

طراحی و ساخت پلیمر حک شده مولکولی به عنوان جاذب جهت استخراج فاز جامد

اینولین

الهام باهر^{۱*}، حسین میقانی^۱، سلمی احسانی تیلیمی^۱ و آزاده کمالی دماوندی^۱

^۱دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

^۲گروه علوم پایه، دانشگاه فرهنگیان، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۰/۱۹

تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۰/۰۷

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۰۷

چکیده

فناوری پلیمرهای قالب مولکولی به دلیل مزایایی از قبیل گزینش پذیری و ثبات شیمیایی بالا و هزینه پایین، روشی با کارایی بالا در جداسازی و افزایش کیفیت و خلوص مواد اولیه دارویی و غذایی محسوب می شود. در تحقیق حاضر، یک پلیمر قالب مولکولی به عنوان جاذب گزینش پذیر مولکول هدف (اینولین)، به روش پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد، توده ای و غیرکوالانسی سنتز گردید. در این پلیمر از متاکریلیک اسید (مونومر عاملی) N,N' -متیلن بیس آکریل آمید (MBAAm) بعنوان عامل برقراری اتصالات عرضی و آمونیوم پرسولفات (آغازگر)، اینولین (مولکول هدف) و آب (حلال) استفاده شد. جهت مقایسه کارایی پلیمر، پلیمر قالب بندی نشده ای با همین شرایط و بدون استفاده از مولکول هدف سنتز گردید. در این پژوهش از اسپکتروسکوپی FT-IR و میکروسکوپ الکترونی روبشی به ترتیب جهت بررسی گروه های عاملی و مورفولوژی مواد سنتزی استفاده گردید. میزان تخلخل پلیمر $4/43\%$ به دست آمد. گزینش پذیری پلیمر قالب مولکولی برای جذب مولکول هدف مورد نظر از طریق اندازه گیری جذب در طول موج 209 نانومتر بررسی و نتایج آن با نتایج پلیمر قالب بندی نشده مقایسه گردید. همچنین، پارامترهای مختلف از قبیل pH ، زمان، غلظت نمونه و قدرت یونی بهینه سازی شد و میزان تورم پذیری و تخلخل اندازه گیری شد. نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که در $pH=4$ پس از گذشت ۱۵ دقیقه میزان جذب اینولین $137/142$ خواهد بود.

کلمات کلیدی: پلیمر قالب مولکولی، اینولین، پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد، استخراج فاز جامد.

۱- مقدمه

قالب گیری مولکولی تکنیکی برای ایجاد حفره های هم شکل با نمونه در بافت پلیمر است که به دلیل برخورداری از حافظه ای از مولکول نمونه، در شناسایی مولکولی قابل استفاده می باشد. این تکنیک برپایه ی مدل "قفل و کلید" طراحی شده است که برای شناسایی سوبسترای مطابق با آنزیم ها مورد استفاده قرار می گیرد [۱-۳]. مزایایی از قبیل گزینش پذیری، آزادی عمل در طراحی مولکولی، پایداری مکانیکی و شیمیایی، سادگی و ارزان قیمت بودن باعث شده است تا جهت توسعه کاربرد های این فناوری، تحقیقات گسترده ای صورت پذیرد [۴-۶].

سطوح کاربردی متفاوتی که برای شبکه های پلیمری قالب مولکولی به آن اشاره می شود شامل کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی در کروماتوگرافی، حسگر های زیستی، به عنوان غشا های سلولی، سیستم های رهایش دارو و استخراج فاز جامد است [۷-۹].

تحقیقات اولیه ای که باعث ظهور پلیمرهای قالب مولکولی گردید به پژوهش های شیمیدانی روسی بنام پولیاکوا^۱ مربوط می شود که اثر حضور حلال های مختلف (بنزن، زایلن و تولوئن) روی ساختار منافذ سیلیکا در هنگام خشک کردن آن و همچنین، میزان ارتباط بین ظرفیت بار منافذ سیلیکا و وزن مولکولی حلال های مربوطه و میزان پیوند مجدد این حلال ها به سیلیکا را گزارش کرد [۱۰]. بعد از آن تحقیقات مشابهی در مورد جذب مولکول های مختلف به وسیله پلیمرهای قالب مولکولی انجام گرفت. از پلیمرهای قالب بندی شده برای جداسازی انتخاب پیر اریترومايسين در آب استفاده شد و و پلیمر سنتز شده گزینش پیری بالایی در جب اریترومايسين نسبت به آنتی بیوتیک های دیگر نشان داد [۱۱]. تایامو و همکارانش^۲ به روش پلیمریزاسیون رسوبی، پلیمرهای قالب مولکولی تهیه کردند که با داشتن ویژگی انتخاب گری بالا و جایگاه های یکنواخت برای پاک کردن نمونه های محیطی از فنورون مورد استفاده قرار گرفتند [۱۲]. کاچو و همکارانش^۳ نیز با استفاده از پلیمرهای قالب دار شده پروپازین توانستند مولکول های تریازین موجود در سبزیجات را به روش استخراج جامد حذف نمایند [۱۳].

اینولین در فرم طبیعی خود دارای خواص ضد سرطان و افزایش دهنده ایمنی بدن است و می تواند به عنوان تثبیت کننده، امولسیون و همچنین به عنوان یک پیشرو در سنتز طیف گسترده ای از ترکیبات استفاده شود. در تحقیقات اخیر از اینولین در رهایش آرام دارو نیز استفاده شده است [۱۴]. از طرفی، از نظر متخصصین تغذیه اینولین جزء فیبرهای غذایی محلول در آب طبقه بندی می شود. تحقیقات نشان از خواص پری بیوتیکی و بیفیدوژنیکی این ماده دارد که باعث شده است از آن به عنوان یک ماده فراویژه نام برده شود [۱۵]. از طرفی، کاهش شاخص گلايسمیک مواد غذایی از دیگر فواید اینولین می باشد که از این خاصیت در تولید مواد غذایی مناسب جهت مصرف افراد مبتلا به دیابت نوع ۲ و غذاهای رژیمی استفاده می شود [۱۶]. بنابراین آنچه توضیح داده شد در این تحقیق از مولکول اینولین به عنوان مولکول هدف در سنتز پلیمر قالب مولکولی (MIP)^۴ استفاده شد. سنتز از طریق روش پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد، توده ای و غیرکوالانسی در حضور آب بعنوان حلال سبز و دوستدار محیط زیست، صورت گرفت و شرایط بهینه ی جذب مولکول هدف (pH، زمان، غلظت و قدرت یونی بر روی جذب) توسط پلیمر قالب مولکولی بررسی شد. همچنین گزینش پذیری پلیمر قالب مولکولی برای جذب مولکول هدف مورد نظر از طریق

¹ Polyakov

² Tamayo et.al

³ Cacho et.al

⁴ Moleculely Imprinted Polymer

آزمایشات جذب بررسی و نتایج آن با جذب مولکول هدف توسط پلیمر قالب بندی نشده (NIP)^۱ مقایسه گردید.

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد و دستگاهها

کلیه مواد اولیه مورد استفاده در این مطالعه شامل متاکریلیک اسید (MAA)، ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA)، N,N'-متیلن بیس آکریل آمید (MBAAm)، آمونیوم پرسولفات (APS)، N,N,N',N'-تترا متیل اتیلن دی آمین (TEMED)، دی کلرومتان (DCM)، آب دیونیزه، هیدروکینون، تری اتیل آمین، اینولین، سدیم آزید، سیکلوهگزان، اتر، گلابسین، سدیم هیدروکسید، سدیم دی هیدروژن فسفات از شرکت تیتراکم (ایران) تهیه و مورد استفاده گرفت.

همچنین جهت بررسی ساختار پلیمرهای سنتز شده از دستگاه FTIR مدل Equinox 55-Bruker و گستره عدد موجی 400-4000 cm⁻¹ استفاده شد و میزان غلظت اینولین در محلول ها پس از تماس پلیمر با استفاده از دستگاه اسپکترومتر UV-VIS مدل T90+ مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح و بررسی ذرات پلیمر توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل SEM Tescan VEGA-II انجام پذیرفت و از pH متر SWIS مدل 878 برای تنظیم pH محلول استفاده شد.

۲-۲- سنتز پلیمر با قالب اینولین

۱-۲-۲- سنتز کومونومر استری

ابتدا محلولی از متاکریلیک اسید و هیدروکینون به نسبت ۱: ۲/۵ در دی کلرومتان تهیه گردید و تا صفر درجه سانتی گراد سرد شد. سپس ۱/۷۵ میلی لیتر تری اتیل آمین به محلول اضافه شد و در دمای اتاق برای ۲ ساعت همزده شد. پس از اضافه کردن ۱۰ میلی لیتر NaOH ۱۰٪، محلول دکانته شد و هیدروکینون های واکنش نداده استخراج شدند. ساختار این کومونومر با اسپکتروسکوپی FTIR مورد بررسی قرار گرفت و تایید شد.

۲-۲-۲- آماده سازی کریوژل های اینولین - حک شده (سنتز پلیمر قالب مولکولی)

آماده سازی کریوژل های اینولین- حک شده به شکل خلاصه بر طبق دستور زیر صورت گرفت [۱۷]. ۰/۲۹ g/۳۷ ml. N,N'-متیلن بیس آکریل آمید و ۱/۸ میلی لیتر ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) به عنوان مونومر دوم جهت شبکه ای شدن با هم مخلوط گردید. محلول برای ۵ دقیقه برای حذف اکسیژن تحت خلا قرار گرفت. پس از آن کاتالیزور و آغازگر پلیمریزاسیون رادیکالی به ترتیب ۲۵ میکرولیتر N,N,N',N'-تترامتل اتیلن دی آمین و ۰/۰۲ گرم آمونیوم پرسولفات (APS) نیز به بشر حاوی این مخلوط اضافه شدند. سپس محتوی بشر حاوی ۰/۷ میلی گرم از کومونومر سنتزی حل شده در ۱ میلی لیتر آب و ۱/۶ میلی گرم اینولین نیز به مخلوط بالا اضافه گردید. مخلوط واکنش به داخل یک

¹ Non-Imprinted Polymer

سرنگ پلاستیکی کشیده شد و پلیمریزاسیون در سرنگ در دمای ۱۲- فریزر برای ۲۴ ساعت صورت گرفت. بعد از طی این زمان، پلیمر سنتز شده چند دقیقه در دمای اتاق قرار داده شد. پس از شستشو با ۲۰۰ میلی لیتر آب، کریوژل ها در بافر حاوی ۰/۰۲٪ سدیم آزید در دمای ۴ درجه سانتی گراد تا موقع استفاده ذخیره شد.

شیوه سنتز NIP دقیقاً مشابه شیوه سنتز MIP است، تنها با این تفاوت که مولکول هدف در فرآیند تهیه NIP به کار برده نمی شود. شکل ۱ (الف و ب) به ترتیب کریوژل اینولین-MIP و پلیمر ناظر را نشان می دهد.



شکل ۱- (الف) کریوژل اینولین-MIP و (ب) پلیمر ناظر

جهت حذف مونومرهای واکنش نداده و سایر اجزا، کریوژل های اینولین-MIP با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد. سپس کریوژل ها در بافر ۰/۱ مولار با pH= ۳/۵ گلايسين-HCl به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت و مولکول هدف حذف شد.

۲-۲-۳- بررسی مشخصات کریوژل

جهت بررسی مشخصات کریوژل، درجه تورم آن مورد اندازه گیری قرار گرفت. برای این منظور، نمونه کریوژل در آب شستشو داده شد و برای مدتی در داخل آب قرار گرفت. سپس از طریق مکش خشک شده و به یک ظرف از قبل توزین شده انتقال یافت. جرم نمونه خشک پس از خشک شدن در آن ۶۰ درجه اندازه گیری شد. این اندازه گیری تا زمان ثابت ماندن وزن نمونه ادامه یافت. درجه تورم کریوژل از رابطه (۱-۲) محاسبه گردید که در آن s درجه تورم، m (wet) جرم نمونه مرطوب و m (dry) جرم نمونه خشک است.

$$S = [m(\text{wet}) - m(\text{dry})] / m(\text{dry}) \quad (1-2)$$

همچنین، حجم کل منافذ متخلخل در کریوژل با توزین نمونه پس از فشردن آب ماتریس ژل ها از رابطه (۲-۲) محاسبه گردید.

$$P = \{ [m(\text{swollen}) - m(\text{squeezed})] / m(\text{swollen}) \} * 100 \quad (2-2)$$

در رابطه (۲-۲) حجم کل منافذ، m (swollen) حجم نمونه متورم و m (squeezed) حجم نمونه فشرده است.

۲-۲-۴- نحوه اندازه گیری مقادیر ثابت توزیع (k_d) و ظرفیت جذب سطحی (Q)

مقادیر ثابت توزیع (k_d) و ظرفیت جذب سطحی (Q) به ترتیب با استفاده از معادلات (۳-۲) و (۴-۲) قابل محاسبه هستند.

$$K_d = [(C_i - C_f) / C_f] v/w \quad (3-2)$$

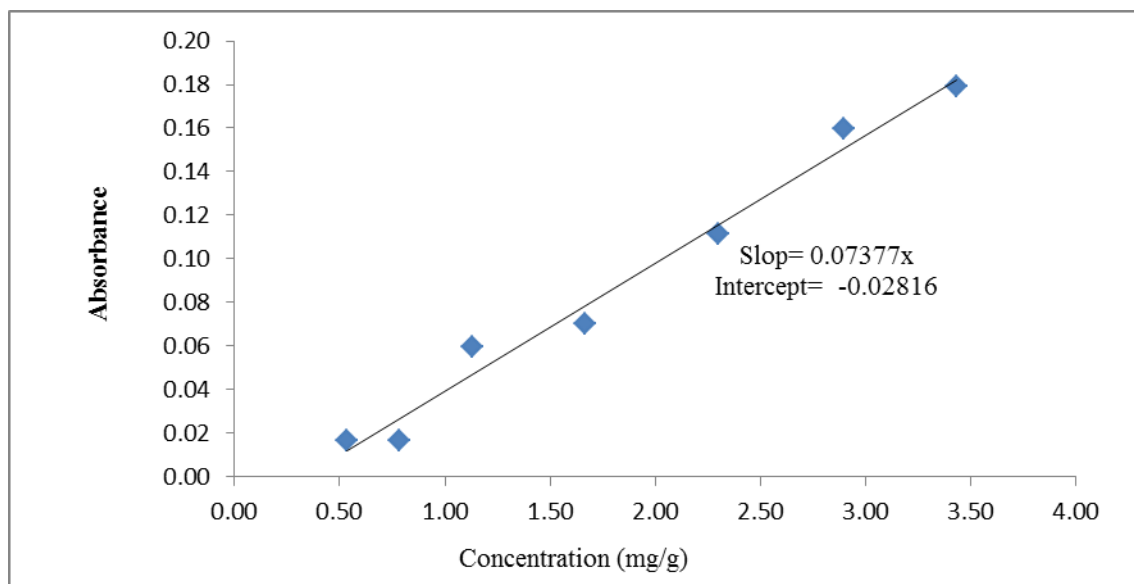
$$Q = [(C_i - C_f)] v/w \quad (4-2)$$

که C_i و C_f به ترتیب نشاندهنده غلظت اولیه و نهایی اینولین در فاز آبی (mg.ml^{-1}) است و w وزن پلیمر (g) و v حجم فاز آبی (ml) است.

مقدار E (درصد استخراج) نیز از رابطه (۵-۲) محاسبه می شود:

$$E = [(C_i - C_f) / C_f] * 100 \quad (5-2)$$

همچنین، نمودار استاندارد جذب که با اندازه گیری جذب در غلظت های متفاوتی از اینولین در طول موج ۲۰۹ نانومتر، رسم گردید (شکل ۲)، جهت اندازه گیری های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۲- منحنی استاندارد جذب اینولین

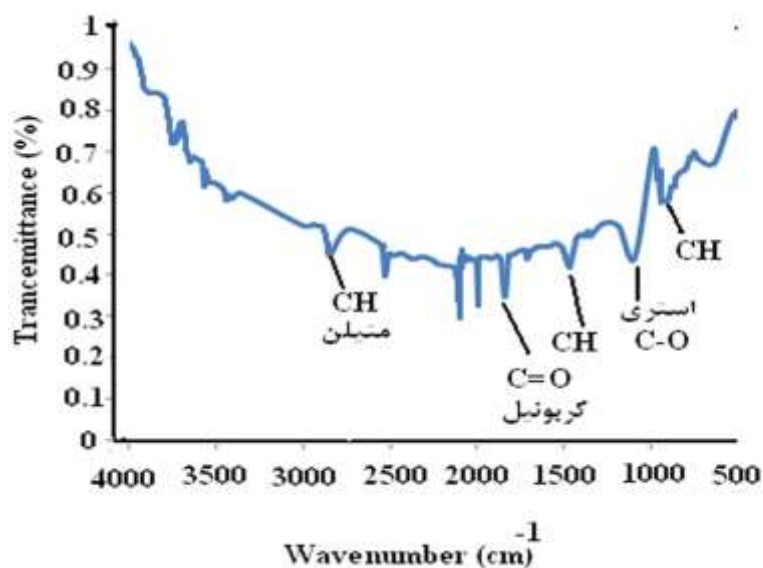
۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی پلیمر های MIP و NIP

۳-۱-۱- استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)

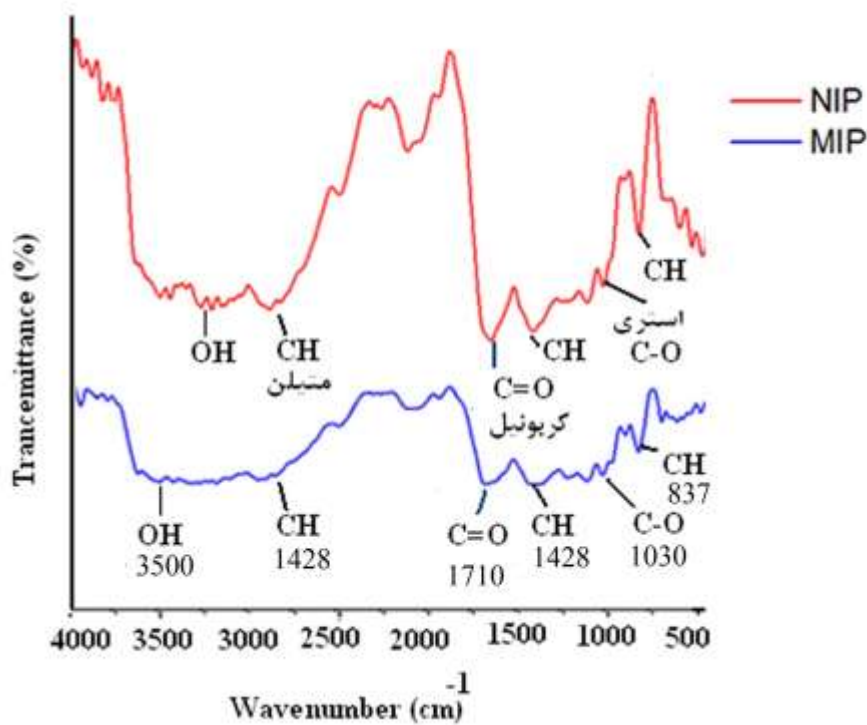
شکل ۳ طیف FTIR کومونومراستری را نشان می دهد. از واکنش بین گروه هیدروکسیل (OH)

هیدروکینون و کربوکسیلیک اسید (COOH) متاکریلیک اسید، کومونومر استری حاصل می شود. در شکل ۳، عدم حضور گروه عاملی هیدروکسیل در ناحیه 3500 cm^{-1} نشان دهنده عدم وجود هیدروکینون و متاکریلیک اسید واکنش نداده در کومونومر سنتز شده است [۱۸].



شکل ۳- طیف مادون قرمز (FTIR) کومونومر استری

در بررسی طیف مادون قرمز دو پلیمر MIP و NIP (شکل ۴) طیف های یکسانی مشاهده گردید که نشان دهنده شباهت در ساختار پایه ای آنهاست. در شکل یک، جذب های سطحی به خاطر کشش OH کربوکسیل در 3500 cm^{-1} ، کشش گروه کربونیل در 1710 cm^{-1} ، کشش C-O استری در 1273 cm^{-1} و 1030 cm^{-1} و ارتعاشات CH در 2881 cm^{-1} و 1428 cm^{-1} مشاهده شدند [۱۸].

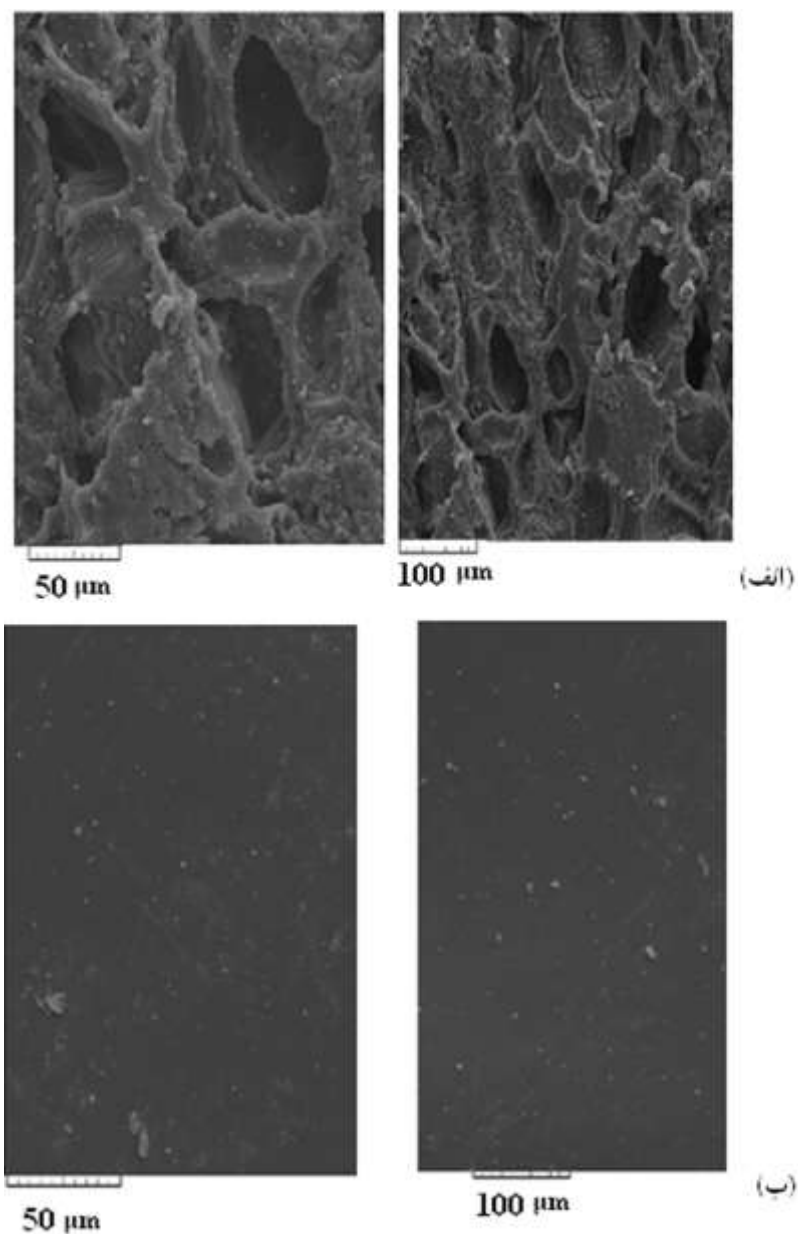


شکل ۴- طیف مادون قرمز (FTIR) پلیمر NIP و MIP

تقویت شدن فرکانس جذبی گروه کربونیل در پلیمر قالب مولکولی نشان دهنده افزایش میزان مشارکت گروه C=O مربوط به N,N' -متیلن بیس آکریل آمید می باشد. زیرا حضور اینولین سبب ایجاد فاصله بین زنجیرهای پلیمر می شود و بنابراین برای اتصالات عرضی بین این زنجیرها تعداد مولکول های N,N' -متیلن بیس آکریل آمید بیشتری به کار می رود. در نتیجه مشارکت بیشتر عامل شبکه ساز، ارتعاشات کششی ذکر شده نیز در MIP نسبت به NIP بیشتر شده است [۱۸].

۳-۱-۲- بررسی مورفولوژی سطح پلیمر MIP و NIP

مورفولوژی پلیمر تهیه شده با تکنیک SEM مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۵ الف و ب به ترتیب مورفولوژی سطح پلیمر MIP و NIP را نشان می دهد. همانطور که در شکل ۵ الف دیده می شود بعد از خروج اینولین منافذی در پلیمر به وجود آمده است که این منافذ به هم متصل شده اند و کانالی را برای جریان فاز متحرک ایجاد کرده اند در صورتیکه تصاویر SEM از پلیمر ناظر (NIP) هیچ گونه منافذی را بر روی سطح آن نشان نمی دهد (شکل ۵ ب).



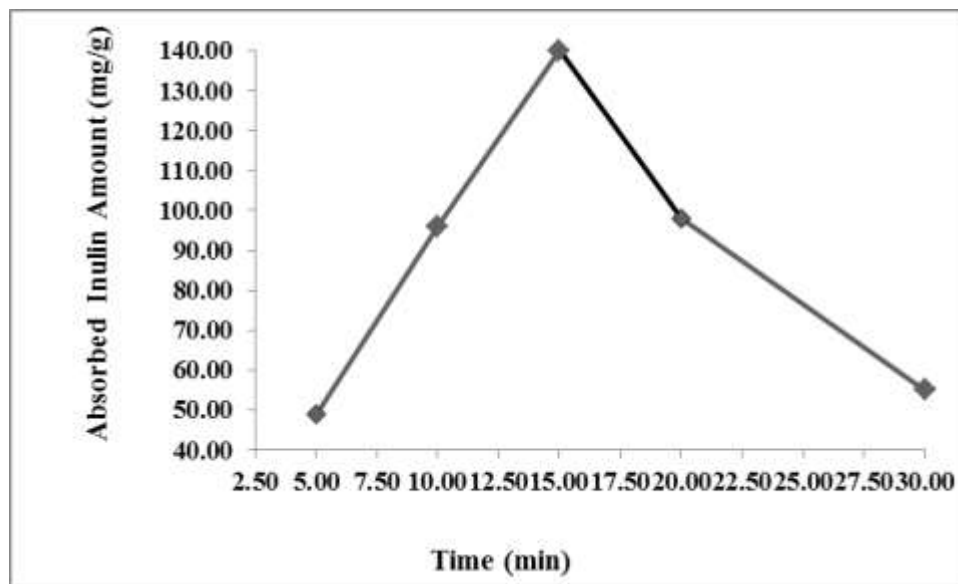
شکل ۵- (الف) تصاویر SEM از پلیمر MIP، (ب) از پلیمر NIP

از طرفی مطالعاتی که بر روی میزان تورم و تخلخل کریوژل اینولین-MIP صورت گرفت، میزان تورم کریوژل ۱۰/۷۲ گرم آب به گرم کریوژل و میزان تخلخل ۴۲/۴٪ محاسبه شد. کریوژل سنتز شده، از ساختاری اسفنجی و الاستیک برخوردار بوده است بطوری که آب انباشته شده درون آن به راحتی با فشرده شدن توسط دست خارج می شود و بعد از قرار گرفتن درون آب به سرعت به شکل و سایز اولیه بر می گردد.

۳-۲- بهینه سازی شرایط جذب و بررسی کارایی پلیمر قالب مولکولی

۳-۲-۱- بررسی تاثیر زمان بر جذب اینولین توسط پلیمر قالب مولکولی

جهت بررسی تاثیر زمان بر جذب اینولین، محلول ۱ mg/ml از اینولین تهیه گردید و ۱۵ میلی لیتر از آن به ۶ بشر حاوی ۰/۰۳۵ گرم MIP اضافه شد. هرکدام از مخلوط ها توسط مگنت به ترتیب به مدت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۵ دقیقه همزده شد تا اینولین روی ذرات پلیمر قالب مولکولی جذب شود. سپس مقدار اینولین جذب نشده در محلول فیلتر شده، توسط دستگاه UV اندازه گیری شد. با توجه به (شکل ۶) مشاهده می شود که در بازه زمانی ۱۵ دقیقه، تعادلی بین غلظت اینولین در محلول و پلیمر ایجاد می شود و بیشینه جذب اینولین توسط کریوژل اینولین-MIP در این بازه زمانی است. در بازه زمانی ۵ تا ۱۵ دقیقه جذب در حال افزایش است اما از بازه زمانی ۱۵ تا ۳۰ دقیقه جذب کاهش می یابد. علت این امر آن است که در بازه ۵ تا ۱۵ دقیقه زمان تماس بین اینولین و کریوژل اینولین-MIP افزایش یافته است و به دنبال آن، مقدار اینولین جذب شده نیز بیشتر می شود [۱۷]. اما در بازه ی زمانی ۱۵ تا ۳۰ دقیقه، در مولکولهای کربوهیدرات به دلیل هیدرولیز شدن فروکتوز و گلوکز در آب و تبدیل شدن آنها به ایزومرهای دیگر مانند هیدروکسی متیل فورفوران، جذب به وسیله ی حفره های حکاکی شده مربوط به پلیمر صورت نخواهد گرفت و در نتیجه بازه ی جذب کاهش می یابد [۱۹].

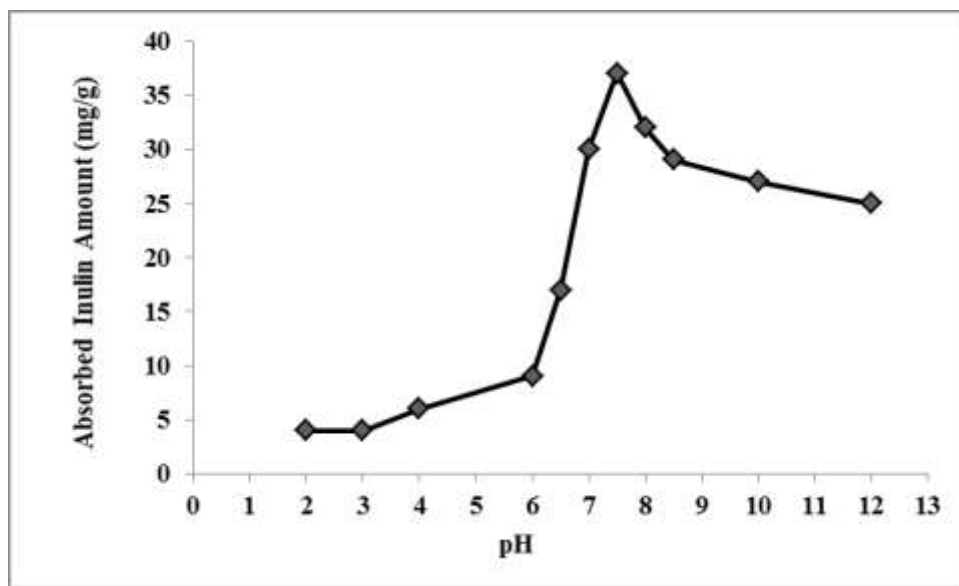


شکل ۶- اثر زمان بر جذب اینولین توسط کریوژل اینولین-MIP

۳-۲-۲- بررسی تاثیر pH نمونه بر جذب اینولین توسط پلیمر قالب مولکولی

در این بخش اثر pH بر روی جذب اینولین در گستره pH=۶-۸ بافر فسفات ۰/۱ مولار در حضور ۰/۰۳۵ گرم MIP مورد بررسی قرار گرفت. هریک از محلول ها به مدت ۱۵ دقیقه توسط مگنت به خوبی همزده شد. سپس محلول ها فیلتر شد و میزان اینولین در محلول زیر صافی مستقیما با دستگاه UV مورد اندازه گیری قرار گرفت (شکل ۷). با توجه به نتایج به دست آمده

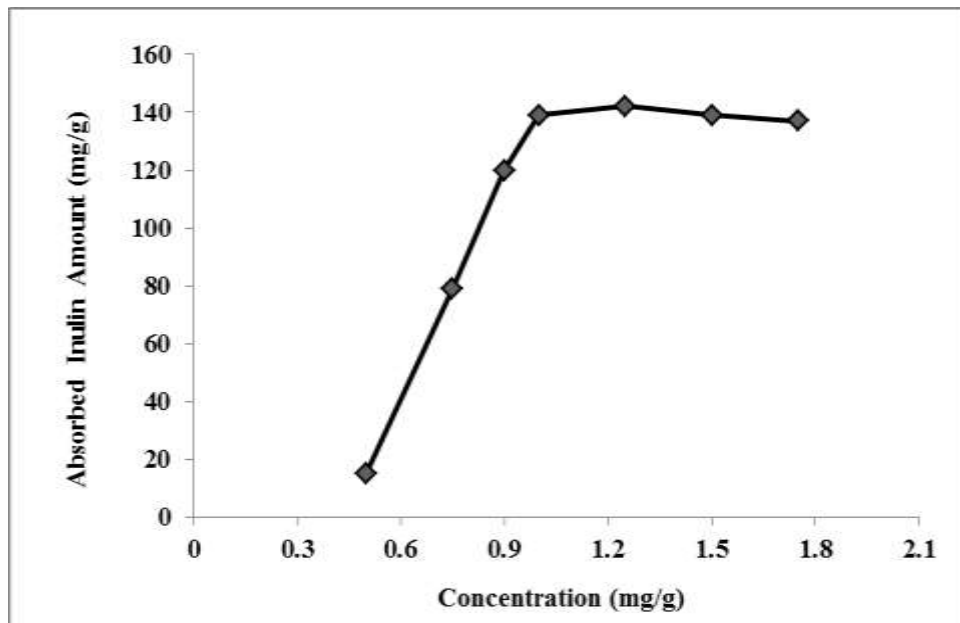
پلیمر در pH برابر با ۷/۴ بیشترین جذب را داشته است. تفاوت در جذب اینولین در مقادیر مختلف pH می تواند ناشی از برهمکنش های گروه OH در ساختار اینولین و وضعیت فضایی کربوهیدرات در pH های مختلف باشد. در pH های کمتر و بیشتر از این مقدار جذب اینولین کاهش یافته است. علت این امر آن است که کربوهیدرات در محیط های اسیدی دهیدراته می گردد و تبدیل به هیدروکسی متیل فورفورال می شود در نتیجه به وسیله حفرات حکاکی شده مربوط به پلیمر جذب نخواهد شد. همچنین در محیط بازی، کربوهیدرات به مخلوط های پیچیده ای از ایزومرهای متفاوت مانند فروکتوز، ریبهگزولوس، ۳-کتوهگروز و ... تبدیل می شود [۲۰].



شکل ۷- اثر pH بر جذب اینولین توسط کریوژل اینولین-MIP

۳-۲-۳- بررسی میزان جذب اینولین توسط پلیمر قالب مولکولی در غلظتهای متفاوت

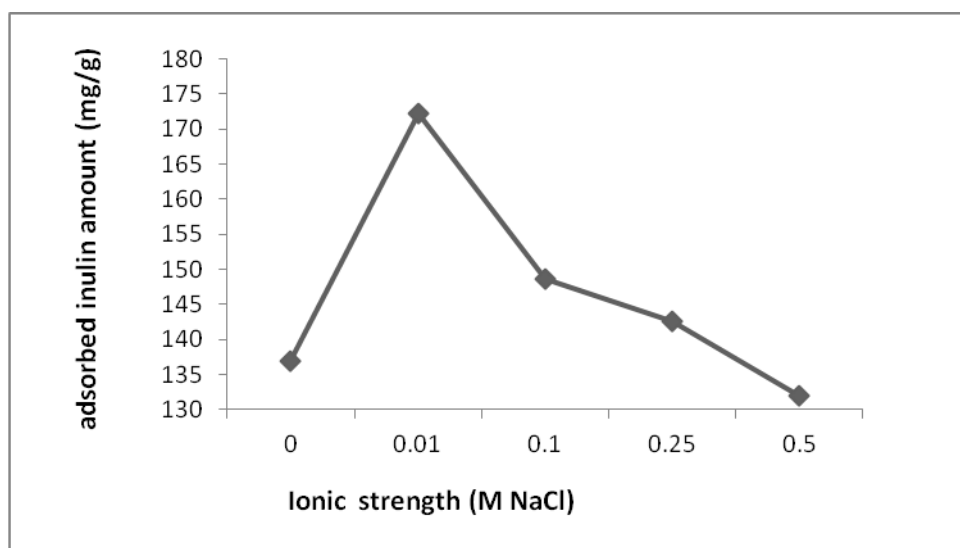
در این مرحله اثر غلظت در جذب اینولین مورد بررسی قرار گرفت تا بهترین غلظت مورد نیاز از محلول نمونه به دست آید. محلول هایی با غلظت های ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۰/۹، ۱ و ۱/۲۵ میلی گرم بر میلی لیتر از اینولین تهیه شد و مقادیر pH آنها روی ۷/۴ تنظیم گردید. سپس هریک از محلول ها در حضور ۰/۳۵ گرم پلیمر به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و فیلتر گردید. محلول زیر صافی مستقیما با دستگاه UV مورد اندازه گیری قرار گرفتند و میزان اینولین جذب شده توسط پلیمر قالب مولکولی اندازه گیری شد. نتایج آزمایش در شکل ۸ نشان داده شد. برطبق شکل ۸ با افزایش غلظت اینولین تا ۱ mg/ml مقدار جذب آن به صورت خطی افزایش می یابد و بعد از غلظت ۱ mg/ml با سرعت کمتری افزایش و به اشباع نزدیک می شود. افزایش جذب تا غلظت ۱ mg/ml نشان دهنده ی میل ترکیبی بالا بین اینولین و کریوژل است و در واقع تعادلی بین اینولین و کریوژل برقرار می شود که موجب بیشینه ی جذب می گردد [۲۱]. بر اساس نتایج به دست آمده، مقدار ۱ mg/ml به عنوان مقدار بهینه از غلظت اینولین انتخاب گردید.



شکل ۸- اثر غلظت اینولین بر جذب اینولین توسط کریوژل اینولین-MIP

۳-۲-۴- بررسی تاثیر قدرت یونی بر جذب اینولین توسط پلیمر قالب مولکولی

در این مرحله تاثیر غلظت NaCl بر روی میزان جذب اینولین مورد بررسی قرار گرفت. به این صورت که محلول هایی با غلظت های ۰/۰۱، ۰/۱، ۰/۲۵ و ۰/۵ مولار از NaCl تهیه گردید. محلول های حاوی ۱۵ میلی لیتر اینولین و غلظت های متفاوت از NaCl در حضور ۰/۳۵ گرم پلیمر و pH برابر ۷/۴ به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد و سپس فیلتر گردید. محلول زیر صافی مستقیماً توسط دستگاه UV مورد اندازه گیری قرار گرفت و میزان اینولین جذب شده توسط پلیمر قالب مولکولی اندازه گیری شد (شکل ۹).



شکل ۹- اثر قدرت یونی بر جذب اینولین توسط کریوژل اینولین-MIP

با اضافه کردن نمک به محلول، یونهای تک ظرفیتی می توانند جاذبه و دافعه الکترواستاتیکی بین یون ها را تحت تاثیر قرار دهند [۲۲]. با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۹ با افزایش غلظت مقدار کمی از NaCl (۰/۰۱ M) جذب بیشترین مقدار خود را نشان میدهد و این امر میتواند به دلیل افزایش نیروی جابه بین کریوژل اینولین-MIP و مولکول اینولین باشد اما با افزایش مقدار سدیم کلرید از ۰/۰۱ M تا ۰/۵ M، میزان جذب از ۱۳۷/۱۴۲ mg/g به ۱۳۱/۵۷۱ mg/g کاهش می یابد. این پدیده با دو دلیل قابل توضیح است: یون های نمک به وسیله برهمکنش های بار-بار با مولکول اینولین واکنش می دهند و مکان های اتصال برای اینولین پوشانده می شود. همچنین، کاهش در مقدار جذب با افزایش میزان نمک می تواند مربوط به نیروهای دافعه الکترواستاتیک بین کریوژل اینولین-MIP و مولکول اینولین باشد. وقتی غلظت نمک افزایش می یابد باعث کنوردینه شدن گروه های هیدروکسیل از اینولین با یون سدیم NaCl گردد که به واسطه آن اینولین کمتری جذب می شود [۲۳].

۳-۲-۵- مقایسه ی جذب MIP و NIP

جهت مقایسه جذب MIP و NIP به دو بشر هر کدام ۱۵ میلی لیتر اینولین با غلظت ۱ mg/ml اضافه شد و سپس به یک محلول ۰/۰۳۵ گرم پلیمر MIP و به دیگری ۰/۰۳۵ گرم پلیمر NIP افزوده گردید. این محلول ها به مدت ۱۵ دقیقه در pH بهینه هم زده شدند. سپس هر دو محلول صاف شده و جذب محلول زیر صافی با دستگاه UV مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۱ گزارش شدند. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمایش، میزان جذب اینولین در کریوژل اینولین-MIP ۱۳۷/۱۴۲ mg/ml به دست آمد در صورتیکه در پلیمرناظر NIP جذبی مشاهده نشد و این به دلیل وجود حفراتی در MIP است که میل ترکیبی خوبی نسبت به اینولین دارند و مشخص می کند که فرآیند تولید پلیمر قالب مولکولی درست انجام شده است و قالب گیری مطلوب بوده است. با مقایسه نتایج به دست آمده از استخراج ماده زیست فعال کاتچین با استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی [۲۴] با نتایج حاصل از این تحقیق گزینش پذیری بالای پلیمر های سنتز شده بر پایه اکریلیک اسید تایید می شود.

جدول ۱. مقایسه اثر جذب MIP و NIP

پلیمر	غلظت اولیه	غلظت نهایی	جذب
MIP	۱ mg/ml	۰/۶۸۰	۱۳۷/۱۴۲
NIP	۱ mg/ml	-	-

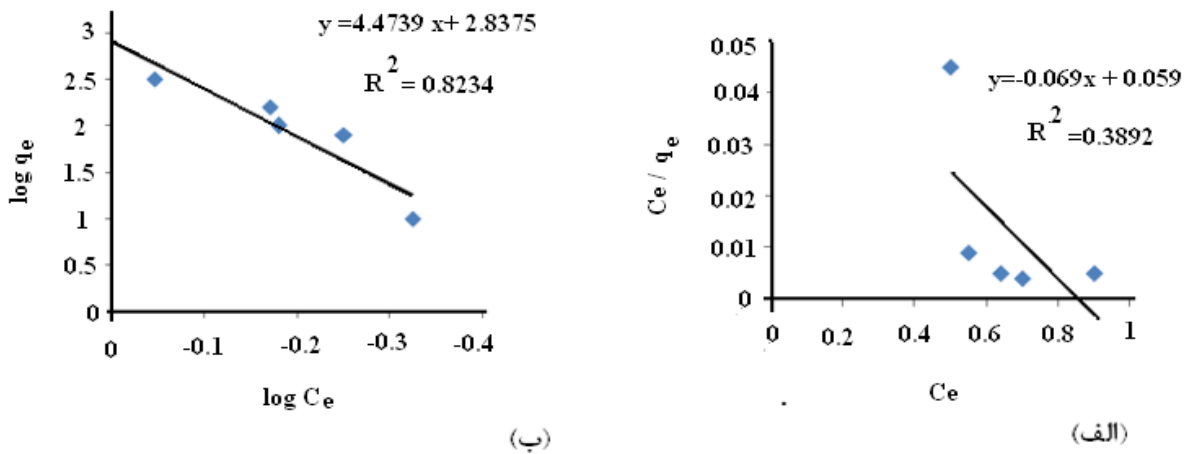
۳-۲-۶- بررسی ایزوترم های جذبی لانگمویر و فروندلیچ در جذب اینولین

معادلات لانگمویر و فروندلیچ دو معادله ی پرکاربرد در بررسی فرایندهای جذبی در سیستم های جامد/ مایع می باشند [۲۱]. در تئوری لانگمویر جذب در یک سری مکان های همگن خاص در داخل جاذب اتفاق می افتد. در معادله خطی لانگمویر

(رابطه ۱-۳)، q_e مقدار اینولین جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول اینولین، k_L ثابت و q_m حداکثر ظرفیت جذب می باشد.

$$C_e/q_e = (1/q_{max}K_L) + (1/q_{max}) C_e \quad (۱-۳)$$

منحنی ایزوترم لانگمویر درجذب اینولین توسط کریوژل اینولین- MIP در شکل ۱۰ الف نشان داده شده است. بر اساس شکل ۱۰ الف مقدار R^2 به دست آمده بیانگر عدم تبعیت فرایند جذب از معادله لانگمویر می باشد.



شکل ۱۰- (الف) ایزوترم لانگمویر (ب) ایزوترم فروندلیچ برای جذب سطحی اینولین توسط کریوژل اینولین-MIP

در ایزوترم فروندلیچ، یک سطح همگن با توزیع غیر یکنواختی از گرمای جذب در روی سطح، فرآیند جذب را انجام می دهد. در فرم خطی معادله فروندلیچ (رابطه ۲-۳)، k_f ظرفیت جذب در غلظت واحد و n شدت جذب سطحی را نشان می دهد.

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n_f \quad (۲-۳)$$

منحنی مربوط به ایزوترم جذب بر اساس معادله فروندلیچ در شکل ۱۰ ب نشان داده شده است. از شکل ۱۰ ب می توان نتیجه گرفت که داده های جذبی از معادله فروندلیچ تبعیت می کنند.

نتایج به دست آمده در جذب اینولین با نتایج مربوط به جذب فروکتان از نوع اینولین توسط ذغال فعال [۲۵] مورد مقایسه قرار گرفت. در جذب فاز مایع فروکتان از نوع اینولین بر روی زغال فعال نیز مشخص گردید، فرایند جذب به غلظت اولیه اینولین، زمان تماس، pH محلول و دما بستگی دارد. میزان جذب اینولین بعد از ۴۰ دقیقه و در دمای اتاق 182 mg/g بدست آمد. بیشترین میزان جذب بر روی زغال نیز در ناحیه خنثی صورت گرفت و فرایند جذب مربوط به آن از ایزوترم لانگمویر تبعیت کرد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، شرایط بهینه برای جذب اینولین با استفاده از پلیمر قالب مولکولی مورد مطالعه قرار گرفت. شرایط مختلف آزمایش از جمله اثر زمان، تاثیر pH، غلظت نمونه و قدرت یونی NaCl مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. بررسی های انجام شده نشان داد که بالاترین درصد استخراج پس از گذشت ۱۵ دقیقه در pH برابر با ۷/۴، غلظت اینولین ۱ mg/ml و غلظت NaCl ۰/۰۱ M حاصل می شود. همچنین میزان جذب MIP و NIP مورد مقایسه قرار گرفت و مشاهده شد که میزان جذب MIP ۱۳۷/۱۴۲ mg/g به دست آمده است در صورتی که NIP هیچ گونه جذبی را نشان نمی دهد که این خود نشان دهنده وجود حفرات هدف در پلیمر قالب مولکولی سنتز شده می باشد. داده های جذب با استفاده از ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله از آزمایشات با معادله ی فروندلیچ تناسب داشت. پارامترهای بررسی شده نشان می دهد، پلیمر قالب مولکولی طراحی شده می تواند به عنوان فاز ساکن برای جذب و واجذب اینولین مناسب باشد. همچنین روش سنتز بعلت استفاده از آب بعنوان حلال، روشی سنتز سبز و دوستدار محیط زیست محسوب می شود.

۵- تشکر و قدردانی

از بخش پژوهشی و مالی دانشگاه گلستان جهت حمایت از این پژوهش تشکر و قدردانی می شود.

۶-مراجع

- [1] G. Wulff and S. Sarhan, *Angewandte Chemie International Edition*. **11** (1972) 341.
- [2] K. Mosbach and O. Ramstrom, *Nature BiotechnUology*. **14** (1996) 163.
- [3] X. Ying, A. Kang, X. Zhu, X. Li, *Inc. J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019) 48186.
- [4] M. Behbahani, P. G. Hassanlou, M. M. Amini, H. R. Moazami and H. S. Abandansari, *Food Analytical Methods*. **8** (2015) 558.
- [5] C. Alvarez-Lorenzo and C. Concheiro, *Journal of Chromatography B*. **804** (2004) 231.
- [6] V. Mudgal, N. Madan, A. Mudgal and S. Mishra, *Asian Journal of Biochemistry*. **5** (2010) 154.
- [7] G. Wulff, R. Vesper, M. Grobe and A. sarahan, *Makromol. Chem.* **178** (1977) 2799.
- [8] S. Jalilian and F. Ziaee, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* **32** (2019) 123.
- [9] H. Nezammahalleh, S. H. Mousavizadeh and V. Babaeipour, *IEEE Sensors Journal*. **18** (2018)7520.
- [10] N. Petrovsky, *Journal of Excipients and Food Chemicals*. **1** (2010) 27.
- [11] L. Hou, X. Han and N. Wang, *Colloid and Polymer Science*. **8** (2020) 1023.
- [12] F. G. Tamayo, J. L. Casillas and A. Martin-Esteban, *Anal. Chim. Acta*. **482** (2003) 165.
- [13] C. Cacho, E. Turiel, A. Martí'n-Esteban, C. Pe´rez-Conde and C. Ca´mara, *Anal. Bioanal. Chem.* **376** (2009) 491.

- [14] S. Kolida, K. Tuohy and G. R. Gibson. Prebiotic effects of inulin and oligofructose. *British Journal of Nutrition*. **87** (2002).193.
- [15] E. Milani, *Journal of Food Research*. **21** (2011) 35.
- [16] M. Nazari and M. Vaziri, *2nd Nation Sampusiom Basic Research of Agriculturic Science*. **9** (2004) 90.
- [17] A. Çavuş, Z. Baysal and H. Alkan, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **107** (2013) 84.
- [18] Y. K. Lv, L. M. Wang, M. G. Zhao, J. Q. Zhang and H. W. Sun, *Asian Journal of Chemistry*. **24** (2012) 3909.
- [19] Z. Hoseini, M. Keshvaridoost and F. Piri, *Research in Chemistry*. **9** (2015) 73.
- [20] B. Garipcan and A. Denizli, *Macromolecular Bioscience*, **2** (2002) 135.
- [21] O. Serpil, *Reactive and Functional Polymers*. **61** (2004) 369.
- [22] G. Huang, J. Liu, W. JIN, Z. Wei, C. T. Ho, S. Zhao, K. Zhang and Q. Huang, *Molecules*. **24** (2019) 3056.
- [23] M. M. Sari, C. Armutcu, N. Bereli, L. Uzun and A. Denizli, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **84** (2011).140.
- [24] A. Amiri, A. Ramezani, M. Jahanshahi and A. Moghadamnia, *Journal of Applied Chemistry*. **11** (2016) 51.
- [25] K. Li, S. Liu, R. Xing, H. Yu, Y. Qin and P. Li, *Carbohydrate Polymers*. **122** (2015) 237.

