

سنتز نانو بیوکامپوزیت نقره-پودر کف دریا

علی مه‌ری‌زاد*

گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۲/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۷/۱۵

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۲۴

چکیده

در تحقیق حاضر، ابتدا محلول کلونیدی نانوذرات نقره از احیاء نمک نیترات نقره به روش احیاء شیمیایی سنتز شد. در این روش پلی وینیل الکل (PVA) به عنوان عامل پایدارکننده و تری سدیم سیترات به عنوان عامل احیاء‌کننده مورد استفاده قرار گرفت. طیف سنجی جذب مرئی-فرابنفش (UV-Vis) و تکنیک پراکندگی دینامیکی نور (DLS) تشکیل نانوذرات نقره با اندازه متوسط ۴۳ نانومتر را تأیید کردند. در مرحله بعدی پودر کف دریا خریداری شده، چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و پس از خشک کردن از الک عبور داده شد تا ذرات با اندازه یکنواخت حاصل شوند. ترکیب اجزاء سازنده پودر آماده سازی شده با استفاده از طیف سنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) شناسایی شد. برای تهیه نانو بیوکامپوزیت مورد نظر، مقدار مناسبی از محلول کلونیدی نانوذرات نقره سنتز شده با مقدار معینی از پودر کف دریا آماده سازی شده، تحت امواج اولتراسونیک مخلوط شدند. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) بیانگر توزیع یکنواخت نانوذرات نقره در بستر پودر کف دریا بود.

واژگان کلیدی: نانوذرات نقره، احیاء شیمیایی، پودر کف دریا، نانو بیوکامپوزیت

۱- مقدمه

امروزه استفاده از ذرات فلزی صفر ظرفیتی در پاکسازی آب‌ها و خاک‌های آلوده، موضوع بسیاری از تحقیقات بوده و مقالات منتشر شده در این زمینه حاکی از آن است که این ذرات (بوژه در مقیاس نانو) توانایی فوق‌العاده‌ای دارند. در سال‌های اخیر پیشرفت‌های چشمگیری در تبدیل آلاینده‌های آلی و معدنی به ترکیبات بی‌ضرر با استفاده از فلزات صفر ظرفیتی نظیر آهن صورت پذیرفته است [۱-۵]. اساس کار برد این است که آلاینده‌های زیست محیطی می‌توانند فلزات صفر ظرفیتی را اکسید نموده و خود احیاء شوند. مشکل اصلی استفاده از نانوذرات فلزات صفر ظرفیتی این است که چنین ذراتی به دلیل واکنش پذیری بسیار بالا به سرعت اکسید شده و یا کلوخه‌ای می‌شوند که این امر منجر به کاهش مکان‌های فعال می‌شود. راه حل این مشکل تهیه کامپوزیت‌هایی است که قادر به تثبیت و نگهداری این نانوذرات می‌باشند. در نتیجه، امروزه مطالعاتی در زمینه نگهداری و تثبیت این نانوذرات بر روی مواد مختلفی مانند زئولیت‌ها، خاک رس، کربن فعال صورت پذیرفته است [۶-۸]. در سال‌های اخیر نانوذرات نقره کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف پیدا کرده‌اند که از آن جمله می‌توان به کاربرد این ذرات در حذف آلاینده‌ها اشاره کرد

[۹-۱۲]. نانوذرات نقره با استفاده از روش‌های مختلفی مانند احیاء شیمیایی، الکتروشیمیایی، فوتوکاتالیزوری و غیره تهیه شده- اند [۱۳-۱۶]. یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای سنتز نانوذرات نقره، احیاء شیمیایی محلول نمک‌های نقره به وسیله عوامل احیاءکننده مناسب می‌باشد که در فرآیند سنتز، کاتیون‌های نقره با استفاده از عامل احیاءکننده احیاء شده و بصورت ذرات نقره صفر ظرفیتی حاصل می‌شوند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، مشکل اصلی استفاده از نانوذرات فلزات صفر ظرفیتی، سرعت اکسید شدن بسیار بالای چنین ذراتی است که منجر به کاهش مکان‌های فعال می‌شود و راه حل این مشکل، تثبیت و نگهداری چنین ذراتی در بستر کامپوزیت‌ها می‌باشد. به همین منظور در تحقیق حاضر در نظر است از پودر کف دریا به عنوان بستر کامپوزیت استفاده شود. کف دریا، غضروف پشت نرم تنی است که مخصوص آب‌های شور است و هنگامی که این نرم تن می‌میرد و بدنش توسط ماهی‌ها خورده می‌شود این غضروف توسط ماهی‌ها قابل خوردن نبوده و چون سبک است به سطح آب دریا آمده و توسط امواج به سمت ساحل کشیده می‌شود و توسط مردم محلی جمع آوری شده و پس از خشک شدن به قیمت ناچیزی جهت تغذیه پرندگان و یا سایر مصارف نظیر پودر سفید کننده دندان به فروش می‌رسد [۱۷ و ۱۸]. در این تحقیق در نظر است ابتدا نانوذرات نقره به روش احیاء شیمیایی سنتز شده و از آمیختن این نانوذرات با پودر کف دریا، نانو بیوکامپوزیت نقره-پودر کف دریا تهیه شود.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

پودر کف دریا از فروشگاه عطاری خریداری شد. نیترات نقره (AgNO_3)، پلی وینیل الکل (PVA) و تری سدیم سیترات ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) از شرکت مرک تهیه شد. در تمامی آزمایشات از آب دوبار تقطیر (دیونیزه) استفاده شد. برای تهیه نانو بیوکامپوزیت نقره- پودر کف دریا از دستگاه اولتراسونیک Elma T 460/H, 170 W, 35 kHz استفاده شد. به منظور شناسایی نانوذرات نقره سنتز شده از اسپکتروفوتومتر دو شعاعی مرئی فرابنفش (UV-Vis^2) Shimadzu UV-1700 و دستگاه پراکندگی دینامیکی نور (DLS^3) Nanosize ZS 3600 Malvern استفاده شد. جهت ارزیابی عناصر و اجزاء سازنده پودر کف دریا از طیف‌سنج فلورسانس اشعه ایکس (XRF^4) Oxford ED 2000 استفاده گردید. برای بررسی ریخت شناسی (مورفولوژی) کامپوزیت تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی Tescan MIRA3FEG (FE-SEM^5) استفاده شد.

² Ultraviolet-Visible

³ Dynamic light scattering

⁴ X-ray fluorescence

⁵ Filed emission scanning electron microscopy

۲-۲- روش سنتز نانوذرات نقره

ابتدا محلول کلوئیدی نانوذرات نقره از احیاء نمک نیترات نقره به روش احیاء شیمیایی سنتز شد. برای این منظور در ارلن مایر کاملاً تمیز ۵۰۰ میلی‌لیتری مقدار ۲۲۵ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر ریخته شد و بر روی آن ۲۵ میلی‌لیتر پلی وینیل الکل ۱٪ اضافه شد و مخلوط حاصل بر روی همزن مغناطیسی (با دور ۸۰۰ rpm) مجهز به هیتر قرار داده شد و تا نزدیکی نقطه جوش حرارت داده شد. قبل از جوشیدن محلول، ۵۰۰ میکرولیتر از نیترات نقره ۴۰ مولار اضافه شد و در حین جوشیدن ۳ میلی‌لیتر از تری‌سدیم سیترات ۱۵٪ بصورت قطره قطره اضافه شد. ارلن حاوی محتویات فوق در درون مخلوط آب و یخ قرار داده شد تا دمای آن به ۷-۸ درجه سلسیوس کاهش یابد.

۲-۳- روش آماده‌سازی پودر کف دریا

پودر کف دریا خریداری شده، چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و پس از خشک کردن از الک عبور داده شد تا ذرات با اندازه یکنواخت حاصل شوند.

۲-۴- روش تهیه نانو بیوکامپوزیت نقره-پودر کف دریا

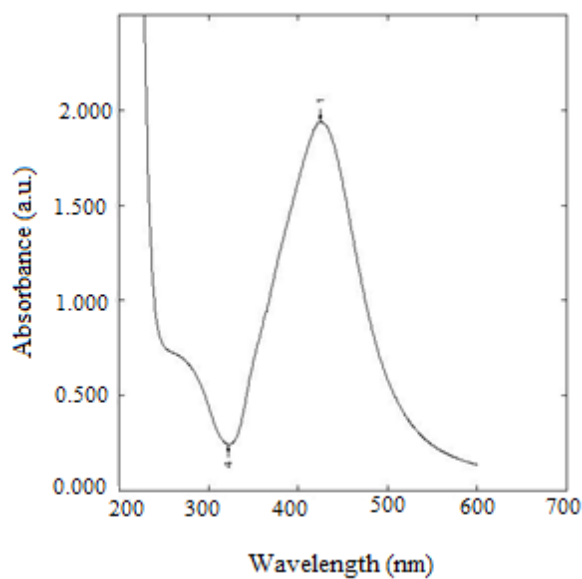
به منظور تهیه نانو بیوکامپوزیت نقره-پودر کف دریا، ارلن محتوی ۲۰۰ میلی‌لیتر محلول کلوئیدی نانوذرات نقره سنتز شده به مدت ۵ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک (با فرکانس ۴۵ کیلو هرتز و قدرت ۱۰۰٪) قرار داده شد، سپس ۲۰ گرم از پودر کف دریای آماده‌سازی شده بر روی آن اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار داده شد. نهایتاً مخلوط تهیه شده با استفاده از قیف بوختر صاف شد و پودر حاصل در داخل آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ ساعت خشک شد.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

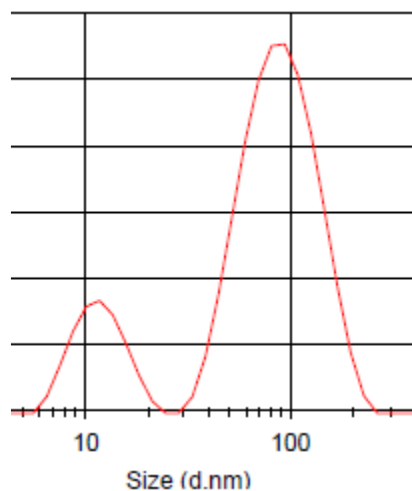
در این بخش به ترتیب، نتایج حاصل از ارزیابی کیفیت نانوذرات نقره سنتز شده، پودر کف دریا آماده‌سازی شده و نانو بیوکامپوزیت نقره-پودر کف دریا تهیه شده ارائه شده است.

۳-۱- شناسائی نانوذرات نقره سنتز شده

به منظور شناسائی نانوذرات نقره سنتز شده و نیز تعیین سایز و دامنه توزیع نانوذرات به ترتیب از طیف حاصل از طیفسنجی جذب مرئی فرابنفش (UV-Vis) و نمودار بدست آمده از تکنیک پراکندگی دینامیکی نور (DLS) بهره برده شد که نتایج در شکل‌های ۱ و ۲ شده است.



شکل ۱. طیف جذبی UV-Vis نانوذرات نقره سنتز شده



شکل ۲. نمودار DLS نانوذرات نقره سنتز شده

همان طور که از شکل ۱ مشاهده می شود حداکثر طول موج جذب محلول کلوئیدی نانوذرات نقره برابر ۴۶۵ نانومتر می باشد که این مقدار از مشخصات جذبی نانوذرات نقره در ناحیه مرئی-فرابنفش بوده و در توافق با یافته های دیگر پژوهشگران می باشد [۱۹]. با توجه به شکل ۲ نیز ملاحظه می شود میانگین سایز ذرات نقره سنتز شده برابر ۴۳/۱۳ نانومتر می باشد.

۳-۲- شناسایی پودر کف دریا

جهت شناسایی عناصر و اجزاء سازنده پودر کف دریا از تکنیک طیفسنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) استفاده شد که نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است.

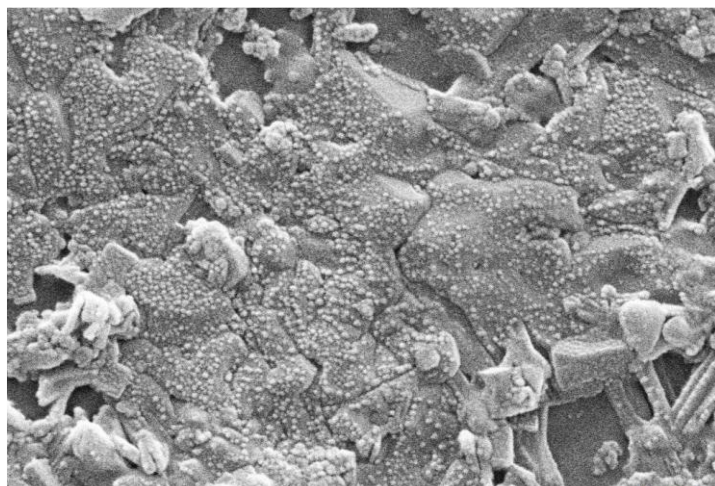
جدول ۱. نتایج آنالیز XRF پودر کف دریا

ترکیب شیمیایی	درصد وزنی (%)
CaO	۹۲/۵۴
Na ₂ O	۱/۷۸
SO ₃	۱/۷۴
MgO	۱/۴۳
Cl	۰/۷۹
SrO	۰/۶۲
SiO ₂	۰/۴۴
Fe ₂ O ₃	۰/۴۳
K ₂ O	۰/۱۴

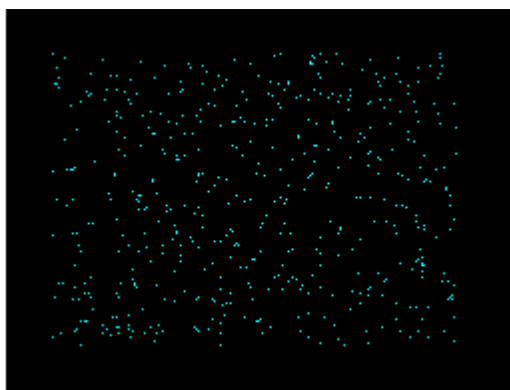
با توجه به نتایج مندرج در جدول ۱ ملاحظه می‌شود که قسمت اعظم پودر از اکسید کلسیم تشکیل شده است.

۳-۳- شناسائی نانو بیوکامپوزیت نقره-پودر کف دریا

به منظور ارزیابی ریخت شناسی (مورفولوژی) کامپوزیت تهیه شده و نیز بدست آوردن نقشه نقطه به نقطه (Dot mapping) آن، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) استفاده شد که تصاویر حاصل در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳. تصویر FE-SEM نانو بیوکامپوزیت نقره-پودر کف دریا



شکل ۴. Dot mapping نانو بیوکامپوزیت نقره-پودر کف دریا

با توجه به تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و نقشه نقطه به نقطه نانو بیوکامپوزیت تهیه شده (شکل های ۳ و ۴) ملاحظه می شود که توزیع نانوذرات نقره در بستر پودر کف دریا بصورت کاملاً یکنواخت می باشد که حاکی از موفقیت در تثبیت و نگهدای نانوذرات نقره در بستر کامپوزت می باشد که این امر می تواند در کاربرد نانوذرات نقره در زمینه های رفع آلودگی ترکیبات آلی نقش بسزائی ایفا کند.

۴- نتیجه گیری

طیف جذبی UV-Vis و نمودار DLS مؤید سنتز نانوذرات نقره با قطر متوسط ۴۳/۱۳ نانومتر می باشد. شناسائی ترکیب شیمیایی پودر کف دریا با تکنیک XRF نشان داد که بخش اعظم آن از اکسید کلسیم تشکیل شده است. تصاویر حاصل از FE-SEM و Dot mapping حاکی از آن است که توزیع ذرات نقره در بستر پودر کف دریا بصورت یکنواخت صورت پذیرفته است.

۵- مراجع

- [1] X. Fan, F. Zhang, G. Zhang, J. Du, *Dyes Pigments*, **75** (2007) 189.
- [2] C. J. Liao, T. L. Chung, W. L. Chen, S. L. Kuo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **265** (2007) 189.
- [3] Y. H. Hwang, D. G. Kim, H. S. Shin, *Journal of Hazardous Materials*, **185** (2011) 1513.
- [4] T. Almeelbi, A. Bezbaruah, *Journal of Nanoparticle Research*, **14** (2012) 900.
- [5] M. Agrwal, D. Patel, *International Journal of Environmental Research*, **9** (2015) 1055.
- [6] G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, A. A. Khodadadi, J. Fraissard, *Catalysis Today*, **72** (2002) 115.
- [7] M. M. Hossain, M. A. Al-Saleh, M. A. Shalabi, T. Kimura, T. Inui, *Applied Catalysis: A*, **274** (2004) 43.
- [8] F. Marahel, M. Ghaedi, S. Nasiri Kokhdan, *Fresenius Environmental Bulletin*, **21** (2012) 163.
- [9] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, H. T. Son, C. W. Won, D. Y. Maeng, *Material Research Bulletin*, **38** (2003) 949.

- [10] A. Panacek, L. Kvittek, R. Prucek, M. Kolar, R. Vecerova, N. Pizurova, *Journal of Physical Chemistry*, **110** (2006) 16248.
- [11] S. Shrivastava, T. Bera, A. Roy, G. Singh, P. Ramachandrarao, D. Dash, *Nanotechnology*, **18** (2007) 103.
- [12] B. Reidy, A. Haase, A. Luch, K. A. Dawson, I. Lynch, *Materials*, **6** (2013) 2295.
- [13] E. Sumesh, M. S. Bootharaju, A. T. Pradeep, *Journal of Hazardous Materials*, **189** (2011) 450.
- [14] J. Pal, M. Kanti Deb, D. K. Deshmukh, D. Verma, *Applied Water Science*, **3** (2013) 367.
- [15] A. Ebeling, V. Hartmann, A. Rockman, A. Armstrong, R. Balza, J. Erbe, D. Ebeling, *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, **2** (2013) 16.
- [16] T. Ahmed, Z. Ahmad Bhatti, F. Maqbool, Q. Mahmood Faridullah, S. Qayyum, N. Mushtaq, *Desalination and Water Treatment*, **57** (2016) 1.
- [17] J. Cadman, S. Zhou, Y. Chen, Q. Li, *Journal of Bionic Engineering*, **9** (2012) 367.
- [18] M. R. Shushizadeh, E. Moghimi Pour, A. Zare, Z. Lashkari, *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, **6** (2015) 133.
- [19] A. R. Kiasat, R. Mirzajani, F. Ataeian, M. Fallah-Mehrjard, *Chinese Chemical Letters*, **21** (2010) 1015.