

تعیین شرایط بهینه سنتز نانو پودر هیدروکسید کلسیم به روش رسوب‌دهی با بکارگیری طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD)

گلسا موسوی، رسول صراف مأموری*

گروه سرامیک، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

*rsarrafm@modares.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۲۲

پذیرش: ۱۳۹۵/۰۱/۲۹

کلید واژه:

نانوذرات، هیدروکسید کلسیم، سنتز شیمیایی، طراحی آزمایش CCD.

چکیده:

هدف از این پژوهش بررسی تأثیر هم‌زمان متغیرهای گوناگون، بر سنتز نانو ذرات هیدروکسید کلسیم $(Ca(OH)_2)$ ، به روش رسوب دهی با استفاده از روش طراحی آزمایش ترکیب مرکزی بود. مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل نیترات کلسیم $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ ، هیدروکسید سدیم $(NaOH)$ ، و نیز آب و الکل به منظور انحلال این دو پودر انتخاب شد. به منظور یافتن شرایط بهینه، جهت دستیابی به ذراتی در اندازه‌ی نانومتری، روش طراحی آزمایش ترکیب مرکزی با استفاده از سه متغیر دما، نسبت واکنش دهنده‌ها و درصد الکل در پنج سطح مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. با استفاده از این روش طراحی آزمایش و به کمک نرم‌افزار *Design Expert*، جدول مربوط به انجام ۲۰ آزمایش طراحی شد. نرم افزار *Design Expert* به این منظور توسعه یافته است تا به کاربر در طراحی و تفسیر یک آزمایش چند متغیری کمک کند. در این جدول کمینه و بیشینه‌ی دما به ترتیب برابر ۲۵ و ۸۵ درجه سانتی گراد، کمینه و بیشینه نسبت مواد اولیه به ترتیب برابر ۰/۵ و ۱/۵ و کمینه و بیشینه درصد الکل به ترتیب برابر صفر تا ۱۰۰٪ در نظر گرفته شد. سپس هیدروکسید کلسیم با استفاده از واکنش دو ماده‌ی اولیه در محیطی شامل آب و الکل سنتز شد. در انتها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتوی ایکس، نرم‌افزار *AxioVision* و نیز با کمک نرم افزار *Design Expert* سنتز نانوذرات هیدروکسید کلسیم تأیید و تأثیر پارامترهای مختلف بر سنتز این ماده بررسی شد.

۱- مقدمه

هیدروکسید کلسیم یک ماده‌ی معدنی با فرمول شیمیایی $Ca(OH)_2$ و یکی از موادی است که کاربردهای شیمیایی، صنعتی، پزشکی و ساختمانی گسترده‌ای دارد [۱ و ۲]. از

جمله کاربردهای این ماده می‌توان به تصفیه شکر [۱]، سفید کنندگی [۱]، تصفیه آب [۳]، کنترل آلودگی [۴]، حفاظت آثار چوبی در بناهای تاریخی [۵] و ایجاد خاصیت آنتی‌باکتریال هنگام عصب‌کشی در دندانپزشکی [۶] اشاره کرد.



نانوذرات هیدروکسید کلسیم با روش‌های گوناگونی تهیه می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: سونوشیمی، میکروامولسیون، رسوب در محیط واسطه‌ای آلی و رسوبدهی [۷ و ۸].

ستوسر و همکاران [۷] هیدروکسید کلسیم را به روش سونو شیمی سنتز کردند. این محققین ابتدا استات کلسیم و هیدروکسید سدیم را تحت امواج اولتراسونیک قرار دادند تا واکنش صورت گیرد. در نتیجه‌ی واکنش، مخلوطی از نانوساختارهای هیدروکسید کلسیم و کربنات کلسیم به عنوان ترکیب حد واسط تشکیل و سپس در نتیجه‌ی خشک کردن در دمای پایین، نانو ذرات هیدروکسید کلسیم به عنوان محصول نهایی واکنش شناسایی شد. این روش به دلیل نیاز به دستگاه نسبتاً گران اولتراسونیک برای صنعتی شدن کاندید مناسبی نمی‌باشد. به علاوه در این روش کنترل هم زمان تمام پارامترها توسط محققین انجام نشده است.

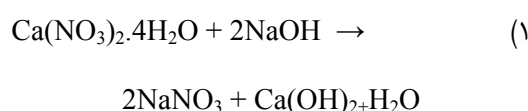
استفاده از میکروامولسیون‌ها یکی از راه‌های دیگر سنتز کنترل شده نانوذرات است. نانی و دی [۹] در پژوهشی توانستند نانوذرات هیدروکسید کلسیم را با این روش تولید کنند. در این پژوهش میکروامولسیون‌هایی که حاوی غلظت‌های مختلف از محلول‌های NaOH و CaCl_2 بودند تهیه و در دمای 10°C و 25°C بررسی شدند. در این پژوهش از C_{12}E_4 و Igepal-CO520 به عنوان افزودنی استفاده گردید. نتایج این کار نشان داد که امکان سنتز نانوذراتی با اندازه متوسط ۲-۱۰ نانومتر وجود دارد و میانگین اندازه ذرات به درصد وزنی CaCl_2 و NaOH وابسته است. در این روش محصول تولید شده مستعد کربوناتسیون در اتمسفر CO_2 است و بیشترین استفاده از این روش برای سنتز ذرات ریز CaCO_3 می‌باشد.

یکی دیگر از روش‌های سنتز هیدروکسید کلسیم، رسوب در محیطی با واسطه‌ای آلی است. دی و سالوادوری [۱۰] در پژوهشی، کلرید کلسیم دی هیدراته را در 1,2-ethanediol (ED) و 1,2-propanediol (PD) در شرایط حمام ثابت دما حل کردند. سپس NaOH حل شده در آب را قطره قطره به این محلول افزودند. در ادامه ذرات تشکیل شده که دارای ابعاد میکرون هستند، تحت خلاء توسط پالایش داغ از محلول جدا شدند. قابلیت حل شدن بالای هیدروکسید کلسیم در حلال آلی نسبت به آب، سنتز این ماده را با این روش مشکل کرده است. همچنین مواد آلی استفاده شده به ذرات چسبیده و باعث آگلومره شدن ذرات می‌شود. در نتیجه محصول نهایی در ابعاد میکرون است که شامل نانو ذرات به هم چسبیده می‌باشد.

رسوبدهی فرایندی است که در اثر غیر تعادلی بودن فاز مایع، یک ماده‌ی جامد جدید ایجاد شده و بعد از آن مراحل رشد و آگلومره شدن فاز جامد، انجام می‌شود [۱۱]. این فرایند با تهیه‌ی یک محلول یکنواخت حاوی کاتیون‌های مورد نظر، آغاز می‌شود. سپس این محلول با یک عامل رسوب دهنده‌ی مناسب مخلوط شده تا فاز مورد نظر ته نشین شود [۱۲]. روش رسوبدهی یک روش ساده، ارزان و کارآمد جهت سنتز بسیاری از مواد در صنعت می‌باشد [۱۳]. متغیرهای گوناگونی در سنتز یک ماده به روش رسوبدهی مؤثر هستند. مهم‌ترین این متغیرها شامل دما، pH، فوق اشباع، درصد افزودنی، مدت زمان انجام واکنش، اثر هم زدن و درصد حلال آلی است [۱۴]. جهت سنتز هیدروکسید کلسیم به این روش، ویلهمی و همکاران [۱۵] گزارش کرده‌اند که رسوب هیدروکسید فلزات با استفاده از نمک



مربوطه، تحت تأثیر دما و زمان واکنش است. همچنین یورا و همکاران [۱۶] و نیز همدا و همکاران [۱۷] پس از سنتز هیدروکسید کلسیم نشان دادند که انتخاب حلال آلی می‌تواند بر روی اندازه و شکل ذرات هیدروکسید به دست آمده از واکنش رسوب تأثیر داشته باشد.

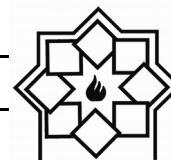


به منظور بررسی تأثیر هم‌زمان متغیرها و با هدف انجام کمترین تعداد آزمایش، از روش رویه‌ی پاسخ Response (surface method) استفاده می‌شود. روش ترکیب مرکزی یکی از متداول‌ترین روش‌های خانواده رویه پاسخ است. این روش با کاهش تعداد آزمایش‌ها باعث صرفه‌جویی در وقت و هزینه می‌شود و روشی ساده، مؤثر و اصولی برای بهینه کردن عملکرد، هزینه و کیفیت طراحی‌هاست [۱۸ و ۱۹]. نرم‌افزار Design Expert به این منظور توسعه یافته است تا به کاربر در طراحی و تفسیر یک آزمایش چند متغیری کمک کند. همچنین، طیف وسیعی از نمودارهای سه بعدی را نشان می‌دهد که در آن‌ها چگونگی تغییر پاسخ‌ها بر مبنای متغیرها قابل مشاهده است [۲۰].

در پژوهش حاضر، هدف بررسی تأثیر هم‌زمان متغیرهای واکنش در سنتز نانوذرات هیدروکسید کلسیم و رفع مشکلات موجود بیان شده در پژوهش‌های گزارش شده فوق می‌باشد. در این راستا روش رسوب‌دهی و استفاده از طراحی آزمایش CCD جهت دستیابی به نانو ذرات هیدروکسید کلسیم با ضخامتی در ابعاد نانو از اهداف دیگر این پژوهش می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه در این پژوهش شامل پودر نیتрат کلسیم آبدار



جدول ۱- طراحی آزمایش به روش CCD.

آزمایش	A = دما °C	B = نسبت مواد اولیه	C = درصد الکل
۱	۷۳	۰/۷	۸۰
۲	۲۵	۱/۰۰	۵۰
۳	۵۵	۰/۵	۵۰
۴	۵۵	۱/۵	۵۰
۵	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۶	۷۳	۰/۷	۲۰
۷	۵۵	۱/۰۰	۰
۸	۳۷	۰/۷	۸۰
۹	۷۳	۱/۳۰	۲۰
۱۰	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۱۱	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۱۲	۳۷	۱/۳۰	۲۰
۱۳	۸۵	۱/۰۰	۵۰
۱۴	۳۷	۱/۳۰	۸۰
۱۵	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۱۶	۷۳	۱/۳۰	۸۰
۱۷	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۱۸	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۱۹	۳۷	۰/۷۰	۲۰
۲۰	۵۵	۱/۰۰	۱۰۰

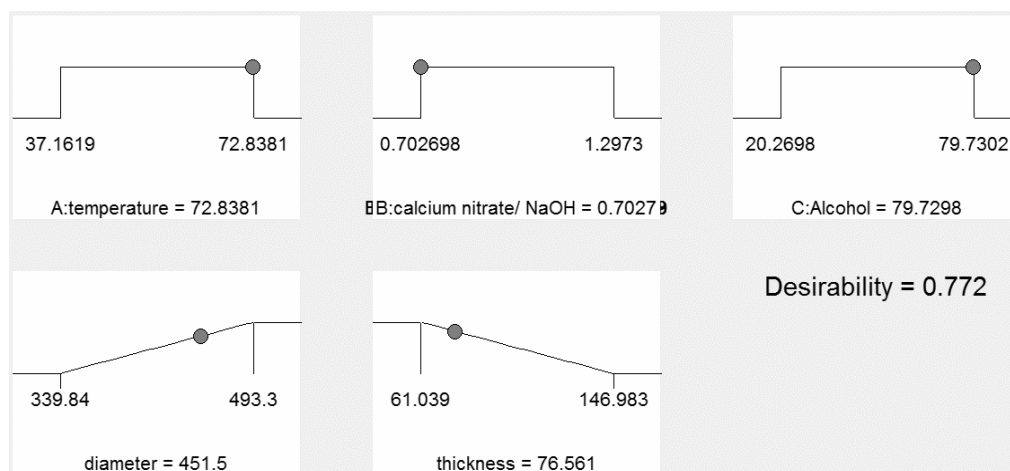
۳- نتایج و بحث

حدود 73°C ، نسبت مواد اولیه ۰/۷ و درصد الکل ۸۰٪ باشد تا پودری با ضخامت ۷۶/۵۶۱ nm و با قطر ۴۵۱/۵nm به دست آید.

در ادامه در شکل ۲ مقادیر پارامتر p-value در دو حالت (a) قطر و (b) ضخامت آورده شده است. با توجه به اینکه هر چقدر پارامتر p-value برای یک متغیر کمتر از ۰/۰۵ باشد تأثیر آن متغیر بیشتر است، مشخص شد که برای ضخامت، درصد الکل و برای قطر، نسبت مواد اولیه تأثیرگذارترین متغیرها است.

پس از اندازه‌گیری قطر و ضخامت تمام نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار AxioVision SE64 Rel. 4.9.1، به کمک نرم افزار Design Expert، مقدار بهینه رسم و در شکل ۱ نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۱، شرایط آزمایش ۱ در جدول ۱، به عنوان شرایط بهینه، انتخاب شد. بدین معنی که برای سنتز پودری با بیشترین سطح مقطع و کمترین ضخامت، باید دما در



شکل ۱- شرایط بهینه در نرم افزار Design Expert

ANOVA for Response Surface Quadratic model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	28812.75	9	3201.42	20.50	< 0.0001 significant
A-temperatur	2530.57	1	2530.57	16.20	0.0024
B-calcium nit	8896.84	1	8896.84	56.97	< 0.0001
C-Alcohol	1638.60	1	1638.60	10.49	0.0089

(a): diameter

ANOVA for Response Surface Linear model					
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]					
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	6396.68	3	2132.23	20.85	< 0.0001 significant
A-temperatur	1.16	1	1.16	0.011	0.9165
B-calcium nit	1441.79	1	1441.79	14.10	0.0017
C-Alcohol	4953.73	1	4953.73	48.45	< 0.0001

(b): thickness

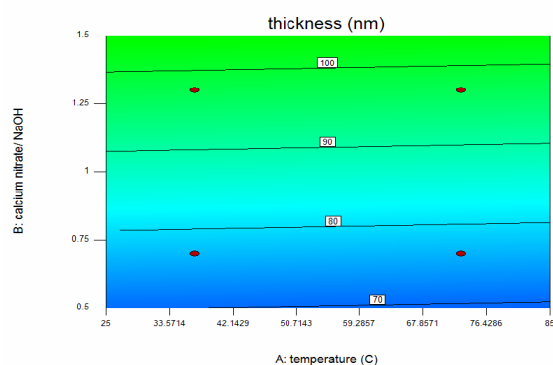
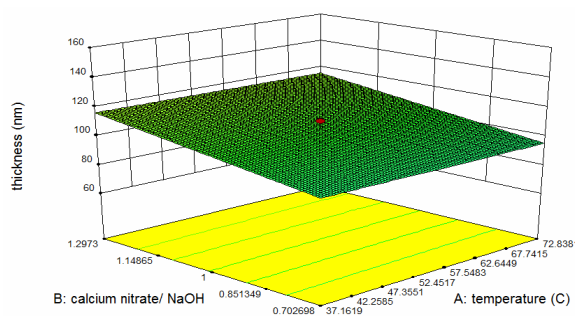
شکل ۲- تعیین درجه تأثیرگذاری متغیرها در سنتز نانوذرات Ca(OH)_2 با روش رسوب دهی.

بیان کرد که دما به طور همزمان بر سرعت جوانه زنی و رشد تأثیرگذار بوده و به این ترتیب در اندازه‌ی نهایی ذرات سنتز شده مؤثر است. با افزایش دما سرعت هر دو فرایند جوانه زنی و رشد افزایش می‌یابد که در سرعت جوانه زنی بیشتر، متوسط اندازه‌ی ذرات سنتز شده کوچک‌تر و در سرعت رشد بیشتر متوسط اندازه‌ی ذرات بزرگتر خواهد بود.

در شکل ۳ و ۴ منحنی سه بعدی تغییرات قطر و ضخامت با تغییرات دما و نسبت مواد اولیه آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش دما و نسبت مواد واکنش دهنده، قطر ذرات نیز افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش نسبت واکنش دهنده‌ها، ضخامت کاهش می‌یابد ولی دما تأثیر زیادی بر روی آن ندارد. علت این تغییرات را می‌توان چنین



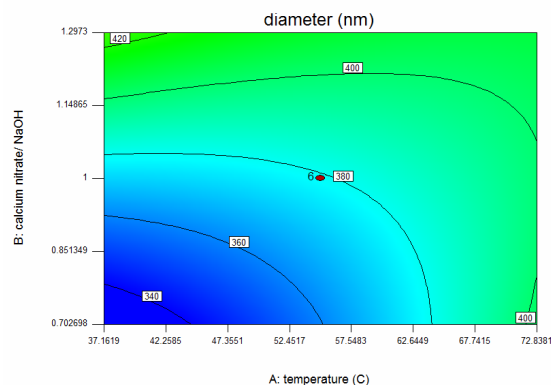
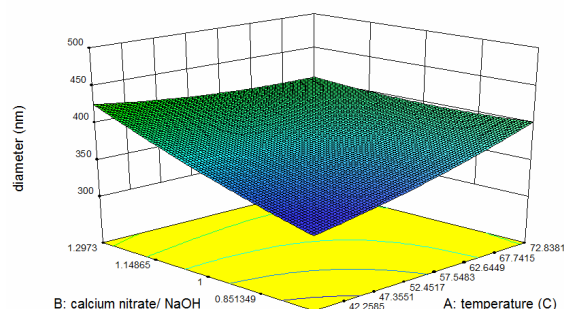
دهنده، مقدار ماده‌ی موجود برای رسوب افزایش یافته و در نتیجه اندازه ذرات نیز بزرگ‌تر شده است. در نتیجه برای داشتن پودری با بیشترین سطح مقطع و کمترین ضخامت باید نسبت مواد اولیه مقداری ایتیمم باشد.



شکل ۴- منحنی سه بعدی تغییرات ضخامت با تغییرات دما و نسبت مواد اولیه.

اساس کارت شماره (JCPDS 01-084-1274) و آنالیز با نرم‌افزار Expert، این زوایا مربوط به هیدروکسید کلسیم می‌باشد. در اینجا ذکر این نکته ضروری است که حضور ناخالصی‌های جزئی در الگوی پراش XRD مشاهده نمی‌شود. به هر حال و با توجه به شکل می‌توان دید که واکنش به صورت کامل انجام شده و چنانچه ماده‌ی واکنش کرده‌ی دیگری نیز در محصول باشد قابل اغماض است.

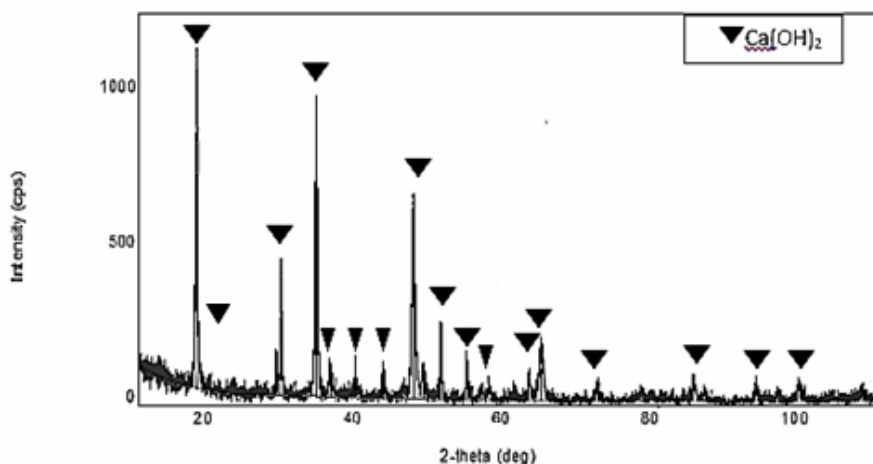
به علاوه در نسبت مواد واکنش دهنده کمتر، جوانه‌زنی با سرعت کمتری انجام می‌شود و بنابراین تعداد جوانه‌های شکل گرفته در محلول، کاهش می‌یابد. در این حالت کنترل سرعت رشد، می‌تواند بر اندازه‌ی ذرات حاصل از رسوب تاثیرگذار باشد. از طرفی با افزایش نسبت مواد واکنش



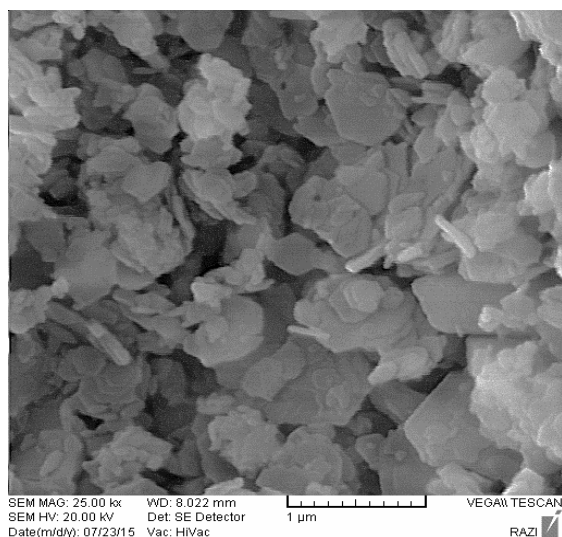
شکل ۳- منحنی سه بعدی تغییرات قطر با تغییرات دما و نسبت مواد اولیه.

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های سنتز شده به روش رسوب‌دهی، از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد.

شکل ۵ نشان‌دهنده الگوی پراش XRD نمونه بهینه سنتز شده است. پیک‌های موجود مربوط به زوایای ۲۹/۲، ۱۷/۹، ۳۳/۹، ۳۵/۸، ۳۹/۲، ۴۲/۹، ۴۶/۹، ۵۰/۶، ۵۴/۲، ۵۷/۱، ۶۲/۳، ۶۴/۰۱، ۷۱/۶، ۸۴/۳، ۹۲/۹، ۹۸/۶ می‌باشد که بر



شکل ۵- الگوی پراش نمونه بهینه سنتز شده.



شکل ۶- تصویر SEM نمونه بهینه سنتز شده.

۰/۷ و الکل ۸۰٪ باشد تا پودری با ضخامت

۷۶/۵۶۱ nm و با قطر ۴۵۱/۵ nm به دست آید.

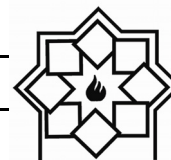
- مشخص شد که برای ضخامت، درصد الکل و برای قطر، نسبت مواد اولیه تاثیر گذارترین متغیرها است.
- با افزایش دما و نسبت مواد واکنش دهنده، قطر ذرات نیز افزایش یافت.
- با کاهش نسبت واکنش دهنده‌ها، ضخامت کاهش یافت ولی دما تاثیر زیادی بر روی آن نداشت.

شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه بهینه را نشان می‌دهد. چنانچه این شکل نشان می‌دهد، ذرات سنتز شده در شرایط بهینه به شکل صفحه‌ای (Platelike) می‌باشد. اغلب این ذرات دارای مورفولوژی هگزاگونال با ضخامت بسیار کم می‌باشند. همان گونه که این شکل نشان می‌دهد، ضخامت این ذرات در حدود ۶۰ تا ۱۴۰ نانومتر است و اندازه‌گیری تعداد زیادی از آن‌ها نشان داد که اندازه‌ی ضخامت متوسط این ذرات در حدود ۷۶/۵ نانومتر می‌باشد. بنابراین، این ذرات سطح ویژه بسیار بالایی خواهند داشت که مطابق با هدف اولیه‌ی این پژوهش است.

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر نتایج زیر بدست آمده است:

- طبق نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی و نمودارهای سه بعدی، افزایش درصد الکل و افزایش دما، باعث کاهش ضخامت صفحات هیدروکسید کلسیم شد.
- برای سنتز پودری با بیشترین سطح مقطع و کمترین ضخامت، باید دما در حدود ۷۳ °C، نسبت مواد اولیه



- نتایج آنالیزی نشان داد که واکنش به صورت کامل انجام شده و ماده‌ی واکنش نکرده در پودر محصول وجود ندارد.

مراجع

- London, 1927.
- [5] K. Elert, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, E. Hansen and O. Cazalla, "Lime mortars for the conservation of historic buildings", J. Studies Conservation, Vol 47, pp 62-75, 2002.
- [6] Carl E. Misch, ایمپلنت دندانی معاصر ۲۰۰۸، انتشارات ترجمه انوشه جنانی، علی رضا آشوری، انتشارات شایان نمودار، ۱۳۸۹.
- [7] حمیده ستوسر، هادی عربی، ناصر شاه طهماسبی و مریم جاویدی، "سنتز و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو ذرات هیدروکسید کلسیم به روش سونو شیمی"، مجموعه مقالات دوازدهمین کنفرانس ماده‌ی چگال انجمن فیزیک ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۸ و ۹ بهمن ۱۳۹۳.
- [8] G. Taglieri, C. Mondelli, V. Daniele, E. Pusceddu and G. Scoccia, "Synthesis, Textural and Structural Properties of Calcium Hydroxide Nanoparticles in Hydro-Alcoholic Suspension", J. Advances in Materials Physics and Chemistry, Vol 4, pp 50-59, 2014.
- [9] Nanni, A. and Dei, L., "Ca(OH)₂ nanoparticles from W/O microemulsions", Langmuir, vol. 19, no. 3, pp. 933-938, 2003.
- [10] Salvadori, B. and Dei, L., "Synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles from diols",
- [1] C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, M. Ortega-Huertas, and E. Hansen, "Nanostructure and Irreversible Colloidal Behavior of Ca(OH)₂: Implications in Cultural Heritage Conservation", J. Langmuir, Vol 21, pp 10948-10957, 2005.
- [2] Z. Mohammadi and P. M. H. Dummer, "Properties and applications of calcium hydroxide in endodontic and dental traumatology", J. International Endodontic Journal, Vol 44, pp 697-73, 2011.
- [3] C. S. Ho, S. M. Shih, C. F. Liu, H. M. Chu, and C. D. Lee, "Kinetics of the sulfation of Ca(OH)₂ at low temperatures", J. Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol 41, pp 3357, 2002.
- [4] A. D. Cowper, "Lime and Lime Mortars", Building Research Station Special Report 9; Her Majesty Stationary Office:



- society, Vol 1 [80], pp 563-570, 1984.
- [16] K. Yura, K. C. Fredrikson and E. Matijevic, "Preparation and properties of uniform colloidal indium compounds of different morphologies", J. colloids surface, Vol 50, pp 281-293, 1990.
- [17] S. Hamada and E. Matijevic, "Formation of monodispersed colloidal cubic haematite particles in ethanol + water solutions", J. Chemical society, Vol 1 [78], pp 2147-2156, 1982.
- [18] D. S. Badkar, K. S. Pandey, and G. Buvanashakaran, " Application of the central composite design in optimization of laser transformation hardening parameters of commercially pure titanium using Nd:YAG laser", J. Advanced Manufacturing Technology, Vol 59, pp169-192, 2012.
- [۱۹] امیرحسین لطفی، سلمان نوروزی، " بررسی خواص متالورژیکی و مکانیکی آلیاژ آلومینیم T6-۷۰۷۵ در جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی با بکارگیری طراحی آزمایش به شیوه ترکیب مرکزی"، مجله مهندسی مکانیک مدرس، دوره ۱۴، شماره ۳، ص.ص ۱۷-۲۶، خرداد ۱۳۹۳.
- [۲۰] فریده حقیقی، شیما کریمی، زهرا سجادی و زهرا طالب پور، "آشنایی با نرم افزارهای کاربردی در علم
- Langmuir, vol. 17, no. 8, pp. 2371-2374, 2001.
- [۱۱] فاطمه غفوری نجف آبادی، رسول صراف مأموری و نسترن ریاحی نوری، "ستتزر همزمان نانو پودرهای سریا و منیزیا به روش شیمیایی"، پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۲.
- [12] A. G. Walton and H. Füredi, "The formation and properties of precipitates", RE Krieger Publishing Co., pp. 28-120, 1979.
- [۱۳] آرزو عبدالرحمانی، رسول صراف مأموری، خیرالله محمدی، " ستتزر نانوذرات تنگستات روی به روش هم رسوبی و ساخت سوسوزن جهت آشکارسازی پرتوهای پر انرژی"، پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۴.
- [14] S. Hamada, Y.Kudo, and K. Mingawa, "The formation of mono dispersed indium (III) hydroxide particles by forced hydrolysis at elevated temperature", J. Bulletin of Chemical Society of Japan, Vol 63, pp 102-107, 1990.
- [15] D. M. Whilhemy and E. Matijevic, "Preparation and properties of monodispersed spherical- colloidal particles of zinc sulphide", J. Chemical



شیمی "هشتمین سمینار آموزش شیمی ایران،
دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، شهریورماه، ۱۳۹۲.