JARC

علمی-پژوهشی

به‌کارگیری عصاره آبی برگ درخت گردو در تهیه نانوذره‌های نقره و شناسایی نانوذره‌ها

مسعود بیات[۱]، رضا مرادی[۲و*] و علی بداغی[۲]

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، واحد تویسرکان، دانشگاه آزاد اسلامی، تویسرکان، ایران.

۲. استادیار گروه شیمی، واحد تویسرکان، دانشگاه آزاد اسلامی، تویسرکان، ایران.

دریافت: اسفند ۹۹ بازنگری: اردیبهشت ۱۴۰۰ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۰

10.30495/JACR.2022.1940386.1973 20.1001.1.17359937.1401.16.1.9.1

چکیده

تهیه سبز نانوذره‌ها روشی سازگار با محیط‌زیست است که در آن از حلال آب استفاده می‌شود. در این مطالعه تهیه زیستی نانوذره‌های نقره با عصاره آبی برگ درخت گردو انجام شد. برگ درخت گردو حاوی مواد شیمیایی متفاوتی از جمله تانن‌ها، فلاوونوئیدها، ویتامین‌ها، اسیدهای گیاهی و مواد نفتوکینونی است. عصاره آبی برگ درخت گردو به‌عنوان عامل کاهنده برای تولید نانوذره‌های نقره استفاده شد. ویژگی‌های نانوذره‌های نقره با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تجزیه عنصری با روش طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و طیف‌سنجی فرابنفش–مرئی (UV-Visible) بررسی شد. تشکیل نانوذره‌های نقره در گستره ۴۰۰ الی ۴۵۰ نانومتر با طیف فرابنفش–مرئی نشان داده شد. پیک مشاهده شده در حدود ۴۲۵ نانومتر مربوط به تشدید پلاسمون سطحی نانوذره‌های نقره است. تأثیر عامل‌های عملیاتی در تهیه نانوذره‌های نقره مانند غلظت نمک نقره نیترات، حجم عصاره، دما و زمان، موردمطالعه قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که غلظت نقره نیترات برابر با ۶ mM، حجم عصاره برابر با ۲۰۰ میکرولیتر، دما ۹۰°C و زمان ۴۰ دقیقه مقدارهای بهینه در این تهیه بود.

واژه‌های کلیدی: برگ گردو، بیوسنتز، نانوذره‌های نقره، عصاره، رزونانس پلاسمون سطحی

مقدمه

فناوری نانو در چند دهه اخیر توجه بسیار زیادی را به خود جلب ساخته است. این علم در ارتباط با طراحی ساختارها، سامانه‌ها و دستگاه‌های گوناگون در مقیاس نانو است [۱ تا ۲]. نانومواد برپایه اینکه در مقیاس نانو چند بعد داشته باشند گروه‌بندی‌های متفاوتی دارند. یکی از این گروه‌بندی‌ها برپایه تعداد ابعاد آزاد است. منظور از بعد آزاد، بعدی است که در مقیاس نانو نیست و هر اندازه‌ای می‌تواند داشته باشد. برپایه این دسته‌بندی مواد به چهار دسته تقسیم می‌شوند: مواد صفر بعدی مانند نانوذره‌ها، مواد یک بعدی

* عهده‌دار مکاتبات: Reza.Moradi@iau.ac.ir

مانند نانوسیم‌ها، مواد دو بعدی مانند لایه‌های نازک و مواد سه بعدی مانند نانو مواد حجیم [۳]. نانوذره‌ها با روش‌های گوناگون زیستی، فیزیکی، شیمیایی، الکتروشیمیایی و دیگر روش‌ها ساخته می‌شوند. دو روش پایه‌ای تهیه در نانوفناوری به نام‌های روش بالا–پایین (روش‌های فیزیکی) و پایین–بالا (روش‌های زیستی و شیمیایی) است [۴]. با روش زیستی در ساخت نانومواد فلزی، عصاره‌های گرفته‌شده از اندامگان‌های زیستی می‌توانند هر دو عمل کاهش و عامل پوشش‌دهندگی را در تهیه نانوذره‌های نقره انجام دهند. کاهش یون‌های Ag^+ با ترکیب زیست‌مولکول‌های یافت‌شده در این عصاره‌ها مانند آنزیم‌ها/ پروتئین‌ها، آمینواسیدها، پلی‌ساکاریدها و ویتامین‌ها در عین حال ترکیب مواد شیمیایی سازگار با محیط‌اند [۵]. شیمی سبز و مفاهیم پایداری در تولید مواد شیمیایی جزء اهداف مهم در صنایع شیمیایی کشورها است. بین توسعه پایدار و شیمی سبز اهداف مشترک زیادی وجود دارد و هر دو مکمل و ملزوم یکدیگرند. پژوهش در زمینه گیاشیمی برای رشته‌های پژوهشی بی‌شماری مانند بیوشیمی گیاه، زیست‌فناوری گیاه، کاراندام‌شناسی گیاه و شیمی گیاه مهم است [۶]. گیاهان عوامل بسیار مهمی در تهیه نانوذره‌ها به‌حساب می‌آیند. مزیت عمده گیاهان در تهیه نانوذره‌های نقره مربوط به وجود ترکیب‌های غیرسمی و متابولیت‌های فراوان برای کاهش یون نقره در گیاهان است، افزون‌برآن، تهیه نانوذره نقره در گیاهان با سرعتی بیشتر نسبت به میکروب‌ها صورت می‌پذیرد. قسمت‌های متفاوت یک گیاه مانند دانه، ریشه، برگ، ساقه و یا گل گیاه برای تهیه نانوذره-ها می‌تواند مورد استفاده واقع شود. گیاهان به‌دلیل تولید متابولیت‌های اولیه مانند قندهای کاهنده، پروتئین‌ها، پپتیدها، آمینواسیدها و بسیاری مواد دیگر نقشی بسیار کلیدی در تثبیت و کاهش یون نقره فلزی به‌صورت نانوذره نقره دارند.

برگ درخت گردو دارای ۳ درصد اینوژیت، الاژیک اسید، گالیک اسید و اسانسی با بوی ویژه و مقداری پارافین، تانن، مواد چرب و املاح معدنی مانند کلسیم، پتاسیم، منیزیم، باریم و همچنین، کاروتن است. برگ درخت گردو حاوی مواد شیمیایی متفاوتی از جمله، تانن‌ها، فلاوونوئیدها، ویتامین‌ها، اسیدهای گیاهی و مواد نفتوکینونی است. یکی از مواد مؤثر در برگ گردو ترکیبی به نام ژوگلون (*Juglone*) است [۷]. این ماده یک کینون(5-hydroxy-1,4-naphthoquinone) با فرمول شیمیایی $C_{10}H_6O_3$ از خانواده نفتوکینون‌ها است که پیش ماده ترکیب آن ۱ و ۴ و ۵– تری هیدروکسی نفتالین گلوکوزید است و به‌صورت پیوند شده در اندام‌های هوایی به‌ویژه برگ‌ها وجود دارد و در اثر آبشویی تحت عمل آب‌کافت و اکسایش و کاهش قرار گرفته و به ژوگلون تبدیل می‌شود [۸]. همچنین، برگ‌های گردو (*Juglans regia L.*) مقدار قابل‌توجهی از ترکیب‌های فنولیک، پتانسیل پاداکسیدانی و فعالیت پادباکتریایی دارند [۹ تا ۱۰].

از کاربردهای نانوذره نقره می‌توان به‌عنوان گیرنده‌های نوری، کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی، حسگرها، ترکیب‌های الکترونیکی، عوامل پادمیکروبی، نانوچندسازه‌ها، تصویربرداری پزشکی، انتقال دارو، نشان‌گذاری زیستی، استفاده در تصفیه آب، صنعت رنگ و نساجی، صنایع غذایی، دارویی، آرایشی و... اشاره کرد [۱۱]. نانوذره‌های فلزی به‌طور مشخص نور را با فرکانس‌های متفاوت بسته به اندازه، شکل و جنس خود جذب و پراکنده می‌کنند. هنگامی‌که یک پرتو نوری به سطح نانوذره‌های فلزی بتابد میدان نوسانی موج فرودی موجب نوسان الکترون‌های رسانش فلز به‌صورت گروهی می‌شود. این نوسان‌های گروهی الکترون‌های رسانش، پلاسمون‌های سطحی نامیده می‌شوند [۱۲]. در این مطالعه ویژگی‌های نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی، تجزیه عنصری با روش طیف‌شناسی تفکیک انرژی، پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه و طیف‌سنجی فرابنفش–مرئی بررسی شد. سپس، تأثیر عامل‌های عملیاتی در تهیه

نانوذره‌های نقره مانند غلظت نمک نقره نیترات، حجم عصاره، دما و زمان، موردمطالعه قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

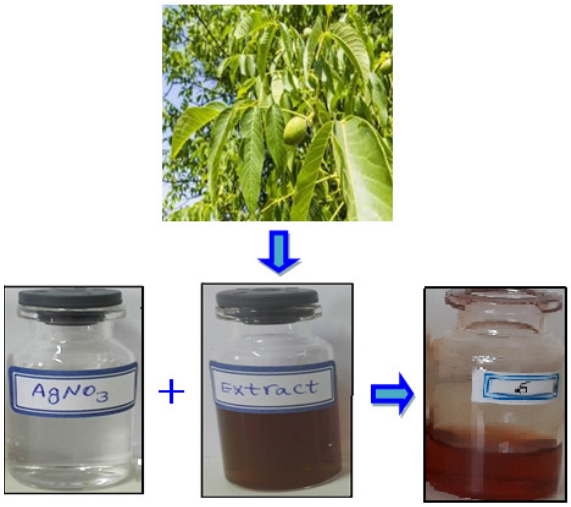
برگ‌های درخت گردو از باغ‌های شهرستان تویسرکان واقع در استان همدان جمع‌آوری شد. سپس برگ‌های جمع‌آوری شده با آب مقطر دوبار تقطیر شسته و در تاریکی و در دمای اتاق خشک شد. بقیه مواد مورداستفاده شامل نقره نیترات ساخت شرکت مرک بود. برای محلول‌سازی از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد.

روش تهیه عصاره برگ درخت گردو

۱۰ گرم از برگ خشک‌شده به ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر دوبار تقطیر افزوده شد. مخلوط به‌دست‌آمده به مدت ۱۰ دقیقه روی گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی در دمای C° ۱۰۰ قرار داده شد تا عصاره‌گیری انجام شود. عصاره به‌دست‌آمده پس از سردشدن با کاغذ صافی واتمن شماره ۴۰ صاف شد. محلول زیر صافی که همان عصاره است در یخچال در دمای C° ۴ برای آزمایش‌های بعدی نگهداری شد.

روش تهیه نانوذره نقره با استفاده از عصاره

برای تهیه نانوذره نقره [۱۳] از عصاره آبی برگ درخت گردو استفاده شد. پس از دستیابی و تعیین شرایط بهینه، ابتدا محلول نقره نیترات با غلظت بهینه ۶ میلی‌مولار تهیه شد. در یک ظرف شیشه‌ای ۵ میلی‌لیتر از محلول نقره نیترات با غلظت ۶ میلی‌مولار با ۲۰۰ میکرولیتر از عصاره افزوده شد. محلول به‌دست‌آمده به مدت زمان ۴۰ دقیقه در دمای C° ۹۰ روی هیتر استیرر با همزن مغناطیسی قرار داده شد. تغییر رنگ عصاره از زرد کمرنگ به قهوه‌ای، نشان‌دهنده تولید نانوذره‌های نقره بود. جداسازی مخلوط به‌دست‌آمده با دستگاه گریزانه انجام شد. رسوب به‌دست‌آمده با آب مقطر چندین بار شسته و با کاغذ صافی صاف شد. سپس، به مدت ۲ ساعت در آون در دمای C° ۱۱۰ قرار داده شد تا خشک شد. رسوب‌های به‌دست آمده را ساییده و از الک ASTM مش ۱۰۰ عبور داده شد. مراحل تهیه نانوذره نقره به‌صورت کلی در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ مراحل تولید نانوذره نقره

روش‌های شناسایی نانوذره‌های نقره

نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN چک مجهز به تجزیه‌گر عنصری (طیف‌شناسی تفکیک انرژی) (EDS)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل STADIP ساخت STOE آلمان، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Spectrum RX1 ساخت شرکت Perkin Elmer آمریکا و طیف‌سنجی فرابنفش–مرئی (UV-Visible) مدل 6505 ساخت شرکت Jenway انگلستان شناسایی شدند.

روش بررسی تأثیر غلظت نمک نقره نیترات در تهیه نانوذره نقره

برای بررسی اثر غلظت نقره نیترات، غلظت‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ میلی‌مولار محلول نقره نیترات تهیه شد. مقدار ۵ میلی‌لیتر از هر کدام به ۶ ظرف شیشه‌ای افزوده شد. سپس، به همه ظرف‌ها حجم ۱۰ میکرولیتر از عصاره افزوده شد. ظرف‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای C° ۵۰ روی گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی مدل MS-HP قرار داده شدند. پس از جداسازی نمونه‌ها با گریزانه، جذب محلول‌ها با دستگاه UV-Vis در گستره طول موج ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر ارزیابی و غلظت بهینه نمک نقره نیترات در تهیه نانوذره‌های نقره تعیین شد.

روش بررسی تأثیر حجم عصاره در تهیه نانوذره نقره

به ۶ ظرف شیشه‌ای مقدار ۵ میلی‌لیتر از غلظت بهینه نقره نیترات افزوده شد. سپس ۱۰، ۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میکرولیتر از عصاره به هر یک از ظرف‌ها افزوده شد. ظرف‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای C° ۵۰ روی گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده شدند. پس از جداسازی نمونه‌ها با گریزانه، جذب محلول‌ها مانند روش یادشده در بخش پیشین، ارزیابی و حجم بهینه عصاره در تهیه نانوذره نقره تعیین شد.

روش بررسی تأثیر دمای واکنش در تهیه نانوذره نقره

در ۶ ظرف شیشه‌ای مقدار ۵ میلی‌لیتر از غلظت بهینه نقره نیترات ریخته شد سپس به همه ظرف‌ها حجم بهینه از عصاره افزوده شد. ظرف‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دماهای ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و C° ۱۰۰ روی گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده شدند. پس از جداسازی نمونه‌ها با گریزانه، جذب محلول‌ها مانند روش یادشده در بخش پیشین، ارزیابی و دمای بهینه در تهیه نانوذره نقره تعیین شد.

روش بررسی تأثیر زمان واکنش در تهیه نانوذره نقره

در ۶ ظرف مقدار ۵ میلی‌لیتر از غلظت بهینه نقره نیترات ریخته شد سپس به همه ظرف‌ها حجم بهینه از عصاره افزوده شد. ظرف‌ها به مدت زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه در دمای بهینه روی گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده شدند. پس از جداسازی نمونه‌ها با گریزانه، جذب محلول‌ها مانند روش یادشده در بخش پیشین، ارزیابی و زمان بهینه واکنش در تهیه نانوذره نقره تعیین شد.

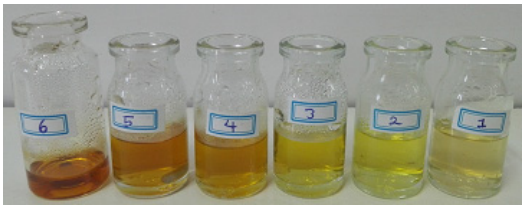
نتیجه‌ها و بحث

تأیید تشکیل نانوذره‌های نقره با عصاره برگ درخت گردو

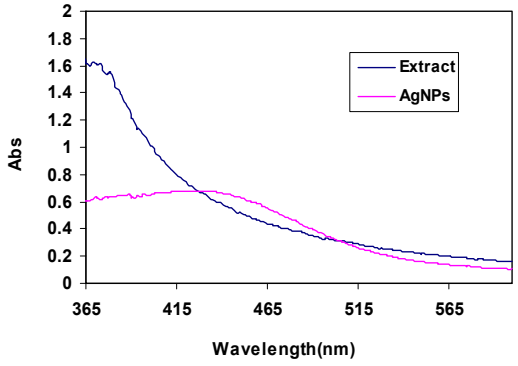
همان‌طور که اشاره شد پس از افزودن عصاره به محلول نقره نیترات در حین واکنش مشاهده شد که رنگ محلول از زرد کمرنگ به قهوه‌ای تغییر رنگ داده است که این تغییر رنگ نشان‌دهنده تهیه موفق نانوذره‌های نقره بوده است. در شکل ۲ روند این تغییر رنگ در حین واکنش تهیه نانوذره‌های نقره نشان داده شده است. برای بررسی دقیق‌تر و تأیید تشکیل نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره دستگاه طیف‌نورسنج UV-Vis به‌کارگرفته شد و مشخص شد، نوار تشدید پلاسمون سطحی در نانوذره نقره بین ناحیه ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر، در طول موج ۴۲۵ نانومتر، بیشینه جذب را دارد. با مقایسه طیف جذبی به‌دست‌آمده از عصاره آبی برگ درخت گردو با محلول حاوی نانوذره‌های نقره تهیه‌شده از آن این‌گونه نتیجه‌گیری می‌شود که در طول موج بیشینه مربوط، عصاره جذب بسیار کمی دارد و جذب بیشینه مشاهده شده تنها به‌دلیل حضور نانوذره‌های نقره است. نانوذره‌های نقره (Ag^0) با عامل‌های کاهنده موجود در عصاره، از یون‌های نقره (Ag^+) موجود در محلول به‌دست آمدند.

پدیده رزونانس پلاسمون سطحی به مطالعه برهم‌کنش نور با ساختارهای فلزی می‌پردازد. این برهم‌کنش بین نور و فلز موجب ایجاد نوسان‌های الکترون‌های نوار ظرفیت فلز

می‌شود. پلاسمون‌ها، نوسان‌های گروهی الکترون‌های لایه رسانایی هستند که با قرارگرفتن فلز در میدان خارجی به‌وجود آمده‌اند. بسامد این نوسان‌ها منطبق بر بسامد پلاسمای ماده است. تشدید پلاسمون سطحی یک پدیده نوری بسیار مهم در نانوذره‌های فلزی است که موجب ویژگی‌های بی‌همتایی در نانوذره‌های فلزی شده است. پلاسمون سطحی در واقع نوسان‌های الکترون‌های آزاد در سطح مشترک سطح نانوذره و هوا است و این پدیده بسیار وابسته و تحت تأثیر اندازه وریخت نانوذره‌های فلزی است. در واقع بسامد پلاسمون سطحی بستگی به اندازه نانوذره‌ها دارد. هر چه نانوذره‌ها ریزتر باشند تشدید پدیده پلاسمون سطحی بیشتر خواهد بود [۱۴]. هر نوع نانوذره بسته به جنس آن تشدید پلاسمون سطحی ویژه‌ای در ناحیه UV-Vis دارد که با دستگاه طیف‌نورسنج قابل مشاهده است. در تهیه نانوذره‌های سبز این پدیده را می‌توان با تغییر رنگ محلول مشاهده کرد. با تغییر شکل هندسی سطح، چگالی میدان الکتریکی روی سطح تغییر کرده و این موجب تغییر در بسامد ارتعاشی الکترون‌ها می‌شود. شکل ۳ طیف UV-Vis عصاره آبی برگ درخت گردو و محلول حاوی نانوذره‌های نقره تهیه‌شده از آن را نشان می‌دهد.



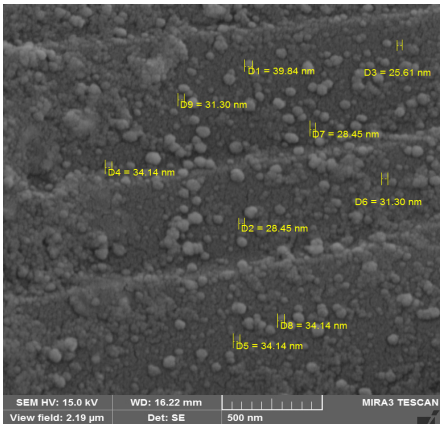
شکل ۲ روند تغییر رنگ نانوذره‌های نقره در حین واکنش



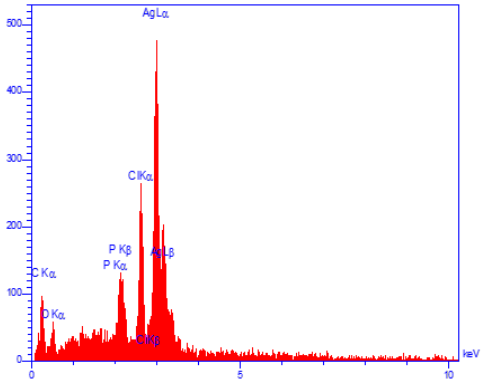
شکل ۳ طیف‌های UV-Vis عصاره آبی برگ درخت گردو و محلول حاوی نانوذره‌های نقره تهیه‌شده

بررسی تصویر SEM و طیف EDS

ریخت‌شناسی سطح نانوذره‌های نقره با دستگاه SEM انجام شد. تصویر SEM به‌دست‌آمده از نانوذره‌های نقره در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به این تصویر، اندازه ذره‌ها نیز با ابعاد موردانتظار برای انجام فرایند سازگاری مطلوبی دارد و با توجه به مقیاس مشخص شده در تصویر، اندازه ذره‌ها در ابعاد نانومتر است. میانگین اندازه ذره‌ها در این تصویر حدود ۳۵ نانومتر است. طیف مربوط به EDS در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طورکه مشاهده می‌شود درصد حضور ذره‌های نقره مقدار چشم‌گیری است که به‌طور دقیق با هدف این پژوهش همخوانی دارد. عناصر دیگری از جمله کربن، فسفر، اکسیژن و کلر هم دیده می‌شود که مربوط به عصاره برگ درخت گردو هستند.



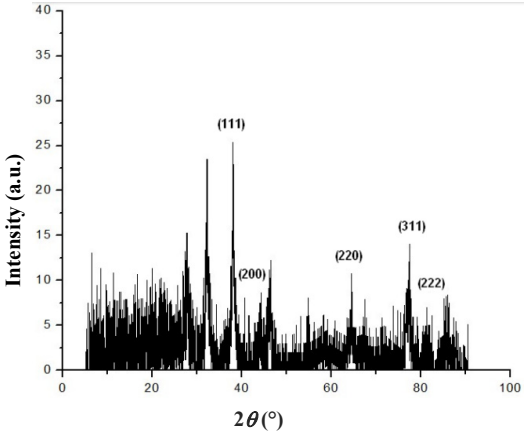
شکل ۴ تصویر SEM نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره



شکل ۵ طیف EDS نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره

بررسی الگوی XRD

در شکل ۶ الگوی XRD نانوذره‌های نقره در گستره 2θ از ۱۰ تا ۹۰° نشان داده شده است. همان‌طورکه شکل ۶ نشان می‌دهد اندیس‌های میلر در سطوح (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) که به‌ترتیب مربوط به زاویه‌های ۳۸٫۰۷، ۴۴٫۳۰، ۷۷٫۶۴،۲۳٫۵۶ و ۸۲٫O46 است به‌روشنی تأیید می‌کند که شکل هندسی نانوذره‌های تهیه‌شده به‌صورت ساختار مکعبی است [۱۵]. وجود قله‌های تیز در الگو نشان‌دهنده درجه بالایی از بلورینگی برای نانوذره‌های نقره است [۱۶]. میانگین اندازه نانوذره‌های نقره با معادله دبای و شرر در حدود ۳۰ نانومتر محاسبه شد.

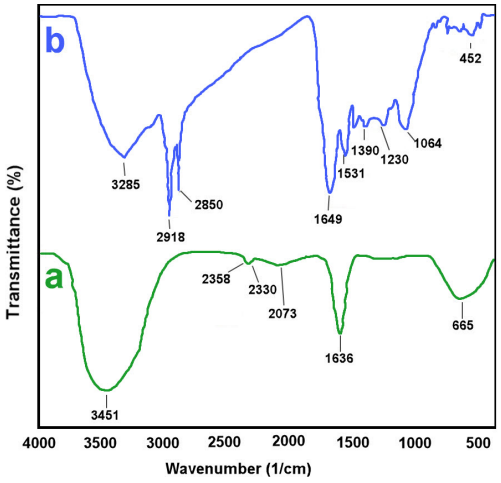


شکل ۶ الگوی XRD نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره

بررسی طیف‌های FTIR

طیف‌های FTIR مربوط به عصاره برگ درخت گردو و نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با عصاره در شرایط بهینه با گستره عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰cm^{-1} در شکل ۷ نشان داده شده است. پیک‌های جذبی به همراه عدد موجی در هر طیف مشخص شده است. عصاره برگ درخت گردو دارای ترکیب‌های کاهنده و پایدارکننده حاوی گروه‌های عاملی متفاوتی مانند آلکن‌ها هستند. همان‌طور که در طیف FTIR عصاره مشاهده می‌شود، پیک‌های موجود در گستره cm^{-1} ۳۴۵۰ مربوط به گروه OH کششی در الکل و ترکیب‌های فنولیک اسید و پیک ۲۳۵۸cm^{-1} مربوط به CO_2 هوا است. پیک جذبی در ناحیه ۱۶۳۶ cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه عاملی آلکن (C=C) است که از ترکیب‌هایی مانند فلاوونوئید و ترپنوئید موجود در عصاره مشتق می‌شود. پیک جذبی در ناحیه ۶۶۵cm^{-1} مربوط به گروه‌های آلکیل‌هالید C-Cl هستند [۱۷]. در طیف FTIR نانوذره‌های نقره نیز پیک موجود در ۳۲۸۵ cm^{-1} مربوط به گروه OH

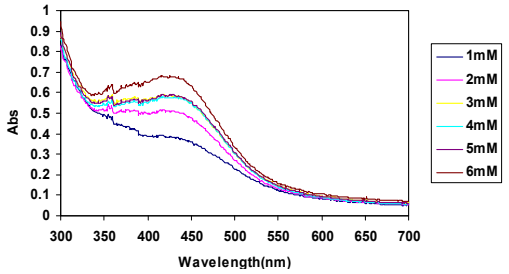
کششی، پیک‌های موجود در $2918\ cm^{-1}$ و $2850 cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه آلکان (C-H)، cm^{-1} ۱۶۴۹ مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه (C=C)، پیک ناحیه $1531 cm^{-1}$ مربوط به حلقه بنزنی ترکیب‌های فنلی و فلاونوئیدها، پیک ناحیه $1064 cm^{-1}$ مربوط به گروه C-O ترکیب‌های فنلی و پیک جذبی $600 cm^{-1}$ مربوط به گروه‌های آلکیل‌هالید هستند] ۱۸ تا ۲۱].



شکل ۷ طیف‌های FTIR مربوط به عصاره برگ درخت گردو (a) و نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با استفاده از عصاره (b)

تعیین مقدار بهینه غلظت نمک نقره نیترات در تهیه نانو ذره‌های نقره

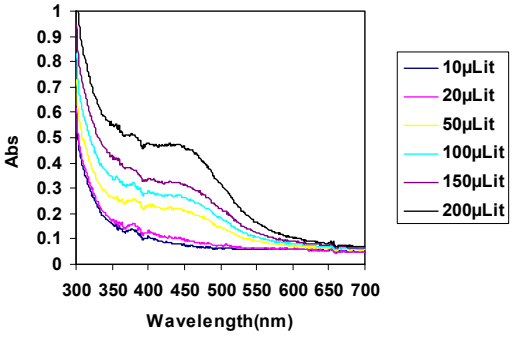
نتیجه به‌دست‌آمده از طیف‌های UV-Vis برای تأثیر غلظت‌های متفاوت نمک نقره نیترات در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت یون نقره مقدار جذب نیز افزایش یافته است. با افزایش مقدار یون فلز، یون‌های بیشتری کاهش می‌یابد و در نتیجه نانوذره‌های بیشتری تولید خواهد شد و جذب مربوط به نانوذره‌های نقره نیز افزایش می‌یابد [۲۲]. بنابراین، غلظت بهینه نقره نیترات برابر ۶ میلی‌مولار انتخاب شد.



شکل ۸ تأثیر غلظت نقره نیترات در تهیه نانوذره‌های نقره با عصاره (حجم عصاره: ۲۰۰ میکرولیتر، دما: C° ۹۰ و زمان تهیه: ۴۰ دقیقه)

تعیین مقدار بهینه حجم عصاره در تهیه نانوذره‌های نقره

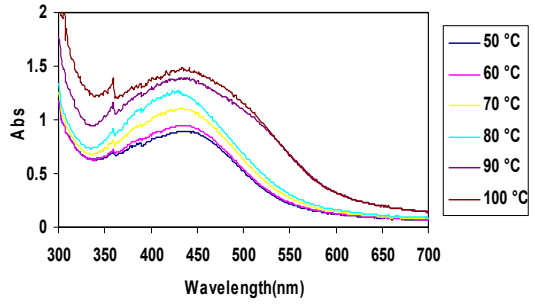
مقدارهای متفاوت از حجم عصاره برای دستیابی به مقدار بهینه آن در تهیه نانوذره نقره مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه در شکل ۹ نشان داده شده است. در تهیه زیستی نانوذره‌ها با گیاهان، گیاه نقش کاهنده یون‌های فلزی و همچنین، تثبیت‌کردن این نانوذره‌ها را ایفا می‌کند. برگ درخت گردو نیز ترکیب‌های طبیعی فراوانی همچون ترکیب‌های پاداکسیدانی، فنل، فلاونوئید و تانن‌ها دارد که همه این ترکیب‌ها در کاهش یون‌های فلزی و تبدیل آن‌ها به اتم‌های فلزی در ابعاد نانومتر و پایدارکردن نانوذره‌های تهیه‌شده نقش مهمی دارند. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش حجم عصاره از ۱۰ تا ۲۰۰ میکرولیتر، مقدار جذب مربوط به نانوذره‌های نقره نیز افزایش داشته است. با افزایش مقدار حجم عصاره، ترکیب‌های ثانویه موجود در محلول افزایش می‌یابد و نانوذره‌های بیشتری تهیه می‌شود و جذب نیز افزایش می‌یابد [۲۳]. در غلظت‌های کمتر از مقدار بهینه، کاهش یون‌های فلزی و پایدارساختن نانوذره‌های تهیه‌شده به‌صورت کامل اتفاق نمی‌افتد و نانوذره‌ها به مقدار کمتر و با اندازه درشت‌تری تولید می‌شوند در نتیجه حجم ۲۰۰ میکرولیتر از عصاره به‌عنوان حجم بهینه انتخاب شد.



شکل ۹ تأثیر حجم عصاره در تهیه نانوذره‌های نقره (غلظت نقره نیترات: ۶ میلی مولار، دما: C° ۹۰ و زمان تهیه: ۴۰ دقیقه)

تعیین مقدار بهینه دما در تهیه نانوذره نقره

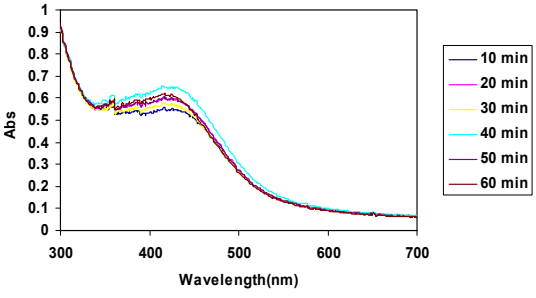
تعیین دمای بهینه در تهیه نانوذره نقره بسیار مهم است. برای دستیابی به مقدار بهینه دما در تهیه نانوذره نقره با عصاره برگ درخت گردو، بازه‌های دمایی ۵۰ تا C° ۱۰۰ مورد آزمون قرار گرفت. پس از بررسی دماهای بالا، بالاترین مقدار جذب به‌عنوان دمای بهینه در تهیه نانوذره نقره تعیین شد. بازه دماهای بالاتر به این علت انتخاب نشد که در دماهای بالاتر امکان تجمع و کلوخه‌شدن نانوذره‌های نقره وجود دارد. بر مبنای نتیجه پژوهش‌های متفاوت می‌توان گفت، افزایش دما موجب تغییر در حرکت جنبشی واکنش و جابه‌جایی اتم‌ها در محلول نیز می‌شود. افزون‌برآن، واکنش جمع‌شدگی نانوذره‌ها را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۴]. لازم به ذکر است که با مشاهده شکل ۱۰ مقدار جذب در دمای C° ۱۰۰ افزایش چشمگیری نسبت به دمای C° ۹۰ نداشت. بنابراین، دمای C° ۹۰ به‌عنوان دمای بهینه در تهیه نانوذره نقره انتخاب شد.



شکل ۱۰ تأثیر دما در تهیه نانوذره‌های نقره (غلظت نقره نیترات: ۶ میلی‌مولار، حجم عصاره: ۲۰۰ میکرولیتر و زمان تهیه: ۴۰ دقیقه)

تعیین مقدار بهینه مدت واکنش در تهیه نانوذره‌های نقره

در شکل ۱۱ طیف UV-Vis مربوط به اثر مدت واکنش در تهیه نانوذره‌های نقره با عصاره نشان داده شده است.



شکل ۱۱ تأثیر زمان در واکنش تهیه نانوذره‌های نقره (غلظت نقره نیترات: ۶ میلی‌مولار، حجم عصاره: ۲۰۰ میکرولیتر و دما: C° ۹۰)

همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از گذشت ۱۰ دقیقه از انجام واکنش یک پیک کوچک و ضعیف در طول موج ۴۲۵ نانومتر پدیدار شد که بیانگر تشکیل نانوذره‌های نقره است که با افزایش زمان از ۱۰ دقیقه به بعد، نوارهای جذبی بلندتری تشکیل شد و در مدت ۴۰ دقیقه در ناحیه ۴۲۵ نانومتر به بیشینه مقدار جذب می‌رسد که ناشی از تشکیل چشمگیر نانوذره‌های نقره است. در نتیجه مدت بهینه برای واکنش تهیه، ۴۰ دقیقه انتخاب شد.

نتیجه‌گیری

امروزه تهیه نانوذره‌های زیستی با توجه به کارایی آن‌ها در پزشکی، علوم زیستی و فرایندهای تصفیه پساب‌ها رو به افزایش است. از سوی دیگر افزایش آگاهی نسبت به علم شیمی سبز و فرایندهای زیستی، به‌کارگیری روش‌های سازگار با محیط زیست، برای تهیه غیرسمی نانومواد زیستی ضرورت پیدا کرده است. استفاده از گیاهان برای تهیه نانومواد یک روش جدید و طبق اصول شیمی سبز است. گیاهان به دلیل گستردگی بالا، عدم سمیت، دسترسی آسان، تهیه سریع، قیمت پایین و بسیاری از مزیت‌های دیگر، در زمینه تولید نانوذره‌های نقره بسیار مناسب هستند. در این مطالعه نانوذره‌های نقره با عصاره آبی برگ درخت گردو به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده تهیه شدند. با بررسی اثر عامل‌های مؤثر بر تهیه نانوذره‌های نقره، شرایط بهینه (غلظت نقره نیترات ۶ میلی‌مولار، حجم عصاره ۲۰۰ میکرولیتر، دما $90\ ^{\circ}C$ و مدت واکنش ۴۰ دقیقه) تعیین شدند. ویژگی‌های نانوذره‌های نقره با روش‌های SEM، EDAX، XRD، FTIR و UV-Visible شناسایی و بررسی شد. پیک مشاهده شده در حدود ۴۲۵ نانومتر مربوط به تشدید پلاسمون سطحی، تشکیل نانوذره‌های نقره را تأیید کرد.

مراجع

[1] Mishra, M.; Chauhan, P.; J. Nanomed. Res. 2, 1-10, 2015.

[2] Bi, S.S.; Shi, L.; Zhang, L.L.; Applied Thermal Eng. 28, 1834-1843, 2008.

[3] Gad-Allah, T.A.; Kato, S.; Satokawa, S.; Kojima, T.; Desalination 244, 1-11, 2009.

[4] Swihart, M.T.; Current Opinion in Colloid & Interface Science 8, 127-133, 2003.

[5] Sharma, V.K.; Yngard, R.A.; Lin, Y.; Advances in colloid and interface science. 145, 83-96, 2009.

[6] Waksmundzka-Hajnos, M.; Sherma, J.; Kowalska, T.; "Thin layer chromatography in phytochemistry", CRC Press, Boca Raton, 2008.

[7] Bruneton, J.P.; "Phytochimie. Plantes médicinales", 2nd ed., Lavoisier, Paris, 1993.

[8] Zargari, A.; "Medicinal plants", 4th Edition, University of Tehran Press, Iran, 1990.

[9] Pereira, J.A.; Oliveira, I.; Sousa, A.; Valentão, P.; Andrade, P.B.; Ferreira, I.C.; Estevinho, L.; Food and Chemical Toxicology 45, 2287-2295, 2007.

[10] Chaleshtori, R.S.; Chaleshtori, F.S.; Rafieian, M.; Turkish Journal of Biology 35, 635-639, 2011.

[11] Tamasa, P.; Suman, J.; "Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Leaf Extract of Azadirachta indica", Rourkela, India, 2013.

[12] Roy, N.; Barik, A.; International Journal of Nanotechnology and applications. 4, 95-101, 2010.

[13] Sreemanti, D.; Jayeeta, D.; Asmita, S.; Soumya Sundar, B.C.; Durba, D.; Anisur, R.; Khuda, B.; Colloids Surf. B: Biointerfaces 101, 325 -336, 2013.

[14] Rai, A.; Singh, A.; Ahmad, A.; Sastry, M.; Langmuir 22, 736-741, 2006.

[15] Hussain, I.; Singh, N.B.; Singh, A.; Singh, H.; Singh, S.C.; Biotechnology Letters 38, 545-560, 2016.

[16] Shahverdi, A.R.; Minaeian, S.; Shahverdi, H.R.; Jamalifar, H.; Nohi, A.A.; Process Biochemistry 42, 919-923, 2007.

[17] Darvishi, E.; Kahrizi, D.; Arkan, E.; Journal of Molecular Liquids 286, 110831, 2019.

[18] Sellmann, D.; Nakamoto, K.; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, New York, 1971.

[19] Izadiyan, Z.; Shameli, K.; Miyake, M.; Hara, H.; Mohamad, S.E.B.; Kalantari, K.; Taib, S.H.M.; Rasouli, E.; Arabian Journal of Chemistry 13, 2011-2023, 2020.

[20] Seifipour, R.; Nozari, M.; Pishkar, L.; Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 30, 2926-2936, 2020.
[21] Jebril, S.; Khanfir Ben Jenana, R.; Dridi, Ch.; Materials Chemistry and Physics 248, 122898, 2020.
[22] Dwivedi, A.D.; Gopal, K.; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 369, 27-33, 2010.
[23] Dubey, S.P.; Lahtinen, M.; Sillanpää, M.; Process Biochemistry 45, 1065-1071, 2010.
[24] Piñero, S.; Camero, S.; Blanco, S.; Journal of Physics: Conference Series 786, 012020, 2017.

Using aqueous extract of walnut (*Juglans regia* L.) leaf in prepareation of silver nanoparticles and characterization of the nanoparticles

Masoud Bayat[1], Reza Moradi[2,*] Ali Bodaghi[2]

1. M.Sc. Student of Department of Chemistry, Tuyserkan Branch, Islamic Azad University, Tuyserkan, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Tuyserkan Branch, Islamic Azad University, Tuyserkan, Iran.

Abstract: Green synthesis of nanoparticles is an environmentally friendly method, in which water solvent are used. In this study, the biosynthesis of silver nanoparticles was performed by using walnut (*Juglans regia* L.) leaf extract. Walnut leaf contains a variety of chemicals, including tannins, flavonoids, vitamins, plant acids, and naphthoquinone. The extract of walnut (*Juglans regia* L.) leaf as the reducing agent is used for the synthesis of silver nanoparticles. The silver nanoparticles have been characterized by scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and UV-Visible spectroscopy. UV-Vis spectrum exhibit an absorption band at around 400-450 nm suggested the formation of silver nanoparticles. The observed peak at about 425 nm is related to the surface plasmon resonance of silver nanoparticles. The effects of operational parameters in the synthesis of silver nanoparticles such as silver nitrate salt concentration, extract volume, temperature, and time were studied. The results showed that silver nitrate concentration of 6 mM, extract volume of 200 µlit, temperature of 90°C, and time of 40 min were the optimum amounts.

Keywords: Walnut leaf, Biosynthesis, Silver nanoparticles, Extract, Surface plasmon resonance.

*** Corresponding author Email**: Reza.Moradi@iau.ac.ir