

بررسی اثر میدان الکتریکی روی نانوذره‌های نقره پایدار شده با سیترات و پلی‌وینیل‌پیرولیدون

رضا فرجی یابیچی

گروه نانو فناوری، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۳۱۱-۱۴۱۱۵ تهران، ایران

مهرداد منطقیان*⁺

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۳۱۱-۱۴۱۱۵ تهران، ایران

چکیده: بررسی اثر میدان الکتریکی بر روی نانوذره‌ها، می‌تواند در تصفیه الکتروشیمیایی پساب‌های صنعتی و شهری آلوده شده به نانوذره‌های دارای اهمیت باشد. زیرا حضور بیش از مقدار مجاز نانوذره‌ها در محیط زیست می‌تواند برای موجودهای زنده و بشر خطرناک باشد. رفتار نانوذره‌های نقره در میدان الکتریکی اعمال شده، بیش تر به عامل پایدارکننده آن‌ها بستگی دارد. این پژوهش، رفتار نانوذره‌های نقره و پایدارکننده‌های آن‌ها را در میدان الکتریکی بررسی می‌کند؛ که از آن به نام فرایند الکتروکواگولاسیون (EC) یاد می‌شود. نقره نیترات و هیدرازین هیدرات به ترتیب به عنوان منبع یون‌های نقره و عامل احیاگر به کار گرفته شدند. در آزمایش‌های جداگانه، سدیم سیترات و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) به عنوان پایدارکننده‌های نانوذره‌های نقره مورد استفاده قرار گرفتند. با اعمال جریان الکتریکی با ولتاژهای گوناگون، پایداری ذره‌ها بررسی شد. بازده فرایند الکتروکواگولاسیون برای محلول‌های کلوئیدی نانوذره‌های نقره پژوهش شد. در مورد سدیم سیترات، پس از اعمال ۹۰ دقیقه میدان الکتریکی در ولتاژهای گوناگون، پیک جذب نانوذره‌های نقره ناپدید شد؛ که به موجب آن ۹۹/۹۱ درصد نانوذره‌های نقره از محیط محلول کلوئیدی حذف شدند. در مورد نانوذره‌های پایدار شده با PVP، پس از گذشت مدت زمان ۱۰ دقیقه از آغاز فرایند EC در ولتاژهای گوناگون، پیک جذب نانوذره‌های نقره از بین رفت و میزان بازده حذف نانوذره‌های نقره به ۹۹/۹۸ درصد رسید. بر مبنای این نتیجه‌ها، نانوذره‌های نقره سنتز شده به وسیله سدیم سیترات، به نسبت پایدار می‌باشند؛ درحالی‌که نانوذره‌های تهیه شده توسط پایدارکننده PVP، برای تشکیل لجن مناسب بوده و در میدان الکتریکی، به آسانی آگلومره می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: نانوذره‌های نقره؛ سدیم سیترات؛ PVP؛ پایدارکننده؛ میدان الکتریکی.

KEYWORDS: Silver nanoparticles; Sodium citrate; PVP; Stabilizer; Electrical field.

مقدمه

اعمال میدان الکتریکی روی یک محلول حاوی ذره‌ها به صورت معلق، سوسپانسیون و امولسیون، در جهت منعقد کردن آن‌ها،

الکتروکواگولاسیون (EC)^(۱) نامیده می‌شود. به تازگی فناوری الکتروکواگولاسیون به عنوان یک روش الکتروشیمیایی برای

*عاهده دار مکاتبات

+E-mail: manteghi@modares.ac.ir

(۱) Electrocoagulation

در طول فرایند می‌باشد [۲۳]. ویژگی‌ها و برتری‌های یاد شده برای فرایند EC، از پایین بودن هزینه عملیاتی و یا به عبارتی دیگر از مناسب بودن اجرای فرایند از لحاظ اقتصادی حکایت می‌کنند [۵]. در فرایند EC، برهمکنش بین منعقد کننده و آلاینده بسیار پیچیده می‌باشد. پس از اعمال میدان الکتریکی، الکترودهای آلومینیومی یا آهنی (به‌عنوان الکترودهای ارزان و در دسترس)، در درون آب آلوده حل می‌شوند؛ این الکترودها به سرعت به گونه‌های پلیمری و مونومری هیدروکسید فلزی هیدرولیز می‌شوند [۱۷، ۱۲]. این گونه‌های ایجاد شده، آلودگی‌های موجود در آب را جذب سطحی می‌کنند و در نتیجه ذره‌های معلق را ناپایدار کرده و موجب کلوخه شدن آن‌ها می‌شوند [۱۴، ۶، ۱]. نیروی یونی، غلظت فلز و pH محلول، عامل‌هایی هستند که بر روی حلالیت، نوع و مقدار گونه‌های تولید شده، اثر می‌گذارند [۲۹، ۱۶، ۴]. لجن تولید شده در طول فرایند EC به دو روش از محیط آبی حذف می‌شود:

۱- شناور شدن لجن توسط گاز هیدروژن تولید شده در سطح الکترو کاتد،

۲- رسوب لجن در ته راکتور [۲۴، ۱۴، ۴].

به دلیل توقف تولید هیدروژن پس از پایان فرایند و همچنین افزایش دانسیته لجن در طول فرایند، لجن شناور سرانجام رسوب می‌کند. فرایند جذب سطحی آلاینده توسط گونه‌های هیدروکسید فلزی، ترکیبی از فرایندهای بسیار پیچیده مانند انعقاد جارویی^(۲)، ایجاد کمپلکس^(۳)، هم‌رسوبی و خنثی‌سازی الکتریکی می‌باشد [۳۰، ۲]. خنثی‌سازی الکتریکی ذره‌های دارای بار منفی، توسط کاتیون‌های تولید شده و انعقاد ذره‌ها به وسیله‌ی جاروب کردن آن‌ها، مهم‌ترین مکانیسم‌های الکترودهای آهنی و آلومینیومی استفاده شده در فرایند EC می‌باشند [۳۱، ۳۰، ۷]. جاذب‌ها، بار منفی ذره‌های پراکنده در درون محلول را برای آسان کردن آگلومره شدن و انعقاد ذره‌ها، خنثی می‌کنند و بدین ترتیب موجب آگلومره شدن نانوذره‌ها و حذف آن‌ها از داخل محلول می‌شوند [۳۳-۳۱].

واکنش‌هایی که در طول فرایند EC روی سطح الکترودها رخ می‌دهند، در اکثر منابع [۳۴، ۱۹]، به‌طور مفصل بحث شده است؛ بنابراین از تکرار آن‌ها در این پژوهش خودداری می‌شود.

نانوذره‌های نقره به دلیل خواص بی‌همتای آن‌ها مانند خاصیت کاتالیستی، ضد میکروبی، اپتیکی و نوری و به‌ویژه خاصیت هدایت الکتریکی بالا، مورد توجه بسیاری از دانشمندان واقع شده‌است [۳۷-۳۵].

تصفیه آب و فاضلاب، بسیار مورد توجه واقع شده‌است [۲، ۱]. این فناوری حداقل شامل یک جفت الکتروکاتد فلزی (آند و کاتد) می‌باشد که در درون محلول مورد آنالیز فرو برده می‌شوند [۳، ۴]. فناوری الکتروکواگولاسیون در اساس فرایندی بر مبنای جریان الکتریکی می‌باشد که ذره‌ها به صورت سوسپانسیون، امولسیون و یا آلودگی‌های حل شده در محلول‌های آبی را با استفاده از جریان الکتریکی مستقیم (DC) ناپایدار می‌سازد [۸ - ۵]. این فناوری برای تصفیه آب‌های آلوده و پساب‌های صنعتی گوناگونی مانند پساب‌های صنایع نفت و پتروشیمی [۹]، آب‌های آشامیدنی و زیرزمینی [۱۰]، پساب‌های شهری [۱۱]، آب‌های آلوده شده با فلزهای سنگین [۱۲]، کدورت [۱۳]، COD^(۱) [۱۴]، رنگ‌ها [۱۵، ۱۳، ۶]، مواد ارگانیک و آلی [۱۶]، پساب صنایع نساجی [۱۷]، سختی آب [۱۸]، آنیون‌های معدنی شامل فلوراید، آرسنیک و فسفات [۱۹]، محلول‌های شامل نانوذره‌های سیلیکا [۲۰]، روی اکسید [۲۱] و نانوذره‌های نقره [۲۳، ۲۲] به کار گرفته شده‌است. کاربردهای یاد شده برای فرایند الکتروکواگولاسیون، استقبال گسترده از این فرایند در یک دهه اخیر را به روشنی نشان می‌دهد [۲۴]. نیاز نداشتن به افزودن مواد شیمیایی مکمل، سادگی در بهره‌برداری، کاهش چشمگیر لجن تولیدی [۲۵، ۷]، تولید نشدن آلودگی ثانویه [۱۸، ۲]، قابل استفاده در مقیاس کوچک، مقرون به صرفه بودن و پایین بودن انرژی و هزینه نگهداری دستگاه [۲۶، ۱۹] از جمله ویژگی‌های مهم و بی‌مانند فرایند EC می‌باشند.

از آنجایی که الکترون تنها واکنشگر استفاده شده در فرایند EC می‌باشد؛ بنابراین، فرایند یاد شده به نام فناوری سبز یا سازگار با محیط زیست نیز شناخته می‌شود [۲۶، ۱۷، ۱۲]. این فرایند در مقایسه با سایر فرایندهای رایج، شامل چندین برتری عمده می‌باشد؛ سرعت رسوب‌دهی یا بازدهی حذف بالا [۲۵، ۱۳، ۱۱]، نیاز نداشتن به تنظیم pH محلول پیش و پس از فرایند، توانایی تصفیه گستره بزرگی از آلودگی‌های آبی، سادگی در تصفیه آب به صورت فشرده و پیوسته، توانایی از بین بردن ذره‌های کلوئیدی بسیار ریز با مکانیسم خنثی‌سازی بار الکتریکی ذره‌ها، امکان راه‌اندازی فرایند به صورت خودکار، با انرژی یا توان مصرفی پایین و زمان ماند (زمان واکنش) کوتاه‌تر [۲۸، ۲۷] از جمله برتری‌های استفاده از فرایند EC می‌باشند. با این حال، مزیت اصلی این فرایند برای حذف آلودگی و ذره‌های کلوئیدی کوچک، تولید میدان الکتریکی پیوسته

(۱) Chemical oxygen demand

(۲) Sweep coagulation

(۳) Complexation

به ترتیب به عنوان ماده اولیه یون‌های نقره و احیاگر مورد استفاده قرار گرفتند. آزمایش‌ها در یک بشر ۱۵۰ میلی‌لیتر انجام شد که توسط همزن مغناطیسی به‌طور پیوسته هم‌زده می‌شد. دور همزن برای محلول دارای سدیم سیترات، ۵۰۰ دور بر دقیقه، و برای محلول حاوی PVP، ۸۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. در روش اول سدیم سیترات به عنوان پایدارکننده نانوذره‌های مورد استفاده قرار گرفت [۳۸]. در این روش نخست ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نیترات نقره با غلظت مشخص (۴ میلی‌مولار) تهیه شد. سپس ۵ میلی‌لیتر از محلول سدیم سیترات ۳۴ میلی‌مولار جهت پایدار کردن نانوذره‌ها، داخل محلول نقره نیترات افزوده شد. پس از چند لحظه، ۵ میلی‌لیتر از هیدرازین هیدرات ۱ میلی‌مولار، به منظور احیای یون‌های نقره، قطره قطره داخل محلول در حال هم‌خوردن افزوده شد. پس از چند دقیقه، نانوذره‌های نقره تولید شدند و رنگ محلول به رنگ قرمز اناری تغییر یافت.

در روش دوم PVP به عنوان پایدارکننده نانوذره‌های نقره در نظر گرفته شد [۳۹]. نخست ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نیترات نقره با غلظت ۴ میلی‌مولار (دقیقاً همان مقدار که در روش اول استفاده شد) تهیه شد. سپس ۱۲۰ میلی‌گرم از پودر PVP برای پایدارسازی نانوذره‌ها به درون محلول نقره نیترات که توسط همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شد، افزوده شد. پس از گذشت مدت زمان ۵ دقیقه، به منظور احیای یون‌های نقره، ۲ میلی‌لیتر از هیدرازین هیدرات ۲۰ میلی‌مولار، قطره قطره به محلول افزوده شده و محلول به مدت ۱ دقیقه دیگر هم‌زده شد. نانوذره‌های نقره سنتز شدند و رنگ محلول به رنگ سبز تیره تغییر یافت. سرانجام، سوسپانسیون^(۳) نانوذره‌های نقره به مدت ۱۵ دقیقه، با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شدند. این اقدام برای کاهش میزان فرآورده‌های ناخواسته تولید شده در زمان سنتز نانوذره‌ها، و برای کاهش کدورت محلول نانوذره‌های نقره انجام شد. مواد اولیه استفاده شده جهت سنتز نانوذره‌های نقره به هر دو روش و همچنین غلظت‌های استفاده شده از آن‌ها، در جدول ۱ ارائه شده‌است.

مشخصه یابی نانوذره‌های نقره

به منظور اثبات نانومتري بودن ذره‌های تشکیل شده و همچنین برای تعیین اندازه و ریخت شناسی نانوذره‌های نقره پیش،

ساده بودن سنتز نانوذره‌های نقره و کاربرد گسترده آن‌ها به دلیل ویژگی‌های یاد شده، به ویژه هدایت الکتریکی بالای این نانوذره‌ها، دلیل‌های استفاده از این نانوذره‌ها در این پژوهش محسوب می‌شوند. هدایت الکتریکی محیطی که برای فرایند EC انتخاب می‌شود، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و محیط با هدایت الکتریکی بالا، فرایند EC با راندمان بالا را منجر می‌شود.

با وجود چشمگیر بودن پژوهش‌های علمی مبنی بر تصفیه پساب‌های صنعتی توسط فرایند EC، پژوهش‌های بسیار اندکی درباره تصفیه‌ی پساب‌های حاوی نانوذره‌های نقره انجام شده است [۲۲، ۲۳]. اخیراً *ماتياس*^(۱) و همکاران [۲۳] در پژوهشی، از فرایند EC جهت تصفیه پساب دارای نانوذره‌های نقره استفاده کردند. در این پژوهش نانوذره‌های نقره به روش‌های مختلف سنتز شده و سپس طی فرایند EC از پساب حذف شدند. پژوهش حاضر مکمل پژوهش یاد شده بوده و ضمن رفع نقص‌های آن، به صورت جزئی‌تر و کامل‌تر به بررسی اثر انواع پارامترها در طول فرایند پرداخته است. به نظر می‌رسد، پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه، پارامترهای مؤثر مانند اثر نوع پایدارکننده، اثر غلظت پایدارکننده، ریخت شناسی ذره‌ها پیش و پس از فرایند، غلظت و اندازه نانوذره‌ها در هر لحظه از فرایند و غیره را به صورت دقیق بررسی نکرده‌اند. بنابراین، هدف این پژوهش بررسی دقیق اثر پارامترهای گوناگون بر روی کلوخه شدن نانوذره‌های نقره در میدان الکتریکی می‌باشد.

بخش تجربی

مواد آزمایش

در این پژوهش نقره نیترات با خلوص ۹۹٫۸ درصد، سدیم سیترات دو آبه با خلوص ۹۹٫۰ درصد و پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)^(۲) با وزن مولکولی ۲۵۰۰۰-۳۰۰۰۰ از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. همچنین، هیدرازین هیدرات با خلوص ۹۹٫۰ درصد از شرکت Loba Chemie تهیه شد.

روش آزمایش

سنتز نانوذره‌های نقره

نانوذره‌های نقره با استفاده از دو روش گوناگون در محیط آبی سنتز شدند. در هر دو روش، نقره نیترات و هیدرازین هیدرات

(۱) Matias

(۲) Polyvinylpyrrolidone

(۳) Suspension

جدول ۱- روش های سنتز نانوذره های به همراه نوع و غلظت مواد اولیه استفاده شده.

غلظت نیترات نقره (میلی مولار)	عامل کاهشنده		عامل پایدارکننده		روش ها
	غلظت (میلی مولار)	نوع	غلظت	نوع	
۴	۱	هیدرازین	۳۴ (میلی مولار)	سدیم سیترات	روش اول
۴	۱	هیدرازین	۶۸ (میلی مولار)		
۴	۲۰	هیدرازین	۰٫۱۲ (درصد وزنی)	PVP	روش دوم
۴	۲۰	هیدرازین	۰٫۲۴ (درصد وزنی)		

۲ سانتی متر از یکدیگر در درون رآکتور قرار داده شدند. چوب به عنوان عایق الکتریکی بین دو الکترود و همچنین برای ثابت ماندن الکترودها در داخل محلول استفاده شد.

در آزمایش های مجزا، ولتاژ اعمال شده روی نانوذره های نقره ثابت در نظر گرفته شد. پس از پایان فرایند EC، همه نمونه ها به مدت یک شب در داخل ظرف نگهداری شدند، در نتیجه لجن و نانوذره های آگلومره شده ته نشین شده و دو فاز جامد و مایع در درون محلول به وجود آمد؛ سپس فاز مایع نمونه ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis مورد آنالیز قرار گرفتند.

مشخصه یابی لخته یا لجن تشکیل شده

شکل ۲، محلول نانوذره های نقره (روش اول) پس از پایان فرایند EC را نشان می دهد. در این شکل رسوب و لجن به دست آمده از کلوخه شدن نانوذره های نقره در اثر اعمال میدان الکتریکی به روشنی دیده می شود.

پس از پایان فرایند EC، لجن و لخته های ته نشین شده در ته ظرف، جمع آوری شد. لجن جمع آوری شده در دمای اتاق خشک شده و توسط دسته هاون در درون هاون به آرامی خرد شد. اندازه و ریخت شناسی نانوذره های نقره آگلومره شده (لجن) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مورد آنالیز قرار گرفت. آنالیز طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)^(۵) برای تعیین اجزای لجن مورد استفاده قرار گرفت. این آنالیز نیز توسط دستگاه FE-SEM انجام گرفت که به EDS مجهز بود.

در زمان و پس از فرایند EC، نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, MIRA3, XMU)^(۱) و اسپکتروفتومتر مرئی - فرابنفش (UV/Vis, UV-3220, Optizen)^(۲) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

غلظت نانوذره های نقره در طول فرایند EC، پیش و پس از آن توسط آنالیز مرئی - فرابنفش و قانون بیر - لامبرت^(۳) که در ادامه توضیح داده خواهد شد، محاسبه شد.

روش کار فرایند EC

فرایند EC در یک رآکتور نایبوسته با ظرفیت ۱۵۰ میلی لیتر و در شرایط محیطی اجرا شد. شکل ۱ شمای این فرایند را نشان می دهد. از آنجایی که دمای محلول نانوذره های نقره در طول فرایند EC به تدریج افزایش می یابد، به منظور کنترل دمای محلول، رآکتور در داخل حمام آب قرار داده شد. در این راستا، دماسنج الکلی به منظور اندازه گیری دمای محلول استفاده شد.

در این سامانه، فرایند الکتروشیمیایی توسط یک جفت الکترود از جنس آلومینیوم ناخالص و ژنراتور DC^(۴) اجرا شد. ژنراتور مدل PS-302, 30V-2A ساخت شرکت Dazheng برای تولید برق جریان مستقیم (DC)، در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت.

دلیل انتخاب آلومینیوم ناخالص به عنوان الکترود، کارایی بالای آن نسبت به آلومینیوم خالص می باشد [۴]. هر یک از الکترودهای آلومینیومی (آند و کاتد) در اندازه های ۶٫۳ سانتی متر در طول، ۲٫۲ سانتی متر در عرض و ۲ میلی متر در ضخامت (ابعاد الکترودها در داخل محلول) تهیه شد. الکترودها توسط یک چوب خشک مکعبی شکل (دارای ضخامت به تقریب ۱ سانتی متر) در فاصله

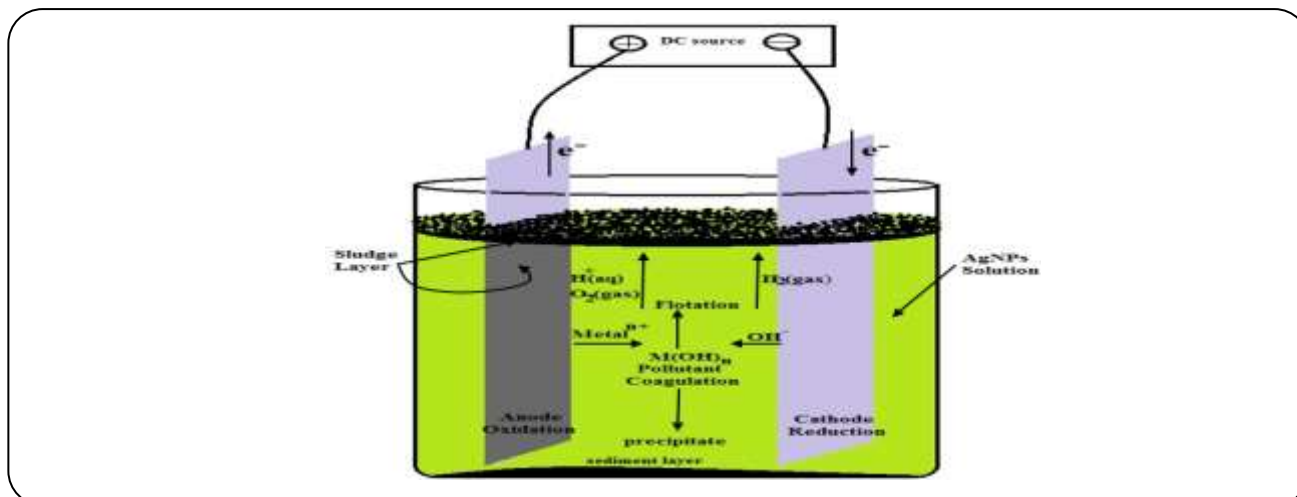
(1) Emission scanning electron microscopy

(2) UV/Visible spectrophotometer

(3) Beer-Lambert's law

(4) Direct current generator

(5) Energy dispersive spectrometer



شکل ۱- شمای فرایند EC برای ناپایدارسازی نانوذره‌های نقره در محیط محلول.

از جمله ضریب دی‌الکتریک محیط وابسته می‌باشد که بحث در این مورد خارج از هدف‌های این پژوهش می‌باشد. این ضریب برای نانوذره‌های نقره پایدار شده به وسیله سدیم سیترات، توسط پارامل^(۱) و همکاران [۴۰] به صورت تجربی به دست آمده است. همچنین، ایشان به صورت تجربی اندازه نانوذره‌های نقره را به طول موج بیشینه λ_{max} نسبت دادند [۴۰]. بنابراین اندازه و غلظت نانوذره‌های نقره به سادگی توسط داده‌های طیف‌سنجی UV/Vis قابل محاسبه می‌باشند.

محاسبه بازدهی حذف نانوذره‌های نقره

بازده حذف نانوذره‌های نقره معرف بازده فرآیند EC می‌باشد. راندمان حذف نانوذره‌های نقره در هر لحظه از زمان توسط رابطه (۲) محاسبه شد [۱۵]:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

که C_0 (pg/mL) غلظت اولیه نانوذره‌های نقره و C_t (pg/mL) غلظت نانوذره‌های نقره در لحظه t می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی نانوذره‌های نقره

تحلیل مرئی - فرابنفش (UV/Vis)

در این پژوهش، طیف مرئی - فرابنفش برای آنالیز نمونه‌ها از طول موج ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر در نظر گرفته شد. ویژگی مهم در آنالیز طیف مرئی - فرابنفش محلول نانوذره‌ها، مکان قله‌ها



شکل ۲- محلول نانوذره‌های نقره (روش اول) پس از پایان فرایند EC.

محاسبه‌ها

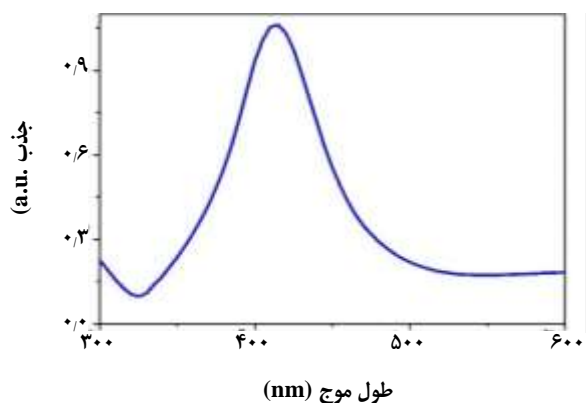
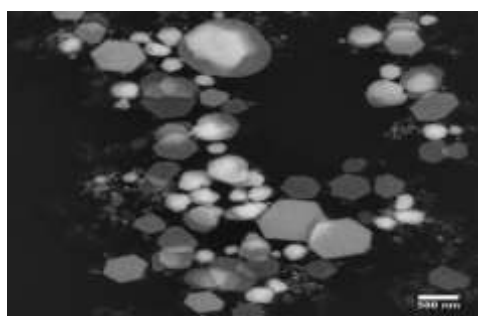
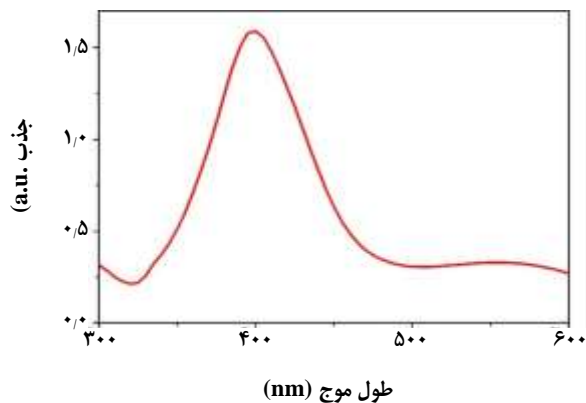
محاسبه غلظت و اندازه نانوذره‌ها

غلظت نانوذره‌های نقره در هر لحظه از فرایند، توسط قانون بیر - لامبرت (رابطه (۱)) محاسبه شد [۴۰].

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

که A میزان جذب در طول موج بیشینه λ_{max} ، ε ضریب خاموشی مولی در طول موج بیشینه l (ضخامت محلول یا ضخامت سل از جنس کوارتز (به طور معمول ۱ سانتی‌متر)) و C غلظت (mol/L) می‌باشد. λ_{max} طول موج پیک یا قله جذب می‌باشد. ضریب جذب خاموشی یا ضریب جذب مولی (ε) به پارامترهای زیادی

(۱) Paramelle



شکل ۳- تصویرهای FE-SEM و UV/Vis نانوذره‌های نقره سنتز شده توسط روش اول (a,b) و روش دوم (c,d).

نرم‌افزار Image z ارزیابی شد (شکل ۴). مطابق این شکل اندازه متوسط نانوذره‌های نقره ۴/۲ نانومتر می‌باشد. همچنین آنالیز نانوذره‌های نقره (به شکل صفحه‌های شش ضلعی) توسط نرم‌افزار یاد شده نشان داد که صفحه‌های دارای ضخامت متوسط ۸ نانومتر بوده و اندازه متوسط یک ضلع این صفحه‌ها ۲۰۰ نانومتر می‌باشد.

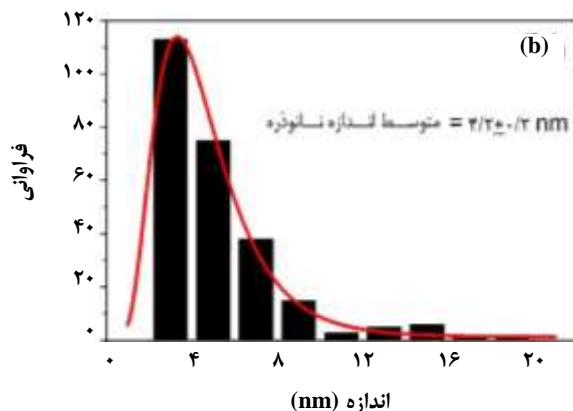
کلوخه شدن نانوذره‌های نقره در فرایند EC

اولین رویکرد در راستای بررسی اثر میدان الکتریکی بر روی پایدارکننده‌های نانوذره‌های نقره، دیدن طیف رزونانس پلاسمونی محلول نانوذره‌های نقره طی فرایند EC بود؛ که اولین و در دسترس‌ترین پارامتر بررسی آگلومره شدن نانوذره‌های نقره در میدان الکتریکی به حساب می‌آید. شکل ۵ تغییرهای قله‌های جذب محلول نانوذره‌های نقره در طول فرایند EC را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، قله‌های جذب، به تدریج و با گذشت زمان فرایند EC (زمان واکنش) کوچک‌تر شده و

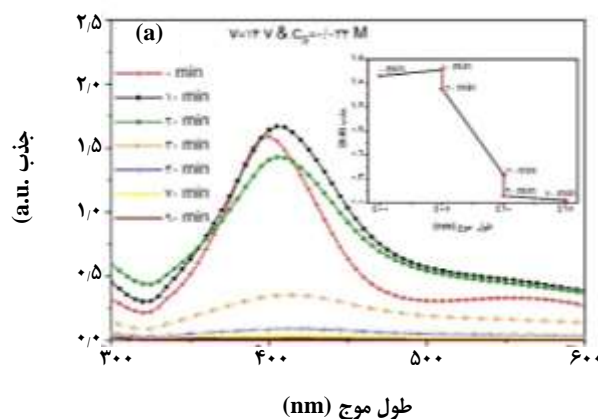
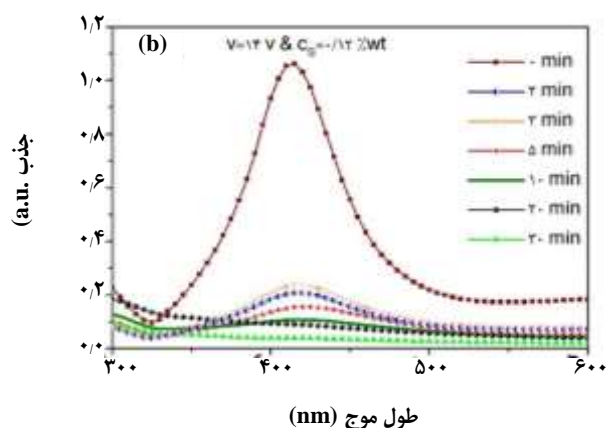
پیکرها) می‌باشد که به نوع و اندازه نانوذره‌ها بستگی دارد. نانوذره‌ها با ماهیت متفاوت (نقره، طلا و...) دارای طول موج قله (λ_{max}) متفاوت می‌باشند؛ همچنین، نانوذره‌های کوچک‌تر دارای قله جذب پلاسمونی در طول موج‌های کوچک‌تر نسبت به نانوذره‌های بزرگ‌تر می‌باشد. مطابق شکل ۳ طیف جذب پلاسمونی محلول‌های نانوذره‌های نقره دارای باند پلاسمونی در ۴۰۰ نانومتر (روش اول) و ۴۱۰ نانومتر (روش دوم) می‌باشد که مشخصه تشکیل نانوذره‌های نقره می‌باشد [۳۸، ۳۹].

تحلیل FE-SEM

شکل ۳ ریخت شناسی و توزیع اندازه نانوذره‌های نقره را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۳، نانوذره‌های تشکیل شده دارای شکل کروی (سیترات به‌عنوان پایدارکننده) و صفحه‌های شش ضلعی (PVP به‌عنوان پایدارکننده) بوده و به‌خوبی پخش شده‌اند. توزیع اندازه نانوذره‌های نقره که با سیترات پایدار شده بودند، توسط



شکل ۴- تصویر آنالیز توزیع اندازه نانوذره‌های نقره توسط نرم افزار Image J



شکل ۵- تغییر قله جذب محلول نانوذره‌های نقره تهیه شده به روش اول (a) و روش دوم (b) با گذشت زمان فرایند EC.

کلوئیدی می‌باشد که گاهی به اشتباه به تشکیل نانوذره‌های نقره جدید در محیط نسبت داده می‌شود [۲۳]. همان‌گونه که در شکل a-۵ دیده می‌شود، با افزایش جذب طیف مرئی - فرابنفش از ۱/۵۹ (دقیقه صفر) تا ۱/۶۷ واحد (دقیقه ۱۰)، طول موج قله نیز از ۴۰۰ تا ۴۰۵ نانومتر افزایش یافته‌است که نشانگر آگلومره شدن نانوذره‌های نقره در طول فرایند EC می‌باشد. بنابراین با وجود تشکیل نانوذره‌های جدید در طول فرایند EC، پدیده نام‌برده شده به رشد و کلوخه شدن نانوذره‌های مربوط می‌شود؛ و مقدار نانوذره‌های تازه سنتز شده در اثر آگلومره شدن خوشه‌ها در مقایسه با مقدار نانوذره‌های کلوخه شده ناچیز می‌باشد. این نتیجه در مغایرت با نتیجه‌ای است که توسط ماتیس و همکاران [۲۳] گزارش شده‌است. زمانی این پدیده می‌تواند به نانوذره‌های تازه سنتز شده مربوط شود

ناپدید شده‌اند. این پدیده، کاهش غلظت نانوذره‌های نقره در اثر آگلومره شدن نانوذره‌های نقره و تشکیل لخته را به صورت کیفی نشان می‌دهد. به دلیل شناور شدن و ته‌نشینی لخته‌های تشکیل شده، محلول نانوذره‌های نقره به تدریج از نانوذره‌های نقره فقیر می‌شود؛ به همین دلیل پیک جذب در انتهای فرایند EC به تقریب از بین رفته‌است.

مطابق شکل ۵، افت ناگهانی پیک جذب مرئی - فرابنفش بین دقیقه‌های ۲۰ و ۳۰ (روش اول) و همچنین بین دقیقه‌های ۲۰ (روش دوم) از فرایند EC رخ داده‌است. این افت ناگهانی کاهش چشمگیر غلظت نانوذره‌های نقره در بازه‌های زمانی یاد شده را بیان می‌دارد. نتیجه بسیار مهم دیگری که در فرایند EC دیده شد، افزایش جذب طیف UV/Vis در باند^(۱) جذب پلاسمونی نقره

(۱) Band

زمان واکنش، میزان تولید یون‌های Al^{3+} از الکتروالومینیومی (آند) را مشخص می‌کند. یون‌های آزاد شده با بار مثبت، نانوذره‌های نقره با بار منفی را خنثی می‌کنند و بدین ترتیب فرایند لخته شدن آغاز می‌شود [۵، ۳]. بنابراین، افزایش زمان واکنش منجر به افزایش راندمان حذف آلاینده‌ها از محلول می‌شود.

اثر نوع پایدارکننده

نوع پایدارکننده، پارامتر مهم دیگری است که بر روی عملکرد فرایند EC اثر می‌گذارد. مطابق شکل‌های ۵ و ۶ نانوذره‌های سنتز شده توسط پایدارکننده‌های PVP و سدیم سیترات، به ترتیب پس از ۲ و ۳۰ دقیقه به تقریب ناپایدار شده‌اند. از این مشاهده می‌توان نتیجه گرفت که در میدان الکتریکی اعمال شده، پایدارکننده PVP برخلاف پایدارکننده سدیم سیترات، بسیار آسیب‌پذیر می‌باشد. رفتار پایدارکننده‌ها تحت میدان الکتریکی اعمال شده، به ساختار و طبیعت آن‌ها بستگی دارد. شکل ۷ ساختار هر دو پایدارکننده سدیم سیترات و PVP را نشان می‌دهد.

مطابق این شکل، مولکول‌های سدیم سیترات نسبت به زنجیره‌های پلیمری PVP بسیار قطبی می‌باشند. بنابراین مولکول‌های فعال سدیم سیترات با سطح یون‌های نقره احیاشده، پیوند الکتریکی قوی برقرار کرده و با ایجاد نیروی دافعه بین نانوذره‌ها، مانع از کلوخه شدن آن‌ها می‌شود. در این حالت، نیروی دافعه ایجاد شده بین نانوذره‌ها، نیروی دافعه الکترواستاتیکی^(۱) می‌باشد. از سوی دیگر، مولکول‌های PVP به صورت زنجیره‌های پلیمری، پیوند الکتریکی بسیار ضعیفی با سطح نانوذره‌ها برقرار کرده و تنها نانوذره‌ها را می‌پوشانند؛ در این حالت، نانوذره‌ها توسط نیروی الکترواستریک پایدار می‌شوند. بنابراین پایدارکننده سدیم سیترات با ایجاد بار منفی بر روی سطح نانوذره‌ها باعث پایداری آن‌ها می‌شود؛ در حالی که پایدارکننده PVP نانوذره‌ها را پوشانده و توسط ایجاد ممانعت فضایی باعث پایداری آن‌ها می‌شود.

وقتی میدان الکتریکی بر روی محلول نانوذره‌های نقره اعمال می‌شود، یون‌های Al^{3+} از الکتروالند در داخل محلول آزاد شده و با یون هیدروکسید تولید شده روی سطح کاتد واکنش می‌دهد؛ به این ترتیب ترکیب $Al(OH)_3$ در داخل محلول ایجاد می‌شود. یون‌های Al^{3+} و گونه‌های $Al(OH)_3$ ، به منظور خنثی‌سازی بار الکتریکی سطح نانوذره‌ها و سپس جدا کردن پایدارکننده‌ها از سطح نانوذره‌ها، به پایدارکننده‌های نانوذره‌ها حمله می‌کنند.

که غلظت نانوذره‌های داخل محلول اندک بوده و یون نقره در درون محلول به فراوانی یافت شود؛ در این صورت در اثر اعمال میدان الکتریکی و از آنجایی که سیترات هم‌زمان به عنوان پایدارکننده و احیاگر نقش بازی می‌کند، یون‌های موجود در محلول احیا، و خوشه‌ها آگلومره شده و نانوذره‌های جدیدی را پدید می‌آورند؛ که باعث افزایش غلظت نانوذره‌های نقره در داخل محلول می‌شود.

به منظور روشن شدن بیش‌تر اثر میدان الکتریکی روی نانوذره‌های نقره و پایدارکننده‌های آن‌ها و همچنین برای بحث بیش‌تر درباره جزئیات فرایند EC، چندین پارامتر در این راستا پژوهش شد؛ که نتیجه‌های به دست آمده در این قسمت ارایه می‌شوند.

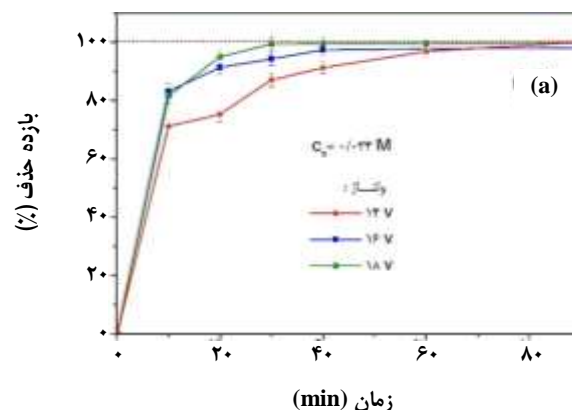
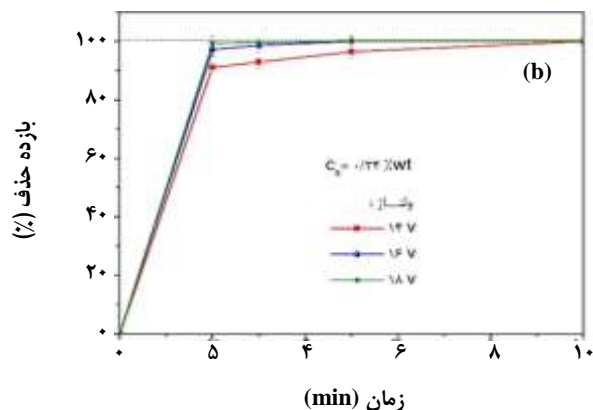
اثر زمان واکنش (زمان فرایند EC)

در تمامی آزمایش‌ها پس از گذشت مدت زمان ۱ دقیقه از زمان فرایند EC، افزایش اولیه در کدورت محلول‌های نانوذره‌های نقره دیده شد. که ممکن است به خاطر انباشتگی منعقدکننده‌های $Al(OH)_3$ در آغاز فرایند باشد [۹].

زمان واکنش که از آن با نام‌های زمان ماند یا زمان فرایند نیز یاد می‌شود بر روی بازده فرایند EC تأثیر می‌گذارد [۴۱]. همان‌گونه که در شکل ۶ دیده می‌شود، با افزایش زمان واکنش، در همه ولتاژها بازده حذف نانوذره‌های نقره نیز افزایش می‌یابد. زیرا، افزایش زمان فرایند موجب آزاد شدن بیش‌تر یون‌های آلومینیوم و منعقدکننده‌ها در داخل محلول شده و در نتیجه موجب آگلومره شدن بیش‌تر نانوذره‌ها شده است.

مطابق شکل ۶ بیش‌ترین درصد حذف نانوذره‌های نقره در ولتاژ ۱۸ ولت و در دقیقه ۳۰ (شکل ۶-a) و ۲ (شکل ۶-b) دیده شد؛ که در زمان‌های یاد شده، بازده حذف به ترتیب به ۹۹٫۳۱ و ۹۹٫۳۷ درصد رسید. در این حالت فرایند EC در بهینه‌ترین حالت خود قرار داشت؛ و از نظر اقتصادی، افزایش زمان واکنش اثر چشمگیری در حذف نانوذره‌های نقره نداشت. روشن است که حذف کامل نانوذره‌های نقره پس از ۱۰ دقیقه (PVP به عنوان پایدارکننده) و ۹۰ دقیقه (سدیم سیترات به عنوان پایدارکننده) اتفاق افتاد. این نتیجه‌ها بیانگر این حقیقت هستند که بازده فرایند EC با غلظت یون‌های آلومینیوم و هیدروکسید که توسط الکترودها تولید می‌شوند، نسبت مستقیم دارد؛ و با گذشت زمان فرایند، غلظت این یون‌ها در درون محلول افزایش می‌یابد [۵، ۸، ۳۵].

(۱) Electrostatic repulsion force

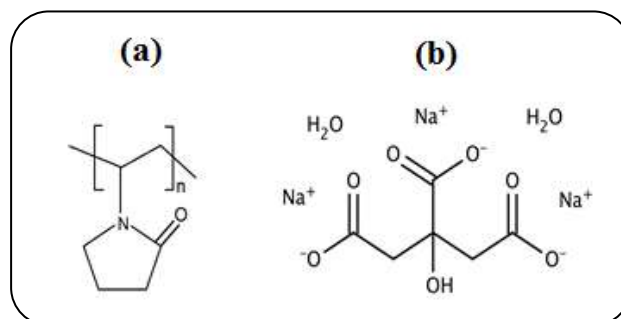


شکل ۶ - تغییرهای بازده حذف نانوذره‌های نقره با زمان واکنش در فرایند EC، برای نانوذره‌های سنتز شده توسط پایدارکننده های سیترات سدیم (a) و PVP (b).

توسط سدیم سیترات و PVP به ترتیب از ۱۹/۱ به ۱۳/۳ نانومتر و از ۴۳/۲ به ۳۶/۵ نانومتر کاهش یافت (شکل ۸). در اثر کاهش اندازه نانوذره‌ها، انرژی سطحی آن‌ها افزایش می‌یابد (اثر اندازه) [۴۲]. بنابراین با کاهش اندازه نانوذره‌های نقره، نانوذره‌ها بسیار فعال شده و در اثر میدان الکتریکی اعمال شده، در جهت کاهش انرژی سطحی خود به سرعت به هم‌دیگر چسبیده و کلوخه می‌شوند. بنابراین انتظار می‌رود سرعت رشد و کلوخه شدن نانوذره‌های نقره در آغاز فرایند EC، بالا باشد؛ که نانوذره‌های تولید شده توسط پایدارکننده PVP چنین رفتاری از خود نشان می‌دهند (شکل ۸-b).

در حالی که سرعت رشد اندازه نانوذره‌های تهیه شده توسط پایدارکننده سیترات سدیم، در ۱۰ دقیقه اول فرایند بسیار پایین بوده و به تدریج تا دقیقه ۳۰ افزایش می‌یابد (شکل ۸-a). این رفتار پایدارکننده‌ها، به مقاومت آن‌ها در میدان الکتریکی اعمال شده مربوط می‌شود. در مورد پایدارکننده سدیم سیترات، با وجود تمایل نانوذره‌ها به کلوخه شدن در شروع فرایند (اثر اندازه)، به دلیل افزایش پایداری نانوذره‌ها نقره در اثر افزایش غلظت پایدارکننده، سرعت رشد نانوذره‌های نقره کاهش یافت؛ که غالب بودن اثر پایداری بر تأثیر اندازه نانوذره‌ها در شروع فرایند EC، برای پایدارکننده سدیم سیترات را بیان می‌دارد؛ پس از ۱۰ دقیقه، پایداری نانوذره‌ها، تحت تأثیر میدان الکتریکی اعمال شده کاهش یافته و در نتیجه سرعت رشد نانوذره‌ها، تا دقیقه ۳۰ فرایند، به آرامی افزایش یافت.

با کاهش غلظت نانوذره‌ها و با نزدیک شدن به انتهای فرایند، سرعت رشد و کلوخه شدن نانوذره‌ها کاهش یافته و در صورتی که نانوذره جدید در طول فرایند تولید نشود، متوسط اندازه نانوذره‌ها



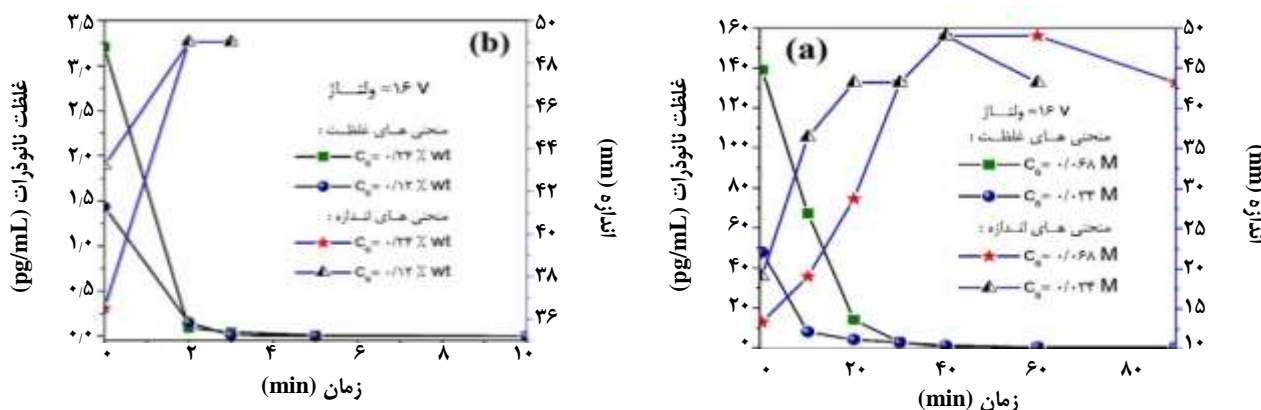
شکل ۷- ساختار PVP (a) و سدیم سیترات (b) به عنوان پایدارکننده های نانوذره‌های نقره.

به دلیل بار منفی پایدارکننده سیترات و در نتیجه پیوندی قوی آن با سطح نانوذره‌ها، پایدارکننده سدیم سیترات در مقایسه با پایدارکننده PVP مقاومت بیشتری در مقابله حمله یون‌های آلومینیوم و آلومینیوم هیدروکسیدها از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل، در شرایط یکسان، پایدارکننده PVP سریع‌تر از پایدارکننده سدیم سیترات تخریب شده و موجب کلوخه شدن نانوذره‌های نقره می‌شود.

اثر غلظت پایدارکننده ها

غلظت پایدارکننده نقش مهمی در پایداری سازی نانوذره‌ها بازی می‌کند؛ بنابراین تغییر غلظت پایدارکننده می‌تواند در کلوخه شدن نانوذره‌ها تحت تأثیر میدان الکتریکی، اثر گذارد. با توجه به شکل ۸، افزایش غلظت پایدارکننده موجب کاهش اندازه و افزایش غلظت نانوذره‌های نقره شده‌است.

وقتی که غلظت پایدارکننده از ۳۴ به ۶۸ میلی‌مولار و از ۰/۱۲ درصد به ۰/۲۴ درصد افزایش یافت، اندازه نانوذره‌های نقره پایدار شده



شکل ۸ - اثر غلظت پایدارکننده های سیترات سدیم (a) و PVP (b) بر روی سرعت کلوخه شدن و حذف نانوذرات نقره.

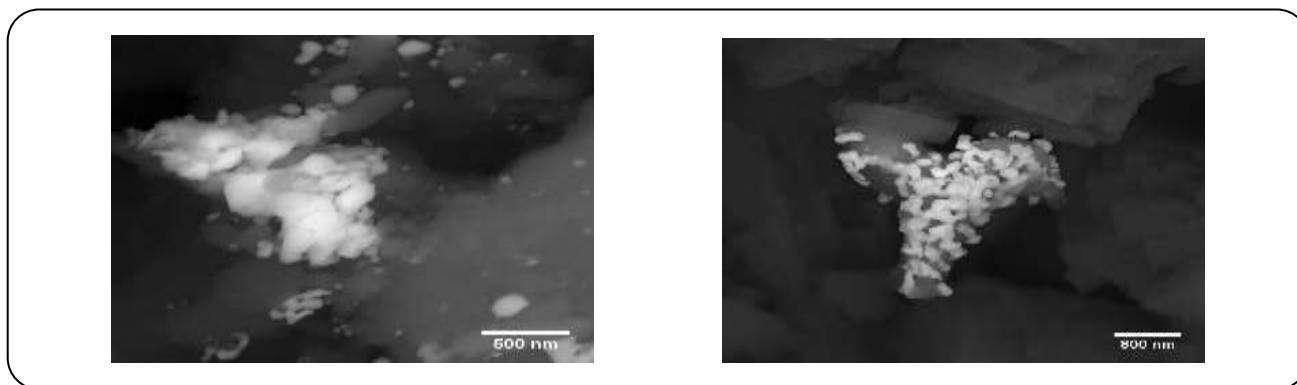
در مقایسه با پایدارکننده PVP، پایدارکننده بسیار قوی بوده و تحت تأثیر میدان الکتریکی اعمال شده پایداری بیش تری از خود نشان می دهد.

اثر ولتاژ و چگالی جریان

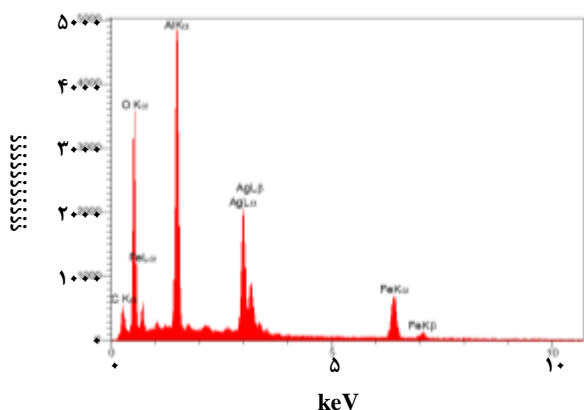
مطالعه ها نشان می دهد که جریان الکتریکی اعمال شده، به واسطه کنترل سرعت آزاد شدن یون ها از آند و تشکیل منعقدکننده در داخل محلول، اثر بسیار موثری روی عملکرد فرایند EC دارد [۴۴، ۴۳، ۱۲]. چگالی جریان، سرعت تولید حباب و منعقدکننده را مشخص می کند. از این رو پارامتر مذکور، شدت اختلاط محلول و انتقال جرم را کنترل می کند. بنابراین، چگالی جریان بایستی اثر چشمگیری روی بازده حذف نانوذرها و سرعت کلوخه شدن آنها داشته باشد [۴۳، ۳]. تغییرهای بازده حذف نانوذره های نقره با تغییر ولتاژ اعمال شده در شکل ۶ نشان داده شد. مطابق این شکل، وقتی ولتاژ از ۱۴ به ۱۸ ولت افزایش یافت، افزایش در بازده حذف نانوذرها از ۸۷/۱ به ۹۹/۴ درصد (شکل ۶-ا) و از ۹۲/۹ به ۹۹/۶ درصد (شکل ۶-ب) به ترتیب در دقیقه ۳۰ و ۳ دیده شد. این افزایش در بازده فرایند، به طور عمده به دلیل افزایش شدت انحلال آلومینیوم و همچنین تقویت میدان الکتریکی در ولتاژهای بالا می باشد، که مهاجرت نانوذرها به سوی الکترود آند را سرعت می بخشد [۴۳، ۲۰]. بنابراین افزایش ولتاژ، رسوب یا شناور شدن سریع لخته در اثر رشد سریع آن و در نتیجه افزایش بازده حذف نانوذرها را به دنبال دارد. به عبارت دیگر، وقتی جریان الکتریکی بالا (ولتاژ بالا) به سامانه اعمال می شود، حباب های بیش تری از گاز هیدروژن تولید شده و منجر به اختلاط موثر آلومینیوم هیدروکسیدها

به یک مقدار ثابت و بیشینه می رسد (شکل ۸-ب). از آنجایی که سیترات سدیم هم زمان می تواند به عنوان احیاگر و پایدارکننده عمل کند، تولید نانوذره های جدید در طول فرایند EC برای محلول دارای سدیم سیترات، قابل پیش بینی بود. اگرچه تعداد بسیار اندک نانوذره های تازه سنتز شده در ابتدای فرایند به دلیل بالا بودن غلظت اولیه نانوذرها، قابل چشم پوشی می باشند، در پایان فرایند به دلیل کاهش غلظت اولیه نانوذرها، این تعداد اندک نمود ظاهری پیدا می کنند؛ به همین دلیل متوسط اندازه نانوذرها (برای نانوذره های نقره پایدار شده توسط سیترات)، در پایان فرایند اندکی کاهش یافته است (شکل ۸-ا). ضمن این که منحنی های مربوط به اندازه نانوذرها تا زمانی قابل ترسیم هستند که منحنی جذب دارای قله باشد؛ بنابراین نبود قله در منحنی جذب نشان می دهد که هیچ نانوذره ای در داخل محلول وجود ندارد و تمامی نانوذرها حذف شده اند. بر این اساس، نانوذره های پایدار شده توسط PVP پس از ۳ دقیقه به تقریب از بین رفتند (شکل ۸-ب)، همچنین مطابق شکل ۸-ا برای محلول نانوذره های نقره دارای سیترات ۶۸ میلی مولار، تا پایان فرایند (دقیقه ۹۰)، نانوذره در درون محلول وجود داشته است؛ در حالی که محلول شامل سیترات ۳۴ میلی مولار پس از دقیقه ۶۰ فرایند، نانوذرها تقریباً از بین رفته اند؛ که این نتیجه افزایش پایداری نانوذرها و مقاومت آنها به کلوخه شدن تحت تأثیر میدان الکتریکی اعمال شده، در اثر افزایش غلظت پایدارکننده را نشان می دهد.

بنابراین می توان نتیجه گرفت که افزایش غلظت پایدارکننده همیشه موجب پایداری بیش تر نانوذرها نمی شود. تمامی نتیجه های بحث شده گویای این حقیقت هستند که پایدارکننده سدیم سیترات



شکل ۹ - تصاویرهای FE-SEM از کلوخه شدن نانوذره‌های نقره سنتز شده توسط روش اول (a) و روش دوم (b) پس از پایان فرایند EC.



شکل ۱۰ - آنالیز EDS لجن و لخته‌های جمع‌آوری شده از ته راکتور.

اگرچه پژوهش دقیق درباره ساختار مولکولی این لجن‌ها میسر نمی‌باشد، اما آنالیز EDS رسوب Al(OH)_3 ، Fe(OH)_2 و Fe(OH)_3 روی الکتروود آند و ته راکتور با نسبت مولی مشخص بین آلومینیوم، آهن و اکسیژن را تأیید می‌کند [۲۳].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش محلول نانوذره‌های نقره پایدارشده توسط پایدارکننده‌های سدیم سیترات و PVP، در میدان الکتریکی قرار داده شدند. نتیجه شد که کلوخه شدن و حذف نانوذره‌های نقره به نوع پایدارکننده‌های مورد استفاده، غلظت پایدارکننده‌ها و ولتاژ اعمال شده بستگی دارد. افزایش در غلظت پایدارکننده‌ها موجب کاهش اندازه نانوذره‌ها و افزایش پایداری بیش‌تر نانوذره‌های نقره (پایدارشده توسط سدیم سیترات) شد. ولتاژ اعمال شده توسط سامانه EC، بر روی بازده حذف نانوذره‌ها

و نانوذره‌های نقره می‌شود. همچنین، حباب‌های تولیدشده، نانوذره‌های آگلومره‌شده و لجن را توسط نیروی شناوری به سمت بالا هدایت می‌کنند. بنابراین، حباب‌های تولیدشده باعث شناور شدن بهتر نانوذره‌های کلوخه‌شده و لجن، می‌شوند و در نتیجه کدروی محلول به تدریج کاهش یافته و بازده حذف افزایش می‌یابد [۳۴، ۵، ۳]. روشن است که افزایش ولتاژ، چگالی جریان فرایند EC را افزایش می‌دهد [۴۳، ۱۳، ۲].

تشکیل لخته و مشخصه‌یابی آن

آنالیز لجن تولیدشده می‌تواند برای مشخصه‌یابی فرایند EC بسیار موثر واقع شود [۱۰]. لجن با استفاده از دستگاه FE-SEM که به EDS نیز مجهز بود، مورد آنالیز قرار گرفت. شکل ۹، اندازه، شکل و ساختار لخته‌های تشکیل شده در طول فرایند EC را نشان می‌دهد. با مقایسه شکل‌های ۳ و ۹ می‌توان نتیجه گرفت که نانوذره‌ها در اثر اعمال میدان الکتریکی آگلومره شده و به صورت توده در آمده‌اند. همچنین شدت آگلومره شدن نانوذره‌های پایدارشده با PVP بسیار شدید بوده‌است. این نتیجه هم‌ارز نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز مرئی - فرابنفش می‌باشند. همچنین، ثابت شده‌است که لخته‌های تولیدشده از فرایند EC، به‌طور کلی متخلخل، شکننده و غیرچگال می‌باشند [۹].

شکل ۱۰ نتیجه آنالیز EDS لجن را نشان می‌دهد. مطابق این شکل اجزای اصلی لجن شامل آلومینیوم، نقره، کربن، اکسیژن و آهن به ترتیب با درصد‌های وزنی ۳۵/۲۳، ۲۴/۹۵، ۶/۹۵، ۲۱/۱۰ و ۱۱/۷۷ درصد می‌باشد. حضور آهن در لجن، ناخالص بودن الکتروودهای آلومینیومی را نشان می‌دهد که بر اساس مطالعه‌های بسیار مؤثرتر از آلومینیوم خالص عمل می‌کنند [۷].

(۱) Bouncy force

نساجی که از نانوذره‌های نقره بهره می‌گیرد، به کار گرفته شود، انتخاب PVP به‌عنوان پایدارکننده نانوذره‌ها، اقتصادی و به‌صرفه خواهد بود.

نتیجه‌های به دست آمده از مشخصه‌یابی نانوذره‌ها و لجن تشکیل شده در طول فرایند، توسط آنالیزهای EDS، FE-SEM و UV/Vis نشان می‌دهند که نانوذره‌های نقره، در میدان الکتریکی اعمال شده، توسط یون‌های آزاد شده از الکتروود آند و هیدروکسیدهای تشکیل شده کلوخه شدند.

شایان ذکر است که فرایند EC به‌عنوان یک فناوری سبز و سازگار با محیط زیست، می‌تواند برای حذف و تصفیه آلودگی‌های گوناگون پساب‌های صنعتی و غیر صنعتی موثر واقع شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۹

تأثیر مثبت داشته و افزایش آن موجب افزایش بازده حذف نانوذره‌ها شد؛ با این حال، افزایش ولتاژ انرژی مصرفی فرایند را نیز افزایش می‌دهد که ممکن است به صرفه نباشد.

نتیجه‌ها نشان می‌دهند که نانوذره‌های سنتز شده توسط پایدارکننده سدیم سترات نسبت به نانوذره‌های پایدار شده توسط PVP بسیار باریک بوده و در برابر میدان الکتریکی اعمال شده مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهند. به عبارت دیگر اثر میدان الکتریکی اعمال شده بر روی PVP بیش‌تر از اثر آن بر روی پایدارکننده سدیم سترات می‌باشد. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که ماهیت پایدارکننده بسیار مهم بوده، و در میدان الکتریکی اعمال شده، پایدارکننده‌های گوناگون رفتار متفاوتی از خود نشان می‌دهند. بنابراین، استفاده از پایدارکننده مناسب برای سنتز نانوذره‌ها می‌تواند موجب صرفه‌جویی در هزینه‌ها و زمان شود. به‌عنوان نمونه اگر فرایند EC در واحد تصفیه پساب یک کارخانه

مراجع

- [1] Kobya M., Ulu F., Gebologlu U., Demirbas E., Oncel M.S., [Treatment of Potable Water Containing Low Concentration of Arsenic with Electrocoagulation: Different Connection Modes and Fe–Al Electrodes](#), *Separation and Purification Technology*, **77** (3): 283-293 (2011).
- [2] Lu J., Li Y., Yin M., Ma X., Lin S., [Removing Heavy Metal Ions with Continuous Aluminum Electrocoagulation: A Study on Back Mixing and Utilization Rate of Electro-Generated Al Ions](#), *Chemical Engineering Journal*, **267**: 86-92 (2015).
- [3] Fadali O., Ebrahiem E., El-Gamil A., Altaher H., [Investigation of the Electrocoagulation Treatment Technique for the Separation of Oil from Wastewater](#), *Journal of Environmental Science and Technology*, **9** (1): 62 (2016).
- [4] Elabbas S., Ouazzani N., Mandi L., Berrekhis F., Perdicakis M., Pontvianne S., Pons M., Lapique F., Leclerc J., [Treatment of Highly Concentrated Tannery Wastewater Using Electrocoagulation: Influence of the Quality of Aluminium used for the Electrode](#), *Journal of Hazardous Materials*, **319**: 69-77 (2016).
- [5] Mansoorian H.J., Mahvi A.H., Jafari A.J., [Removal of Lead and Zinc from Battery Industry Wastewater Using Electrocoagulation Process: Influence of Direct and Alternating Current by Using iron and Stainless Steel Rod Electrodes](#), *Separation and Purification Technology*, **135**: 165-175 (2014).
- [6] de Carvalho H.P., Huang J., Zhao M., Liu G., Dong L., Liu X., [Improvement of Methylene Blue Removal by electrocoagulation/banana Peel Adsorption Coupling in a Batch System](#), *Alexandria Engineering Journal*, **54** (3): 777-786 (2015).

- [7] García-García A., Martínez-Miranda V., Martínez-Cienfuegos I.G., Almazán-Sánchez P.T., Castañeda-Juárez M., Linares-Hernández I., [Industrial Wastewater Treatment by Electrocoagulation–Electrooxidation Processes Powered by Solar Cells](#), *Fuel*, **149**: 46-54 (2015).
- [8] Elnenay A.M.H., Nassef E., Malash G.F., Magid M.H.A., [Treatment of Drilling Fluids Wastewater by Electrocoagulation](#), *Egyptian Journal of Petroleum*, **26**(1): 203-208 (2016).
- [9] Millar G.J., Lin J., Arshad A., Couperthwaite S.J., [Evaluation of Electrocoagulation for the Pre-Treatment of Coal Seam Water](#), *Journal of Water Process Engineering*, **4**: 166-178 (2014).
- [10] Koby M., Demirbas E., [Evaluations of Operating Parameters on Treatment of can Manufacturing Wastewater by Electrocoagulation](#), *Journal of Water Process Engineering*, **8**:64-74 (2015).
- [11] Nguyen D.D., Ngo H.H., Guo W., Nguyen T.T., Chang S.W., Jang A., Yoon Y.S., [Can Electrocoagulation Process be an Appropriate Technology for Phosphorus Removal from Municipal Wastewater?](#), *Science of the Total Environment*, **563**: 549-556 (2016).
- [12] El-Taweel Y.A., Nassef E.M., Elkheriany I., Sayed D., [Removal of Cr \(VI\) Ions from Waste Water by Electrocoagulation Using Iron Electrode](#), *Egyptian Journal of Petroleum*, **24** (2): 183-192 (2015).
- [13] Mahmad M.K.N., Rozainy M.M.R., Abustan I., Baharun N., [Electrocoagulation Process by Using Aluminium and Stainless Steel Electrodes to Treat Total Chromium, Colour and Turbidity](#), *Procedia Chemistry*, **19**: 681-686 (2016).
- [14] Yazdanbakhsh A.R., Massoudinegad M.R., Eliasi S., Mohammadi A.S., [The Influence of Operational Parameters on Reduce of Azithromycin COD from Wastewater Using the Peroxi-Electrocoagulation Process](#), *Journal of Water Process Engineering*, **6**: 51-57 (2015).
- [15] Manikandan P., Palanisamy P., Baskar R., Sakthisharmila P., Sivakumar P., [A Comparative Study on the Competitiveness of Photo-Assisted Chemical Oxidation \(PACO\) with Electrocoagulation \(EC\) for the Effective Decolorization of Reactive Blue Dye](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **36** (1): 71-85 (2017).
- [16] Fajardo A.S., Rodrigues R.F., Martins R.C., Castro L.M., Quinta-Ferreira R.M., [Phenolic Wastewaters Treatment by Electrocoagulation Process Using Zn Anode](#), *Chemical Engineering Journal*, **275**: 331-341 (2015).
- [17] Naje A.S., Chelliapan S., Zakaria Z., Abbas S.A., [Electrocoagulation Using a Rotated Anode: A Novel Reactor Design for Textile Wastewater Treatment](#), *Journal of Environmental Management*, **176**: 34-44 (2016).
- [18] Zhi S.-l., Zhang K.-q., [Hardness Removal by a Novel Electrochemical Method](#), *Desalination*, **381**: 8-14 (2016).

- [19] Kuokkanen V., Kuokkanen T., Rämö J., Lassi U., Roininen J., [Removal of Phosphate from Wastewaters for Further Utilization Using Electrocoagulation with Hybrid Electrodes–Techno-Economic Studies](#), *Journal of Water Process Engineering*, **8**:e50-e57 (2015).
- [20] Den W., Huang C., [Electrocoagulation for Removal of Silica Nano-Particles from Chemical–Mechanical-Planarization Wastewater](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **254** (1): 81-89 (2005).
- [21] Hou L., Xia J., Li K., Chen J., Wu X., Li X., [Removal of ZnO Nanoparticles in Simulated Wastewater Treatment Processes and Its Effects on COD and NH₄⁺-N Reduction](#), *Water Science and Technology*, **67** (2): 254-260 (2012).
- [22] Sun Q., Li Y., Tang T., Yuan Z., Yu C.-P., [Removal of Silver Nanoparticles by Coagulation Processes](#), *Journal of Hazardous Materials*, **261**: 414-420 (2013).
- [23] Matias M.S., Melegari S.P., Vicentini D.S., Matias W.G., Ricordel C., Hauchard D., [Synthetic Wastewaters Treatment by Electrocoagulation to Remove Silver Nanoparticles Produced by Different Routes](#), *Journal of Environmental Management* **159**: 147-157 (2015).
- [24] Yehya T., Chafi M., Balla W., Vial C., Essadki A., Gourich B., [Experimental Analysis and Modeling of Denitrification Using Electrocoagulation Process](#), *Separation and Purification Technology*, **132**: 644-654 (2014).
- [25] Al-Shannag M., Al-Qodah Z., Bani-Melhem K., Qtaishat M.R., Alkasrawi M., [Heavy Metal Ions Removal from Metal Plating Wastewater Using Electrocoagulation: Kinetic Study and Process Performance](#), *Chemical Engineering Journal*, **260**: 749-756 (2015).
- [26] Kobya M., Demirbas E., Ulu F., [Evaluation of Operating Parameters with Respect to Charge Loading on the Removal Efficiency of Arsenic from Potable Water by Electrocoagulation](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4** (2):1484-1494 (2016).
- [27] Prajapati A.K., Chaudhari P.K., Pal D., Chandrakar A., Choudhary R., [Electrocoagulation Treatment of Rice Grain Based Distillery Effluent Using Copper Electrode](#), *Journal of Water Process Engineering*, **11**: 1-7 (2016).
- [28] Gatsios E., Hahladakis J.N., Gidaracos E., [Optimization of Electrocoagulation \(EC\) Process for the Purification of a Real Industrial Wastewater from Toxic Metals](#), *Journal of Environmental Management*, **154**: 117-127 (2015).
- [29] Lacasa E., Cañizares P., Sáez C., Fernández F.J., Rodrigo M.A., [Removal of Nitrates from Groundwater by Electrocoagulation](#), *Chemical Engineering Journal*, **171** (3): 1012-1017 (2011).
- [30] Kuokkanen V., Kuokkanen T., Rämö J., Lassi U., [Electrocoagulation Treatment of Peat Bog Drainage Water Containing Humic Substances](#), *Water Research*, **79**: 79-87 (2015).
- [31] Yang B., Han Y., Yu G., Zhuo Q., Deng S., Wu J., Zhang P., [Efficient Removal of Perfluoroalkyl Acids \(PFAAs\) from Aqueous Solution by Electrocoagulation Using Iron Electrode](#), *Chemical Engineering Journal*, **303**: 384-390 (2016).

- [32] Sahu O., Performance of Copper Compounds in Chemical and Electro Oxidation treatment of Sugar Industry Waste Water: Batch Reaction, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*: (2016).
- [33] Liu Y.-H., Lin C.-Y., Huang J.-H., Yen S.-C., Particle Removal Performance and its Kinetic Behavior During Oxide-CMP Wastewater Treatment by Electrocoagulation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **60**:520-524 (2016).
- [34] Govindan K., Raja M., Maheshwari S.U., Noel M., Oren Y., Comparison and Understanding of Fluoride Removal Mechanism in Ca^{2+} , Mg^{2+} and Al^{3+} Ion Assisted Electrocoagulation Process Using Fe and Al Electrodes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**(3):1784-1793 (2015).
- [35] Hou L., Li K., Ding Y., Li Y., Chen J., Wu X., Li X., Removal of Silver Nanoparticles in Simulated Wastewater Treatment Processes and its Impact on COD and NH_4 Reduction, *Chemosphere*, **87** (3):248-252 (2012).
- [36] Kaegi R., Voegelin A., Sinnet B., Zuleeg S., Hagendorfer H., Burkhardt M., Siegrist H., Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant, *Environmental Science & Technology*, **45** (9):3902-3908 (2011).
- [37] Kamali M., Ghorashi S.A.A., Asadollahi M.A., Controllable Synthesis of Silver Nanoparticles Using Citrate as Complexing Agent: Characterization of Nanoparticles and Effect of pH on Size and Crystallinity, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **31** (4):21-28 (2012).
- [38] Ghader S., Manteghian M., Kokabi M., Mamoozy R.S., Induction Time of Reaction Crystallization of Silver Nanoparticles, *Chemical Engineering & Technology*, **30** (8):1129-1133 (2007).
- [39] Ibarra-Hurtado J., Virgen-Ortiz A., Apolinar-Iribe A., Luna-Velasco A., Control and Stabilization of Silver Nanoparticles Size Using Polyvinylpyrrolidone at Room Temperature, *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)*, **9** (2): 493-501 (2014).
- [40] Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S., Free P., Hobley J., Fernig D.G., A Rapid Method to Estimate the Concentration of Citrate Capped Silver Nanoparticles from UV-Visible Light Spectra, *Analyst*, **139** (19):4855-4861 (2014).
- [41] Akyol A., Can O.T., Bayramoglu M., Treatment of Hydroquinone by Photochemical Oxidation and Electrocoagulation Combined Process, *Journal of Water Process Engineering*, **8**: 45-54 (2015).
- [42] Yao Y., Wei Y., Chen S., Size Effect of the Surface Energy Density of Nanoparticles, *Surface Science*, **636**:19-24 (2015).
- [43] Aswathy P., Gandhimathi R., Ramesh S., Nidheesh P., Removal of Organics from Bilge Water by Batch Electrocoagulation Process, *Separation and Purification Technology*, **159**:108-115 (2016).

[۴۴] گلزاری، ابوعلی؛ عبدلی، محمد علی؛ خدادادی، عباسعلی؛ کرباسی، عبدالرضا؛ ایمانیان، سجاد، بررسی فرایندهای انعقاد الکتریکی و شیمیایی برای جداسازی میکروجلبک های آب شور، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۵ : ۳۹ تا ۵۲ (۱۳۹۵).