

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی عمران

پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش محیط زیست

پایدارسازی نانو ذرات اکسیدهای فلزی در محلول های آبی با استفاده از بیوسورفکتانت

نگارنده: نگین رحمتی

استاد راهنما
دکتر بهناز دهرآزما

بهمن ۱۳۹۵

گروه مهندسی محیط زیست

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم نگین رحمتی

تحت عنوان: پایدار سازی نانو ذرات اکسیدهای فلزی در محلول های آبی با استفاده از

بیوسورفاکتانت

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی

ارشد مورد ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی		نام و نام خانوادگی
	نام و نام خانوادگی		نام و نام خانوادگی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی		نام و نام خانوادگی
			نام و نام خانوادگی

تقدیم‌نامه

تقدیم به خدایی که آفرید

جهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را ...

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید

تقدیم به مادر عزیز و مهربان و پدر بزرگوارم.

سپاس‌گزاری

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده‌ی کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره‌ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه‌های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه‌سار بنده‌نوازی‌هایش پایان‌نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می‌دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریگرشان نبود، هرگز این پایان‌نامه به انجام نمی‌رسید.

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه سرکار خانم دکتر دهرآزما که باکرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی‌های کارساز و سازنده بارور ساختند و در کمال سعه‌صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند، تقدیر و تشکر نمایم.

با تقدیر و درود فراوان از اساتید بزرگوار جناب آقایان دکتر سید فضل الله ساغروانی و دکتر سعید گلیان که با لطف بی‌دریغشان زحمت داوری این پایان‌نامه را متقبل شدند.

از کارشناسان محترم دانشکده عمران خانم مهندس کیوانلو، آقای مهندس محمدی و آقای مهندس خسروی به‌خاطر کمک‌های بی‌دریغشان سپاسگزارم.

و با تشکر خالصانه خدمت همه کسانی که به نوعی مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده‌اند؛

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

تعهدنامه

اینجانب نگین رحمتی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته عمران-مهندسی محیط زیست دانشکده عمران دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه پایدار سازی نانو ذرات اکسیدهای فلزی در محلول های آبی با استفاده از بیوسورفاکتانت تحت راهنمایی دکتر بهناز دهرآزما متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضاء دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

چکیده

در دهه‌های اخیر از نانوذرات در زمینه‌های مختلف پزشکی، دارویی، آرایشی، پاک‌سازی محیط زیست استفاده شده است. تثبیت این مواد کارایی آن‌ها را بهبود بخشیده و تنوع استفاده از نانوذرات را افزایش می‌دهد. تحقیق حاضر با هدف تثبیت نانوذرات اکسید آهن III توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین پایه‌گذاری گردیده است. نانوذره‌ی اکسید آهن III با خلوص ۹۹/۵٪ و اندازه‌ی ۴۵nm مورد استفاده قرار گرفت. تاثیر پارامترهای موثر شامل pH، زمان ماند، غلظت نانوذرات و غلظت بیوسورفاکتانت در فرآیند تثبیت نانوذرات مورد بررسی قرار گرفت. pH معادل ۷، pH بهینه جهت تثبیت در حضور دو بیوسورفاکتانت تعیین گردید. با توجه به نتایج بدست آمده زمان ماند بر تثبیت نانوذرات با رمنولیپید تاثیر داشته و با بالا رفتن زمان، میزان پایداری نانوذرات افزایش می‌یابد ولی زمان ماند در فرآیند تثبیت توسط بیوسورفاکتانت ساپونین تاثیری نداشته است. دو بیوسورفاکتانت انتخابی در غلظت ۰/۱٪ توانایی تثبیت سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ppm نانوذرات را دارا بوده‌اند. کاهش غلظت بیوسورفاکتانت رمنولیپید از ۰/۱٪ به ۰/۰۱٪ و در نهایت ۰/۰۰۱٪ موجب کاهش درصد تثبیت نانوذرات به ترتیب به میزان ۸۵٪ و ۵۸٪ در غلظت ۲۰۰ppm شده است. بیوسورفاکتانت ساپونین در غلظت پایین (۰/۰۰۱٪) نیز توانایی تثبیت نانوذرات در هر سه غلظت مورد نظر ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ppm را نشان داده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که فرآیند تثبیت بر افزایش قطر ذرات در حضور ساپونین در مقایسه با رمنولیپید تاثیر بیشتری داشته است. افزایش پتانسیل زتای نانوذرات پس از تثبیت با سورفاکتانت‌ها (رمنولیپید: ۳۸/۷-، ساپونین: ۲۴/۶۷-) نشانه‌ی پایدار شدن کلئیدها در آب است.

واژگان کلیدی: نانوذرات اکسید آهن، تثبیت، بیوسورفاکتانت، رمنولیپید، ساپونین

فهرست عنوان‌ها

فصل ۱ کلیات..... ۱

- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- بیان مسئله ۴
- ۳-۱- ضرورت انجام پژوهش ۵
- ۴-۱- هدف‌ها و کاربردهای پژوهش ۶
- ۵-۱- روش انجام تحقیق ۶
- ۶-۱- سازمان‌بندی پایان‌نامه ۷

فصل ۲ مطالعات پیشین..... ۹

- ۱-۲- مقدمه ۱۰
- ۲-۲- نانوذرات ۱۰
- ۱-۲-۲- نانوذرات اکسید آهن و کاربردهای آن ۱۱
- ۳-۲- سورفاکتانت‌ها ۱۳
- ۱-۳-۲- بیوسورفاکتانت‌ها ۱۶
- ۲-۳-۲- رمنولپید ۱۷
- ۳-۳-۲- ساپونین ۲۰
- ۴-۲- فرآیند تثبیت نانوذرات ۲۲
- ۵-۲- مطالعات پیشین در ارتباط با تثبیت نانوذرات ۲۵

فصل ۳ مواد و روش‌ها..... ۲۹

- ۱-۳- مقدمه ۳۰
- ۲-۳- مواد مورد استفاده در این پژوهش ۳۰
- ۱-۲-۳- نانوذرات ۳۰
- ۲-۲-۳- بیوسورفاکتانت ۳۲
- ۳-۳- روش‌های مورد استفاده ۳۲
- ۱-۳-۳- انتخاب نانوذرات ۳۲
- ۲-۳-۳- فرآیند تثبیت نانوذره اکسید آهن III با بیوسورفاکتانت ۳۳
- ۳-۳-۳- ارزیابی میزان تثبیت نانوذرات ۳۵
- ۴-۳-۳- روش بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند تثبیت نانوذرات با بیوسورفاکتانت‌های رمنولپید و ساپونین ۳۷
- ۵-۳-۳- اندازه‌گیری غلظت بحرانی میسل (CMC) بیوسورفاکتانت ۳۹

- ۴۰-.....DLS-۳-۶ آنالیز
- ۴۱-.....۳-۷ اندازه‌گیری پتانسیل زتا

فصل ۴ نتایج و بحث.....۴۵

- ۴۶-۱-۴ مقدمه.....
- ۴۶-۲-۴ غلظت بحرانی میسل.....
- ۴۷-۴-۲-۱ اندازه‌گیری CMC با استفاده از تغییرات رسانایی الکتریکی.....
- ۴۸-۴-۲-۲ اندازه‌گیری CMC با استفاده از تغییرات کدورت.....
- ۳-۴-۳ بهینه‌سازی فرآیند تثبیت نانوذرات اکسید آهن III با استفاده از بیوسورفاکتانت‌های رمنولپید و ساپونین.....
- ۵۰-۴-۳-۱ تاثیر pH.....
- ۵۶-۴-۳-۲ تاثیر غلظت نانوذرات.....
- ۵۸-۴-۳-۳ تاثیر زمان ماند.....
- ۶۳-۴-۳-۴ تاثیر غلظت بیوسورفاکتانت.....
- ۶۹-۴-۴-۱ بررسی مکانیسم تثبیت نانوذرات اکسید آهن III با استفاده از بیوسورفاکتانت.....
- ۶۹-۴-۴-۱ اندازه‌گیری سایز ذرات با استفاده از DLS.....
- ۷۲-۴-۴-۲ پتانسیل زتا.....
- ۷۷-۴-۴-۳ تحرک‌پذیری نانوذرات محلول تثبیت‌شده.....

فصل ۵ نتیجه‌گیری و پیشنهادها.....۸۱

- ۸۲-۱-۵ مقدمه.....
- ۸۲-۲-۵ تثبیت نانوذرات.....
- ۸۲-۵-۲-۱ انتخاب نانوذرات.....
- ۸۲-۵-۲-۲ انتخاب تثبیت‌کننده.....
- ۸۳-۵-۲-۳ روش تثبیت نانوذرات.....
- ۸۳-۵-۳-۱ جمع‌بندی نتایج تاثیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی در فرآیند تثبیت.....
- ۸۳-۵-۳-۱ تاثیر pH.....
- ۸۳-۵-۳-۲ تاثیر غلظت نانوذرات.....
- ۸۴-۵-۳-۳ تاثیر زمان ماند.....
- ۸۴-۵-۳-۴ تاثیر غلظت بیوسورفاکتانت.....
- ۸۵-۴-۵ جمع‌بندی نتایج حاصل از آزمایش‌های DLS و پتانسیل زتا.....
- ۸۶-۵-۵ پیشنهادها برای مطالعات آتی.....

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲: ساختار سورفاکتانت (Becher 1965) ۱۳
- شکل ۲-۲: مولکول‌های سورفاکتانت قبل از تشکیل میسل (Becher 1965) ۱۵
- شکل ۳-۲: مولکول‌های سورفاکتانت پس از تشکیل میسل (Becher 1965) ۱۵
- شکل ۴-۲: ترکیب شیمیایی ۴ نوع رمنولیپید ((الف) رمنولیپید نوع I، (ب) رمنولیپید نوع II، (ج) رمنولیپید نوع III و (د) رمنولیپید نوع VI) (Becher 1965) ۱۹
- شکل ۵-۲: ساختار شیمیایی ساپونین (Stanimirova et al. 2011) ۲۱
- شکل ۶-۲: مراحل پوشش‌دار شدن نانوذره توسط سورفاکتانت (Ashtiani et al. 2015) ۲۳
- شکل ۱-۳: آزمایش توزیع اندازه‌ی ذرات Fe_3O_4 بدون حضور بیوسورفاکتانت در آب ۳۱
- شکل ۲-۳: اندازه‌ی ذرات Fe_3O_4 بدون حضور بیوسورفاکتانت ۳۱
- شکل ۳-۳: نتایج آزمایش XRD نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) ۳۲
- شکل ۴-۳: نانوذرات اکسید آهن ۳۳
- شکل ۵-۳: نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده توسط بیوسورفاکتانت‌ها (الف) رمنولیپید (ب) ساپونین ۳۴
- شکل ۶-۳: فلوجارت فرآیند تثبیت نانوذرات توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین ۳۶
- شکل ۷-۳: طریقه‌ی شکست نور تابیده‌شده به ذرات در DLS (Bhattacharjee 2016) ۴۱
- شکل ۸-۳: نمایش پتانسیل زتا در سطح ذره‌ی کلئیدی (Bhattacharjee 2016) ۴۲
- شکل ۱-۴: غلظت بحرانی رمنولیپید بر اساس تغییرات رسانایی الکتریکی ۴۷
- شکل ۲-۴: غلظت بحرانی ساپونین بر اساس تغییرات رسانایی الکتریکی ۴۸
- شکل ۳-۴: غلظت بحرانی رمنولیپید بر اساس تغییرات کدورت ۴۹
- شکل ۴-۴: غلظت بحرانی ساپونین بر اساس تغییرات کدورت ۵۰
- شکل ۵-۴: تأثیر pH محلول رمنولیپید بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm (غلظت رمنولیپید ۰/۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت) ۵۱

شکل ۴-۶: تأثیر pH محلول رمنولیپید بر روند تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در غلظت‌های (الف) ۵۰ ppm، (ب) ۱۰۰ ppm و (ج) ۲۰۰ ppm (غلظت رمنولیپید ۰/۱٪ و زمان ماند ۲۴ ساعت)..... ۵۳

شکل ۴-۷: تأثیر pH محلول ساپونین بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm (غلظت ساپونین ۰/۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت) ۵۴

شکل ۴-۸: تأثیر pH محلول ساپونین بر روند تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در غلظت‌های (الف) ۵۰ ppm، (ب) ۱۰۰ ppm و (ج) ۲۰۰ ppm (غلظت ساپونین ۰/۱٪ و زمان ماند ۲۴ ساعت) ۵۶

شکل ۴-۹: تأثیر غلظت نانوذرات اکسید آهن III بر فرآیند تثبیت با استفاده از رمنولیپید (غلظت رمنولیپید ۰/۱٪، pH=۷ و زمان ماند ۲۴ ساعت) ۵۷

شکل ۴-۱۰: تأثیر غلظت نانوذرات اکسید آهن III بر فرآیند تثبیت با استفاده از ساپونین (غلظت ساپونین = ۰/۱٪، pH=۷ و زمان ماند = ۲۴ ساعت) ۵۸

شکل ۴-۱۱: تأثیر زمان ماند بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با رمنولیپید (الف)؛ غلظت ۵۰ ppm (ب)؛ غلظت ۱۰۰ ppm (ج)؛ غلظت ۲۰۰ ppm (pH=۷، غلظت رمنولیپید = ۰/۱٪ و زمان ماند = ۲۴ ساعت) ۶۱

شکل ۴-۱۲: تأثیر زمان ماند بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با ساپونین (الف)؛ غلظت ۵۰ ppm (ب)؛ غلظت ۱۰۰ ppm (ج)؛ غلظت ۲۰۰ ppm (pH=۷، غلظت ساپونین = ۰/۱٪ و زمان ماند = ۲۴ ساعت) ۶۳

شکل ۴-۱۳: نانوذرات Fe₃O₄ (الف) بدون حضور بیوسورفاکتانت (ب) تثبیت شده با رمنولیپید (ج) تثبیت شده با ساپونین (pH=۷، زمان ماند محلول تثبیت شده = ۲۴ ساعت، غلظت نانوذرات ۱۰۰ ppm و غلظت بیوسورفاکتانت = ۰/۱٪) ۶۴

شکل ۴-۱۴: نشست نانوذرات اکسید آهن بدون حضور بیوسورفاکتانت (pH=۷ و غلظت نانوذرات = ۱۰۰ ppm) ۶۵

شکل ۴-۱۵: تأثیر غلظت رمنولیپید بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن (الف)؛ نمونه با غلظت رمنولیپید ۰/۱٪ (ب)؛ نمونه با غلظت رمنولیپید ۰/۰۱٪ و (ج)؛ نمونه با غلظت رمنولیپید ۰/۰۰۱٪ (pH=۷، زمان ماند = ۲۴ ساعت) ۶۷

- شکل ۴-۱۶: تأثیر غلظت ساپونین بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن (الف)؛ نمونه با غلظت ساپونین ۰.۱٪. (ب)؛ نمونه با غلظت ساپونین ۰.۰۱٪ و (ج)؛ نمونه با غلظت ساپونین ۰.۰۰۱٪ (pH=۷).
 ۶۹..... زمان ماند = ۲۴ ساعت)
- شکل ۴-۱۷: توزیع اندازه‌ی نانوذرات Fe₃O₄ بدون حضور بیوسورفاکتانت در آب ۷۱
- شکل ۴-۱۸: توزیع اندازه‌ی نانوذرات Fe₃O₄ تثبیت شده با استفاده از رمنولیپید (pH=۷، غلظت رمنولیپید = ۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات ۱۰۰ ppm) ۷۱
- شکل ۴-۱۹: توزیع اندازه‌ی نانوذرات Fe₃O₄ تثبیت شده با استفاده از ساپونین (pH=۷، غلظت ساپونین = ۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات ۱۰۰ ppm) ۷۲
- شکل ۴-۲۰: توزیع مقادیر پتانسیل زتای نانوذرات Fe₃O₄ بدون حضور بیوسورفاکتانت در آب (pH=۷ و غلظت نانوذرات = ۱۰۰ ppm) ۷۴
- شکل ۴-۲۱: توزیع مقادیر پتانسیل زتای نانوذرات Fe₃O₄ تثبیت شده با استفاده از رمنولیپید (pH=۷، غلظت رمنولیپید = ۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات = ۱۰۰ ppm) ۷۴
- شکل ۴-۲۲: توزیع مقادیر پتانسیل زتای نانوذرات Fe₃O₄ تثبیت شده با استفاده از ساپونین (pH=۷، غلظت ساپونین = ۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات: ۱۰۰ ppm) ۷۶
- شکل ۴-۲۳: تحرک پذیری نانوذرات Fe₃O₄ بدون حضور بیوسورفاکتانت در آب (pH=۷ و غلظت نانوذرات = ۱۰۰ ppm) ۷۸
- شکل ۴-۲۴: تحرک پذیری نانوذرات Fe₃O₄ تثبیت شده توسط رمنولیپید (pH=۷، غلظت رمنولیپید = ۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات = ۱۰۰ ppm) ۷۸
- شکل ۴-۲۵: تحرک پذیری نانوذرات Fe₃O₄ تثبیت شده با استفاده از ساپونین (pH=۷، غلظت ساپونین = ۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات = ۱۰۰ ppm) ۷۹

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱ توزیع اندازه‌ی نانوذرات Fe_3O_4 در آب بدون بیوسورفاکتانت و در حضور بیوسورفاکتانت بر حسب nm ($\text{pH}=7$)، غلظت رمنولیپید = $1/100$ ، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات 100 ppm ۷۰
- جدول ۲-۴: تغییرات پتانسیل زتای نانوذرات اکسید آهن III تثبیت شده با رمنولیپید بر حسب (mV) ($\text{pH}=7$)، غلظت رمنولیپید = $1/100$ ، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات 100 ppm ۷۳
- جدول ۳-۴: تغییرات پتانسیل زتای نانوذرات اکسید آهن III تثبیت شده با ساپونین بر حسب (mV) ($\text{pH}=7$)، غلظت ساپونین = $1/100$ ، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات 100 ppm ۷۶
- جدول ۴ تغییرات تحرک پذیری نانوذرات اکسید آهن قبل از تثبیت در آب و پس از تثبیت توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین ($\text{pH}=7$)، غلظت رمنولیپید = $1/100$ ، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات 100 ppm ۷۹

فصل ۱ کلیات

در این فصل کلیاتی در خصوص پژوهش انجام شده شامل تعریف مسئله و ضرورت انجام پژوهش و همچنین ساختار کلی پایان نامه ارائه شده است. در دهه های اخیر با توجه به پیشرفت تکنولوژی، استفاده از نانو فناوری در عرصه های گوناگون افزایش یافته است. نانو فناوری رشته ای از دانش کاربردی است که ابعاد وسیعی از علوم مختلف را شامل می شود. می توان چنین بیان نمود که نانو فناوری استفاده ای کاربردی از موادی با ابعاد بسیار کوچک است که اثرات فیزیکی و شیمیایی جدید را از خود نشان می دهند. نانو ذرات را می توان چنین تعریف نمود که ذراتی هستند که حداقل یک بعد آن ها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است و نزدیک یا بیشتر از ۵۰ درصد این ذرات، از نظر تعداد، این ویژگی را دارا باشند (Bhattacharjee 2016). نانو فناوری یک دانش میان رشته ای است و به رشته هایی چون مهندسی مواد، پزشکی، داروسازی و طراحی دارو، دامپزشکی، زیست شناسی، فیزیک کاربردی، الکترونیک، شیمی، مهندسی مکانیک، مهندسی برق و مهندسی محیط زیست نیز مربوط می شود. امروزه به دلیل رشد روز افزون جمعیت و صنایع مختلف، بازه ی گسترده ای از آلودگی ها وارد آب های سطحی و زیرزمینی شده است. کنترل این آلودگی ها و جلوگیری از صدمات حاصل از آن ها برای انسان ها و موجودات زنده امری بسیار ضروری تلقی می شود. آلودگی های موجود در آب و فاضلاب شامل فلزات سنگین، آلاینده های آلی، غیر آلی و سایر ترکیبات است. استفاده از نانو فناوری روشی نوین برای از بین بردن آلودگی ها محسوب می شود (Xu et al. 2012).

آهن یکی از گسترده ترین اجزای سازنده ی پوسته ی زمین است. فراوانی منابع در دسترس، سادگی سنتز و دوستدار محیط زیست بودن، نانو ذرات اکسید آهن را به عنوان یک جاذب ارزان قیمت برای جذب فلزات سمی معرفی کرده است. نانو ذرات اکسید آهن که پیش تر در زمینه های مختلف مورد استفاده

قرار گرفته‌اند عبارتند از: گئوتیت^۱، هماتیت^۲، مگمیت^۳ و مگنتیت^۴. نانو ذرات اکسید آهن به دلیل سهولت سنتز در مقیاس نانو، سطح زیاد نسبت به حجم کم، دسترس پذیری زیستی و عدم ایجاد آلودگی‌های خطرناک، سهولت دسترسی به منابع و دو خاصیت ویژه‌ی آن یعنی قابلیت اصلاح سطح و خواص مغناطیسی مناسب (که در استفاده از نانو ذرات اکسید آهن در فرآیند جذب فلزات سنگین بسیار مؤثر است) مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. از نانو ذرات اکسید آهن علاوه بر استفاده در زمینه‌ی پاکسازی محیط زیست، در بسیاری از صنایع دیگر مانند صنایع دارویی، آرایشی، شیمی، کشاورزی و ... استفاده می‌گردد (میررضایی و همکاران، ۱۳۹۲).

نانو ذرات اکسید آهن به سه روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تولید می‌گردند. از میان روش‌های متفاوتی که برای فرآوری نانو ذرات اکسید آهن موجود است هر کدام از آن‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند اما با توجه به نوع کاربرد و میزان نانو ذرات مورد نیاز، سازگارترین روش با توجه به کاربرد مورد نظر انتخاب می‌گردد. در بسیاری از موارد باید از نانوذرات تثبیت شده در محلول‌ها استفاده کرد. حضور این مواد در محیط‌های آبی موجب سهولت در حرکت و جابجایی این مواد گشته و تأثیر نانوذرات را در فرآیندهای مورد نظر افزایش می‌دهد، ولی استفاده از این مواد به صورت محلول با مشکلاتی روبرو است. از جمله مشکلاتی که هنگام حضور نانو ذرات در محیط‌های آبی اتفاق می‌افتد ناپایداری و در نتیجه کلوخه شدن آن‌ها است که باعث می‌شود شعاع حرکتی آن‌ها از چند سانتی‌متری محل تزریق بیشتر نشود. کلوخه شدن نانو ذرات موجب سنگین‌تر شدن آن‌ها می‌شود که این امر به افزایش پتانسیل رسوب گذاری آن‌ها می‌انجامد (Golzar et al. 2014). از جمله عواملی که بر کلوخه شدن نانوذرات تأثیر می‌گذارد می‌توان به غلظت محلول نانو سیال، نیروهای مغناطیسی بین ذرات، اندازه‌ی ذرات و مقدار پتانسیل زتای محلول اشاره نمود. برای حل مشکل پایداری روش‌های متفاوتی پیشنهاد می‌شود که از

¹Geothite

²Hematite

³Maghemite

⁴Magnetite

آن جمله می‌توان به استفاده از امواج صوتی برای شکستن کلوخه‌ها، استفاده از پوشش‌دهنده‌های مختلف به‌عنوان ماده‌ی فعال سطحی برای جلوگیری از چسبیدن ذرات به یکدیگر، اعمال میدان نیروی خارجی بر نانو سیال و همچنین تغییر خواص الکترواستاتیکی سطح نانو ذرات با تغییر pH اشاره کرد. یکی از روش‌های مناسب برای غلبه بر ناپایداری نانو ذرات آهن، استفاده از تثبیت کننده‌های^۱ سطحی است. تثبیت کننده‌ها سطح ذرات را پوشش می‌دهند و از طریق ایجاد نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیکی یا نیروهای استریک، باعث پایداری آن‌ها می‌شود. در سال‌های اخیر از نانو سیال‌ها در سطح وسیعی در صنعت استفاده شده است و با توجه به کارکرد وسیع و روزافزون نانو سیال‌ها مطالعه در مورد تثبیت نانوذرات در محلول‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار گردیده است (de Araujo et al. 2016).

تحقیق حاضر با هدف امکان سنجی تثبیت نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از بیوسورفاکتانت‌های رمنولپید و ساپونین که دو نوع از تثبیت کننده‌های سازگار با محیط زیست هستند و همچنین ارزیابی تاثیر پارامترهای فیزیکی شیمیایی بر روند فرآیند، انجام پذیرفت.

۱-۲- بیان مسئله

نانو فناوری، دارای پتانسیل بالقوه‌ای در تغییر و تحول محیط است. در سال‌های اخیر با توجه به توسعه ی فناوری نانو، این فناوری در جهت پیشبرد اهداف محیط زیستی مورد استفاده قرار گرفته است. نانو ذرات مغناطیسی به دلیل خواص قابل توجه آن‌ها که پیش‌تر نیز بیان گردید مورد استقبال در صنایع گوناگون قرار گرفته‌اند. نانو ذرات اکسید آهن از مواد پرطرفدار در صنعت هستند. یکی از علل اصلی جایگزینی نانو ذرات اکسید آهن بجای اکسید آهن این است که سطح ویژه بسیار بزرگ نانو ذرات باعث فعالیت (واکنش) سطحی بیشتر این ذرات نسبت به اکسید آهن در ابعاد میلی‌متری شده است. برای بهبود و افزایش کارایی نانو ذرات، تحقیق برای افزایش بازدهی این مواد در محیط‌های آبی امری ضروری به نظر می‌رسد.

¹Stabilizer

تا کنون جهت تحقیق در زمینه تثبیت نانوذرات، تلاش برای انتخاب پایدارکننده‌ی مناسب صورت گرفته است. بیوسورفاکتانت‌ها^۱ به‌عنوان مواد مناسبی در تثبیت نانو ذرات در این پروژه انتخاب شده‌اند. مشخصه‌ی قابل توجه بیوسورفاکتانت‌ها این است که این مواد دارای یک بخش آبگریز و یک بخش آبدوست هستند (Lovaglio et al. 2015). در تحقیق حاضر از دو بیوسورفاکتانت ساپونین و رمنولیپید برای ارزیابی توانایی این مواد در تثبیت نانو ذرات اکسید آهن محلول در آب استفاده گردید. از دلایل ترجیح استفاده از بیوسورفاکتانت‌ها، سازگاری زیستی این مواد بوده است. به همین دلیل در انجام پروژه‌ی حاضر که به‌ویژه یک پروژه‌ی محیط زیستی است، استفاده از بیوسورفاکتانت‌ها گزینه‌ی مناسبی جهت پایداری نانوذرات به‌شمار می‌رود.

۱-۳- ضرورت انجام پژوهش

امروزه با توجه به رشد روزافزون آلودگی‌ها، اهمیت زیادی به فناوری‌های تصفیه فاضلاب و آب‌های آلوده داده می‌شود و از بین بردن تاثیرات خطرناک آلودگی‌ها و بهبود وضعیت سلامتی زندگی انسان‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد. فاضلاب حاوی ترکیبات غیر آلی، آلاینده‌های آلی و شمار زیادی از دیگر ترکیبات پیچیده است. تمام این آلاینده‌ها برای سلامتی انسان و محیط زیست بسیار مضر هستند و در نتیجه نیاز به حذف این آلودگی‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. روش‌های مختلفی برای حذف آلودگی‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانو ذرات از جمله موادی هستند که می‌توان در زمینه‌ی حذف آلودگی به‌خصوص آلودگی ناشی از فلزات سنگین از آن‌ها استفاده نمود. تثبیت نانو ذرات بازدهی این مواد را در فرآیند حذف افزایش می‌دهد. همچنین استفاده از نانو ذرات تثبیت‌شده جهت افزایش کارایی آن‌ها در بسیاری از علوم که پیش‌تر بیان گردید مورد توجه واقع شده است. با توجه به نیاز گسترده به تثبیت نانو ذرات جهت استفاده بهینه از فناوری نانو در محیط زیست و همچنین با توجه به قابلیت بیوسورفاکتانت‌ها در بهبود کارایی نانو ذرات توسط پایدارسازی این مواد در محیط آبی، تحقیق با هدف استفاده از

^۱Biosurfactant

بیوسورفاکتانت‌ها در تثبیت نانو ذرات در محیط‌های آبی ضرورت می‌یابد.

۴-۱- هدف‌ها و کاربردهای پژوهش

هدف کلی این تحقیق پایداری و تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در محیط‌های آبی توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولپید و ساپونین بوده است. جهت رسیدن به این هدف کلی، اهداف جزئی زیر دنبال گردیده‌است:

با استفاده از مواد سازگار با محیط زیست (بیوسورفاکتانت‌ها) در جهت افزایش کارایی نانوذرات که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است می‌توان همراه با گسترش و پیشبرد کاربرد فناوری نانو، گامی بلند در جهت حفظ محیط زیست و جلوگیری از تخریب و اضافه شدن مواد زائد و غیر قابل بازیافت در محیط برداشت. نتایج این تحقیق قدمی موثر در راستای توسعه‌ی پایدار و رسیدن به محیط زیستی پاک همراه با پیشرفت تکنولوژی‌های جدید محسوب می‌گردد.

۵-۱- روش انجام تحقیق

روش انجام پژوهش حاضر به قرار زیر می‌باشد:

- مطالعه در خصوص موضوع مورد نظر و تحقیق و جمع‌آوری اطلاعات مرتبط با پژوهش و بررسی تحقیقات مشابه انجام شده
- انتخاب ماده‌ی مناسب جهت تثبیت نانو ذرات اکسید آهن و تهیه‌ی مواد شیمیایی که در حین آزمایش مورد نیاز بوده‌اند
- انتخاب پارامترهای مناسب با توجه به تحقیقات مشابه انجام شده توسط سایر محققین جهت بررسی تاثیرات محیطی و آزمایشگاهی گوناگون بر پژوهش مورد نظر و همچنین انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی فرآیند تثبیت نانوذرات توسط بیوسورفاکتانت‌ها
- تجزیه و تحلیل نتایج بدست آمده از آزمایش‌های صورت گرفته و ترسیم گراف‌ها و تدوین

جداول مورد نیاز از داده‌های اولیه‌ی بدست آمده

- بحث و مقایسه‌ی نتایج بدست آمده با نتایج مطالعات پیشین انجام شده در این زمینه

- سامان بندی مطالب و نتایج نهایی و تدوین پایان نامه

۱-۶- سازمان بندی پایان نامه

تحقیق حاضر به صورت زیر سازمان بندی شده است:

فصل اول: کلیات

این بخش مروری بر تعاریف اولیه دارد و در آن برخی از مفاهیم ابتدایی موضوع مورد مطالعه، اهداف پژوهش، ضرورت انجام پژوهش حاضر و روش تحقیق گردآوری شده است.

فصل دوم: مطالعات پیشین

در این فصل به بررسی مطالعات صورت گرفته پیرامون موضوع مورد نظر و علوم مرتبط با آن توسط محققین پیشین پرداخته شده است.

فصل سوم: مواد و روش ها

در این فصل مواد و دستگاه‌های استفاده شده در این مطالعه ذکر گردید، همچنین چگونگی و روش‌های انجام آزمایش‌ها و مراحل آن بیان شده است.

فصل چهارم: تحلیل نتایج

این فصل به بررسی نتایج بدست آمده از آزمایش‌های مختلف، ترسیم گراف‌ها و نمودارها و تجزیه و تحلیل فرآیند تثبیت نانوذره در محیط آبی توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولپید و ساپونین اختصاص داده شد.

فصل پنجم نتیجه گیری و پیشنهادات

در این بخش، نتیجه‌گیری کلی از مطالعه حاضر و همچنین پیشنهاداتی در ارتباط با انجام مطالعات تکمیلی در آینده ارائه گردیده است.

فصل ۲ مطالعات پیشین

۲-۱- مقدمه

هدف از انجام هر تحقیق، دستیابی به روش‌های نوین و پربازده در علم است. در خصوص تحقیق‌های آزمایشگاهی و مرتبط با مسائل محیط زیستی، هدف اصلی از تحقیق یافتن راهی نو، همگام با تغییرات ایجاد شده در زیستگاه انسان‌ها و مناسب‌تر از روش‌های پیشین در کمک به حفظ و حمایت از محیط زیست است. بدین منظور، از عوامل موثر در جهت نیل به نتیجه‌ی مورد نظر، مطالعه‌ی نتایج و تحقیقات پژوهشگران در زمینه‌ی مورد نظر و زمینه‌های مرتبط با آن پژوهش است. در فصل حاضر ابتدا در مورد نانو ذرات و خواص و ویژگی‌های آن‌ها بحث شده است. سپس به شناخت سورفاکتانت و بیوسورفاکتانت‌ها پرداخته شده، همچنین به تاریخچه‌ی تولید این مواد (نانو ذرات و بیوسورفاکتانت‌ها) در این فصل اشاره گشته و به بررسی موارد استفاده از این مواد پرداخته شده است و علل و فرآیند تثبیت نانو ذرات توسط بیوسورفاکتانت‌ها و دیگر تثبیت‌کننده‌ها مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲-۲- نانوذرات

نانوذرات به موادی اطلاق می‌شوند که اندازه‌ی حداقل یکی از ابعاد آن‌ها بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد (Gupta and Gupta 2005). که این امر خواص منحصر به فردی را به این مواد می‌دهد. نانوذرات به دلیل داشتن خواص ویژه چون: اندازه‌ی بسیار ریز، نسبت سطح به حجم خیلی زیاد، خواص مغناطیسی مناسب و سازگاری زیستی در علوم مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند (Xu et al. 2012). فناوری نانو در بهبود فناوری‌های پیشین در علوم الکترونیک، مخابرات، بهداشت و پاکسازی محیط زیست کاربرد زیادی دارد.

در دهه‌های اخیر، ذرات در ابعاد نانو (نانوذرات پش‌تیبانی شده در جاذب‌های مختلف معدنی) توانایی حذف و یا تخریب آلاینده‌های زیادی را از خود نشان داده‌اند، نانوذرات ظرفیت جذب بالایی داشته و از طریق واکنش‌های اکسیداسیون و احیا، تخریب آلاینده‌ها را تسهیل می‌کنند (Trujillo-Reyes et al. 2014).

ترکیبات متنوعی از نانوذرات با کاربردهای مختلفی در مهندسی محیط زیست شامل پاکسازی آلودگی وجود دارد. سطح ویژه‌ی بالای نانوذراتی مانند آهن باعث توانایی بیشتر این مواد در داشتن پیوند و واکنش با سایر مواد نسبت به آهن با اندازه میلی‌متری شده است (Golzar et al. 2014). شایان ذکر است که اکسیدهای آهن دارای طبیعت زیست سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر هستند (نظری زیارتگاه و همکاران، ۱۳۹۳).

۲-۲-۱ نانوذرات اکسید آهن و کاربردهای آن

نانوذرات اکسید آهن در اشکال مختلفی در طبیعت وجود دارند با توجه به اهمیت اکسیدهای آهن در فناوری، این مواد به‌عنوان اکسیدهای فلزی واسطه‌ی اصلی طبقه‌بندی می‌شوند. در طبیعت، اکسیدهای آهن می‌توانند در شکل‌های مختلف پیدا شوند. شازده نوع از اکسیدهای آهن به ویژه اکسیدهایی مانند، مگنتیت، هماتیت، شکل بتای اکسید آهن و مگمایت، هیدروکسیدهایی از قبیل آهن (III) هیدروکسید یا برنالیت^۱، آهن (II) هیدروکسید و اکسی هیدروکسیدهایی^۲ از جمله گئوتیت، آکاگانیت^۳، لپیدوکروسیت^۴ و فروکسیت تا به امروز شناخته شده‌اند. رنگ‌های متمایز و حلالیت پایین از ویژگی‌های این اکسیدها می‌باشند. از میان این مواد مگنتیت و مگمایت پرکاربردترین اکسیدهای آهن مغناطیسی هستند و همچنین تنها مواد مغناطیسی هستند که دارای تأییدیه‌ی FDA برای مصارف انسانی می‌باشند (نظری زیارتگاه و همکاران، ۱۳۹۳).

مگنتیت (Fe_3O_4)، $(\lambda\text{-Fe}_2\text{O}_3)\text{maghemite}$ و هماتیت از جمله اکسیدهای آهن معمول در محیط هستند. سهولت در سنتز، پایداری، اصلاح کردن و توانایی کنترل و یا دستکاری کردن این ماده در مقیاس اتمی تنوع زیادی را فراهم می‌کند. به‌علاوه نانوذرات اکسید آهن به دلیل داشتن سمیت کم و بی‌اثر بودن از نظر شیمیایی (inertness) پتانسیل بسیار بالایی برای حضور در ترکیبات مربوط به

¹Bernalite

²Oxyhydroxide

³Akaganeite

⁴Lepidocrocite

فناوری‌های زیستی دارند. توانایی نانوذرات اکسید آهن در پاکسازی فاضلاب هم در مقیاس آزمایشگاهی و هم در محیط و هم در مقیاس وسیع به اثبات رسیده است (Xu et al. 2012).

تمام فعالیت‌های انجام گرفته به‌وسیله‌ی نانوذرات مغناطیسی^۱ نیازمند وجود نیروی قوی مغناطیسی این نانوذرات و داشتن حداقل یک بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر با توزیع اندازه‌ی ذرات بسیار کم در این مواد است. نانوذرات اکسید آهن سوپرمغناطیسی با سطح مناسب از لحاظ شیمیایی، به طور گسترده‌ای برای فرآورده‌ها و آزمایشات کاربردی در داخل بدن مانند رزونانس مغناطیسی، تصویربرداری و افزایش کنتراست، ترمیم بافت، سم‌زدایی از مایعات بیولوژیکی و جداسازی سلولی استفاده شده اند (Gupta and Gupta 2005).

در سال ۱۳۹۱ از نانوذرات آهن (مگ همایت) جهت حذف یون‌های مس (II) از پساب معادن استفاده شده است. در این پژوهش ابتدا با استفاده از روش نوین تک مرحله‌ای، نانوذرات مگ همایت (Fe_2O_3) (۸) در دمای اتاق بدون استفاده از حلال آلی تولید شده و سپس امکان استفاده از این نانوذرات در حذف یون‌های مس با پساب معادن با تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل غلظت اولیه‌ی مس، pH، زمان تماس و میزان نانوذرات در دمای ثابت ۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد فراهم شده است. بر اساس نتایج بدست آمده، فرآیند جذب سطحی با استفاده از نانو ذرات اکسید آهن به‌عنوان روشی مناسب جهت تصفیه پساب‌های حاوی مس معرفی گردید (اخباری‌زاده و همکاران، ۱۳۹۱).

از نانوذرات آهن صفر برای پاکسازی خاک آلوده به مالاتیون^۲ در غلظت بین ۱-۱۰ میکروگرم بر گرم استفاده شده است. نانوذرات آهن صفر از احیای محلول فریک کلرید^۳ توسط سدیم بروهیدرید برای پاکسازی خاک آلوده تولید شد. محصول تخریب شده که در حین اکسیداسیون مالاتیون توسط آهن صفر ظرفیتی شکل گرفته بود توسط (ATR-FTIR) مشاهده گردید. نتایج نشان داد که اکسیداسیون

¹Magnetite nanoparticles

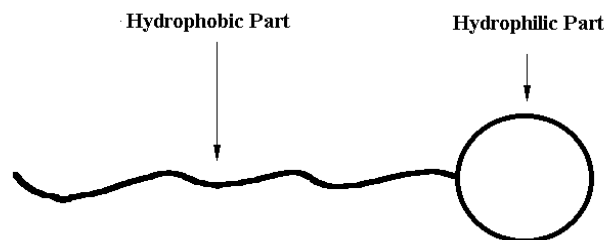
²Malathion

³Ferric chloride

مالاتیون ۸ دقیقه پس از افزودن نانوذرات انجام گرفت (Singhal et al. 2012).

۳-۲- سورفاکتانت‌ها

سورفاکتانت‌ها مولکول‌های دوگانه آبدوست آبگریز هستند و شامل دو بخش قطبی و غیر قطبی می‌باشند (شکل ۱-۲) که به آن‌ها امکان می‌دهد در فاز مشترک بین فازهای مخلوط نشدی (نفت/ آب یا نفت/ هوا) تجمع یابند و کشش سطحی بین فازی را کاهش دهند.



شکل ۱-۲: ساختار سورفاکتانت (Becher 1965)

فعالیت سطحی سورفاکتانت‌ها باعث می‌شود که این مواد عوامل امولسیفایر^۱، کف‌زا و پخش‌کننده باشند (گلشن و همکاران، ۱۳۹۳). از لحاظ حالیت سورفاکتانت‌ها به دو گروه تقسیم می‌شوند: گروهی که در آب (محیط‌های قطبی) حل می‌گردند و گروهی که توانایی حل شدن در این محیط‌ها را دارا نمی‌باشند. تشخیص این امر که کدام قسمت سورفاکتانت توانایی حل شدن در حلال مورد نظر را داشته به نوع حلال بستگی دارد. به عنوان مثال حالیت سورفاکتانت‌ها در آب توسط رادیکال‌های یونی یا با قطبیت بسیار بالا انجام می‌پذیرد و در حلال آلی، قسمت آلی سورفاکتانت اثر گذار خواهد بود. اهمیت این بخش به این دلیل است که بیشترین کاربرد سورفاکتانت در محیط زیست در بخش آبی است. معمول‌ترین گروه‌های آبدوست که در سورفاکتانت‌ها وجود دارد شامل سولفونات‌ها، سولفات‌ها، کربوکسیلات‌ها، فسفات‌ها، آمونیوم، آمونیوم چهار ظرفیتی، بتائین‌ها^۲، سولفوبتائین‌ها، پلی‌اکسی اتیلن و

^۱Emulsifier

^۲Betaines

پلی پتید هستند (Myers 2005). سورفاکتانت‌ها دارای بارهای مختلف بوده و به سورفاکتانت‌های آنیونیک، کاتیونیک، نانیونیک و آمفوتریک تقسیم می‌شوند و به‌عنوان عامل شوینده استفاده می‌شوند، سورفاکتانت‌ها می‌تواند آلودگی خاک‌های حفاری شده یا رسوبات واحد شستشو را حل کرده، پخش و یا واجذب کنند (Dahrazma and Mulligan 2007). اهمیت مواد فعال سطحی در زندگی روزانه این است که این مواد علیرغم کاربرد عملی آن‌ها، بیشتر از علم به هنر شبیه می‌باشند. با ظهور پاک‌کننده‌های ترکیبی در اوایل قرن حاضر، فعالیت‌ها و محصولاتی که با استفاده از مواد فعال سطحی تهیه می‌شوند گسترش یافت. به موازات رشد کاربردهای مواد فعال سطحی، انواع شیمیایی سورفاکتانت‌های گوناگون مورد استفاده قرار گرفت (Myers 2005).

در تحقیق گلشن و همکاران سورفاکتانت زیستی رمنولیپید از نظر کارایی اصلاح زیستی خاک آلوده با فنانترون^۱ مورد مقایسه با سورفاکتانت‌های شیمیایی تریتون قرار گرفت. راندمان حذف فنانترون در حضور تریتون^۲ ۹۸/۵٪ و در حضور رمنولیپید^۳ ۸۸/۷٪ بدست آمد. در واقع در مناطق با آلودگی‌های کمتر، رمنولیپید می‌تواند به‌عنوان یک گزینه مناسب مد نظر قرار گیرد در حالی که در مناطقی با آلودگی بالا (مناطق که به‌طور متمرکز یا توسط حرارت آلوده شده‌اند) استفاده از سورفاکتانت‌های شیمیایی کارایی بیشتری دارد (گلشن و همکاران، ۱۳۹۳).

میسل تراکم مولکول‌های سورفاکتانت انتشار یافته در یک محلول کلئیدی است. اشکل ۲-۲ و شکل ۳-۲ مولکول‌های سورفاکتانت را قبل و بعد از تشکیل میسل نشان می‌دهند. غلظتی از سورفاکتانت که در آن میسل‌ها شروع به تشکیل می‌کنند غلظت بحرانی میسل (CMC^۴) نامیده می‌شود. این غلظت به نقطه‌ای مربوط است که در آن سورفاکتانت کمترین کشش سطحی را نشان می‌دهد. این غلظت بحرانی به ساختار مولکولی ماده‌ی فعال سطحی، ساختار آبگریزی (مانند طول زنجیر هیدروکربنی، شاخه‌ای یا

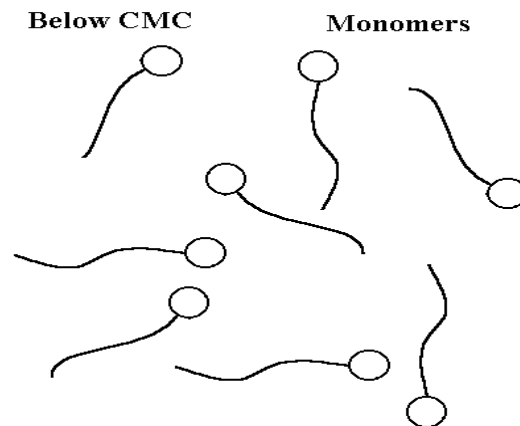
^۱Phenanthren

^۲Triton

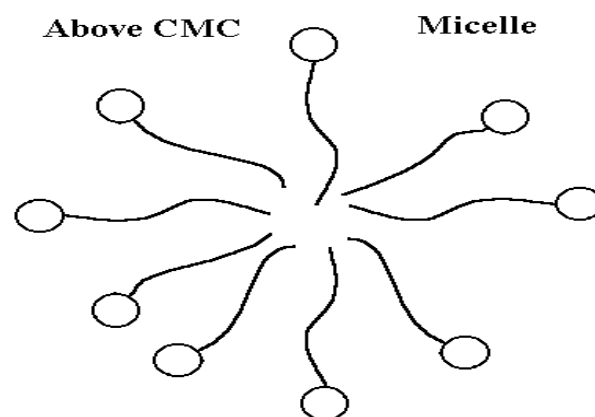
^۳Rhamnolipid

^۴Critical micelle concentration

زنجیری بودن، اشباع یا غیر اشباع بودن زنجیر)، فشار، pH، درجه حرارت و مواد افزودنی آلی بستگی دارد (Schramm 2000). میسل‌ها از نظر ترمودینامیکی پایدارند و به آسانی تکرارپذیرند. اگر غلظت فعال کننده‌های سطحی در اثر رقیق نمودن با آب به پایین‌تر از غلظت بحرانی میسل رسانده شود میسل تخریب می‌گردد. غلظت بحرانی میسل را می‌توان با بررسی تغییر در خواص فیزیکی-شیمیایی محلول مواد فعال سطحی با افزایش غلظت آن‌ها تعیین نمود. برخی از روش‌های معمول که برای این منظور پیشنهاد شده‌اند شامل گرانروی، چگالی، هدایت الکتریکی، کشش سطحی، فشار اسمزی، کشش در فصل مشترک، بررسی کدورت، پخش نور، ضریب شکست و HLB^۱ می‌باشد (Kayani et al. 2015).



شکل ۲-۲ مولکول‌های سورفاکتانت قبل از تشکیل میسل (Becher 1965)



شکل ۳-۲ مولکول‌های سورفاکتانت پس از تشکیل میسل (Becher 1965)

^۱Hydrophile-Lipophile balance

در فرآیند تشکیل میسل، قبل از رسیدن محلول به غلظت بحرانی میسل، افزایش آنتروپی سیستم مشاهده می‌شود، بنابراین عامل پیش برنده‌ی تشکیل میسل در مواد فعال سطحی، افزایش آنتروپی است (Becher 1965).

۲-۳-۱ بیوسورفاکتانت‌ها

بیوسورفاکتانت‌ها فرآورده‌های بیولوژیکی هستند که از میکرواورگانیزم‌ها^۱ تولید می‌شوند. بیوسورفاکتانت‌ها ترکیبات بیولوژیکی آمفیفیلیک^۲ هستند که به‌وسیله‌ی میکرواورگانیزم مانند مخمرها، باکتری‌ها و قارچ‌های رشته‌ای و با ترکیبی از مواد متنوع شامل قندها و روغن‌ها تولید می‌شوند. بخش آبگریز بیوسورفاکتانت شامل یک زنجیر بلند از فتی اسیدها^۳، هیدروکسیل فتی اسیدها، آلفا-آکیل-بتا- هیدروکسیل فتی اسیدها می‌باشند. قسمت آبدوست شامل آمینواسیدها، پپتیدهای^۴ حلقوی، فسفات، کربوکسیلیک اسیدها و یا الکل‌ها هستند. بخش‌های آبدوست و آبگریز موجود در مولکول سورفاکتانت تمایل دارند که از یک سمت به آب و از سمت دیگر به موادی چون هوا و روغن متصل شوند (Lovaglio et al. 2015).

به‌طور کلی سورفاکتانت‌ها بر اساس بار طبقه‌بندی می‌شوند. بیوسورفاکتانت‌های آنیونی که دارای بار منفی ناشی از گروه‌های سولفونات و سولفور هستند. بیوسورفاکتانت‌های غیر یونی که بدون بار بوده و معمولاً محصول پلیمریزاسیون^۵ ۱،۲-اپوکسی اتان می‌باشند. سورفاکتانت‌های کاتیونی که به دلیل وجود گروه آمونیوم چهارتایی دارای بار مثبت هستند و بیوسورفاکتانت‌های آمفوتری که دارای بار یکسان مثبت و منفی می‌باشند. بیوسورفاکتانت‌ها می‌توانند به دو گروه تقسیم شوند: مولکول‌هایی با جرم مولکولی پایین و کشش سطحی پایین‌تر و مولکول‌هایی با جرم مولکولی بالا با سطح و کشش سطحی بالاتر. بیوسورفاکتانت‌ها در ۴ گروه اصلی گلیکولیپیدها، فسفولیپیدها، لیپوپروتئین‌ها/ لیپولیپیدها و

¹Microorganisms

²Amphiphilic

³Fati acid

⁴Peptide

⁵Polymerization

پلیمرها قرار گرفته‌اند (بهادران، ۱۳۸۹). بیوسورفاکتانت‌ها اخیراً برای شستن خاک‌های آلوده به فلزات سنگین استفاده شده‌اند (Dahrazma and Mulligan 2007). تولید بیوسورفاکتانت‌ها به فاکتورهای محیطی، شرایط تخمیر و میزان مواد غذایی موجود در محیط کشت میکرواورگانیزم‌ها بستگی دارد. همچنین بیوسورفاکتانت‌ها در پزشکی، صنعت شوینده و اصلاحات بیولوژیکی کاربردهای فراوانی دارند (بهادران، ۱۳۸۹).

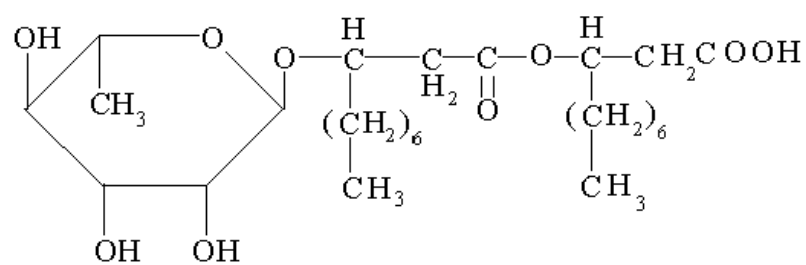
بیوسورفاکتانت‌ها متابولیت‌های میکروبی دارای فعالیت سطحی بوده و از طریق تجمع در سطح بینابینی دو فاز غیر قابل اختلاط، کشش سطحی را کاهش می‌دهند و باعث افزایش حلالیت ترکیبات آلی آبگریز^۱ می‌شوند. از برتری بیوسورفاکتانت‌ها بر سورفاکتانت‌های شیمیایی می‌توان سمیت پایین، تجزیه زیستی بالاتر، سازگاری بالاتر با محیط زیست و توانایی سنتز آن‌ها از منابع تجدید پذیر را نام برد (گلشن و همکاران، ۱۳۹۳). همچنین برخلاف سورفاکتانت‌ها، بیوسورفاکتانت‌ها در دامنه‌ی وسیعی از دما، pH و درجه‌ی شوری می‌توانند فعالیت کنند (مرتضوی پور و همکاران، ۱۳۸۹).

۲-۳-۲ رمنولیپید

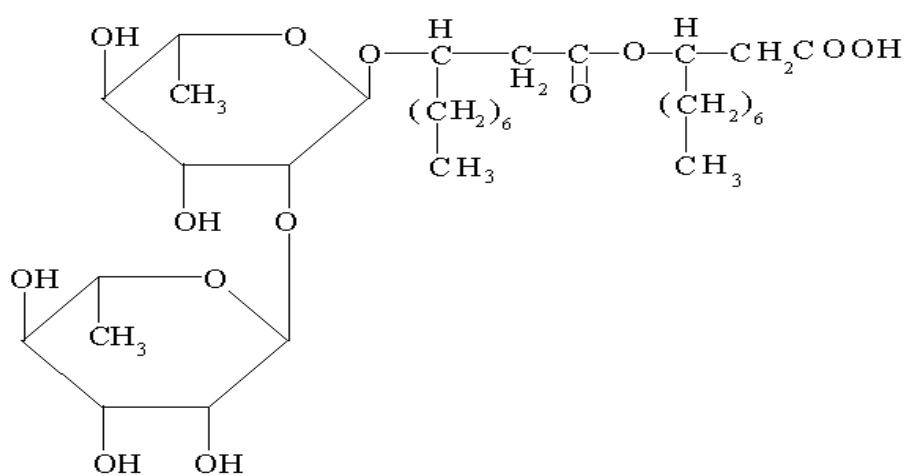
تولید اولیه رمنولیپید در سال ۱۹۶۴ گزارش شد (Abdel-Mawgoud et al. 2010). رمنولیپید مانند بقیه سورفاکتانت‌ها یک ترکیب آمفیفیلک با دو بخش آبدوست و آبگریز است (Dahrazma and Mulligan 2007). رمنولیپیدها، بیوسورفاکتانت گلیکولیپید ساخته شده از گونه‌های مختلف باکتریایی هستند. این سورفاکتانت‌ها محصولی از فعالیت پاتوژن‌های سودوموناس آئروژینوزا به صورت مخلوطی از ۴ نوع ماده هستند. ۴ گونه رمنولیپید تاکنون تولید شده است که ترکیب شیمیایی آن‌ها در شکل ۴-۲ قابل مشاهده است (Becher 1965).

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد بیوسورفاکتانت رمنولیپید توسط باکتری سودوموناس تولید شده و کاربرد منحصربه‌فردی در اصلاح خاک آلوده شده با بنزین و همچنین لجن آغشته شده به نفت و روغن دارد.

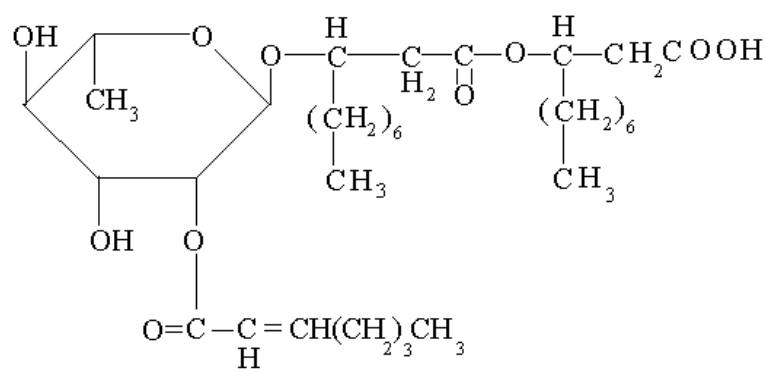
^۱Hydrophobe



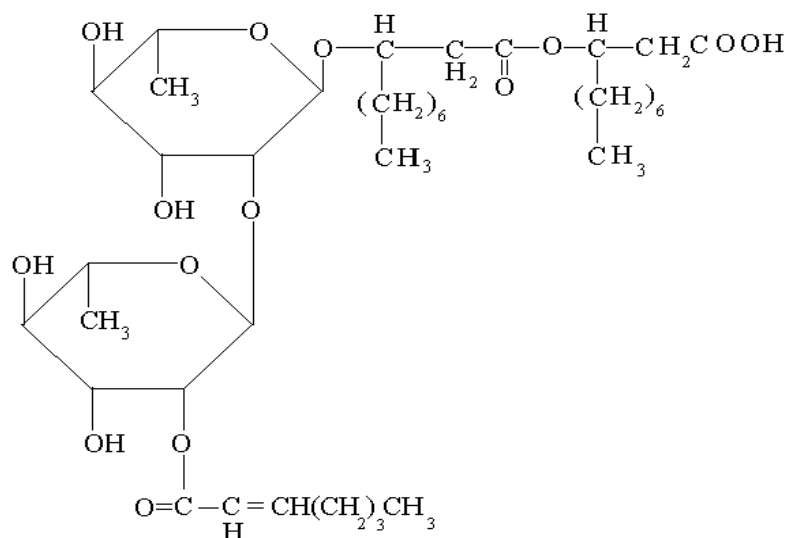
الف



ب



ج



د

شکل ۴-۲ ترکیب شیمیایی ۴ نوع رمنولیپید ((الف) رمنولیپید نوع I، (ب) رمنولیپید نوع II، (ج) رمنولیپید نوع III و (د) رمنولیپید نوع VI) (Becher 1965)

این ترکیبات می‌توانند به‌عنوان امولسیفایر، معرف‌های مرطوب کننده، عامل انتشار، معرف‌های کف کننده و به‌طور کلی در صنعت شوینده، داروسازی و همچنین متالوژی، کشاورزی و بسیاری از موارد دیگر نیز بکار روند. علت کاربرد زیاد این بیوسورفاکتانت، فعالیت ویژه‌ی آن، سمیت پایین و تهیه آسان آن است (بهادران، ۱۳۸۹).

آلودگی فلزات سنگین در رسوبات برای موجودات اعماق دریا بسیار خطرناک است و نیازمند توجه برای جلوگیری از ورود این مواد به زنجیره‌ی غذایی است. بیوسورفاکتانت‌ها، از جمله رمنولیپید توانایی حذف فلزات سنگین از خاک و رسوبات را نشان دادند. در مطالعه‌ای ارزیابی کارایی رمنولیپید، یک بیوسورفاکتانت گلیکولیپید، در یک سامانه‌ی جریان پیوسته برای حذف فلزات سنگین (مس، روی و نیکل) از رسوبات آلوده برای شبیه‌سازی جریان صورت پذیرفت. در این مطالعه رمنولیپید با یک نرخ ثابت از رسوبات داخل ستون عبور داده شد و پارامترهای مهمی مثل غلظت رمنولیپید، مواد افزودنی، زمان و نرخ جریان (دبی) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بیوسورفاکتانت رمنولیپید توانایی بالایی در حذف فلزات سنگین را دارد (Dahrazma and Mulligan 2007).

فعالیت آنتی باکتریال^۱ نانوذرات نقره و رمنولیپید به طور جداگانه شناخته شده‌اند. در پژوهشی فعالیت آنتی باکتریالی نانوذرات نقره، رمنولیپید و ترکیب رمنولیپید و نقره به عنوان گونه‌های امتحانی مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات ترکیبی نقره و رمنولیپید توسط SEM^۲، TEM و FTIR^۳ مشخص گردیدند. مطالعات نشان داد که ترکیب این دو ماده باعث فعالیت آنتی باکتریالی بیشتری نسبت به نمونه‌های مجزا می‌شود (Bharali et al. 2013).

برخلاف فواید بی‌شمار بیوسورفاکتانت‌ها، مانند سمیت پایین و پایداری بالا این ترکیبات به صورت وسیع مورد استفاده قرار نمی‌گیرند که این به دلیل قیمت بالای این ترکیبات است. داشتن اطلاعات بیشتر در مورد ژنتیک و شرایط بیوسنتز رمنولیپید توسط سودوموناس آئروژینوزا به توسعه بیشتر فرآیندهای زیستی که شامل تولید این ترکیبات می‌شود کمک می‌کند. به همین دلیل در مورد رمنولیپید و خصوصیات ژنتیکی میکروارگانیسم‌ها و پارامترهای ساختاری و به علاوه استراتژی‌هایی برای تولید سبز و سازگار با محیط زیست، این بیوسورفاکتانت موضوع بسیاری از تحقیقات می‌باشد. (Lovaglio et al. 2015).

۲-۳-۳ ساپونین

عصاره‌ی بسیاری از گیاهان و بالاخص عصاره‌ی درخت کویلاجا ساپوناریا^۴ شامل مولکول‌های سورفاکتانت طبیعی است که ساپونین نام دارد. ساپونین در فعالیت‌ها و محصولات زیستی یک ماده با اهمیت در نظر گرفته می‌شود و در حال حاضر به عنوان ماده تشکیل‌دهنده‌ی ضروری در واکسن، مکمل‌های غذایی و دیگر محصولات بهداشتی مورد استفاده است. مطالعات محققین نشان داده است که ساپونین ویژگی‌های سطحی خاصی دارد که ممکن است تأثیر بسزایی بر روی مکانیسم‌های کف زایی و ثبات امولسیون آن بگذارد. ایزوترم کشش سطحی نشان داد که ساپونین خالص شده‌ی کویلاجا به عنوان سورفاکتانت

^۱Antibacterial

^۲Scanning electron microscope

^۳Fourier transform infrared spectroscopy

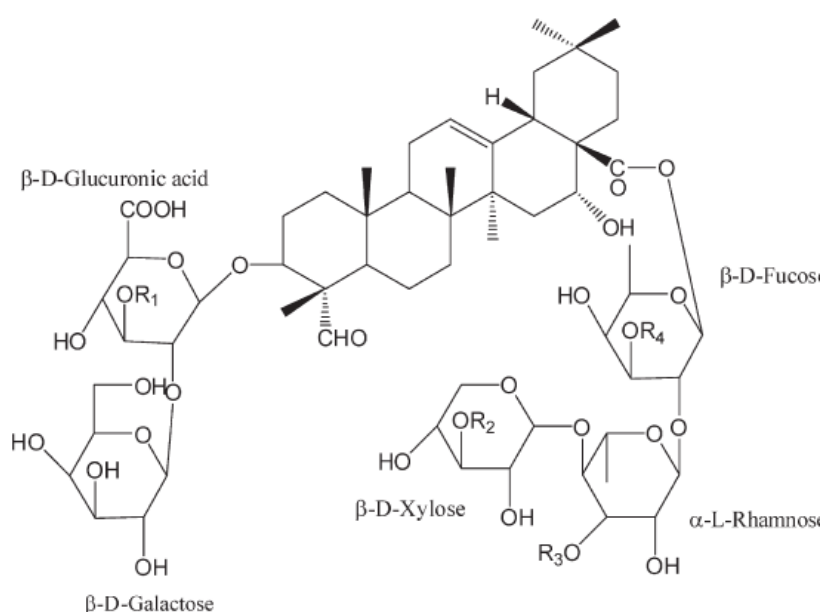
^۴Quillaia saponaria

نانیونیک با CMC نسبتاً بالا (۰/۰۲۵ درصد وزنی) عمل می‌کند (Stanimirova et al. 2011).

ساپونین، ماده‌ی فعال سطحی طبیعی است که در ۵۰۰ گونه‌ی گیاهی یافت می‌شود. مولکول‌های ساپونین شامل قسمت آبگریز تشکیل‌شده از تریترپنوید یا ستون استروئید است و بخش آبدوست آن شامل باقی‌مانده‌های ساکارید است که توسط پیوند گلوکوزی به بخش آبگریز متصل است.

تنوع ساختار آمفیفیلیک مولکول‌های ساپونین خواص فیزیکوشیمیایی و فعالیت‌های بیولوژیکی آن‌ها را مشخص می‌کند. فعالیت سطحی ساپونین به‌عنوان عاملی برای استفاده از این ماده در مواد غذایی و یا تولیدات صنعتی مؤثر است.

در سال‌های اخیر تولیدات زیادی از این ماده در بخش‌های صنعتی، غذایی، دارویی، آرایشی و انرژی صورت گرفته است. همچنین ساپونین به‌عنوان ماده‌ی کف‌زا و امولسیفایر در نوشیدنی‌ها، محلول ماندن مواد در ویتامین‌ها و مواد معدنی، در افزودنی‌های غذایی و به‌عنوان یک ماده‌ی تشکیل دهنده اصلی در کاهش کلسترول مواد غذایی استفاده می‌شود. به‌طور خلاصه، ساپونین ترکیبی از خصوصیات سورفاکتانت‌ها و مواد فعال زیستی ضروری را دارا می‌باشند و به همین دلیل یک ماده‌ی جذاب و موردتوجه در تکنولوژی‌های مختلف است (Stanimirova et al. 2011).



شکل ۲-۵: ساختار شیمیایی ساپونین (Stanimirova et al. 2011)

کاربردها و خواص فیزیکوشیمیایی ساپونین در تحقیقات اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. به دلیل طبیعت آمفیفیلیک ساپونین، مولکول‌های ساپونین (میسل‌ها) در محیط آبی به هم می‌پیوندند. اندازه شکل و ساختار این میسل‌ها به pH، دما و غلظت الکترولیت محلول حاوی ساپونین بستگی دارد (Stanimirova et al. 2011).

در مطالعه‌ای از ساپونین برای زدودن مس، کادمیوم و روی در ۳ نوع خاک متفاوت (شن لومی^۱، لومی، خاک رس سیلتی) استفاده شد. پس از اولین شستشوی خاک بیش‌ترین اثر بر روی زدودن فلزات در خاک شن لومی (۹۰٪-۸۲٪)، خاک لومی (۸۸٪-۶۷٪) و کمترین پاک‌سازی مربوط به خاک رس سیلتی (۶۲٪-۳۹٪) بوده است. با ۳ بار شستشوی خاک پاک‌سازی خاک درصد بالاتری به خود گرفت (Gusiatin and Klimiuk 2012).

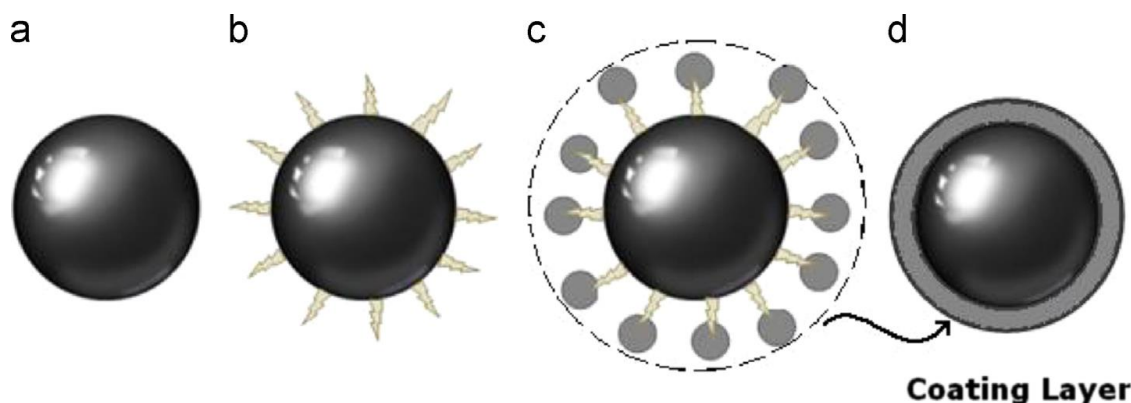
۲-۴- فرآیند تثبیت نانوذرات

نانوذرات تمایل خیلی زیادی به لخته شدن در یک سطح ویژه‌ی زیاد دارند. که این اتفاق به دلیل جاذبه‌ی واندروالسی است که می‌تواند توسط نیروی الکترواستاتیک و تثبیت استریک^۲ جبران شود (Monteiro et al. 2014). بنابراین نانوذرات که بر اساس نیروهای واندروالسی تمایلشان به متراکم شدن بالا می‌باشد، نیازمند پایدار شدن در مایع حامل هستند. علاوه بر این نانوذرات مغناطیسی بسیار مستعد اکسیداسیون در مجاورت هوا هستند. به‌منظور جلوگیری از اکسیداسیون در مجاورت هوا و همچنین تجمع، نانوذرات توسط سورفاکتانت و یا پلیمرها پوشش داده می‌شوند. از آنجاکه پراکندگی نانوذرات اکسید آهن به‌اندازه‌ی آماده‌سازی آن مهم است، موضع اصلاح سطحی به یک چالش بزرگ تبدیل شده است (نظری زیارتگاه و همکاران، ۱۳۹۳)، شکل ۲-۶ تصویری از مراحل پوشش‌دار شدن یک نانوذره توسط سورفاکتانت را نشان می‌دهد. به‌طور کلی نانوذرات باید در مقابل لخته شدن و تجمع پایدار باشند و برای بهبود واکنش

^۱Loam

^۲Steric

و تحرک آن‌ها باید نرخ رسوب آن‌ها را کاهش داد (Xu et al. 2012).



شکل ۲-۶: مراحل پوشش‌دار شدن نانوذره توسط سورفاکتانت (Ashtiani et al. 2015)

هنگامی که عامل پراکندگی بر روی نانوذرات جذب شود، تعداد مکان‌های قابل دسترس برای رشد کریستالی کاهش می‌یابد تا اندازه‌ی نانوذرات کوچک بماند. نانوذرات مغناطیسی در اندازه‌ی کمتر از ۱۰۰ نانومتر باقی مانده و آبدوستی لازم را به وسیله‌ی پوشش خود حفظ می‌کنند (نظر زیارتگاه و همکاران، ۱۳۹۳). به‌طور معمول پایداری نانوذرات کلئیدی به تعامل نیروهای واندروالسی و الکترواستاتیکی بستگی دارد (Xu et al. 2012).

پس از تثبیت نانوذرات، مخلوط ایجاد شده (نانوسیال) یک مخلوط کلئیدی است که نانوذراتی که در محلول ته‌نشین نشده‌اند نقش کلئید را ایفا می‌کنند. بر اساس تعاریف، مخلوط کلئیدی یک سامانه‌ی دوفازی است که در آن یک فاز (فاز پراکنده‌شده) در فاز دوم (فاز یکپارچه) پراکنده شده است. فاز پراکنده شده (ذرات، قطرات یا حباب‌ها) ممکن است کروی یا به‌صورت ذرات جامد مکعبی، صفحه‌ای یا عصا شکل و غیره باشند. دست‌کم یک بعد از این ذرات می‌بایست در بازه‌ی ۱ nm تا ۱ μm قرار گیرد. در سال ۱۹۲۲ ولفگانگ استوالد^۱ از عبارت "دنیای با ابعاد نادیده گرفته شده" برای توصیف کلئیدها یعنی اشیایی که بین دنیای مولکولی و ماکروسکوپیک حجیم قرار می‌گیرند، یادکرد (Adamson and Gast 1967; Ostwald and Ostwald 1922).

^۱Wolfgang Ostwald

دانش و فناوری کلونیدی و نانوفناوری دو دانش با وجه مشترک بسیار، یعنی تمرکز بر خصوصیات بنیادین سطوح و بین سطوح^۱ می‌باشند. این موضوع اساساً با چگونگی رفتار مولکول‌ها و تجمعات مولکول‌ها (هم ساختاری هم دینامیکی) در مقیاس نانو، در بین سطوح و یا نزدیک بین سطوح ذرات سر و کار دارد که این رفتار با چگونگی رفتار آن‌ها در مقیاس حجیم متفاوت است (Cosgrove 2010).

یکی از جنبه‌های مهم مطالعه‌ی مخلوط‌های کلونیدی، درک پایداری آن‌ها است. به‌گونه‌ای که بتوان حالت مخلوط‌ها را برای کاربردهای ویژه کنترل نمود. این درک بایستی هم در سامانه‌های ساکن^۲ و هم در حالت وجود میدان‌های خارجی همچون گرانش یا میدان برشی به‌دست آید. برای بررسی پایداری یک مخلوط در سامانه‌های کلونیدی، می‌توان پایداری را برحسب تمایل به توده‌ای شدن^۳ آن‌ها و یا برحسب تمایل آن‌ها به تهنشینی تحت نیروی گرانش تعریف نمود (Cosgrove 2010).

معمولاً محاسبه‌ی انرژی پتانسیل کلی اندرکنش بین دو ذره‌ی ایزوله (در یک سامانه به‌شدت رقیق شده) صورت می‌گیرد. در سامانه‌ی غلیظ (فاز متراکم)، بایستی اندرکنش‌های چند ذره‌ای را به‌حساب آورد و سپس پتانسیل نیروی میانگین را بدست آورد.

مولکول‌های قطبی دائمی، مولکول‌های مشابه را به‌صورت هم راستای دوقطبی جذب می‌کنند. اندرکنش بدون راستا بوده، به‌گونه‌ای که وقتی مجموعه‌های بزرگ اتم‌ها مد نظر باشند، راستاهای دو قطبی مختلف یکدیگر را خنثی نمی‌کنند. البته ذرات کلونیدی مجموعه‌های بزرگی از اتم‌ها می‌باشند و بدین ترتیب نیروهای واندروالسی حاصل از اندرکنش پراکندگی بین ذرات، سبب جذب آن‌ها می‌شوند.

دافعه‌ی الکترواستاتیکی یک مکانیسم پایدارکننده‌ی مهم برای ذرات پراکنده‌شده در محلول‌ها با مایعات دارای خاصیت قطبی متوسط است. هنگامی که دو ذره به یکدیگر نزدیک می‌شوند، اتمسفرهای یونی همدیگر را می‌پوشانند و غلظت یون محلی در میانه‌ی راه بین ذرات می‌تواند توسط جمع زدن سهم هر

¹ Interfaces

² Quiescent

³ Aggregate

ذره برآورد شود. اختلاف در این غلظت یونی میان نقطه‌ای^۱ محلی با غلظت یونی حجیم^۲ باعث یک فشار اسمزی می‌شود که به صورت نیروی نگه دارنده‌ی ذرات عمل می‌کند. (Cosgrove 2010).

۲-۵- مطالعات پیشین در ارتباط با تثبیت نانوذرات

با توجه به مطالب ذکر شده، تثبیت نانوذرات در محیط‌های محلول جهت افزایش کارایی این ذرات، موضوع بسیاری از تحقیقات می‌باشد که در ادامه، نتایج حاصل از برخی از این گونه مطالعات آورده شده است.

در تحقیقی مخلوطی از سیکلو هگزانون و پروپیلن گلیکول مونو متیل اتر استات^۳ به عنوان یک حلال که به دی اکسیدهای فوق بحرانی کمک می‌کند تا نانوذرات آلی را در حضور کو پلیمر پلی استر / پلی آمین به عنوان یک عامل پوشاننده پخش و تثبیت کند استفاده شد. تونل میکروسکوپ الکترونی با وضوح بالا (HRTEM^۴) و DLS برای اندازه گیری ابعاد ذرات پس از تثبیت توسط سورفاکتانت‌های پلیمری استفاده گردیدند. با توجه به نتایج، نانوذرات آلی در محلول به علت پخش شدن نانوذرات پوشانده شده با سورفاکتانت‌های پلیمری تثبیت شدند (Cheng and Wu 2013).

در یک مطالعه تأثیر پوشش سطحی و پایدار سازی بر ظرفیت جذب و فعالیت فتوکاتالیستی Ag_3PO_4 در فرآیند بازیافت بررسی گردید. کمپلکس آنیون سیترات (CAC) به عنوان پوشاننده‌ی سطح برای تشکیل سیترات آنیون و کمپلکس سیترات نقره استفاده شد. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب Ag_3PO_4 تثبیت شده یا CAC در چرخه‌ی بازیافت افزایش یافت (Liu et al. 2014).

در مطالعه‌ای تثبیت نانوذرات TiO_2 توسط یک نوع کو پلیمر بررسی گردید. کارایی این پلیمر برای توزیع و تثبیت TiO_2 با دیسپرسنت پلی الکترولیت (نمک سدیم- پلی اکریلیک اسید Na-PAA) که

^۱Mid-Point

^۲Bulk

^۳Propylene glycol monomethyl ether acetate

^۴High-resolution transmission electron microscopy

به‌طور معمول از آن استفاده می‌شود مقایسه گشت. نتایج نشان داد که کو پلیمر MPEG-B-P4VP با طول بلوک مناسب عملکرد بهتری نسبت به Na-PAA از نظر تثبیت در محیط آبی و کاهش اندازه خوشه در ماتریس اکریلیک دارند که شفافیت فیلم بالاتر و عملکرد فتوکاتالیستی بهتر را نشان داد (Monteiro et al. 2014).

نانوذرات اکسید آهن برای پاکسازی سفره‌های آبی آلوده، مناسب به نظر می‌رسند. اگرچه این مواد به سرعت تجمع یافته و به همین دلیل در شعاع حرکتی کمی توانایی فعالیت دارند. لذا جهت افزایش کارایی این نانوذرات در تحقیقی از PAA به‌عنوان تثبیت‌کننده‌ی نانوذرات Fe_3O_4 استفاده گردید و توانایی انتقال و حرکت نانوذرات اکسید آهن در محیط متخلخل مورد بررسی قرار گرفت نتایج نشان داد که نانوذرات تثبیت شده با PAA اندازه‌ای در حدود نانومتر دارند و PAA می‌تواند به‌عنوان یک عامل مؤثر در جلوگیری از لخته شدن و ته‌نشین شدن نانوذرات اکسید آهن استفاده شود (Golzar et al. 2014).

تثبیت الکترواستاتیک ذرات فریت بیسموت^۱ میکرونیزه شده برای اولین بار توسط Na-PAA به‌عنوان ماده معلق کننده از روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیک مورد بررسی قرار گرفت. بازدهی پراکندگی از نظر روند پتانسیل زتا^۲ به‌عنوان تابعی از pH و درصد رسوب با استفاده از یک روش اسپکتروفتومتری سریع و آسان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تثبیت الکترواستاتیک ذرات میکرونیزه BfO در محیط آبی بسته به وزن مولکولی افزودنی PAA در pH بالای ۵/۸ تا ۹ انجام می‌شوند (Ponzoni et al. 2015).

در یک مطالعه تثبیت نانوذرات طلا، نقره و ترکیب طلا و نقره توسط سورفاکتانت جمینی و همچنین گروه دی‌اتیل اتر به‌عنوان تثبیت‌کننده بررسی گردید. نانوذرات تولیدشده، تثبیت شدند و توسط TEM^۳,

¹Bismuth ferrite

²Zeta potential

³Transmission electron microscopy

XPS, zeta potential^۱ و X-ray آنالیز گردیدند. گرایش و تمایل پوشش دهی سورفاکتانت جمینی^۲ بر روی نانوذرات آهن بررسی گردید. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها نشان داد که سورفاکتانت جمینی توانایی پوشش دادن و پایدار کردن نانوذرات فلزی Au و Ag و Ag-Au در pH=۸-۹ را دارا می‌باشد؛ و می‌توان برای تثبیت این نانوذرات از این سورفاکتانت استفاده نمود (Tiwari et al. 2015).

سورفاکتانت سیلوکسان^۳ حاوی ترومتامول و یا گروه‌های کربوکسیلات با خواص سطحی خاص برای اولین بار برای تست سازگاری زیستی در آزمون سمیت سلولی ارزیابی شد و از این سورفاکتانت‌ها برای پوشاندن نانوذرات مغناطیسی استفاده گردید. از ترکیب این ماده با نیستاتین در مواد مخدر نامحلول برای بدست آوردن مواد محلول پایدار در محلول آبی استفاده می‌شود. پراکندگی و ثبات دو ماده‌ی مگنتیت و کرومیت در محیط آبی توسط متدهای فیزیکی و در غلظت‌های پایین سورفاکتانت سیلوکسان بدست آمد و با انجام آنالیزهای TEM^۵، DLS^۴ و EDX^۶ مورد بررسی قرار گرفت نتایج نشان داد که نانوذرات پوشانده شده توسط سورفاکتانت سیلوکسان اشکال مختلفی شامل: ذرات منفرد، کیسه مانند (vesicle-like) و یا ذرات ترکیبی که به‌طور میانگین اندازه‌ای بین ۲۰-۲۰۰ نانومتر دارند. همچنین نتایج نشان داد که نانوذرات آهن توسط سیلوکسان و همچنین ترکیبی از سیلوکسان و نیستاتین تثبیت می‌شوند (Racles et al. 2014).

^۱X-ray photoelectron spectroscopy

^۲Gemini

^۳Siloxane

^۴Dynamic light scattering

^۵

^۶Energy-dispersive X-ray

فصل ۳ مواد و روش‌ها

۳-۱- مقدمه

در پژوهش حاضر از پایدار کننده‌ها برای جلوگیری از ته‌نشین شدن نانوذرات اکسید آهن III استفاده شده است. ابتدا در این فصل به روش تهیه محلول نانوذرات و پایدارکننده پرداخته شده است. در ادامه روش‌های انجام مراحل بهینه سازی تثبیت و تاثیر پارامترهای pH، غلظت نانوذره، زمان ماند محلول و غلظت پایدار کننده آورده شده است و چگونگی بررسی میزان تثبیت، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر توضیح داده شده است. همچنین روش‌های مورد استفاده جهت ارزیابی مکانسیم تثبیت نانوذرات به منظور تفسیر صحیح و تکمیل نتایج شامل آنالیزهای DLS و پتانسیل زتا و تحرک پذیری آورده شده است.

لازم به ذکر است که جهت کاهش خطا و افزایش صحت نتایج، تمامی آزمایشات با حداقل ۳ بار تکرار و خطای کمتر از ۵٪ انجام پذیرفت.

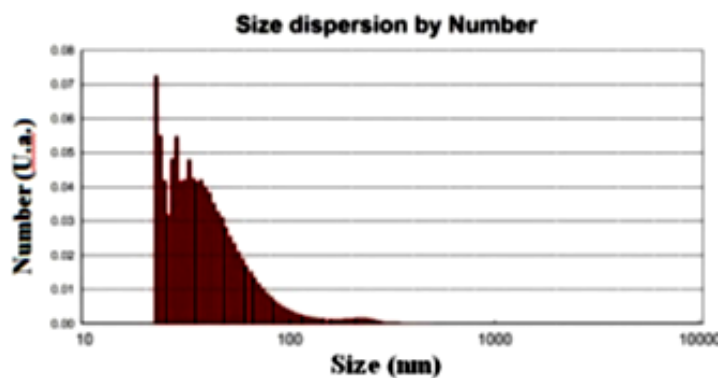
۳-۲- مواد مورد استفاده در این پژوهش

برای انجام آزمایشات از آب مقطر دو بار تقطیر شده به‌عنوان حلال و از ۱۰٪ HNO_3 و ۱ مولار NaOH تهیه شده از شرکت Merck آلمان برای تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد.

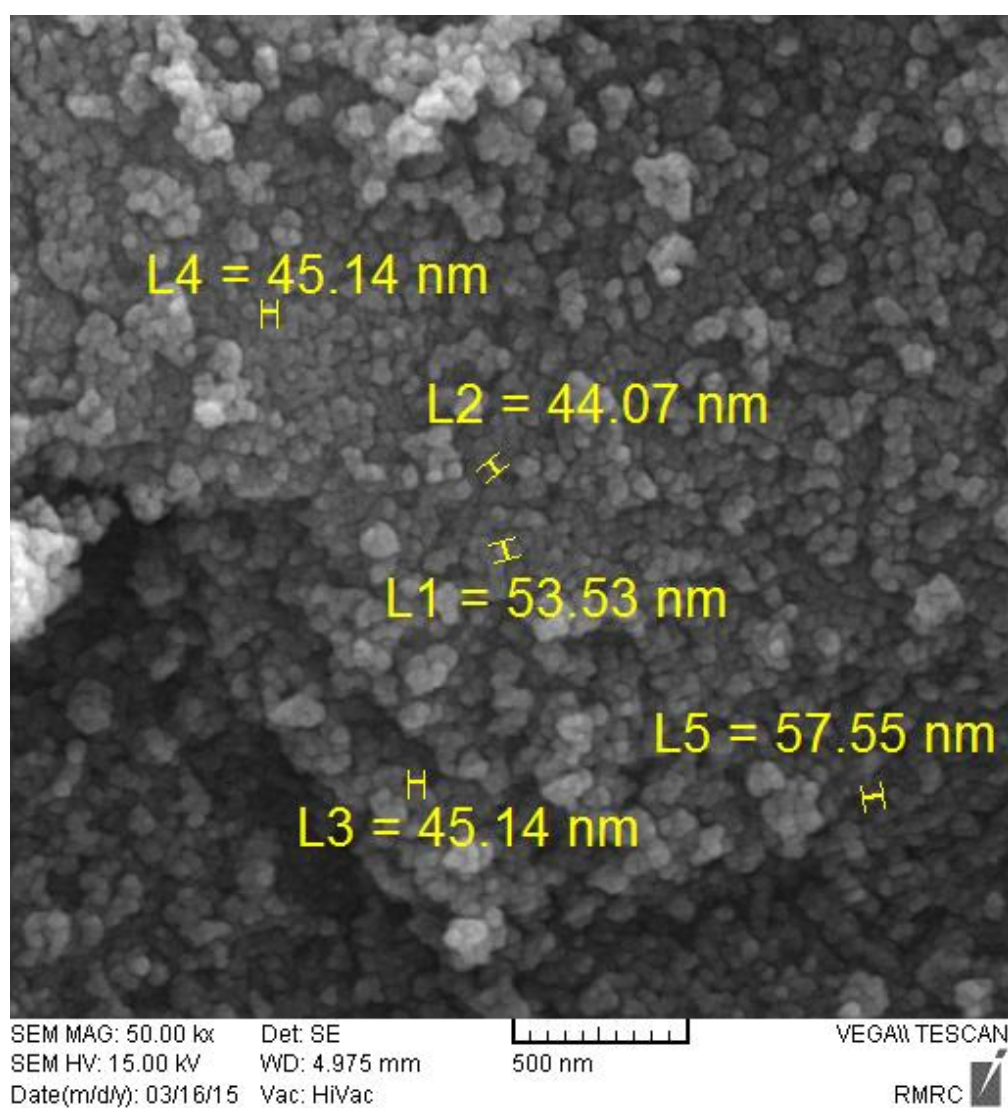
۳-۲-۱ نانوذرات

نانوذره‌ی استفاده شده در این تحقیق نانوذره‌ی اکسید آهن (III) است که از مؤسسه‌ی انستیتو پاستور تهران تهیه گردیده‌است.

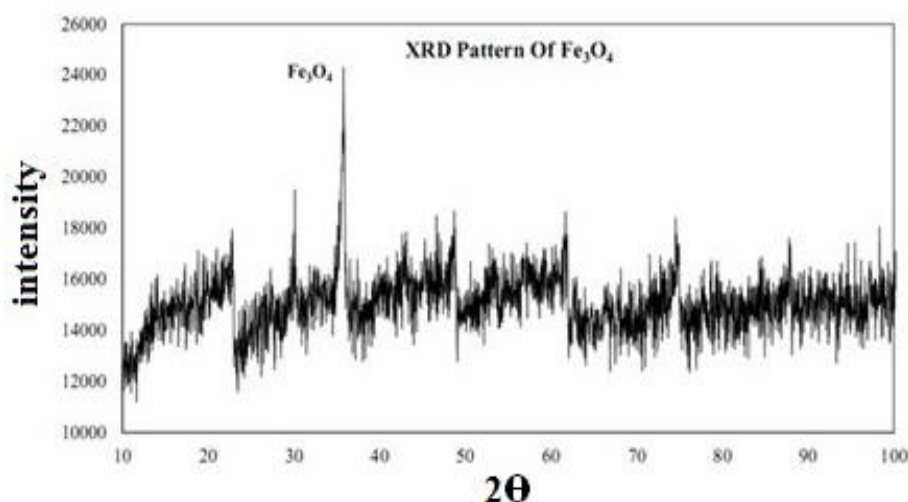
اندازه‌ی متوسط این نانوذرات بر اساس آزمایش‌های SEM و DLS، ۴۵nm اندازه‌گیری گردیده است (اشکل ۳-۱، اشکل ۳-۲). انجام آزمایش XRD بر روی نانوذرات نشان دهنده‌ی ۹۹/۵٪ خلوص نانوذرات (اشکل ۳-۳) مورد استفاده بوده است.



شکل ۱-۳ آزمایش توزیع اندازه‌ی ذرات Fe_3O_4 بدون حضور بیوسورفاکتانت در آب



شکل ۲-۳ نتایج آزمایش SEM نانوذرات Fe_3O_4 بدون حضور بیوسورفاکتانت



شکل ۳-۳ نتایج آزمایش XRD نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4)

۳-۲-۲ بیوسورفاکتانت

در مقایسه با سورفاکتانت‌ها، بیوسورفاکتانت‌ها دارای تخریب‌پذیری زیستی بالاتر، سمیت پایین‌تر، غلظت بحرانی میسل پایین‌تر، فعالیت سطحی بالاتر، پایداری در pH های مختلف، دما، غلظت‌های مختلف نمک و فعالیت بیولوژیکی بالاتری هستند (de Araujo et al. 2016).

با توجه به سازگاری بیشتر بیوسورفاکتانت‌ها با محیط زیست نسبت به سورفاکتانت‌های سنتزی، از دو نوع بیوسورفاکتانت به‌عنوان تثبیت‌کننده در این تحقیق استفاده شده است. بیوسورفاکتانت اول، مخلوط رمنولیپید نوع I و II با خلوص ۱۰۰٪ به‌صورت مایع قهوه‌ای رنگ است که از پژوهشکده‌ی ملی ژنتیک ایران تهیه گردیده است. بیوسورفاکتانت دوم، ساپونین بوده که یک بیوسورفاکتانت نانیونیک تهیه شده از شرکت SIGMA به صورت پودر سفید رنگ با کد S7900، استخراج شده از گیاه Quillaja bark است.

۳-۳-۳ روش‌های مورد استفاده

۳-۳-۳-۱ انتخاب نانوذرات

ساخت فلزات در ابعاد نانو در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده است، این مواد می‌توانند در سطح وسیعی از کاربردهای فیزیکی و شیمیایی استفاده شوند. آهن یکی از گسترده‌ترین اجزای

تشکیل‌دهنده‌ی زمین است و اکسید آهن در اشکال مختلفی در طبیعت وجود دارد. در تحقیقات بسیاری نانوذرات اکسید آهن به‌عنوان یک جاذب ارزان‌قیمت برای جذب فلزات سنگین معرفی گردیده است (میرزایی و همکاران ۱۳۹۲). تاکنون از اکسید آهن در زمینه‌های محیط زیستی، دارویی، آرایشی و ... استفاده‌های گسترده‌ای شده است. این نانوذرات به دلیل سهولت سنتز شدن در مقیاس نانو، داشتن صرفه‌ی اقتصادی، عدم ایجاد آلودگی مجدد، داشتن خواص مغناطیسی مناسب و توانایی اصلاح سطح توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. همچنین یادآور می‌شود خواص مغناطیسی و توانایی اصلاح سطح نانوذرات اکسید آهن باعث جدا شدن آسان جاذب بعد از فرآیند جذب شده و به همین دلیل از آن‌ها به‌عنوان دو خاصیت ویژه‌ی این نانوذرات یاد می‌شود.

باتوجه به مطالب ذکر شده، از نانوذرات اکسید آهن III در این تحقیق استفاده گردیده است. شکل ۳-۴ نانوذرات اکسید آهن III مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد که به‌صورت پودر خشک با رنگ قهوه‌ای تیره و نزدیک به مشکی است.



شکل ۳-۴: نانوذرات اکسید آهن

۳-۳-۲ فرآیند تثبیت نانوذره اکسید آهن III با بیوسورفاکتانت

پس از تولید محلول بیوسورفاکتانت با غلظت مشخص (رقیق سازی بیوسورفاکتانت با آب مقطر)،

نانوذرات اکسید آهن III توسط ترازو Sartorius مدل practum224_1s وزن شده و در داخل محلول مورد نظر ریخته شدند.

برای یکنواخت شدن مخلوط از حمام اولتراسونیک (Ultrasonic- CleanerSB- 106D) استفاده گردید. دستگاه اولتراسونیک با استفاده از امواج مکانیکی- صوتی با فرکانسی بالاتر از حد شنوایی انسان، می تواند پیوند بین ذرات کلوخه شده را بشکند و باعث یکنواخت شدن محلول گردد. مخلوط تهیه شده به مدت ۱ ساعت در اولتراسونیک قرار داده شد تا یکنواخت گردد. در حین فرآیند اولتراسونیک، دمای آب موجود در دستگاه که بشر حاوی مخلوط در آن واقع شده است به دلیل امواج تولید شده بالا رفته و این تغییرات دما ممکن است بر نتیجه‌ی واکنش اثرگذار بوده و دقت آزمایشات انجام شده را کاهش دهد، بدین منظور دمای دستگاه در حین کار کنترل گردید. (شکل ۳-۵).



(الف)



(ب)

شکل ۳-۵ نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده توسط بیوسورفاکتانت‌ها (الف) رمنولیپید (ب) ساپونین

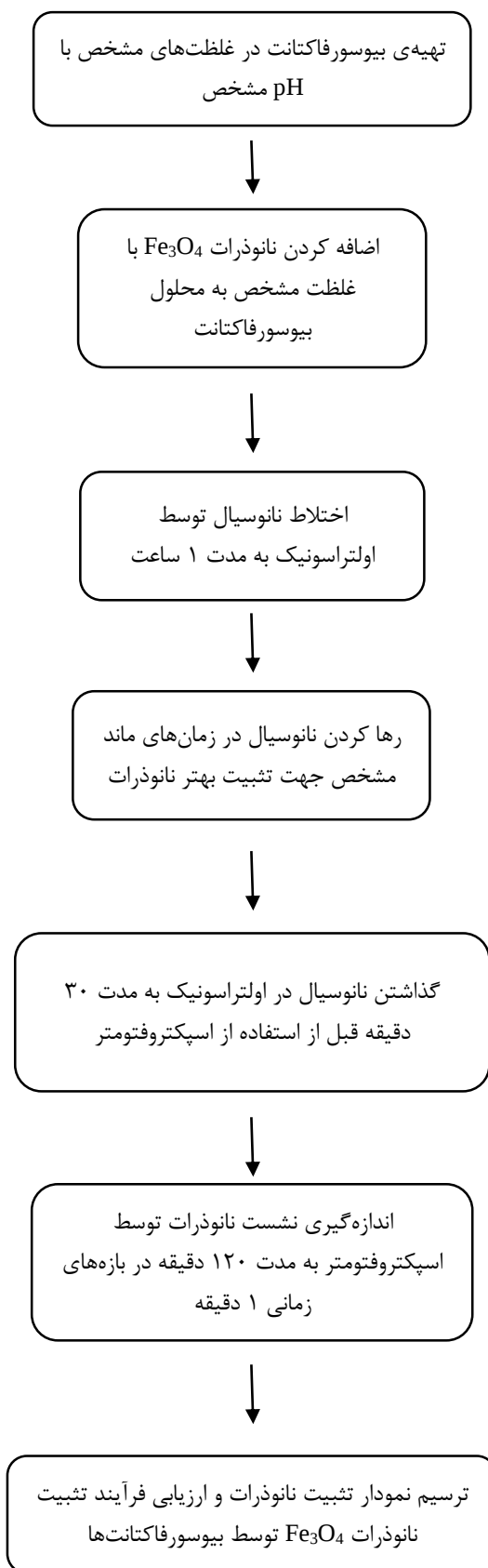
تحقیقات دیگر پژوهشگران نشان داده است که در صورت قرار گرفتن نانوذرات در محلول حاوی پایدارکننده برای مدت زمان معینی، مجاورت نانوذرات و پایدارکننده‌ها باعث ایجاد پیوند بیشتر بین این دو ماده شده و بر تأثیر پایدارکننده بر تثبیت نانوذرات می‌افزاید (Golzar et al. 2014). بر همین اساس مخلوط حاصل برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شد تا در صورت امکان پیوند بین نانوذرات و بیوسورفاکتانت به بالاترین میزان خود برسد. قبل از هر آزمایش پس از ۲۴ ساعت از نگهداری نانوسیال تثبیت شده، یک بار دیگر و به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط نانوسیال در اولتراسونیک قرار داده شد تا مواد کاملاً یکنواخت گردند. شکل ۳-۶ فرآیند تثبیت نانوذرات توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین را نشان می‌دهد.

۳-۳-۳ ارزیابی میزان تثبیت نانوذرات

نانوذرات تثبیت شده را از جنبه‌های گوناگون می‌توان مورد بررسی قرار داد. اندازه‌ی نانوذرات، مشخصات شیمیایی نانوذرات و بررسی میزان نشست نانوذرات قبل از انجام آزمایشات تثبیت ازجمله موارد حائز اهمیت می‌باشند (Tiwari et al. 2015).

یکی از راه‌های بررسی تثبیت شدن نانوذرات در پایدارکننده‌ی موردنظر بررسی میزان نشست نانوذرات با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری است. این دستگاه با مقایسه‌ی میزان نور عبوری از محلول در زمان‌های متوالی، نشست ذرات را مشخص می‌کند. درواقع این دستگاه نور را به محلول تابانده و با توجه به ذرات معلق که نور را جذب می‌کنند، میزان جذب نور در واقع میزان نشست ذرات را در بازه‌های زمانی تعیین شده نشان می‌دهد (Golzar et al. 2014).

قبل از اندازه‌گیری عبور نور از نانوسیال تثبیت شده با بیوسورفاکتانت، ابتدا محلول شاهد شامل محلول بیوسورفاکتانت با شرایط کاملاً یکسان با نانوسیال، از نظر pH، غلظت بیوسورفاکتانت و فاقد نانوذره داخل دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (Uv-1200 spectrophotometer) قرار گرفت. طول موج دستگاه را بر روی طول موج مناسب برای نانوذرات اکسید آهن III برابر با ۵۱۲ نانومتر تنظیم کرده و محلول شاهد



شکل ۳-۶ فلوجارت فرآیند تثبیت نانوذرات توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین

ریخته شده در شیشه‌ی کوارتز مخصوص دستگاه در داخل اسپکتروفتومتری قرار داده شد و میزان جذب نور دستگاه بر روی صفر قرار داده شد. پس از صفر کردن دستگاه، نانوسیال موردنظر در شیشه از جنس کوارتز مخصوص دستگاه ریخته و برای بررسی میزان نشست توسط اسپکتروفتومتری داخل آن قرار داده شد. میزان نشست نانوذرات توسط دستگاه به مدت ۱۲۰ دقیقه اندازه‌گیری گردید. بازه‌های زمانی اندازه‌گیری جذب نور توسط اسپکتروفتومتر ۱ دقیقه تنظیم گردید و بر اساس آن میزان تثبیت نانوذرات توسط بیوسورفاکتانت‌ها ارزیابی گردید.

۳-۳-۴ روش بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند تثبیت نانوذرات با بیوسورفاکتانت‌های رمنولپید و ساپونین

تاثیر پارامترهای مختلف بر میزان تاثیر نانوذرات با بیوسورفاکتانت مورد ارزیابی قرار گرفت و فرآیند تثبیت در ارتباط با آن پارامترها بهینه سازی گردید. در هر مرحله از آزمایشات، تاثیر پارامترهای مختلف بر روی سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm بررسی گردید.

تاثیر pH

برای بررسی تاثیر pH بر تثبیت نانوذرات (Fe_3O_4) از pH متر لوترون^۱ رومیزی مدل YK-2001CT استفاده شد. جهت بررسی تاثیر pH بر فرآیند تثبیت از هر دو محلول رمنولپید و ساپونین، نمونه‌هایی با pH های ۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵، ۸، ۱۰ و ۱۲ و غلظت نانوذرات معادل ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm و غلظت بیوسورفاکتانت معادل ۰/۱٪ تهیه گردید. تنظیم pH نمونه‌ها با استفاده از HNO_3 (۱۰٪) و NaOH (۱ مولار) انجام پذیرفت. پس از تهیه‌ی محلول با pH های ذکر شده، نانوذرات آهن با هر یک از نمونه‌ها ترکیب گشته و به مدت یک ساعت در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. پس از زمان ماند ۲۴ ساعت، مراحل بعدی بر طبق توضیحات روش‌های بررسی تثبیت نانوذرات در بخش ۳-۳-۲ و شکل ۳-۶ انجام گرفت.

^۱Lutron

تأثیر غلظت نانوذرات

غلظت نانوذرات در محلول در میزان توانایی پایدارکننده برای تثبیت نانوذرات تأثیر بسزایی دارد. بر همین اساس است که در این مطالعه اثر غلظت نانوذرات به عنوان یک عامل کلیدی در فرآیند تثبیت مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌هایی از بیوسورفاکتانت‌ها با pH های ۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵، ۸، ۱۰، ۱۲ حاوی نانوذرات در سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm ساخته شد و میزان تثبیت نانوذرات توسط اسپکتروفتومتر در هر کدام از این نمونه‌ها (هر محلول بیوسورفاکتانت در pH مشخص در سه غلظت از نانوذرات) با یکدیگر مقایسه گردید.

هدف از این بخش از آزمایشات، بررسی تأثیر غلظت نانوذرات بر فرآیند تثبیت بود و در کنار آن تأثیر pH در غلظت‌های مختلف در فرآیند تثبیت نیز بررسی گردید. زمان ماند یک ساعت در نظر گرفته شد و مراحل بعدی بر طبق توضیحات روش بررسی تثبیت نانوذرات در بخش ۳-۳-۲ انجام پذیرفت.

تأثیر زمان ماند

بررسی‌ها نشان داد اگر پس از اولتراسونیک کردن نانوذرات، مدتی آن‌ها را در دمای محیط قرار دهیم (۲۴ ساعت) تا نانوذرات و پایدارکننده در تماس طولانی‌تری با هم قرار گیرند، تأثیر مناسبی بر پایداری بیشتر مخلوط نانوذرات خواهد داشت. بر همین اساس تأثیر زمان ماند بر فرآیند تثبیت مورد بررسی قرار گرفت. جهت انجام این سری از آزمایشات، نانوسیال با pH بهینه بدست آمده برای هر بیوسورفاکتانت در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ درصد از هر بیوسورفاکتانت و غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm از نانوذرات به مدت ۱ ساعت اولتراسونیک گردید. سپس برای بررسی زمان ماند، نمونه‌های نانوسیال برای زمان‌های متفاوت ۰، ۱، ۳، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شد و پس از ۳۰ دقیقه اولتراسونیک مجدد جهت بررسی میزان نشست نانوذرات و ارزیابی فرآیند تثبیت در دستگاه اسپکتروفتومتری قرار گرفت و ادامه روند آزمایشات بر طبق روش ذکر شده در بخش ۳-۳-۲ انجام گرفت.

تأثیر غلظت بیوسورفاکتانت

در انجام فرآیند تثبیت استفاده از غلظت مناسب پایدارکننده بسیار مهم است. غلظت پایدارکننده باید به میزانی باشد که توانایی پوشش دادن نانوذرات را داشته باشد به صورتی که در غلظت‌های پایین‌تر از پایدارکننده، تثبیت انجام نمی‌شود. برای انجام این آزمایش، pH محلول بیوسورفاکتانت‌ها به pH بهینه (به‌دست‌آمده در مرحله‌ی قبلی بهینه‌سازی) تنظیم گردید. تأثیر غلظت بیوسورفاکتانت‌ها (رمنولیپید-ساپونین) در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۰۱، و ۰/۰۰۱ درصد از بیوسورفاکتانت در سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm از نانوذرات Fe_3O_4 با زمان ماند ۲۴ ساعت بررسی گردید. ادامه‌ی آزمایشات بر طبق روش ذکر شده در ۳-۳-۲ صورت پذیرفت.

۳-۳-۵ اندازه‌گیری غلظت بحرانی میسل (CMC) بیوسورفاکتانت

اندازه‌گیری CMC در دو بیوسورفاکتانت رمنولیپید و ساپونین مورد استفاده با دو روش اندازه‌گیری تغییرات هدایت الکتریکی و کدورت در غلظت‌های مختلف سورفاکتانت‌ها انجام گرفت.

اندازه‌گیری هدایت الکتریکی

در این تحقیق از اندازه‌گیری هدایت الکتریکی^۱ برای تعیین غلظت بحرانی میسل استفاده گردید. از غلظت‌های ۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ درصد بیوسورفاکتانت برای این مرحله از آزمایش استفاده گردید. EC غلظت‌های مختلف محلول بیوسورفاکتانت‌ها توسط دستگاه هدایت سنج الکتریکی Inolab مدل cond7110 اندازه‌گیری گردید و با ترسیم نمودار بدست آمده از نتایج، غلظت بحرانی میسل بیوسورفاکتانت‌ها مشخص گردید.

اندازه‌گیری کدورت

یکی دیگر از روش‌های تعیین غلظت بحرانی میسل، بررسی تغییرات کدورت در غلظت‌های مختلف ماده‌ی فعال سطحی است. اختلاف غلظت بیوسورفاکتانت رمنولیپید و ساپونین موجب اختلاف در میزان

^۱EC

کدورت می‌گردد. بنابراین برای مشخص کردن CMC، میزان کدورت محلول‌های بیوسورفاکتانت‌ها در غلظت‌های مختلف ۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۱ و ۱ درصد توسط دستگاه کدورت سنج lovibond اندازه‌گیری گردید.

براساس نتایج بدست آمده، تغییرات کدورت محلول‌های بیوسورفاکتانت بر اساس غلظت، ترسیم و CMC مشخص گردید.

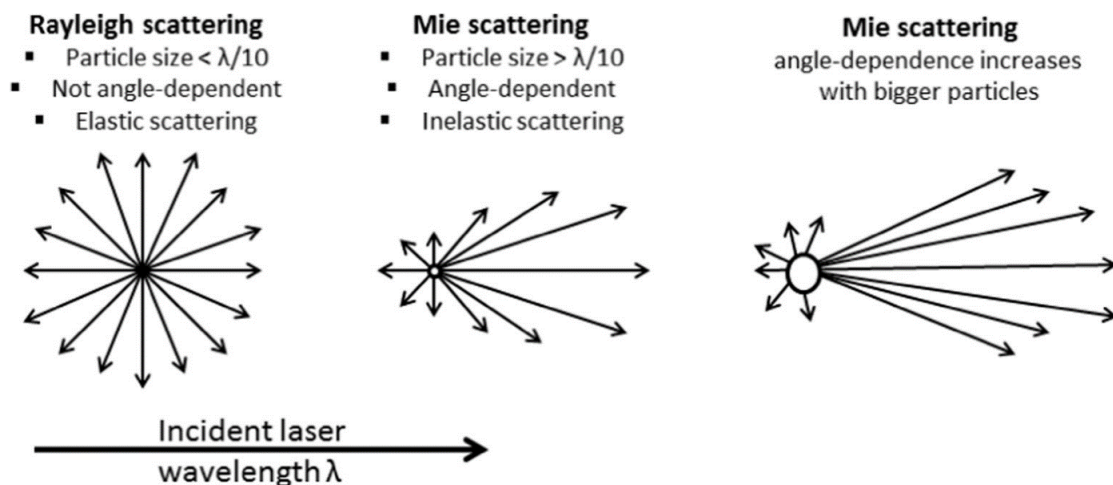
۳-۳-۶ آنالیز DLS

یکی از روش‌های متداول برای تعیین اندازه‌ی نانوذرات، اندازه‌گیری شکست نور تابیده‌شده به ذرات است. آزمایش DLS با استفاده از شکست نور تابیده‌شده به ذرات قادر به تعیین ابعاد آن‌ها است (Ziegler and Wachtel 2005).

ذرات موجود، نوری که به‌صورت تصادفی تابیده شده را به شعاع‌های کوچک‌تر تقسیم می‌کنند. زمانی که اندازه‌ی ذرات کمتر از $1/10$ طول‌موج نوری که به آن تابیده شده است، باشد نورهای شکسته شده، انرژی یکسانی نسبت به نوری که در ابتدا به ذره تابیده شده است را حمل می‌کنند که این انرژی به زاویه تابش نور به ذره بستگی نخواهد داشت (شکست الاستیک).

زمانی که اندازه‌ی ذرات از $1/10$ طول‌موج نوری که به آن تابیده می‌شود تجاوز کند، انرژی تولید شده از شکست نور دیگر یکسان نبوده و شکست نور ناهمسان شده که در این حالت نورهای شکسته شده توسط ذره، انرژی یکسانی ندارد (شکست غیر الاستیک) (Bhattacharjee 2016). شکل ۳-۷ نمایانگر پخش نور در آنالیز DLS است.

در روش پراکندگی دینامیکی نور (DLS)، حرکت براونی ذرات که وابسته به‌اندازه‌ی آن‌ها است اندازه‌گیری می‌شود. بدین ترتیب که ذرات توسط نور لیزر تابش داده می‌شوند و شدت نواسانات نور پراکنده شده مورد آنالیز قرار می‌گیرد. زمانی که باریکه‌ای از نور (لیزر) به ذره‌ای در حال حرکت برخورد می‌کند، تداخل پرتوهای پراکنده شده از ذرات مختلف امواج تداخلی را ایجاد می‌کند که توسط دستگاه



شکل ۳-۷: طریقه‌ی شکست نور تابیده‌شده به ذرات در DLS (Bhattacharjee 2016)

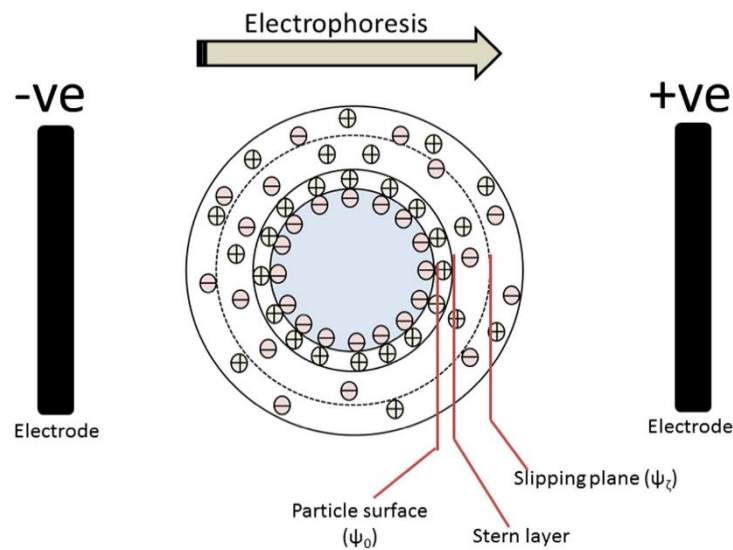
ثبت می‌گردد. به‌وسیله‌ی آنالیز این امواج می‌توان ضریب نفوذ ذرات و در نتیجه اندازه‌ی ذرات را محاسبه نمود. به عبارتی با تفرق نور دینامیکی با اندازه‌گیری حرکت براونی ذرات (اندازه‌گیری میزان جابجایی ذرات درون محلول) می‌توان پی به اندازه‌ی ذرات برد (Bhattacharjee 2016).

در این پژوهش برای اندازه‌گیری توزیع اندازه‌ی نانوذرات اکسید آهن III به‌صورت خالص و پیش از آزمایش و همچنین برای مشخص نمودن اندازه‌ی نانوذرات اکسید آهن III تثبیت‌شده توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولپید و ساپونین در مخلوط و بررسی تفاوت در ابعاد نانوذرات پیش و پس از تثبیت از DLS استفاده شد. انجام آزمایش DLS توسط دستگاه Particle size analyzer با دقت ۰/۵ نانومتر تا ۱ میکرون، ساخت فرانسه، شرکت سازنده cordouam، مدل Vasco3 در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد صورت گرفت.

۳-۷-۳ اندازه‌گیری پتانسیل زتا

پتانسیل زتا که همچنین به‌عنوان پتانسیل الکتروکینتیک نامیده می‌شود پتانسیلی است که در سطح برشی لغزشی یک ذره‌ی کلئیدی در حال حرکت تحت میدان الکتریکی حضور دارد. پتانسیل الکتریکی موجود در یک لایه در واقع مقدار کار موردنیاز برای حرکت دادن و آوردن یک واحد با بار مثبت از بینهایت تا سطح مورد نظر، بدون شتاب است (شکل ۳-۸). در واقع می‌توان بیان نمود که پتانسیل زتا نشان

دهنده‌ی اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو لایه‌ی مولکولی می‌باشد (Bhattacharjee 2016).



شکل ۳-۸: نمایش پتانسیل زتا در سطح ذره‌ی کلئیدی (Bhattacharjee 2016)

یکی از کاربردهای اندازه‌گیری پتانسیل زتا را می‌توان تعیین پایداری ذرات کلئیدی بیان نمود. به طور معمول راهنمای طبقه‌بندی پایداری نانوذرات پخش‌شده در محلول بر اساس پتانسیل زتا این‌گونه بیان می‌نماید که پتانسیل زتای $\pm 10-20 \text{ mV}$ ، $\pm 20-30 \text{ mV}$ و بیشتر از $30 \text{ mV} +$ و کمتر از $30 \text{ mV} -$ به ترتیب نشان‌دهنده‌ی ناپایداری در سطح وسیع، به‌طور نسبی پایدار، تقریباً پایدار و بسیار پایدار است (Patel and Agrawal 2011).

پتانسیل زتای ایجاد شده در سطح ذرات کلئیدی به‌صورت تصاعدی با ایجاد فاصله از سطح کاهش می‌یابد. در صورتی که این سطح در طول محیط حرکت کند یک لایه نازکی از محیط همراه با مقداری از یون‌ها با این سطح حرکت می‌کنند. در نتیجه پتانسیلی در سطح به نام پتانسیل زتا ایجاد می‌شود که به‌وسیله‌ی روش‌های کینتیکی مثل الکتروفورز اندازه‌گیری می‌شود و در واقع پتانسیل زتا به‌عنوان قسمت کاربردی بار الکتریکی سلولی و سطوح جامد در محلول‌های کلئیدی عمل می‌کند.

در این پژوهش برای اندازه‌گیری پتانسیل زتای نانوذرات در آب بدون بیوسورفاکتانت، پیش از آزمایش و همچنین برای مشخص نمودن پتانسیل زتای نانوذرات اکسید آهن III تثبیت‌شده توسط

بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین در مخلوط و بررسی تفاوت در میزان پتانسیل زتای پیش و پس از تثبیت از دستگاه زتا پتانسیل متر، ساخت فرانسه، شرکت سازنده‌ی CAD و مدل zeta compact در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد استفاده گردید. با استفاده از نتایج بدست آمده تاثیر فرآیند تثبیت بر میزان پتانسیل زتای سطح نانوذرات و در نتیجه مکانسیم تثبیت مورد بررسی قرار گرفت.

فصل ۴ نتایج و بحث

در این فصل با توجه به مطالعات و آزمایش‌های صورت گرفته، به بررسی و تحلیل نتایج و آنالیزهای به‌دست آمده پرداخته شده است. از آنجایی که هدف از انجام این تحقیق بررسی توانایی بیوسورفاکتانت‌های مختلف (رمنولیپید و ساپونین) در جلوگیری از ته‌نشین شدن و به هم پیوستن نانوذرات اکسید آهن Fe_3O_4 III در محلول‌های آبی و تثبیت آن‌ها در این محلول‌ها بوده است، در جهت نیل به این هدف، در ابتدا غلظت مناسب برای نانوذرات اکسید آهن III در آب مورد بررسی قرار گرفت و پس از تعیین غلظت بهینه‌ی نانوذرات اکسید آهن III، غلظت مناسب برای ماده‌ی تثبیت کننده (بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین) مورد بررسی قرار گرفت و محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف بیوسورفاکتانت ساخته و آزمایش گردید.

تاثیرگذاری پارامترهای مختلفی همچون pH و زمان ماند نیز برای به‌دست آوردن شرایط بهینه‌ی تثبیت نانوذرات اکسید آهن III توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین بررسی گردید و نتایج حاصل از آزمایش‌های صورت گرفته مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همچنین برای افزایش دقت در نتایج حاصل‌شده، آنالیزها و آزمایشات تکمیلی بر روی نمونه‌ها انجام پذیرفت که شامل بررسی اندازه‌ی نانوذرات اکسید آهن III بدون حضور بیوسورفاکتانت و در حضور مولکول‌های بیوسورفاکتانت و تعامل این دو ماده در محلول‌های آبی است. در ادامه نتایج بدست آمده، گراف‌ها و تفسیر نتایج آورده شده است.

۴-۲- غلظت بحرانی میسل

در غلظت بحرانی میسل یا CMC مولکول‌های آمفیفیلیک به راحتی می‌توانند ساختارهای سوپر مولکول مثل میسل‌ها را تشکیل دهند که این غلظت در واقع یک معیار در میزان تاثیر سورفاکتانت و بیوسورفاکتانت محسوب می‌گردد (بهادران، ۱۳۸۹). در پژوهش حاضر به منظور بدست آوردن غلظت بحرانی میسل، از دو روش بررسی تغییرات رسانایی الکتریکی و تغییرات کدورت استفاده شده است که

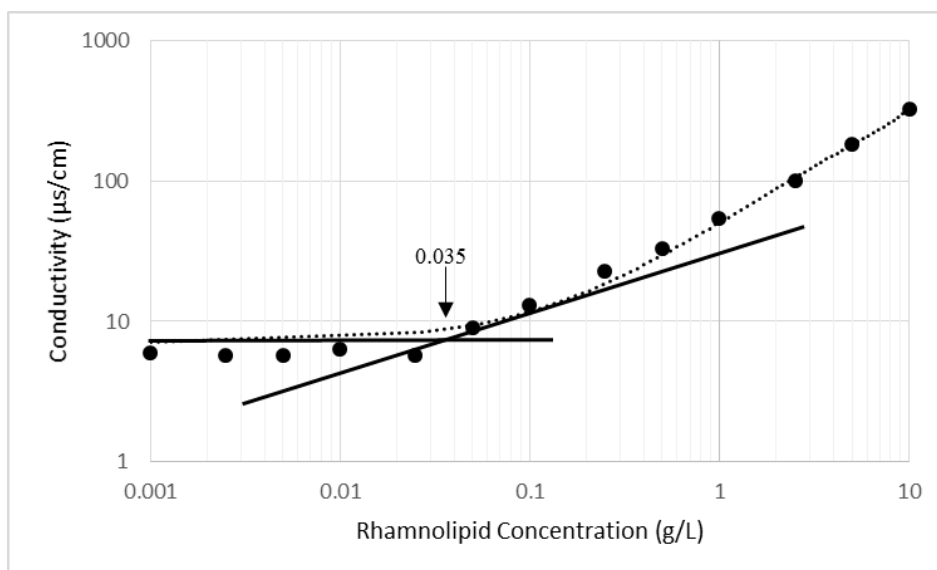
نتایج آن در ادامه آورده شده است.

۴-۲-۱ اندازه‌گیری CMC با استفاده از تغییرات رسانایی الکتریکی

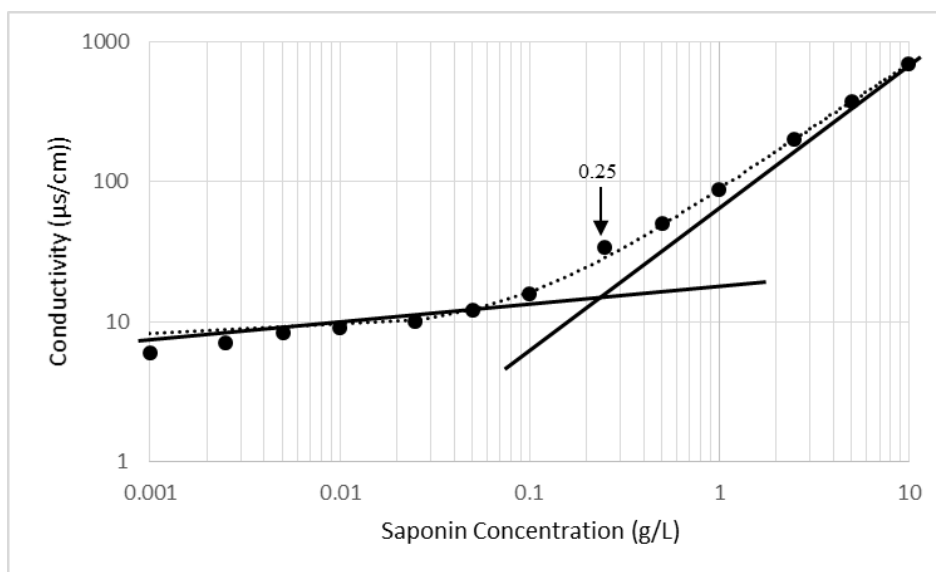
روش اول استفاده شده، بررسی تغییرات رسانایی الکتریکی غلظت‌های مختلف محلول حاوی بیوسورفاکتانت بوده است. در این بخش غلظت‌های متفاوتی از بیوسورفاکتانت محلول در آب ساخته شده و توسط دستگاه هدایت سنج الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت.

رمنولپید

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت ماده‌ی فعال سطحی و گروه عاملی (رمنولپید) تا قبل از تشکیل میسل هدایت الکتریکی با شیب بسیار ملایمی افزایش یافت. در لحظه‌ی تشکیل میسل و پس از آن، هدایت الکتریکی محلول با افزایش غلظت بیوسورفاکتانت با شیب تندی افزایش یافت که در شکل ۴-۱ قابل مشاهده است. نقطه‌ی شکست منحنی نشان دهنده‌ی غلظت بحرانی میسل می‌باشد که برای محلول رمنولپید برابر با ۰/۰۳۵ گرم بر لیتر است. با توجه به پژوهش‌هایی که در گذشته انجام شده و CMC رمنولپید ۰/۰۳۵ گرم بر لیتر اندازه‌گیری شده است (Dahrazma and Mulligan 2007)، غلظت بحرانی میسل رمنولپید استفاده شده در این آزمایش در بازه‌ی مناسبی قرار داشته است.



شکل ۴-۱: غلظت بحرانی رمنولپید بر اساس تغییرات رسانایی الکتریکی



شکل ۲-۴: غلظت بحرانی ساپونین بر اساس تغییرات رسانایی الکتریکی

ساپونین

غلظت بحرانی میسل برای بیوسورفاکتانت ساپونین همانند رمنولیپید مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ی حاصل‌شده در شکل ۲-۴ قابل مشاهده است. غلظت بحرانی میسل این ماده بر اساس تغییرات هدایت الکتریکی برابر با ۰/۲۵ گرم بر لیتر اندازه‌گیری گردید. با توجه به نتایج پژوهش‌هایی که در گذشته انجام شده و CMC ساپونین ۰/۲۵ گرم بر لیتر اندازه‌گیری شده است (Stanimirova et al. 2011)، غلظت بحرانی میسل ساپونین استفاده شده در این آزمایش در بازه‌ی مناسبی قرار داشته است.

۲-۲-۴ اندازه‌گیری CMC با استفاده از تغییرات کدورت

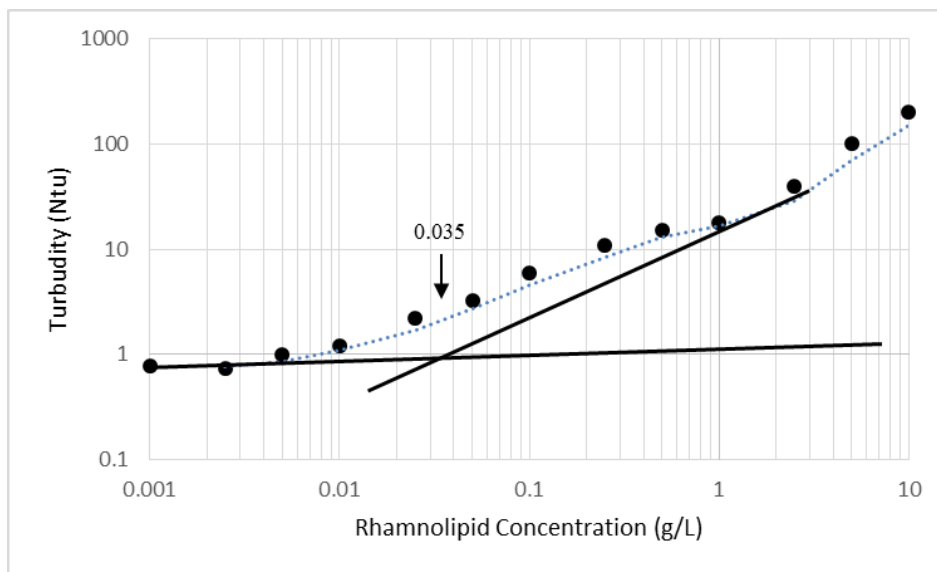
روش دیگری که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است، مطالعه‌ی تغییرات کدورت در غلظت‌های گوناگون محلول بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین است. این آزمایش با استناد به پژوهش‌های محققین دیگر انجام گرفته است (Becher 1965). این بخش از آزمایش جهت اطمینان از نتایج به‌دست‌آمده و بالا بردن اطمینان انجام گرفت.

رمنولیپید

با توجه به شکل ۳-۴ کدورت محلول رمنولیپید بر اساس غلظت‌های مختلف رمنولیپید موجود در محلول

مورد آزمایش قرار گرفت. کدورت اندازه‌گیری شده تا قبل از تشکیل میسل، با شیب ملایمی سیر صعودی را طی کرده و در نقطه‌ی تشکیل میسل، شکست در نمودار و افزایش شیب تغییرات کدورت بر حسب غلظت قابل مشاهده است.

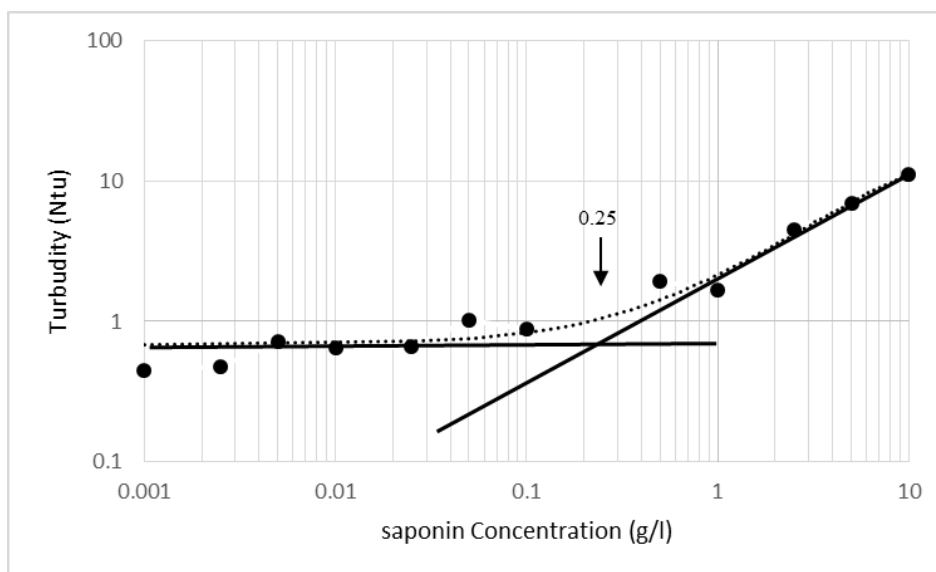
با اندازه‌گیری شیب نمودار در نقطه‌ی شکست نمودار، غلظت بحرانی رمنولیپید برابر با 0.035 گرم بر لیتر به‌دست آمد که با نتیجه‌ی حاصل از آزمایش هدایت الکتریکی مطابقت داشته است.



شکل ۳-۴: غلظت بحرانی رمنولیپید بر اساس تغییرات کدورت

ساپونین

در تعیین غلظت بحرانی میسل ساپونین نیز از روش اندازه‌گیری تغییرات کدورت استفاده گردید و با توجه به شکل ۴-۴ نقطه‌ی عطف نمودار، غلظت 0.25 را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از دو آزمایش هدایت الکتریکی و کدورت برای ساپونین یکسان می‌باشند. به‌طور کلی غلظت بحرانی برای دو بیوسورفاکتانت موردنظر در پژوهش، مناسب بوده و پایین بودن CMC در این دو بیوسورفاکتانت، توانایی بالای این دو ماده برای تشکیل میسل در غلظت‌های پایین و در واقع عملکرد مناسب آن‌ها در غلظت‌های پایین را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۴: غلظت بحرانی ساپونین بر اساس تغییرات کدورت

۳-۴- بهینه‌سازی فرآیند تثبیت نانوذرات اکسید آهن III با استفاده از بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین

۳-۴-۱ تاثیر pH

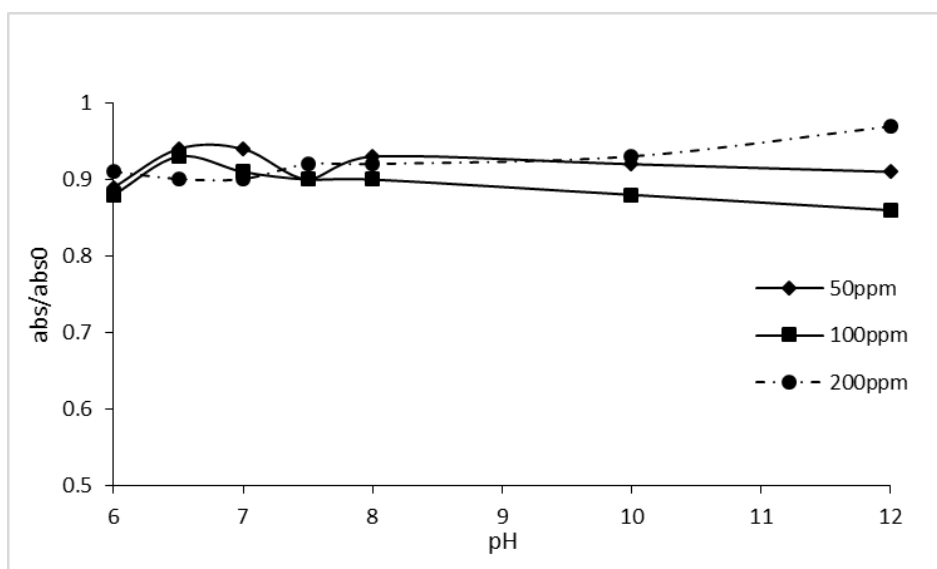
هدف اصلی در پژوهش انجام شده تثبیت اکسید آهن در فاز محلول به کمک بیوسورفاکتانت رمنولیپید و بیوسورفاکتانت ساپونین بوده است. با بهبود شرایط آزمایش می‌توان این تثبیت را افزایش داده و به نتایج بهتری دست یافت. یکی از موارد قابل بررسی در آزمایشات شیمیایی، تعیین pH مناسب برای نمونه است. pH در واقع یک کمیت عددی و لگاریتمی است که میزان اسیدی و یا بازی بودن یک ماده را مشخص می‌کند. در حالت اسیدی میزان یون مثبت هیدروژن در ماده و محلول افزایش می‌یابد و هر چه ماده اسیدی‌تر گردد میزان این یون نیز رو به افزایش است. در pH بازی (قلیایی) OH^- در محلول حضور پیدا کرده و با قلیایی‌تر شدن ماده میزان OH^- افزایش می‌یابد. شرایط اسیدی و بازی محلول بر کلیه واکنش‌های صورت گرفته در محیط تاثیرگذار بوده و با توجه به هدف آزمایش در هر فرآیند، می‌توان pH بهینه‌ای را انتخاب کرد. آزمایشات برای به‌دست آوردن pH مناسب جهت تثبیت Fe_3O_4 با شرایط یکسان از نظر دیگر شرایط آزمایشگاهی (غلظت رمنولیپید و بیوسورفاکتانت معادل ۱/۰٪، زمان

ماند ۲۴ ساعت) با pH های مختلف ۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵، ۸، ۱۰ و ۱۲ انجام گرفت.

همچنین برای دقت بیشتر نتایج به دست آمده از آزمایشات انجام گرفته، از ۳ غلظت نانوذرات اکسید آهن محلول استفاده شده است. تاثیر pH بر فرآیند تثبیت در غلظت های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm از نانوذرات در هر یک از pH های مذکور بررسی گردیده است.

رمنولیپید

نتایج آزمایشات بهینه سازی pH انجام گرفته برای محلول نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده توسط بیوسورفاکتانت رمنولیپید در شکل ۴-۵ قابل مشاهده است. بر اساس مطالعات صورت گرفته pH های نزدیک به خنثی و قلیایی در بسیاری از سورفاکتانت ها، به خصوص سورفاکتانت هایی که دارای زنجیره ی بلند اسیدی هستند، تأثیری بر کارایی سورفاکتانت نداشته است. با توجه به نتایج حاصل از پژوهش حاضر می توان دریافت که بیوسورفاکتانت رمنولیپید با تغییر pH کارایی خود را حفظ کرده و هم در محیط بازی و هم اسیدی می تواند اکسید آهن III را تثبیت نماید.

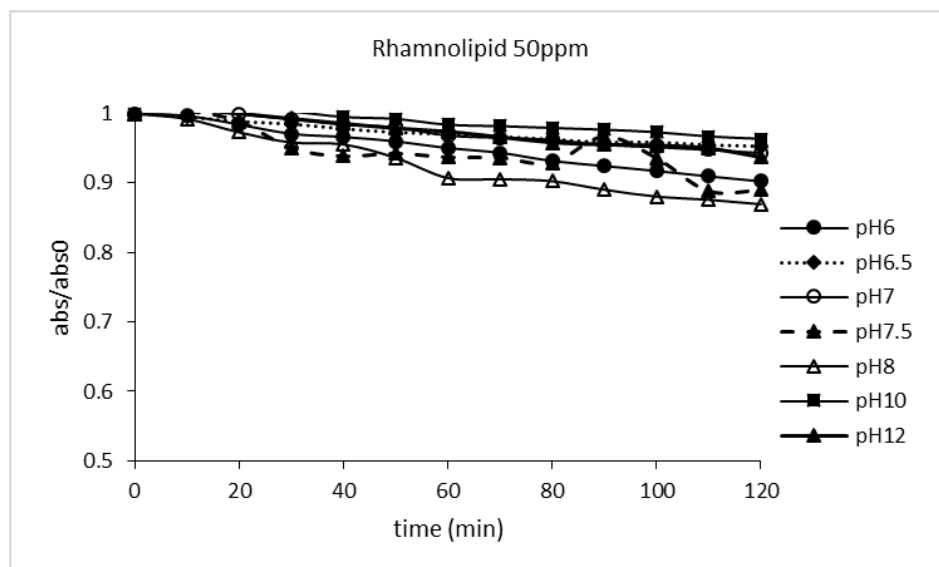


شکل ۴-۵: تأثیر pH محلول رمنولیپید بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در غلظت های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm (غلظت رمنولیپید ۱/۰٪، زمان ماند ۲۴ ساعت)

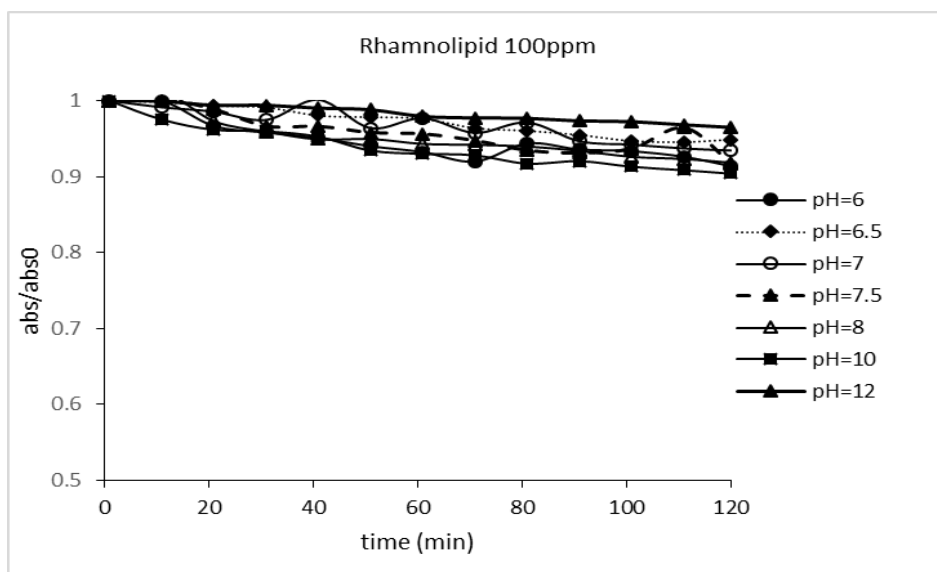
یکی از دلایل توانایی بالای رمنولیپید در تمام pH ها را می توان این علت در نظر گرفت که سورفاکتانت مورد نظر با افزایش اسید یا باز محیط به دلیل خواص ویژه و گروه -COOH که در انتهای زنجیره ی

کربنی این مولکول وجود دارد باعث شده تا مقدار اسید یا باز افزوده شده تاثیری بر کارایی رمنولیپید نداشته و در نهایت فرآیند تثبیت در pH های مختلف و در غلظت‌های مختلف از نانوذرات به‌طور تقریبی یکسان باشد (Myers 2005).

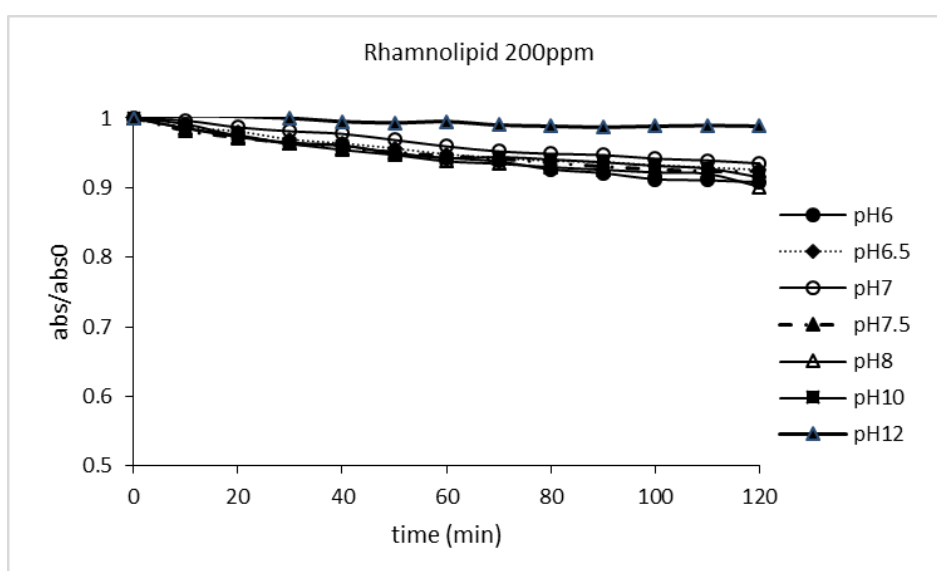
همچنین شکل ۴-۶ فرآیند تثبیت نانوذرات اکسید آهن III توسط رمنولیپید در pH های ۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵، ۸، ۱۰ و ۱۲ بر اساس زمان در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm را نشان می‌دهد. روند تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در pH های مورد نظر تقریباً یکسان بوده و شیب نمودار در طی زمان برای pH های مختلف تغییر نمی‌کند. همچنین تثبیت نانوذرات در طی زمان (۱۲۰ دقیقه) مقدار ناچیزی بوده است که این امر، تثبیت نانوذرات را تایید می‌نماید.



الف



ب

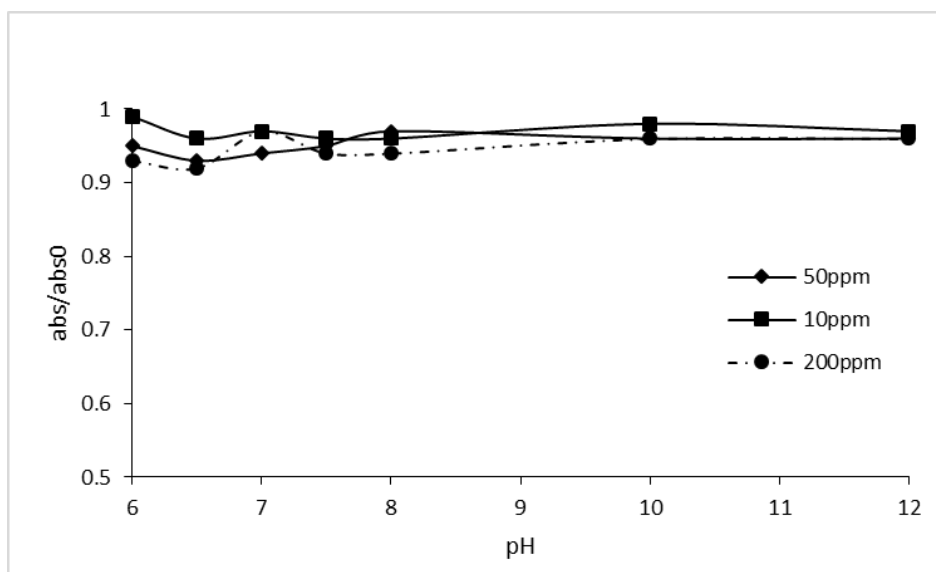


ج

شکل ۴-۶: تأثیر pH محلول رمنولیپید بر روند تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در غلظت‌های (الف) ۵۰ ppm، (ب) ۱۰۰ ppm و (ج) ۲۰۰ ppm (غلظت رمنولیپید ۱٪ و زمان ماند ۲۴ ساعت)

ساپونین

این آزمایشات به گونه‌ی مشابه با سورفاکتانت رمنولیپید بر روی محلول نانوذرات اکسید آهن III تثبیت‌شده توسط بیوسورفاکتانت ساپونین نیز انجام گرفت. شکل ۴-۷ نتایج حاصل از این مرحله از پژوهش را نشان می‌دهد.



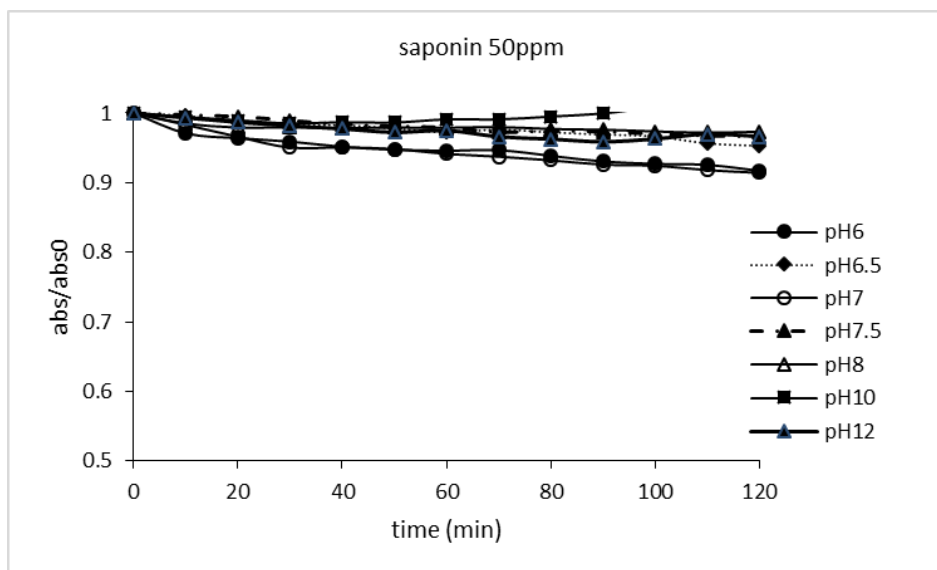
شکل ۴-۷: تأثیر pH محلول ساپونین بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm (غلظت ساپونین ۰/۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت)

ساپونین نیز همچون رمنولیپید در مقابل pH مقاومت داشته و تغییرات pH بر کارایی این ماده در غلظت‌های مختلف از نانوذرات Fe_3O_4 جهت تثبیت تأثیرگذار نمی‌باشد. شکل ۴-۸ فرآیند تثبیت نانوذرات اکسید آهن III توسط ساپونین در pH های ۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵، ۸، ۱۰ و ۱۲ بر اساس زمان تثبیت در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، میزان نشست برای pH های گوناگون و در غلظت‌های بررسی شده یکسان بوده و روند تغییرات شیب نمودار در طی زمان ۲ ساعت نزدیک به هم بوده است.

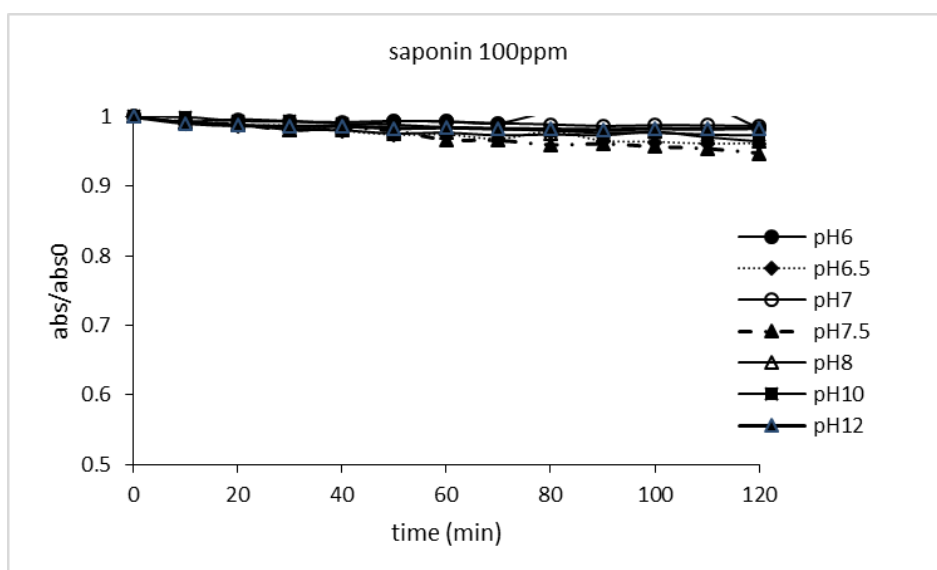
همچنین میزان فرآیند تثبیت در pH های گوناگون برای دو بیوسورفاکتانت بررسی شده یکسان بوده و تفاوت قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود.

مکانیسم فرآیند تثبیت بر نحوه‌ی تأثیر گذاری pH بر فرآیند بسیار موثر است. چنانچه مکانیسم غالب در فرآیند تثبیت نیروهای واندروالسی بوده و پیوند الکترواستاتیکی نقش کمتری را در فرآیند ایفا کند، در این صورت تغییرات pH در محلول چندان تأثیری بر تثبیت نخواهد داشت (Myers 2005). در واقع این مطلب دلیل عدم تأثیر گذاری pH بر فرآیند تثبیت توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین را می‌تواند توجیه نماید. شایان ذکر است که اندازه‌گیری پارامترهایی چون زتا پتانسیل نیز می‌تواند

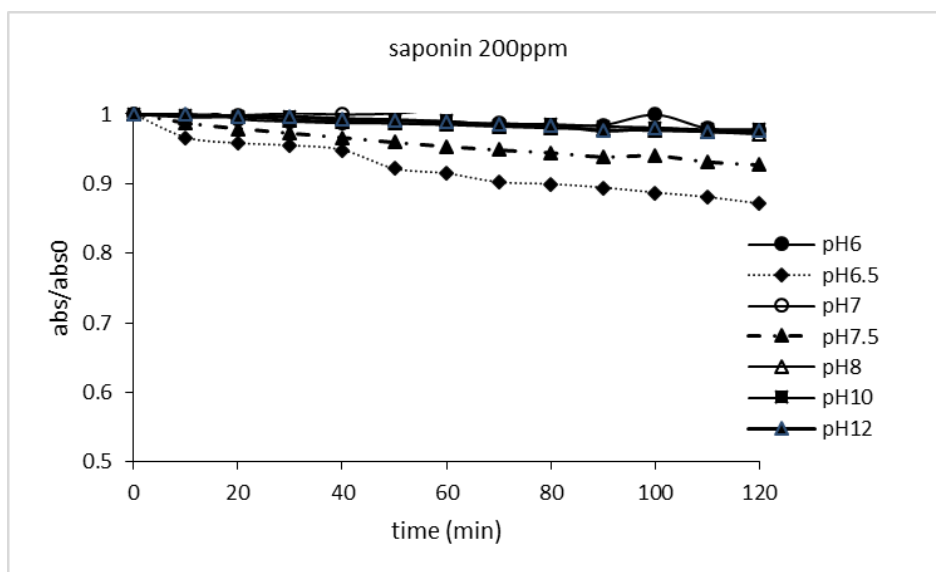
مکانیسم فرآیند را روشن تر نماید که در این پژوهش در ادامه مورد بررسی قرار گرفته است.



الف



ب



ج

شکل ۴-۸: تاثیر pH محلول ساپونین بر روند تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در غلظت‌های (الف) ۵۰ ppm، (ب) ۱۰۰ ppm و (ج) ۲۰۰ ppm (غلظت ساپونین ۰/۱٪ و زمان ماند ۲۴ ساعت)

همچنین بسیاری از موجودات زنده از جمله جانوران آبی در pH های بین ۵-۹ قادر به ادامه‌ی حیات می‌باشند از این‌رو بر اساس نتایج به‌دست آمده از تحقیق حاضر، بهترین pH در زمینه‌ی مورد نظر pH=۷ انتخاب گردید و در ادامه‌ی آزمایشات از pH معادل ۷ استفاده گردید. در نظر گرفتن مسائل اقتصادی دلیل دیگر برای انتخاب pH=۷ برای pH بهینه بوده است. زیرا pH آب به‌صورت طبیعی نزدیک به ۷ بوده و در صورت استفاده از این pH به‌عنوان pH بهینه نیازی به تنظیم قلیایی و اسیدی بودن محلول نمی‌باشد. همچنین برای استفاده در محیط و در صورت استفاده در حجم‌های بالاتر و بیشتر از ابعاد آزمایشگاهی، pH خنثی به‌صورت طبیعی در محیط‌های آبی یافت می‌گردد.

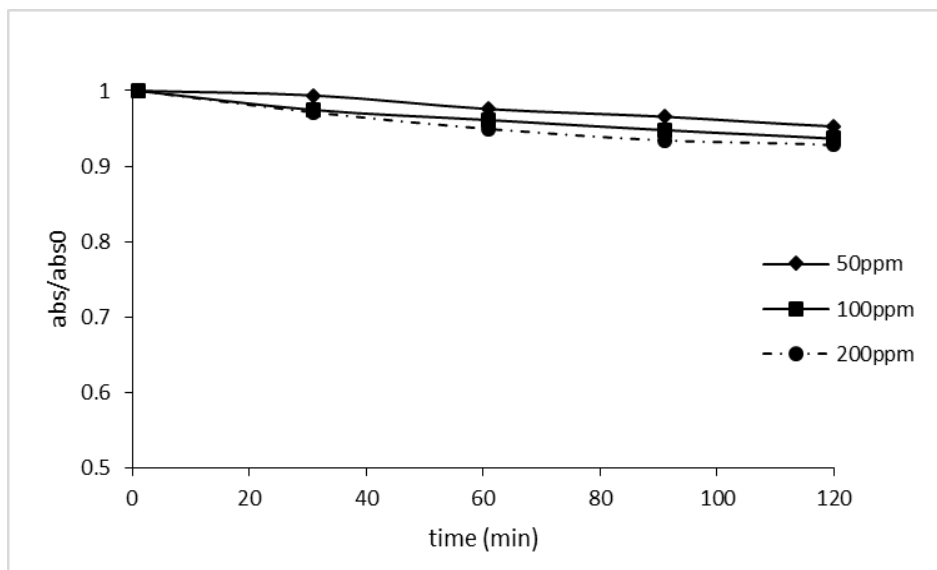
۴-۳-۲ تاثیر غلظت نانوذرات

غلظت نانوذرات موجود در محلول یک عامل مهم در پایداری نانوذرات به شمار می‌رود. بدین منظور در تحقیق حاضر این عامل مورد بررسی قرار گرفت.

رمنولپید

پایداری مواد در pH=۷ و غلظت بیوسورفاکتانت رمنولپید ۰/۱ درصد مورد آزمایش قرار گرفت. برای

بدست آوردن نتایج مناسب در این مرحله از سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm استفاده گردید. هر کدام از غلظت‌ها در pH و غلظت رمنولیپید بیان شده تهیه شده و پس از اولتراسونیک شدن و سپری شدن زمان ماند مناسب ۲۴ ساعت، به مدت ۲ ساعت در دستگاه اسپکتروفتومتر قرار گرفتند. تفاوت در میزان تثبیت نانوذرات در سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm در شکل ۴-۹ نشان داده شده است.

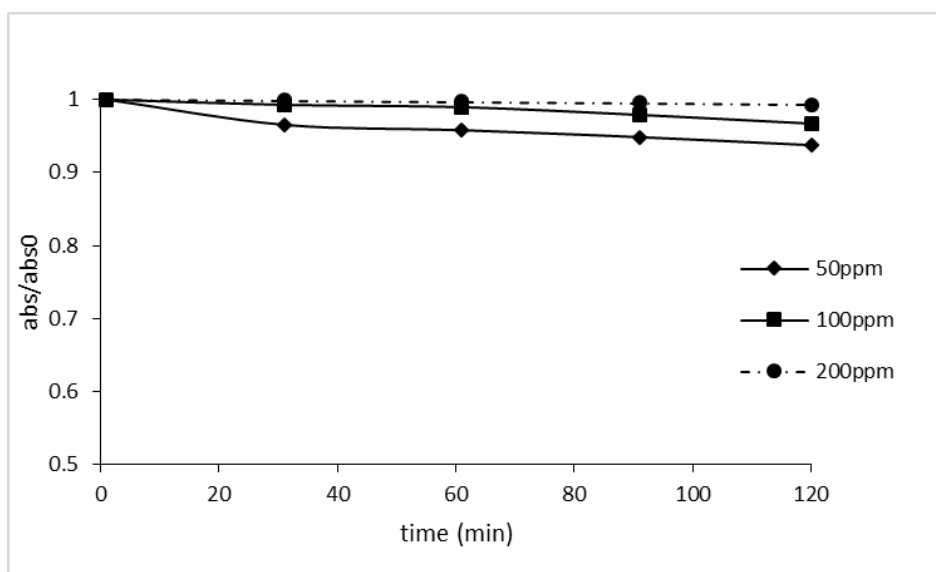


شکل ۴-۹ تأثیر غلظت نانوذرات اکسید آهن III بر فرآیند تثبیت با استفاده از رمنولیپید (غلظت رمنولیپید ۰/۱٪، pH=۷ و زمان ماند ۲۴ ساعت)

با توجه به نتایج بدست آمده، افزایش غلظت نانوذرات بر مقدار تثبیت انجام گرفته تأثیر گذار است. اگرچه در مجموع بدون در نظر گرفتن اختلاف اندک در این سه نمودار، رمنولیپید با غلظت ۰/۱ درصد برای تثبیت هر سه غلظت مناسب بوده است. در واقع رمنولیپید قادر است نانوذراتی که در آب حل می‌شوند را پوشش داده و با ایجاد پل بین این ذرات و استفاده از جاذبه‌ی واندروالسی مانع از ته نشینی آن‌ها گردد. در سه غلظت بررسی شده این توانایی برای ذرات پخش شده در محلول مشاهده می‌گردد. برای انجام آنالیزهای نهایی در این پژوهش از غلظت ۱۰۰ ppm نانوذرات استفاده شده است که غلظت متعادل در این سه نمونه می‌باشد. دلیل دیگر در نظر گرفتن غلظت ۱۰۰ ppm، این است که آنالیز محلول‌های رقیق بهتر انجام شده و خطا در بررسی آن‌ها کمتر بوده و نتایج مناسب‌تری حاصل می‌گردد.

سایونین

به منظور به دست آوردن غلظت مناسب جهت تثبیت نانوذرات اکسید آهن III در محلول حاوی بیوسورفاکتانت سایونین، همانند مراحل طی شده برای بررسی تاثیر غلظت مناسب نانوذرات در حضور بیوسورفاکتانت رمنولیپید، از سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm برای انجام آزمایش استفاده گردید. pH=۷ به عنوان بهینه و مناسب که در نتایج قبل به دست آمده استفاده گردیده است.



شکل ۴-۱: تاثیر غلظت نانوذرات اکسید آهن III بر فرآیند تثبیت با استفاده از سایونین (غلظت سایونین = ۰/۱٪، pH=۷ و زمان ماند = ۲۴ ساعت)

همچنین غلظت مناسب سایونین به عنوان ماده‌ی پایدارکننده ۰/۱ درصد است. با توجه شکل ۴-۱۰ مشاهده می‌گردد که سایونین با غلظت ۰/۱ درصد قادر به تثبیت نانوذرات اکسید آهن در هر سه غلظت آزمایش شده است. برای انجام آزمایشات دیگر از غلظت ۱۰۰ ppm نانوذرات استفاده شده است که غلظت متعادل در این سه نمونه می‌باشد.

۴-۳-۳ تاثیر زمان ماند

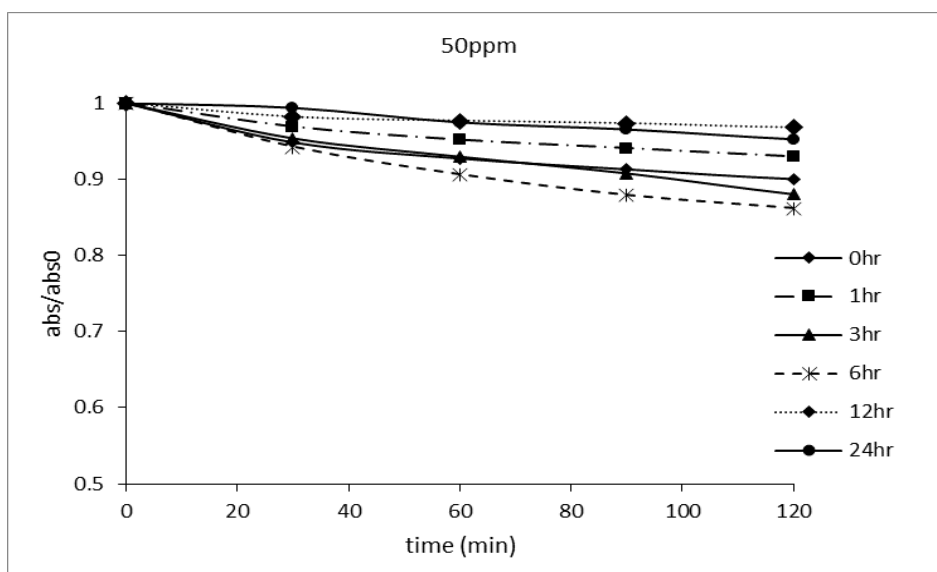
تعیین زمان ماند محلول تولید شده می‌تواند در تعیین شرایط بهینه تثبیت مؤثر باشد. در پژوهش انجام شده، برای بررسی زمان ماند مناسب محلول همان‌طور که در فصل قبل بیان گردید پس از تهیه‌ی محلول نانوذرات اکسید آهن III زمان‌های ماند مختلف شامل ۰، ۱، ۳، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت در نظر گرفته

شد تا نانوذرات در دمای محیط مانده و در صورت امکان، فرآیند تثبیت با بیوسورفاکتانت بهتر صورت گیرد.

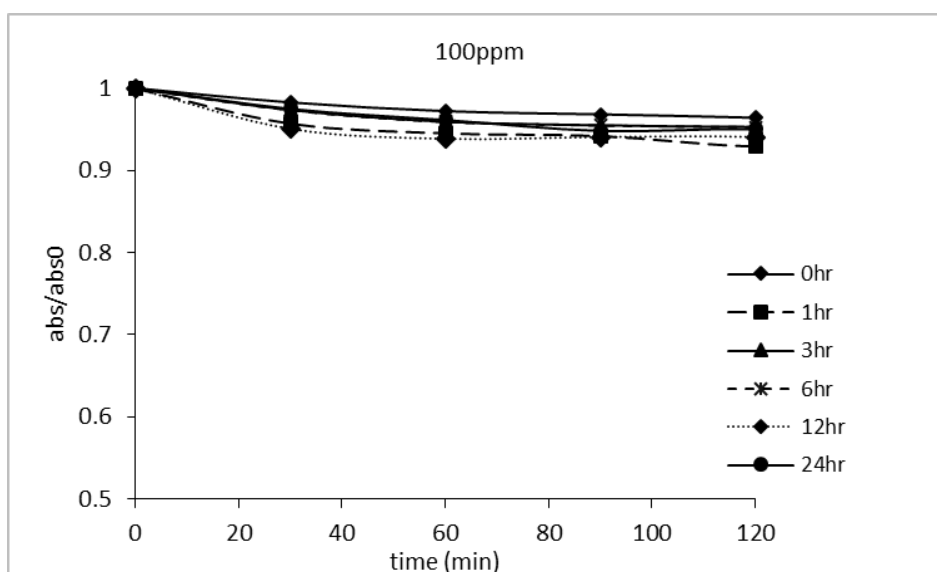
رمنولیپید

نتایج حاصل از بررسی تأثیر زمان ماند در حضور بیوسورفاکتانت رمنولیپید نشان داد که زمان ماند بر روی این ماده مؤثر بوده و پس از آماده سازی محلول، در نظر گرفتن مدت زمان مشخصی برای تماس بیشتر رمنولیپید و اکسید آهن III منجر به تثبیت بهتر نمونه‌ی مورد آزمایش می‌گردد. همان‌طور که در شکل ۴-۱۱ مشاهده می‌شود، بررسی تأثیر زمان ماند در pH بهینه‌ی تعیین شده (pH=۷) در همین تحقیق و در سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm اکسید آهن III و غلظت رمنولیپید ۰/۱ درصد نشان داد که زمان ماند در بهبود تثبیت محلول مؤثر است. با توجه به شکل ۴-۱۱ زمان ماند در بازه‌های ۰، ۱، ۳، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت برای محلول مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین شیب نمودار مربوط به محلولی است که بلافاصله پس از تهیه شدن در دستگاه اسپکتروفتومتری قرار گرفته است (زمان ماند=۰). به همین ترتیب و با ماندگاری بیشتر محلول، شیب نمودار کمتر شده که این نشان‌دهنده‌ی تثبیت بیشتر نانوذرات است.

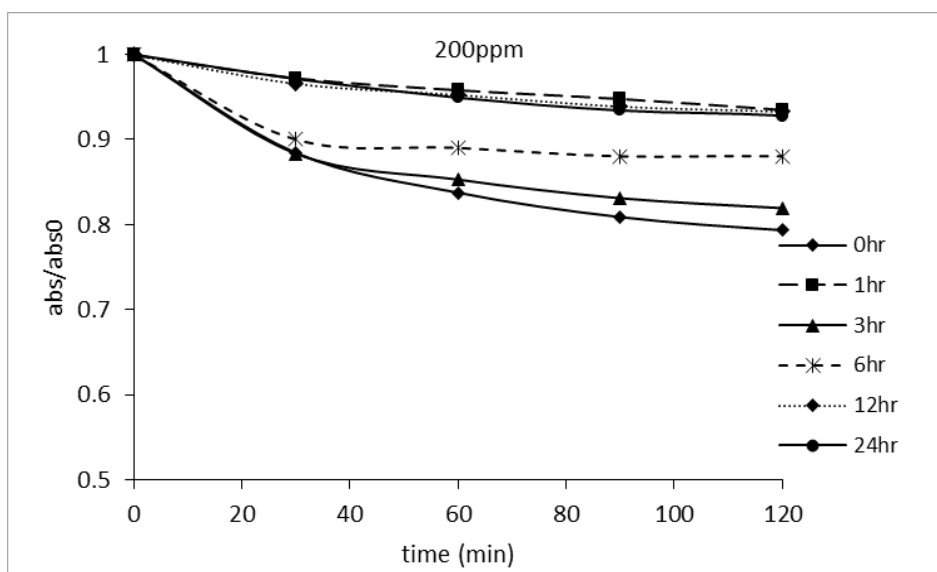
هر چه میزان این زمان بیشتر شده تثبیت روند مناسب‌تری را داشته است. این پدیده به این علت است که ایجاد پیوند بین پایدار کننده‌ها در محلول نیاز به زمان دارد و افزایش زمان ماند، فرصت کافی برای ایجاد پل ارتباطی بین مواد پوشش دهنده در فرآیند تثبیت را ایجاد می‌کند (Golzar et al. 2014). همچنین به نظر می‌رسد روند افت نمودار در نیمه‌ی اول زمان اندازه‌گیری تثبیت توسط دستگاه اسپکتروفتومتری (پس از ۱ ساعت) بیشتر از نیمه‌ی نهایی نمودار بوده است که می‌تواند به این علت باشد که بخشی از نانوذرات که توسط رمنولیپید پوشانیده نشده‌اند پس از گذشت زمان نشست کرده و موجب ایجاد شیب در نمودار شده‌اند و پس از طی زمان تعداد این نانوذرات کاهش یافته و نمودار با شیب کمتری ادامه می‌یابد.



الف



ب



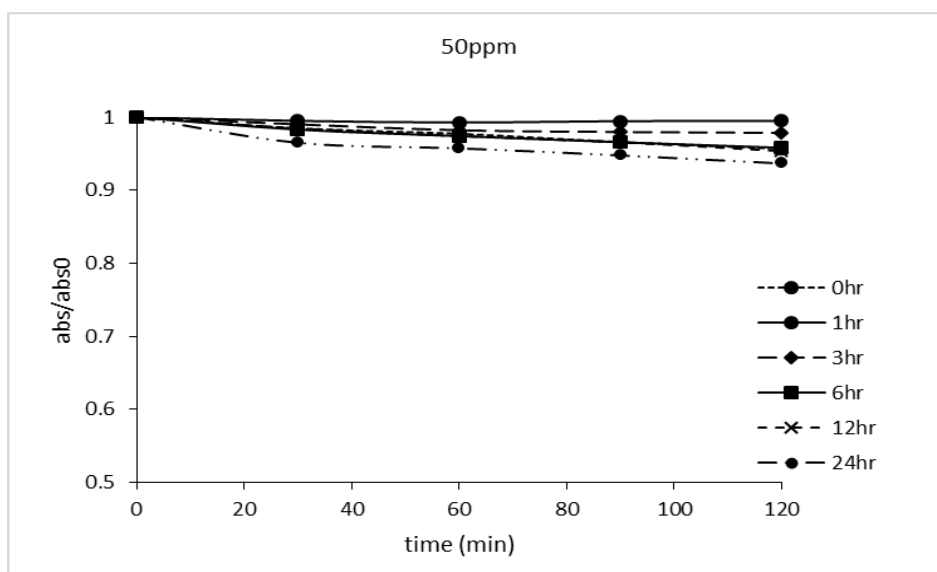
ج

شکل ۴-۱۱: تأثیر زمان ماند بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با رمنولیپید (الف)؛ غلظت ۵۰ ppm (ب)؛ غلظت ۱۰۰ ppm (ج)؛ غلظت ۲۰۰ ppm (pH=۷، غلظت رمنولیپید=۱٪ و زمان ماند=۲۴ ساعت)

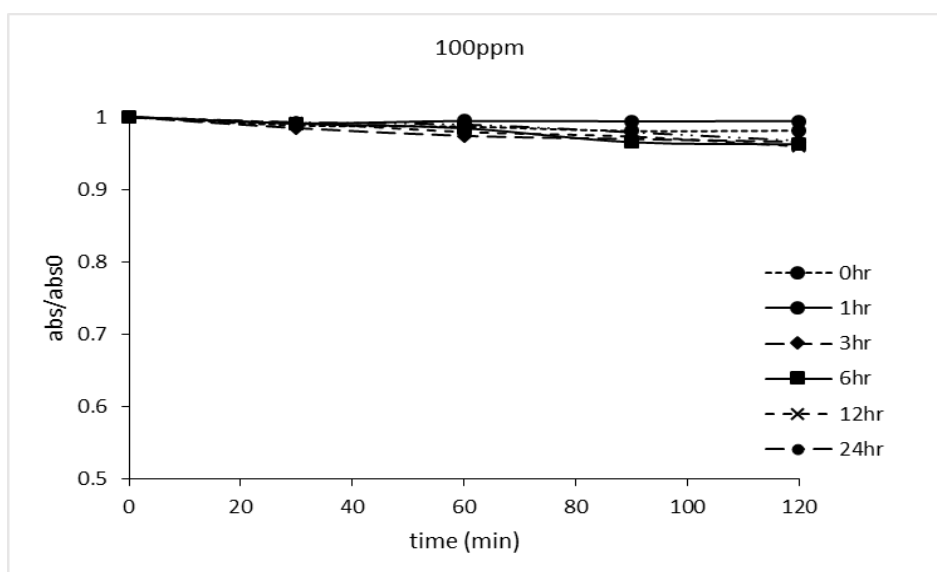
ساپونین

نتایج حاصل از بررسی تأثیر زمان ماند بر تثبیت بیوسورفاکتانت ساپونین نشان داد که زمان ماند بر میزان تثبیت نانوذرات اکسید آهن III تثبیت شده با ساپونین نسبت به رمنولیپید تأثیر کمتری داشته است که این امر ناشی از تفاوت در ساختار سورفاکتانت‌ها می‌باشد و ساپونین با سرعت بیشتری با نانوذرات پیوند برقرار کرده و تأثیر آن به گذشت زمان نیاز نداشته است.

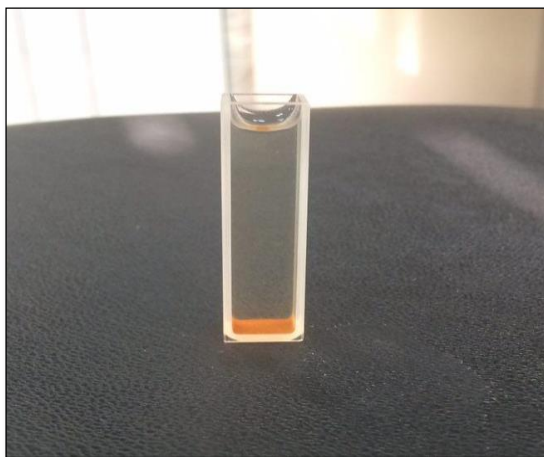
همان‌طور که در شکل ۴-۱۲ مشاهده می‌شود تثبیت نانوذرات با زمان‌های در نظر گرفته شده در این تحقیق رابطه‌ای نداشته است.



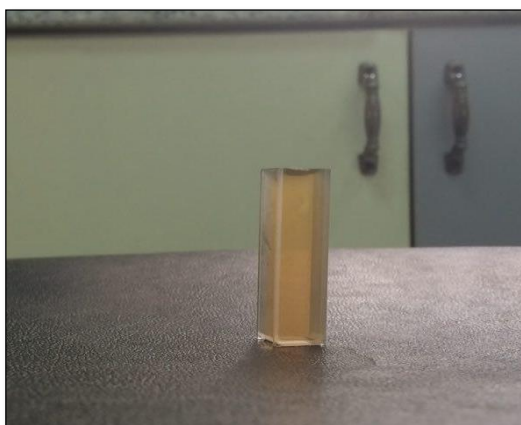
الف



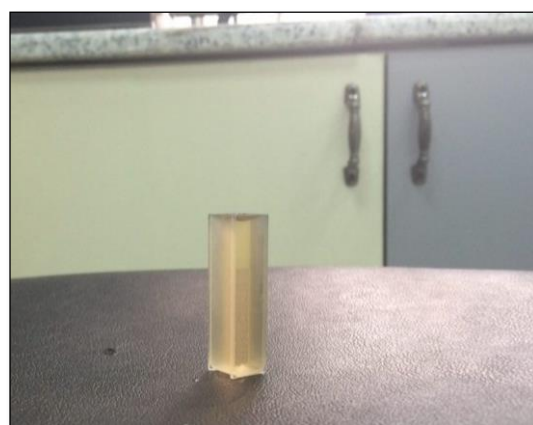
ب



الف) نانوذرات Fe_3O_4 بدون حضور بیوسورفاکتانت



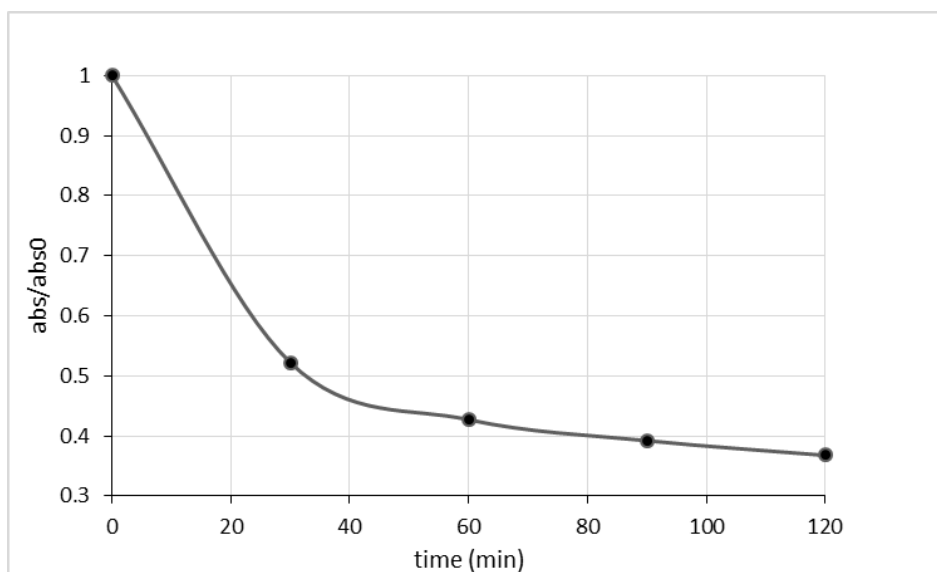
ج) نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با ساپونین



ب) نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با رمنولیپید

شکل ۴-۱۳ نانوذرات Fe_3O_4 الف) بدون حضور بیوسورفاکتانت ب) تثبیت شده با رمنولیپید ج) تثبیت شده با ساپونین
($\text{pH}=7$ ، زمان ماند محلول تثبیت شده = ۲۴ ساعت، غلظت نانوذرات ۱۰۰ ppm و غلظت بیوسورفاکتانت = ۰/۱٪)

توسط دستگاه اسپکتروفتومتری نشان داده شده است. در این حالت ۶۳٪ از نانوذرات مخلوط شده، در طی مدت دو ساعت ته نشین شده اند و مشخص است که نانوذرات، به صورت خالص و بدون بیوسورفاکتانت توانایی پایدار ماندن در آب را نداشته اند.

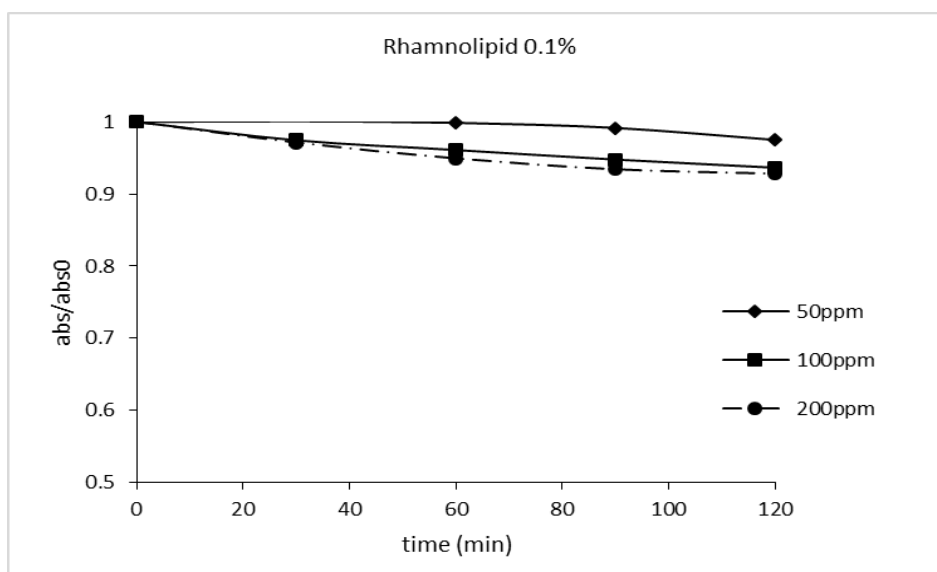


شکل ۴-۱۴: نشست نانوذرات اکسید آهن بدون حضور بیوسورفاکتانت (pH=۷ و غلظت نانوذرات = ۱۰۰ ppm)

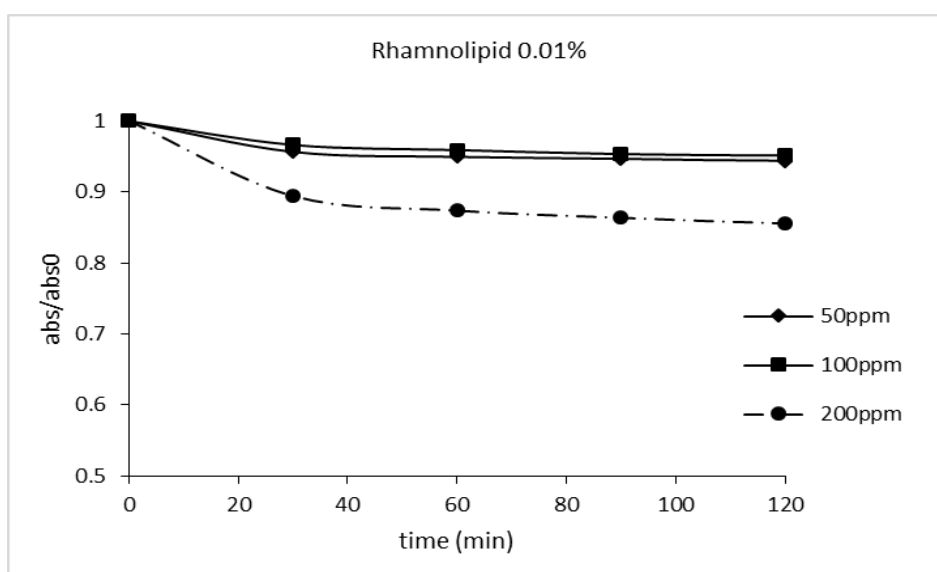
رمنولیپید

نتایج حاصل از بررسی فرآیند تثبیت در غلظت ۵۰ ppm از نانوذرات و بیوسورفاکتانت رمنولیپید در ۳ غلظت ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۱ درصد نشان داد که نانوذرات در محلول نشست کمی را داشته و سورفاکتانت توانایی تثبیت کردن نانوذرات در غلظت ۵۰ ppm را دارا است. در غلظت ۱۰۰ ppm نانوذرات، رمنولیپید با غلظت‌های ۰/۰۱ و ۰/۱ درصد همچنان توانایی تثبیت نانوذرات را داشته و به صورت میانگین، تثبیت ۹۵٪ گزارش شده است، اما رمنولیپید با غلظت ۰/۰۰۱ درصد از توانایی کمتری برای تثبیت نانوذرات در غلظت ۱۰۰ ppm برخوردار است و نشست نانوذرات در این حالت بیش از نمونه‌های قبل گزارش شد (۸۴٪ تثبیت شده است) (شکل ۴-۱۵).

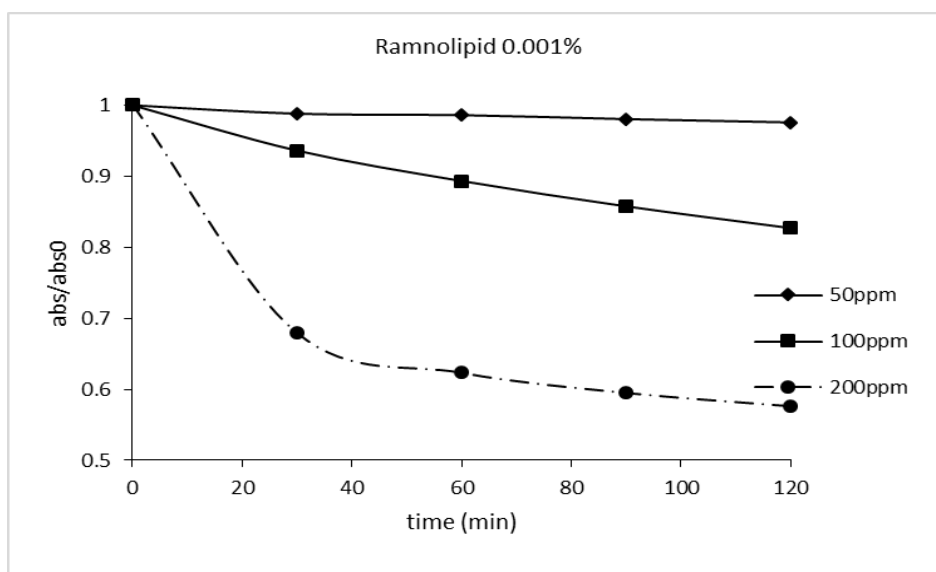
برای محلول نانوذرات با غلظت ۲۰۰ ppm تفاوت در میزان تثبیت شدن نانوذرات بارزتر گشته است. نانوذرات در محلول‌های ۰/۰۰۱ و ۰/۰۱ درصد رمنولیپید نشست زیادی داشته‌اند و در واقع رمنولیپید با غلظت‌های مذکور، قادر به تثبیت نانوذرات در غلظت ۲۰۰ ppm نیست. درواقع نانوذرات با غلظت ۲۰۰ ppm تنها در رمنولیپید با غلظت ۰/۱ درصد قابلیت تثبیت دارند.



الف



ب



ج

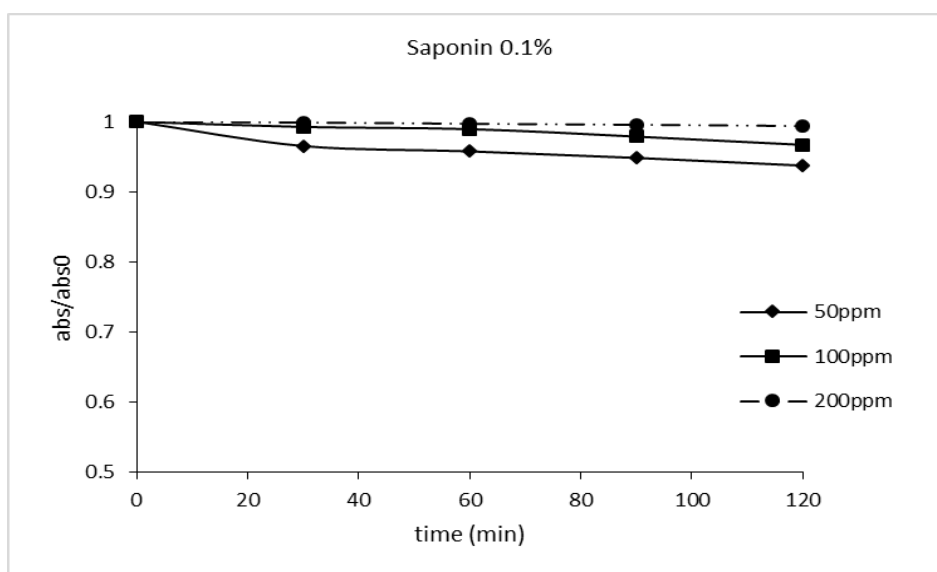
شکل ۴-۱۵: تأثیر غلظت رمنولیپید بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن (الف)؛ نمونه با غلظت رمنولیپید ۰/۰۱٪ (ب)؛ نمونه با غلظت رمنولیپید ۰/۰۱٪ و (ج)؛ نمونه با غلظت رمنولیپید ۰/۰۰۱٪ (pH=۷، زمان ماند = ۲۴ ساعت)

ساپونین

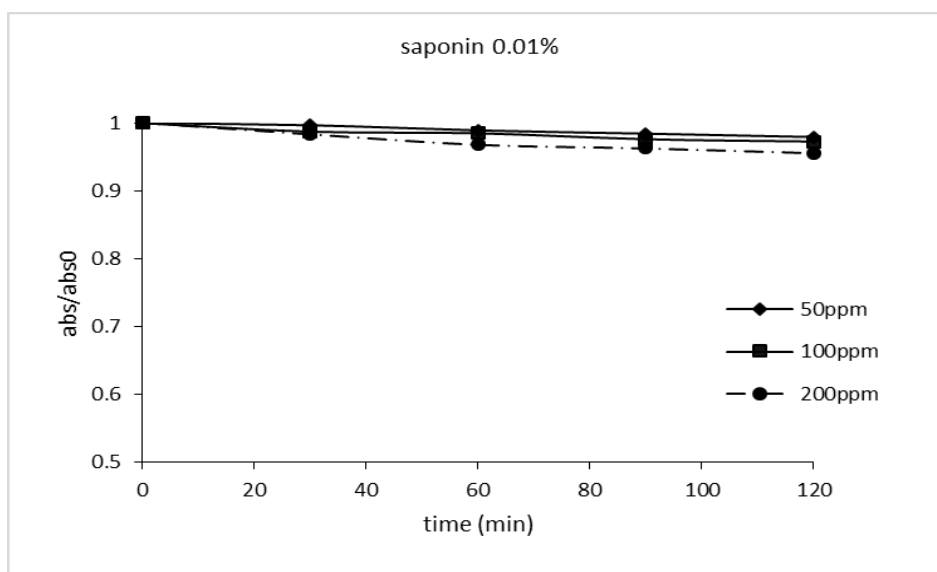
همانند مراحل انجام شده در تعیین غلظت مناسب برای بیوسورفاکتانت رمنولیپید، سه غلظت ۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۱ درصد ساپونین در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm نانوذرات اکسید آهن III، توسط اندازه گیری میزان عبور نور از دستگاه اسپکتروفتومتری مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴-۱۶ نتایج حاصل از تثبیت نانوذرات توسط بیوسورفاکتانت ساپونین را نشان می‌دهند. با توجه به نتایج، مشخص می‌گردد که سه غلظت ۰/۰۰۱، ۰/۰۱، ۰/۱ درصد ساپونین در هر سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm نانوذرات اکسید آهن III توانایی تثبیت را دارا می‌باشد و نشست نانوذرات اکسید آهن III در غلظت‌های مختلف ساپونین نزدیک به هم و مناسب بوده است.

مقایسه‌ی شکل ۴-۱۵ و شکل ۴-۱۶ نشان می‌دهد ساپونین نسبت به رمنولیپید، در غلظت پایین توانایی بالاتری در فرآیند تثبیت را دارا می‌باشد که این مسئله باعث تثبیت بهتر نانوذرات در غلظت‌های پایین تثبیت‌کننده می‌گردد. همچنین شیب نمودار تثبیت نانوذرات توسط ساپونین در طول مدت اندازه‌گیری تقریباً ثابت بوده است. عملکرد بالای ساپونین در تغییر خواص سطحی محلول‌ها (Pagureva et al.)

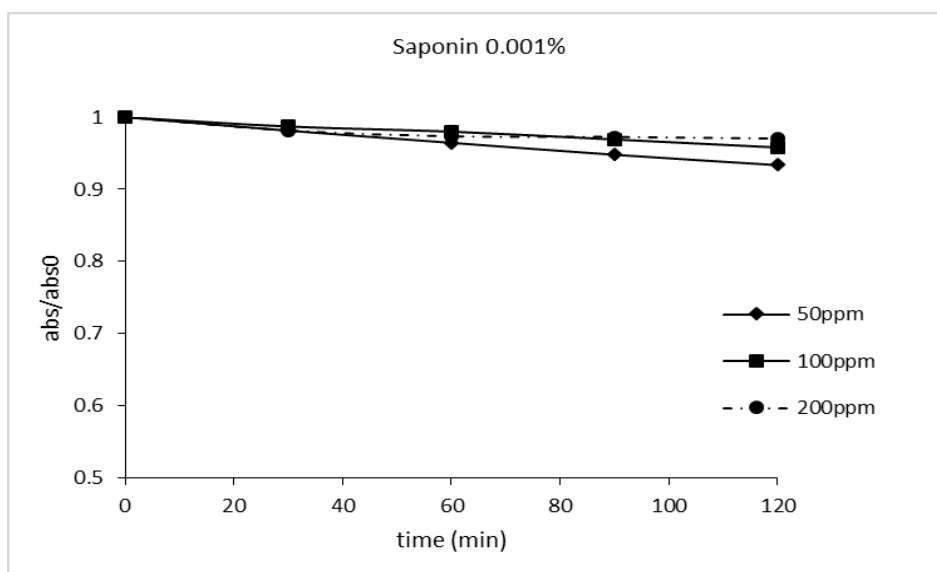
(2016) را می توان دلیل این امر دانست.



الف



ب



ج

شکل ۴-۱: تأثیر غلظت ساپونین بر تثبیت نانوذرات اکسید آهن (الف)؛ نمونه با غلظت ساپونین ۰/۱٪، (ب)؛ نمونه با غلظت ساپونین ۰/۰۱٪ و (ج)؛ نمونه با غلظت ساپونین ۰/۰۰۱٪ (pH=۷، زمان ماند = ۲۴ ساعت)

علت عدم استفاده از غلظت بیشتر از ۰/۱ درصد این بود که علاوه بر در نظر گرفتن مسائل اقتصادی، بیوسورفکتانت‌ها در غلظت‌های مورد بررسی پوشانندگی بسیار مناسبی را داشته و به نتیجه‌ی مطلوب رسیدند به همین علت در نظر گرفتن غلظت‌های بالاتر مورد نیاز نبود.

۴-۴- بررسی مکانیسم تثبیت نانوذرات اکسید آهن III با استفاده از بیوسورفکتانت

برای پارامترهای توزیع اندازه‌ی ذرات، پتانسیل زتا و تحرک پذیری با استفاده از DLS بر روی نمونه‌های نانوذرات اکسید آهن III در آب بدون حضور بیوسورفکتانت قبل از فرآیند تثبیت (نمونه‌ی شاهد)، نانوذرات اکسید آهن III در حضور بیوسورفکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین پس از فرآیند تثبیت انجام پذیرفت.

۴-۴-۱ اندازه‌گیری سایز ذرات با استفاده از DLS

جهت بررسی تأثیر فرآیند تثبیت بر سایز نانوذرات، اندازه‌ی نانوذرات قبل و بعد از فرآیند تثبیت در شرایط بهینه‌ی بدست آمده از نظر pH، غلظت نانوذرات، غلظت بیوسورفکتانت و زمان ماند دستگاه

توسط دستگاه لیزر اندازه‌گیری گردید. با توجه به مطالبی که در فصول پیشین ذکر شد، در صورتی که ۵۰ درصد از ذرات موجود از نظر تعداد حداقل یک بعد بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشند، می‌توان آن ماده را نانوذره نامید (Bhattacharjee 2016).

آزمایش توزیع اندازه‌ی ذرات برای نانوذرات اکسید آهن III در آب قبل از فرآیند تثبیت انجام گرفت. شکل ۴-۱۷ توزیع اندازه‌ی این ذرات را بر اساس تعداد نشان می‌دهد. حجم بالایی از نانوذرات استفاده شده در این آزمایش در محدوده‌ی کمتر از ۱۰۰nm قرار داشته و اندازه‌ی متوسط آن ۷۶/۱۴nm می‌باشد. با توجه به نتایج اندازه‌گیری متوسط قطر ذرات Fe_3O_4 با استفاده از SEM که نشان‌دهنده‌ی اندازه‌ی متوسط پایین تر ذرات (۴۵nm) می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات در آب کلوخه شده و در سایز بزرگتری ظاهر شده‌اند.

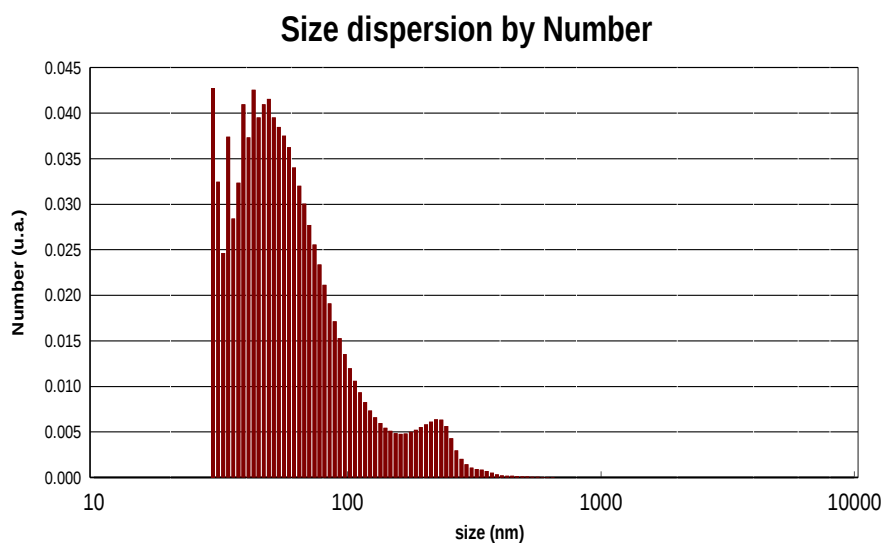
اندازه‌ی نانوذرات Fe_3O_4 پس از تثبیت با رمنولیپید در pH معادل ۷، غلظت رمنولیپید ۰/۱٪، غلظت نانوذرات ۱۰۰ppm و زمان ماند ۲۴ ساعت در شکل ۴-۱۸ آورده شده است.

جدول ۱ توزیع اندازه‌ی نانوذرات Fe_3O_4 در آب بدون بیوسورفاکتانت و در حضور بیوسورفاکتانت بر حسب (pH=۷) nm غلظت رمنولیپید = ۰/۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات (۱۰۰ppm)

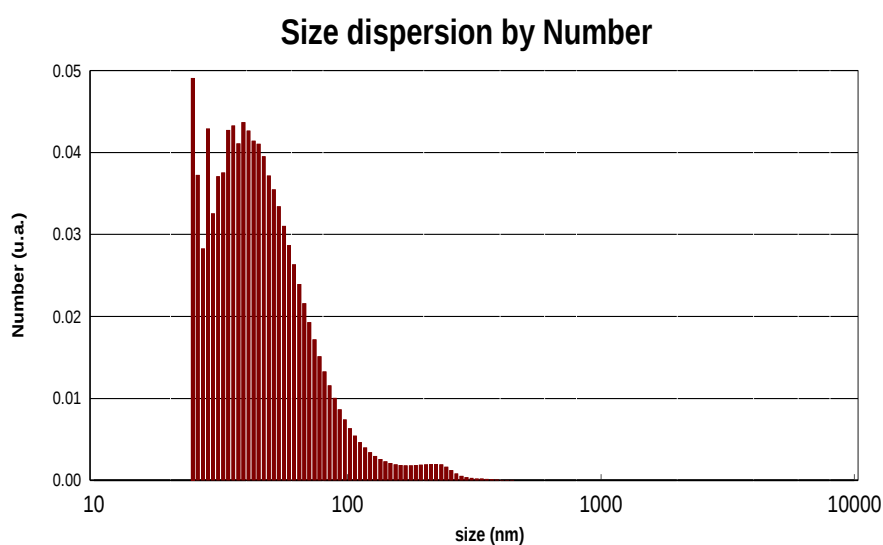
نمونه	قبل از تثبیت (در حضور آب)	در حضور رمنولیپید	در حضور ساپونین
۱	۷۶/۴۸	۸۳/۵۰	۲۵۰/۹۴
۲	۷۷/۹۲	۸۵/۷۶	۲۰۸/۱۶
۳	۷۰/۸۲	۵۲/۱۵	۲۴۸/۱۲
۴	۷۵/۳۵	۶۳/۶۷	۲۰۳/۶۷
میانگین	۷۶/۱۴	۷۱/۲۷	۲۲۷/۷۲

می‌توان نتیجه گرفت که پس از پوشاندگی نانوذرات توسط بیوسورفاکتانت رمنولیپید، این مواد همچنان در بازه‌ی نانوذرات قرار دارند و اندازه‌ی متوسط این مواد بر اساس تعداد $71/27 \text{ nm}$ نانومتر می‌باشد. آورده شده است.

جدول ۱ توزیع اندازه‌ی نانوذرات Fe_3O_4 در آب بدون بیوسورفاکتانت و در حضور بیوسورفاکتانت را نشان می‌دهد.



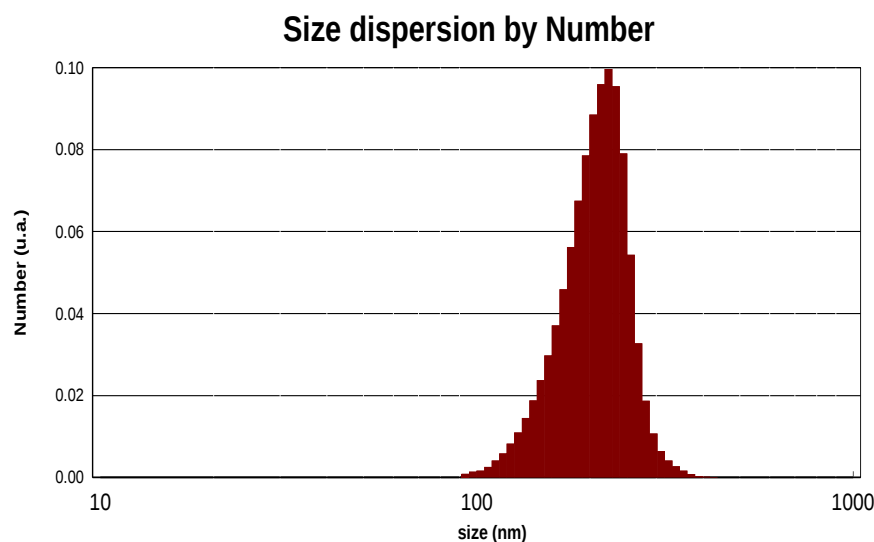
شکل ۴-۱۷: توزیع اندازه‌ی نانوذرات Fe_3O_4 بدون حضور بیوسورفاکتانت در آب



شکل ۴-۱۸: توزیع اندازه‌ی نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با استفاده از رمنولیپید ($\text{pH}=7$ ، غلظت رمنولیپید = $1/1\%$ ، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات 100 ppm)

درواقع توزیع اندازه‌ی ذرات پوشانیده شده با بیوسورفاکتانت رمنولیپید در محدوده‌ی مطابق با انتظار صورت گرفته است. همچنین در حضور بیوسورفاکتانت ساپونین توزیع اندازه‌ی ذرات مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۴-۱۹). متوسط اندازه‌ی نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده توسط ساپونین در pH معادل ۷، غلظت رمنولیپید ۱/۰٪، غلظت نانوذره ۱۰۰ ppm و زمان ماند ۲۴ ساعت ۲۲۷/۷۲ nm گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد اندازه‌ی ذرات پس از تثبیت افزایش یافته اند.

با توجه به اندازه‌ی بزرگتر نانوذرات تثبیت شده با ساپونین نسبت به اندازه‌ی آن‌ها پیش از آزمایش و همچنین نانوذرات تثبیت شده توسط رمنولیپید می‌توان نتیجه گرفت که ساپونین، نانوذرات را در چند لایه پوشش داده که باعث بزرگتر شدن قطر نانوذرات تثبیت شده گشته است. با توجه به نتایج، رمنولیپید لایه‌های کمتری را به دور نانوذرات پوشانده است که علت آن می‌تواند از تفاوت رمنولیپید و ساپونین از نظر بار الکتریکی موجود در بخش آبدوست (رمنولیپید = سورفاکتانت آنیونیک، ساپونین = سورفاکتانت نانیونیک) حاصل گردد.



شکل ۴-۱۹: توزیع اندازه‌ی نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با استفاده از ساپونین (pH=۷، غلظت ساپونین = ۱/۰٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات ۱۰۰ ppm)

۴-۴-۲ پتانسیل زتا

برای بررسی مکانیسم پایداری نانوذرات اکسید آهن III در بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین از

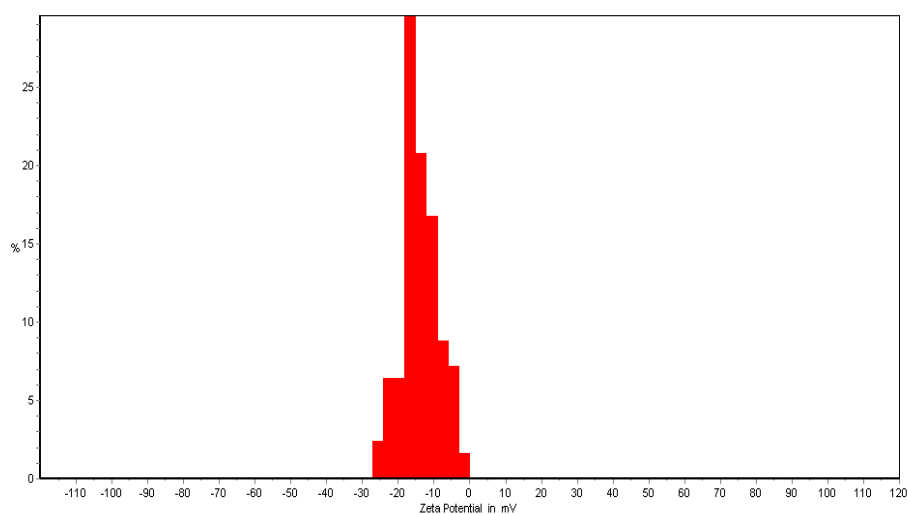
آنالیز پتانسیل زتا استفاده گردید. برای رسیدن به نتیجه‌ی مناسب محلولی که مورد نظر، دارای $\text{pH}=7$ بوده که به‌عنوان pH بهینه مشخص گردید.

جدول ۴-۲: تغییرات پتانسیل زتای نانوذرات اکسید آهن III تثبیت شده با رمنولیپید بر حسب (mV) ($\text{pH}=7$)، غلظت رمنولیپید = $1/1\%$ ، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات 100 ppm

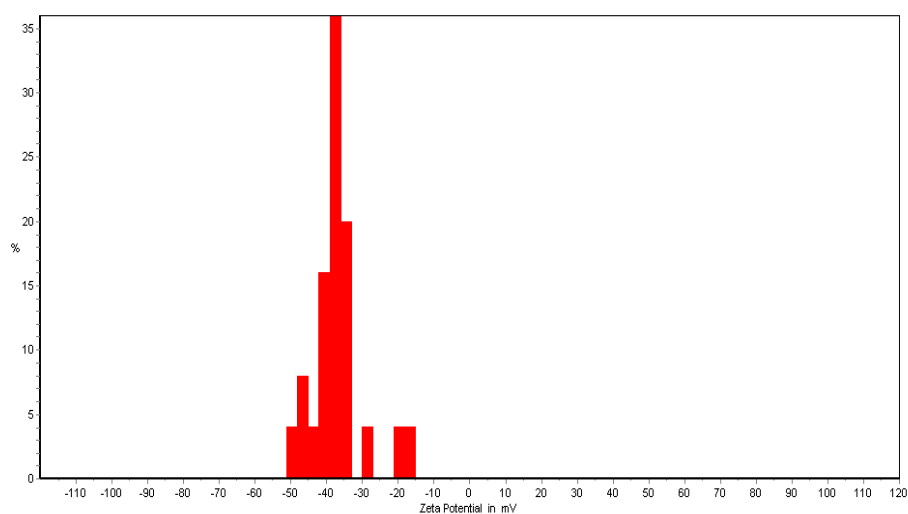
نمونه	قبل از تثبیت (در حضور آب)	بعد از تثبیت
۱	-۱۴/۸۰	-۴۰/۵۵
۲	-۱۴/۵۵	-۳۶/۸۱
۳	-۱۳/۷۶	-۳۶/۸۵
میانگین	-۱۴/۳۷	-۳۸/۷

همچنین غلظت نانوذرات در محلول 100 ppm و غلظت بیوسورفاکتانت رمنولیپید $0/1\%$ درصد بوده است. نتایج حاصل از آنالیز پتانسیل زتا برای نانوذرات اکسید آهن تثبیت شده با سورفاکتانت رمنولیپید و نانوذرات بدون بیوسورفاکتانت در جدول ۴-۲ نشان داده شده است. شکل ۴-۲۰ توزیع مقادیر پتانسیل زتای نانوذرات Fe_3O_4 در آب قبل از تثبیت و بدون حضور بیوسورفاکتانت را نشان می‌دهد.

پایین بودن مقدار پتانسیل زتای $(-14/37)$ نانوذرات در آب نشان دهنده‌ی عدم پایداری آن‌ها در محلول آبی می‌باشد که این نتیجه با آزمایش تثبیت نانوذرات که پیش‌تر بیان شد (شکل ۴-۱۴) تایید می‌گردد. شکل ۴-۲۱ توزیع مقادیر پتانسیل زتای نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده توسط رمنولیپید را نشان می‌دهد. نانوذرات تثبیت شده با رمنولیپید پتانسیل زتا با میانگین قدر مطلق $38/7$ داشته‌اند که نشان دهنده‌ی



شکل ۴-۲۰ توزیع مقادیر پتانسیل زتای نانوذرات Fe_3O_4 بدون حضور بیوسورفاکتانت در آب (pH=۷) و غلظت نانوذرات $100 \text{ ppm} =$



شکل ۴-۲۱: توزیع مقادیر پتانسیل زتای نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با استفاده از رمنولیپید (pH=۷، غلظت رمنولیپید = $1/1$ ، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات $100 \text{ ppm} =$)

پایداری بالای نانوذرات در حضور رمنولیپید است.

آنالیز موردنظر برای نانوذرات تثبیت شده با بیوسورفاکتانت ساپونین نیز انجام شد. برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا در این مرحله، همچون مرحله‌ی پیش نانوذرات با غلظت 100 ppm و بیوسورفاکتانت ساپونین با غلظت $0/1$ درصد تهیه گردید و pH نمونه برابر با ۷ قرار داده شد. نتایج حاصل از جدول

۳-۴ نشان می‌دهد که قدر مطلق مقدار پتانسیل زتای به‌دست‌آمده در سه نمونه مورد آزمایش بین ۲۳ و ۲۵ بوده است که مقایسه‌ی آن با پتانسیل زتای نانوذرات بدون حضور بیوسورفاکتانت نشان‌دهنده‌ی پایداری نانوذرات اکسید آهن در محلول آبی حاوی بیوسورفاکتانت ساپونین نسبت به نانوذرات بدون حضور بیوسورفاکتانت می‌باشد. شکل ۴-۲۲ توزیع مقادیر پتانسیل زتای نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با محلول ساپونین را نشان می‌دهد. در زمانی که پایداری نانوذرات در محیط‌های آبی بیشتر به پیوند واندروالسی بین ذرات وابسته باشد، مشاهده می‌شود که علی‌رغم حضور پتانسیل زتا در رنج ناپایدار و کم پایدار کلوئیدها به پایداری رسیده است و علت این امر این است که پیوند الکترواستاتیک در این مواد ضعیف شده و کلوئیدها می‌توانند در پتانسیل زتا در محدوده‌ی کم پایدار برای مثال (۱۵-۱۰ mV) نیز به پایداری مناسب و کافی برسند (Kim et al. 2014).

نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیکی و نیروی جاذبه‌ی واندروالسی دو عامل برقراری ارتباط بین ذرات کلوئیدی می‌باشند (Kim et al. 2014). در محلول‌های پایدار با خواص کلوئیدی، پایین بودن زتا پتانسیل نشان‌دهنده‌ی حاکمیت نیروی واندروالسی در برقراری خواص کلوئیدی در محلول است (Kim et al. 2014). در واقع این امر می‌تواند دلیل پایین بودن زتا پتانسیل نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده توسط ساپونین باشد.

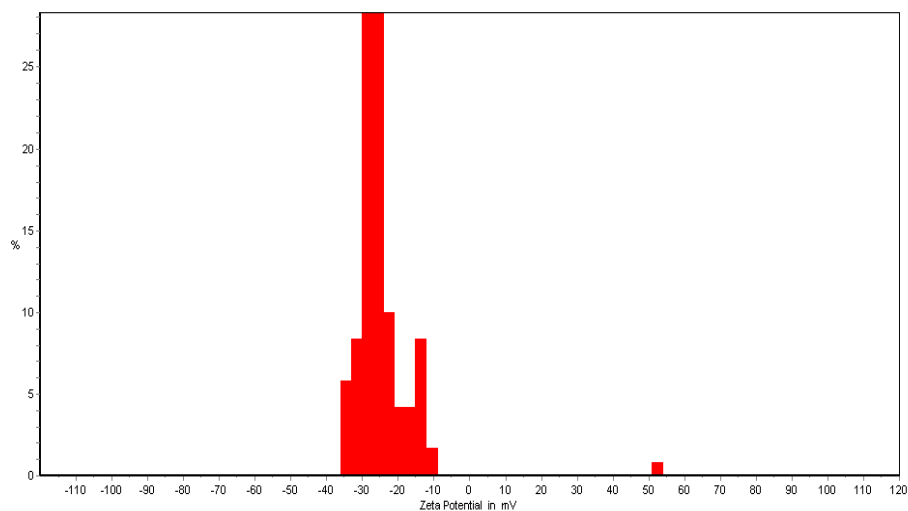
از سوی دیگر افزایش اندازه‌ی ذرات Fe_3O_4 پس از تثبیت توسط ساپونین که پیشتر به آن پرداخته شد نیز خود می‌تواند نشان‌دهنده‌ی پوشش ضخیم‌تر ساپونین بر روی نانوذرات در مقایسه با رمنولپید بوده و در واقع به نحوی تایید کننده‌ی تاثیر غالب نیروی واندروالسی در تثبیت نانوذرات Fe_3O_4 توسط ساپونین باشد.

همچنین بالا بودن قدر مطلق زتا پتانسیل و عدم افزایش قابل ملاحظه در اندازه‌ی نانوذرات Fe_3O_4 پس از تثبیت توسط رمنولپید شکل ۴-۲۱ و شکل ۴-۲۲ نشان‌دهنده‌ی حاکمیت نیروی دافعه‌ی

الکترواستاتیکی در پایدارسازی نانوذرات Fe_3O_4 توسط رمنولیپید می‌باشد.

جدول ۳-۴: تغییرات پتانسیل زتای نانوذرات اکسید آهن III تثبیت شده با ساپونین بر حسب (mV) (pH=۷), غلظت ساپونین = ۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات = ۱۰۰ ppm

نمونه	قبل از تثبیت (در حضور آب)	بعد از تثبیت
۱	-۱۴/۸۰	-۲۳/۶۷
۲	-۱۴/۵۵	-۲۴/۴۶
۳	-۱۳/۷۶	-۲۵/۹۱
میانگین	-۱۴/۳۷	-۲۴/۶۷

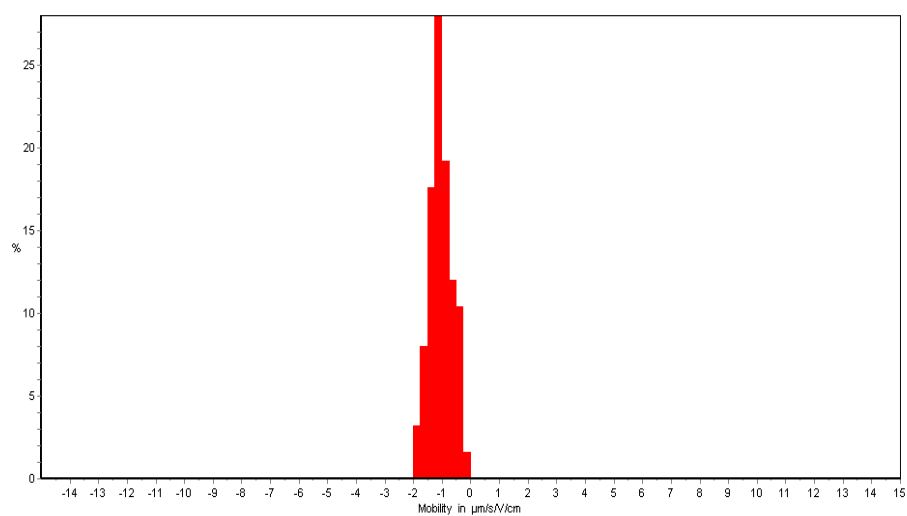


شکل ۳-۴: توزیع مقادیر پتانسیل زتای نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با استفاده از ساپونین (pH=۷, غلظت ساپونین = ۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات: ۱۰۰ ppm)

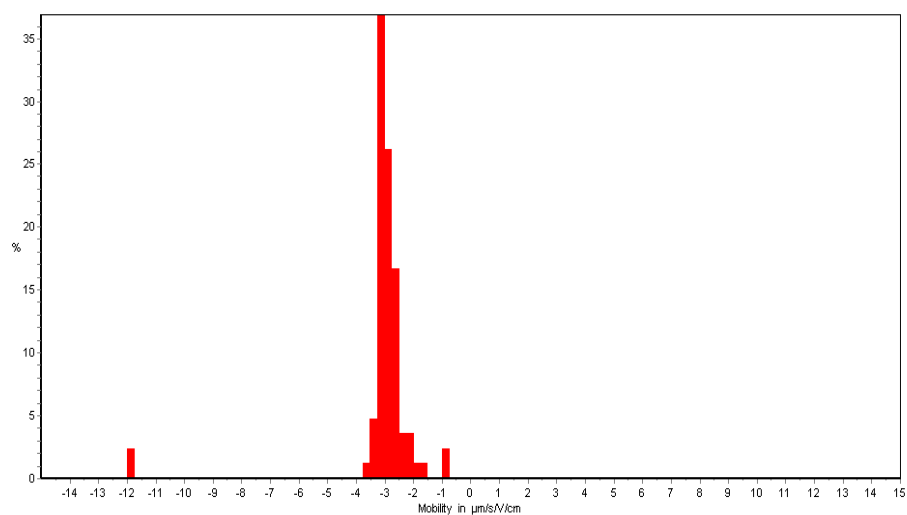
۳-۴-۴ تحرک پذیری^۱ نانوذرات محلول تثبیت شده

بر اساس مطالعات محققین، با تثبیت نانوذرات تحرک پذیری آن‌ها افزایش پیدا کرده و در نتیجه کارایی این مواد بیشتر می‌گردد. جهت بررسی مکانیسم پایدارسازی، تحرک پذیری نانوذرات Fe_3O_4 بدون حضور بیوسورفاکتانت و نانوذرات تثبیت شده توسط بیوسورفاکتانت‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ی حاصل از تحرک پذیری نانوذرات Fe_3O_4 در آب قبل از تثبیت و بدون حضور بیوسورفاکتانت در شکل ۴-۲۳ قابل مشاهده است. میانگین تحرک پذیری نانوذرات در این حالت $1/07$ - است. دلیل آن را می‌توان اینگونه توجیه کرد که نیروهای دافعه‌ی الکترواستاتیکی و جاذبه‌ی بین مولکولی پایدار کننده‌ی نانوذرات بدون حضور سورفاکتانت در محلول آبی کم بوده و در نتیجه نانوذرات از تحرک کمی برخوردارند. شکل ۴-۲۴ و شکل ۴-۲۵ نتایج میزان تحرک پذیری نانوذرات Fe_3O_4 به ترتیب رمنولپید و ساپونین را نشان می‌دهد. همچنین جدول جدول ۴ نتایج عددی تحرک پذیری نانوذرات را در حالت بدون بیوسورفاکتانت و در حضور بیوسورفاکتانت نشان می‌دهد. متوسط تحرک پذیری نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده توسط رمنولپید و ساپونین به ترتیب $3/05 \mu\text{m/s/V/cm}$ - و $1/78 \mu\text{m/s/V/cm}$ - می‌باشد که این نتایج نشان دهنده‌ی این است که نانوذرات به دلیل اندازه‌ی بزرگتری که پس از تثبیت توسط ساپونین داشته اند تحرک پذیری کمتری نسبت به نانوذرات تثبیت شده توسط رمنولپید دارند. دلیل دیگر بالاتر بودن تحرک نانوذرات در حضور رمنولپید را می‌توان دافعه‌ی الکترواستاتیکی حاصل از بار منفی بخش آبدوست رمنولپید نسبت به ساپونین (بدون بار بودن بخش آبدوست) دانست.

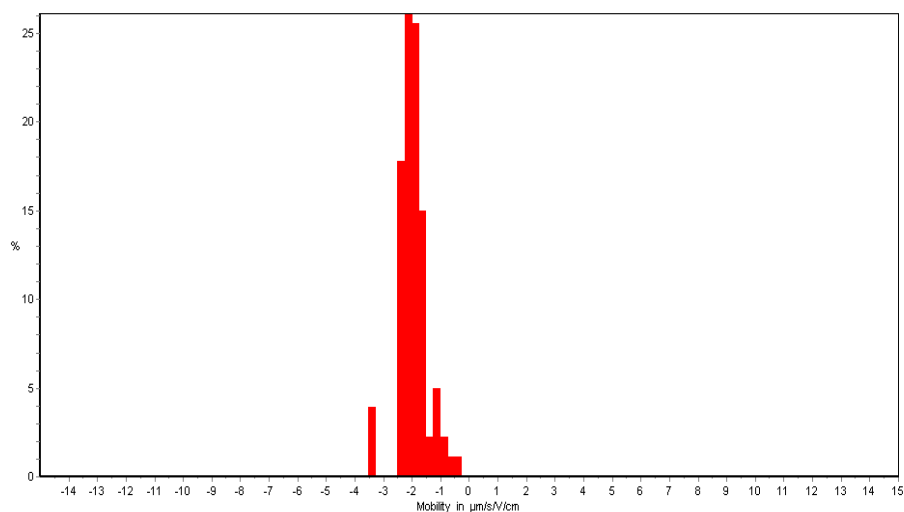
^۱mobility



شکل ۴-۲۳ تحرک پذیری نانوذرات Fe_3O_4 بدون حضور بیوسورفاکتانت در آب (pH=۷ و غلظت نانوذرات = ۱۰۰ ppm)



شکل ۴-۲۴ تحرک پذیری نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده توسط رمنولیپید (pH=۷، غلظت رمنولیپید = ۱/۱٪، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات = ۱۰۰ ppm)



شکل ۴-۲۵ تحرک پذیری نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با استفاده از ساپونین ($\text{pH}=7$ ، غلظت ساپونین = $1/1$ ، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات = 100 ppm)

جدول ۴ تغییرات تحرک پذیری نانوذرات اکسید آهن قبل از تثبیت در آب و پس از تثبیت توسط بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین ($\text{pH}=7$ ، غلظت رمنولیپید = $1/1$ ، زمان ماند ۲۴ ساعت و غلظت نانوذرات = 100 ppm)

نمونه	قبل از تثبیت (در حضور آب)	در حضور رمنولیپید	در حضور ساپونین
۱	-۱/۱۱	-۳/۰۵	-۱/۷۸
۲	-۱/۰۹	-۲/۶۶	-۱/۸۴
۳	-۱/۰۳	-۲/۷۷	-۱/۹۴
۴	-	-۲/۷۷	-
میانگین	-۱/۰۷	-۲/۸۱	-۱/۸۵

فصل ۵ نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱- مقدمه

در این فصل به جمع بندی نتایج بدست آمده از تثبیت نانوذرات اکسید آهن III توسط دو بیوسورفاکتانت رمنولیپید و ساپونین پرداخته شده است. در پایان پیشنهادهایی برای انجام مطالعات آتی در جهت پیشبرد ارزیابی فرآیند تثبیت آورده شده است.

۵-۲- تثبیت نانوذرات

در پژوهش حاضر جهت بررسی فرآیند تثبیت در محیط آبی از نانوذرات اکسید آهن III به عنوان ماده‌ی تثبیت شونده استفاده گردید. همچنین از بیوسورفاکتانت‌های رمنولیپید و ساپونین به عنوان ماده‌ی تثبیت کننده در آزمایش استفاده شد. نتایج این بخش از تحقیق حاضر به صورت زیر جمع بندی می گردد:

۵-۲-۱ انتخاب نانوذرات

نانوذرات انواع گوناگونی را دارا می باشند. انتخاب نانوذرات اکسید آهن III در پژوهش به این دلیل است که این ماده کاربرد بالایی در فرآیندهای مختلف در مهندسی محیط زیست دارد و تولید این ماده نسبت به بسیاری از نانوذرات دیگر ساده تر بوده و همچنین به دلیل خواص مغناطیسی آن، پس از استفاده در فعالیت‌های محیط زیستی می توان آن را از محیط جمع آوری نمود. در این پژوهش از نانوذرات اکسید آهن III با اندازه‌ی متوسط ذرات ۴۵nm و دارای خلوص ۹۹/۵ درصد استفاده گردیده است.

۵-۲-۲ انتخاب تثبیت کننده

تاکنون از تثبیت کننده‌ها متفاوتی در فرآیند تثبیت و اصلاح نانوذرات استفاده شده است. در این پژوهش از بیوسورفاکتانت‌ها به دلیل سازگار بودن این مواد با محیط زیست استفاده گردید. رمنولیپید استفاده شده در این آزمایش ترکیب رمنولیپید نوع I و II بوده و ساپونین استفاده شده به صورت پودر بوده است. همچنین با اندازه گیری میزان رسانایی الکتریکی و کدورت در غلظت‌های مختلف از بیوسورفاکتانت‌های مورد استفاده، مقدار CMC رمنولیپید و ساپونین به ترتیب ۰/۳۵ و ۰/۲۵ گرم بر لیتر گردید.

۵-۲-۳ روش تثبیت نانوذرات

در بین روش‌های گوناگون برای بررسی فرآیند تثبیت نانوذرات، با توجه به مطالعات صورت گرفته، استفاده از اولتراسونیک به‌عنوان یک عامل در بالا بردن میزان تحرک و توزیع نانوذرات و تثبیت بیشتر این مواد استفاده شد. همچنین جهت بررسی میزان تثبیت از بررسی میزان نشست نانوذرات در محلول-های تثبیت کننده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر با طول موج ۵۱۲nm در مدت ۱۲۰ دقیقه با تناوب اندازه‌گیری ۶۰ ثانیه انجام پذیرفت. در ادامه‌ی نتایج ارزیابی تاثیر و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در تثبیت نانوذرات آورده شده است.

۵-۳-۳ جمع‌بندی نتایج تاثیر پارامترهای فیزیکوشیمیایی در فرآیند تثبیت

۵-۳-۱ تاثیر pH

• رمنولیپید

با توجه به نتایج بدست آمده از بهینه‌سازی pH برای بیوسورفاکتانت رمنولیپید، این ماده به دلیل داشتن خواص ویژه‌ای در ساختار مولکولی، در pH های بررسی شده به‌خوبی عمل کرده و توانایی تثبیت نانوذرات را در تمام pH های ۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵، ۸، ۱۰ و ۱۲ را دارا است. با توجه به گستردگی pH=۷ در محیط‌های طبیعی این pH، به‌عنوان pH بهینه برای ادامه‌ی آزمایشات در نظر گرفته شد.

• ساپونین

همانند رمنولیپید، این بیوسورفاکتانت نیز در تمام pH های ۶، ۶/۵، ۷، ۷/۵، ۸، ۱۰ و ۱۲ کارایی خوبی را نشان داده و نشست نانوذرات Fe_3O_4 در حضور این ماده در pH های گوناگون کمتر از ۵٪ گزارش شده است. درنتیجه با توجه به علل بیان‌شده، pH=۷ به‌عنوان pH بهینه برای ادامه‌ی آزمایشات در نظر گرفته شد.

۵-۳-۲ تاثیر غلظت نانوذرات

در بررسی انجام شده جهت بررسی تاثیر غلظت نانوذرات در فرآیند تثبیت از سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و

۲۰۰ ppm برای نانوذره استفاده شد و نتایج حاصل از بررسی برای هر دو بیوسورفاکتانت رمنولیپید و ساپونین نشان داد که تثبیت‌کننده‌های مورد استفاده در پژوهش توانایی تثبیت نانوذرات در هر سه غلظت بیان شده را داشته‌اند. درواقع قدرت پوشاندگی و تثبیت نانوذرات توسط این دو ماده به میزانی بوده که در غلظت بالای تحت بررسی نیز تثبیت انجام شده است.

۵-۳-۳ تاثیر زمان ماند

• رمنولیپید

نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد زمان ماند بر میزان تثبیت نانوذرات اکسید آهن محلول در رمنولیپید مؤثر بوده و با افزایش زمان ماند از صفر ساعت تا مدت ۲۴ ساعت تثبیت نانوذرات افزایش پیدا کرده و نشست نانوذرات به ۲٪ در محلول در زمان ماند ۲۴ ساعت رسیده است. علت این امر در این است که با گذشت زمان نانوذرات اکسید آهن به میزان بیشتری توسط رمنولیپید پوشش‌دار شده و تثبیت محلول افزایش می‌یابد.

• ساپونین

نتایج حاصل از تأثیر زمان‌های ماند ۰، ۱، ۳، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت بر نانوذرات اکسید آهن در حضور ساپونین نشان داد که زمان ماند بر روی این ماده تأثیری نداشته و تثبیت نانوذرات در زمان‌های مختلف آزمایش شده با اختلاف بسیار ناچیزی ثابت است.

۵-۳-۴ تاثیر غلظت بیوسورفاکتانت

• رمنولیپید

سه غلظت ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ درصد رمنولیپید برای بهینه‌سازی غلظت بیوسورفاکتانت در نظر گرفته شد. نتایج نشان داد که در غلظت ۰/۱ درصد، رمنولیپید توانایی بالایی در تثبیت نانوذرات با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm تا مقدار ۹۵٪ را داشته است. اما با کاهش غلظت رمنولیپید این توانایی کاهش یافته و نشست ۴۰ درصدی نانوذرات اکسید آهن در غلظت ۰/۰۰۱ درصد سورفاکتانت در مخلوط حاوی

نانوذرات با غلظت ۲۰۰ppm مشاهده گشته است که نشان دهنده‌ی عدم توانایی رمنولپید در تثبیت نانوذرات در این غلظت است.

• ساپونین

نتایج حاصل از بهینه‌سازی غلظت ساپونین در سه غلظت ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۱ درصد نشان دهنده‌ی توانایی بالای ساپونین در تثبیت نانوذرات در هر سه غلظت است. برخلاف رمنولپید این ماده بازدهی بالای در غلظت‌های پایین بیوسورفاکتانت داشته است و میزان تثبیت نانوذرات در سه غلظت اندازه‌گیری شده با اختلاف ناچیزی یکسان بوده و نانوذرات با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ppm در هر غلظت از بیوسورفاکتانت به‌خوبی تثبیت گشته‌اند.

۵-۴- جمع‌بندی نتایج حاصل از آزمایش‌های DLS و پتانسیل زتا و تحرک پذیری

آزمایش DLS بر روی نانوذرات Fe_3O_4 قبل و پس از تثبیت نشان داد که این مواد در هر دو حالت بررسی شده از نظر ابعاد در بازه‌ی نانوذره قرار گرفته‌اند. نتایج آزمایش اندازه‌گیری پتانسیل زتا نشان داد که نانوذرات بدون بیوسورفاکتانت با پتانسیل زتای ۱۴/۳۷- در محدوده‌ی نسبتاً پایدار قرار دارند در حالی که نانوذرات تثبیت‌شده با رمنولپید پتانسیل زتای بیشتر از قدر مطلق ۳۰ داشته‌اند (۳۸/۷-) که نشان دهنده‌ی پایداری بالای این مواد و حاکمیت نیروی دافعه‌ی الکترو استاتیکی در فرآیند تثبیت است. در حضور ساپونین میانگین پتانسیل زتای نانوذرات ۲۴/۶- بوده است که نشان دهنده‌ی تاثیر بسزای نیروهای جاذبه‌ی واندوالسی در فرآیند تثبیت توسط این بیوسورفاکتانت است. در نتیجه هر دو بیوسورفاکتانت استفاده شده در پژوهش در پایداری نانوذرات بسیار موثر بوده‌اند. تحرک پذیری نانوذرات نتایج دیگر آزمایشات را تایید کرده، تحرک پذیری بالاتر نانوذرات تثبیت شده توسط رمنولپید را می‌توان دافعه‌ی الکترواستاتیکی حاصل از بار منفی بخش آبدوست رمنولپید نسبت به ساپونین (بدون بار بودن بخش آبدوست) دانست.

۵-۵- پیشنهادها برای مطالعات آتی

جهت بررسی بیشتر در ارتباط با فرآیند تثبیت نانوذرات و افزایش کارایی آنها، تحقیقات زیر جهت انجام مطالعات آتی پیشنهاد می‌گردد:

- ارزیابی تاثیر دیگر بیوسورفاکتانت‌ها در تثبیت نانوذرات Fe_3O_4
- ارزیابی تاثیر رمنولیپید و ساپونین در تثبیت دیگر نانوذرات اکسیدهای فلزی
- ارزیابی عملکرد نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده توسط رمنولیپید و ساپونین جهت پاکسازی خاک از فلزات سنگین

مراجع

اخباری زاده ر، شایسته فر م، دره زرشکی ا، میرغیاسی ز، زندیه ف، (۱۳۹۱)، "بررسی حذف و بازیابی مس دو ظرفیتی از پساب معدن با استفاده از نانوذرات اکسید آهن (مگ هماتیت)، تولیدشده به روش تک مرحله‌ای"، اولین کنفرانس فناوری‌های معدنکاری ایران، یزد.

بهادران آ، تولید، (۱۳۸۹)، "خصوصیات و کاربرد بیوسورفکتانت"، دومین همایش علوم و فناوری مواد فعال سطحی و صنایع شوینده، دانشگاه صنعتی شریف، تهران.

گلشن م، ناصری س، فرزادکیا م، اسرافیلی ع، رضایی کلانتری ر، کریمی تکنلو ل، (۱۳۹۳)، "ارزیابی کارایی بیوسورفکتانت رمنولیپید MR01 و تریتون X-100 در حذف فنانترن از خاک"، مجله‌ی سلامت و محیط، صفحه ۱۴۳-۱۹۶.

مرتضوی پور ر، فضائی پور م، محبی ع، (۱۳۸۷)، "تولید و جداسازی همزمان در یک راکتور ناپیوسته"، دوازدهمین کنگره‌ی ملی مهندسين شیمی ایران، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز.

میررضایی ن، زیاری م، نیک آذر م، حسن زاده م، (۱۳۹۲)، "بررسی سنتز و عملکرد انواع نانوذرات آهن در حذف فلزات سنگین از محلول‌های آبی"، اولین کنفرانس بین‌المللی فناوری‌های نوین در شیمی و مهندسی شیمی، تهران.

نظری زیارتگاه ف، قربانپور م، ذوالفقاریان ح، (۱۳۹۳)، "روش‌های پایدارسازی و کاربرد نانوذرات ذرات مغناطیسی"، مرکز همایش‌های بین‌المللی دانشگاه شهید بهشتی تهران، تهران.

Abdel-Mawgoud, A.M., Lépine, F., & Déziel, E. (2010). Rhamnolipids: diversity of structures, microbial origins and roles. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 86, 1323-1336

Adamson, A.W., & Gast, A.P. (1967). Physical chemistry of surfaces

Becher, P. (1965). Emulsions: theory and practice

Bharali, P., Saikia, J., Paul, S., & Konwar, B. (2013). Colloidal silver nanoparticles/rhamnolipid (SNPRL) composite as novel chemotactic antibacterial agent. *Int. J. Biol. Macromol.*, 61, 238-242

Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential—What they are and what they are not? *J. Controlled Release*

Cheng, W.T., & Wu, J.C. (2013). Organic nano-particle capping with polymeric surfactant dispersed by supercritical carbon dioxide in the binary solvent. *Chem. Eng. Process.*, 66, 44-50

Cosgrove, T. (2010). *Colloid science: principles, methods and applications*. John Wiley & Sons

Dahrazma, B., & Mulligan, C.N. (2007). Investigation of the removal of heavy metals from sediments using rhamnolipid in a continuous flow configuration. *Chemosphere*, 69, 705-711

de Araujo, L.V., Guimarães, C.R., da Silva Marquita, R.L., Santiago, V.M., de Souza, M.P., Nitschke, M., & Freire, D.M.G. (2016). Rhamnolipid and surfactin: Anti-adhesion/antibiofilm and antimicrobial effects. *Food Control*, 63, 171-178

Golzar, M., Moghaddam, M.A., Saghravani, S.F., Dahrazma, B., & Haratizadeh, H. (2014). INVESTIGATION ON STABILITY AND TRANSPORT OF IRON OXIDE NANOPARTICLES (Fe₃O₄) STABILIZED WITH POLYACRYLIC ACID IN ONE-DIMENSIONAL POROUS MEDIA. *FRESEN. ENVIRON. BULL.*, 23, 2594-2601

Gupta, A.K., & Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, 26, 3995-4021

Gusiatin, Z.M., & Klimiuk, E. (2012). Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin. *Chemosphere*, 86, 383-391

Kayani, Z.N., Afzal, A., Butt, M.Z., Batool, I., Arshad, S., Ali, Y., Riaz, S., & Naseem, S. (2015). Structural, optical and magnetic properties of iron oxide nano-particles. *Materials Today: Proceedings*, 2, 5660-5663

Kim, K.-M., Kim, H.M., Lee, W.-J., Lee, C.-W., Kim, T.-i., Lee, J.-K., Jeong, J., Paek, S.-M., & Oh, J.-M. (2014). Surface treatment of silica nanoparticles for stable and charge-controlled colloidal silica. *Int. J. Nanomedicine*, 9, 29

Liu, J., Li, X., Liu, F., Lu, L., Xu, L., Liu, L., Chen, W., Duan, L., & Liu, Z. (2014). The stabilization effect of surface capping on photocatalytic activity and recyclable stability of Ag₃PO₄. *Catalysis Communications*, 46, 138-141

Lovaglio, R., Silva, V., Ferreira, H., Hausmann, R., & Contiero, J. (2015). Rhamnolipids know-how: Looking for strategies for its industrial dissemination. *Biotechnol. Adv.*, 33, 1715-1726

Monteiro, S., Dias, A., Mendes, A., Mendes, J., Serra, A., Rocha, N., Coelho, J., & Magalhães, F. (2014). Stabilization of nano-TiO₂ aqueous dispersions with poly (ethylene glycol)-b-poly (4-vinyl pyridine) block copolymer and their incorporation in photocatalytic acrylic varnishes. *Prog. Org. Coat.*, 77, 1741-1749

Myers, D. (2005). *Surfactant science and technology*. John Wiley & Sons

Ostwald, C.W.W., & Ostwald, W. (1922). *An Introduction to Theoretical and Applied Colloid Chemistry: "the World of Neglected Dimensions."* Authorized Translation from the 8th German Ed. Wiley

Pagureva, N., Tcholakova, S., Golemanov, K., Denkov, N., Pelan, E., & Stoyanov, S.D. (2016). Surface properties of adsorption layers formed from triterpenoid and steroid saponins. *Colloids Surf., A*, 491, 18-28

Patel, V.R., & Agrawal, Y. (2011). Nanosuspension: An approach to enhance solubility of drugs. *J. Adv. Pharm. Technol. Res.*, 2, 81

Ponzoni, C., Cannio, M., Rosa, R., & Leonelli, C. (2015). Stabilization of bismuth ferrite suspensions in aqueous medium with sodium polyacrylate characterized by different molecular weights. *Mater. Chem. Phys.*, 149, 246-253

Racles, C., Iacob, M., Butnaru, M., Sacarescu, L., & Cazacu, M. (2014). Aqueous dispersion of metal oxide nanoparticles, using siloxane surfactants. *Colloids Surf., A*, 448, 160-168

Schramm, L.L. (2000). *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press

- Singhal, R., Gangadhar, B., Basu, H., Manisha, V., Naidu, G., & Reddy, A. (2012). Remediation of malathion contaminated soil using zero valent iron nano-particles. *Am. J. Anal. Chem.*, 3, 76
- Stanimirova, R., Marinova, K., Tcholakova, S., Denkov, N., Stoyanov, S., & Pelan, E. (2011). Surface rheology of saponin adsorption layers. *Langmuir*, 27, 12486-12498
- Tiwari, A.K., Gangopadhyay, S., Chang, C.-H., Pande, S., & Saha, S.K. (2015). Study on metal nanoparticles synthesis and orientation of gemini surfactant molecules used as stabilizer. *J. Colloid Interface Sci.*, 445, 76-83
- Trujillo-Reyes, J., Peralta-Videa, J., & Gardea-Torresdey, J. (2014). Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: are they a useful solution for worldwide pollution? *J. Hazard. Mater.*, 280, 487-503
- Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., & Xie, G.X. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Sci. Total Environ.*, 424, 1-10
- Ziegler, J., & Wachtel, H. (2005). Comparison of cascade impaction and laser diffraction for particle size distribution measurements. *J. Aerosol Med.*, 18, 311-324

Abstract

Over the past decades, nanoparticles were employed in various fields including medical science, medicine, cosmetic, and environmental remediation. Stabilization of these materials leads to enhance the efficiency and finding new applications for nanoparticles in different fields. In this research, the stabilization of iron oxide nanoparticles was carried out using rhamnolipid and saponin biosurfactants. The purity and particle size of the used iron oxide nanoparticles were 99.5% and 45nm respectively. The effect of important parameters including pH, retention time, nanoparticles concentration and biosurfactant concentration on the stabilization process were investigated. The optimum pH for stabilization using the biosurfactants was 7. According to the results, by increasing the retention time, the stabilization of nanoparticles using rhamnolipid was increased, while the retention time had no effect on stabilization process using saponin biosurfactant. Two chosen biosurfactants with concentration of 0.1% could stabilize nanoparticles with 50, 100 and 200ppm concentration. The reduction of biosurfactant concentration from 0.1% to 0.01% and eventually 0.001% caused the reduction of nanoparticles stabilization from 85% to 58% in the samples of 200ppm concentration of nanoparticles. Additionally, saponin biosurfactant with the low concentration (0.001%) showed the ability of stabilizing the nano particles in different concentrations (50, 100, and 200ppm). The results showed that the process of stabilization using saponin had more effect on increasing the diameter of nanoparticles in comparison with rhamnolipid. Increase in the zeta potential of nanoparticles stabilized with the biosurfactants (rhamnolipid=-38.7, saponin=-24.67) is an indication of stable suspension of nanoparticles in water.

Keywords: Iron oxide nanoparticles, stabilization, biosurfactant, Rhamnolipid, Saponin



Faculty of Civil Engineering
M.Sc. Thesis in Environmental Engineering

**Experimental Study on Stabilization of Iron Nano Particles in Aqua Solution Using
Surfactant**

By :Negin Rahmati

Supervisor
Dr. Behnaz Dahrazma

January 2017