

دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی

گروه شیمی کاربردی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی

عنوان

حذف اکسیژن محلول در آب، توسط آنزیم گلوکز اکسیداز تثبیت شده در
بستر نانوحفره

اساتید راهنما

دکتر افضل کریمی - دکتر داریوش سالاری

استاد مشاور

دکتر علیقلی نیائی

پژوهشگر

فاطمه مهدی زاده

دی ماه ۱۳۸۹

حمد و سپاس فراوان پروردگار یکتا را که هستی‌ام بخشید و به طریق علم و دانش رهنمون ساخت و به همنشینی رهروان دانش مفتخرم نمود.

از جناب آقای دکتر افضل کریمی استاد ارجمندم که همواره از راهنمایی‌های ارزنده‌ی علمی و اخلاقی ایشان بهره‌مند بوده‌ام کمال تشکر را دارم.

از زحمات‌ها و راهنمایی‌های استاد ارجمندم جناب آقای دکتر داریوش سالاری در انجام این پایان‌نامه سپاسگزارم.

از مشاوره‌های بی‌دریغ استاد مشاور محترم جناب آقای دکتر علیقلی نیائی سپاسگزارم.

از هیئت محترم داوری جناب آقای دکتر علیرضا ختائی به خاطر راهنمایی‌های ارزشمند ایشان سپاسگزارم.

از همه دوستانم در آزمایشگاه‌های گروه شیمی کاربردی تشکر می‌کنم.

از مادر مهربانم و پدر بزرگووارم به خاطر حمایت‌هایشان در تمام دوران تحصیلم سپاسگزارم.

نام خانوادگی دانشجو: مهدی زاده	نام: فاطمه
عنوان: حذف اکسیژن محلول در آب، توسط آنزیم گلوکز اکسیداز تثبیت شده در بستر نانوحفره	
اساتید راهنما: دکتر افضل کریمی - دکتر داریوش سالاری	
استاد مشاور: دکتر علیقلی نیائی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: شیمی کاربردی دانشگاه: دانشگاه تبریز	
دانشکده: شیمی تاریخ فارغ التحصیلی: تعداد صفحه: ۸۶	
واژه های کلیدی: اکسیژن محلول، اکسیژن زدایی، تثبیت آنزیم، دی اکسید منگنز مزوحفره، گلوکز اکسیداز	
<p>چکیده:</p> <p>خوردگی در صنایع ضررهای زیادی به اقتصاد کشورها تحمیل می کند. یکی از عوامل خوردگی اکسیژن محلول در آب است، به همین دلیل یک مرحله ضروری در صنایع مختلف اکسیژن زدایی از آب است. روشهای اکسیژن زدایی به دو دسته عمده فیزیکی و شیمیایی تقسیم می شوند روشهای فیزیکی قادر به حذف کامل اکسیژن محلول نیستند. روشهای شیمیایی بر مبنای استفاده از یک عامل کاهنده مانند هیدرازین، هیدروژن و سدیم سولفیت است اما هر کدام از آنها دارای نواقصی می باشند. در این پژوهش هدف اکسیژن زدایی زیستی آب می باشد. سیستم گلوکز-گلوکز اکسیداز-کاتالاز و گلوکز-گلوکز اکسیداز-دی اکسید منگنز به عنوان عامل اکسیژن زدایی انتخاب گردید. ابتدا توسط روش رویه پاسخ و ترکیب مکعب مرکزی شرایط اکسیژن زدایی بهینه سازی شد. pH، دما، غلظت اولیه گلوکز و غلظت گلوکز اکسیداز به عنوان عوامل موثر در پنج سطح مطالعه شدند. اثرات خطی، مربعی و برهمکنش بین عوامل به منظور مطالعه معادله چند جمله ای درجه دوم به دست آمد. نقطه بهینه به صورت pH برابر ۵/۶، دمای ۴۰ درجه سلسیوس، غلظت سوبسترای ۶۵/۵ میلی مولار و غلظت آنزیم گلوکز اکسیداز ۰/۲۱ گرم بر لیتر به دست آمد به طوری که در این شرایط مقدار اکسیژن زدایی ۹۸/۱۵٪ در مدت ۳۰ ثانیه بود. این نتیجه در حضور کاتالاز برای تجزیه هیدروژن پراکسید (حاصل از واکنش اصلی) ۸۶٪ به دست آمد. در این شرایط اکسیژن در مدت ۴۰ ثانیه به طور کامل حذف شد.</p> <p>برای اینکه سیستم قابلیت استفاده ی مکرر و پیوسته را دارا باشد تثبیت آنزیم روی پایه های مختلف سیلیکاژل مزوحفره، آلومینا، سدیم آلزینات و منگنز دی اکسید مزوحفره بررسی گردید. با توجه به مقدار آنزیم تثبیت شده روی پایه ها و اینکه MnO_2 می تواند علاوه بر پایه به عنوان کاتالیزور تجزیه ی هیدروژن پراکسید عمل کند برای ادامه کار انتخاب شد. منگنز دی اکسید سنتز شده دارای سطح ویژه $176/93 \text{ m}^2/\text{g}$، حجم کل حفرات ml/g ۰/۴۷ و فاصله بین ذرات ۱۱-۱۳ نانومتر بود. فعالیت بیوکاتالیست هیبریدی $U/g \text{ GOD-MnO}_2$ ۷۰۰ به دست آمد. اکسیژن زدایی از 150 ml آب شیر حاوی $7/5 \text{ ppm}$ اکسیژن و غلظت دو برابر استوکیومتری گلوکز و در حضور g ۰/۱۵ بیوکاتالیست هیبریدی در بیوراکتور همزن دار در مدت ۴ دقیقه به طور کامل انجام شد.</p>	

فصل اول - مقدمه و بررسی منابع

۱-۱-۱	مقدمه	۱
۲-۱	اکسیژن محلول	۱
۳-۱	روشهای اکسیژن زدایی	۳
۳-۱-۱	روشهای فیزیکی	۳
۳-۱-۱-۱	هوازدایی سرد و گرم	۳
۳-۱-۱-۲	روش غشائی	۴
۳-۱-۲	روشهای شیمیایی	۴
۳-۱-۲-۱	سدیم سولفیت	۴
۳-۱-۲-۲	رزینهای مبادله یون	۵
۳-۱-۲-۳	هیدرازین	۵
۳-۱-۲-۴	هیدروژن	۶
۳-۱-۳	روشهای هیبریدی	۶
۴-۱	اکسیژن زدایی آنزیمی	۷
۴-۱-۱	آنزیمها	۷
۴-۱-۱-۱	کاربرد آنزیمها	۹
۴-۱-۱-۲	مزایای کاربرد آنزیم	۹
۴-۱-۱-۳	محدودیت کاربرد آنزیم	۱۰
۴-۱-۱-۴	سینتیک واکنش کاتالیزوری آنزیم	۱۰
۴-۱-۱-۴-۱	اثر دما	۱۰
۴-۱-۱-۴-۲	اثر pH	۱۱
۴-۱-۱-۴-۳	اثر غلظت آنزیم	۱۱
۴-۱-۱-۴-۴	اثر غلظت سوبسترا	۱۱
۴-۱-۵	فعالیت آنزیم	۱۲
۴-۱-۵-۱	تثبیت آنزیم	۱۲
۴-۱-۵-۱-۱	مزایای تثبیت	۱۲
۴-۱-۵-۱-۲	روشهای تثبیت	۱۳
۴-۱-۵-۱-۲-۱	تله اندازی	۱۳
۴-۱-۵-۱-۲-۲	اتصال عرضی	۱۴
۴-۱-۵-۱-۲-۳	پیوند غیر کوالانسی آنزیم - پایه	۱۵

۱۵.....	۴-۲-۵-۱ جذب سطحی.....
۱۶.....	۵-۲-۵-۱ روش اتصال یونی.....
۱۶.....	۶-۲-۵-۱ تثبیت کوالانسی.....
۱۸.....	۳-۵-۱ پایه تثبیت.....
۲۰.....	۶-۱ مواد نانوحفره.....
۲۱.....	اهداف پروژه.....

فصل دوم- مواد و روشها

۲۲.....	۱-۲ مواد مصرفی.....
۲۵.....	۲-۲ تجهیزات.....
۲۷.....	۳-۲ تهیه محلولها.....
۲۷.....	۱-۳-۲ تهیه محلول بافر استات.....
۲۸.....	۲-۳-۲ تهیه محلولهای آنزیمی.....
۲۸.....	۴-۲ روشها.....
۲۸.....	۱-۴-۲ سنجش فعالیت آنزیم لکاز.....
۲۸.....	۲-۴-۲ سنجش فعالیت آنزیم گلوکز اکسیداز.....
۲۹.....	۳-۴-۲ سنتز سیلیکای نانوحفره.....
۲۹.....	۴-۴-۲ سنتز MnO_2 نانوحفره.....
۳۰.....	۵-۴-۲ تثبیت کوالانسی آنزیمها.....
۳۱.....	۶-۴-۲ تثبیت به روش جذب سطحی.....
۳۱.....	۷-۴-۲ تثبیت گلوکز اکسیداز-کاتالاز به روش تله اندازی در کلسیم آلزینات.....
۳۲.....	۸-۴-۲ تله اندازی آنزیم گلوکز اکسیداز در کامپوزیت کلسیم آلزینات MnO_2 -نانوحفره.....
۳۲.....	۹-۴-۲ جذب سطحی گلوکز اکسیداز در منگنز دی اکسید نانوحفره.....
۳۳.....	۱۰-۴-۲ حذف اکسیژن محلول در آب.....
۳۳.....	۵-۲ بهینه سازی شرایط اکسیژن زدایی توسط سیستم گلوکز-گلوکز اکسیداز.....

فصل سوم- نتایج و بحث

۳۶.....	۱-۳ انتخاب آنزیم.....
۳۷.....	۲-۳ بهینه سازی شرایط فعالیت گلوکز اکسیداز.....
۵۰.....	۳-۳ بررسی مدل میکائلیس-متن.....
۵۴.....	۴-۳ طراحی پایه ی تثبیت گلوکز اکسیداز.....

۵۴۱-۴-۳ سنتز ذرات سیلیکای نانوحفره
۵۶۲-۴-۳-۷-آلومینا
۵۷۳-۴-۳ کلسیم آلزینات
۵۸۴-۴-۳ منگنز دی اکسید نانوحفره
۶۰۵-۴-۳ مطالعه بافت و ساختار پایه
۶۰۱-۵-۴-۳ FT-IR آنالیز
۶۲۲-۵-۴-۳ آنالیز پراش اشعه X (XRD)
۶۳۳-۵-۴-۳ آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)
۶۵۴-۵-۴-۳ آنالیز سطح ویژه به روش BET
۶۷۵-۵-۴-۳ آنالیز TEM
۶۸۶-۴-۳ تهیه نانوذرات آنزیمی
۶۸۱-۶-۴-۳ تثبیت آنزیم بر MnO_2 نانوحفره
۶۹۲-۶-۴-۳ بازده تثبیت آنزیم گلوکز اکسیداز بر MnO_2 نانوحفره
۶۹۳-۶-۴-۳ مطالعه قدرت جذب سطحی پایه-آنزیم
۷۰۴-۶-۴-۳ بررسی پایداری عملیاتی آنزیم گلوکز اکسیداز تثبیت شده بر MnO_2
۷۲۷-۴-۳ اکسیژن زدایی توسط گلوکز-گلوکز اکسیداز تثبیت شده بر MnO_2
۷۲۱-۷-۴-۳ گلوکز مازاد
۷۳۲-۷-۴-۳ گلوکز استوکیومتری
۷۴نتیجه گیری
۷۶پیشنهادات
۷۷مراجع و منابع

فصل اول- مقدمه و بررسی منابع

- شکل ۱-۱ بررسی اثر غلظت اکسیژن محلول در خوردگی در دماهای مختلف..... ۲
- شکل ۲-۱ تثبیت کوالانسی آنزیم به پایه جامد پایه..... ۱۷
- شکل ۳-۱ انواع اورگانو سیلانهای اصلاح کننده‌ی سطح و عوامل پیوند عرضی ۱۸

فصل دوم- مواد و روشها

- شکل ۱-۲ ساختار شیمیایی ستیل پیریدینیوم کلراید (CPC)..... ۲۴
- شکل ۲-۲ ساختار ملکولی TEOS ۲۴
- شکل ۳-۲ طرح سیستم سنتز منگنز دی اکسید نانوحفره ۳۰

فصل سوم- نتایج و بحث

- شکل ۱-۳ نمودار پارتو برای بررسی تاثیر عوامل در اکسیژن زدایی ۴۰
- شکل ۲-۳ رابطه بین پاسخ پیش‌بینی شده و تجربی ۴۳
- شکل ۳-۳ نمودارهای احتمال توزیع نرمال برای مدل اکسیژن زدایی آنزیمی..... ۴۴
- شکل ۴-۳ نمودار سه بعدی (الف) و کانتور (ب) مربوط به برهم‌کنش دما-pH..... ۴۷
- شکل ۵-۳ نمودار سه بعدی (ج) و کانتور (د) مربوط به برهم‌کنش pH-[E]..... ۴۷
- شکل ۶-۳ نمودار سه بعدی (ه) و کانتور (و) در بررسی برهم‌کنش [E]-دما..... ۴۸
- شکل ۷-۳ نمودار سه بعدی (ز) و کانتور (ح) در بررسی برهم‌کنش [S]-دما..... ۴۸
- شکل ۸-۳ نمودار سه بعدی (ط) و کانتور (ی) برای بررسی برهم‌کنش [S] - [E] ۴۹
- شکل ۹-۳ نمودار سه بعدی (ک) و کانتور (ل) برای بررسی برهم‌کنش pH- [S] ۴۹
- شکل ۱۰-۳ نمودار تغییرات سرعت v در برابر غلظت سوبسترا [S] در مکانیسم میکائلیس- منتن ۵۱

- شکل ۳-۱۱ بررسی مدل میکائیلسن متن..... ۵۲
- شکل ۳-۱۲ مدل تغییر یافته میکائیلس متن ۵۲
- شکل ۳-۱۳ بررسی وابستگی سرعت واکنش آنزیمی به مقدار آنزیم واکنش اکسیژن زدایی ۵۳
- شکل ۳-۱۴ بررسی وابستگی سرعت واکنش آنزیمی به مقدار آنزیم واکنش اکسیژن زدایی (خطی شده)..... ۵۴
- شکل ۳-۱۵ آبکافت و چگالش TEOS و تشکیل هسته‌ی پلیمر سیلیکای نانوحفره..... ۵۵
- شکل ۳-۱۶ طرح شماتیک ساختار کریستالی گاما-آلومینا..... ۵۶
- شکل ۳-۱۷ مکانیسم هیدروکسیل دار شدن گاما آلومینا..... ۵۷
- شکل ۳-۱۸ کریستال‌های مختلف منگنز دی‌اکسید..... ۵۹
- شکل ۳-۱۹ طیف FT-IR منگنز دی‌اکسید نانوحفره سنتز شده..... ۶۱
- شکل ۳-۲۰ طیف FT-IR پتاسیم پرمنگنات..... ۶۱
- شکل ۳-۲۱ XRD منگنز دی اکسید سنتز شده..... ۶۲
- شکل ۳-۲۲ تصویر SEM منگنز دی اکسید نانوحفره سنتز شده..... ۶۴
- شکل ۳-۲۳ ایزوترم جذب نیتروژن ذرات منگنز دی اکسید سنتز شده..... ۶۶
- شکل ۳-۲۴ طبقه‌بندی انواع اشکال ایزوترم جذب نیتروژن توسط آیوپاک..... ۶۷
- شکل ۳-۲۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری MnO_2 سنتز شده..... ۶۸
- شکل ۳-۲۶ مطالعه قدرت جذب سطحی بین پایه-آنزیم..... ۷۰
- شکل ۳-۲۷ تغییرات فعالیت گلوکز اکسیداز محلول در طول فرآیند اکسیژن زدایی ۷۱
- شکل ۳-۲۸ روند تغییرات فعالیت گلوکز اکسیداز تثبیت شده بر MnO_2 در طول فرآیند اکسیژن زدایی..... ۷۱
- شکل ۳-۲۹ حذف اکسیژن محلول از آب توسط گلوکز- گلوکز اکسیداز آزاد در غلظت مازاد گلوکز..... ۷۲
- شکل ۳-۳۰ حذف اکسیژن محلول از آب توسط گلوکز- گلوکز اکسیداز آزاد و تثبیت شده در غلظت استوکیومتری گلوکز..... ۷۳

فصل اول- مقدمه و بررسی منابع

جدول ۱-۱ طبقه بندی آنزیم‌ها ۸

فصل دوم- مواد و روشها

جدول ۱-۲ فهرست برخی از مواد مورد استفاده..... ۲۵

فصل سوم- نتایج و بحث

جدول ۱-۳ متغیرهای آزمایش و سطوح آنها در اکسیژن‌زدایی آنزیمی از آب..... ۳۸

جدول ۲-۳ طراحی ترکیب مرکزی آزمایش‌ها..... ۳۸

جدول ۳-۳ آنالیز واریانس برای اکسیژن‌زدایی آنزیمی..... ۴۱

جدول ۴-۳ آنالیز واریانس برای اکسیژن‌زدایی آنزیمی پس از برازش مجدد..... ۴۲

جدول ۵-۳ شرایط بهینه حاصل از مدل برای اکسیژن‌زدایی آنزیمی از آب..... ۴۵

جدول ۶-۳ فعالیت ویژه و پایداری بیوکاتالیستهای ساخته شده..... ۶۰

جدول ۷-۳ نتایج آنالیز ساختاری ذرات منگنز دی اکسید نانوحفره..... ۶۳

Abbreviations

ABTS	2,2'-azino-di-[3-ethylbenzthiazolin-sulfonate]
ANOVA	Analysis of variances
3-APTS	3-aminopropyl three ethoxy silane
BET	Brunauer- Emmett- Teller
CCD	Central composite design
CPC	Cetylpyridinium chloride
D	Dimension
[E]	Enzyme concentration
GOD	Glucose oxidase
K_M	Michaelis-Menten constant
ppb	Part per billion
ppm	Part per million
RSM	Response surface methodology
[S]	Substrate concentration
SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
TEOS	Tetraethoxysilane
U	Unit
XRD	X-ray diffraction

فصل اول

مقدمه و بررسی منابع

۱-۱ مقدمه

پدیده خوردگی سالانه خسارات زیادی به اقتصاد کشورها وارد می‌کند یکی از عوامل اساسی خوردگی در صنایع مختلف اکسیژن محلول در آب است بنابراین حذف اکسیژن محلول یک مرحله اساسی در صنعت است. روشهای اکسیژن زدایی به سه دسته شیمیایی، فیزیکی و هیبریدی تقسیم می‌شوند در این پژوهش حذف زیستی اکسیژن محلول در آب در حضور آنزیم به عنوان بیوکاتالیست مورد بررسی قرار می‌گیرد. آنزیم‌ها مولکول‌های پلیمری زیستی هستند که توسط موجودات زنده حیوانات، گیاهان و میکروارگانیسم‌ها تولید می‌شوند و واکنش‌های شیمیایی و بیوشیمیایی را با گزینش پذیری بالا برای عمل روی سوبسترای بخصوص و تولید محصول ویژه کاتالیز می‌کنند. برای استفاده مکرر آنزیم تثبیت آنزیم بر پایه‌های جامد مناسب روشی برای استفاده مکرر از آنزیم را فراهم می‌کند.

۱-۲ اکسیژن محلول

در واحدهای صنعتی برای قسمت‌های خنک کننده، گرم کننده، راکتورها و سایر موارد از آب استفاده می‌گردد اما وجود اکسیژن آزاد در آن باعث خوردگی و فرسایش سریع تجهیزات می‌گردد [۱،۲]. در شکل ۱-۱ اثر غلظت اکسیژن در خوردگی در دماهای مختلف نشان داده شده است. از این رو در صنایع مختلف از جمله تولید برق، تولید نیمه‌هادی‌ها، داروسازی، غذا، بیوتکنولوژی، انرژی هسته‌ای و سایر موارد کاهش اکسیژن محلول به حداقل مقدار ممکن لازم است. اکسیژن محلول در آب مورد استفاده در جوشاورها باید در کمتر از ۱۰ ppb کنترل شود. در صنعت تولید نیمه‌هادیها نیز آبی با اکسیژن محلول کمتر از ۰/۱ ppb مورد نیاز می‌باشد [۳،۴]. به سه نمونه از آثار مخرب اکسیژن در آبهای صنعتی در زیر اشاره شده است [۴،۱].

۱- اکسیژن موجود در آب مصرفی دیگ‌های بخار باعث ایجاد حفره‌های موضعی^۱ می‌گردد که انفجار حفره‌ها یکی از عوامل آسیب‌دیدگی لوله‌های جوشاور می‌باشد همچنین سبب ضعف انتقال حرارت شده و بازده جوشاور را کاهش می‌دهد.

۲- وجود گازهای اکسیژن و دی‌اکسیدکربن علاوه بر ایجاد خوردگی در لوله‌ها، عامل ایجاد پدیده کاویتاسیون^۲ در پمپ‌ها می‌باشند که این پدیده باعث خوردگی پره‌های پمپ‌ها می‌گردد.

^۱ Pitting
^۲ Cavitation

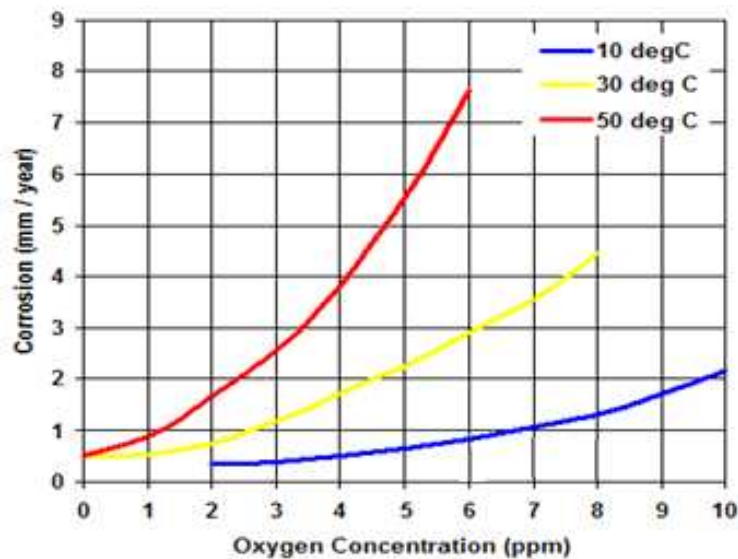
۳- باعث تسریع فساد مواد غذایی بسته‌بندی شده می‌شود.

آب طبیعی معمولاً حاوی مقداری گاز اکسیژن محلول است مقدار این گاز علاوه بر این که بر طبق قانون هنری تابعی از دما و فشار جزئی گاز اکسیژن موجود در محیط است، تابعی از مواد موجود در آب، منبع آب و مسیر عبور آب نیز می‌باشد. مقدار اکسیژن موجود در آب صفر درجه و فشار متعارفی حدود ۱۴/۶ میلی‌گرم در لیتر (ppm) می‌باشد و در ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به ۹/۲ ppm می‌رسد [۵]. حلالیت گازها در آب را می‌توان با طبق رابطه هنری بیان کرد.

$$y_A = mx_A \quad (1-1)$$

در این رابطه m ثابت هنری است که به دما، فشار و جنس گاز بستگی دارد و مقدار آنرا از جداول کتابهای مرجع می‌توان یافت. x_A جزء مولی گاز A در آب و y_A جزء مولی گاز A در فاز گاز می‌باشد که y_A طبق رابطه دالتون برابر با نسبت فشار جزئی گاز A به فشار کل، $y_A = \frac{p_A}{p_t}$ می‌باشد. از قانون هنری موارد زیر را می‌توان نتیجه‌گیری کرد [۵،۶].

(۱) حلالیت گازها در آب متناسب با فشار جزئی گاز در اتمسفر در حال تماس با آب است بنابراین با کاهش فشار جزئی گاز می‌توان غلظت آن را در آب کاهش داد.



شکل ۱-۱: بررسی اثر غلظت اکسیژن محلول در خوردگی در دماهای مختلف [۲].

۲) تغییرات ثابت هنری (m) با دما به صورت افزایشی است لذا می‌توان نتیجه گرفت که حلالیت گاز با افزایش دمای حلال کاهش خواهد یافت چون با افزایش دمای آب، فشار بخار آب بیشتر شده و در نتیجه با افزایش فشار جزئی بخار آب، فشار جزئی گازهای ناخالص کاهش می‌یابد و مقداری از آنها از آب خارج می‌شود. از نظر تئوری، در دمای اشباع، تمامی گازهای ترکیب نشده از آب خارج می‌شوند.

برای کاهش اکسیژن محلول از روشهای مختلفی استفاده می‌شود که به سه دسته کلی فرایندهای فیزیکی، فرایندهای شیمیایی و هیبریدی از روش‌های شیمیایی و فیزیکی تقسیم می‌شوند.

۳-۱ روش‌های اکسیژن زدایی

۱-۳-۱ روش‌های فیزیکی

حذف فیزیکی گازها بر اساس قانون هنری قابل توصیف است بدین گونه که کاهش فشار جزئی گاز و افزایش دما سبب کاهش غلظت گاز در آب می‌شود. برای این منظور می‌توان روشهای زیر را اعمال کرد.

۱-۳-۱-۱ هوازدایی سرد و گرم

در هوازدایی سرد، آب را بدون حرارت دادن و فقط با کاهش فشار توسط سیستم‌های مولد خلا به دمای اشباع می‌رسانند چون در دمای اشباع از نظر تئوری همه گازهای محلول آب از آن خارج می‌شوند [۱]. در هوازدایی گرم آب را با بخار آب تماس می‌دهند تا به دمای اشباع برسد و اکسیژن محلول آن تا حد ممکن خارج شود چون هوازدای گرم می‌تواند همه ناخالصی‌های گازی را تا حد قابل قبولی کاهش دهد از این رو امروزه در همه نیروگاهها برای کاهش ناخالصی‌های گازی به کار می‌رود و به خاطر سهولت کاربرد و نگهداری و راهبری بر هوازدای سرد ترجیح داده می‌شود. مسئله‌ای موجود در این روش این است که، رزین‌های آنیونی نمی‌توانند آب خروجی از هوازدای گرم را تحمل کنند (به خاطر بالا بودن دما) از این رو هوازدای گرم باید پس از واحدهای تعویض یونی نصب شود و یا باید آب خروجی از هوازدای گرم قبل از ورود به واحد تعویض یونی به اندازه کافی خنک شود که روش اخیر

بر روش اولی ترجیح دارد [۵،۶]. در روش‌های هوازدایی گرم و سرد حذف اکسیژن به صورت کامل امکان‌پذیر نیست و تا حدود ۱-۲ ppm اکسیژن‌زدایی انجام می‌گیرد.

۱-۳-۲ روش غشائی

به خاطر بازده بالا، اشغال فضای کم، پایین بودن انرژی مورد نیاز و قیمت غشاها برای حذف اکسیژن محلول از آب در صنایع مختلف از جمله میکروالکترونیک، داروسازی و سایر صنایع استفاده شده است [۳]. از دیگر مزایای این روش در مقایسه با روش‌های فیزیکی قبلی نسبت سطح به حجم بالا، سرعت انتقال جرم بالا، کنترل مستقل سرعت جریان فازها و عدم اختلاط فازها را می‌توان نام برد. در این روش در یک سمت از غشا آب در جریان است و در سمت دیگر آن گاز نیتروژن خالص در جریان است یا توسط مولد خلا ایجاد شده است و بر اثر گرادیان غلظت اکسیژن محلول از آب خارج می‌شود. جنس غشا از پلیمرهای میکرومتخلخل یا از مواد غیر متخلخل مانند سیلیکون است. این روش در بین روش‌های فیزیکی بهترین راندمان را داراست و غلظت اکسیژن در جریان خروجی در حدود چند ppb است. دو عیب اصلی این روش مسئله آلودگی غشا به خاطر وجود همزمان مواد آلی و سیلیکاتی در آب ورودی است که نیاز به تمیز کاری و هزینه دارد همچنین شدت جریان آب ورودی به مدول غشائی پایین است. [۳،۴،۷،۸].

۱-۳-۲ روش‌های شیمیایی

۱-۲-۳-۱ سدیم سولفیت

سدیم سولفیت به خاطر ارزانی و سهولت کاربرد مصرف زیادی در اکسیژن‌زدایی آبهای صنعتی دارد اما مشکل اصلی پایین بودن سرعت واکنش است با توجه به اینکه واکنش حذف اکسیژن توسط سولفیت سدیم با مکانیسم رادیکال آزاد انجام می‌شود و مستلزم یک مرحله‌ی شروع^۱ است افزودن مقادیر بسیار کم ($<1\text{ppm}$) از یون فلزات واسطه^۲ به عنوان کاتالیزور واکنش را تسریع می‌کند یونهای آهن، مس، کبالت، نیکل و منگنز جزء موثرترین کاتالیزورها بدین منظور می‌باشند. با این وجود، در

^۱ Initiating step

^۲ Transition metal ions

فشارهای بالاتر از ۷۰ اتمسفر نمی‌توان از سدیم سولفیت استفاده کرد چون باعث افزایش مواد جامد می‌شود که برای دیگ‌های بخار پدیده‌ی مضر است و همچنین در فشارهای بالا سدیم سولفیت به گازهای خورنده SO_2 و H_2S تجزیه می‌شود [۲،۹].

۱-۳-۲-۲ رزین‌های مبادله یون

رزین‌های مبادله آنیونی نوع دوم دارای گروه فعال سولفیت برای اکسیژن‌زدایی استفاده شده‌اند. این روش مشابه سدیم سولفیت است ولی سولفات تولید شده روی رزین باقی مانده، وارد آب نمی‌شود و در نتیجه کل مواد محلول آب افزایش نمی‌یابد [۳].

۱-۳-۲-۳ هیدرازین

هیدرازین به روشهای مختلف و از دیرباز برای اکسیژن‌زدایی استفاده شده است. این ماده به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی خاص خود برای کاربرد در دیگ‌های بخار فشار بالا و فشار پایین بسیار مناسب است. از خواص بسیار خوب آن می‌توان به فراریت، روئین‌کنندگی سطح و تجزیه به محصولات غیر مضر (H_2O و N_2) اشاره کرد که پارامترهای مهمی در انتخاب ماده‌ی اکسیژن‌زدا می‌باشند. هیدرازین باعث تشکیل لایه‌ی روئین‌کننده‌ی مگنتیت^۱ در سطوح فولادی می‌شود این پدیده از طریق واکنش هیدرازین با اکسید آهن قرمز^۲ رخ می‌دهد محصولات جانبی این واکنش آب و نیتروژن می‌باشند که از محیط خارج شده آلودگی ثانوی به وجود نمی‌آورند [۹،۵]. یک عیب اساسی هیدرازین پایین بودن سرعت اکسیژن‌زدایی در دمای محیط و نیاز به کاتالیزورهایی مانند پلاتین و پالادیوم تثبیت شده روی فیبر کربن فعال و رزین‌ها دارد [۱۰].

متأسفانه، با وجود این خواص استثنایی، به دلیل اثرات مضر هیدرازین بر سلامتی انسان و محیط زیست ادامه استفاده از آن نامعقول و غیرمنطقی می‌باشد. لذا محققین به دنبال یافتن مواد مناسب دیگری برای جایگزینی هیدرازین بوده‌اند که ضمن داشتن خواص مفید هیدرازین، غیرسمی بوده و اثرات مضر برای سلامتی انسان و محیط زیست نداشته باشد. موادی مانند هیدروکینون، کربوهیدرازید، دی-اتیل هیدروکسیل آمین، کربوهیدرازون، گالیک‌اسید، اسکوربیک‌اسید، اریتوربیک‌اسید و کتوگلوکونات به

¹ Magnetite

² Red iron oxide

عنوان جایگزین‌های هیدرازین معرفی شده‌اند سمیت مواد مذکور بسیار کمتر از هیدرازین است اما همه آنها جزء مواد آلی هستند و ممکن است آلودگی تلقی شوند همچنین بسیار گران می‌باشند. علاوه بر موارد فوق مشکلاتی مانند عدم دسترسی هم برای این مواد مطرح است.

۱-۳-۲-۴ هیدروژن

در این روش، هیدروژن با اکسیژن محلول در حضور کاتالیست مناسب واکنش می‌دهد تعدادی از فلزات واسطه گروه هشت جدول تناوبی در حالت توزیع بسیار ریز، می‌توانند به عنوان کاتالیست این واکنش عمل نمایند که مهمترین آنها پلاتین و پالادیوم می‌باشند که روی پایه جامد مناسب مانند رزین-های تبادل آنیونی تثبیت شده‌اند از آنجا که این نوع رزینها از نوع رزینهای تبادل یونی معمولی که نیاز به احیا کردن دارند، نمی‌باشند لذا عمر مفید این کاتالیستها زیاد و در حدود ۱۰ سال می‌باشد [۱۲، ۱۳]. غلظت اکسیژن محلول در جریان خروجی ۵ ppb است. عیب این روش شرایط سخت نگهداری و کاربرد هیدروژن است که موجب عدم تمایل اغلب نیروگاهها به این روش شده است.

۱-۳-۳ روش‌های هیبریدی

این روش از دو اصل انتقال جرم طبق گرادیان غلظتی و کاهش کاتالیتیکی برای حذف اکسیژن محلول از آب بهره می‌گیرد و در واقع هیبریدی از روش فیزیکی و شیمیایی است. عامل کاهنده هیدروژن می‌باشد کاتالیست مورد استفاده پالادیوم فلزی بذرافشانی شده روی رزین مبادله آنیونی^۱ بر پایه رزین استایرن و دی‌وینیل‌بنزن^۲ در راکتور غشائی هیدروژنی [۱۲-۱۵] و اشعه ماورا بنفش در راکتور اشعه ماورا بنفش [۱۶] می‌باشد. عیب این روش پایین بودن شدت جریان آب ورودی می‌باشد همچنین پس از مدتی غشا دچار آلودگی شده و نیاز به شستشو دارد که یک مسئله جدی است. علت آلودگی غشا وجود همزمان مواد آلی و مواد سیلیکاتی در آب ورودی می‌باشد.

به طور کلی هر چه حجم آب تصفیه شونده و غلظت گاز ناخالص بیشتر باشد توجیه اقتصادی بهتر، استفاده از روشهای فیزیکی برای حذف اکسیژن می‌باشد. اما حذف گازها به روش فیزیکی هیچ

^۱ Palladium-doped catalysts in the anion-exchange resin

^۲ Styrene and divinyl benzene

وقت کامل نیست و برای حذف باقیمانده گازها به روش شیمیایی نیاز می‌باشد. معایب دیگر روش‌های فیزیکی حجیم بودن و جاگیر بودن تجهیزات می‌باشد [۴].
بنابراین روش‌های فیزیکی اکسیژن محلول را به طور کامل حذف نمی‌کند و روش‌های شیمیایی موجود هم معایبی مانند هزینه‌بر بودن، سمیت و شرایط سخت کاربرد دارند.

۱-۳-۴ اکسیژن‌زدایی آنزیمی

هیچ منبعی با موضوع تولید آب بدون اکسیژن به روش آنزیمی یافت نشد اما سه مورد زیر که مرتبط به موضوع مورد پژوهش است یافته شد.
در سال ۲۰۰۵ میلادی M.D Dominicis و L. Oliva در محیط تولید آئروسول^۱ از سیستم گلوکز-گلوکز اکسیداز-کاتالاز برای اکسیژن‌زدایی و جلوگیری از خوردگی استفاده کرده‌اند [۱۷]. در صنایع غذایی مانند تولید آب میوه، حذف اکسیژن محلول در آنها توسط کاتکول-آنزیم لکاز در سال ۱۹۹۶ مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۸]. اکسیژن‌زدایی نفت و ترکیبات آن توسط آنزیم لکاز در حضور کاتکول نیز در سال ۱۹۹۹ مورد بررسی قرار گرفته است [۱۹].

۱-۴ آنزیم‌ها

آنزیم‌ها مولکول‌های پلیمری زیستی هستند که توسط موجودات زنده حیوان، گیاه و میکروارگانیسم‌ها تولید می‌شوند و واکنش‌های شیمیایی و بیوشیمیایی را با گزینش‌پذیری بالا برای عمل روی سوبسترای بخصوص و تولید محصول ویژه کاتالیز می‌کنند. فعالیت کاتالیزوری آنزیم‌ها معلول ساختمان خاص پروتئینی آن است و عمل کاتالیزوری آنها در سطح مشخصی از آنزیم به نام جایگاه فعال^۲ یا جایگاه کاتالیزوری انجام می‌شود.
آنزیم‌ها ساختارهای سه بعدی بسیار پیچیده دارند، که از بهم پیچیدگی خودبه‌خودی زنجیره‌های بلند پلی‌پپتیدی^۳ حاصل می‌شود. مونومرهای پلی‌پپتیدی آنزیم‌ها، از طریق پیوندهای پپتیدی به

¹ Aerosol

² Active site

³ Polypeptide

فصل اول - مقدمه و بررسی منابع

هم متصل شده‌اند [۲۰]. ویل استالر^۱ در سال ۱۹۹۲ برای اولین بار اثبات کرد که آنزیم‌ها دارای ساختار پروتئینی می‌باشند [۲۱].

بر اساس پیشنهاد سازمان بین‌المللی بیوشیمی و بیولوژی مولکولی^۲ (IUBMB)، آنزیم‌ها بر اساس نوع واکنشی که کاتالیز می‌کنند، مطابق جدول ۱-۱ به ۶ گروه اصلی طبقه‌بندی می‌شوند. طبق پیشنهاد این سازمان، به هر آنزیم یک کد شناسایی با پیشوند E.C. و چهار عدد که به دنبال این پیشوند می‌آید و با نقطه از هم جدا می‌شود، نسبت داده شد [۲۲].

جدول ۱-۱: طبقه بندی آنزیم‌ها بر اساس IUBMB [۲۲].

کد شناسایی	نام آنزیم	نوع واکنش کاتالیز شده	تعداد زیر مجموعه ها
E.C., 1	اکسیدورداکتازها Oxidoreductases	کاتالیزورهای اکسایش- کاهش برای سوبستراهای اکسید شونده با خاصیت الکترون دهنده	۲۲ زیر مجموعه بر اساس گروه‌های عاملی اکسید شونده مانند سولفورها، آلدهیدها
E.C., 2	ترانسفرازها Transferases	کاتالیزور انتقال یک گروه عاملی مانند متیل، آمین، گلیکوسیل ^۳ و فسفات از یک ترکیب دهنده به ترکیب گیرنده	۱۰ زیر مجموعه بر اساس گروه‌های عاملی منتقل شونده
E.C., 3	هیدرولازها Hydrolases	کاتالیزور آبکافت ^۴ پیوندهای گوناگونی مانند C-C, C-O, C-N,	۱۳ زیر مجموعه بر اساس پیوندهای آبکافت شده
E.C., 4	لیازها Lyases	کاتالیزور شکست پیوندهایی مانند C-O, C-N, C-C با آبکافت و اکسیداسیون	۷ زیر مجموعه بر اساس پیوندهای گسسته شده
E.C., 5	ایزومرازها Isomerases	کاتالیزور تغییرات ساختمانی و هندسی در یک مولکول معین، از طریق تغییر آرایش مولکول و یا جابجایی یک گروه عاملی	۶ زیر مجموعه بر اساس نوع تغییرات ایجاد شده
E.C., 6	لیگازها Ligases	کاتالیزور واکنش اتصال دو مولکول در طول آبکافت پیوندهای فسفات‌های آدنوزین تری پلی فسفات ATP	۶ زیر مجموعه

¹ Will Staller

² International Union of Biochemistry and Molecular Biology

³ Glycosyl

⁴ Hydrolytic cleavage

۱-۴-۱ کاربرد آنزیم‌ها

کاربرد کاتالیزورهای زیستی پیشینه‌ای چند هزار ساله دارد، به طوری که بشر قدیم در مصر باستان از فرآیند تخمیر، که یک فرآیند کاتالیزوری بیولوژیکی است، برای تهیه مشروبات الکلی و نان استفاده می‌کرد. پیشرفت‌های اخیر در علم بیوشیمی، امکان تولید و استفاده‌های متنوع از آنزیم‌ها را فراهم آورده است. آنزیم‌های گروه کربوهیدراتاز مانند آلفا آمیلاز در آبکافت پلی‌ساکارید نشاسته و تهیه قند مایع شرکت دارند آنزیم‌های پروتئاز که در واقع مواد پروتئینی را به مواد ساده‌تر و آمینواسیدها تبدیل می‌کنند، در صنایع مختلف غذایی، دارویی و شیمیایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. آنزیم رنین که یک نوع آنزیم پروتئاز است در صنایع لبنی و تولید پنیر نقش اساسی دارد. آنزیم‌های آبکافنده چربیها یعنی لیپازها نیز در صنایع مختلف غذایی، لبنی، داروسازی و شوینده‌ها از اهمیت قابل توجهی برخوردارند. از آنزیم‌های صنعتی دیگر، آنزیم‌های پکتیکی هستند که در گروه هیدرولازها جای دارند در صنایع غذایی و تهیه آب میوه با کیفیت بالا مصرف می‌شود. یکی از آنزیم‌های صنعتی گلوکزایزومراز است که کاتالیزور تبدیل گلوکز به فروکتوز است. اهمیت صنعتی این آنزیم در تهیه شربت غلیظ فروکتوز است که در صنایع غذایی و داروسازی کاربرد دارد. از آنزیم‌های صنعتی در گروه اکسیدورداکتاز، گلوکزاکسیداز است که در صنایع غذایی به عنوان عامل حذف قند مصرف می‌شود [۲۳، ۲۴].

۱-۴-۲ مزایای کاربرد آنزیم

خاصیت کاتالیزوری و توانایی آنزیم‌ها در بهبود سرعت واکنش‌های شیمیایی و بیوشیمیایی و همچنین هدایت این واکنش‌ها به سمت تولید محصولات مطلوب، اهمیت ویژه‌ای برای این ساختارهای پروتئینی در بهبود کارایی فرآیندهای تحقیقاتی و صنعتی به همراه داشته است [۲۱]. مزایای عمده‌ی کاربرد آنزیم‌ها عبارتند از:

- ۱- افزایش سرعت واکنش‌ها: آنزیم‌ها سرعت واکنش‌ها را تا 10^{17} برابر افزایش می‌دهند.
- ۲- شرایط مناسب واکنش آنزیمی: اکثر آنزیم‌ها در دماهای کمتر از 100°C و فشار اتمسفری و pH نزدیک خنثی فعال می‌باشند و بهترین کارایی آنزیم در این شرایط حاصل می‌شود.