

# تأثیر روکش‌دهی نشاسته بر پایداری نانوذرات دوفلزی آهن- نیکل

راضیه نیک‌رو<sup>۱</sup>، ایران عالم‌زاده<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی شریف

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۰/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۱۷

پیام‌نگار: alemzadeh@sharif.edu

## چکیده

بررسی مقایسه‌ای نانوذرات دو فلزی آهن- نیکل بدون روکش، و نانوذرات دو فلزی آهن- نیکل با روکش نشاسته صورت گرفت. نانوذرات دو فلزی آهن- نیکل از روش احیا در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و تحت شرایط گاز آرگون سنتز شدند. تأثیر نشاسته به عنوان پایدار کننده نانوذرات آهن بر پایداری محلول و ابعاد نانوذرات بررسی شد. خواص نانوذرات روکش شده آهن- نیکل و نیز نانوذرات آهن- نیکل بدون بهبودبخشی سطح، با استفاده از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراکندگی دینامیکی نور (DLS) و نیز تصاویر مربوط به زمان ته نشینی بررسی شدند. نتایج ناشی از افزودن نشاسته محلول در آب به ساختار نانوذرات، حاکی از کاهش قطر نانوذرات از حدود  $80$  نانومتر (نانوذرات آهن- نیکل) به حدود  $30$  نانومتر (نانوذرات آهن- نیکل روکش شده با نشاسته) و نیز افزایش زمان ته نشینی ذرات سوسپانسیون بود که نشان می‌دهد محلول حاوی نانوذرات روکش شده با نشاسته پایدار بوده است.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات دو فلزی، نشاسته، پایداری.

## ۱. مقدمه

می‌توان نانو ذرات را با فلزاتی چون Pd, Pt, Cu, Ni و Ag به عنوان کاتالیزور ترکیب کرد [۱]. همچنین پایداری تعلیق این ذرات، عامل مهمی در کارایی این فناوری به‌شمار می‌آید [۱]. پراکندگی نانوذرات آهن صفر ظرفیتی بدون هیچ بهبوددهنده، سطح درون فاز آبی محدود است، زیرا نانوذرات به علت تداخل‌های مغناطیسی و نیروهای ربایش وان در والسی، به کلوخه شدن گرایش دارند. ته‌نشینی و انباشت ذرات، با افزایش ابعاد آنها ارتباط مستقیم دارد، از این‌رو با افزایش ابعاد ذرات، فعالیت آن‌ها کاهش می‌یابد [۲].

دو دیدگاه نسبت به بهبود سطح نانوذرات با استفاده از بسپارهای روکش‌شونده مطرح است: ۱. ذرات روکش‌شونده به طور فیزیکی بر

مواد شیمیایی صنعتی از قبیل حلال‌های کلردار، آب‌های زیر زمینی را آلوده کرده‌اند که سرانجام به یک مشکل جدی تبدیل شده‌اند. حاصل بسیاری از تحقیقات در زمینه کنش‌های نانوذرات آهن صفر ظرفیتی<sup>۱</sup> (nZVI) حاکی از توانایی و پتانسیل بالای این نانوذرات در تصفیه آب‌های زیرزمینی است. کارایی و بازده نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در تصفیه، به توانایی آن‌ها در دستیابی به آلاینده‌ها و واکنش با آن‌ها وابسته است. محققان پی برده‌اند که برای بهبود عملکرد nZVI و افزایش قدرت تجزیه و کاهش آلاینده‌های جانبی،

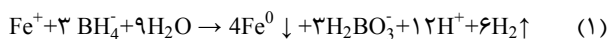
\* تهران، دانشگاه صنعتی شریف

1. Nanoparticle Zero Valent Iron

شرکت مرک<sup>۶</sup> و کلرید نیکل (NiCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) محصول شرکت آلدریج<sup>۷</sup> استفاده شده است. در تمامی مراحل نیز آب وایونیده به کار رفته است.

## ۲-۲ تهیه نانوذرات

نانوذرات آهن پایدار و ناپایدار به روش احیا و با استفاده از بوروهیدرید تهیه شدند. به طور خلاصه، سنتز در یک فلاسک ۲۵۰ mL انجام شد. محلول کلرید آهن به منظور حذف اکسیژن محلول به مدت ۱۵ دقیقه تحت گاز آرگون قرار گرفت و سپس محلول سدیم بوروهیدرید قطره قطره به محلول آهن افزوده شد و به منظور افزایش توزیع و پراکندگی ذرات سنتز شده، همزمان با افزودن بوروهیدرید توسط همزن مغناطیسی مخلوط و تحت گاز آرگون قرار گرفت. آهنگ استکیومتری مورد نیاز  $2 \text{BH}_4^- / \text{Fe}^{+3}$  است، ولی تحقیقات نشان داده است نسبت‌های بیشتر (بالتر از ۷) منجر به سنتز ذراتی با قطر کوچک تر می‌شوند. از این رو آهنگ مولی  $\text{BH}_4^- / \text{Fe}^{+3}$  در این تحقیق ۸ انتخاب شد. مدت زمان افزودن بوروهیدرید به کندی طی شد تا قطر ذرات کنترل شود. سپس عمل مخلوط کردن به مدت ۱۵ دقیقه برای تکمیل واکنش فرایند اختلاط با همزن ادامه یافت. مطابق واکنش (۱)، آهن فریک به آهن صفر ظرفیتی کاهش یافت:



برای حذف بوروهیدرید اضافی، نانوذرات آهن صفر ظرفیتی ( $\text{Fe}^0$ ) سه مرتبه با آب، دو مرتبه با اتانول و استون شسته شد [۹]. به منظور تهیه نانوذرات دوفلزی آهن - نیکل، نانوذرات تازه سنتز شده درون مخلوط اتانول، حاوی کلرید نیکل غوطه ور شدند. مخلوط جدید به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شدند. در این مرحله، برخی نانوذرات صفر ظرفیتی سطحی تبدیل به نانوذرات نیکل صفر ظرفیتی شدند و به این طریق نانوذرات دو فلزی آهن-نیکل مطابق واکنش (۲) به دست آمد [۱۰]:



6. Merck Co.  
7. Aldrich Co.

سطح نانوذرات سنتز شده جذب می‌شوند ۲. ذرات روکش‌شونده با سطح نانوذرات پیوندهای هم ظرفیت تشکیل می‌دهند [۳].

تحقیقات بسیاری در زمینه تهیه نانوذرات آهن صفر ظرفیتی پایدار، با بهره‌گیری از پایدارکننده‌هایی چون کربوکسی متیل سلولوز، نشاسته، کربن هیدروفلیک، اسید پلی اکریلیک، بسپارهای عامل فعال سطحی و جز آنها انجام شده است. نتیجه بسیاری از این تحقیقات حاکی از آن است که تأثیر نانوذرات آهن صفر ظرفیتی روکش شده با کربوکسی متیل سلولوز به عنوان یک پایدارکننده، در تخریب تری کلرواتیلن نسبت به نانوذرات روکش نشده هفده برابر است و نیز دارای تحرک زیادی در خاک است [۴]. استفاده از صمغ کاراگینان<sup>۱</sup> نیز به چندین روز پایداری سوسپانسیون نانوذرات آهن منجر شد [۵]. بسیاری از محققان نیز از گوار گام<sup>۲</sup>، نشاسته سیب زمینی و آلژینات<sup>۳</sup> به عنوان پایدارکننده نانوذرات آهن استفاده و اثبات کردند که این نانوذرات بهبود یافته گرایش کمتری به انباشت و تراکم و در نتیجه ته‌نشینی دارند. همچنین، سنتز نانوذرات آهن در یک محلول پلی وینیل الکل فسفات، حاکی از آن بود که محلول پلی وینیل الکل فسفات از لخته شدن و تراکم نانوذرات جلوگیری می‌کند [۶]. کومبا و ستهی<sup>۴</sup> نیز با افزودن صمغ زانتان<sup>۵</sup> به نانوذرات آهن به پایداری کلوییدی بالایی دست یافتند [۷].

انتخاب یک بسپار روکش‌شونده می‌تواند بر واکنش‌های جذبی تأثیر گذارد. در این مطالعه از نشاسته قابل حل در آب به عنوان بسپار روکش‌شونده استفاده شد، زیرا نشاسته غیر سمی، و ارزان قیمت، پلی ساکارید بر پایه خوراکی، بسپار تجزیه‌پذیر و نیز همواره در دسترس است [۸]. در این مطالعه، نگاهی کلی بر سنتز نانوذرات دوفلزی انداخته شده و هدف اصلی آن بررسی تأثیرات نشاسته بر بهبود خواص سطحی این ذرات است.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲-۱ مواد

در این بررسی از کلرید آهن ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، سدیم بوروهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ )، استون (HPLC grade, 99.9 %)، اتانول (HPLC grade, 99.9 %) و نشاسته قابل حل در آب محصول

1. Carrageenan  
2. Guar gum  
3. Alginate  
4. Comba and Sethi  
5. Xanthan

## ۲-۳ روکش دهی نانوذرات

دو روش را برای روکش دهی نانوذرات به کار می گیرند:

۱. کاهش مخلوط فریک آهن و نشاسته با افزودن سدیم

بوروهیدرید

۲. غوطه ورسازی نانوذرات تازه سنتز شده درون محلول

نشاسته [۱۱]

در این مطالعه طبق روش دوم، با نانوذرات آهن- نیکل بعد از سنتز درون محلول ۰/۴٪ وزنی نشاسته (مقدار بهینه مطابق نتایج آزمایشات اولیه) غوطه ور و سپس به کمک دستگاه فراصوت حدود ۳۰ دقیقه پراکنده شدند.

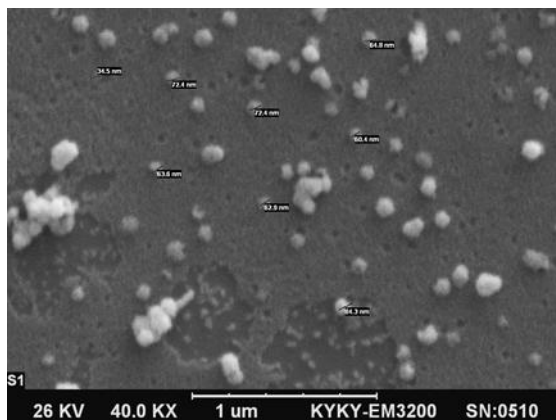
## ۲-۴ آماده سازی نانوذرات

نمونه های لازم برای آزمون میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) با قرار دادن دو قطره از سوسپانسیون نانوذرات بر روی سطح یک لام و در محیط آرگون، به منظور جلوگیری از اکسید شدن ذرات و سپس روکش دهی آن ها با ذرات طلا تهیه شدند. تصاویر میکروسکوپیکی از نانوذرات آهن- نیکل توزیع ذرات و ساختار نانوذرات آهن را در حضور یا غیاب نشاسته نشان می دهند. تصاویر میکروسکوپیکی ارائه شده در این مطالعه با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل EM 3200 محصول شرکت KYKY تهیه شدند. ولتاژ عملیاتی روی ۲۶ KV تنظیم شده بود.

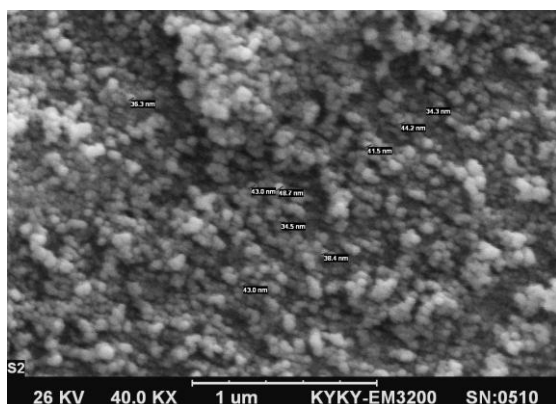
## ۳. نتایج و بحث

### ۲-۱ مشخصه های نانوذرات

به منظور بررسی خواص نانوذرات، از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر نانوذرات آهن - نیکل بدون نشاسته (شکل (۱)) به دست آمده، حاکی از انباشت ذرات بود و قطر ذرات نیز محدوده ۷۰ تا ۸۰ نانومتر است. نانوذرات روکش شده با نشاسته (شکل (۲)) نشان دهنده قطر ذرات در محدود ۳۰ تا ۴۰ نانومتر و توزیع بهتر ذرات است. همچنین، این تصاویر نشان دهنده ساختار کروی نانوذرات آهن هستند.

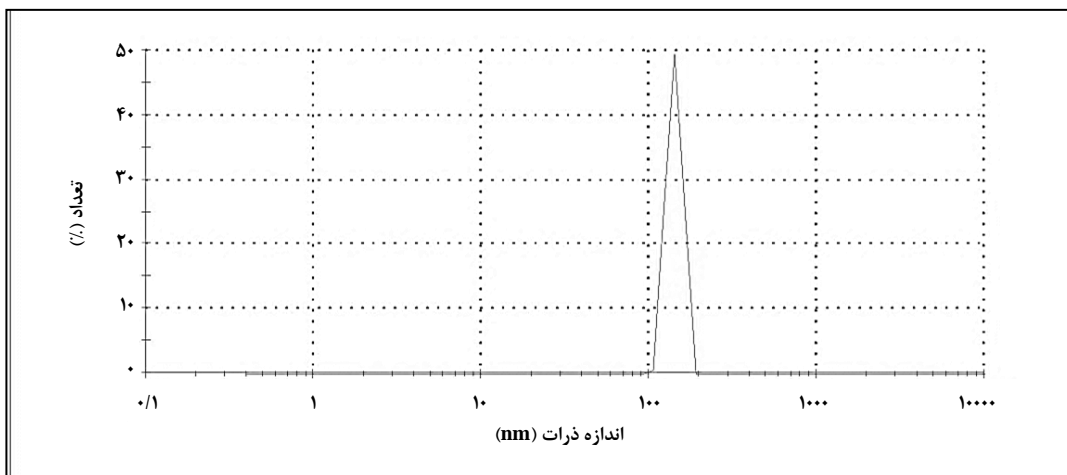


شکل ۱. تصاویر میکروسکوپی الکترونی (SEM) نانوذرات آهن- نیکل بدون روکش.

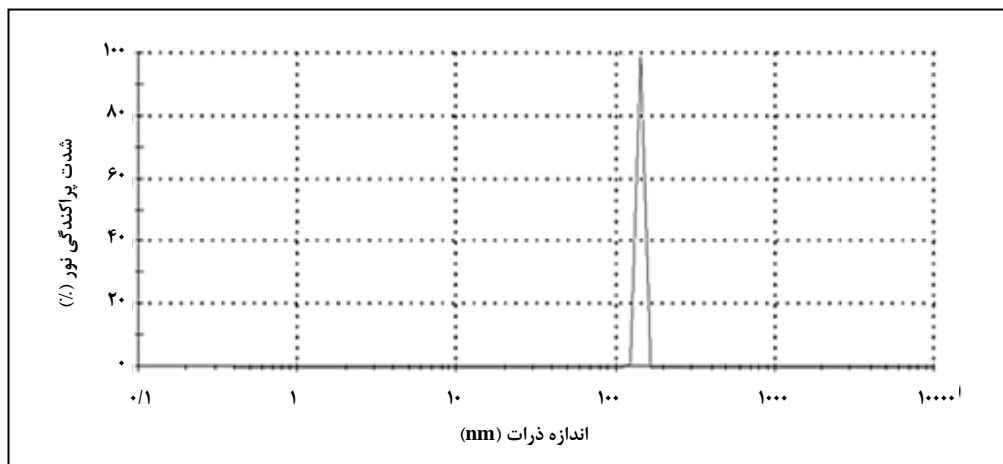


شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی (SEM) نانوذرات آهن-نیکل روکش شده با نشاسته حلال در آب.

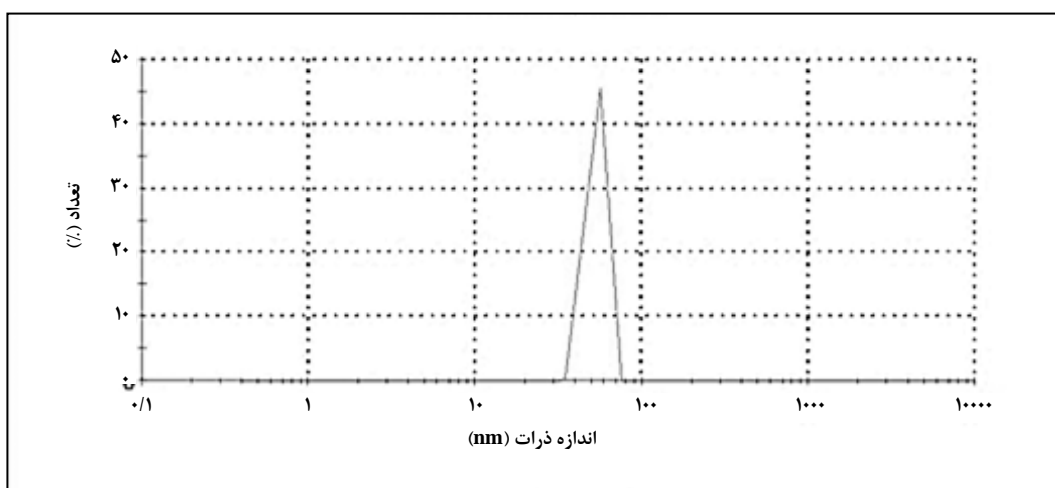
برای بررسی بیشتر ابعاد ذرات سنتز شده و نیز مقایسه نانو ذرات آهن خالص روکش نشده و نانو ذرات آهن روکش شده با نشاسته، از آزمون DLS استفاده شد. در این آزمون، از نانوذراتی که به ازای مصرف احیاگر به میزان استکیومتری سنتز شده بودند، استفاده شد. با توجه به شکل های (۳) و (۴) که مربوط به نانو ذرات آهن خالص و میزان مصرف احیاگر به نسبت استکیومتری هستند، قطر تقریبی ذرات ۱۴۲ nm محاسبه شد. با روکش دهی نانو ذرات با محلول نشاسته، با توجه به شکل های (۵) و (۶)، قطر ذرات مشاهده شده، ۵۷ nm تعیین شد. این نتایج نیز کاهش قطر ذرات با استفاده از روکش دهی نشاسته را تأیید می کنند.



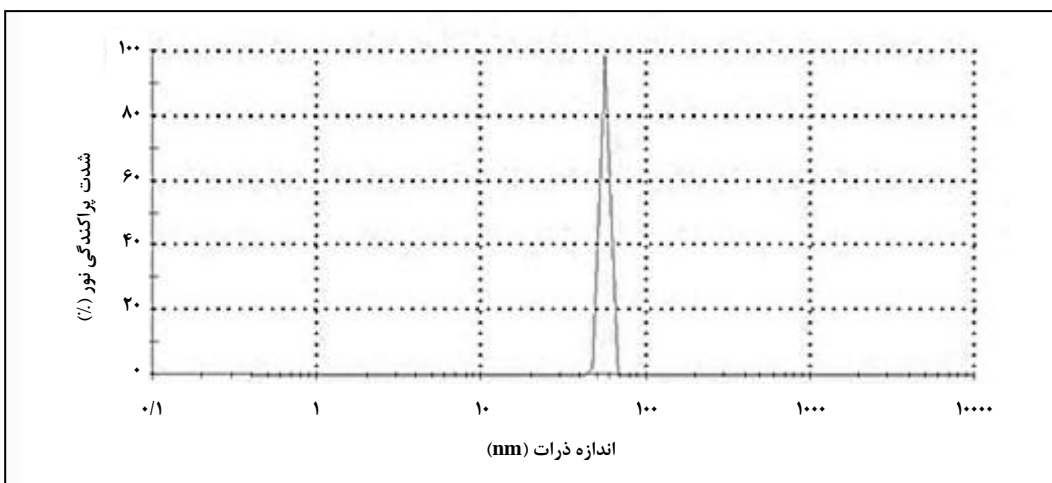
شکل ۳. نمودار توزیع اندازه نانو ذرات آهن خالص بر اساس تعداد.



شکل ۴. نمودار توزیع اندازه نانو ذرات آهن خالص بر اساس شدت پراکندگی نور.



شکل ۵. نمودار توزیع اندازه نانو ذرات آهن روکش شده با نشاسته بر اساس تعداد.

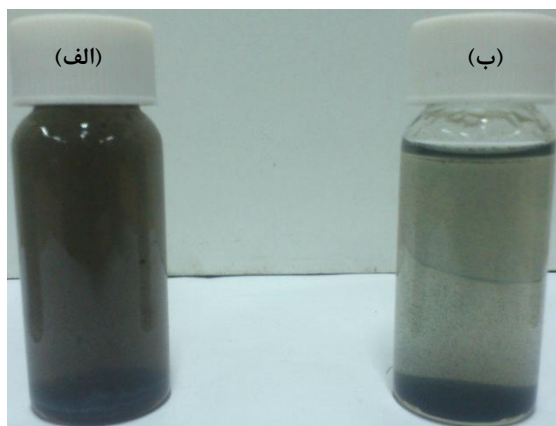


شکل ۶. نمودار توزیع اندازه نانو ذرات آهن با روکش نشاسته بر اساس شدت پراکندگی نور.

وان در والس کافی باشد [۱۲]، نشاسته به کمک نیروهای الکترواستاتیک مانع از انباشت نانوذرات صفر ظرفیتی می‌شود [۱۱].

### ۲-۳ آزمون پایداری

میزان پایداری نانوذرات آهن - نیکل به کمک سنجش زمان ته‌نشینی ذرات بررسی شد. نانوذرات آهن - نیکل ناپایدار بسیار سریع (در کمتر از ۳۰ دقیقه) ته‌نشین شدند (شکل (۷) - ب). در حالی که نانوذرات آهن - نیکل روکش شده با نشاسته در بیش از ۸ ساعت به صورت سوسپانسیون پایدار باقی ماندند (شکل (۸) - الف).



شکل ۸. پایداری نانو ذرات (الف) نانوذرات آهن - نیکل با روکش نشاسته؛ (ب) نانوذرات آهن - نیکل ناپایدار پس از گذشت ۸ ساعت از سنتز.



شکل ۷. پایداری نانوذرات تازه سنتز شده (الف) نانوذرات آهن - نیکل با روکش نشاسته؛ (ب) نانوذرات آهن - نیکل ناپایدار.

روکش دهی نانوذرات بعد از سنتز نانوذرات یعنی روش دوم، فلز دوم یعنی نیکل را روی سطح نانوذرات نگه می‌دارد، از این‌رو نیکل می‌تواند به عنوان کاتالیزور واکنش‌ها عمل کند. برخی از هیدروکربن‌های کلرینه در آب حلالیت محدودی دارند. از سوی دیگر، حلالیت آن‌ها در بسپارهای کشسان بسیار زیاد است، و بنابراین غشاهای نشاسته‌ای مانند یک رابنده برای آلاینده‌های هیدروکربنی کلر دار عمل می‌کنند [۱۳].

آزمون پایداری نانوذرات آهن - نیکل با روکش نشاسته نشان می‌دهد که ته‌نشینی و انباشت ذرات کاهش یافته و تحرک و انتقال پذیری آن افزایش یافته است. زمانی که تداخلها و کنش و واکنشها برای غلبه بر نیروی مغناطیسی بین مولکولی و نیروی ربایشی

- [6] Krajangpan, S., Kalita, H., Chisholm, B. J., Bezbaruah, A. N., "Iron Nanoparticles Coated with Amphiphilic Polysiloxane Graft Copolymers: Dispersibility and Contaminant Treatability", *Environmental science & technology*, vol. 46, 10130–10136, (2012).
- [7] Comba, S., Sethi, R., "Stabilization of highly concentrated suspensions of iron nanoparticles using shear-thinning gels of xanthan gum", *Water Research* 43 (15), 3717–3726, (2009).
- [8] Alidokht, L. A., Khataee, R., Reyhanitabar, A., Oustan, S., "Reductive removal of Cr(VI) by starch-stabilized Fe<sub>0</sub> nanoparticles in aqueous solution", *Desalination*, 270 105–110, (2011).
- [9] Wang, Q., Kanel, S. R., Park, H., Ryu, A., Choi, H., "Controllable synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoscale zerovalent iron with specific high Brunauer–Emmett–Teller surface area", *Journal of Nanoparticle Research*, 11 749–755, (2009).
- [10] Bokare, A. D., Chikate, R. C., Rode, C. V., Paknikar, K. M., "Effect of surface chemistry of Fe-Ni nanoparticles on mechanistic pathways of Azo dye degradation", *Environmental Science & Technology*, 41, 37–43, (2007).
- [11] He, F., Zhao, D., "Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water", *Environmental Science & Technology*, 39 3314–3320, (2005).
- [12] Krajangpan, S., Chisholm, B. J., Kalita, H., Bezbaruah, A. N., "Nanotechnologies for Water Environment Applications", *American Society of Civil Engineers*, 1st Ed., 191–212, Virginia, USA, (2009).
- [13] Savage, N., Diallo, M., Duncan, J., Street, A., Sustich, R., "Nanotechnology Application for clean water", *William Andrew Inc.*, 1st Ed., 293–309, New York, USA, (2009).

#### ۴. نتیجه گیری کلی

تأثیر روکش دهی نشاسته بر نانوذرات دو فلزی آهن-نیکل و پایداری سوسپانسیون این ذرات در این پژوهش بررسی شد. با بهره گیری از نشاسته به عنوان یک بسیار روکش شونده بر سطح نانوذرات آهن-نیکل، قطر ذرات به نحو قابل قبولی کاهش یافت و همچنین نشاسته مانع از انباشت نانوذرات شد. همچنین، گرایش ذرات به انباشت و ته نشینی کاهش یافت و سوسپانسیون نانوذرات مدت زمان بیشتری پایدار باقی ماند.

#### مراجع

- [1] Dong, H., Lo, I. M. C., "Influence of humic acid on the colloidal stability of surface-modified nano zero-valent iron", *Water research*, 47 419–427, (2013).
- [2] He, F., Zhao, D., Paul, C., "Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones", *Water research*, 44 2360–2370, (2010).
- [3] Fatisson, J., Ghoshal, S., Tufenkji, N., "Deposition of carboxymethylcellulose-coated zero-valent iron nanoparticles onto silica: roles of solution chemistry and organic molecules", *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 26 12832–12840, (2010).
- [4] He, F., Zhang, M., Qian, T., Zhao, D., "Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: column experiments and modeling", *Journal of colloid and interface science*, 334 96–102, (2009).
- [5] April, V. I., Bhaskar, R. A. V., Madhavi, V., Gangadhara, R. K., Madhavi, G., "Application of Carrageenan Stabilized Fe<sub>0</sub> Nanoparticles for the Degradation of Chlorpyrifos in water", *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 2 173–177, (2012).