

استفاده از ضایع‌های آهن و سرباره فولاد برای تهیه زیستی نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی با روکش مغناطیسی

صابر موسی‌زاده^۱، شهاب شریعتی^{۲*}، محمد یوسفی^۳، سحر بنی‌یعقوب^۴ و حسن کفایتی^۵

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استاد گروه شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

۳. دانشیار گروه شیمی، دانشکده شیمی دارویی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۴. استادیار گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۵. دانشیار گروه شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

دریافت: دی ۹۹ بازنگری: اسفند ۹۹ پذیرش: اسفند ۹۹

doi 10.30495/JACR.2022.688109

20.1001.1.17359937.1400.15.4.4.5

چکیده

در پژوهش حاضر، یون‌های آهن با روش هضم شیمیایی از ضایع‌های آهن و سرباره فولاد تهیه شدند. و نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی (nZVI) از کاهش یون‌های آهن به‌دست‌آمده با عصاره گیاه *کاملیا سینسیس* (چای) تهیه و با روکش مغناطیسی (Fe_3O_4) پوشش داده شدند. برای این منظور، عصاره برگ گیاه *کاملیا سینسیس* با به‌کارگیری امواج ریزموج، به‌عنوان روشی دوست‌دار محیط‌زیست، استخراج و به‌عنوان کاهنده برای تهیه nZVI استفاده شد. در ادامه پوشش مگنتیت برای ایجاد ویژگی مغناطیسی بر هسته آهن صفر ظرفیتی نشانده شد. ویژگی و ریخت‌شناسی نانوذره‌های مغناطیسی تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد. مساحت سطح ویژه و قدرت مغناطیسی نانوذره‌ها به ترتیب با هم‌دمای جذب و واجذب (BET) و مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) به ترتیب در حد $3/6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ و $6/5 \text{ emu g}^{-1}$ تعیین شد. نتیجه‌ها تشکیل Fe_3O_4 را بر هسته نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی تایید کرد. میانگین قطر ذره‌های تهیه‌شده حدود ۲۰ نانومتر به‌دست‌آمد. استفاده از منابع ضایع‌ها و سرباره و کاربرد عصاره گیاه به‌عنوان کاهنده، روش پیشنهادی را به‌عنوان روشی سبز و اقتصادی برای تهیه نانو ساختار هسته-پوسته نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی با پوشش Fe_3O_4 معرفی می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی، *کاملیا سینسیس*، پلی‌فنل، سرباره فولاد

مقدمه

ویژگی مغناطیسی با اصلاح سطح نانوذره‌های nZVI و ایجاد روکش‌هایی از آهن اکسید بر آن‌ها امکان‌پذیر خواهد بود. از nZVI به‌عنوان گزینه‌ای جدید و مناسب برای تصفیه خاک، پساب، آب‌های زیرزمینی و جاری یاد می‌کنند. آهن فلزی در تبدیل گستره وسیعی از آلاینده‌ها همچون متان‌های کلره‌شده، متان‌های بروم‌دارشده، تری‌هالومتان‌ها، آفت‌کش‌ها و رنگدانه‌ها بسیار موثر است. nZVI نه تنها منجر به احیا آلودگی‌های آلی می‌شود، بلکه آنیون‌های معدنی همچون نیترات‌ها که به آمونیاک تبدیل می‌شوند را کاهش می‌دهد. این ذره‌ها در حذف فلزهای محلول نیز بسیار موفق عمل می‌کنند [۱۱].

در اکثر پژوهش‌ها از نمک‌های آهن به‌عنوان منبع آهن برای تهیه ذره‌ها nZVI استفاده می‌شود. سرباره آهن به هنگام جداسازی آهن در کوره‌های ذوب از ناخالصی‌ها موجود در سنگ آهن به‌وجود می‌آید. سرباره ترکیبی از سیلیکات و اکسیدهای پیچیده است که پس از سرد شدن ناخالصی‌ها باقی می‌ماند [۱۲]. از مصارف گوناگون این ترکیب می‌توان به سیمان‌های سرباره‌ای، مواد نسوز و پشم سرباره، مصالح زیرسازی جاده و مصالح سنگی آسفالت و بتن اشاره کرد [۱۳].

در بیشتر پژوهش‌ها از موادی که ویژگی سمی دارند در تهیه جاذب‌ها استفاده شده است. بنابراین، تبیین روش‌هایی که دوست‌دار طبیعت باشند و منجر به کاهش مدت زمان تولید جاذب و حذف آلاینده شوند، بسیار حائز اهمیت است. استفاده از عصاره گیاهان متفاوت به‌عنوان عامل کاهنده به جای مواد سمی، در مطالعه‌های بسیاری گزارش شده است. عصاره برگ برخی از درختان حاوی مقادیر قابل‌توجهی از پلی‌فنل‌ها است و هر کدام نانوذره‌هایی با اندازه‌های متفاوت را تولید می‌کنند [۱۴].

مصرف آب در بخش‌های متفاوت فعالیت‌های انسانی موجب کمبود این ماده حیاتی در بسیاری از نقاط جهان شده است. یکی از راه‌های حفظ و تامین منابع آبی سالم، تصفیه پساب‌ها و جلوگیری از ورود آلاینده‌ها به این منابع است. روش‌های متفاوتی برای حذف آلاینده‌های آب بررسی شده است که از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان به جذب سطحی، حذف زیستی، فرایندهای فوتوکاتالیستی [۱]، فرایندهای غشایی [۲] و روش‌های اکسایش پیشرفته [۳] و همچنین، فرایندهای مبتنی بر نانومواد [۴] اشاره کرد. روش جذب از متداول‌ترین و پرکاربردترین روش‌های تصفیه آب است که پدیده‌ای سطحی است و به تعداد مکان‌های در دسترس روی سطح، تخلخل و مساحت سطح ویژه جاذب بستگی دارد [۵]. از جمله روش‌های مبتنی بر جذب، استفاده از جاذب‌های مغناطیسی است که موجب آسانی جداسازی جاذب و استفاده دوباره از آن می‌شود. در فرایندهای مغناطیسی از مواد بر پایه اکسیدهای آهن برای حذف آلاینده‌های متفاوت استفاده می‌شود. جاذب‌های متعددی بر پایه Fe_3O_4 با اصلاح سطح‌های متفاوت برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی موجود در آب استفاده شده‌اند [۶]. تاکنون، روش‌های متنوعی برای تهیه این نانوذره‌ها همچون ترسیب شیمیایی [۷]، سل-ژل [۸] و تجزیه گرمایی [۹] به‌کارگرفته شده‌اند.

در سال‌های اخیر، استفاده از نانومواد متفاوتی همچون زئولیت‌ها، اکسیدهای فلزی، مواد کربنی، فلزها و ... برای تصفیه آب و خاک گزارش شده است. یکی از مواد پرکاربرد برای این هدف نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی (nZVI) است که به دلیل ویژگی‌هایی همچون توانایی در حذف آلودگی‌ها و صرفه اقتصادی، بسیار موردتوجه قرار گرفته‌اند. مطالعه‌ها نشان می‌دهند که اصلاح سطح nZVI در پایداری، کاهش تجمع و سمیت آن‌ها موثر است [۱۰]. دستیابی به

ریخت‌شناسی نانوذره‌های مغناطیسی تهیه‌شده با روش‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف-سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات مورد استفاده

دو نمونه چای خشک فراوری‌شده به صورت صنعتی (چای سهره) و نمونه چای دست‌چین فصل پاییز شهرستان لاهیجان که با روش سنتی فراوری شده بود برای به دست‌آوردن عصاره چای مورد استفاده قرار گرفت. آهن (III) کلرید ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آهن (II) کلرید ۴ آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، آمونیاک (۲۸ درصد وزنی/وزنی)، سولفوریک اسید (۹۶ درصد وزنی/وزنی)، هیدروکلریک اسید (۳۷ درصد وزنی/وزنی)، سدیم هیدروکسید، ۱۰۱- فنانترویلین، هیدروکسیل آمونیم کلرید و سدیم استات با درجه خلوص بالا از شرکت‌های مرک، فلوکا و سیگما-آلدریج و سرباره فولاد از مجتمع فولاد مبارکه سپاهان اصفهان تهیه و ضایع‌های آهن نیز از براده‌های آهن‌گری‌های سطح شهر رشت جمع‌آوری شدند. برای تولید امواج ریزموج از یک مایکروویو خانگی (LG، ساخت کره) استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذره‌های تهیه‌شده با یک پراش‌سنج Philips PW1730، ساخت هلند) و با پرتو $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) در ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۲۵ میلی‌آمپر در 2θ ‌های بین ۱۰ تا ۸۰ درجه و سرعت اسکن ۰/۰۵ درجه در هر ثانیه به دست‌آمد. به منظور بررسی ساختار شیمیایی نانوذره‌های تهیه‌شده یک دستگاه طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه (Shimadzu 9800، ساخت ژاپن) به-کارگرفته شد. برای ریخت‌شناسی سطح و اندازه نانوذره‌ها از یک میکروسکوپ الکترونی پویشی (Philips XL 30، ساخت هلند) و برای مشاهده و تعیین اندازه ریزساختارها از

از برگ‌های گیاه کاملیا سینسیس^۲ برای تهیه نوشیدنی چای استفاده می‌شود. این برگ‌ها مقادیر قابل توجهی پلی‌فنل دارند. چای، نوشیدنی‌ای جهانی با ویژگی مناسب برای سلامتی بدن و منبعی غنی از پلی‌فنول‌هایی همچون فلاونول است [۱۵]. از فاکتورهای مهم تأثیرگذار بر میزان ترکیب‌های پلی‌فنل و کافئین چای، عملیات تبدیل برگ سبز تازه چای به انواع چای قابل استفاده است. نتیجه‌های پژوهش‌ها نشان می‌دهد که شرایط تخمیر برای تبدیل برگ سبز به سیاه موجب افزایش کافئین و کاهش پلی‌فنل‌ها می‌شود [۱۶]. پژوهشگران میزان پلی‌فنل کل موجود در ۹۵ نمونه چای سبز و ۵۵ نمونه چای سیاه را بررسی کردند و به‌طور میانگین به ترتیب مقادیر ۱۷/۵ و ۱۴/۴٪ از وزن خشک را گزارش کرده‌اند [۱۷]. با توجه به فراوانی این گیاه در منطقه شمال ایران، استفاده از آن به‌عنوان منبع پلی‌فنل‌ها بسیار مقرون به صرفه خواهد بود.

روش‌های متفاوتی برای استخراج پلی‌فنول از گیاهان وجود دارد که از آن جمله می‌توان به استخراج جامد-مایع [۱۸]، استخراج مایع-مایع [۱۹]، استخراج با استفاده از امواج فراصوت [۲۰]، استخراج با کمک ریزموج (MAE^3) [۲۱]، استخراج با مایع تحت فشار [۲۲]، استخراج با سیال ابربحرانی [۲۳]، استخراج با فشار هیدرواستاتیکی بالا [۲۴] و روش‌های استخراج غیرگرمايي [۲۴] اشاره کرد.

هدف از پژوهش حاضر، استفاده از عصاره چای استخراج‌شده به روش MAE به‌عنوان عامل کاهنده برای تهیه نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی بود. همچنین، بررسی امکان استفاده از سرباره فولاد و ضایع‌های آهن به‌عنوان منبع عنصر آهن به جای نمک‌های آهن به‌عنوان روشی نوین برای تهیه نانوذره‌های آهن صفر ظرفیتی با روکش Fe_3O_4 از اهداف این پژوهش بود. برای این منظور ویژگی و

1. Camellia sinensis

2. Microwave-assisted extraction

داده بودند، به دست آمد [۲۶]. برای این منظور به اختصار، بشر محتوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول آب مقطر- اتانول (۱:۱) و ۵ گرم چای خشک پس از ۹۰ دقیقه از مرحله شستشوی اولیه در دستگاه ریزموج با تنظیم ۷۲۰ وات و مدت تابش ۴ دقیقه به صورت منقطع با اندکی تغییر در روش آقای لی و همکارانش به شرح زیر تحت تابش دستگاه قرار گرفت.

تابش دهی ابتدا سه مرتبه و هر بار ۴۵ ثانیه و سپس با ده ثانیه توقف اجرا شد. طی تابش ۴۵ ثانیه ای چهارم محتویات بشر شروع به کف کردن کرد که پس از ده ثانیه این مورد رفع شد. در مرحله تابش ۴۵ ثانیه ای پنجم نیز این پدیده رخ داد. پس از ده ثانیه توقف در نهایت تابش ۱۵ ثانیه ای باقی مانده اعمال شد.

تهیه محلول آهن از ضایعات آهن و سرباره فولاد

به طور خلاصه ۵ گرم از نمونه ها (ضایعات یا سرباره) با ۱۰۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۲۰ درصد (وزنی/وزنی) ترکیب و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ °C قرار گرفتند. پس از این مدت، محلولی سبز رنگ مشاهده و برای تعیین مقدار آهن با روش طیف نورسنجی، از واکنشگر ۱۰۱ - فناترولین استفاده شد [۲۷].

تهیه نانوذره آهن صفر ظرفیتی

برای تهیه نانوذره های آهن صفر ظرفیتی (nZVI)، عصاره چای با محلول ۰/۰۱ مولار از آهن (III) کلرید با نسبت های متفاوت ۱:۱، ۲:۱ و ۴:۱ ترکیب شدند. طی افزودن محلول آهن، رنگ عصاره چای به سرعت از قهوه ای به سیاه تغییر یافت [۲۸] که نشان دهنده تشکیل آهن عنصری است [۲۹]. بهترین و سریع ترین تغییر رنگ در نسبت ۴ به ۱ عصاره چای به محلول آهن سه ظرفیتی مشاهده شد. جامد سیاه رنگ به دست آمده پس از چند بار گریزانه و شستشو با مخلوط آب و اتانول (۱:۱) جدا و برای جلوگیری از اکسایش، nZVI درون اتانول خالص نگهداری شد. شایان

یک میکروسکوپ الکترونی عبوری (Hitachi H9500)، ساخت ژاپن) استفاده شد. اندازه گیری غلظت آهن در محلول با یک دستگاه طیف سنج فرابنفش - مرئی دو پرتوی (Agilent Cary 60، ساخت آمریکا) انجام شد. برای بررسی ویژگی مغناطیسی نانوذره ها از یک مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSMMEghnatis Daghigh Kavir Co) ساخت ایران) و برای تعیین مساحت سطح و میزان تخلخل نانوذره ها با روش BET از یک دستگاه BELSORP-mini II، ساخت سنگاپور استفاده شد. جداسازی مغناطیسی با آهنربای قوی با ابعاد (۱×۳×۵ cm) و قدرت ۱/۴ تسلا صورت پذیرفت.

آماده سازی برگ چای

برای تهیه عصاره چای، نمونه چای خشک فراوری شده به صورت صنعتی و نمونه چای دستچین فصل پاییز و فراوری شده به روش سنتی مورد استفاده قرار گرفت. برای فراوری چای به روش سنتی، ابتدا برگ تازه چای به مدت ۲ تا ۳ روز دور از نور خورشید و در محیطی سر بسته برای خشک شدن قرار داده شد. پس از این مرحله، چای خشک شده بر تخته های چوبی با دست مالش داده شد. پس از مالش، چای به مدت ۳ تا ۴ ساعت در ظرفی سرپوشیده قرار داده شد تا رنگ بگیرد. در مرحله بعد، چای با اجاق گاز به آرامی گرمادهی و خشک شد [۲۵]. سپس، ۱۰ گرم از نمونه های چای خشک با ۲۰۰ میلی لیتر محلول آب مقطر - اتانول (۱:۱) مخلوط و به مدت ۱/۵ ساعت در دمای محیط قرار داده شدند.

استخراج با کمک ریزموج

عصاره برگ چای به روش استخراج با کمک ریزموج و برپایه شرایط بهینه به دست آمده در مطالعه های لی و همکارانش که در استخراج عصاره چای سبز، عامل های موثر در MAE شامل شدت ریزموج، زمان تابش، دفعات تابش و نسبت برگ چای به حلال را مورد ارزیابی و بهینه سازی قرار

ذکر است جامد به دست آمده از این مرحله بدون ویژگی مغناطیسی بود.

ایجاد روکش مغناطیسی بر نانوذره های آهن صفر ظرفیتی ($nZVI@Fe_3O_4$)

با توجه به اکسایش سریع nZVI در حضور اکسیژن [۳۰] و همچنین، برای جلوگیری از تجمع nZVI و ایجاد ویژگی مغناطیسی در آن، پوشش مگنتیت بر هسته nZVI نشانده شد. بدین منظور از یک بالن سه دهانه که در داخل حمام روغن و بر گرمکن قرار گرفته بود، استفاده شد. در یک دهانه بالن، دماسنج و در دهانه دیگر، قیف دکانتور قرار داده شد. دهانه وسط نیز برای اکسیژن زدایی با گاز نیتروژن مورد استفاده قرار گرفت.

nZVI به دست آمده از مرحله پیش با ۲۵۰ میلی لیتر آمونیاک ۴/۵ مولار در داخل بالن سه دهانه مخلوط و با همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از اینکه دمای داخل بالن به $^{\circ}C$ ۸۰ رسید، شیر قیف دکانتور محتوی ۵۰ میلی لیتر از محلول آهن دو ظرفیتی باز شد تا محتویات به آرامی وارد بالن شوند. پس از پایان افزایش محتویات قیف دکانتور، رسوب سیاه رنگ به دست آمده ابتدا با ۲۵۰ میلی لیتر محلول سود ۰/۱ مولار و در نهایت با آب مقطر (۲ مرتبه) شستشو داده شد و به مدت ۱ روز داخل آون با دمای $^{\circ}C$ ۸۵ قرار گرفت. رسوب به دست آمده پس از شستشو، ویژگی مغناطیسی خوبی از خود نشان داد.

نتیجه ها و بحث

تعیین مقدار آهن حاصل از اسیدشویی ضایع های آهن و سرباره فولاد

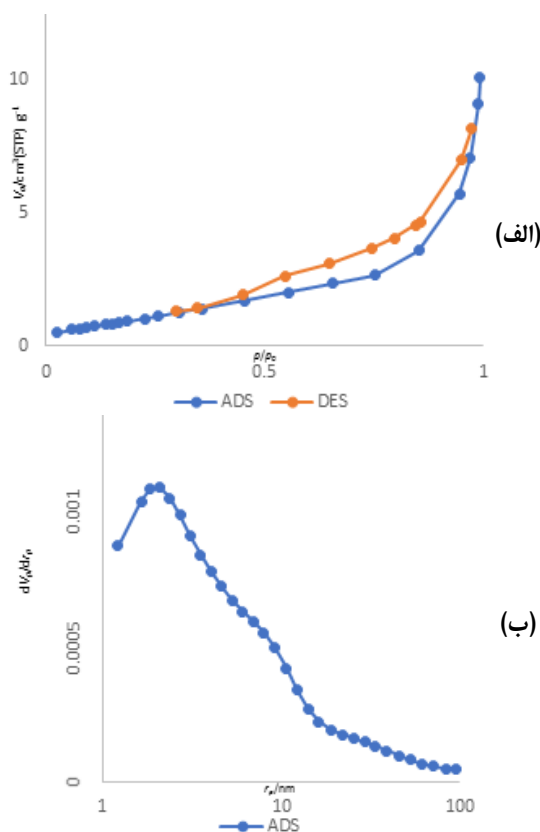
برای محاسبه غلظت یون های آهن در نمونه های هضم شده به دست آمده از سرباره فولاد و ضایع های آهن، طیف نورسنجی یون آهن (II) با استفاده از واکنشگر ۱ و ۱۰- فنانترویلین به کار گرفته شد. در این روش، با افزودن

هیدروکسیل آمین هیدروکلرید به نمونه، آهن (III) به آهن (II) کاهش می یابد و آهن (II) پس از واکنش با ۱ و ۱۰- فنانترویلین، کمپلکسی رنگی تشکیل می دهد که رابطه جذب نوری محلول و غلظت آهن (II) در طول موج ۵۱۰ نانومتر، از قانون بیر- لامبرت پیروی می کند. برای این منظور به یک سری از بالن های ۱۰۰ میلی لیتری با پیپت مناسب، ۱/۰، ۲/۰، ۵/۰، ۱۰/۰ و ۲۵/۰ میلی لیتر از محلول استاندارد آهن (10 mg l^{-1}) افزوده شد. به هر کدام از بالن های شاهد، استانداردها و مجهول به ترتیب ۱ میلی لیتر محلول هیدروکسیل آمونیم کلرید ۱۰٪ (حجمی / وزنی)، ۵ میلی لیتر محلول ۱ و ۱۰- فنانترویلین (1000 mg l^{-1}) و ۸ میلی لیتر محلول سدیم استات ۱۰٪ (حجمی / وزنی) افزوده و با آب مقطر به حجم رسانده شد تا رنگ قرمز کمپلکس تشکیل شود. خوانش جذب محلول ها در طول موج ۵۱۰ نانومتر و رسم منحنی واسنجی انجام شد. پس از انجام محاسبه ها، غلظت آهن موجود در محلول های به دست آمده از سرباره فولاد و ضایع های آهن به ترتیب ۱۷۸ و 143 mg l^{-1} تعیین شد.

شناسایی و تعیین ویژگی های نانوذره های $nZVI@Fe_3O_4$

شکل ۱ الگوهای XRD ساختار nZVI تهیه شده، استاندارد Fe_3O_4 و ساختار هسته/پوسته $nZVI@Fe_3O_4$ تهیه شده را نشان می دهد. الگوی الف در این شکل مربوط به نانوذره های آهن صفر ظرفیتی تهیه شده است و پراش ظاهر شده در 2θ حدود ۲۲ به احتمال بیانگر تشکیل کمپلکس ترکیب های آلی به دست آمده از عصاره چای با آهن است، زیرا پلی فنل ها افزون بر نقش کاهندگی به عنوان عوامل پوشاننده نانوذره ها نیز عمل می کنند [۲۹]. همچنین، پراش های مربوط به ساختار هسته/پوسته $nZVI@Fe_3O_4$ (شکل ا-ج) در 2θ حدود ۳۰، ۳۵، ۵۳، ۵۷ و ۶۳ با الگوی استاندارد Fe_3O_4 (شکل ا-ب) همخوانی دارد [۳۱]. به دلیل ماهیت آمورف nZVI تهیه شده از عصاره چای، پیک های آهن اکسیدها و

BJH برای نمونه $nZVI@Fe_3O_4$ را نشان می‌دهد. نمودارهای به‌دست آمده از روش BET با منحنی نوع IVa هم‌دمای جذب فیزیکی و حلقه‌های پسماند نانوذره‌های مغناطیسی با نوع H_3 از طبقه‌بندی IUPAC همخوانی دارد [۳۶ و ۳۵]. برپایه نتیجه‌های به‌دست آمده، حجم کل و میانگین قطر حفره‌های نانوذره‌های $nZVI@Fe_3O_4$ به ترتیب $1.150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و 16.67 nm بود. با روش BET مساحت سطح ویژه نانوذره‌ها محاسبه شد و مقدار $3.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به‌دست آمد.

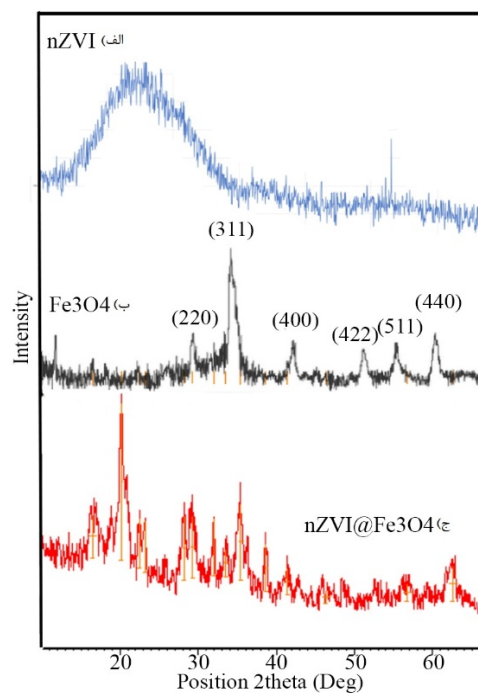


شکل ۲ نمودار هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن (الف) و منحنی BJH (ب) برای نمونه $nZVI@Fe_3O_4$

با بررسی تصاویر SEM و TEM نانوذره‌های $nZVI@Fe_3O_4$ در شکل‌های ۳ و ۴، ریخت یکنواخت و

سال پانزدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۰

هیدروکسیدها بیشتر از پیک‌های مربوط به $Fe(0)$ مشاهده می‌شود [۳۲]. با توجه به نتیجه‌های یادشده و مقایسه و تطابق با مطالعه‌های مشابه، تهیه موفقیت‌آمیز نانوذره‌های Fe_3O_4 بر هسته $nZVI$ را می‌توان تایید کرد. میانگین اندازه نانوذره‌ها (اندازه بلوری) از طریق پهنای نوار بلندترین پیک (FWHM) در فاز ۳۱۱ با معادله دبی-شرر از راه نرم افزار X'Pert HighScore مقدار ۲۱ نانومتر محاسبه شد [۳۳] که با نتیجه‌های به‌دست آمده از میکروسکوپ الکترونی همخوانی دارد.



شکل ۳ الگوهای XRD نانوذره‌های nZVI (الف)، الگوی XRD استاندارد Fe_3O_4 (JCPDS: 19-0629) [۳۴] (ب) و الگوی XRD نمونه $nZVI@Fe_3O_4$ (ج)

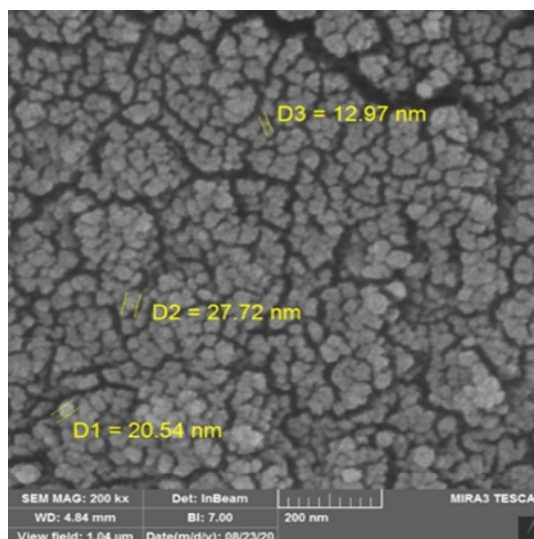
برای بررسی جذب سطحی مواد جامد، از روش BET برای محاسبه سطح ویژه و چگالی مواد جاذب استفاده شد. شکل ۲ نمودار هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و منحنی

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

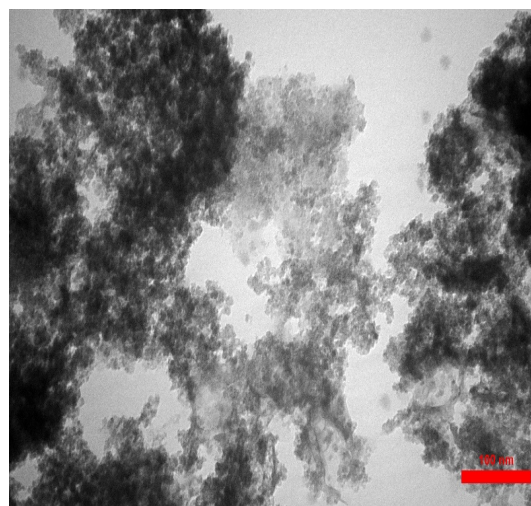
شکل ۵ طیف های FTIR نانوذره های nZVI و nZVI@Fe₃O₄ را نشان می دهد. همان طور که در طیف مربوط به نانوذره های nZVI مشاهده می شود، نوارهای ۱۶۹۳ cm⁻¹ و ۳۴۶۷ به ترتیب ارتعاش های خمشی و کششی گروه OH را نشان می دهد که بیانگر حضور لایه ای از آب جذب شده بر سطح nZVI است [۳۷]. افزون بر این، طی اکسایش nZVI در حضور اکسیژن، تمایل به تشکیل آهن اکسی هیدروکسیدها به ویژه γ -FeOOH از آهن اکسیدها بیشتر است [۳۰]. نوارهای گستره ۲۹۰۰ تا ۳۰۰۰ cm⁻¹ بیانگر حضور گروه های CH به دست آمده از پلی فنل هاست و همچنین، نوار ۶۶۹ cm⁻¹ به دلیل اکسایش جزئی nZVI است. در طیف مربوط به نانوذره های nZVI@Fe₃O₄ نوارهای ظاهر شده در گستره ۴۰۰ تا ۶۰۰ cm⁻¹ وجود اکسیدهای فلزی آهن را تأیید می کند. نوار ۶۱۸ cm⁻¹ به ارتعاش کششی پیوند Fe⁺³-O⁻² در موقعیت چهاروجهی در ساختار اسپینل نسبت داده می شود. افزون بر این، یک نوار با شدت کمتر در ۴۶۶ cm⁻¹ به پیوند Fe⁺³-O⁻² در موقعیت هشت وجهی مربوط می شود. تفاوت نوار جذبی Fe⁺³-O⁻² در موقعیت های هشت وجهی و چهاروجهی، به دلیل تفاوت در طول پیوند در دو موقعیت است [۳۸].

شکل ۶ نمودار به دست آمده از تجزیه مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) را برای نانوذره های هسته/پوسته تهیه شده نشان می دهد. در این بررسی، نمونه جامد در دمای اتاق تحت میدان مغناطیسی ۱۰- تا ۱۰ کیلو اورستد قرار گرفت. با افزایش میدان مغناطیسی اعمالی، مغناطیس پذیری نانوذره های nZVI@Fe₃O₄ تا مقدار ۶/۵ emu g⁻¹ افزایش یافت که رفتار سوپرپارامغناطیسی نانوذره هسته/پوسته را تأیید می کند. کمترین مقدار این مقدار در قیاس با مغناطیس پذیری نانوذره های مغناطیسی (۵۰ تا ۷۵ emu g⁻¹) به دلیل وجود هسته nZVI در مرکز نانوساختار تهیه شده است. پیدایش رفتار ابرپارامغناطیسی در دمای اتاق به دلیل اندازه کوچک نانوذره های تهیه شده است [۳۹].

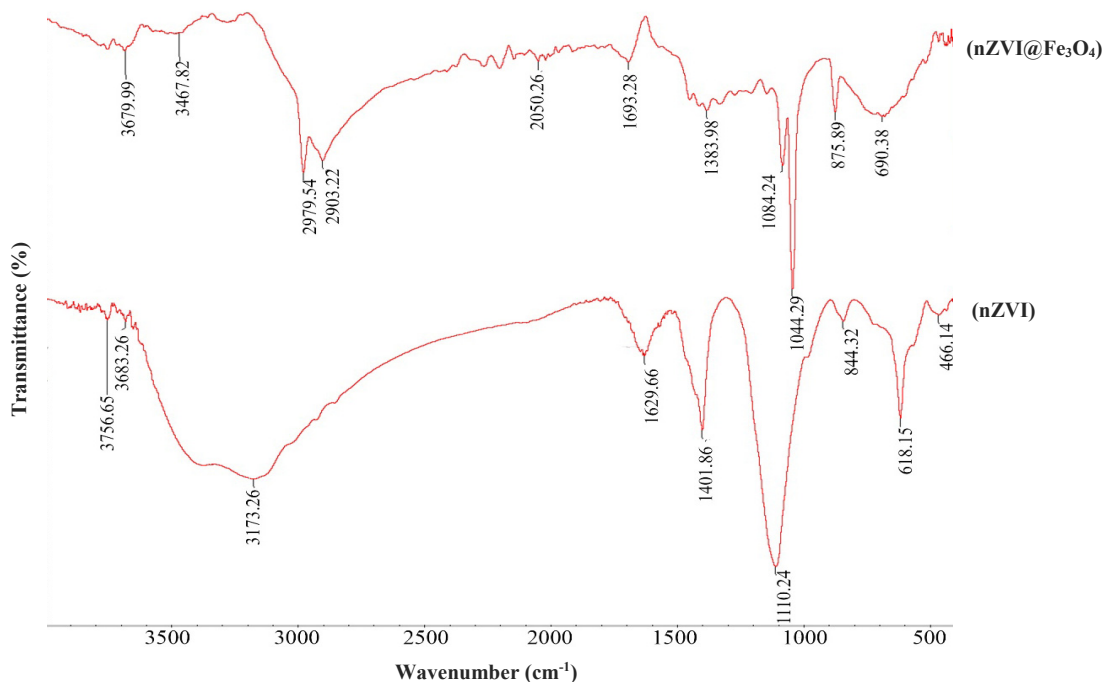
کروی نانوذره های تهیه شده مشاهده می شود. با توجه به تصاویر، قطر ذره ها کمتر از ۳۰ نانومتر برآورد شد. توده های نامنظم نمایش داده شده در تصویر TEM حضور پوشش Fe₃O₄ بر هسته nZVI را تأیید می کند.



شکل ۳ تصویر SEM نانوذره های nZVI@Fe₃O₄



شکل ۴ تصویر TEM نانوذره های nZVI@Fe₃O₄

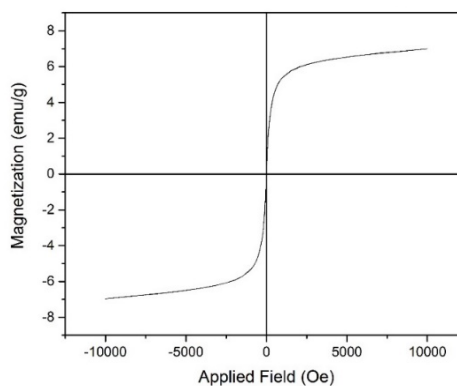


شکل ۵ طیف‌های FTIR نانوذره‌های nZVI و nZVI@Fe₃O₄

جدول ۱ ذره‌های تهیه‌شده در برخی از پژوهش‌ها با عصاره گیاهان متفاوت برای مقایسه نشان داده شده‌اند.

جدول ۱ مقایسه اندازه نانوذره تهیه‌شده و گیاه استفاده شده با مطالعه-های دیگر

مرجع	اندازه ذره‌های به‌دست‌آمده (nm)	گیاه استفاده‌شده	نانوذره
[۴۰]	۱۸-۵۶	کرومولاتنا ادوراتا	Fe ₃ O ₄
[۳۴]	۸۰-۷۰	عصاره چای سبز	FeNPs
[۳۲]	۶۰-۴۰	عصاره چای سبز	GT-FeNPs
[۴۱]	۱۹	عصاره گزنه	Fe ₃ O ₄ /polyaniline
پژوهش حاضر	۳۰-۲۰	چای سیاه	nZVI@Fe ₃ O ₄



شکل ۶ نمودار VSM برای نانوذره‌های nZVI@Fe₃O₄

در دهه گذشته، پژوهشگران روش‌های سبز متفاوتی با به‌کارگیری عصاره گیاهان متفاوت ریزاندامگان و ... برای تهیه نانوذره‌های مغناطیسی بر پایه آهن توسعه داده‌اند. در

نتیجه گیری

از این روش برای ایجاد ویژگی مغناطیسی برای nZVI تهیه شده فاقد این ویژگی استفاده کرد. ویژگی ابرپارامغناطیسی نانوذره های Fe_3O_4 امکان استفاده این ذره ها برای اهداف متفاوت پزشکی، صنعتی و ... را فراهم ساخته است. اندازه این ذره ها تعیین کننده کاربرد نهایی آن ها است. طبق تصاویر TEM و الگوهای پراش پرتو ایکس و بررسی های BET، میانگیت اندازه نانوذره ها کمتر از ۳۰ نانومتر تعیین شد. افزون بر ارزیابی و غیرسمی بودن روش تهیه شده پیشنهادی، نانوذره های هسته/پوسته به دست آمده، به دلیل ویژگی مغناطیسی می توانند با یا بدون اصلاح سطح برای اهداف جذب سطحی و کاتالیزی مورد استفاده قرار گیرند.

در این پژوهش نانوذره های $nZVI@Fe_3O_4$ با ساختار هسته/پوسته شامل هسته nZVI به روش سبز و پوسته Fe_3O_4 به روش هم رسوبی شیمیایی تهیه شدند. نانوذره های تهیه شده ساختار و اندازه مناسبی داشتند. استفاده از سرباره فولاد و ضایع های آهن به عنوان منبع عنصر آهن در این روش تهیه شده می تواند موجب بازگشت این مواد به چرخه مصرف شود. همچنین، فراوانی گیاه چای در منطقه شمال کشور و امکان استفاده از عصاره آن به عنوان عامل کاهنده، روش پیشنهادی را به عنوان روشی بسیار دوستدار محیط زیست معرفی می کند. طیف های FTIR، تشکیل لایه های Fe_3O_4 را بر nZVI تایید می کند. در نتیجه می توان

مراجع

- [1] Huang, G.; Xiao, Z.; Zhen, W.; Fan, Y.; Zeng, C.; Li, C.; *Water Res.* 175, 115684, 2020.
- [2] Moslehyani, A.; Ismail, A.F.; Matsuura, T.; Rahman, M.A.; Goh, P.S.; "Membrane Separation Principles and Applications", Elsevier, USA, 85-110, 2019.
- [3] Miklos, D.B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K.G.; Drewes, J.E.; Hübner, U.; *Water Res.* 139, 118-31, 2018.
- [4] Santhosh, C.; Velmurugan, V.; Jacob, G.; Jeong, S.; Grace, A.N.; Bhatnagar, A.; *Chem. Eng. J.* 306, 1116-37, 2016.
- [5] Dąbrowski, A.; *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, 135-224, 2001.
- [6] Mohammed, A.; Isra'a S.; *Environ. Technol. Innov.* 10, 162-74, 2018.
- [7] Chu, X.; Hou, Y.; "Magnetic Nanomaterials - Fundamentals, Synthesis and Applications", John Wiley & Sons, USA, 2017.
- [8] Hasany, F.; Ahmed, I.; Jose, R.; Rehman, A.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* 1(1), 1-11, 2011.
- [9] Majidi, S.; Zeinali, F.; Farkhani, S.; Soleymani, M.; Akbarzadeh, A.; *Artife Cell Nanomed. B* 44, 722-34, 2016.
- [10] Ken, D.S.; Sinha, A.; *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 14, 100344, 2020.
- [11] Stefaniuk, M.; Oleszczuk, P.; Ok, Y.; *Chem. Eng. J.* 287, 618-32, 2016.
- [12] Thomas, C.; Rosales, J.; Polanco, J.; Agrela, F.; "New Trends in Eco-efficient and Recycled Concrete", Woodhead Publishing, UK, 169-90, 2019.
- [13] Asi, I.; Qasrawi, H.; Shalabi, F.; *J. Civ. Eng.* 34, 902-11, 2007.
- [14] Machado, S.; Pinto, S.; Grosso, J.P.; Nouws, H.; Albergaria, J.; Delerue-Matos, C.; *Sci. Total Environ.* 445-446, 1-8, 2013.
- [15] Plaza, M.; Domínguez-Rodríguez, G.; Castro-Puyana, M.; Marina, M.; "Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications", Woodhead Publishing, UK, 177-232, 2018.
- [16] Raftani Amiri Z.; Maddah, P.; *J. Food Res.*, 25(3), 419-426, 2015.
- [17] Astill, C.; Birch, M.; Dacombe, C.; Humphrey, P.; Martin, P.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 5340-7, 2001.

- [18] Bucić-Kojić, A.; Planinić, M.; Tomas, S.; Bilić, M.; Velić, D.; *Journal of Food Engineering* 81, 236-42, 2007.
- [19] Babu, B.; Rastogi, N.K.; Raghavarao, K.; *Chemical Engineering and Processing* 47, 83-9, 2008.
- [20] Khan, M.; Abert-Vian, M.; Fabiano-Tixier, A.; Dangles, O.; Chemat, F.; *Food Chem.* 119, 851-8, 2010.
- [21] Spigno, G.; Faveri, D.; *Journal of Food Engineering* 93, 210-7, 2009.
- [22] Alonso-Salces, R.; Korta, E.; Barranco, A.; Berrueta, L.; Gallo, B.; Vicente, F.; *J Chromatogr A.* 933, 37-43, 2001.
- [23] Fiori, L.; de Faveri, D.; Casazza, A.; Perego, P.; *CyTA-J. Food* 7, 163-71, 2009.
- [24] Zderic, A.; Zondervan, E.; *Chem. Eng. Res. Des.* 109, 586-92, 2016.
- [25] Rofigari Haghghat, S.; Sabori Helestani, S.; Cheraghi, K.; Shokrgozar, S.A.T.; *Journal of water and soil science*; 13(47), 437-442, 2009.
- [26] Li, D.; Jiang, J.; *Int. J. Food Sci. Nutr.* 61, 837-45, 2010.
- [27] Veerabhadraswamy, M.; Devaraj, T.; Jayanna, B.; *Anal. Chem. Lett.* 8, 757-68, 2018.
- [28] Gottimukkala, K.; Harika, R.; Zamare, D.; *J. Nanomed Biother. Discov.* 7, 151, 2017.
- [29] Mystrioti, C.; Sparis, D.; Papasiopi, N.; Xenidis, A.; Dermatas, D.; Chrysochoou, M.; *Bulletin of environmental Contamination and Toxicology.* 94, 302-7, 2015.
- [30] Liu, A.; Liu, J.; Han, J.; Zhang, W-x.; *J. Hazard Mater.* 322, 129-35, 2017.
- [31] Loh, K.S.; Yook Heng, L.; Musa, A.; Salmah, A.; Ishak, Z.; *Sensors.* 8, 2008.
- [32] Shahwan, T.; Abu Sirriah, S.; Nairat, M.; Boyacı, E.; Eroğlu, A.E.; Scott, T.B.; *Chem. Eng. J.* 172, 258-66, 2011.
- [33] Chang, P.; Yu, J.; Ma, X.; Anderson, D.; *Carbohydr. Polym.* 83, 640-4, 2011.
- [34] Huang, L.; Luo, F.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R.; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137, 154-9, 2015.
- [35] Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M.; "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface area, Pore size and Density", Springer Science & Business Media, Dordrecht, 2012.
- [36] Sing, K.S.; Williams, R.T.; *Adsorption Science & Technology* 22, 773-82, 2004.
- [37] Singh, R.; Misra, V.; Singh, R.P.; *J. Nanopart. Res.* 13.4063-73, 2011.
- [38] Ma, M.; Zhang, Y.; Yu, W.; Shen, H.; Zhang, H.; Gu, N.; *Cclloid Surface. A* 212, 219-26, 2003.
- [39] Aharoni, A.; Jakubovics J.; *Philos. Mag. B* 24, 1892-4, 1988.
- [40] Nnadozie, E.C.; Ajibade, P.A.; *Mater Lett.* 263, 127145, 2020.
- [41] Izadi, M.; Shahrabi, T.; Ramezanzadeh, B.; *J. Ind. Eng. Chem.* 57, 263-74, 2018.