

میکروکپسولاسیون سموم در پایلوت پلنت به روش پلیمریزاسیون تعلیقی تراکمی بین سطحی و بررسی تاثیر زمان اقامت و سرعت همزن بر خواص محصول

سید مهدی قافله باشی زرنند^{1*}، اسماعیل جباری²، سعید پورمهدیان¹،
مصطفی امین منصور⁴، فرامرز افشار طارمی¹

1- دانشکده مهندسی پلیمر - دانشگاه صنعتی امیرکبیر - تهران - ایران

First Author E-mail: m_zarand@aut.ac.ir

چکیده

واحد پایلوت پلنت میکروکپسولاسیون سموم اولین بار در ایران طراحی و راه اندازی شده است. در مطالعه حاضر سم فنیتراپتون تکنیکال با روش پلیمریزاسیون تعلیقی تراکمی بین سطحی میکروکپسوله شده است. در صد سم آزاد حدود 0/5%، متوسط اندازه ذرات بین 14.5-20 μm و توزیع اندازه ذرات بین 1 الی 50 μm است. مطالعه Scanning Electron Microscopy نشان می دهد ذرات کروی و سطحی صاف دارند. از پارامترهای موثر در کنترل محصول، سرعت همزن است که با افزایش آن توزیع اندازه ذرات به مقادیر پایین تر شیفست کرده درحالیکه بالابردن زمان اقامت تاثیر چندانی روی توزیع اندازه ذرات ندارند. مطالعات ترمودینامیکی نشان میدهد که فرایند میکروکپسولاسیون ذراتی با مورفولوژی هسته - پوسته (Core-shell) میدهد.

واژه های کلیدی: پایلوت پلنت؛ میکروکپسولاسیون؛ سم فنیتراپتون؛ پلیمریزاسیون بین سطحی؛
مورفولوژی

مقدمه

محیطی، آلودگی محیط زیست به ویژه خاک و آبهای زیرزمینی، آزاد شدن تمامی سم در هنگام پاشش که موجب تجدید اسپری کردن آن در محیط می گردد. میکروکپسولاسیون یا ریز پوشینه سازی به فرایندی اطلاق می شود که بوسیله آن ذرات به شکل جامد، مایع و حباب توسط یک دیواره که می تواند از جنس پلیمری و یا غیر پلیمری باشد محافظت شده و روکش داده می شوند، با این تکنیک

سمومی که در کشاورزی استفاده می شوند عموماً شامل علف کش ها، حشره کش ها، قارچ کشها، کنه کشها هستند که از این میان بیشترین مصرف را علف کشها و حشره کشها به خود اختصاص داده اند. از مشکلات فرمولاسیون متداول سموم در صنعت کشاورزی بوی نامطبوع، تبخیر سم در حین پاشش، تخریب و ناپایداری سم به دلیل عوامل جوی و

خواص مفید ماده داخلی نیز حفظ خواهد شد. در ساده ترین حالت میکروکپسول، کره کوچکی است که حول آن یک دیواره یکنواخت تشکیل شده است. دلایل متعددی جهت میکروکپسولاسیون به ویژه میکروکپسولاسیون سموم کشاورزی وجود که بصورت اجمالی، مهمترین مزایای رهائش کنترل شده را می توان به شرح زیر بیان نمود:

جلوگیری از رهائش مواد بطور آبی و آزادسازی ماده موثر در فواصل زمانی طولانی، دوز مصرفی کمتر (بطوریکه صرفه جویی در مصرف سم را در پی خواهد داشت)، تبدیل ماده سمی به ماده ای غیر سمی، کاهش سمیت خاک، کاهش آلودگی محیط زیست، افزایش پایداری فعالیت آفت کش های با پایداری کم در محیط آزاد، جلوگیری از پخش بوی بد و غیره [1-3].

چنانچه مزایای فوق ذکر گردیده با روش میکروکپسولاسیون سموم کشاورزی به شدت در مصرف سم که عموماً از مواد وارداتی در کشور نیز می باشد صرفه جویی خواهد شد. فرایندهای متنوعی جهت میکروکپسولاسیون وجود دارند که شامل فرایندهای فیزیکی و شیمیایی می باشد [4].

از فرایندهای فیزیکی تشکیل دیواره در ظرف، روکش دهی بوسیله تعلیق در هوا و اکستروژن گریز از مرکز می باشد. از روشهای شیمیایی، توده سازی مرکب که اولین فرایند میکروکپسولاسیون با ارزش تجاری جهت تولید کاغذهای کپی بدون کربن است، استفاده از عدم سازگاری پلیمر - پلیمر و پلیمریزاسیون بین سطحی می باشد.

روش پلیمریزاسیون بین سطحی اولین بار توسط چانگ (T.M.S.Chang) جهت میکروکپسولاسیون استفاده شده است که پس از آن، روش فوق بطور وسیعی جهت میکروکپسولاسیون و کنترل رهائش مواد مختلف بکار گرفته شده است [5،4]. نمونه هایی از آن تهیه مواد رنگزای میکروکپسوله [6 و 7]، میکروکپسولاسیون سموم متیل و اتیل پاراتیون [8]، آلاکلر [9 و 10] و بسیاری از سموم دیگر [11 و 12] و در صنایع داروسازی می باشد. اثر شرایط و

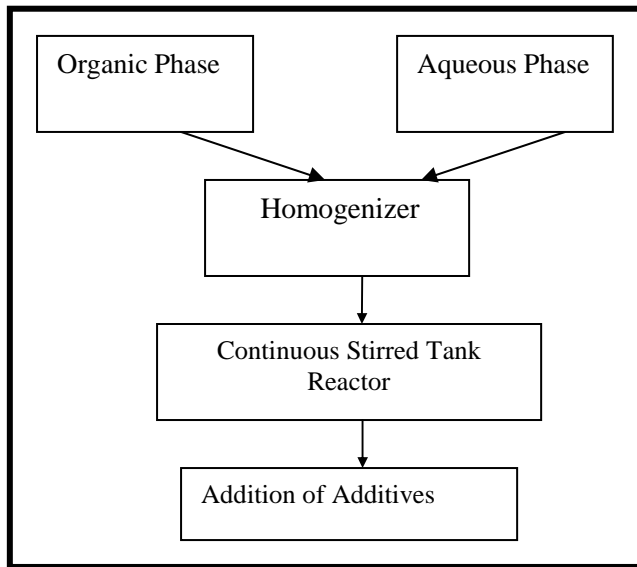
یکی از سموم پرمصرف در صنعت کشاورزی داخل کشور، سم فنیتراسیون (Fenitration) با فرمول بسته $C_9H_{12}NO_5PS$ و نام شیمیایی O و O - دی متیل O - 3 - متیل - 4 - نیتروفنیل) فسفر و تیوات است. سم فنیتراسیون یک حشره کش بسیار قوی است که در ایران جهت مبارزه با سن های زیان آور غلات، ملخ صحرائی در مزارع گندم و جو و همچنین شته های غلات، کرم ساقه خوار برنج و غیره توصیه شده است [17].

مطالعه حاضر، پژوهش بنیادی و کاربردی است بنحوی که تمام مراحل مختلف را پشت سر گذارده است و در عین حال از فناوری های به روز شده (up-to-date) می باشد. تحقیقات اولیه در مقیاس آزمایشگاهی تکمیل و پس از آن در مقیاس بنچ (Bench) بررسی شده و در نهایت در مقیاس پایلوت پلنت (نیمه صنعتی) اجرا شده است.

مراحل پیشرفت پروژه پایلوت پلنت میکروکپسولاسیون سموم کشاورزی با ظرفیت پانصد لیتر در روز (500 lit/day) به شرح زیر می باشد:

کارهای تجربی

شماتیک اجزاء فرایند واحد پایلوت پلنت میکروکپسولاسیون سموم کشاورزی در شکل (1) نمایش داده شده است.



شکل 1- شماتیک اجزاء واحد پایلوت پلنت میکروکپسولاسیون سموم کشاورزی

مطابق شکل (1) ابتدا دو محلول فاز روغنی و فاز آبی بصورت جداگانه در مخازن آماده سازی مواد اولیه تهیه، پس از آن توسط یک همگن ساز، فاز روغنی در فاز آبی پخش می شود و در راکتور تحت اختلاط، پلیمریزاسیون تکمیل شده و در نهایت افزودنیهای مورد نیاز جهت بهبود و اصلاح خواص محصولات سم میکروکپسوله افزوده می شود.

بر اساس فرایند شرح داده شده، ابتدا ایزوسیانات، MDI، شامل ترکیبی از ایزوسیاناتهای چندعاملی بعنوان یکی از منورهای شرکت کننده در پلیمریزاسیون بین سطحی با سم فیتراون تکنیکال 96.7% مخلوط می شوند. فاز آبی از ترکیب محلول صمغ عربی و آمین حاصل می شود. محلولهای فوق توسط همگن ساز مخلوط و نهایتاً بعنوان خوراک وارد راکتور مجهز به همزن می شوند.

- طراحی اولیه
- موازنه انرژی و مواد و تهیه دیاگرام جریان فرایند
- طراحی جزئی و ارائه نقشه های ساخت تجهیزات
- ساخت تجهیزات
- نصب و لوله کشی
- راه اندازی اولیه پایلوت پلنت
- بررسی شرایط عملیاتی در پایلوت پلنت
- ارزیابی و شناسایی محصول سم فیتراسیون میکروکپسوله (20٪) تولید شده در پایلوت پلنت.
- مهمترین بخش یک واحد فرایند پلیمری، قسمت راکتور پلیمریزاسیون می باشد که اغلب تحت اختلاط بوده (بطور کلی در سه حالت محلولی، امولسیون و سوسپانسیونی) که به شکل پیمانه ای یا پیوسته عمل می کند. از پارامترهای کلیدی در طراحی راکتور پلیمریزاسیون، ابعاد و شکل هندسی راکتور، نوع و ابعاد همزن، نحوه اختلاط و چگونگی گرمادهی و خنک کردن آن می باشد. پس از آنکه مطالعات فوق جهت طراحی راکتور پلیمریزاسیون انجام گرفت لازم است که طراحی مکانیکی نیز صورت بگیرد بعبارت دیگر پس از آنکه مجموعه شرایط عملیاتی و نوع اجزاء راکتور تعیین شدند می بایستی طراحی اجزای مکانیکی آن نظیر قطر، طول شفت، مجموعه محرکه، ضخامت تیغه پروانه و کلیه جنبه های مربوط به طراحی مکانیکی در آن انجام شود. علاوه بر بخش راکتور پلیمریزاسیون، اجزاء دیگر فرایند نیز می بایستی بطور کامل بررسی شوند، نظیر مرحله آماده سازی مواد اولیه، نحوه خوراک دهی و انتقال آن. نکته مهمتر آنکه در واحدهای بزرگ پلیمریزاسیون پارامترهایی علاوه بر پارامترهای موجود در مقیاس آزمایشگاهی وجود دارند که در نظر گرفتن آنها بسیار ضروری است. در مرجع [18] بطور جامعی واحدهای صنعتی پلیمریزاسیون و پارامترهای کلیدی آن، بخصوص راکتورهای پلیمریزاسیون بازبینی شده است.

درصد مختلف از سم فنیتراپتون در حلال نرمال هگزان تهیه شده و شدت جذب ماوراء بنفش آن در طول موج 213 nm (λ_{man})، ماکزیمم جذب سم فنیتراپتون (بدست می آید.

منحنی کالیبراسیون با ضریب 0.994 یک خط راست است که مطابق معادله (1) می باشد:

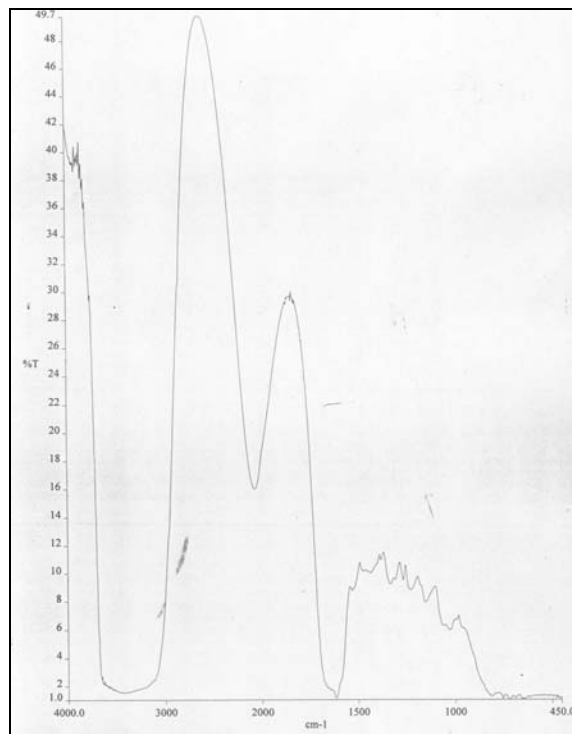
$$C = 34.36 * A - 12.50 \quad (1)$$

که در معادله فوق C غلظت سم در محلول و A میزان جذب ماوراء بنفش در طول موج $\lambda_{\text{man}}=213 \text{ nm}$ می باشد.

آزمون بررسی مقدار کل سم در محصول سوسپانسیون توسط کروماتوگرافی گازی و UV ارزیابی گردیده که نتایج نهایی آن برای محصولات تولید شده $1 \pm 20\%$ می باشد.

جهت تعیین ماهیت شیمیایی پلیمر پلی یورتان که دیواره یا غشاء میکروکپسول را تشکیل می دهد از طیف سنج IR

استفاده شده است



شکل 2- طیف IR پلیمر نمونه سم میکروکپسوله

در این آزمون از محصول خشک شده استفاده شده است. طیف IR ذرات میکروکپسوله در شکل (2) نمایش داده شده

پارامترهای فراوانی در خواص محصول سم میکروکپسوله تاثیر می گذارند نظیر ترکیب درصد اجزاء مواد اولیه، نوع مواد اولیه شامل منومرها (بعنوان واکنشگرهای پلیمریزاسیون) ، نوع تعلیق کننده ها و غیره.

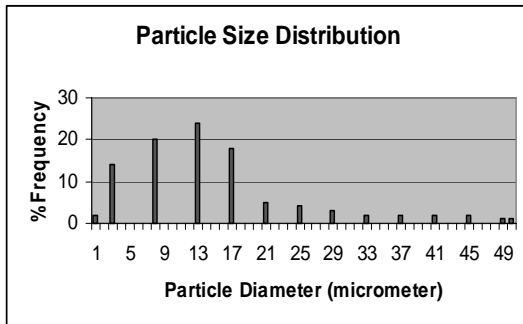
از پارامترهای مطالعه شده در این پژوهش سرعت همزن و زمان اقامت در همزن می باشد که مطابق نتایج تاثیر به سزایی در کیفیت محصول نهایی بویژه متوسط اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات دارد.

محصول سم فنیتراپتون تکنیکال میکروکپسوله شده در پایلوت پلنت جهت شناسایی توسط آزمایشات طیف سنجی (IR) ، طیف ماوراء بنفش UV ، کروماتوگرافی گازی (GC) ، میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی آنالیز شده است.

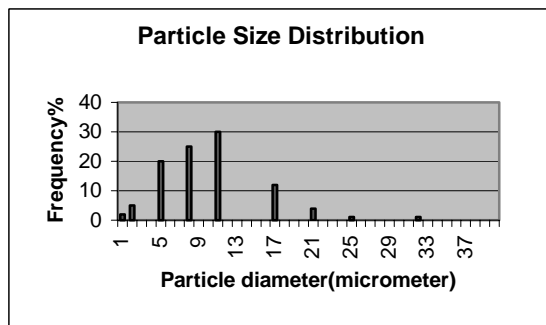
نتایج و بحث

درصد کل سم و درصد سم آزاد یا کپسوله نشده در محصول توسط طیف UV و کروماتوگرافی گازی (GC) اندازه گیری شده است. جهت آنالیز درصد سم آزاد با استفاده از کروماتوگرافی گازی (GC) ، ابتدا سم آزاد در محیط محلول سوسپانسیون توسط حلال نرمال هگزان استخراج شده (با نسبت 1.06 گرم سم میکروکپسوله در 50 cc حلال نرمال هگزان) و یک نمونه بعنوان استاندارد شامل 0.0599 گرم سم فنیتراپتون تکنیکال 96.7% در 50 cc حلال نرمال هگزان تهیه گردیده است. نمونه های فوق داخل ستون GC تزریق شده و از شدت پیک های حاصله، میزان سم آزاد در محلول سوسپانسیون بدست آمده است. جهت اطمینان آزمایش فوق با طیف UV نیز تکرار شده است که نتایج فوق را تایید می نماید. بر اساس نتایج حاصله مقدار سم آزاد یا کپسوله نشده برای چهار محصول مجزای تولید شده در واحد پایلوت پلنت به ترتیب 0.25% ، 0.38% ، 0.55% و 0.14% می باشد که در تمام موارد کمتر از استاندارد می باشد. جهت مطالعه سم آزاد در محصول سم میکروکپسوله با استفاده از طیف ماوراء بنفش UV، ابتدا محلولهای با

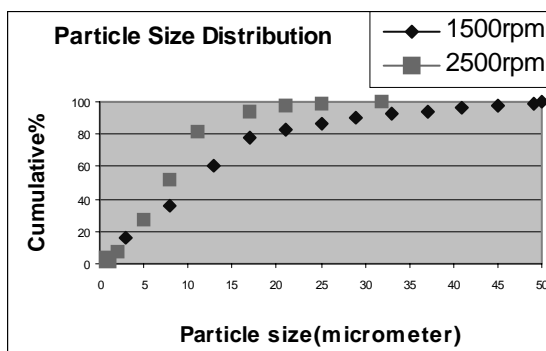
سرعت همزن بر توزیع اندازه ذرات را برای سرعت‌های 1500 و 1500 دور بر دقیقه (rpm) نشان داده است، همچنین در شکل 5 توزیع اندازه ذرات بصورت تجمعی برای دو سرعت نمایش داده شده است.



شکل 3- توزیع اندازه ذرات میکروکپسوله با سرعت همزن برابر (rpm) 1500



شکل 4- توزیع اندازه ذرات میکروکپسوله با سرعت همزن برابر (rpm) 2500



شکل 5- مقایسه توزیع اندازه ذرات تجمعی (Cumulative) در سرعت‌های مختلف همزن

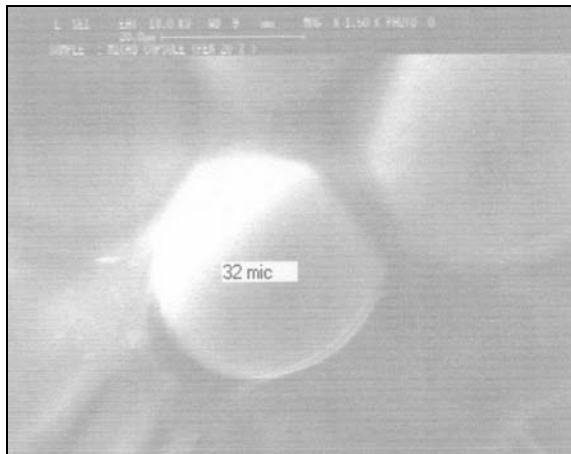
است. با توجه به شکل می توان نتیجه گرفت: مشخصه پلی یورتان در طیف IR پیک جذب در عدد موجی¹ 3400Cm⁻¹ و 1650-1700Cm⁻¹ است که وجود نواحی فوق در شکل (2) کاملاً تشکیل پلی یورتان را بعنوان دیواره میکروکپسولها ثابت می نماید.

جهت بررسی عکس العمل سم میکروکپسوله شده در برابر عوامل جوی خارجی نظیر نور و حرارت، آزمون پایداری سوسپانسیون در شرایط دمایی 30، 40 و 54 درجه سانتیگراد بین زمانهای سه هفته الی سه ماه بررسی شده است. بعنوان مثال نمونه سم میکروکپسوله به مدت زمان سه هفته در دمای 54 °C قرار گرفته که پس از زمان فوق کمتر از 5٪ جدایی فازی مشاهده شده، همچنین مجدداً میزان سم آزاد و مقدار کل سم در محیط سوسپانسیون بررسی گردید که به ترتیب برابر 1.55% و 19.5% می باشد.

لازم به توضیح است سم فنیتراپتون در دماهای بالا (بالاتر از 40 °C) پایداری بسیار کمی دارد بطوریکه توصیه می شود در دمای بالاتر از 40 °C انبار و نگهداری آن جایز نمی باشد. بر اساس مطالعه پایداری سم فنیتراپتون میکروکپسوله می توان نتیجه گرفت که فرایند فوق در جهت ارتقاء خواص در انبار داری نیز موثر خواهد بود.

یکی از پارامترهای مهم در خواص سموم میکروکپسوله متوسط اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات می باشد که علاوه بر تاثیر آن در فرایند سم، قابلیت پراکنده شدن آن در محیط و مزرعه را نشان می دهد. دستیابی به محصولی که تمام میکروکپسولهای موجود در آن دارای یک اندازه باشند ایده آل است لذا در عمل برای اندازه ذرات میکروکپسول یک محدوده در نظر گرفته می شود. جهت انجام آزمون فوق از نمونه سم میکروکپسوله یک قطره روی لام که با آب مقطر رقیق شده است قرار می گیرد، نمونه فوق زیر میکروسکوپ نوری مجهز به درجه بندی قرار داده شده و قطر 100 ذره بطور تصادفی استخراج می شود، جهت هر نمونه از محصول سه مرتبه این کار تکرار می شود و نتایج بصورت میانگین در نظر گرفته می شود. شکل (3) و (4) نتایج آزمون فوق و اثر

مطابق آزمون فوق مشاهده شد که ذرات تولید شده از پایلوت پلنت میکروکپسولاسیون کروی بوده و سطحی صاف دارند. لازم به تذکر است چنانچه زمان اقامت در فرایند کاهش یابد سطح ذرات از حالت صاف به حالت ناصاف حفره دار میل خواهد کرد که می تواند به دلیل انحراف واکنش اصلی پلیمریزاسیون به سمت واکنشهای فرعی نظیر واکنش ایزوسیانات با آب و تشکیل گاز دی اکسید کربن باشد.



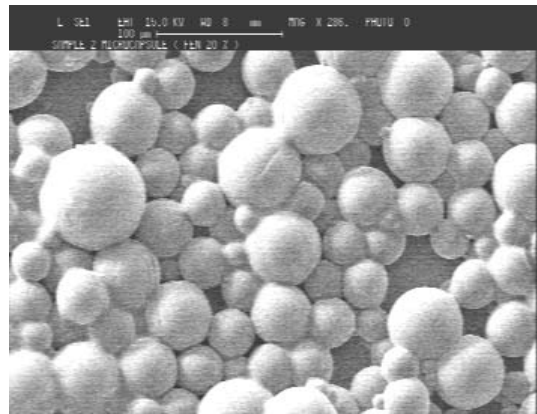
شکل 8- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات سم میکروکپسوله (SEM)

مطالعه ترمودینامیکی مورفولوژی سم میکروکپسوله در سالهای اخیر، توجه صنعت به ذرات ترکیبی (کامپوزیتی) معطوف گردیده است. ذرات با ساختار کامپوزیتی خواص کاملاً متفاوتی با ذرات با ساختار ساده دارند و طبقه جدیدی از مواد را تشکیل داده اند.

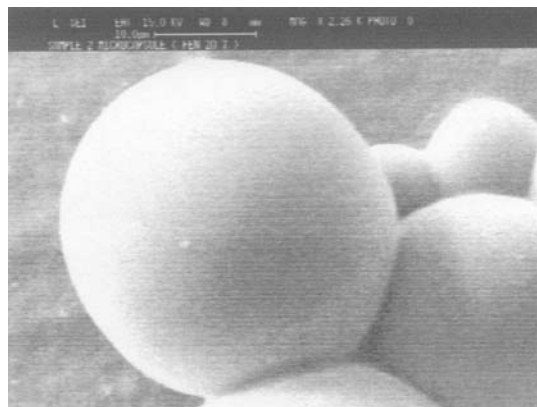
ذرات ترکیبی با توجه به خواص نهایی که از آنها انتظار می رود، طراحی و ساخته می شوند. از موارد استفاده وسیع مواد ترکیبی می توان در پلیمریزاسیون امولسیون و تهیه لاتکسهایی با خواص جدید ذکر کرد که کاربرد آنها بعنوان اصلاح کننده های ضربه پذیر در پلاستیکهای مهندسی با چقرمگی بسیار بالا، بعنوان چسبهایی که مقاومت در برابر جدا شدن لایه ها یا پارگی بسیار بالایی دارند نظیر RFLها در چسبندگی الیاف نایلون به آمیزه های لاستیکی می باشد.

بر اساس نتایج آزمون فوق و شکلهای 3 و 4 و 5، سرعت همزن تاثیر شدیدی بر توزیع اندازه ذرات خواهد داشت. بطوریکه با افزایش سرعت همزن توزیع اندازه ذرات به سمت اندازه های کمتر شیفست خواهد کرد و درصد ذرات با قطر پائین افزایش خواهد یافت. همچنین تاثیر زمان اقامت روی توزیع اندازه ذرات بررسی گردیده که طبق نتایج تاثیر چندانی نخواهد داشت.

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Scanning Electron Microscopy) ساختار ذرات میکروکپسوله مطالعه شده است که نتایج آزمون در شکل (6الی 8) نشان داده شده است.



شکل 6- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات سم میکروکپسوله (SEM)



شکل 7- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح ذرات سم میکروکپسوله (SEM)

درصد سم آزاد در بالاترین مقدار برابر 0/55٪ می باشد که کمتر از حداقل استاندارد آن می باشد، مقدار کلی سم فنیتراسیون میکروکپسوله در فرایند $20 \pm 1\%$ ، طیف IR نشان دهنده تشکیل پلیمر پلی یورتان در سطح ذرات است، متوسط اندازه ذرات بین $14/5-20 \mu\text{m}$ بوده و توزیع اندازه ذرات بین حداقل $1 \mu\text{m}$ تا حداکثر $50 \mu\text{m}$ است. مطالعه SEM نشان می دهد که ذرات کروی بوده و سطحی صاف دارند. با افزایش سرعت همزن توزیع اندازه ذرات به سمت قطره های کوچکتر شیف می کند و افزایش زمان اقامت تاثیر چندانی روی توزیع اندازه ذرات نداشته بلکه سطح ذرات ناصاف و حفره دار را بر روی سطح ای جاد می کند. بررسی ترمودینامیکی ثابت می کند که ذرات میکروکپسوله دارای مورفولوژی هسته - پوسته (Core-shell) هستند.

مراجع

- [1]-Pfiser G., Bahadir M., and Korte F., J. Controlled Rel., 3 (1993) 229.
 [2]-Tefft J. and Frund D.R., J. Controlled Rel., 27 (1993)27.
 [3]-Trimnell D. and Shaha B., J. Controlled Rel., 12 (1990) 251.
 [4]-Thies C., "Microencapsulation" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.9, Mark (Ed.), Wiley, New York, 1987.
 [5]-Luckham P.F., "Microencapsulation" Techniques of Formation and Charectization" in controlled particle, Droplet and Bubble formation, Wedlock (Ed.), Butterworth Heinemann, Oxford, 1994.
 [6]-Dahm M., Jabs G., Koglin B., Schnoring H., and Riecke K., U.S. Patent 4,299, 723 (1981).
 [7]-Kiritani M., Matsukawa H., Watanabe A., and Imamiya H., U.S. Patent 4, 021, 595 (1977).
 [8]-Desavigny C.B., U.S. Patent 3,959, 464 (1976).
 [9]-Beestman G.B., Deming J.M., U.S. Patent 4,280,833 (1981).
 [10]-Beestman G.B. and Deming J.M., U.S. Patent 4,417,916 (1983).
 [11]-Scher H.B., U.S. Patent 4,285, 720 (1981).

تورزا (Torza) و میسون (Mason) [19] رفتار بین سطحی سیستمهای شامل سه مایع غیر سازگار را که در یک محیط، یکجا قرار گرفته اند مطالعه کرده اند. سیستم فوق که مشابه با سیستم میکروکپسوله کردن یک فاز روغنی در فاز آب است، بدلیل آزادی حرکت بالای مایعات آنچه که سیستم را به شدت تحت تاثیر قرار می دهد عوامل ترمودینامیکی خواهند بود.

تورزا (Torza) و میسون (Mason) پارامتر S یا (Spreading Coefficient) را چنین تعریف نمودند.

$$S_i = \gamma_{jk} - (\gamma_{ij} + \gamma_{ik}) \quad (2)$$

سه حالت برای S_i در نظر گرفته شده است.

γ_{12} : کشش سطحی بین مایع 1 و مایع 2 می باشد.

γ_{13} : کشش سطحی بین مایع 2 و مایع 3 می باشد.

$$S_1 = \gamma_{23} - (\gamma_{12} + \gamma_{13}) \quad (3)$$

$$S_2 = \gamma_{13} - (\gamma_{21} + \gamma_{23}) \quad (4)$$

$$S_3 = \gamma_{21} - (\gamma_{31} + \gamma_{32}) \quad (5)$$

مطالعه فوق برای $S_3 > 0, S_2 < 0, S_1 < 0$

میکروکپسولاسیون سم فنیتراسیون نتیجه زیر را می دهد:

لذا مطالعه ترمودینامیکی نشان میدهد که فرایند فوق مورفولوژی پوسته - هسته (Core-shell) را می دهد که نتایج آزمون SEM نیز نشاندهنده پوشش کامل سم توسط پلیمر پلی یورتان است.

نتیجه گیری

فرایند میکروکپسولاسیون سم فنیتراسیون تکنیکال در واحد پایلوت (نیمه صنعتی) میکروکپسوله گردیده و نتایج آزمون نشان می دهند که پایلوت فوق کارایی لازم مطابق طراحی های انجام گرفته را دارد. پایلوت میکروکپسولاسیون برای اولین بار در ایران طراحی و راه اندازی شده است و از تکنولوژیهای روز می باشد.

[12]-Stauffer Chemical Co., British Patent 1, 371, 179 (1973).

[13]-Yan N., Ni P., and Zhang M., J. Microencapsulation 10, 375 (1993).

[14]-Yan N., Zhang M., and Ni P., J. Microcapsulation 11, 365 (1994).

[15]-A.Arshady and M.H.George, Polymer .,Eng.Sci., 33,1993, 865.

[16]-A.Arshady, J.Microcapsulation, 6,13 (1989).

[17]گزارش مطالعاتی شرکت خدمات حمایت کشاورزی (وزارت جهاد و کشاورزی)، 1999 .

[18]-S.M.Ghafelebashi Zarand, M. Eng. Thesis, Amir-Kabir University of Technology (1996).

[19]-Torza, Mason, J.Coll., 33, P67 (1970).

تقدیر و تشکر

نویسنده مقاله قدردانی خود را از مدیریت محترم مرکز تحقیقات صنعتی آفتکش های نباتی وابسته به شرکت خدمات حمایت کشاورزی (وزارت جهاد و کشاورزی) ابراز می دارد.