دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

**سال ششم شماره‌ی ۲۲**
**بهار ۱۳۹٤، صفحات ۱۷-۱۳**

# استفاده از میکرو راکتور به‌عنوان تکنیک تشدید فرآیند (PI) در سنتز نانوذرات

رامین زادغفاری *
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران
بهاره خداشناس
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران
سبحان دئفه جعفری
گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی ومهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران
(دریافت مقاله اسفند ۱۳۹۳ و تایید خرداد ۱۳۹۴ )

## چکیده

در قرن اخیر استفاده از نانوذرات به‌دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد و کاربردهای گسترده در زمینه‌های مختلف، گسترش یافته است. هم‌چنین به‌دلیل گسترش روز افزون صنایع ، انجام فرآیند به‌گونه‌ای که مصرف انرژی، فضا و هزینه‌ها به حداقل خود برسند بسیار حائز اهمیت می‌باشد. تکنولوژی تشدید فرآیند (PI) ، بر تکنولوژی کوچک‌تر، پاک‌تر و به لحاظ انرژی کارآمدتر تکیه دارد. با توجه به فواید تکنیک‌های تشدید فرآیند (PI)، استفاده از آن به منظور سنتز نانو ذرات مختلف موجب کاهش هزینه‌ها، افزایش راندمان تولید و نیز کاهش تولید مواد آلاینده در انتهای فرآیند خواهد شد. هدف کلی مقاله حاضر، مروری کوتاه بر کاربرد میکرو راکتور به‌عنوان نوعی فن‌آوری جهت تشدید فرآیند (PI) اعمالی در سنتز نانو ذرات می‌باشد.

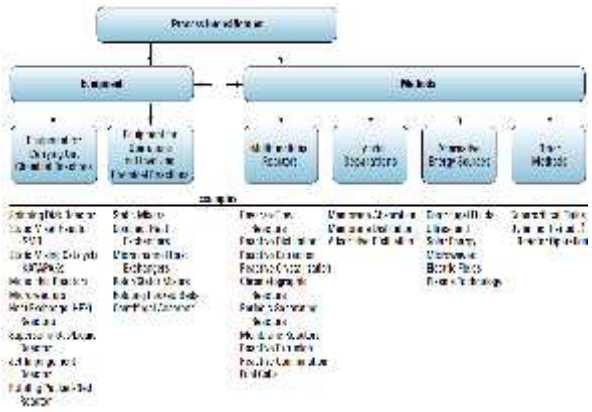
**کلیدواژه**: تشدید فرآیند [۱](PI) ، نانو ذرات، سنتز، میکرو راکتور [۲]

[۱] Process Intensification
[۲] Microreactor
*Email: r-zadghaffari@iau-ahar.ac.ir

## مقدمه

از آن‌جا که نانو ذرات، پلی بین حالت حجیم مواد و حالت اتمی یا مولکولی هستند بسیار مورد توجه می‌باشند. پیش‌بینی شده است در قرن ۲۱ فناوری نانو به میزان قابل توجهی علم، اقتصاد و زندگی روزمره را تحت تأثیر قرار دهد و تبدیل به یکی از نیروهای محرک انقلاب صنعتی بعدی شود.جنبه‌های مختلف از این تکنولوژی جدید شامل تولید، تعیین خواص و تغییرات ساختاری در مقیاس نانو می‌باشد. استفاده از نانو ذرات در قرن اخیر به دلیل دارا بودن ویژگی‌ها وخصوصیات شیمیایی و مکانیکی مشخص و تعریف شده‌ی آن‌ها، بسیار مورد توجه است. از میان نانوذرات مختلف نانوذرات فلزی امید بخش‌ترین بخش هستند و این به دلیل خواص ضدباکتری آن‌هاست که به دلیل نسبت سطح به حجم بالایی که این ذرات دارند رخ می‌دهد. این موضوع با توجه به مقاومت رشد میکروبی در برابر یون‌های فلزی، آنتی بیوتیک‌ها و توسعه‌ی سویه‌های مقاوم، بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. تغییر در اندازه یا سطح ترکیب می‌تواند ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات را تغییر دهد. در دهه‌های اخیر استفاده از نانو ذرات فلزی به دلیل کاربردهای گسترده‌ای که در صنایع مختلف دارند بسیار رواج یافته است [۱]. با توجه به کاربردهای گسترده‌ی نانو ذرات، استفاده از تکنولوژی تشدید فرآیند (PI)،که تکنولوژی سازگار با محیط‌زیست، کوچک‌تر و به لحاظ انرژی کارآمد می‌باشد موجب کاهش هزینه‌ها و کارآمدی بیش‌تر فرآیند خواهد شد[۲]،[۳]. واژه‌ی تشدید فرآیند نخستین بار در سال ۱۹۷۰، توسط کلیمن[۱] و رامشا[۲] ارائه شد. رامشا درمیان سایرین، پیش گام در زمینه تشدید فرآیند شد. در دو دهه‌ی اخیر تعاریف متفاوتی از این واژه ارائه شده است. کراس و رامشا تشدید فرآیند را به‌صورت زیر تعریف کردند:

تشدید فرآیند واژه‌ای است که برای توصیف استراتژی کاهش سایز واحد شیمیایی جهت دست‌یابی به محصول هدف [۲]. تجهیزات و روش‌های تشدید فرآیند در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: تجهیزات تشدید فرآیند [۴]

همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، می‌توان تشدید فرآیند (PI) را به دو قسمت کلی تقسیم کرد: در مورد اول تشدید به‌وسیله‌ی ابزار و تجهیزات صورت می‌گیرد که برای مثال می‌توان به میکروراکتورها و میکرومیکسرها اشاره کرد و در مورد دوم تشدید به‌وسیله‌ی روش انجام می‌شود مانند راکتورهای یک‌پارچه شده [۳] [۱]، [۴].

با توجه به کاربردهای گسترده‌ی نانو ذرات در زمینه‌های گوناگون سنتز این مواد بسیار مورد توجه می‌باشد. استفاده از تشدید فرآیند در سنتز نانو ذرات ، امکان تولید در مقیاس صنعتی را به گونه‌ای که بر تکنولوژی کوچک‌تر، پاک‌تر و به لحاظ انرژی کارآمدتر تکیه داشته باشد، فراهم می‌سازد. در مقاله‌ی حاضر تلاش شد که به نمونه‌ای از کاربرد ابزارهای تشدید فرآیند (PI) به منظور سنتز نانو ذرات اشاره شود.

## مواد و روش‌ها

مقالات و منابع گوناگون به منظور مطالعه و بررسی ابزارهای تشدید فرآیند به‌منظور سنتز نانو ذرات از طریق سایت Google، مجلات Elsevier، springer و ... با استفاده از کلمات کلیدی: نانو ذرات، سنتز، تشدید فرآیند(PI) و میکروراکتور استخراج شدند.

---

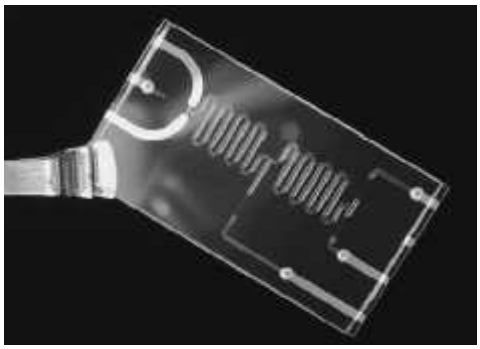
[۱] Kleemann
[۲] Ramshaw
[۳] Integrated Microreactor

## روش‌های تشدید فرایند (PI) در سنتز نانو ذرات

در چند دهه‌ی اخیر سنتز نانو ذرات و مطالعه‌ی ویژگی-های آن‌ها به‌دلیل کاربردهای گسترده، توجه دانشمندان بسیاری را در حوزه‌های مختلف به خود جلب نموده است [۵]. به‌طور کلی سنتز نانو ذرات از طریق سه روش: فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام می‌پذیرد [۶]. امروزه انواع مختلفی از تکنولوژی‌های PI از جمله: میکروراکتور و راکتور دیسک چرخان (SDR)[۱] به گونه‌ی موفقیت‌آمیزی به منظور سنتز نانوذرات، توسط محققین مختلف به کار گرفته شده و نتایج مطلوبی نیز به‌دست آورده اند [۷]،[۸]،[۹]،[۱۰].

## میکرو راکتور

میکرو راکتورها به طور کلی شامل شبکه‌ای از کانال‌های میکروسایز هستند (mm ۳۰-۱۰) که روی زیر لایه ی جامد نشانده شده‌اند. کاربرد میکرور اکتورها در دو دهه‌ی اخیر پیش رفت چشم‌گیری داشته است [۱۱]. گرچه جریان در میکروراکتورها اساساً به نوع آرام گرایش دارد، (معمولاً Re < ۱۰۰)، انتقال جرم مؤثر به‌واسطه‌ی طول بسیارکوتاه مسیر انتشار که با قطر کانال‌ها تعیین شده، قابل دست‌یابی است [۱۲]. استفاده از میکرو راکتورها موجب انجام بهتر و راحت‌تر واکنش‌های شیمیایی شناخته شده می‌شوند. نسبت سطح به حجم بالای میکرور اکتورها از جمله‌ی ویژگی‌های آن‌هاست که موجب ارتباط بیش‌تر واکنش دهنده‌ها و در نتیجه افزایش سرعت انجام واکنش‌های شیمیایی خواهد شد[۱۳]،[۱۴]. میکرو راکتورها از موادی مانند: سرامیک، شیشه، مواد پلی‌مری، استیل ضد زنگ، سیلیکون و... ساخته می‌شوند[۱۵]، [۱۶]، [۱۷]. نمونه‌ای از میکرو راکتور شیشه‌ای در شکل ۲ نشان داده است.



شکل ۲: میکرو راکتور شیشه ای [۱۶]

## سنتز نانو ذرات با استفاده از میکرو راکتور

امروزه از تکنولوژی میکرو راکتور و میکرو فرآیند به-منظور سنتز مواد آلی و نانو ذرات استفاده می‌شود.

Wagner و همکارانش نخستین گروهی بودند که قادر به سنتز نانو ذرات طلا با استفاده از میکرو راکتور شدند. در این تحقیق، اسکوربیک‌اسید به‌عنوان عامل احیاءکننده و polyvinylpyrrolidone به‌عنوان تثبیت‌کننده (جلوگیری از تجمع نانو ذرات تولیدی) مورد استفاده قرار گرفت. سایز نانو ذرات تولیدی در این پژوهش در محدوده ی nm ۲۴ -۱۵ گزارش شد [۱۸]. Singh و همکاران (۲۰۰۷) ، موفق به سنتز شیمیایی نانوذرات طلا در در یک میکرو راکتور بسته ای (Batch Format) شدند. از مزایای این میکرو راکتور می‌توان به: جریان پیوسته، مقدار کم حلال، واکنش سریع‌تر، اتلاف کم‌تر وکنترل بهتر واکنش اشاره نمود. زمان واکنش از چند ثانیه تا نیم ساعت انتخاب و بررسی و در نتیجه سایز نانوذرات با تغییر شدت جریان افزودنی‌ها تنظیم شد [۱۹]. Zhang و همکارانش با استفاده از میکرو راکتور لوله‌ای جریان پیوسته[۲] قادر به سنتز نانو ذرات نقره شدند [۲۰]. Krishnadasan و همکارانش (۲۰۰۴) با استفاده از میکرو راکتور شیشه‌ای با پهنای ۱۷۰μm، عمق ۸۰ μm و طول ۴۰ cm نانو ذرات کادمیوم سلنید (CdSe) را سنتز نمودند. سنتز با واکنش مستقیم میان سلنیم (Se) و کادمیوم استات($Cd(AcO)_2$) در محیط کشت trioctylphosphineoxide(TOPO)- trioctylphosphine تحت جو نیتروژنی انجام شد. در این بررسی مشخص شد که سایز میانگین نانو ذرات تولیدی با

[۱] Spinning Disc Reactor
[۲] Continuous Flow Tubular Microreactor

افزایش دما از ۲۲۰ به ۲۷۰ درجه سانتی‌گراد ، از ۰/۹ به ۱/۱۴ نانومتر افزایش می‌یابد [۲۱]. Kohler و همکارانش با استفاده از میکرو راکتور بر پایه ی میکرومیکسر سیلیکونی، قادر به تولید نانو ذرات طلا شدند. واکنش با استفاده از واکنش-دهنده‌های مختلف از جمله: اسکوربیک‌اسید و سولفات آهن[۱] به‌عنوان عامل احیاءکننده و پلی‌وینیل الکل[۲]، سدیم متاسیلیکات[۳]و تتراکلرواوریک‌اسید[۴] انجام شد[۲۲]. Singh و همکارانش (۲۰۰۹) نانو ذرات فلزی طلا و نقره را در میکروراکتور polydimethylsiloxane (PDMS) سنتز نمودند. واکنش با استفاده از محلول نمک‌های فلزی و عامل احیاءکننده‌ی borohydride باtri-sodium citrate به‌عنوان عامل کپینگ (capping agent) انجام شد. مدت زمان مورد نیاز برای انجام واکنش در میکروراکتور حدود ۵ دقیقه در دمای اتاق گزارش شد. افزایش غلظت احیاءکننده منجر به تولید نانو ذرات کوچک‌تر شد[۲۳].

Song و همکاران با استفاده از میکرو راکتور پلی‌مری نانو ذرات کبالت را سنتز نمودند. طول کانال میکروراکتور ۴۸ cm عرض آن ۴۰۰ µm –۱۵۰ و عمق آن ۷۰۰ µm–۳۰۰ گزارش شد. واکنش با احیای $CoCl_2$ در tetrahydrofuran (THF) توسط lithiumhydrotriethylborate ($LiBH(C_2H_5)_3$) به‌عنوان عامل احیاءکننده و ۳- (N, N - دی‌متیل دو دسیل آمونیا پروپان سولفونات[۵] (SB12) به‌عنوان تثبیت‌کننده انجام شد [۲۴]. Wang و همکاران نانو ذرات تیتانیا با سایز ۱۰ nm ~ را با استفاده از میکروراکتور سرامیک/شیشه که در آن طول، عمق و پهنای کانال به‌ترتیب ۹ cm ، ۲۰۰µm و ۳۶۰ µm بود، سنتز نمودند [۲۵]. Lin و همکارانش با استفاده از میکرو راکتور لوله‌ای قادر به سنتز نانو ذرات نقره شدند. در این بررسی مشخص شد که می‌توان به راحتی سایز نانوذرات تولیدی را با تغییر ریت جریان واکنش تغییر داد. به‌گونه ای که با افزایش ریت جریان واکنش از ۰/۰۸ به ۰/۶ $ml\ min^{-1}$ ، سایز نانو ذرات تولیدی از ۳ به ۱۲ نانومتر افزایش یافت [۲۶]. Patil و همکارانش (۲۰۱۲) با استفاده از سدیم بوروهیدرید[۶] و نمک فلزی نیترات نقره، نانو ذرات نقره را در میکروراکتور سنتز نمودند. سایز نانو ذرات نقره ی تولیدی در شرایط بهینه در این تحقیق ، ۷-۳ نانومتر گزارش شد[۹]. Appalakutti و همکارانش (۲۰۱۵) نانو ذرات کرومیت مس ($CuCr_2O_4$)[۷] با سایزی در محدوده‌ی nm ۳۰۰–۱۹۲ را در میکروراکتور جریان پیوسته[۸] سنتز نمودند. در این آزمایش نیترات مس و نیترات کروم به‌عنوان پیش ماده مورد استفاده قرار گرفتند[۲۷].

## بحث و نتیجه گیری

امروزه تشدید فرآیند (PI) ازآن جهت که بر تکنولوژی کوچک‌تر، پاک تر و به لحاظ انرژی کارآمدتر تکیه دارد به یکی از متداول‌ترین روش‌ها در مهندسی شیمی تبدیل شده است. در مقاله‌ی حاضر، میکرو راکتور به‌عنوان بخش کوچکی از تجهیزات رایج تشدید فرآیند به منظور سنتز نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفت.

در بررسی‌ها مشخص شد که با استفاده از میکروراکتورها می‌توان انواع مختلفی از نانو ذرات از جمله نانو ذرات فلزی را سنتز نمود. هم‌چنین مشخص شد که با تغییر شرایط واکنش از جمله: دما، ریت جریان، واکنش دهنده‌ها می‌توان به راحتی سایز نانو ذرات تولیدی را تنظیم نمود. از جمله مزیت‌های میکرو راکتور می‌توان به بالا بودن نسبت سطح به حجم آن اشاره کرد که موجب سرعت بخشیدن به فرآیند انتقال جرم و حرارت و در نتیجه انجام سریع‌تر واکنش خواهد شد. استفاده از میکرو راکتور دارای مزیت‌هایی نسبت به فرآیندهای ناپیوسته (Batch) می‌باشد که از این میان

[۱] Fe(II) sulphate
[۲] Polyvinyl alcohol
[۳] Sodium metasilicate
[۴] Tetrachloroauric acid
[۵] 3-(N,N-dimethyldodecyl ammonia) Propane sulfonate
[۶] Sodium borohydride
[۷] Copper chromite
[۸] Continuous flow microreactor

می‌توان به: ۱) حجم کوچک و مسیر کوتاه که منجر به یک نواختی شرایط واکنش و در نتیجه تشکیل محصولات جانبی کم‌تر خواهد شد، ۲) تولید مواد شیمیایی خطرناک در مقادیر زیاد و به گونه‌ای ایمن با استفاده از میکرو راکتور، ۳) نیاز اندک به واکنش دهنده‌ها، ۴) حوزه‌ی گسترده‌تر شرایط عملیاتی، ۵) بهینه‌سازی بهتر و سریع‌تر راکتورهای تولیدی مرسوم به دلیل داده‌های سینتیکی بهتر در میکرو راکتورها و ... اشاره کرد.

با توجه به کاربردهای روز افزون نانو ذرات در زمینه‌های مختلف استفاده از روش‌هایی ایمن، ارزان و کارآمد به منظور سنتز این ذرات همواره مورد توجه میباشد. از آن‌جایی‌که نتایج به‌دست آمده از مطالعات نشان دهنده‌ی کارآیی مطلوب میکرو راکتورها در این زمینه می‌باشند، توسعه‌ی آن-ها به منظور کنترل هرچه بیش‌تر بر سایز و شکل نانو ذرات تولیدی و نیز منجر شدن نتایج حاصل از این تحقیقات به تولید در ابعاد صنعتی نیازمند انجام مطالعات و تحقیقات بیش‌تر در آینده می‌باشد.

## منابع


[1] Khodashenas, B., Ghorbani, H. R.,2015, Evaluation of the effective factors on size and anti-bacterial properties of biosynthesized silver nanoparticles., International journal of Nanodimension, 6(2),111-127.

[2] Cross,W.T., Ramshaw,C.,1986, Process intensification: laminar flow transfer., Chemical Engineering Research and Design, 64(4), 293-301.

[3] Kumar,V., Nigam, K. D. P.,2012, Process intensification in green synthesis., Green Processing and Synthesis, 1, 79–107.

[4] Stankiewicz, A., Moulijn, J.A.,2000, Process intensification: transforming chemical engineering., Chem. Eng. Prog .96, 22-34.

[5] McNeil, S. E ., Leukoc,J., 2005, Nanotechnology for the Biologist. Biol.78,585-594.

[6] Ghorbani, H. R., Safekordi,A.A., Attar,H., Rezayat Sorkhabadi, S. M., 2011, Biological and non-biological Methods for silver nanoparticles synthesis, Chem. Biochem. Eng. Q. ,25 (3) ,317–326.

[7] Kulkarni, S.J.,2015,Process Intensification and nanomaterials: a short review., Internation. Journal of Research, 2(1), 392-396.

[8] Kumar, V., Nigam, K. D. P.,2012, Green Processing and Synthesis, 1, 79–107.

[9] Patil, G.A., Baric, M.L., Bhanvasea, B.A., S. Mishrac, Vivek Ganvirb., Sonawaned, S.H.,2012, Continuous synthesis of functional silver nanoparticles using microreactor: effect of surfactant and process parameters., Chemical Engineering and Processing, 62 , 69– 77.

[10]Wasique, H. Khan., Virendra, K. Rathod.,2014, Process intensification approach for preparation of chromium nanoparticles via solvent–nonsolvent nanoprecipitation using spinning disc reactor., Chemical Engineering and Processing, 80 , 1–10.

[11]Kandilikar, S. G., E.d.,2007, Proceedings of the ASME, 5th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels (ICNMM 2007), Mexico.

[12] Boodhoo, K., Harvey, A.,2013, Process Intensification: An Overview of Principles and Practice, Process Intensification Technologies for Green Chemistry: Engineering Solutions for Sustainable Chemical Processing; Wiley, New York, 1–31.

[13] Salomon,P.,2005, Product-Technology Roadmap for Microsystems, A Nexus Task Force Report, WTC Wicht Technologie Consulting: Berlin. Germany.

[14] Freitag,A., Dietrich, T.R., Scholz,R., Link ,S.,2009, Sensors for Online Control in Microreactors., Sensor Magazine, 2, 62-63.

[15] Dietrich, T. R., Freitag, A., Scholz, R.,2005, Chem. Eng. Technol., 28, 477.

[16] Watts, P., Haswell, S. J.,2005, The application of microreactors for small scale organic synthesis., Chem. Eng. Technol., 28(3), 290–301.

[17] Singh, A., Malek, C.K., kulkarni, S.K., 2010, Development in microreactor technology for nanoparticle synthesis., International Journal of Nanoscience, Vol. 9, Nos. 1 & 2 , 93–112. DOI: 10.1142/S0219581X10006557.

[18] Wagner, J., Kirner, T., Mayer, G., Albert, J., Köhler, J.,2004, Generation of metal nanoparticles in a Microchannel reactor., Chem. Eng. J., 101, 251–260.

[19] Singh,A., Malek, C.K., Kulkarni, S. K.,2007, Gold Nanoparticle Synthesis at Room Temperature using Microreactor, Presented at International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, India.

[20] Zhang, L.X., Terepka, A.D., Yang,H., 2004, 'Synthesis of silver nanoparticles in a continuous flow tubular microreactor., Nano Lett.,.4, 2227.

[21] Krishnadasan, S., Tovilla, J., Vilar, R., deMello, A. J. and deMello,J.C., Mater. J.,2004, Chem., 14, 2655.

[22] Kohler, J. M., Wagner, J. and Albert, J., Mater., J.,2005, Chem. 15, 1924 .

[23] Singh, A., Shirolkar, M., Malek, C. K., Lalla, N. P. and Kulkarni, S. K.,2009, Int. J. Nanotechnol. 8, 541.

[24] Song, Y., Modrow, H., Henry, L. L., Saw, C. K., Doomes, E. E., Palshin, V. and Kumar, C. S. S. R.,2006, Chem. Mater., 18, 2817.

[25] Wang, H., Nakamura, H., Uehara, M., Miyazakia, M. and Maeda, H.,2002, Chem. Commun, 1462.

[26] Lin, X. Z., Terepka, A. D. and Yang, H.,2004, Nano Lett., 4, 2227.

[27] Appalakutti, S ., Sonawane, S., Bhanvase, B.A., Mittal,V., Ashokkumar, M.,2015, Process intensification of copper chromite (CuCr2O4) nanoparticle production using continuous flow microreactor., Chem. Eng. Process, 89:28–34.