



استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره به عنوان جاذب برای استخراج فلاونوئیدها از پوست گریپ فروت

حسن قلی زاده<sup>۱\*</sup>، دیوید جولیان مک کلمنت<sup>۲</sup>، حسن طاهرمنصوری<sup>۳</sup>، ویجای جایاسنا<sup>۴</sup>، احمد شهیدی<sup>۱</sup>

۱- گروه علوم و صنایع غذایی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، مازندران، ایران

۲- گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه ماساچوست، آمهرست، MA 01003

۳- گروه شیمی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، مازندران، ایران

۴- دانشکده بهداشت عمومی، موسسه تحقیقات نوآوری سلامت کرتین، دانشگاه کرتین، GPO U1987، پرت ۶۸۴۵، استرالیا غربی، استرالیا.

اطلاعات مقاله	چکیده
<b>تاریخ های مقاله :</b> تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱/۲۷	این مطالعه نانولوله های کربنی چند جداره کربوکسیله (MWCNTs-COOH) را به عنوان جاذب برای استخراج فلاونوئیدها از پوست گریپ فروت مورد استفاده قرار داد. تاثیر pH محلول و شرایط دفع بر راندمان استخراج مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، گرما سنجی حرارتی، طیف سنجی مرئی UV، و میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشخص کردن نانولوله های کربنی استفاده شد. پس از پنج چرخه، درصد دفع فلاونوئیدها ۸۲.۷٪ بود. نتایج HPLC نشان داد که نارینگین فلاونوئید غالب در عصاره گریپ فروت و به دنبال آن روتین و کوئرستین بود. نتایجی در مورد مکانیسم جذب نارینگین به MWCNT-COOH با استفاده از معادله ایزوترم فروندلیخ برای مدل سازی نتایج به دست آمد. نانولوله های کربنی توسعه یافته در این مطالعه، یک روش مقرون به صرفه و ساده برای استخراج ترکیبات کاربردی با ارزش افزوده از ضایعات مواد غذایی ارائه می کنند و در نتیجه پایداری و دوام اقتصادی عرضه مواد غذایی را بهبود می بخشد.
<b>کلمات کلیدی:</b> گریپ فروت؛ نانولوله های کربنی چند جداره؛ فلاونوئیدها؛ جذب؛ دفع؛ ضایعات مواد غذایی	
<b>DOI:10.22034/FSCT.21.152.146.</b>  * مسئول مکاتبات: hassangholizade@ymail.com	

## ۱. مقدمه

فازهای ثابت را می توان به طور قابل ملاحظه ای در زمینه کروماتوگرافی یافت، از جمله کروماتوگرافی گازی (GC)، الکتروکروماتوگرافی مویرگی (CEC)، کروماتوگرافی مایع (LC)، و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) (۱۵). نانولوله های کربنی (CNTs) به دلیل مساحت سطح بالا و برهمکنش های ترجیحی قوی، که منجر به جداسازی سریع، قوی و انتخابی مواد در مخلوط های پیچیده می شود، به عنوان مواد جاذب مؤثر شناخته شده اند (۱۴). هدف اصلی این مطالعه تعیین پتانسیل استفاده از نانولوله های کربنی چند جداره کربوکسیله (MWCNT-COOH) برای استخراج فلاونوئیدها از پوست گریپ فروت بود.

## ۲. مواد و روشها

## ۲.۱. تهیه عصاره پوست گریپ فروت

عصاره پوست گریپ فروت با استفاده از روش قلی زاده و همکاران تهیه شد. (۲۰۱۹) (۱۵). به طور خلاصه، گریپ فروت های صورتی (Citrus Paradisi) با وزن متوسط جمع آوری شد، با آب شسته شد و پوست آن به صورت دستی جدا شد. سپس پوست ها در یک آون خلاء در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند. پوست های خشک شده با استفاده از آسیاب چکشی (Molinox) برای تشکیل پودر پوست گریپ فروت (GPP) آسیاب شدند، بسته بندی شدند و در یک ظرف در بسته در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شدند.

در یک حمام اولتراسونیک (ROHS- Korea)، پنج گرم GPP در ۳۰ میلی لیتر از مخلوط اتانول-آب (۷۰:۳۰، V/V) در ارلن مایر به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد پراکنده شد. سوسپانسیون با فیلتراسیون خلاء فیلتر شد و پودر باقیمانده دو بار با استفاده از ۲۵ میلی لیتر مخلوط اتانول-آب (۷۰:۳۰، V/V) استخراج شد. پس از آن، عصاره در یک فلاسک حجمی (۱۰۰ میلی لیتر) قرار داده شد و

مرکبات، مانند پرتقال، لیمو و گریپ فروت، منابع خوبی از آنتی اکسیدان ها و مواد مغذی طبیعی از جمله اسید اسکوربیک، فلاونوئیدها و ترکیبات فنلی هستند (۱،۲). هنگام تولید آب مرکبات، مانند آب گریپ فروت، ضایعات زیادی تولید می شود (۳). در نتیجه، علاقه ای به تبدیل این مواد زائد به مواد غذایی با ارزش برای افزایش دوام اقتصادی، کاهش اثرات زیست محیطی و تضمین پایداری صنایع غذایی وجود دارد. پوست مرکبات حاوی فلاونوئیدهای نسبتاً بالایی است که به عنوان آنتی اکسیدان های طبیعی و مواد مغذی ارزشمند هستند (۴) گریپ فروت اخیراً به دلیل فعالیت های بیولوژیکی مفیدش توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده است (۵). پوست گریپ فروت حاوی گلیکوزیدهای فلاوانون بیواکتیو نسبتاً بالایی مانند نارینجین و ناریروتین است (۶). نارنجین خواص ضد زخم، ضد التهابی، مهار کننده سوپراکسید و آنتی اکسیدان از خود نشان داده است (۷، ۸).

چندین روش برای استخراج فلاونوئیدها از پوست مرکبات، از جمله فراصوت (۹)، حلال های یوتکتیک (۱۰)، رزین ها (۱۱)، مایعات فوق بحرانی (۱۲) و روش های جذب (۱۳) استفاده شده است. روش های جذب مقرون به صرفه و آسان برای پیاده سازی هستند زیرا به تجهیزات پیچیده یا عملیات پردازش تجاری نیاز ندارند. نانومواد به عنوان جاذب در شاخه های مختلف برای شناخت کمی و کیفی کمپلکس های متعدد، مانند تشخیص فلاونوئیدها (۱۴، ۱۵)، قارچ ها (۱۶)، پروتئین ها و داروها (۱۷)، آفت کش ها (۱۸)، رنگ های سمی (۱۹)، فلزات سمی (۲۰) و غیره مورد استفاده قرار گرفته اند. همچنین، نانومواد مختلفی مانند نانومواد مبتنی بر سیلیکون و کربن، اکسیدهای فلزی و فلزی و نانوکامپوزیت های مبتنی بر پلیمر برای استخراج و پیش تغلیظ گونه های شیمیایی قبل از تعیین با روش های مختلف تحلیلی استفاده شده اند (۱۷). تکنیک ها، کاربردهای بالقوه نانومواد کربنی به عنوان

تغییر در خواص شیمیایی جاذب یا جاذب جلوگیری شود. عصاره با pH 3، 5، 7 یا 9 بسته به تیمار، و سپس به مدت یک ساعت هم بزنید. فلانوییدها توسط سانتریفیوژ فیلتر شده و با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) اندازه گیری شدند. ابزار HPLC (Agilent Technologies 1200) مجهز به یک سیستم تحویل حلال چهارتایی با نمونه بر خودکار، یک ستون جداکننده (ستون Agilent Zorbax SB-C18، 4.6×100 میلی متر، اندازه ذرات پنج میکرومتر) و یک آشکارساز UV بود. اجزای فاز متحرک متانول (A) و 0.1٪ اسید استیک (B) بودند. پروتکل جداسازی در جدول 1 توضیح داده شده است. زمان تعادل مجدد بین اجراها روی 10 دقیقه تنظیم شد. آزمایشها در دمای 30 درجه سانتیگراد (دمای اجاق ستونی) با سرعت جریان 0.6 میلی لیتر بر دقیقه و حجم تزریق 5 میکرولیتر انجام شد. پیک های کروماتوگرافی با مقایسه زمان ماند آنها با نمونه های استاندارد شناخته شده (روتین، نارینگین و کاتچین) شناسایی شد. تشخیص آرایه دیود (DAD) برای انجام یک اسکن طیفی از قله های HPLC از 254 تا 360 نانومتر استفاده شد. تمام عملیات کروماتوگرافی در دمای محیط و در سه تکرار انجام شد. خطی بودن روش با استفاده از پنج غلظت نارینگین (از 10 تا 50 میلی گرم در لیتر) که در سه تکرار مورد ارزیابی قرار گرفت، ایجاد شد. منحنی کالیبراسیون برای نارنجین با استفاده از یک معادله خطی  $Y = 1.515X + 10.517$ ،  $R^2 = 0.9958$  که در آن X غلظت نارنجین و Y ارتفاع اوج است، مدل سازی شد.

جدول 1. برنامه گرادین حلال HPLC

زمان (دقیقه)	فاز متحرک-A (متانول)	فاز متحرک B (0.1 درصد اسید استیک)
00:00	15	85
04:00	30	70
08:00	45	55
12:00	65	35
16:00	45	55
20:00	30	70
24:00	15	85

حجم آن با استفاده از مخلوط اتانول-آب (30:70، V/V) به 100 میلی لیتر تنظیم شد.

## 2.2. تأثیر pH بر فرآیند جذب فلانوییدها

15 میلی گرم از MWCNT-COOH خریداری شده با 10 میلی لیتر عصاره پوست گریپ فروت توسط یک همزن مغناطیسی مخلوط شد. PH با استفاده از اسید نیتریک یا هیدروکسید سدیم، بسته به تیمار، به مقدار متفاوتی (3، 5، 7 یا 9) تنظیم شد. پس از مخلوط کردن نمونه به مدت یک ساعت، فلانوییدهای MWCNT-COOH توسط سانتریفیوژ (2500 دور در دقیقه) (Centric 220 CF, Domel) جدا شدند. آزمایشها در سه تکرار انجام شد. درصد فلانوییدهای جذب شده به نانولوله های کربنی با اندازه گیری جذب محلول در طول موج های 260 و 280 نانومتر (به ترتیب لامبدا ماکس روتین و نارنجین) با استفاده از طیف سنج مرئی UV (7310, Jenway، کره جنوبی) محاسبه شد.

$$\%A = \frac{A_I - A_F}{A_I} \times 100 \quad (1)$$

جایی که %A،  $A_I$  و  $A_F$  به ترتیب درصد جذب فلانوییدها، جذب اولیه و جذب نهایی هستند.

## 2.3. دفع فلانوییدها-MWCNT-COOH

کمپلکس های MWCNT-COOH فلانوییدهای حاصل از عصاره در 10 میلی لیتر محلول اتانول-آب (30:70، V/V) پراکنده شدند تا تعادل بین دو فاز حفظ شود و از هرگونه

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) گروه‌های عاملی موجود بر روی جاذب را شناسایی می‌کند. این تجزیه و تحلیل گروه عملکردی به درک مکانیسم جذب کمک می‌کند که فرآیند جذب فلانوئیدها را ارتقا می‌دهد. طیف FTIR نمونه‌های MWCNT-COOH با استفاده از یک طیف‌سنج (FTIR (Thermo Nicolet Nexus 870, Triad Scientific, Waltham, Massachusetts با تکنیک گلوله KBr در محدوده طول موج ۴۰۰۰ تا ۶۵۰ سانتی‌متر-۱ با وضوح ۰.۵ سانتی‌متر مشخص شد.

#### ۲.۶. آنالیز حرارتی

اطلاعات مربوط به حضور گروه‌های عاملی سطح روی نانولوله‌های کربنی با اندازه‌گیری تغییر جرم آن‌ها هنگامی که ۵ میلی‌گرم از نمونه‌ها تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ثابت (۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه-۱) با وضوح ۰.۱ میکروگرم حرارت داده شدند، به دست آمد. یک ابزار تجزیه و تحلیل حرارتی (TGA) (Netzsch TG 209 F1 Iris1، برلین، Selb، آلمان) تحت یک جو گاز نیتروژن. این روش مبتنی بر این واقعیت است که گروه‌های سطحی در دمای پایین‌تری نسبت به نانولوله‌های کربنی تجزیه حرارتی می‌شوند.

#### ۲.۷. تجزیه و تحلیل FESEM

مورفولوژی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (MIRA3\TESCAN-XMU) مدل، Tescan، جمهوری چک) مورد بررسی قرار گرفت. این روش مشخصه اندازه و شکل نانوذرات را نشان می‌دهد. قبل از تجزیه و تحلیل، هر نمونه با کاندوپاش با طلا پوشانده شد و بزرگنمایی  $\times 200$  برای تصاویر تحت ولتاژ شتاب دهنده ۵ کیلو ولت بود.

#### ۲.۸. تاثیر pH بر جذب فلانوئیدها

پروتکل تجربی مورد استفاده برای تعیین تاثیر pH بر جذب فلانوئید به صورت شماتیک در شکل ۲ نشان داده شده

#### ۲.۴. آزمایشات جذب دسته ای نارینجین

نارینجین یکی از فلانوئیدهای اصلی پوست گریپ فروت بود. این ماده به عنوان شاخصی برای دستیابی به دانش عملی تر از فرآیند جذب فلانوئیدها استفاده شده است. یک سری محلول ۱۰ میلی لیتری اتانول/آب حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر نارینجین و مقادیر مختلف (3-9) pH بود. سپس ۵۰ میلی گرم MWCNT-COOH به هر یک از این محلول‌ها اضافه شد. سپس کسری از نارینجین که به نانولوله‌های کربنی جذب می‌شود با اندازه‌گیری غلظت قبل و بعد از افزودن آنها تعیین شد. علاوه بر این، ایزوترم‌های جذب با تهیه محلول‌های ۱۰ میلی لیتری حاوی طیف وسیعی از غلظت‌های نارینجین (۱۰۰-۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) اما غلظت ثابت MWCNT-COOH (5000 میلی گرم در لیتر) و سپس هم زدن به مدت ۹۰ دقیقه ایجاد شد. سپس کسری از نارینجین حذف شده از محلول‌ها به دلیل جذب به نانولوله‌های کربنی با اندازه‌گیری جذب کلیدها با استفاده از یک طیف سنج مرئی UV در طول موج‌های ۲۶۰ و ۲۸۰ نانومتر تعیین شد (۲۱).

$$\text{Removal \%} = \frac{C_I - C_F}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$q_s = \frac{(C_I - C_F) \times V}{m} \quad (3)$$

در اینجا،  $C_I$  و  $C_F$  غلظت اولیه و نهایی ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) نارینجین در محلول آبی است که توسط طیف سنجی مرئی UV تعیین می‌شود. به ترتیب،  $V$  (L) حجم محلول نارینجین،  $m$  (g) وزن جاذب، و  $q_s$  توانایی جذب ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) است. بررسی‌های سینتیکی نیز با اندازه‌گیری تغییر انجام شد. جذب نارینجین در طول زمان مطالعات جنبشی با اندازه‌گیری جذب محلول‌ها پس از جداسازی MWCNT-COOH به دست آمد. تمام آزمایشات در دمای محیط ( $1 \pm 25$  درجه سانتیگراد) انجام شد.

#### ۲.۵. تجزیه و تحلیل FTIR

ثابت ایزوترم D-R،  $\varepsilon$  پتانسیل پولانی است،  $R$  ثابت گاز (۰.۰۰۸۳۱۴) کیلوژول (mol. K<sup>-1</sup>) و  $T$  (K) دمای مطلق (K) است. میانگین انرژی آزاد،  $E$  (kJ.mol<sup>-1</sup>)، جذب را می توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه کرد (۲۴):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (6)$$

### ۳. نتیجه و بحث

#### ۳.۱. خصوصیات نانولوله های کربنی

طیف FTIR MWCNT-COOH در ۱۷۲۲، ۳۴۲۷، ۱۶۲۶، ۱۰۰۰-۱۴۵۰ cm<sup>-1</sup> به اوج رسیده بود (شکل a)، که می تواند به ترتیب به ارتعاشات کششی C=O، OH، C=C و C-O نسبت داده شود. این گروه های عاملی با گروه های کربوکسیل روی نانولوله های کربنی سازگار هستند.

است. پس از جداسازی از نانولوله های کربنی، اسپکتروفتومتری مرئی UV و آنالیز وزنی، غلظت فلاونوئیدهای غیرجذب را در فاز آبی اندازه گیری کردند.

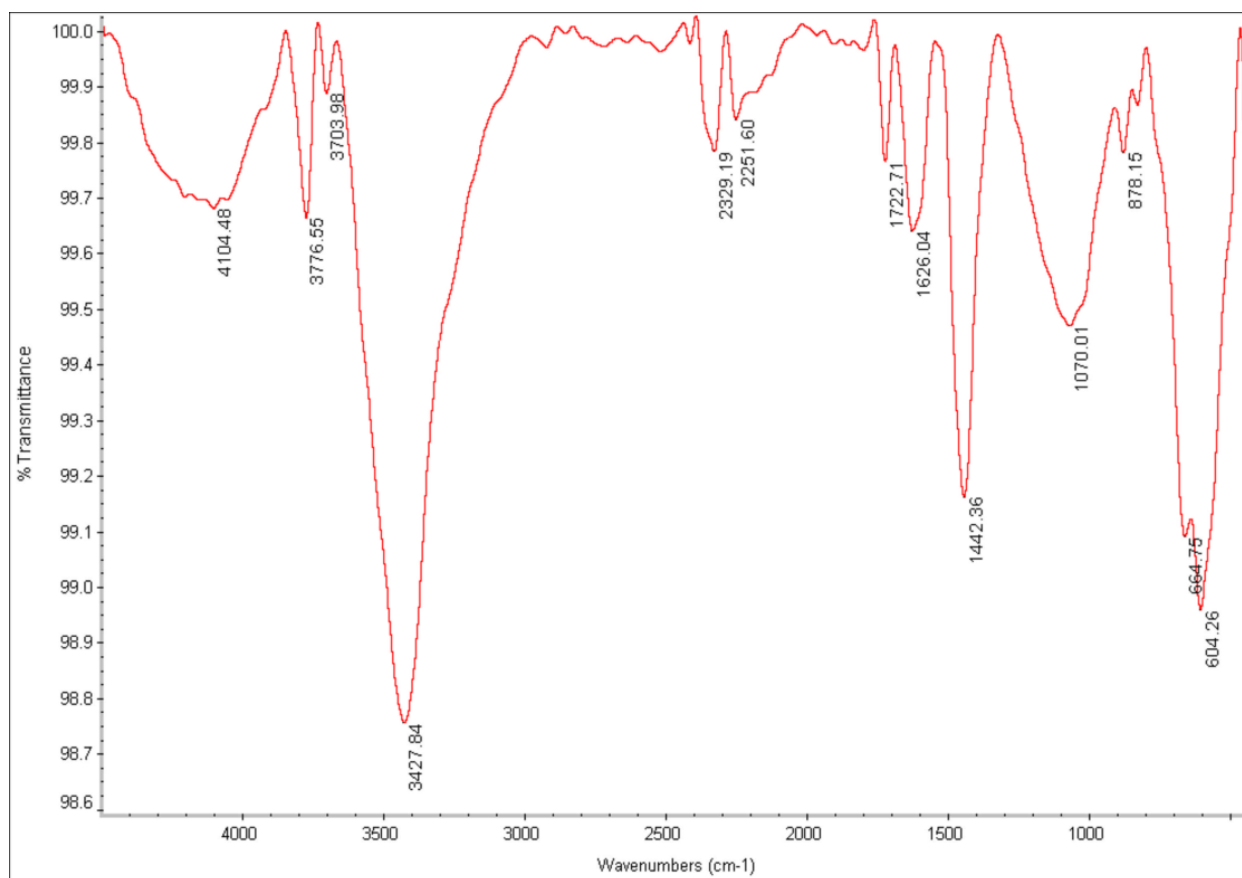
#### ۲.۹. ایزوترم های جذب

ایزوترم D-R (Dubinin-Radushkevich) فرض می کند که مکان های اتصال روی سطوح جاذب ناهمگن هستند و اتصال با توزیع انرژی گاوسی با اتفاق می افتد (۲۲، ۲۳). معادلات زیر مدل D-R را توصیف می کند:

$$\ln(q_e) = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (4)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (5)$$

در اینجا،  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) مقدار نارینگین جذب شده،  $q_m$  حداکثر مقدار جذب نارینگین،  $DR$  (mol<sup>2</sup>. kJ<sup>2</sup>)

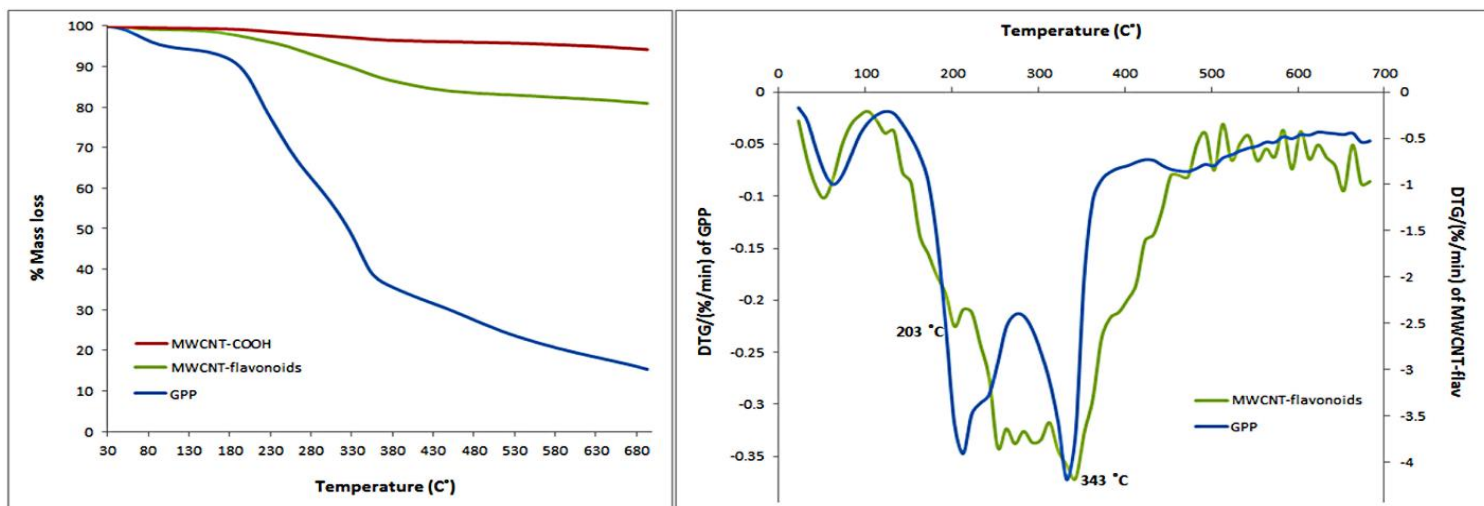


شکل a. طیف FT-IR (پس از اصلاح خط پایه) MWCNT-COOH

در نمودار های DTG برای مجتمع های MWCNT-COOH-فلانویئید مشاهده شد، که مشابه موارد مشاهده شده برای نمونه های GPP بود، دوباره نشان می دهد که از دست دادن جرم از مجتمع ها به دلیل تجزیه حرارتی است. فلانویئید ها این نتایج نشان می دهد که اطلاعات ارزشمندی در مورد جذب فلانویئید ها به جاذب های MWCNT-COOH را می توان از داده های TGA و DTG به دست آورد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریز ساختار نانولوله های کربنی قبل و بعد از جذب فلانویئید به دست آمد (شکل c۱). این تصاویر نشان می دهند که هر دو نمونه شبکه ای از ساختارهای فیبر مانند درهم تنیده و آگلومره را تشکیل می دهند. قطر الیاف در نمونه های MWCNT-COOH-فلانویئید بیشتر از نمونه های MWCNT بود که با حضور لایه ای از فلانویئید های جذب شده روی سطوح نانولوله های کربنی مطابقت دارد.

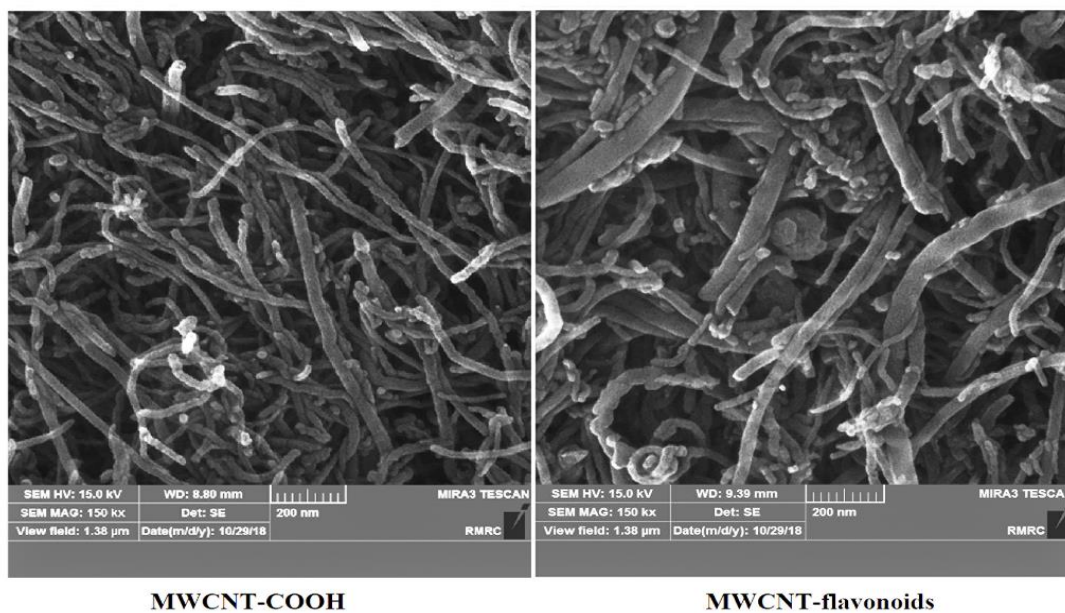
تجزیه و تحلیل وزن سنجی حرارتی (TGA) و وزن سنجی حرارتی مشتق (DTG) اطلاعاتی در مورد اینکه آیا نانولوله های کربنی فلانویئیدها را جذب می کنند یا خیر، ارائه کردند. همانطور که در شکل a۱ نشان داده شده است، تنها یک کاهش جزئی در جرم نمونه های MWCNT-COOH در طول گرمایش از ۳۰ تا ۶۸۰ درجه سانتیگراد وجود داشت که نشان دهنده پایداری حرارتی جامد نانولوله های کربنی بود. در مقابل، کاهش قابل توجهی در کمپلکس های MWCNT-COOH-فلانویئید در طول گرمایش، با کاهش جرم ۱۸.۳ درصدی از حدود ۱۴۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد وجود داشت. این کاهش به تخریب حرارتی فلانویئید های جذب شده به سطوح MWCNT اختصاص داده شد. این فرضیه بر اساس مشخصات کاهش جرم-دمای پودر پوست گریپ فروت (GPP) است که کاهش جرم را در محدوده دمایی مشابه مجتمع های MWCNT-COOH-فلانویئید نشان می دهد. نمودار های DTG بینش هایی را در مورد محدوده دمایی که در آن تبخیر حرارتی خاص یا رویداد های تخریب در نمونه ها رخ می دهد ارائه کرد (شکل b۱). پیک های برجسته در حدود ۲۰۳ و ۳۴۳ درجه سانتیگراد



a

b

c



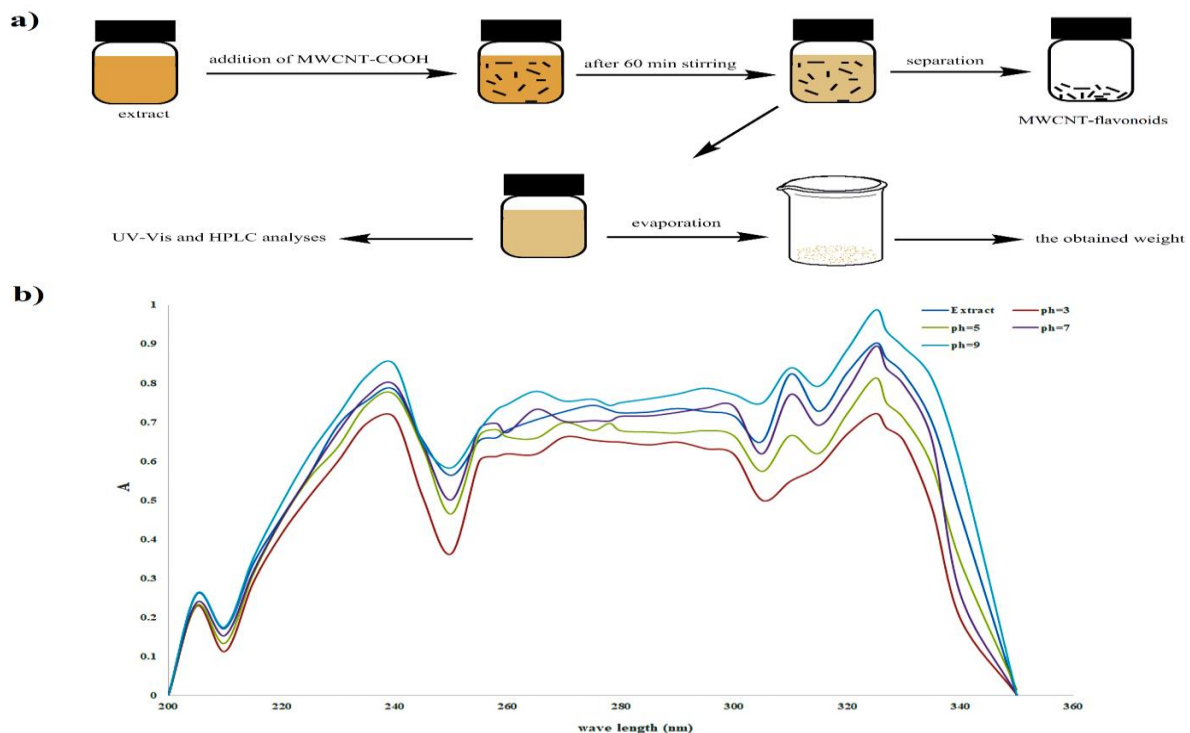
شکل ۳-۱. b-c) TGA و SEM (پس از اصلاح خط پایه) MWCNT-COOH

### ۳.۲. تاثیر pH بر جذب فلاونوئید ها

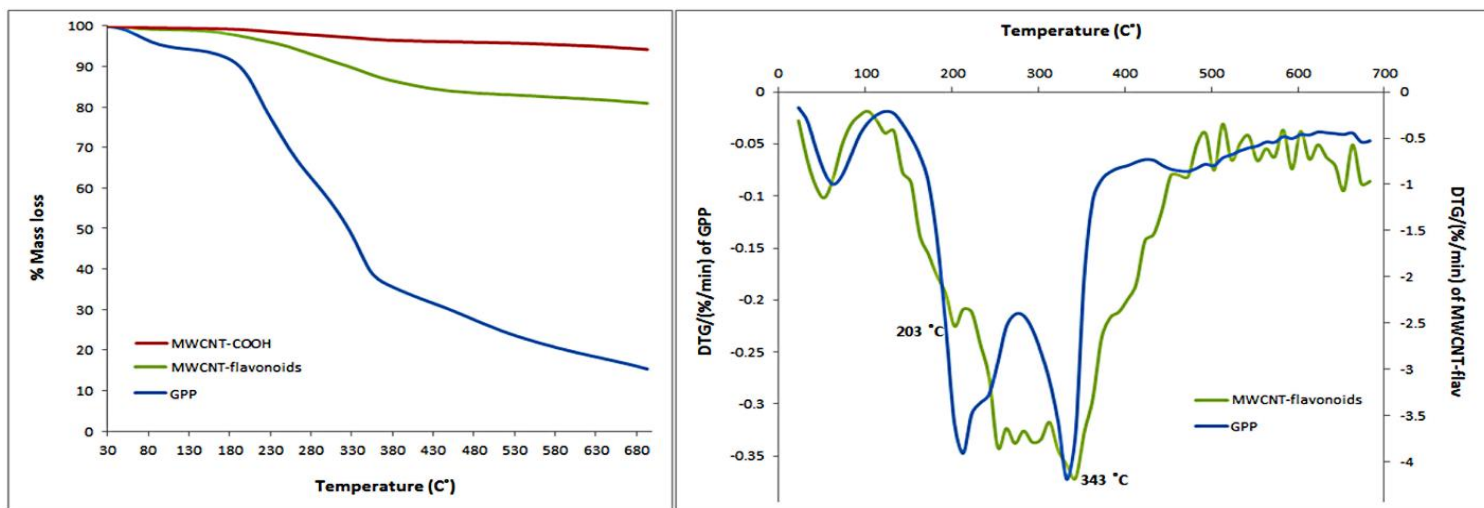


منجر به دفعه الکترواستاتیکی بین آنها و نانولوله های کربنی می شود و در نتیجه جذب آنها را کاهش می دهد. روش دیگر، دپروتونیشن از گروه های کربوکسیل در مقادیر pH بالا ممکن است تشکیل پیوند هیدروژنی بین فلانویدها و MWCNT-COOH را مختل کند. آب موجود در محلول های عصاره پس از فرآیند جذب تبخیر شد تا تأثیر pH بر غلظت فلانویدهای غیرجذب ارزیابی شود (شکل a<sup>۲</sup>). جرم عصاره باقی مانده اندازه گیری شد (شکل a<sup>۳</sup>) و درصد عصاره جذب شده به نانولوله های کربنی (شکل b<sup>۳</sup>) بود. مطابق با اندازه گیری های مرئی UV، کسری از فلانویدهایی که به نانولوله های کربنی جذب شده بودند با افزایش pH کاهش یافت. به طور کلی، این نتایج نشان می دهد که بهترین راه حل برای حذف فلانویدها از کلیدها pH سه است که باعث افزایش جاذبه بین آنها و سطوح نانولوله های کربنی می شود.

شکل b<sup>۲</sup> طیف مرئی UV محلول های فلانوییدی غیرجذب را نشان می دهد که پس از انکوباسیون در مقادیر مختلف pH از مجتمع های MWCNT-COOH-فلانویید جدا شده اند. جذب با کاهش مقدار pH افزایش می یابد، که نشان می دهد فلانویدهای بیشتری در مقادیر pH پایین تر به سطوح MWCNT-COOH جذب می شوند (۲۵). درصد فلانویدهای جذب شده در pH 3، 5، 7 و 9 به ترتیب ۴۳، ۳۲، ۲۳ و ۲۰ درصد محاسبه شد. این نتایج نشان دهنده جاذبه قوی تر بین فلانویدها و نانولوله های کربنی در شرایط اسیدی نسبت به شرایط بازی است که ممکن است به دلیل تغییرات در یونیزاسیون گروه های باردار باشد. گروه های کربوکسیل روی نانولوله های کربنی در مقادیر pH بالا دارای بار منفی (-COO) و در مقادیر pH پایین (-COOH) خنثی هستند. در مقادیر pH بالا، گروه های هیدروکسیل موجود در فلانویدها ممکن است مقداری بار منفی پیدا کنند که

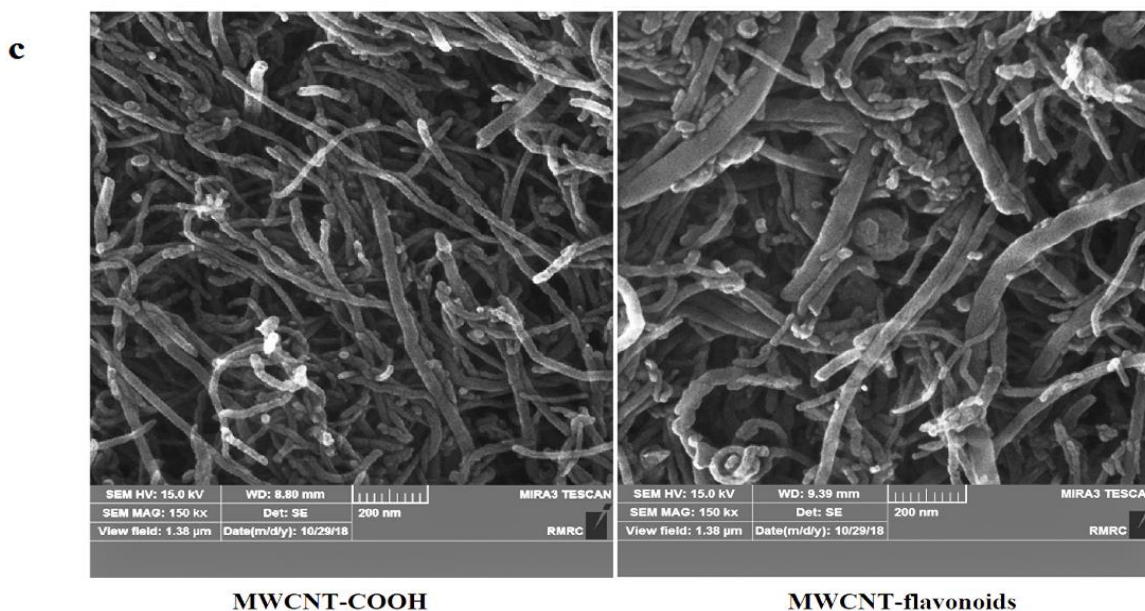






a

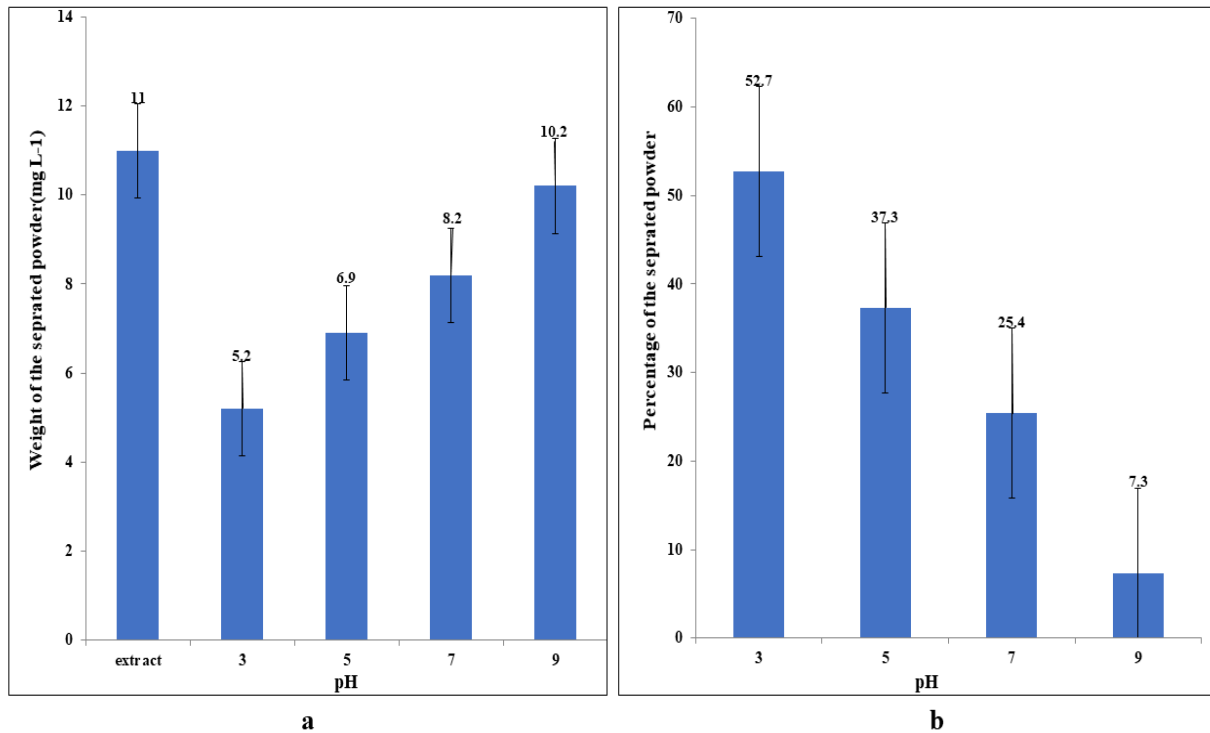
b



MWCNT-COOH

MWCNT-flavonoids

شکل ۲-ا. طیف مرئی UV محلول های فلاونوئید غیرجذب جدا شده از مجتمع های MWCNT-COOH-فلاونوئید را پس از آنکوباسیون در مقادیر مختلف pH نشان می دهد.

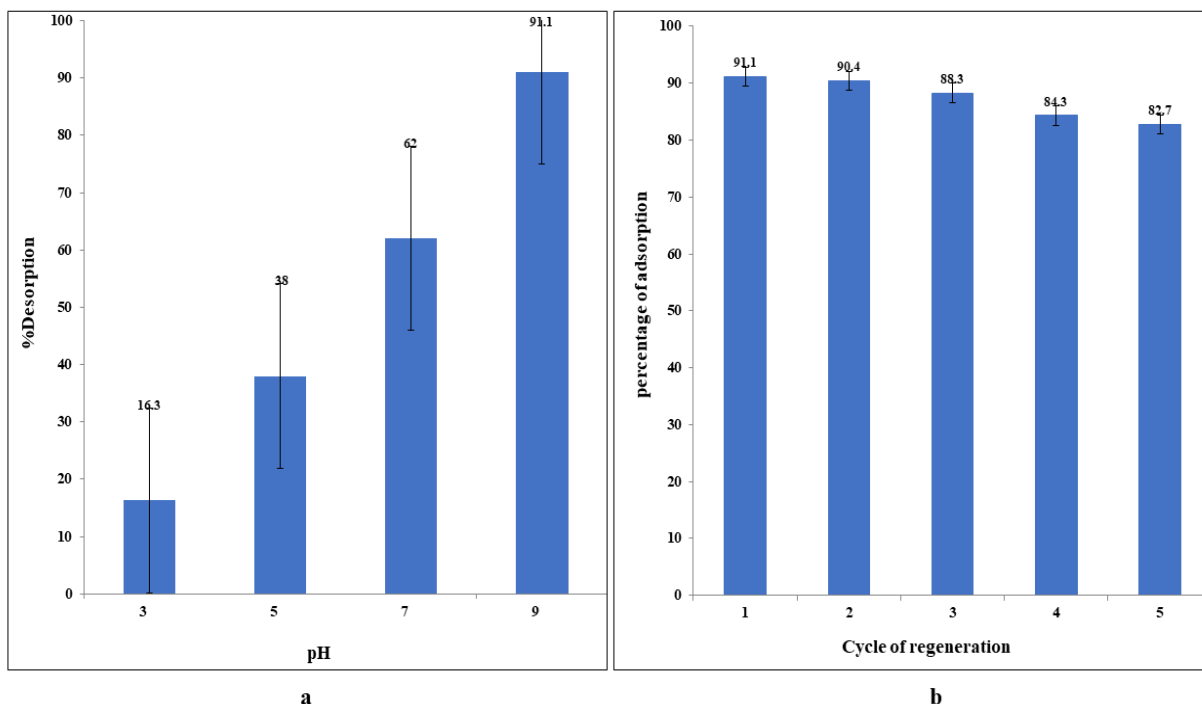


شکل ۳ a-b. درصد عصاره جذب شده به نانولوله های کربنی در pH متفاوت است.

مقدار (حدود ۹۱٪) در pH 9 به دست آمد (شکل ۴a). علاوه بر این، کارایی چرخه جذب - دفع نانولوله های کربنی مورد ارزیابی قرار گرفت. فلاونوئیدهای MWCNT-COOH را می توان چندین بار مورد استفاده قرار داد زیرا جذب فلاونوئیدها تنها پس از پنج چرخه حدود ۸٪ کاهش یافت (شکل ۴b). این آزمایش ها پتانسیل استفاده از نانولوله های کربنی بارها برای جداسازی فلاونوئیدها از محلول ها را برجسته می کنند.

### ۳.۳. راندمان دفع فلاونوئیدها از مجتمع های MWCNT-COOH-فلاونوئید

هنگامی که فلاونوئیدها به جاذب جذب شدند، نشان داده می شود که می توان آنها را با موفقیت حذف کرد. بنابراین، تأثیر pH بر دفع فلاونوئیدها از کمپلکس های MWCNT-COOH-فلاونوئید مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۴). دفع فلاونوئیدها با افزایش pH افزایش یافت و بالاترین



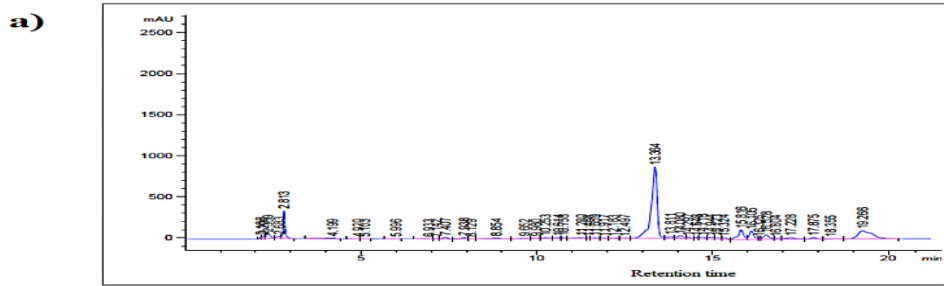
شکل ۴ a-b. راندمان دفع فلاونوئیدها از مجتمع های MWCNT-COOH-فلاونوئید

#### ۳.۴. تاثیر نوع فلاونوئید بر جذب

مطالعات بیشتری برای ارائه بینش بیشتر در مورد مکانیسم جذب این فلاونوئید انجام شد.

از آنالیز HPLC برای تعیین نوع فلاونوئیدهای استخراج شده از محلول های عصاره گریپ فروت با استفاده از نانولوله های کربنی استفاده شد (شکل ۵). کروماتوگرام های به دست آمده سه فلاونوئید اصلی را در پودر عصاره اولیه گریپ فروت نشان می دهند: نارینجین، کوئرستین و روتین، که نارینجین غالب است (شکل ۵a). این فلاونوئید ها همچنین در کروماتوگرافی مواد جدا شده از عصاره گریپ فروت حل شده با استفاده از نانولوله های کربنی مشاهده شدند (شکل ۵b).

هویت فلاونوئیدهای مختلف با اجرای استاندارد های حاوی نارینجین، روتین و کوئرستین تعیین شد (شکل ۵c). نانولوله های کربنی محاسبه شده درصد نارینجین، کوئرستین و روتین استخراج شده از پودر عصاره گریپ فروت به ترتیب حدود ۴۹، ۹۰ و ۷۸ درصد بود. از آنجایی که نارینجین ماده اصلی در عصاره گریپ فروت بود،



شکل ۵. تجزیه و تحلیل HPLC برای تعیین نوع فلاونوئیدهای استخراج شده از محلول های عصاره گریپ فروت با استفاده از نانولوله های کربنی استفاده شد.

حلالیت فلاونوئید ها با کاهش pH را نشان داده است که ممکن است در این اثر نیز نقش داشته باشد. ما از pH 3 برای مطالعات جذب در بقیه آزمایش ها استفاده کردیم زیرا بیشترین میزان جذب رخ داده است.

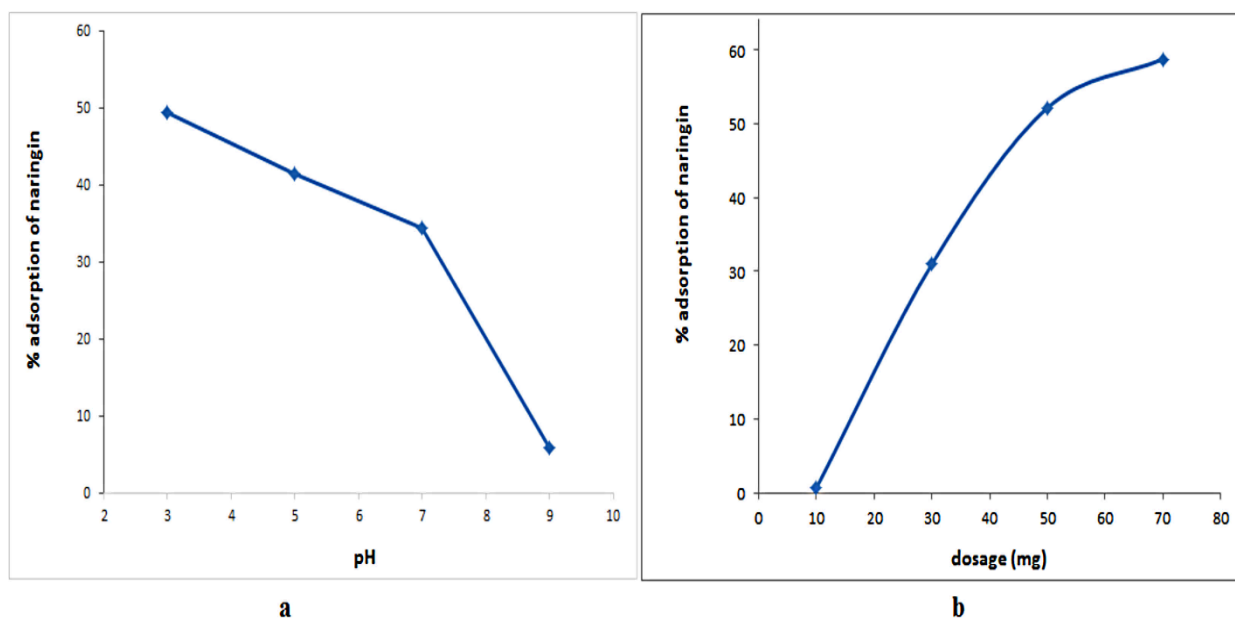
### ۳.۵.۲. تاثیر دوز نانولوله کربنی

در این سری از آزمایش ها، ما تأثیر جرم نانولوله کربنی را بر بازده استخراج نارینجین بررسی کردیم (شکل ۶b). درصد جذب نارینجین توسط نانولوله های کربنی با افزایش دوز، از حدود ۰.۷ درصد به ۶۶ درصد، زمانی که غلظت MWCNT-COOH از ۰.۰۱ به ۰.۱۰ گرم افزایش یافت، افزایش یافت. این افزایش را می توان به سایت های سطحی در دسترس تر روی نانولوله های کربنی در غلظت های بالاتر نسبت داد.

### ۳.۵. ویژگی های جذب نارینجین

#### ۳.۵.۱. تاثیر pH

در این سری از آزمایش ها، تأثیر pH بر ظرفیت جذب نانولوله های کربنی (MWCNT-COOH) اندازه گیری شد (شکل ۶a). همانند کل فلاونوئید ها، کاهشی در کسر جذب شده با افزایش pH وجود داشت که می توان آن را به تضعیف برهمکنش های جذاب بین نارینجین و سطوح نانولوله های کربنی با مقادیر pH بالاتر نسبت داد. همانطور که قبلاً ذکر شد، ممکن است یک دافعه الکترواستاتیکی بین گروه های کربوکسیل آنیونی روی نانولوله های کربنی و فلاونوئید ها در مقادیر pH بالاتر وجود داشته باشد که با جذب مخالف است. مطالعات قبلی همچنین کاهش



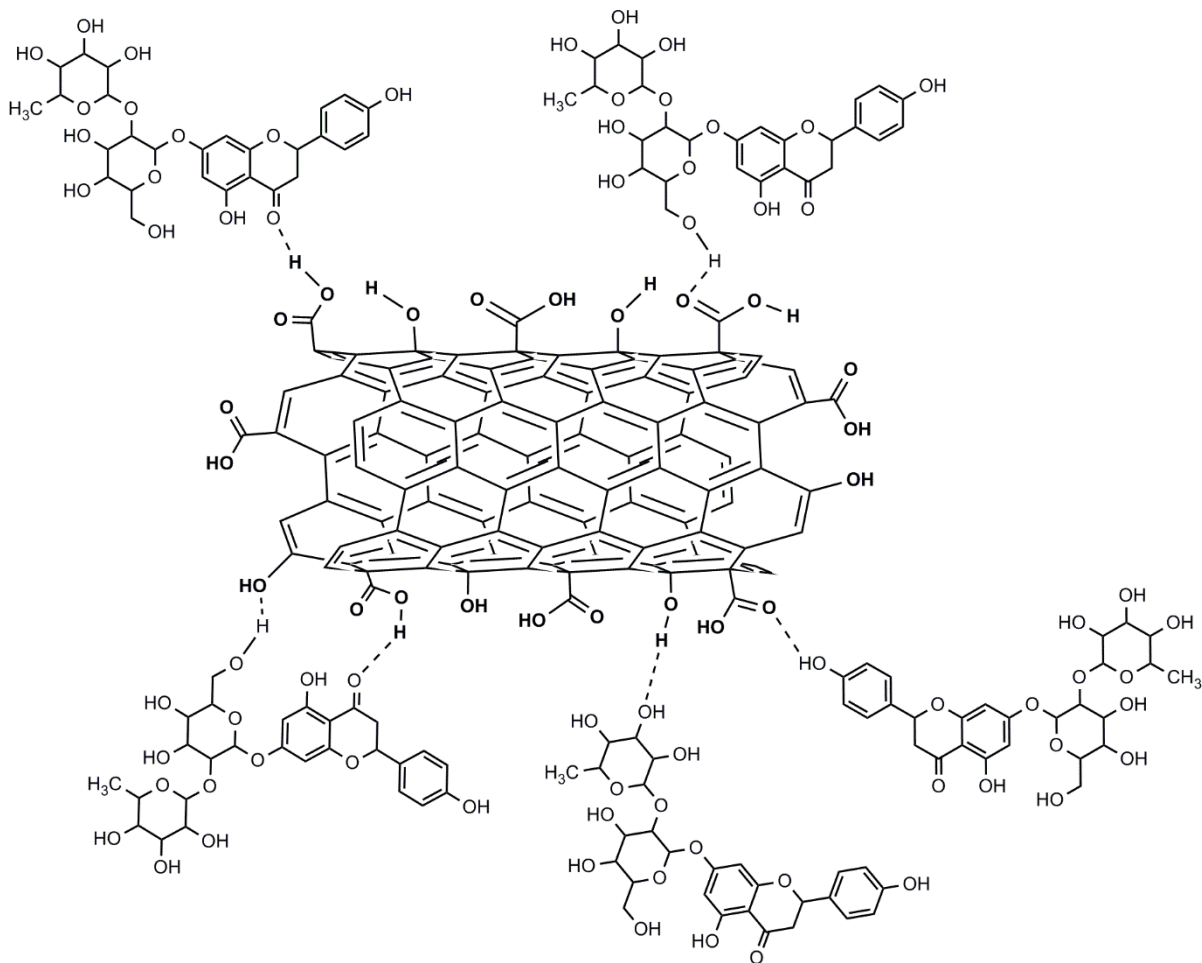
شکل ۶ a-b. تاثیر pH و دوز بر کارایی استخراج نارینجین بر ظرفیت جذب نانولوله های کربنی (MWCNT-COOH)

یک نمودار شماتیک از دو مکانیسم اصلی که مسئول جذب نارینجین به نانولوله های کربنی هستند در شکل ۷ نشان داده شده است. دوم، احتمالاً برهمکنش های  $\pi-\pi$  بین

۳.۶. مکانیسم جذب نارینجین پیشنهادی توسط نانولوله های کربنی

این برهمکنش ها را مختل کرده باشد و منجر به جذب ضعیف تر مشاهده شده در شرایط خشی و قلیایی شود.

پیوندهای دوگانه در نارینجین و MWCNT-COOH وجود دارد. پروتون زدایی گروه های کربوکسیلیک اسید روی سطوح نانولوله های کربنی در مقادیر pH بالا ممکن است



شکل ۷. نمودار شماتیک دو مکانیسم اصلی مسئول جذب نارینجین به نانولوله های کربنی

صورت چند لایه جذب شده باشد. مطابق جدول ۲، مقدار  $E$  0.219 کیلوژول بر مول بود که نشان می دهد جذب نارینجین به MWCNT-COOH ناشی از فعل و انفعالات فیزیکی (و نه شیمیایی) است زیرا انرژی آزاد زیر ۸ کیلوژول بر مول به عنوان جذب فیزیکی در نظر گرفته می شود (۱۴).

جدول ۲. پارامترهای مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، الوویج و نفوذ درون ذره ای جذب نارینجین بر روی MWCNTs-COOH. دما، ۲۹۸ K؛ غلظت اولیه نارینجین ۵۰ میلی گرم در لیتر. جرم MWCNT ها، ۵۰ میلی گرم. حجم محلول، ۱۰ میلی لیتر؛ و pH محلول نمونه، ۳.۰.

### ۳.۷. ایزوترم های جذب

بیش های بیشتر در مورد مکانیسم جذب نارینجین با برآزش سه مدل ایزوترم جذب به داده های تجربی به دست آمد: مدل های لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادوشکویچ (جدول ۲). ایزوترم جذب لانگمویر فرض می کند که هر محل اتصال دارای پوشش تک لایه یکسانی از سطح جاذب است (۲۰). مدل فروندلیچ سطوح ناهمگن و جذب چند لایه را به حساب می آورد (۲۱). بر اساس ضریب همبستگی، مدل فروندلیچ بهترین مدل ایزوترم برای توصیف جذب نارینجین به نانولوله های کربنی بود (جدول ۲). این نتیجه نشان می دهد که نارینجین ممکن است به

مدل های سنتی	پارامترها	
	شبه مرتبه ی اول	$k_1(\text{min}^{-1})$
$q_e(\text{mg/g})$		58.25
$R^2$		0.8039
سبه مرتبه ی وم	$K_2(\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	0.0744
	$q_e(\text{mg/g})$	4.79
	$R^2$	0.9985
الویچ	a	$4.1 \times 10^4$
	b	3.593
	$R^2$	0.9514
نفوذ درون ذره ای	$K_{id}(\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0.5})$	0.1021
	$R^2$	0.9147

مدل های ایزوترم	پارامترهای محاسبه شده			نقاط
	$q_m(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	$R^2$	
لنگمیر	$q_m$	$b$	$R^2$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. $C_e$
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$	66.23	0.0030	0.4078	
فروندلیچ	$K_f(\text{mg/g})(\text{mg/L})^n$	n	$R^2$	ln $q_e$ vs. ln $C_e$
$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	0.21732	1.049	0.9920	
هالسی	$K_H$	$n_H$	$R^2$	ln $q_e$ vs. ln $1/C_e$
$\ln q_e = \frac{1}{n_H} \ln K_H - \frac{1}{n_H} \ln \frac{1}{C_e}$	$1.11 \times 10^{-7}$	1.049	0.9920	
تمپکین	$K_1(\text{L/g})$	$K_2$	$R^2$	$q_e$ vs. ln $C_e$
$q_e = K_1 \ln K_2 + K_1 \ln C_e$	3.5046	0.2066	0.9315	
هارکینز-جورا	$A_{HJ}$	$B_{HJ}$	$R^2$	$1/q_e^2$ vs. log $C_e$
$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B_{HJ}}{A_{HJ}} - \frac{1}{A_{HJ}} \log C_e$	1.0345	1.5919	0.7807	
دوبینین-رادوشکوویچ	$q_m(\text{mg/g})$	$K_{DR}$	$R^2$	ln $q_e$ vs. $\varepsilon^2$
$\ln(q_e) = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2$	6.729	10.41	0.8648	
			E(kj/mol)	0.219

کربنی: ۵۰ میلی گرم زمان تماس: ۹۰ دقیقه. در هر دو مورد، راندمان جذب حدود ۴۹ درصد بود که نشان می دهد نتایج به دست آمده برای محلول های مدل باید برای عصاره پوست گریپ فروت نیز اعمال شود (جدول ۳).

جدول ۳. پارامترهای مدل های ایزوترم مختلف برای جذب نارینجین از محلول های آبی توسط MWCNT-COOH

۳.۸. کارایی جذب نارینجین از محلول مدل و عصاره پوست گریپ فروت

در این آزمایش ها، کارایی جذب نارینجین را بر روی نانولوله های کربنی (MWCNT-COOH) از محلول مدل (۵۰ ppm نارینجین) و از محلول حاوی عصاره پوست گریپ فروت (۲۰۸۵ ppm نارینجین) در شرایط مشابه (حجم محلول: ۱۰) مقایسه کردیم. میلی لیتر، دوز نانولوله



## ۴. نتیجه گیری

## بیانیه های اعلامیه

## تایید اخلاقی

این دست نوشته استفاده از هیچ گونه داده یا بافت حیوانی یا انسانی را گزارش نمی کند.

## منافع رقابتی

نویسندگان هیچ منافع مالی یا غیر مالی مرتبطی برای افشا ندارند.

## منابع مالی

هیچ بودجه ای برای کمک به تهیه این نسخه دریافت نشد.

نانولوله های کربنی کربوکسیله (MWCNT-COOH) برای جداسازی فلاونوئیدها از عصاره پوست گریپ فروت مناسب بودند. جذب فلاونوئیدها بر روی نانولوله های کربنی در شرایط اسیدی بیشتر بود که عمدتاً به افزایش پیوند هیدروژنی و کاهش دافعه الکترواستاتیک نسبت داده می شود. برعکس، دفع فلاونوئیدها از نانولوله های کربنی در شرایط قلیایی به دلیل تضعیف برهمکنش های جذاب بیشتر بود. نشان داده شد که نانولوله های کربنی قابلیت استفاده مجدد خوبی دارند، با راندمان جذب/واجذب پس از پنج چرخه ۸۳ درصد. بنابراین، نانولوله های کربنی ممکن است برای ساخت فیلترهایی برای جداسازی اجزای زیست فعال ارزشمند از جریان های ضایعات غذایی مفید باشند.

## ۵-منابع

- [1] Cirimi S, Navarra M, Woodside JV, Cantwell MM (2018) Citrus fruits intake and oral cancer risk: A systematic review and meta-analysis. *Pharmacol Res* 133:187–194.
- [2] Rafiq S, Rajkumari K, Sofi SA, Bashir N, Nazir F, Ahmad-Nayak G (2018) G. Citrus peel as a source of functional ingredient: A review. *J Saudi Soc Agric Sci.* 17, 351-358.
- [3] Manthey JA, Grohmann K (2001) Phenols in Citrus Peel Byproducts. Concentrations of Hydroxycinnamates and Polymethoxylated Flavones in Citrus Peel Molasses. *J Agric Food Chem* 49, 3268-3273.
- [4] Zhang L, Tu ZC, Xie X, Wang H, Wang ZX, Sha XM, Lu Y (2017) Jackfruit (*Artocarpus heterophyllus* Lam.) peel: A better source of antioxidants and a-glucosidase inhibitors than pulp, flake and seed, and phytochemical profile by HPLC-QTOF-MS/MS. *Food Chem* 234, 303-313.
- [5] Cristóbal-Luna JM, Álvarez-González I, Madrigal-Bujaidar E, Chamorro-Cevallos G (2018) Grapefruit and its biomedical, antigenotoxic and chemopreventive properties. *Food Chem Toxicol* 19: 432–438.
- [6] Isabel A, Ribeiro Maria H, Ribeiro L (2008) Naringin and naringenin determination and control in grapefruit juice by a validated HPLC method. *Food Control* 19, 432-438.
- [7] Lavrador P, Aspar GVM, Mano JF (2018) Bioinspired bone therapies using naringin: applications and advances. *Drug Discov Today* 23, 1293-1304.
- [8] Viswanatha GL, Shylaja H, Moolmath Y (2017) The beneficial role of Naringin a citrus bioflavonoid, against oxidative stress-induced neurobehavioral disorders and cognitive dysfunction in rodents: A systematic review and meta-analysis. *Biomed Pharmacother* 94, 909–929
- [9] Mai X, Liu Y, Tang X, Wang L, Lin Y, Zeng H, Luo L, Fan H, Li P (2020) Sequential extraction and enrichment of flavonoids from *Euonymus alatus* by ultrasonic-assisted polyethylene

- glycol-based extraction coupled to temperature-induced cloud point extraction. *Ultrason Sonochem* 66, 105073.
- [10] Ming-Zhua G, Qi C, Li-Tao W, Yao M, Lian Y, Yan-Yan L, Yu-Jie F (2020) A green and integrated strategy for enhanced phenolic compounds extraction from mulberry (*Morus alba* L.) leaves by deep eutectic solvent. *Microchem J* 154, 104598.
- [11] Hamed YS, Abdin M, Akhtar HMS, Chen D, Wan P, Chen G, Zeng X (2019) A method for the extraction of chlorophyll from leaf tissue without maceration. *S Afr J Bot* 124, 1332-1334.
- [12] Yang YC, Wang CS, Wei MC (2019) Kinetics and mass transfer considerations for an ultrasound-assisted supercritical CO<sub>2</sub> procedure to produce extracts enriched in flavonoids from *Scutellaria barbata*. *J CO<sub>2</sub> Util* 32, 219-231.
- [13] Azizian J, Chobfrosh Khoei D, Tahermansouri H, Yadollahzadeh KH (2011) Functionalization of carboxylated multi-walled carbon nanotubes with 1, 4-phenylenediamine, phenylisocyanate and phenylisothiocyanate. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 19(8), 753-760.
- [14] Gholizadeh H, Ghorbani-HasanSaraei A, Tahermansouri H, Shahidi S-A (2020) [The mechanism studies of the adsorption-desorption process of rutin from water/ethanol solution and the extract of bitter orange peel by the carboxylated multiwalled carbon nanotubes](#). *JCCS* 67(4), 546-557.
- [15] Gholizadeh H, Ghorbani-HasanSaraei A, Tahermansouri H, Shahidi S-A (2019) The simultaneous adsorption and desorption of flavonoids from bitter orange peel by the carboxylated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon Lett* 29, 273-279.
- [16] Allothman ZA, Bahkali AH, Khiyami MA, Alfadul SM, Wabaidur SM, Alam M, Alfarhan BZ (2020) Low-cost biosorbents from fungi for heavy metals removal from wastewater. *Sep Sci Technol* 55(10), 1766-1775.
- [17] Azzouz A, Kailasa SK, Lee SS, Rascón AJ, Ballesteros E, Zhang M, Kim KH (2018) Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. *Trends Analyt Chem* 108, 347-369.
- [18] Ali I, Alharbic OML, AlOthmand ZA, Al-Mohaimeedd AM, Alwarthan A (2019) Modeling of fenuron pesticide adsorption on CNTs for mechanistic insight and removal in water. *Environ. Res* 170, 389-397.
- [19] Naushad M, Sharma G, Allothman ZA (2019) Photodegradation of toxic dye using Gum Arabic-crosslinked-poly(acrylamide)/Ni(OH)<sub>2</sub>/FeOOH nanocomposites hydrogel. *J. Clean. Prod.* 241, 118263.
- [20] Khan MA, Alqadami AA, Wabaidur SM, Siddiqui MR, Jeon BH, Alshareef SA, Allothman ZA, Hamedelnieel AE (2020) Oil industry waste based non-magnetic and magnetic hydrochar to sequester potentially toxic post-transition metal ions from water. *J. Hazard. Mater.* 400, 123247.
- [21] Kenawy E-R, Ghfar AA, Wabaidur SM, Khan MA, Siddiqui MR, Allothman ZA, Alqadami AA, Hamid M (2018) Cetyltrimethylammonium bromide intercalated and branched polyhydroxy styrene functionalized montmorillonite clay to sequester cationic dyes. *J. Environ. Manage.* 219, 285-293.
- [22] Ibrahim SM, Badawy AA, Essawy HA (2019) Improvement of dyes removal from aqueous solution by Nanosized cobalt ferrite treated with humic acid during coprecipitation. *J Nanostruct Chem* 9: 281-298.
- [23] Xiao DI, Li H, He H, Lin R, Zuo PI (2014) Adsorption performance of carboxylated multi-wall carbon nanotube-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic hybrids for Cu (II) in water. *New Carbon Mater.* 29: 15-25.

- [24] Hobson JP (1969) The role of surface heterogeneity. *J Phys Chem* 73: 2720-2727.
- [25] Tahermansouri H, Dehghan Z, Kiani F (2015) Phenol adsorption from aqueous solutions by functionalized multiwalled carbon nanotubes with a pyrazoline derivative in the presence of ultrasound. *R. Soc. Chem.* 55, 44263-44273.



## Application of multi-walled carbon nanotubes as sorbents for the extraction of flavonoids from Grapefruit peel

Hassan Gholizadeh<sup>\*a</sup>, David Julian McClements<sup>b</sup>, Hasan Tahermansouri<sup>c</sup>, Vijay Jayasena<sup>d</sup>, Ahmad Shahidi<sup>a</sup>

a-Department of Food Science and Technology, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Mazandaran, Iran

b- Department of Food Science, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003

c-Department of Chemistry, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Mazandaran, Iran.

d- School of Public Health, Curtin Health Innovation Research Institute, Curtin University, GPO Box U1987, Perth 6845, Western Australia, Australia.

### ARTICLE INFO

### ABSTRACT

#### Article History:

Received:2024/3/7

Accepted:2024/4/15

#### Keywords:

grapefruit;  
multi-walled carbon nanotubes;  
flavonoids;  
adsorption;  
desorption;  
food waste

**DOI: 10.22034/FSCT.21.152.146.**

\*Corresponding Author E-  
[hassangholizade@ymail.com](mailto:hassangholizade@ymail.com)

This study developed carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-COOH) as sorbents to extract flavonoids from grapefruit peel. The impact of solution pH and desorption conditions on extraction efficiency was investigated. In addition, Fourier transforms infrared spectroscopy, thermogravimetry, UV-visible spectroscopy, and scanning electron microscopy were used to characterize the carbon nanotubes. After five cycles, the desorption percentage of flavonoids was 82.7 %. HPLC analysis indicated that naringin was the dominant flavonoid in the grapefruit extracts, followed by rutin and quercetin. Insights into the adsorption mechanism of naringin to the MWCNT-COOH were obtained using the Freundlich isotherm equation to model the results. The carbon nanotubes developed in this study offer a cost-effective and straightforward method of extracting value-added functional ingredients from food waste, thereby improving the sustainability and economic viability of the food supply.