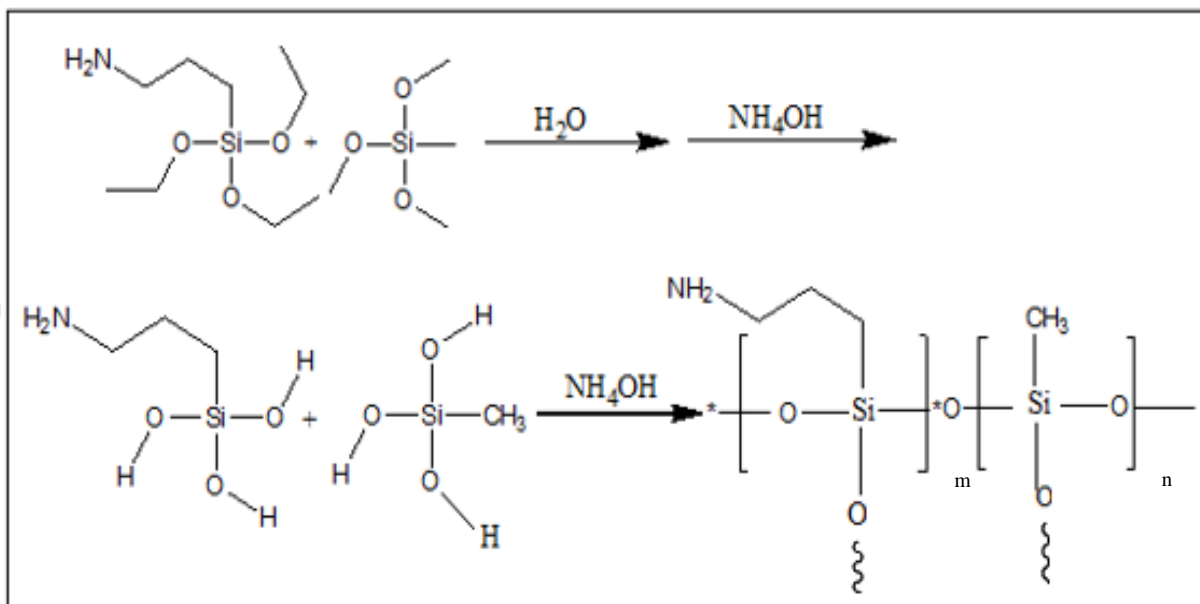
۱-۳ تهیه‌ی بستر پلی‌سیلوکسان (PAMSQ) و کاتالیزور (PAMSQ - Ag)

Ag)

در این پژوهش پلی‌سیلوکسان همان‌طور که در بخش (۲-۴-۱) توضیح داده شد از نسبت‌های ۴ مول (APTES) در مقابل ۶ مول (MTMS) تهیه شد (شکل ۳-۱). این نسبت مطابق گزارش Xin Lu و میرزایی بالاترین بازدهی را در تولید پلی‌سیلوکسان می‌دهد [۶۳ و ۶۴]. مراحل تهیه بستر پلی در (شکل ۳-۲) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱. پلی‌سیلوکسان (PAMSQ) سنتز شده در محیط آزمایشگاه

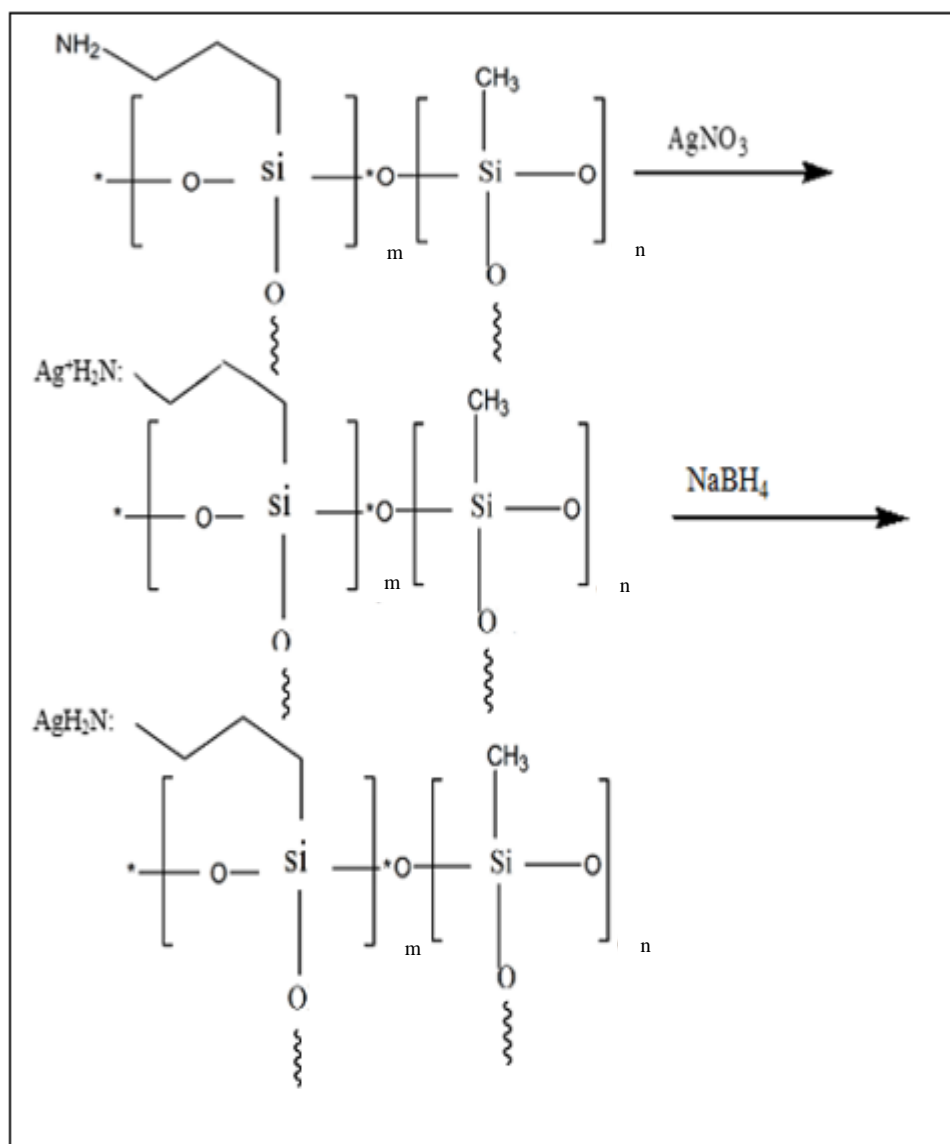


شکل ۳-۲. مراحل تهیهی بستر پلی سیلوکسان (PAMSQ)

تهیهی کاتالیزور ناهمگن (PAMSQ-Ag) در بخش (۲-۴-۲) توضیح داده شد. مطابق با بخش (۲-۴-۲) برای تهیهی کاتالیزور ناهمگن (PAMSQ-Ag) از نیترات نقره استفاده شد (شکل ۳-۳). مراحل تهیهی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در شکل (۴-۳) آمده است. برای بررسی و شناسایی ساختار نمونه‌های تهیه شده، آنالیزهای FT-IR، TGA، ICP، CHN، XRD، FE-SEM به کار گرفته شد.



شکل ۳-۳. کاتالیزور (PAMSQ-Ag) سنتز شده در محیط آزمایشگاه



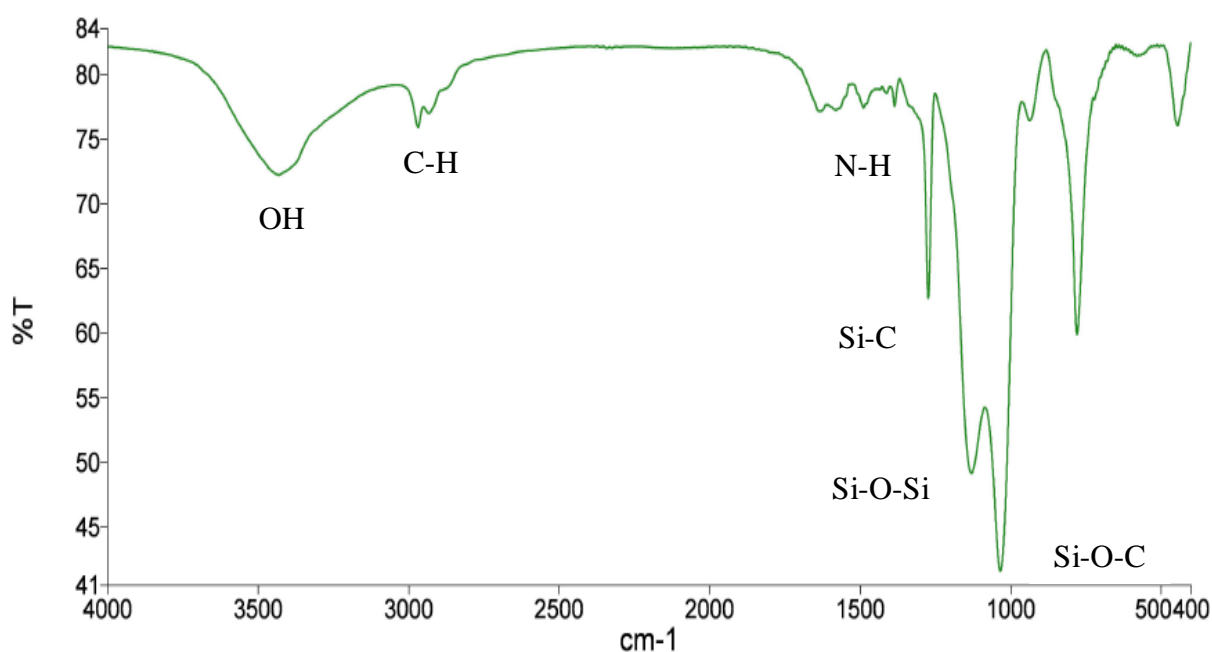
شکل ۳-۴. مراحل تهیه‌ی کاتالیزور (PAMSQ-Ag)

۳-۱-۱ شناسایی بستر پلی‌سیلوکسان و کاتالیزور سنتز شده با طیف (FTIR)

شکل (۳-۵) طیف FT-IR پلی‌سیلوکسان و شکل (۳-۶) طیف FT-IR کاتالیزور (PAMSQ-Ag) را نشان می‌دهد. هر دو طیف در حدود 3400 cm^{-1} به علت ارتعاشات کششی O-H، آب جذب شده و گروه‌های سیلانول باقی مانده دارای پیک هستند. این با ارتعاش خمشی آب در 1635 cm^{-1} همراه است. ارتعاشات کششی C-H از گروه متیل یا پروپیل نیز در حدود $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود. ارتعاشات

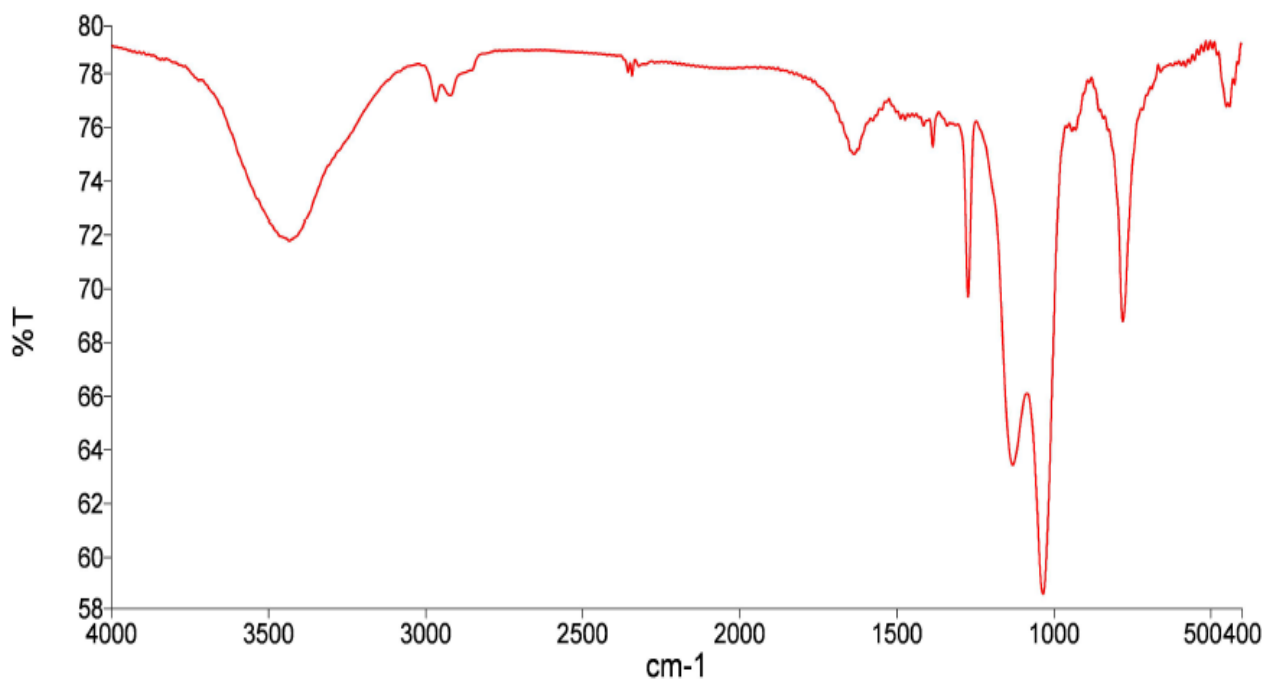
کششی مربوط به Si-C در 1272 cm^{-1} نیز کاملاً مشخص است. تغییرات گروه متقارن SiR_3 - در این نمونه Silsesquioxane به وضوح در 1488 cm^{-1} دیده می‌شود. وجود پیوند Si-O-Si و همچنین ارتعاشات کششی مربوط به Si-O-C با باندهای قوی مشخص در $(1033\text{ و }1128)\text{ cm}^{-1}$ تایید شده است. طیف‌های FT-IR پلی‌سیلوکسان و کاتالیزور (PAMSQ-Ag) شامل نوارهای ناشی از Si-OCH_3 و SiOC_2H_5 نیستند، که می‌تواند هیدرولیز کامل پیش ماده‌های سیلوکسان را در نمونه PMSQ تایید کند [33]. این نوارها با برخی از ارتعاشات کششی پهن N-H در هر دو نمونه پلی‌سیلوکسان و کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در بیش از 3400 cm^{-1} و ارتعاش خمشی N-H در حدود $1560\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$ همراه بودند.

Spectrum



شکل ۳-۵. طیف FT-IR بستر پلی‌سیلوکسان

Spectrum



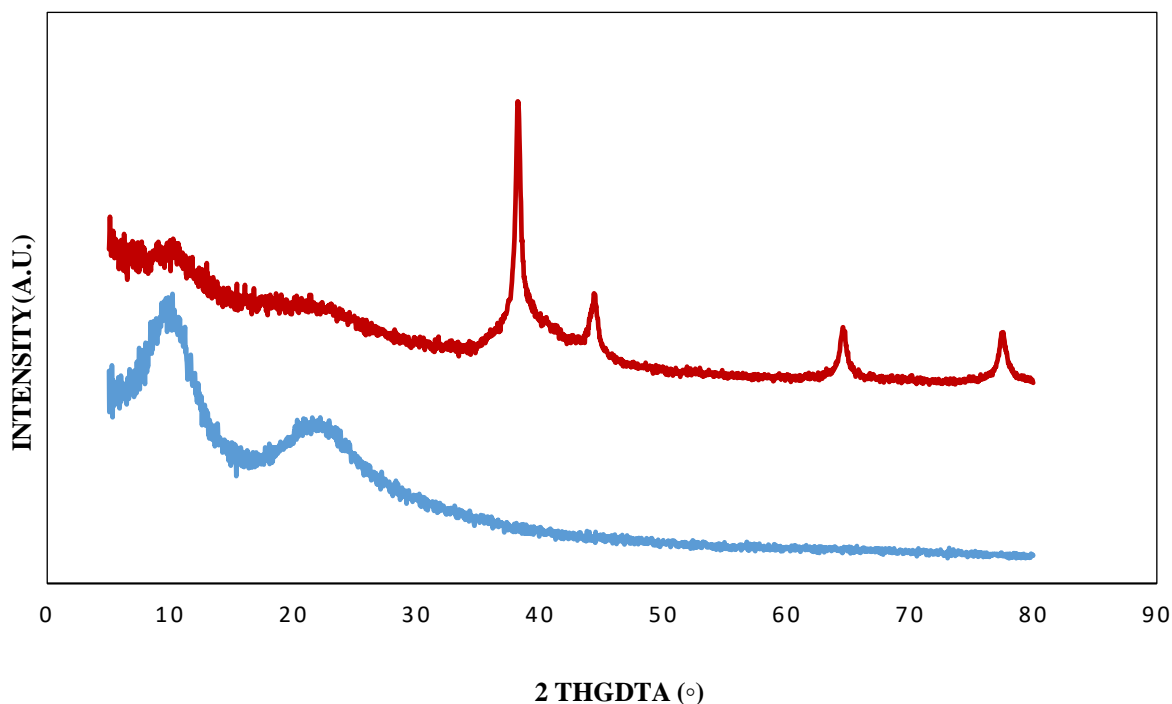
شکل ۳-۶. طیف FT-IR کاتالیزور (PAMSQ-Ag)

۳-۱-۲ الگوی پراش اشعه (X)

شکل (۳-۷) الگوی پراش اشعه X نمونه PAMSQ و نمونه کاتالیزور (PAMSQ-Ag) سنتز شده را نشان می‌دهد که هر دو نمونه الگوی پراش ساختار مزوپور از پلی‌سیلوکسان را نشان می‌دهند [۳۳]. الگوی XRD بستر سنتز شده مطابق با شکل (۳-۷) از قله‌های پهن که نشان دهنده ساختار آمورف پلی-سیلوکسان است تشکیل شده است. هم‌چنین در شکل (۳-۷) الگوی XRD کاتالیزور (PAMSQ-Ag) علاوه بر نوارهای پهن مربوط به بستر، چهار پیک تیز که تایید کننده‌ی نانو ذرات نقره نشانده شده بر سطح پلیمر است را نشان می‌دهد. برای تخمین اندازه نانو ذرات نقره در کاتالیزور سنتز شده بلندترین پیک با زاویه (2θ : $38/167$) در نظر گرفته شد با قرار دادن این مقدار در رابطه‌ی شرر معادله (۳-۱)، اندازه نانو ذرات نقره ۱۸ nm محاسبه گردید، که در آن K ثابت شرر ($0/9$)، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) و θ زاویه پراش براگ است. با مقایسه‌ی الگوی XRD پلی‌سیلوکسان و

کاتالیزور (PAMSQ-Ag) می‌توان به این نتیجه رسید که نانو ذرات نقره بر روی بستر پلی‌سیلوکسان تثبیت شده‌اند و این تثبیت باعث تغییر ساختار آمورف پلی‌سیلوکسان نشده است.

$$D = (K\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (1-3)$$



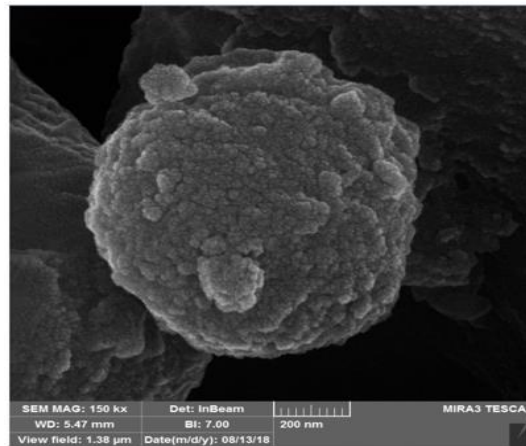
شکل ۳-۷. الگوی پراش اشعه X نمونه پلی‌سیلوکسان و کاتالیزور PAMSQ-Ag

۳-۱-۳ تحلیل نتایج آنالیز (ICP, CHN)

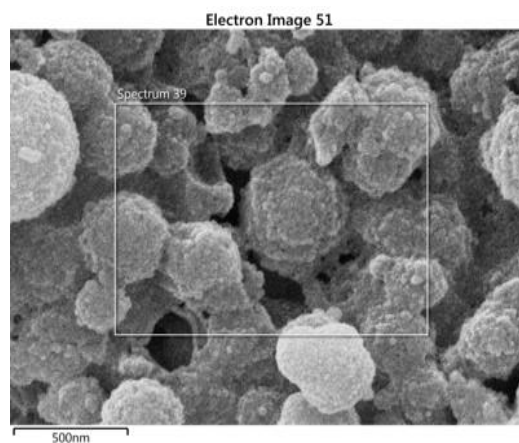
طبق نتایج به دست آمده از آنالیز عنصری مقدار درصد وزنی نیتروژن موجود در پلی‌سیلوکسان ۶/۱۶٪ است که معادل ۴/۴ میلی‌مول بر گرم تخمین زده شد. همچنین درصد نقره به دست آمده از آنالیز ICP برای کاتالیزور (PAMSQ-Ag) ۵/۸۲۳٪ گزارش شد که معادل ۰/۵۴ میلی‌مول بر گرم است. مقایسه مقدار نقره کاتالیزور (PAMSQ-Ag) با مقدار نیتروژن به دست آمده از پلی‌سیلوکسان گویای این مطلب است که، مقدار ۱۲/۳٪ از نیتروژن‌های پلی‌سیلوکسان فلزدار شده‌اند.

۳-۱-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

تصاویر FE-SEM از بستر پلی سیلوکسان و کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در شکل (۳-۸ الف ، ب) با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر نشان داده شده است، تصویر (الف) بستر پلی سیلوکسان را به صورت کروی نشان می‌دهد. در تصویر (ب) کاتالیزور (PAMSQ-Ag) مشاهده می‌شود.



(الف)

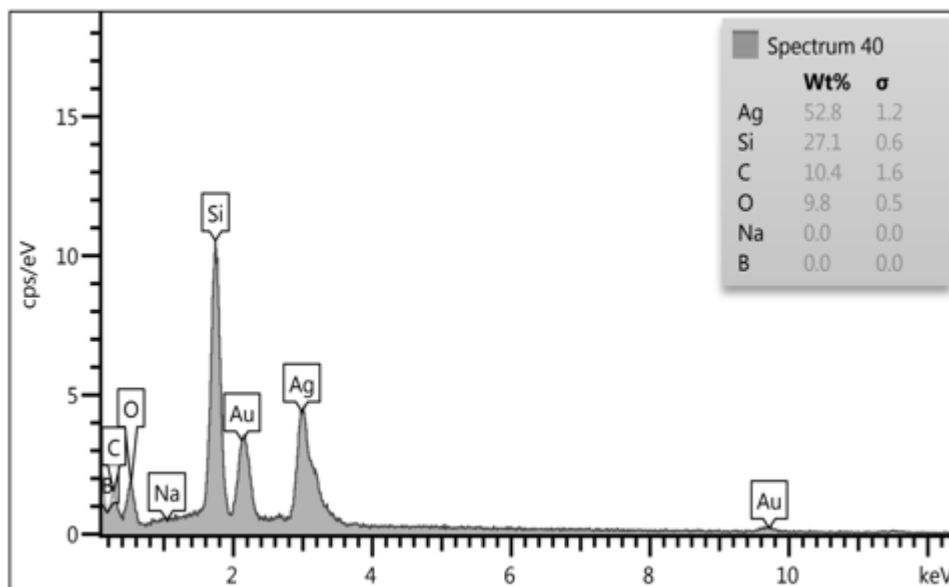


(ب)

شکل ۳-۸ تصاویر FE-SEM الف - پلی سیلوکسان (PAMSQ) و ب- کاتالیزور (PAMSQ-Ag)

۳-۱-۵ تجزیه و تحلیل^۱ (EDX)

همان طور که در شکل (۳-۹) مشاهده می شود پیک نقره ، وجود نقره در کاتالیست را اثبات می کند. حضور کربن، اکسیژن و سیلیسیم تایید کننده ساختار پلیمر است [۶]. پیک مربوط به سدیم، به دلیل سدیم بورو هیدرید باقی مانده برای کاهش نقره است.

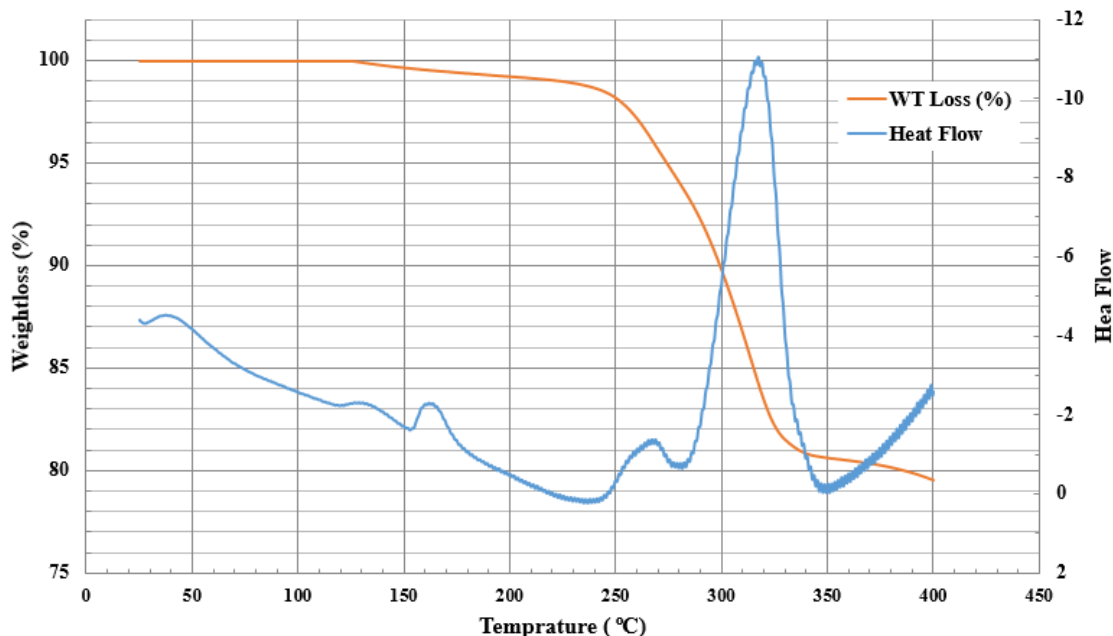


شکل ۳-۹ الگوی EDX کاتالیزور (PAMSQ-Ag)

۳-۱-۶ تجزیه و تحلیل آنالیز حرارتی (DTA, TGA)

جهت بررسی پایداری گرمایی نمونه کاتالیزور سنتز شده و مقایسه‌ی آن با بستر پلی سیلوکسان آنالیز حرارتی TGA به کار گرفته شد. همان طور که در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده یک پیک گرماگیر در دمای حدوداً ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد ثبت شده که با کاهش جرم تقریباً ۱٪ همراه است و مربوط به خروج آب جذب شده در داخل خلل و فرج‌های نمونه است. افت وزن بعدی تقریباً در دمای ۳۵۰- $^{\circ}\text{C}$ به مقدار حدوداً ۲۰٪ است، که با دو نوار گرمازا در DTA همراه بوده و به سوختن قسمت‌های آلی بستر پلیمری مربوط است .

^۱ Energy Dispersive X-ray (EDX)

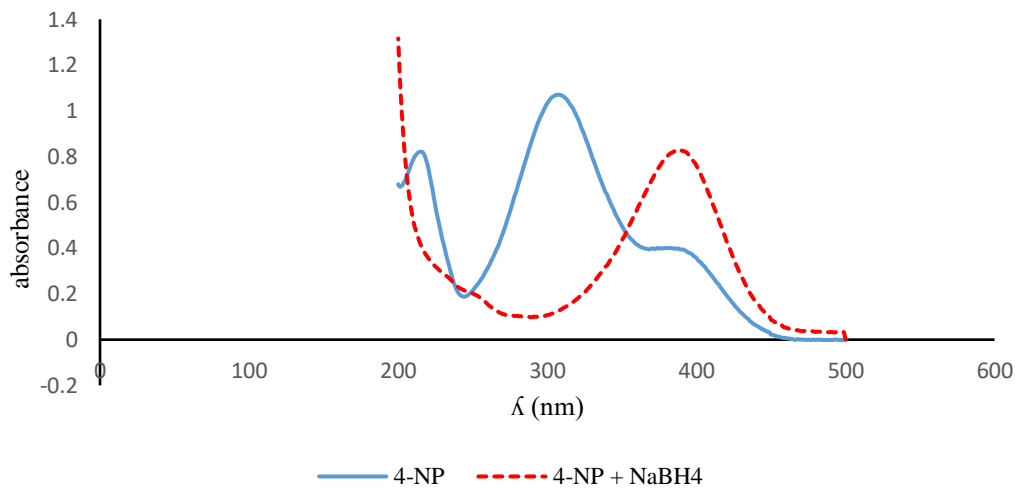


شکل ۳-۱۰. منحنی (DTA, TGA) کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در هوا در دمای ۴۰۰ °C

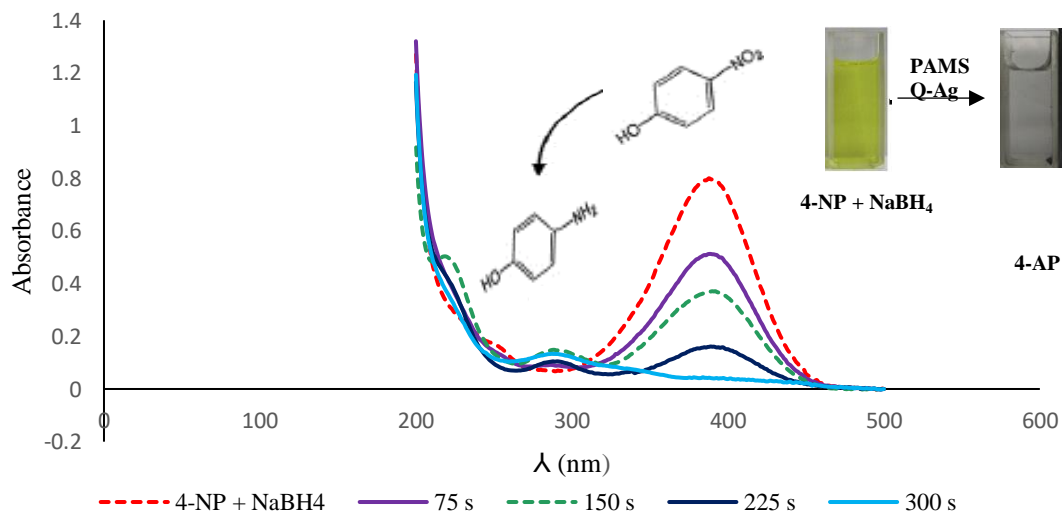
۳-۱-۷ طیف جذب (UV – vis)

طیف جذبی ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار در دمای آزمایشگاه به وسیله ی دستگاه UV ثبت شد. همان طور که در شکل (۳-۱۱) مشاهده می شود، ۴- نیترو فنول دارای ماکزیمم جذب در محدوده ۳۰۸ نانومتر است. با اضافه کردن سدیم بورهیدرید (NaBH_4) ۰/۰۶ مولار تغییر مکان از ۳۰۸ نانومتر به ۳۸۸ نانومتر مشاهده شد که با شکل گیری یون فنولات مطابقت دارد [۳۴]. این جابه جایی به سمت طول موج بیشتر به دلیل انتقالات $\pi-\pi^*$ است. و انرژی این انتقالات با انجام رزونانس یون فنولات تامین می شود، (شکل ۳-۱۱) [۳۵]. پیش بینی می شود با اضافه کردن کاتالیزور (PAMSQ-Ag) به مخلوط ۴- نیترو فنول و سدیم بورهیدرید (NaBH_4) برهمکنش بین پیش ماده و کاتالیزور صورت گیرد و سرعت واکنش کاهش افزایش یابد. با گذشت زمان محلول اولیه که دارای رنگ زرد روشن است شروع به محو شدن می کند و بی رنگ می شود (گذر زمان باعث کاهش جذب محلول رنگی نسبت به محلول اولیه می شود) [۳۶]. شدت جذب در ۳۸۸ نانومتر به تدریج با پیشرفت واکنش کاهش پیدا می کند در همان زمان رشد جدید جذب در ۲۹۷ نانومتر مشاهده می شود، که نشان دهنده تبدیل ۴- نیترو فنول به ۴-

آمینو فنول است. پس از اتمام واکنش پیک مربوط به ۴- نیترو فنول مشاهده نشد که نشان می‌دهد کاهش کاتالیزوری ۴- نیترو فنول با موفقیت انجام شده است. شکل (۳-۱۲) [۳۷]. پیک‌های ثبت شده در فواصل زمانی ۷۵ ثانیه‌ای بوده و پس از گذشت تقریباً ۵ دقیقه نوار جذبی ۴- نیترو فنول ناپدید شده است.

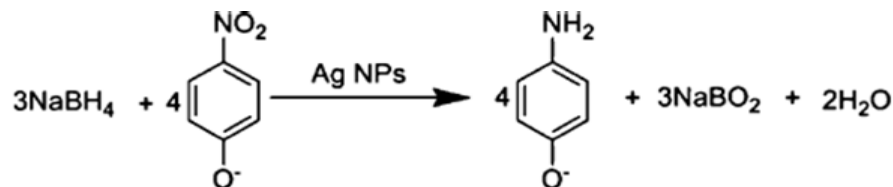


شکل ۳-۱۱. نمودار طیف جذب ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار قبل و بعد از اضافه کردن محلول سدیم بورو هیدرید ۰/۰۶ NaBH₄ مولار



شکل ۳-۱۲. نمودار کاهش ۴- نیترو فنول به ۴- آمینو فنول در حضور کاتالیزور (PAMSQ-Ag) (عامل کاهنده سدیم بورو هیدرید ۰/۰۶ مولار) در فواصل زمانی ۷۵ ثانیه‌ای

در این واکنش NaBH_4 یونیزه می‌شود. در این واکنش نقش دهنده‌ی الکترون و BH_4^- نیترو فنول نقش گیرنده‌ی الکترون را دارند. یک هیدروژن جدا شده از BH_4^- به نانو ذرات نقره منتقل می‌شود و سطح را برای واکنش فراهم می‌کند، هیدروژن سطح به نانو ذرات منتقل شده و پس از واکنش با BH_4^- نیترو فنول، BH_4^- آمینو فنول تولید می‌گردد (شکل ۳-۱۳).



شکل ۳-۱۳. واکنش کاهش BH_4^- نیترو فنول به BH_4^- آمینو فنول [۳۸]

در حین کاهش BH_4^- نیترو فنول به BH_4^- آمینو فنول رنگ محلول از زرد پررنگ به بی‌رنگ تبدیل شد. در پایان واکنش، BO_2^- و BH_4^- آمینو فنول از سطح ذرات (PAMSQ-Ag) جدا شده و وارد محلول می‌شوند [۳۸].

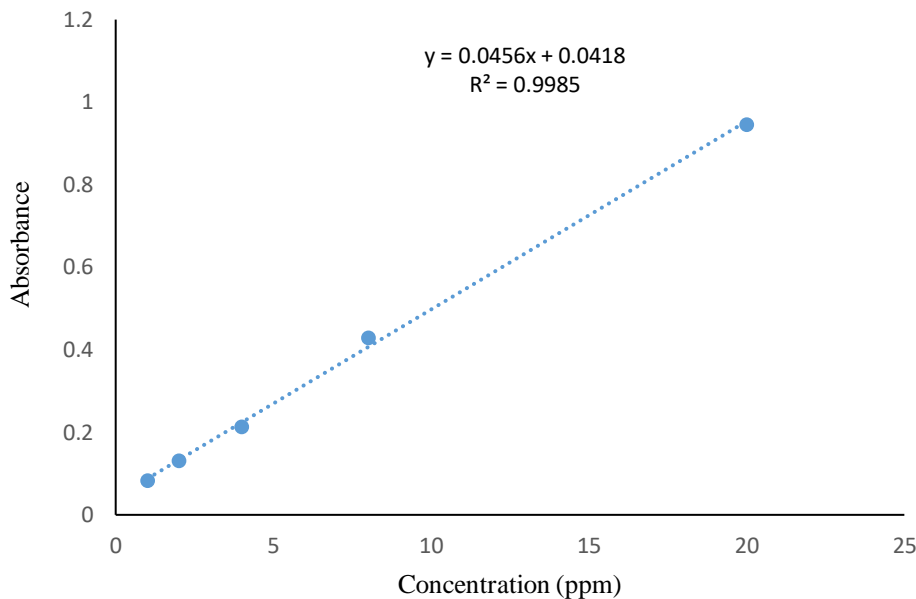
۲-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری (PAMSQ-Ag) در واکنش کاهش BH_4^-

نیترو فنول

از کاهش BH_4^- نیترو فنول به منظور بررسی فعالیت کاتالیزوری، کاتالیزورهای جدید به‌طور گسترده استفاده شده است. بنابراین از این واکنش به منظور بهینه‌سازی فعالیت کاتالیزور (PAMSQ-Ag) استفاده گردید و اثر پارامترهای گوناگون (مقدار کاهنده، مقدار کاتالیزور، زمان) بررسی و بهینه شد.

۱-۲-۳ بررسی نمودار استاندارد BH_4^- نیترو فنول

به منظور محاسبه‌ی درصد کاهش مؤثر بر (نسبت کاهنده، مقدار کاتالیزور و زمان) نمودار استاندارد مطابق با شکل (۳-۱۴) رسم شد، به این منظور ترکیبی از محلول BH_4^- نیترو فنول با غلظت (۱، ۲، ۴، ۸، ۲۰) میلی‌گرم بر لیتر به همراه سدیم بورو هیدرید 0.06 مولار، معادل (۲۲۷۰ میلی‌گرم بر لیتر) تهیه شد و جذب هر کدام از غلظت‌ها به وسیله دستگاه (UV) ثبت گردید. (محاسبات در پیوست آمده است.)



شکل ۳-۱۴. نمودار استاندارد ۴- نیترو فنول با غلظت‌های (۲۰، ۸، ۴، ۲، ۱) میلی‌گرم بر لیتر در طول موج ماکزیمم ۳۸۸ نانومتر

۳-۲-۲ بررسی اثر مقدار کاهنده بر کاهش کاتالیزوری ۴- نیترو فنول

با توجه به بخش ۲-۵-۱ اثر مقدار کاهنده (NaBH_4) بر کاهش ۴- نیترو فنول بررسی گردید. در این بخش با توجه به نمودار استاندارد در بخش ۳-۲-۱ درصد کاهش برای مقادیر (۵، ۱۰، ۱۵ یا ۲۰) میلی‌گرم کاتالیزور (PAMSQ- Ag) محاسبه شد. از آن جایی که بیشترین درصد کاهش مربوط به مقدار ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور بود، برای محاسبه‌ی درصد کاهش سدیم بورو هیدرید (NaBH_4) با مقادیر حجم‌های (۲۵، ۵۰، ۷۵ یا ۱۰۰) میلی‌لیتر نسبت به مقدار ثابت (۲۵ میلی‌لیتر)، ۴- نیترو فنول از ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور استفاده شد. سدیم بورو هیدرید (NaBH_4) ۰/۰۶ مولار با حجم‌های (۲۵، ۵۰، ۷۵ یا ۱۰۰) میلی‌لیتر نسبت به مقدار ثابت (۲۵ میلی‌لیتر)، ۴- نیترو فنول استفاده شد و جذب مربوط به هر مقدار به‌وسیله‌ی دستگاه (UV) ثبت شد. در ادامه در جدول (۳-۱) نتایج ارائه گردید. بر اساس نتایج گزارش شده در جدول (۳-۱) مقدار بهینه‌ی کاهنده ۲۵ میلی‌لیتر، برابر مقدار ۴- نیترو فنول (۲۵ میلی‌لیتر) به‌دست آمد. به این منظور با قرار دادن جذب‌های ثبت شده برای مقادیر متفاوت از کاهنده

(NaBH_4) در طول موج ماکزیمم ۳۸۸ نانومتر در معادله خط ($y = 0.0456x + 0.0418$) به دست آمده از بخش ۱-۲-۳ درصد کاهش کاهنده (NaBH_4) محاسبه و در جدول (۱-۳) گزارش شد. برای انجام محاسبات مربوط به درصد کاهش، برای نسبت (۱:۱)، مقدار جذب اولیه ترکیبی از محلول ۴- نیترو فنول و سدیم بورو هیدرید در طول موج ماکزیمم ۳۸۸ نانومتر ($A_0 = 0.801$) ثبت شد با جایگزین کردن این مقدار به جای (y) در معادله به دست آمده از نمودار استاندارد ($y = 0.0456x + 0.0418$) در بخش ۱-۲-۳ مقدار غلظت اولیه ۴- نیترو فنول خالص ($C_0 = 16.63$) به دست آمد. در ادامه با جایگزین کردن جذب‌های ثبت شده ثانویه (A_t) به جای (y) در معادله به دست آمده از نمودار استاندارد ($x + 0.0418$) در بخش ۱-۲-۳ مقدار غلظت ۴- نیترو فنول در حضور کاتالیزور (PAMSQ-Ag) به دست آمد. با ضرب این مقدار در عدد ۱۰۰ و تقسیم عدد حاصل بر غلظت اولیه ۴- نیترو فنول ($C_0 = 16.63$) مقدار ۴- نیترو فنول کاهش نیافته محاسبه شد. با کسر این مقدار از عدد ۱۰۰، درصد کاهش ۴- نیترو فنول برای مقادیر مختلف کاهنده (NaBH_4) (۲۵، ۵۰، ۷۵ یا ۱۰۰) میلی‌لیتر، در حضور کاتالیزور (PAMSQ-Ag) مطابق با نتایج ارائه شده در جدول ۱-۳ محاسبه شد.

جدول ۳-۱: نتایج حاصل از بررسی مقدار کاهنده بر کاهش ۴- نیترو فنول در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزور PAMSQ-Ag (آزمایش در دمای محیط با کاهنده سدیم بورو هیدرید NaBH_4 ، ۰/۰۶ مولار و ۲۵ میلی لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار انجام شد).

درصد کاهش	غلظت محاسبه شده	جذب در طول موج ۳۸۸ نانومتر	مقدار کاهنده NaBH_4 (ml)	ردیف
۹۹/۸۵	۰/۰۲۴۱	۰/۰۴۲۹	۲۵	۱
۹۸/۲	۰/۲۵۰۶	۰/۰۵۳۲	۵۰	۲
۹۶/۵	۰/۴۱۶۶	۰/۰۶۰۸	۷۵	۳
۹۳/۸	۰/۶۳۵۹	۰/۰۷۰۸	۱۰۰	۵

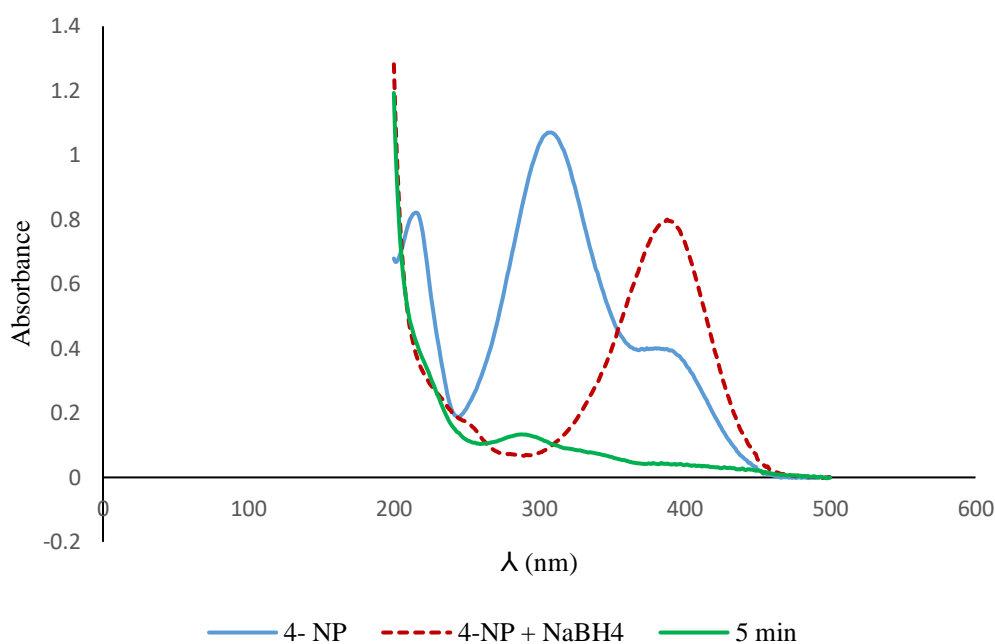
۳-۲-۳ بررسی مقدار کاتالیزور

طبق روش ارائه شده در بخش (۲-۵-۲) اثر مقدار کاتالیزور بر واکنش کاهش ۴- نیترو فنول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از پیشرفت این واکنش به وسیله ی دستگاه (UV) ثبت و در جدول (۲-۳) و شکل (۱۵-۳) ارائه شد. با افزایش مقدار کاتالیزور فعالیت افزایش یافته و در ادامه ثابت باقی ماند. به منظور بررسی اثر مقدار کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در کاهش ۴- نیترو فنول و مقدار درصد کاهش از نمودار استاندارد مطابق با شکل (۱۴-۳) استفاده شد، برای محاسبه ی درصد کاهش ۴- نیترو فنول در حضور کاتالیزور (PAMSQ-Ag) با مقادیر (۵، ۱۰، ۱۵ یا ۲۰) میلی گرم، از ۲۵ میلی لیتر سدیم بورو هیدرید (NaBH_4) ۰/۰۶ مولار مقدار بهینه ی به دست آمده از بخش ۲-۲-۳ به ۲۵ میلی لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار استفاده شد. با قرار دادن جذب های ثبت شده در طول موج ماکزیمم ۳۸۸ نانومتر برای نسبت ثابت (۱:۱) از آلاینده (NP-۴) به کاهنده (NaBH_4) در معادله خط $x + ۰/۰۴۱۸$

درصد کاهش ۴- نیترو فنول در حضور کاتالیزور (PAMSQ-Ag) با مقادیر (۵، ۱۰، ۱۵ یا ۲۰) میلی گرم محاسبه و در جدول (۲-۳) گزارش شد. بر اساس مقادیر به دست آمده در جدول ۲-۳ مقدار بهینه ی کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، ۲۰ میلی گرم با درصد کاهش ۹۹/۸۵ برآورد شد.

جدول ۲-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در کاهش ۴- نیترو فنول، در طول موج ماکزیمم ۳۸۸ نانومتر (آزمایش در دمای محیط با ۲۵ میلی لیتر کاهنده، سدیم بورو هیدرید NaBH_4 ۰/۰۶ مولار و ۲۵ میلی لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار با مقدار ۰/۵۴ میلی مول بر گرم نقره جذب شده بر سطح کاتالیزور انجام شد).

درصد کاهش	غلظت محاسبه شده	جذب در طول موج ۳۸۸ نانومتر	زمان (min)	مقدار کاتالیزور (PAMSQ-Ag) (mg)	ردیف
۰/۰۰۳۶	۱۶/۶۳	۰/۸۰۰۱	۰	۰	۱
۲۲/۱۰	۱۲/۹۵	۰/۶۳۲۵	۵	۵	۲
۵۷/۹۵	۶/۹۹	۰/۳۶۰۷	۵	۱۰	۳
۸۰/۰۲	۳/۳۲	۰/۱۹۳۳	۵	۱۵	۴
۹۹/۸۵	۰/۰۲۴۱	۰/۰۴۲۹	۵	۲۰	۵



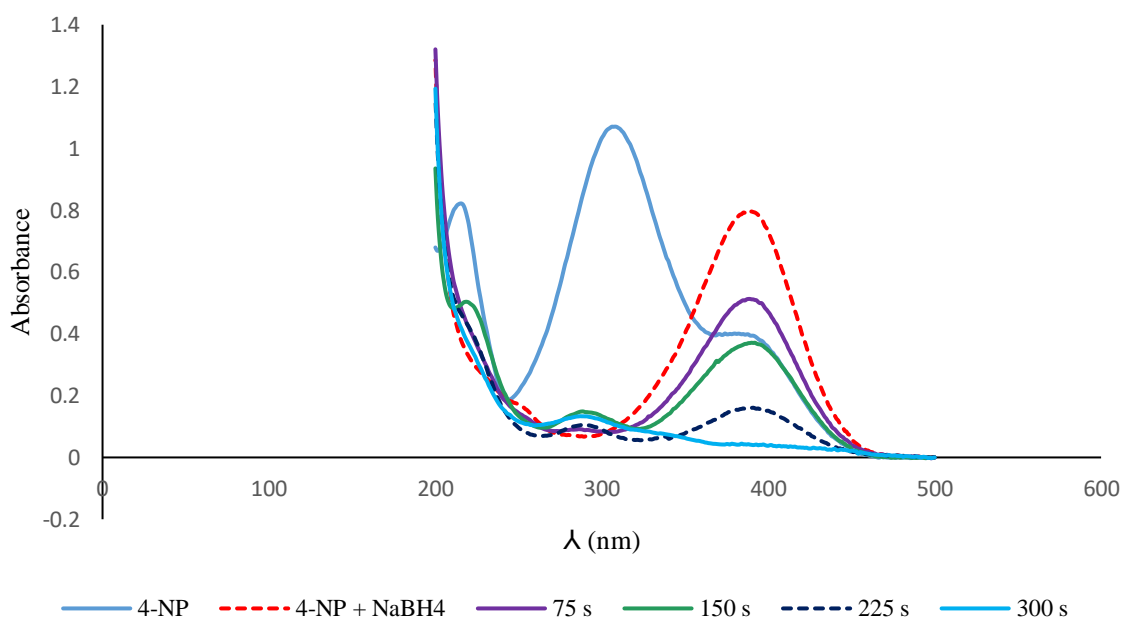
شکل ۳-۱۵. نمودار کاهش ۴- نیترو فنول در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در مدت زمان ۵ دقیقه، (آزمایش در دمای محیط با ۲۵ میلی لیتر کاهنده، سدیم بورو هیدرید NaBH_4 ۰/۰۶ مولار و ۲۵ میلی لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار انجام شد).

۳-۲-۴ بررسی اثر زمان

برای بررسی اثر زمان با کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، با توجه به بخش ۳-۲-۳ مقدار بهینه ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور (PAMSQ-Ag) به مخلوط ۲۵ میلی لیتر سدیم بورو هیدرید (NaBH_4) ۰/۰۶ مولار و ۲۵ میلی لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار اضافه شد، پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه (UV) در مدت زمان (۰، ۷۵، ۱۵۰، ۲۲۵، ۳۰۰) ثانیه ثبت گردید. سپس درصد کاهش با توجه به معادله خط به دست آمده از نمودار استاندارد در بخش ۳-۲-۱ در طول موج ماکزیمم ۳۸۸ نانومتر هر ۷۵ ثانیه یکبار محاسبه گردید و نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۶) گزارش شد. با توجه به نتایج ثبت شده در جدول (۳-۳) مدت زمان بهینه ۵ دقیقه با بیشترین درصد کاهش ۹۹/۸۵ درصد به دست آمد.

جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر زمان بر کاهش ۴- نیترو فنول، در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در مدت زمان ۵ دقیقه (آزمایش در دمای محیط با ۲۵ میلی لیتر کاهنده سدیم بورو هیدرید NaBH_4 ۰/۰۶ مولار و ۲۵ میلی لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار انجام شد).

ردیف	زمان (ثانیه)	جذب در طول موج ۳۸۸ نانومتر	غلظت محاسبه شده	درصد کاهش
۱	۰	۰/۸۰۰۱	۱۶/۶۳	۰/۰۰۳۶
۲	۷۵	۰/۵۱۲۶	۱۰/۳۲	۳۷/۹
۳	۱۵۰	۰/۳۶۹۷	۷/۱۹۰	۵۶/۷۶
۴	۲۲۵	۰/۱۵۹۹	۲/۵۹	۸۴/۴۳
۵	۳۰۰	۰/۰۴۲۹	۰/۰۲۴۱	۹۹/۸۵



شکل ۳-۱۶. نمودار حاصل از بررسی اثر زمان بر کاهش ۴- نیترو فنول، در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در مدت زمان ۵ دقیقه (آزمایش در دمای محیط با ۲۵ میلی لیتر کاهنده سدیم بورو هیدرید NaBH_4 ۰/۰۶ مولار و ۲۵ میلی لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار)

۳-۲-۵ بررسی اثر بازیابی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در کاهش ۴- نیترو فنول

همان طور که در بخش ۲-۵-۴ گفته شد، پس از بازیافت کاتالیزور مقدار کارایی آن در کاهش ۴- نیترو فنول مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بعد از واکنش کاهش به وسیله ی سانتریفیوژ از سایر واکنش دهنده ها جدا سپس در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. در ادامه کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بازیافت شده با مقدار بهینه ی ۲۰ میلی گرم در واکنش کاهش ۴- نیترو فنول با نسبت ۱ به ۱ (۲۵ میلی لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار ، ۲۵ میلی لیتر سدیم بورو هیدرید ۰/۰۶ مولار) در دمای آزمایشگاه مورد استفاده قرار گرفت، این فرآیند تا سه مرحله انجام شد و مقادیر جذب ثبت شده به وسیله ی دستگاه (UV) با توجه به نمودار استاندارد در بخش ۳-۲-۱ محاسبه شد، نتایج در جدول ۳-۴ گزارش شد. کارایی کاتالیزور در هر مرتبه بازیابی نسبت به مرحله ی قبل کمتر شد. درصد کاهش ۴- نیترو فنول با مقدار ثابت ۲۰ میلی گرم کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در مرحله ی اول بازیافت ۵ دقیقه با ۹۵/۶۸ درصد کاهش، در مرحله ی دوم ۱۰ دقیقه با ۹۲/۷۷ درصد کاهش و در مرحله ی سوم در مدت زمان ۲۰ دقیقه با ۹۰/۳۴ درصد کاهش گزارش شد. که تعیین علت آن نیاز به بررسی بیشتر دارد.

جدول ۳-۴: نتایج حاصل از بررسی اثر بازیابی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر کاهش ۴- نیترو فنول، در مدت زمان ۵، ۱۰، ۲۰ دقیقه با مقدار بهینه‌ی ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور (PAMSQ-Ag) (آزمایش در دمای محیط با ۲۵ میلی‌لیتر کاهنده سدیم بورو هیدرید NaBH_4 ۰/۰۶ مولار و ۲۵ میلی‌لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی‌مولار انجام شد).

درصد کاهش	غلظت محاسبه شده	جذب در طول موج ۳۸۸ نانومتر	زمان (دقیقه)	مرتبه بازیابی
۹۹/۸۵	۰/۰۲۴۱	۰/۰۴۲۹	۵	۰
۹۵/۶۸	۰/۷۱۷۱	۰/۰۷۴۵	۵	۱
۹۲/۷۷	۱/۲۰	۰/۰۹۶۶	۱۰	۲
۹۰/۳۴	۱/۶۰	۰/۱۱۵	۲۰	۳

۳-۲-۶ بررسی اثر کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر اساس محاسبات سینتیکی

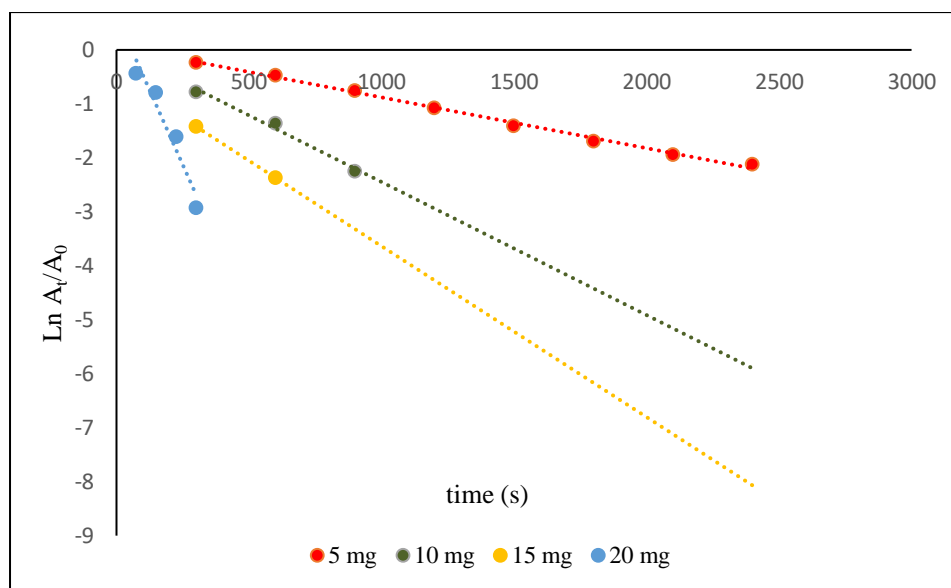
بر اساس محاسبات سینتیکی اثر کاتالیزوری (PAMSQ-Ag) بر ترکیب ۴- نیترو فنول طبق روابط معادله درجه اول (۳و۲) مورد بررسی قرار گرفت.

$$\ln(A_t/A_0) = kt \quad (۲)$$

$$Y = ax + b \quad (۳)$$

طبق قانون بیرلامبر جذب با غلظت رابطه‌ی مستقیم دارد. بنابراین بر اساس روابط بالا A_0 و A_t به ترتیب جذب اولیه و جذب نهایی را نشان می‌دهند. در رابطه‌ی (۲)، k ثابت سرعت واکنش را نشان می‌دهد. بنابراین از رسم منحنی تغییرات $\ln(A_t/A_0)$ بر حسب زمان می‌توان ثابت سرعت را به دست آورد. به نظر می‌رسد سرعت واکنش با مقدار اضافی از غلظت سدیم بورو هیدرید (NaBH_4) ثابت است و از طرفی با افزایش مقدار کاتالیزور افزایش می‌یابد و با توجه به شیب خط منفی رسم شده مطابق با شکل (۳-۱۷) می‌توان ثابت کرد که بر حسب قانون سرعت، سینتیک واکنش از نوع شبه درجه اول است. طبق معادله

(۲) رابطه خطی بین $\ln(A_t/A_0)$ و زمان در کاهش کاتالیستی با کاتالیزور (PAMSQ-Ag) به دست آمد. نتایج حاصل در شکل (۳-۱۷) نشان داده که بین زمان و ثابت سرعت رابطه‌ی مستقیم وجود دارد و با افزایش زمان ثابت سرعت افزایش پیدا کرده است. همان‌طور که در شکل (۳-۱۷) و جدول (۳-۵) مشخص است با افزایش میزان کاتالیزور (PAMSQ-Ag) ۲۰ میلی‌گرم، ثابت سرعت افزایش و شیب خط تندتر شده است این نشان می‌دهد با مقدار بهینه‌ی ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور (PAMSQ-Ag) سرعت واکنش کاهش افزایش می‌یابد. با جایگزین کردن جذب‌های به دست آمده از نمودار کاهش ۴- نیترو فنول با مقادیر (۵، ۱۰، ۱۵ یا ۲۰) میلی‌گرم کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در حضور ۲۵ میلی‌لیتر سدیم بوروهیدرید ۰/۰۶ مولار و ۲۵ میلی‌لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی‌مولار، در معادله (۲) می‌توان ثابت سرعت (k) را محاسبه کرد. برای ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور (PAMSQ-Ag) مقدار ثابت سرعت ($10^{-3} s^{-1}$) $\times (9/7)$ به دست آمد.



شکل ۳-۱۷. نمودار $\ln(A_t/A_0)$ بر حسب زمان به منظور بررسی اثر سینتیکی واکنش کاهش ۴- نیترو فنول با (۵،

۱۰، ۱۵ یا ۲۰) میلی‌گرم از کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در حضور ۲۵ میلی‌لیتر سدیم بوروهیدرید ۰/۰۶ مولار و ۲۵

میلی‌لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی‌مولار

جدول ۳-۵: نتایج حاصل از بررسی تاثیر، افزایش مقدار کاتالیزور (PAMSQ-Ag) با مقادیر (۵، ۱۰، ۱۵ یا ۲۰) میلی-گرم بر روی ثابت سرعت (k) در ماکزیمم طول موج ۳۸۸ نانومتر و مقدار ثابت جذب اولیه (۰/۸۰۰۱)

ثابت سرعت K (s ⁻¹)	جذب نهایی در طول موج ۳۸۸ نانومتر	مقدار کاتالیزور (PAMSQ-Ag) (mg)	ردیف
0.8×10^{-3}	۰/۰۹۵۳	۵	۱
2.5×10^{-3}	۰/۰۸۳۶	۱۰	۲
3.9×10^{-3}	۰/۰۷۴۲	۱۵	۳
9.7×10^{-3}	۰/۰۴۲۹	۲۰	۴

۳-۲-۷ مقایسه کارایی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) با کاتالیزورهای مشابه

از مقایسه کاتالیزور (PAMSQ-Ag) سنتز شده به منظور کاهش ۴- نیترو فنول نسبت به کارهای گذشته نتایج بر اساس معادله ۲ در بخش ۳-۲-۶ در جدول ۳-۶ ارائه شده است. همان طور که از داده های ارائه شده در جدول ۳-۶ مشخص است کاتالیزور سنتز شده دارای مقدار نقره کمتر نسبت به دو کار دیگر است و به همین دلیل کارایی کمتری برای کاهش ۴- نیترو فنول نسبت به سایر کاتالیزورها دارد.

جدول ۳-۶ مقایسه کارایی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) با کاتالیزورهای مشابه در حضور ۴- نیتروفنول ۰/۱۲ میلی مولار

منبع	ثابت سرعت (k)	زمان (دقیقه)	غلظت کاهنده (میلی مولار)	مقدار کاهنده (میلی لیتر)	مقدار آلاینده (میلی لیتر)	کاتالیزور (میلی گرم)	مقدار نقره (میلی مول)	کاتالیزور
[۳۸]	$3/56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	۱۲	۶۰	۱۰	۵۰	۱۰	۰/۸۶	micron-SiO ₂ @nano-Ag
[۳۶]	$7/66 \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	۱۲	۱۲	۲۹	۳۰	۲	۰/۴۱	mesoporous silver nanoparticle/carbon composites
[۳۹]	$7/67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	۸	۱۲	۲۹	۳۰	۱	۰/۸۷	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ag magnetic nanocomposite
پژوهش حاضر	$9/7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	۵	۶۰	۲۵	۲۵	۲۰	۰/۵۴	(PAMSQ-Ag)

۳-۳ بررسی فعالیت بیولوژیکی پلی سیلوکسان و کاتالیزور (PAMSQ-Ag)

Ag)

نتایج بررسی اثر بازدارندگی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) و پلی سیلوکسان در جدول های (۳-۷، ۳-۸، ۳-۹، ۳-۱۰) ارائه شده است. در بررسی اثر بازدارندگی پلی سیلوکسان در تمام نمونه ها باکتری ها رشد کردند و پلی سیلوکسان در مهار رشد باکتری ها تأثیری نداشت. که در شکل (۳-۱۸) این امر مشهود است. اثر بازدارندگی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در تست MIC با غلظت های مختلف (۵۰۰، ۱۰۰۰، ۵۰۰۰،

۲۵۰، ۱۲۵، ۶۲/۵، ۳۱/۲۵) مطابق با بخش (۲-۶-۳) بررسی شد و در غلظت‌های (۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰) میکروگرم بر میلی‌لیتر در هر سه بار تکرار کاتالیزور (PAMSQ-Ag) اثر بازدارندگی در رشد باکتری‌ها داشت که نتایج در جدول‌های (۳-۷، ۳-۸، ۳-۹، ۳-۱۰) و در شکل (۳-۱۹) آمده است. برای انجام آزمون MBC غلظت‌های (۲۵۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰) میکروگرم بر میلی‌لیتر، از MIC که در آن رشد باکتری مهار شده بود انتخاب شد. از هر کدام از غلظت‌های ذکر شده مقدار (۱۵۰-۱۰۰) میکرولیتر مطابق بخش (۲-۶-۵) به ترتیب در سه پلیت ریخته و به‌طور کامل در پلیت پخش شد تا فرصت لازم جهت رشد باکتری به آن‌ها داده شود. در نمونه غلظت‌های انتخابی با حضور باکتری استافیلوکوکوس اورئوس در غلظت ۲۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر بعد از گذشت ۲۴ ساعت باکتری رشد داشت، اما در غلظت‌های ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر رشد آن متوقف شد. بنابراین کم‌ترین مقدار کاتالیزور مصرفی ۵۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مطابق جدول (۳-۷) گزارش شد. در ادامه برای سه باکتری دیگر همگی این مراحل انجام شد و مقدار کاتالیزور بهینه در آزمون MBC برای باکتری‌های سودوموناس آئروژینوزا، اشرشیاکلی، میکروکوکوس لوتئوس به ترتیب ۲۵۰، ۵۰۰ و ۲۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر در جدول‌های (۳-۸، ۳-۹، ۳-۱۰) گزارش شد.



شکل ۳-۱۸. تأثیر پلی‌سیلوکسان بر باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس، سودوموناس آئروژینوزا، اشرشیاکلی، میکروکوکوس لوتئوس، عدم مهارت در هر چهار باکتری در آزمون MIC در محیط کشت حاوی پلی‌سیلوکسان



شکل ۳-۱۹. مهار رشد باکتری در آزمون MIC در محیط کشت حاوی کاتالیزور (PAMSQ-Ag) با غلظت‌های (۲۵۰،

۵۰۰، ۱۰۰۰) میکروگرم بر میلی‌لیتر

جداول ۳-۷: ارزیابی ضد باکتری روش MIC و MBC بر علیه باکتری استافیلوکوکوس اورئوس *Staphylococcus*

aureus

کاتالیزور (PAMSQ-Ag)	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر $\mu\text{g/mL}$						MBC
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
تکرار ۱	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۵۰۰
تکرار ۲	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۵۰۰
تکرار ۳	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۵۰۰

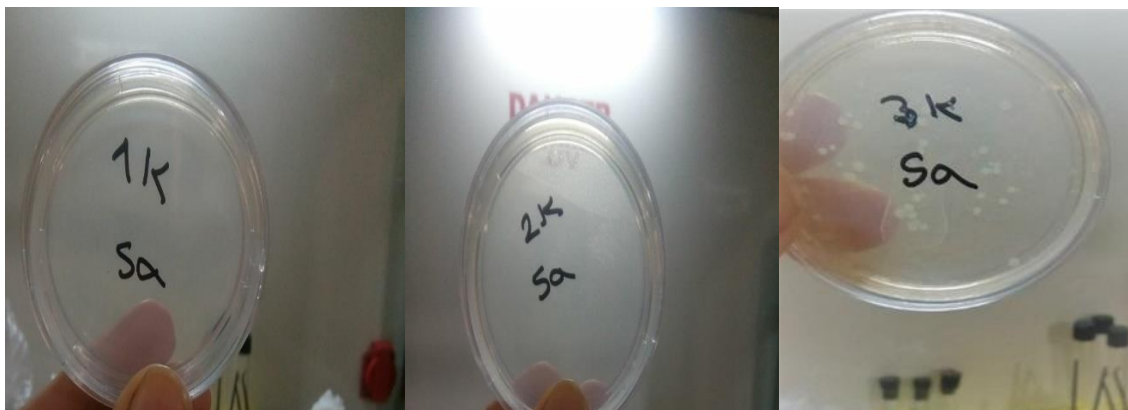
پلی‌سیلوکسان (PAMSQ)	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر $\mu\text{g/mL}$						MBC
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
تکرار ۱	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—
تکرار ۲	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—
تکرار ۳	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—

جداول ۳-۸: ارزیابی ضد باکتری روش MIC و MBC بر علیه باکتری سودوموناس آئروژینوزا *Pseudomonas*

aeruginosa

کاتالیزور (PAMSQ-Ag)	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر $\mu\text{g/mL}$						MBC
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
تکرار ۱	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
تکرار ۲	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
تکرار ۳	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰

پلی سیلوکسان (PAMSQ)	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر $\mu\text{g/mL}$						MBC
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
تکرار ۱	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—
تکرار ۲	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—
تکرار ۳	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—



(ج)

(ب)

(الف)

شکل ۳-۲۰. تأثیر کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر رشد باکتری استافیلوکوکوس اورئوس در آزمون MBC ، الف - رشد باکتری استافیلوکوکوس اورئوس در غلظت ۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، ب- مهار رشد باکتری استافیلوکوکوس اورئوس در غلظت ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، ج- مهار رشد باکتری استافیلوکوکوس اورئوس در غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)



(ج)

(ب)

(الف)

شکل ۳-۲۱. تأثیر کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر رشد باکتری سودوموناس آئروژینوزا در آزمون MBC ، الف - مهار باکتری سودوموناس آئروژینوزا در غلظت ۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، ب- مهار رشد باکتری سودوموناس آئروژینوزا در غلظت ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، ج- مهار رشد باکتری سودوموناس آئروژینوزا در غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)

جدول ۳-۹: ارزیابی ضد باکتری به روش MIC و MBC بر علیه باکتری اشرشیا کلی Escherichia coli

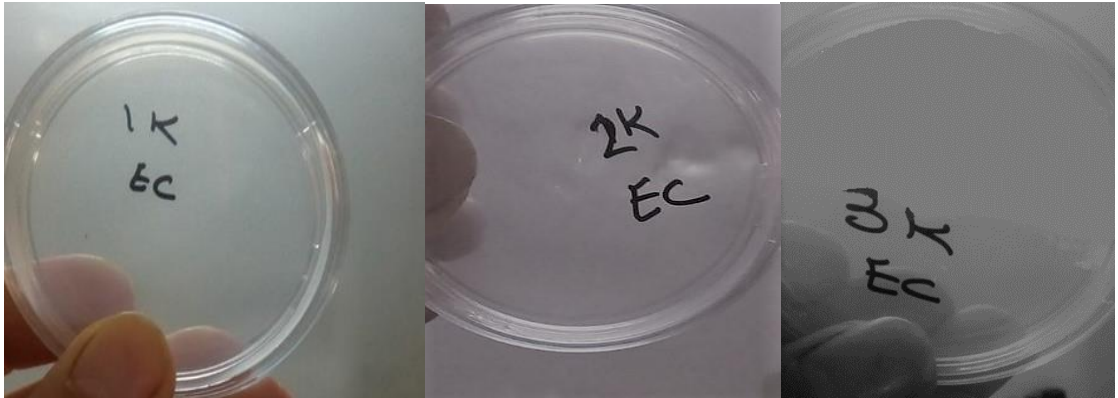
کاتالیزور (PAMSQ-Ag)	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر $\mu\text{g/mL}$						MBC
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
تکرار ۱	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۵۰۰
تکرار ۲	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۵۰۰
تکرار ۳	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۵۰۰

پلی سیلوکسان (PAMSQ)	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر $\mu\text{g/mL}$						MBC
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
تکرار ۱	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—
تکرار ۲	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—
تکرار ۳	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—

جدول ۳-۱۰: ارزیابی ضد باکتری به روش MIC و MBC بر علیه باکتری میکروکوکوس لوتوس *Micrococcus luteus*

کاتالیزور (PAMSQ- Ag)	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر $\mu\text{g/mL}$						MBC
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
تکرار ۱	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
تکرار ۲	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰
تکرار ۳	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	۲۵۰

پلی سیلوکسان (PAMSQ)	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) میکروگرم بر میلی لیتر $\mu\text{g/mL}$						MBC
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵	
تکرار ۱	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—
تکرار ۲	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—
تکرار ۳	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	رشد	—

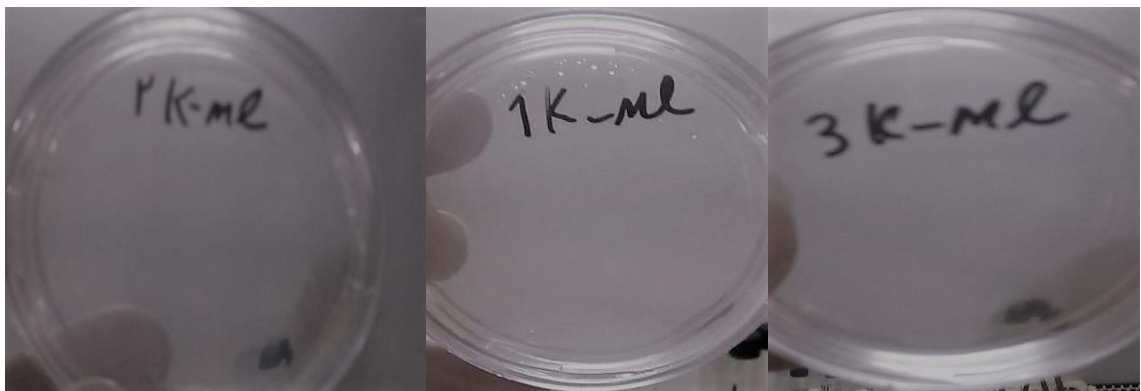


(ج)

(ب)

(الف)

شکل ۳-۲۲. تأثیر کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر رشد باکتری اشرشیا کلی در آزمون MBC، الف - رشد باکتری اشرشیا کلی در غلظت ۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، ب- مهار رشد باکتری اشرشیا کلی در غلظت ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، ج- مهار رشد باکتری اشرشیا کلی در غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)



(ج)

(ب)

(الف)

شکل ۳-۲۳. تأثیر کاتالیزور (PAMSQ-Ag) بر رشد باکتری میکروکوکوس لوتئوس در آزمون MBC، الف - مهار رشد باکتری میکروکوکوس لوتئوس در غلظت ۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، ب- مهار رشد باکتری میکروکوکوس لوتئوس در غلظت ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)، ج- مهار رشد باکتری میکروکوکوس لوتئوس در غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر از کاتالیزور (PAMSQ-Ag)

۳-۴ جمع بندی شرایط بهینه واکنش کاتالیزوری

بر اساس آزمایش‌ها و محاسبات انجام شده بهترین شرایط بهینه برای کاتالیزور، کاهنده و زمان در جدول (۳-۱۱) ارائه گردید که مقدار کاتالیزور بهینه، ۲۰ میلی گرم با مقدار ۲۵ میلی لیتر سدیم بورو هیدرید در مدت زمان ۵ دقیقه بود.

جدول ۳-۱۱: نتایج حاصل از جمع بندی شرایط بهینه برای واکنش کاهش ۴- نیترو فنول به وسیله کاتالیزور ناهمگن

سنتز شده

پارامتر	کاتالیزور
	کاتالیزور (PAMSQ-Ag)
مقدار کاهنده (میلی لیتر)	۲۵
مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	۲۰
زمان (دقیقه)	۵
درصد کاهش	۹۹/۸۵

۳-۵ جمع بندی نتایج آنتی باکتریال

با توجه به نتایج به دست آمده از جدول‌های (۳-۷، ۳-۸، ۳-۹، ۳-۱۰) بستر پلی سیلوکسان سنتز شده فاقد خاصیت آنتی باکتریال بوده و هر چهار باکتری در مجاورت غلظت‌های مختلف از پلی سیلوکسان در آزمون MIC رشد کردند. اما با بررسی جدول‌های (۳-۷، ۳-۸، ۳-۹، ۳-۱۰) می توان نتیجه گرفت که کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در آزمون MIC با حداقل غلظت ۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر دارای خاصیت آنتی باکتریال است و با این مقدار غلظت (۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر) خاصیت مهار کنندگی دارد. کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در آزمون MBC در برابر باکتری‌های سودوموناس آئروژینوزا و میکروکوکوس

لوتئوس در بهترین غلظت ۲۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر خاصیت مهارکنندگی دارد، هم‌چنین در غلظت ۵۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر در آزمون MBC کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در برابر باکتری‌های اشرشیا کلی و استافیلو کوکوس اورئوس دارای خاصیت آنتی باکتریال است. علت خاصیت آنتی باکتریال کاتالیزور (PAMSQ-Ag) به دلیل خاصیت ضد باکتری نقره است.

۳-۶ نتیجه گیری

با توجه به شکل ۳-۱۷ می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش مقدار کاتالیزور (PAMSQ-Ag) ثابت سرعت واکنش K، مطابق با (معادله ی ۲) افزایش می‌یابد که باعث افزایش سرعت واکنش کاهش می‌شود این خود تاییدکننده‌ی مقدار بهینه‌ی ۲۰ میلی گرم برای کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در حضور ۲۵ میلی-لیتر سدیم بوروهیدرید ۰/۰۶ مولار و ۲۵ میلی لیتر ۴- نیترو فنول ۰/۱۲ میلی مولار است. هم‌چنین مقدار نقره جذب شده بر روی این کاتالیزور نسبت به سایر کاتالیزورها با توجه به نتایج جدول ۳-۶ در بخش ۳-۲-۷، کمتر و معادل ۰/۵۴ میلی مول بر گرم است، این امر باعث کارایی کمتر این کاتالیزور (PAMSQ-Ag) در کاهش ۴- نیترو فنول نسبت به کاتالیزورهای مشابه شده است. از خصوصیات مثبت این کاتالیزور، ناهمگن بودن آن است که قابلیت بازیابی ساده تری نسبت به کاتالیزورهای همگن دارد. هم‌چنین کاتالیزور (PAMSQ-Ag) با توجه به مقدار کم نقره که بر روی آن جذب شده دارای خاصیت آنتی باکتریال قوی، نسبت به سایر کاتالیزورها است.

۳-۷ آینده نگری

می‌توان امیدوار بود که این کاتالیزور یکی دیگر از کاتالیزورهای مورد استفاده در کاهش خانواده نیترو فنول‌ها و نیترو آنیلین‌ها باشد. هم‌چنین می‌توان با تغییر فلز نشانده شده بر روی بستر پلی سیلوکسان کاتالیزور جدیدی جهت احیای ۴- نیترو فنول سنتز کرد. با توجه به پژوهش‌های انجام شده طلا می‌تواند فلز پیشنهادی باشد. هم‌چنین پیشنهاد می‌شود با قرار دادن تیول به جای آمین بر روی بستر، بستر

پلیمری دیگری به منظور انجام فرآیند کاهش تهیه نمود، پیشنهاد دیگر قرار دادن طلا بر روی تیول در

بستر است.

پوست

۱. روش محاسبه‌ی وزن ماده‌ی کاهنده (NaBH₄) ۰/۰۶ مولار

۱. جرم مولکولی ۴- نیتروفنول (C₆H₅NO₂) ۱۳۹/۱۱ گرم بر مول، ۲. جرم مولکولی سدیم بوروهیدرید (NaBH₄) ۳۷/۸۶۲ گرم بر مول.

$$۰/۰۶(\text{mol/L}) \times ۰/۰۵(\text{L}) \times ۳۷/۸۶۲ (\text{gr/mol}) = ۰/۱۱۳ (\text{gr}) \text{NaBH}_4$$

۲. محاسبه‌ی وزن آلاینده ۴- نیترو فنول (C₆H₅NO₂) ۰/۱۲ میلی مولار

$$۰/۱۲(\text{mol/L}) \times ۰/۰۱ (\text{L}) \times ۱۳۹/۱۱ (\text{gr/mol}) = ۰/۱۶۷ (\text{gr}) \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$$

۳. رقیق‌سازی آلاینده ۴- نیترو فنول (C₆H₅NO₂) ۰/۱۲ میلی مولار

۱) جرم آلاینده = ۰/۱۶۷ g => ۱۰ mL

۲) $۰/۱۲(\text{mol/L}) \times v_1 = ۰/۱۲(\text{mol/L}) \times ۱۰ \text{ mL} \Rightarrow v_1 = ۱ \text{ mL}$

۳) $v_1 = ۱ \text{ mL} \Rightarrow ۱۰ \text{ mL}$

۴) $v_1 = ۱ \text{ mL} \Rightarrow ۱۰ \text{ mL}$

۵) $v_1 = ۵ \text{ mL} \Rightarrow ۵۰ \text{ mL}$

۴. محاسبه‌ی غلظت ۴- نیترو فنول بر حسب مولاریته

به منظور محاسبه غلظت ۴- نیترو فنول از فرمول $M_1V_1 = M_2V_2$ استفاده شد.

۱) $۰/۱۶۷ (\text{gr}) \text{4-NP} \times [۱ (\text{mol}) \text{4-NP} / ۱۳۹/۱۱(\text{4-NP})] \times [۱/ ۱۰ \times ۱۰^{-۳}] = ۰/۱۲۰۰۵$

۲) $۱ (\text{cc}) \times ۰/۱۲۰۰۵ = ۱۰ (\text{cc}) \times x \Rightarrow x = ۰/۰۱۲۰۰۵ \text{ M}$

۳) $۱ (\text{cc}) \times ۰/۰۱۲۰۰۵ = ۱۰ (\text{cc}) \times x \Rightarrow x = ۰/۰۰۱۲۰۰۵ \text{ M}$

۴) $۵ (\text{cc}) \times ۰/۰۰۱۲۰۰۵ = ۵۰(\text{cc}) \times x \Rightarrow x = ۰/۰۰۰۱۲۰۰۵ \text{ M}$

۵. محاسبه‌ی غلظت سدیم بورو هیدرید (NaBH_4) بر حسب میلی‌گرم بر

لیتر به‌منظور تهیه‌ی محلول استاندارد

$$۱. ۰/۰۶ \text{ (mol/L)} \times ۱۰۰۰ \text{ (mgr)/l (gr)} \times ۳۷/۸۶۲ \text{ (gr/mol)} = ۲۲۷۰ \text{ mgr/lit}$$

$$۲. ۵۰۰۰ \text{ mgr/lit} \times ۱ \text{ gr/۱۰۰۰ mgr} \times ۱۰۰ \text{ ml} \times ۱ \text{ lit/۱۰۰۰ ml} = ۰/۰۵ \text{ gr (NaBH}_4\text{)}$$

$$۳. [۲۲۷۰ \text{ mgr/li} \times ۱۰ \text{ ml}] / ۵۰۰۰ \text{ mgr/lit} = ۴/۵ \text{ ml}$$

۶. محاسبه‌ی غلظت ۴- نیترو فنول بر حسب میلی‌گرم بر لیتر به‌منظور

تهیه‌ی محلول استاندارد

$$۱. ۲۰۰ \text{ mgr/lit} \times ۱ \text{ gr/۱۰۰۰ mgr} \times ۱۰۰ \text{ ml} \times ۱ \text{ lit/۱۰۰۰ ml} = ۰/۰۲ \text{ gr (4-NP)}$$

$$۲. ۵۰ \text{ mgr/lit} \times ۱۰۰ \text{ ml} / ۲۰۰ \text{ mgr/lit} = ۲۵ \text{ ml}$$

$$۳. ۲۰ \text{ mgr/lit} \times ۱۰ \text{ ml} / ۵۰ \text{ mgr/lit} = ۴ \text{ ml}$$

$$۴. ۱۰ \text{ mgr/lit} \times ۵۰ \text{ ml} / ۵۰ \text{ mgr/lit} = ۱۰ \text{ ml}$$

$$۴-۱. ۱۰ \text{ mgr/lit} \Rightarrow ۱ \text{ ml (در بالن ۱۰ میلی‌لیتر)} = ۱ \text{ mgr/lit}$$

$$۴-۲. ۱۰ \text{ mgr/lit} \Rightarrow ۲ \text{ ml (در بالن ۱۰ میلی‌لیتر)} = ۲ \text{ mgr/lit}$$

$$۴-۳. ۱۰ \text{ mgr/lit} \Rightarrow ۴ \text{ ml (در بالن ۱۰ میلی‌لیتر)} = ۴ \text{ mgr/lit}$$

$$۵. ۸ \text{ mgr/lit} \times ۱۰ \text{ ml} / ۵۰ \text{ mgr/lit} = ۱/۶ \text{ ml}$$

مراج

- [۱]. کتاب جامع پلیمرهای طبیعی، تالیف: محمد جلال الدین ظهوریان مهر
- [2]. Smith A.L., *The Analytical Chemistry of Silicones*, John Wiley and Sons, New York, 1991
- [۳]. مروری بر سازوکارهای احتمالی تخریب گرمایی، پلی سیلوکسان‌ها. الهام ندیم، مهران عزیزی، قاسم نادری، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی
- [4]. Mojsiewicz-Pieńkowska, K., Jamróiewicz, M., Szymkowska, K. and Krenczkowska, D., 2016. Direct human contact with siloxanes (silicones)–safety or risk part 1. Characteristics of siloxanes (silicones). *Frontiers in pharmacology*, 7, p.132. .
- [5]. Chujo, Y., Murai, K., Yamashita, Y. and Okumura, Y., 1985. Synthesis of polysiloxane graft copolymers by hydrosilylation reactions. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 186(6), pp.1203-1211.
- [6]. Lu, X., Yin, Q., Xin, Z., Li, Y. and Han, T., 2011. Synthesis of poly (aminopropyl/methyl) silsesquioxane particles as effective Cu (II) and Pb (II) adsorbents. *Journal of hazardous materials*, 196, pp.234-241.
- [۷]. احمد ربیعی، فریدون محمدی، محمد ابراهیم زینالی. ۱۳۹۵. کاربرد فناوری ارگانو سیلان‌ها در پوشش، پژوهشگاه پتروشیمی مجله: پژوهش و توسعه فناوری پلیمر ایران
- [8]. Niederberger, M. and Pinna, N., 2009. *Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application*. Springer Science & Business Media.
- [9]. Brinker, C.J. and Haaland, D.M., 1983. Oxynitride glass formation from gels. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(11), pp.758-765.
- [10]. L. Roper, 1992. Toxicological profile for nitrophenols, Agency for toxic substances.
- [11]. You, J.G., Shanmugam, C., Liu, Y.W., Yu, C.J. and Tseng, W.L., 2017. Boosting catalytic activity of metal nanoparticles for 4-nitrophenol reduction: Modification of metal nanoparticles with poly (diallyldimethylammonium chloride). *Journal of hazardous materials*, 324, pp.420-427.

[12]. Gartland, K.P., Bonner, F.W., Timbrell, J.A. and Nicholson, J.K., 1989. Biochemical characterisation of para-aminophenol-induced nephrotoxic lesions in the F344 rat. *Archives of toxicology*, 63(2), pp.97-106.

[۱۳]. سجاد نجفی پور، سهیل ایگدري، امیرحسین حمیدیان، پریسا صمدزاده. ۱۳۹۷، کاربرد نانوذرات نقره در صنایع نساجی و اثرات و پیامدهای محیط زیستی آن، دومین همایش ملی دانش و فناوری علوم کشاورزی، منابع طبیعی و محیط زیست ایران.

[14]. Medlin, J.W., Monnier, J.R. and Barteau, M.A., 2001. Deuterium kinetic isotope effects in butadiene epoxidation over unpromoted and Cs-promoted silver catalysts. *Journal of Catalysis*, 204(1), pp.71-76.

[15]. Shi, Y., Zhang, X.L., Feng, G., Chen, X. and Lu, Z.H., 2015. Ag-SiO₂ nanocomposites with plum-pudding structure as catalyst for hydrogenation of 4-nitrophenol. *Ceramics International*, 41(10), pp.14660-14667.

[16]. Kim, T.N., Feng, Q.L., Kim, J.O., Wu, J., Wang, H., Chen, G.C. and Cui, F.Z., 1998. Antimicrobial effects of metal ions (Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) in hydroxyapatite. *Journal of materials science: Materials in Medicine*, 9(3), pp.129-134.

[17]. Cho, K.H., Park, J.E., Osaka, T. and Park, S.G., 2005. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient. *Electrochimica Acta*, 51(5), pp.956-960.

[۱۸]. اثر ضد میکروبی نانوذرات نقره تولید شده به روش احیای شیمیایی بر استافیلوکوکوساورئوس و اشرشیاکلی، مهداد اسدی اسدآباد، کیانوش خسروی دارانی، علی مرتضوی، نسرین حاج سید جواد، ابراهیم آزادنی، آیت الله کیانی هرچگانی، نگین احمدی، مجله علوم تغذیه و صنایع غذایی ایران، سال هشتم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۲، صفحات ۹۲-۸۳

[۱۹]. بررسی وضعیت آلودگی میکروبی باکتری *coli Escherichia* در شناگاههای عمده ساحل بندرعباس، حسین پرورش ۱ مهسا علیرضایی نژاد، محسن گذری، گروه محیط زیست، مجله بوم شناسی آبزیان ۱۳۹۶، ۱۱۶-۱۰۸

[20].Burdon, K. L. (1958). Textbook of microbiology (No. QR41 B785 1958). Macmillan.

[۲۱]. فاطمه گادیاری , مرتضی ستاری , محمد علی برومند , رامین یعقوبی, سال ۱۳۹۰, ردیابی مولکولی انتروتوکسین های A, B, C, D استافیلوکوکوس اورئوس درسویه های بالینی جداشده از بیماران سوختگی بیمارستان مطهری تهران, مجله میکرب شناسی پزشکی ایران صفحات ۲۷-۲۰

[22] Kontchou, C.Y. and Gschwind, N., 1999. Biodegradation of s-Triazine Compounds by a Stable Mixed Bacterial Community. *Ecotoxicology and environmental safety*, 43(1), pp.47-56.

[23] Pham, T., Jackson, J.B., Halas, N.J. and Lee, T.R., 2002. Preparation and characterization of gold nanoshells coated with self-assembled monolayers. *Langmuir*, 18(12), pp.4915-4920.

[24] Jiang, Z.J. and Liu, C.Y., 2003. Seed-mediated growth technique for the preparation of a silver nanoshell on a silica sphere. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(45), pp.12411-12415.

[25] Kobayashi, Y., Salgueirino-Maceira, V. and Liz-Marzán, L.M., 2001. Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating. *Chemistry of Materials*, 13(5), pp.1630-1633.

[26] Chi, Y., Tu, J., Wang, M., Li, X. and Zhao, Z., 2014. One-pot synthesis of ordered mesoporous silver nanoparticle/carbon composites for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of colloid and interface science*, 423, pp.54-59.

[27] Esumi, K., Isono, R. and Yoshimura, T., 2004. Preparation of PAMAM- and PPI-metal (silver, platinum, and palladium) nanocomposites and their catalytic activities for reduction of 4-nitrophenol. *Langmuir*, 20(1), pp.237-243.

[28] Akhavan, O., 2009. Lasting antibacterial activities of Ag-TiO₂/Ag/a-TiO₂ nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(1), pp.117-124.

[29] Aymonier, C., Schlotterbeck, U., Antonietti, L., Zacharias, P., Thomann, R., Tiller, J.C. and Mecking, S., 2002. Hybrids of silver nanoparticles with amphiphilic hyperbranched macromolecules exhibiting antimicrobial properties. *Chemical Communications*, (24), pp.3018-3019.

[30] Balogh, L., Swanson, D.R., Tomalia, D.A., Hagnauer, G.L. and McManus, A.T., 2001. Dendrimer– silver complexes and nanocomposites as antimicrobial agents. *Nano Letters*, 1(1), pp.18-21.

[31] Svenson, S. and D. A. Tomalia (2005). "Dendrimers in biomedical applications reflections on the field *Adv Drug Deliv Rev* 57-(15): 2016-2129.

[32] Pucek, R., Tuček, J., Kilianová, M., Panáček, A., Kvítek, L., Filip, J., Kolář, M., Tománková, K. and Zbořil, R., 2011. The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles. *Biomaterials*, 32(21), pp.4704-4713.

[33] Mirzaee, M. and Faghani, M., 2018. Preparation and characterization of micro-spherical poly-organo-silsesquioxane immobilized ligand systems to support MoO₂ (acac)₂ and investigation of their catalytic properties in epoxidation of alkenes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 85(3), pp.664-676.

[34] Pradhan, N., Pal, A. and Pal, T., 2002. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196(2-3), pp.247-257.

[۳۵]. سعید فرهادی، رودابه مهکی، (۱۳۹۵). کاهش ترکیبات نیترو فنول و نیترو آنیلین توسط نانو

کامپوزیت Ag-rGO به عنوان کاتالیزور. سومین همایش ملی تکنولوژی نوین در شیمی، پترو شیمی و

نانو ایران

[36] Liu, J., Qin, G., Raveendran, P. and Ikushima, Y., 2006. Facile “green” synthesis, characterization, and catalytic function of β -D-glucose-stabilized Au nanocrystals. *Chemistry—A European Journal*, 12(8), pp.2131-2138.

[37] Krajczewski, J., Kołataj, K. and Kudelski, A., 2016. Enhanced catalytic activity of solid and hollow platinum-cobalt nanoparticles towards reduction of 4-nitrophenol. *Applied Surface Science*, 388, pp.624-630.

[38] Wang, M., Tian, D., Tian, P. and Yuan, L., 2013. Synthesis of micron-SiO₂@ nano-Ag particles and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction. *Applied Surface Science*, 283, pp.389-395.

[39] Chi, Y., Yuan, Q., Li, Y., Tu, J., Zhao, L., Li, N. and Li, X., 2012. Synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂–Ag magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed

silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of colloid and interface science*, 383(1), pp.96-102.

ABSTRACT

4-Nitrophenol (4-NP) has been listed as “priority pollutant” by US Environmental Protection Agency (EPA) because of its high solubility and stability in water. It stays longer time in water and surface soil without degradation and gets accumulated in deep soil indefinitely. The reduction of 4-nitrophenol by NaBH_4 with silver nanoparticles is intensively studied by many researchers. In this research, to reduce 4-nitro-phenol Poly (aminopropyl/methyl) silsesquioxane (PAMSQ) particles have been synthesized by a onestep hydrolytic co-condensation process using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and methyltrimethoxysilane (MTMS) as precursors in the presence of base catalyst in aqueous medium. Then, Ag nanoparticles was supported onto the surface of (PAMSQ) to produce (PAMSQ-Ag). Then it was thoroughly characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) along with Energy Dispersive X-ray (EDX) Spectroscopy, thermo gravimetric and differential thermal analysis (TGA), (CHN) Elemental Analysis and (ICP) Inductively Coupled Plasma Analysis. In order to study the catalytic activity of the as synthesized particles 4-NP (0.12 mmol/L) aqueous solution were stirred with freshly prepared NaBH_4 solution (60 mmol/L). Then different amount of (PAMSQ-Ag) particles was added into the flask. UV–vis absorption spectra were recorded in different intervals to monitor the change of the reaction mixture at room temperature. The optimum conditions were found the equivalent amount of contaminants and reducing agents, with a 20 mg catalyst (PAMSQ-Ag), within 5 minutes.

Keywords: Poly (aminopropyl/methyl) silsesquioxane Particle, (PAMSQ-Ag) particles, 4-Nitrophenol reduction Catalytic



Shahrood University of
Technology

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

Reduction of nitro phenol on silver nano particles grafted on polysiloxane

By: Mitra Dini

Supervisor:

Dr. Mahdi Mirzaee

May 2019