

مقاله پژوهشی

سنتر سبز نانوذرات نقره توسط عصاره دارچین و بررسی خواص فوتوکاتالیستی آنها تحت نور مرئی برای تخریب رنگ متیل نارنجی

راضیه شکاری مقدم^۱، مرضیه محمدی^{۱*}، سیده هدی حکمت آرا^۲، علی دره کردی^۱ و پریسا سالاری زاده^۳

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

۳- گروه پژوهشی پیل سوختی دما بالا، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۶/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۸/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۹/۰۳

چکیده

در این مطالعه سنتر نانوذرات نقره توسط عصاره دارچین در دمای اتاق و دماهای ۵۵ و ۷۵ °C صورت گرفت. اثر تغییر مولفه‌های واکنش از قبیل نسبت وزنی عصاره به نمک فلزی و دمای سنتر بر روی شکل و توزیع اندازه نانوذرات بررسی شد. ساختار کریستالی، اندازه و ریخت‌شناسی نانوذرات سنتر شده توسط طیف‌سنجی پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش دما از دمای اتاق تا دمای ۷۵ °C، اندازه متوسط نانوذرات از ۴۷/۷۸ به ۳۲/۱۲ nm کاهش یافته است. همچنین با افزایش دما، نانوذرات با اندازه متوسط ۳۲/۱۲ nm دارای توزیع اندازه یکنواخت‌تر و ریخت‌شناسی کروی منظم‌تری هستند. همچنین با ثابت نگه داشتن دما (دمای اتاق) و دو برابر کردن نسبت نمک نقره به عصاره، قطر ذرات سنتر شده از مرتبه ۵۰۰ nm می‌باشد. از این‌رو نسبت ۱:۱ نمک نقره به عصاره نتیجه بهتری را در مقایسه با نسبت ۱:۲ نشان داد. قابلیت این نانوذرات برای تخریب فوتوشیمیایی و حذف رنگ صنعتی متیل نارنجی تحت لامپ شبیه‌ساز نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از عملکرد خوب فوتوکاتالیستی این نانوذرات است، به طوری که ۷۰٪ رنگ در مدت ۶۰ min تخریب شد. نتایج نشان می‌دهد که تخریب نانوذرات از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. علاوه بر این با توجه به داده‌های سینتیکی مشاهده می‌شود که با کاهش غلظت رنگ، مقدار ثابت سرعت افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: عصاره دارچین، نانوذرات نقره، فوتوکاتالیست، زیست‌سازگار.

۱- مقدمه

پیشرفت تکنولوژی نانو در آینده نزدیک و تغییر وسیعی در برنامه‌ها می‌باشد [۱] فناوری نانو، نوع جدیدی از تکنولوژی می‌باشد که پیشرفت زیادی در زمینه‌های مختلف ایجاد کرده است [۲]. پساب‌های رنگی در صنایع مختلف مانند نساجی، آرایشی و بهداشتی، پلاستیک، چرم و غیره مشکلات

در سال‌های اخیر، فناوری نانو به یکی از مهمترین و پرطرفدارترین زمینه‌های فیزیک، شیمی، مهندسی و زیست‌شناسی تبدیل شده است که این یک نوید بزرگ برای

* عهده‌دار مکاتبات: مرضیه محمدی

نشانی: رفسنجان، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران، صندوق پستی ۵۱۸

تلفن: ۰۳۴-۳۱۳۱۲۴۱۸، دورنگار: ۰۳۴-۳۱۳۱۲۴۲۹، پست الکترونیکی: m.mohammadi@vru.ac.ir

[۱۱]. بطور عمده سه منبع اصلی سنتز نانوذرات نقره وجود دارد: باکتری‌ها [۱۲]، قارچ‌ها [۱۳] و عصاره‌های گیاهی [۱۴]. سنتز زیستی نانوذرات نقره عمدتاً شامل واکنش‌های اکسایش و کاهش می‌شود. اولین بار نانوذرات نقره با استفاده از باکتری *پدودوموناس استوتزری* سنتز شد [۱۵]. مزیت اصلی در استفاده از عصاره‌های گیاه برای سنتز نانوذرات نقره این است که آن‌ها به وفور در دسترس هستند، بی‌خطر و غیرسمی هستند و دارای ترکیبات متابولیکی گسترده‌ای می‌باشند که می‌توانند در کاهش یون‌های نقره نقش داشته باشند. در مقایسه با باکتری‌ها، قارچ‌ها به دلیل اجزای ترشحی گسترده‌ای که در کاهش و محدود کردن نانوذرات نقره دارند، قادر به تولید نانوذرات بیشتری هستند، به همین دلیل اخیراً در تولید نانوذرات نقره بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۵]. در روند سنتز نانوذرات نقره، برخی از اجزای فعال عصاره‌های گیاهی نه تنها به عنوان عامل کاهش دهنده عمل می‌کنند، بلکه نقش مهمی در پوشش دادن و پایدار کردن نانوذرات دارند [۱۰]. بطور خاص، سنتز سبز نانوذرات نقره شامل کاهش شیمیایی محلول نمک نقره با استفاده از عصاره‌های گیاهی می‌باشد. در این فرآیند دو فاز وجود دارد: فاز خالص‌سازی که در آن‌ها اتم‌های نقره از هسته‌های کوچک با انرژی فعال تشکیل می‌شوند و فاز دوم به نام فاز رشد شناخته می‌شود که این هسته‌های کوچک برای ایجاد نانوذرات گروه‌بندی می‌شوند [۱۶]. دارچین حاوی تعدادی از ترکیبات آنتی‌اکسیدانی می‌باشد که می‌تواند بطور موثر گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر، از جمله آنیون‌های سوپراکسید و رادیکال‌های هیدروکسیل را به عنوان دیگر رادیکال‌های آزاد از بین ببرد [۱۷]. ترکیبات فنول در دارچین دارای فعالیت آنتی‌اکسیدانی بالایی هستند و قادر به محافظت از سلول در برابر آسیب اکسیداسیون DNA، لپید غشاء، پروتئین و سطح سلولی ناشی از رادیکال‌های آزاد می‌باشند [۱۸، ۱۹].

گوتامی و همکارانش [۲۰] نانوذرات نقره را با استفاده از عصاره پوست دارچین به منظور بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی

زیست‌محیطی زیادی را به دنبال دارد. بنابراین، یافتن روش ارزان قیمت با کارایی بالا یکی از موضوعات مهم در تصفیه پساب‌ها است. متیل نارنجی یک رنگ آنیونی است که کاربرد زیادی در صنعت نساجی دارد. این رنگ بسیار سمی است و در مقابل نور پایدار است و قابل تجزیه نیست. مطالعات زیادی بر روی حذف متیل نارنجی با استفاده از نانوذرات فلزی و اکسیدهای فلزی مانند $Fe_3O_4@Fe_2O_3$ [۳]، کامپوزیت نانوذرات آهن/زنولیت [۴]، Cu_2O [۵]، TiO_2 [۶] و Ag/ZnO [۷] انجام شده است.

نانوذرات نقره به دلیل خواص منحصر بفرد خود به عنوان مثال اندازه و شکل، خواص اپتیکی، الکتریکی، مغناطیسی، پوشش‌های انتخابی برای جذب انرژی خورشیدی و کاتالیزور می‌توانند در کاربردهای ضد میکروبی، مواد بیولوژیکی، الیاف کامپوزیت، مواد آرایشی و اجزای الکترونیکی مورد استفاده قرار گیرند. تحقیقات اخیر حاکی از آن است که استفاده از یون نقره یا نقره فلزی و همچنین نانوذرات نقره را می‌توان در پزشکی برای سوختگی، مواد دندان پزشکی، پوشش ضد زنگ، نساجی، تصفیه آب، پایداری حرارتی بالا و نوسان کم استفاده کرد [۱]. اخیراً نانوذرات نقره بطور گسترده به منظور کاهش رنگ‌های آلی از طریق تکنیک‌های بازآفرینی و واکنش‌های فوتوکاتالیستی زیر نور خورشید مورد استفاده قرار می‌گیرند [۸]. نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از گیاهان دارویی می‌توانند باعث تقویت خواص آنتی‌باکتریالی این نانوذرات شوند، زیرا ارزش دارویی بیومولکول‌های (مولکول‌های زنده) موجود در گیاهان را می‌توان بر روی سطح نانوذرات مشاهده کرد و یون‌های نقره را به نانوذرات نقره کاهش داد [۹]. همچنین، نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره‌های گیاهی فعالیت‌های ضدباکتری خوبی را نسبت به انواع باکتری‌ها نشان می‌دهند [۱۰]. روش سنتز نانوذرات نقره توسط گیاهان در مقایسه با روش‌هایی که از میکروارگانیسم‌ها استفاده می‌کنند، مفیدتر است، به دلیل اینکه آن‌ها می‌توانند به راحتی اصلاح شوند، بی‌خطر هستند و نیاز به مرحله پیچیده از کشت سلولی ندارند

همکارانش [۲۵] سنتز نانوذرات نقره را با استفاده از عصاره دارچین زیلانئوم مورد بررسی قرار دادند. با توجه به نتایج، مشاهده شد که ذرات از نظر ماهیت کریستالی هستند، بیشتر نانوذرات تقریباً به شکل کروی یا دایره‌ای شکل با لبه‌های صاف مشاهده شدند، در حالی که متوسط اندازه نانوذرات بین ۸ تا ۲۰ nm بود. به نظر می‌رسد که روش سنتز سبز مقرون به صرفه، سازگار با محیط زیست و جایگزین آسان برای روش‌های متداول سنتز نانوذرات نقره است. در مطالعه‌ای که توسط کوماراول و همکارش [۲۶] صورت گرفت، نانوذرات نقره با استفاده از عصاره دارچین سنتز شد و فعالیت ضدباکتریایی و آنتی‌اکسیدانی آن‌ها در شرایط آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوذرات نقره سنتز شده حاوی عصاره دارچین فعالیت آنتی‌اکسیدانی و ضد میکروبی بالاتری را در مقایسه با عصاره پوست خالص و نیترات نقره دارد.

با توجه به مطالعات انجام شده، تاکنون گزارشی مبنی بر بیوسنتز نانوذرات نقره در حضور عصاره دارچین برای حذف رنگ صنعتی متیل نارنجی منتشر نشده است. در این پژوهش، بیوسنتز نانوذرات نقره با روش هم‌رسوبی در حضور عصاره دارچین در حلال اتانول انجام شد و قابلیت آن‌ها برای تخریب فوتوشیمیایی و حذف رنگ صنعتی متیل نارنجی تحت لامپ شبیه‌ساز نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، اثر عواملی مانند دما و نسبت عصاره به نمک فلزی روی سنتز این نانوذرات بررسی شد. عصاره دارچین می‌تواند به عنوان کاهنده و پایدار کننده نقش بسیار خوبی در کاهش اندازه نانوذرات داشته باشد. نانوذرات نقره خاصیت فوتوکاتالیستی خوبی در نور مرئی دارند و سنتز آن‌ها با عصاره باعث شده که این نانوذرات هیچ‌گونه آلودگی در محیط‌های آبی نداشته باشند. این نانوذرات با پوشش زیست‌سازگار عصاره دارچین قابلیت فوتوکاتالیستی خوبی را در تخریب رنگ متیل نارنجی دارد. بنابراین، این رنگ صنعتی و پر کاربرد را می‌توان با استفاده از خواص فوتوکاتالیستی نانوذرات از پساب‌های صنعتی حذف نمود.

آن سنتز کردند و مورد بررسی قرار دادند. توزیع اندازه نانوذرات در محدوده ۳۰ تا ۱۵۰ nm گزارش شد. فعالیت این نانوذرات برای از بین بردن رادیکال‌های آنیون سوپراکسید ۸۲٪ بدست آمد. همچنین، نانوذرات نقره با استفاده از عصاره پوست گیاه دارچین زیلانئوم توسط آنجوم و همکارانش [۲۱] سنتز شد. استخراج پوست گیاه دارچین زیلانئوم در حلال‌های مختلف شامل آب، اتانول و دی‌متیل سولفوکسید انجام شد و فعالیت آنتی‌اکسیدانی هر عصاره تخمین زده شد. پس از آن، این عصاره‌ها برای سنتز نانوذرات نقره مورد استفاده قرار گرفتند و رشد نانوذرات به صورت دوره‌ای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که عصاره آبی برای سنتز نانوذرات مناسب‌تر است. علاوه بر این، مقایسه فعالیت ضدقارچی نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از دو گیاه بومی بومادران و دارچین توسط کوماراراجا و همکارانش [۲۲] صورت گرفت. اندازه نانوذرات سنتز شده در حضور عصاره بومادران و دارچین به ترتیب ۱۹۰/۸ و ۱۰۴/۵ nm بدست آمد. نتایج نشان داد که نانوذرات سنتز شده در حضور دارچین فعالیت ضدقارچی بهتری دارند. گوپتا و همکارش [۲۳] برای سنتز نانوذرات نقره از عصاره گیاهان مختلف از جمله آلوئه‌ورا، چای، دارچین و غیره استفاده کردند. نانوذرات نقره در حضور عصاره‌های پودر و پوست دارچین سنتز شدند. نتایج نشان داد که عصاره پوست دارچین در مقایسه با عصاره پودر دارچین منجر به تولید نانوذرات بیشتری می‌شود و این نانوذرات خواص ضدباکتری قوی‌تری علیه باکتری اشرشیاکلی نشان دادند. در تحقیقی دیگر که توسط ناهار و همکارانش [۲۴] صورت گرفت، نانوذرات نقره توسط عصاره دارچین و محلول نیترات نقره سنتز شد. در این پژوهش، شرایط بهینه برای سنتز این نانوذرات توسط تغییر غلظت عصاره برگ، دما، غلظت نیترات نقره، اثر نسبت عصاره به محلول، pH و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوذرات کریستالی با شکل کروی و نامنظم تشکیل شده است. اندازه نانوذرات در دو دمای ۲۵ و ۶۰ °C، به ترتیب برابر با ۱۶ و ۹ nm بدست آمد. سلیم و

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- روش عصاره‌گیری گیاه دارچین

مقدار ۵۰ mg از پودر گیاه دارچین در ۲۵۰ ml اتانول مرک به مدت ۲۴ ساعت نگه داشته شد. سپس مخلوط مورد نظر توسط دستگاه سوکسله به مدت ۶ ساعت بدست آمد. بعد از مدت زمان معلوم، نمونه در یک بشر ریخته شد و در آون خشک شد و عصاره مورد نظر تهیه گردید.

۲-۲- سنتز نانوذرات نقره با عصاره دارچین

در یک نسبت (۱:۱) ۰/۱ g و در نسبت دیگر (۱:۲) ۰/۰۵ g از نیترات نقره در ۲۰ ml اتانول توسط همزن مغناطیسی حل شد. سپس محلول تهیه شده با محلول عصاره دارچین (۰/۱ g) عصاره دارچین در ۳۰ ml اتانول) مخلوط شد. مخلوط حاصل در سه دمای ۲۵، ۵۵ و ۷۵ °C توسط همزن مغناطیسی همزده شد تا رسوبی به رنگ قهوه‌ای تیره رنگی مشاهده شد. مشاهده این رسوب، حاکی از سنتز نانوذرات نقره در پوشش دارچین است [۲۷].

۳-۲- بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی

ابتدا محلول آبی از رنگ متیل نارنجی با غلظت $M \times 10^{-5} 3/05$ با ۲ ml از نانوذره نقره سنتز شده با عصاره دارچین به مدت ۶۰ min در تاریکی همزده شد. سپس محلول فیلتر شده و نانوذرات نقره از محلول جدا شد. این محلول به عنوان محلول ۰ min بر چسب زده شد. نانوذرات نقره مجدداً به محلول رنگ ۰ min اضافه شد و زیر لامپ شیشه‌ساز خورشید و به فاصله ۱۰ cm از آن قرار گرفت. هر ۶۰ min مقداری از محلول فیلتر شده و طیف جذبی با دستگاه UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. ۲ ml از محلول رسوب قهوه‌ای رنگ حاوی نانوذرات نقره با پوشش دارچین در نسبت‌های مختلف در محلولی از متیل

نارنجی با غلظت $M \times 10^{-5} 3/05$ حل شد. فعالیت فوتوکاتالیستی محلول تهیه شده تحت تابش لامپ خورشیدی در مدت زمان‌های مختلف بررسی شد و میزان تخریب این محلول با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

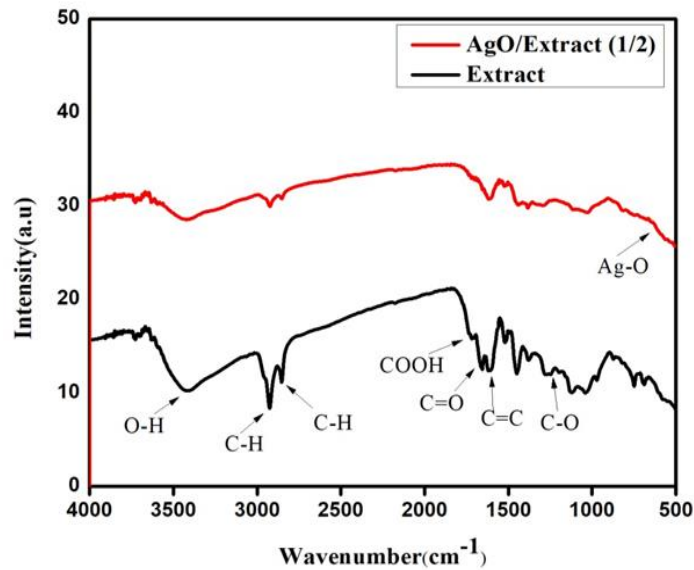
۳-۱- بررسی آنالیز FT-IR نانوذرات نقره

از طیف‌سنجی FT-IR برای تایید وجود پیوند بین نانوذرات نقره و عصاره دارچین استفاده شده است. طیف FT-IR عصاره دارچین و نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین در شکل ۱ نشان داده شده است. طیف‌سنجی FT-IR عصاره تنها نشان می‌دهد که گروه عاملی OH در $cm^{-1} 3421/74$ ظاهر می‌شود. حداکثر جذب در عددهای موجی $2924/94$ ، $2853/62$ و 1666 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش C-H ناحیه آروماتیک، C-H های ناحیه آلیفاتیک و گروه کربوکسیل می‌باشند.

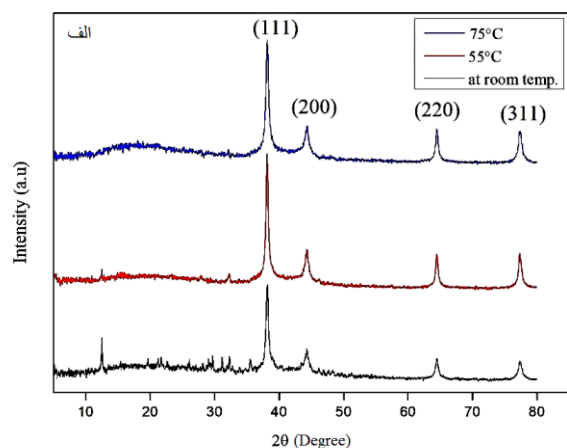
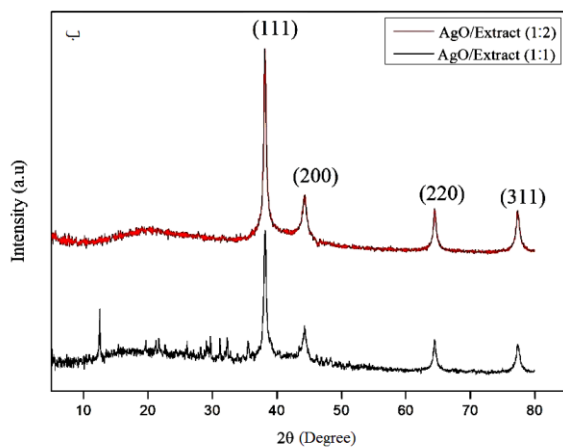
در طیف نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین علاوه بر پیک‌های جذب مربوط به عصاره، پیک پیوند Ag-O در محدوده $669/34$ cm^{-1} دیده می‌شود که نشان دهنده تایید سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات نقره در ماتریس عصاره است.

۳-۲- بررسی طیف XRD نانوذرات نقره

اندازه بلوری و صفحات کریستالی با استفاده از کریستالوگرافی اشعه X تعیین شد. الگوی XRD مربوط به نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین در شکل ۲ نشان داده شده است که صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) مربوط به چهار بازتاب قوی در $38/01^\circ$ ، $44/28^\circ$ ، $64/44^\circ$ و $77/38^\circ$ می‌باشد.



شکل ۱: طیف FT-IR نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین.



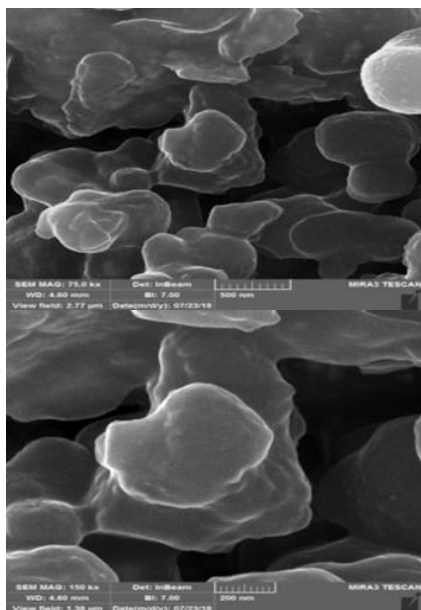
شکل ۲: طیف‌های XRD نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین، (الف) در دماهای مختلف و (ب) با نسبت‌های متفاوت.

برای نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره دارچین در دماهای ۵۵ °C و ۷۵ °C (شکل ۲-الف) به ترتیب معادل ۳۸ و ۲۰/۴ nm بدست آمده است. همچنین اندازه نانوذرات برای نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت‌های ۱:۱ و ۲:۱ (شکل ۲-ب) به ترتیب معادل ۲۵ و ۲۳/۵ nm بدست آمده است.

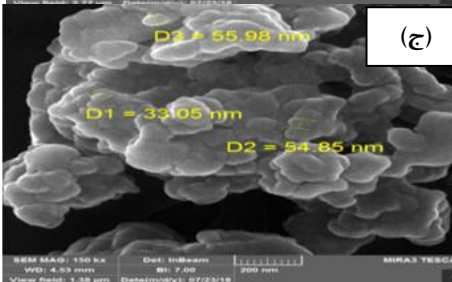
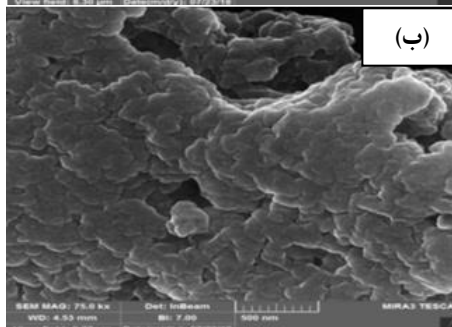
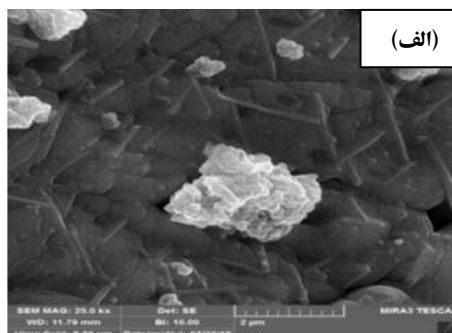
این صفحات همگی با صفحات کریستالی AgO مطابقت دارد و سنتز این ساختار را تایید می‌کند (شماره کارت: ۰۴-۰۷۸۳). اندازه بلورینگی بطور متوسط با استفاده از فرمول دبای-شرر (Debye-Scherrer) توسط نرم‌افزار X'PERT محاسبه شد.

۳-۳- آنالیز SEM

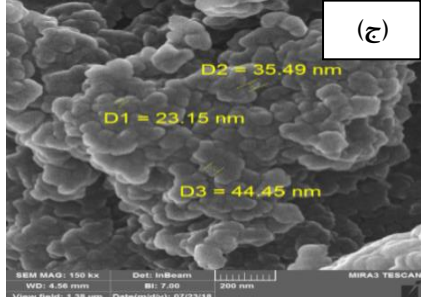
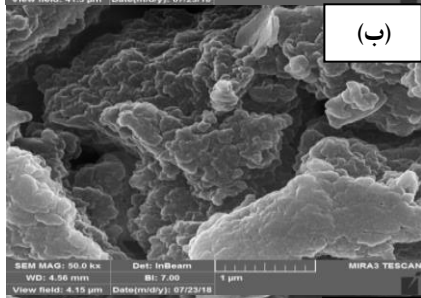
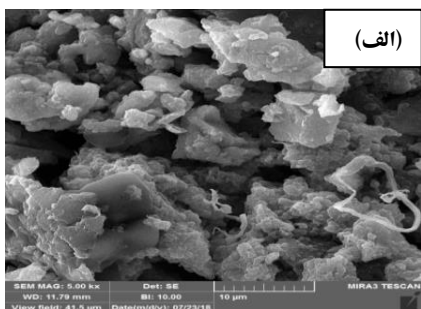
برای بررسی دقیق‌تر ریخت‌شناسی و اندازه ذرات از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. در شکل ۳ (الف-ج) تصاویر SEM نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت وزنی ۱:۱ نشان داده شده است.



شکل ۴: تصاویر FESEM نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت وزنی ۱:۲ در دمای اتاق.



شکل ۳: تصاویر FESEM نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت وزنی ۱:۱ در دمای اتاق.



شکل ۵: تصاویر FESEM نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت وزنی ۱:۱ در دمای ۵۵ °C.

با توجه به شکل ۵ (الف-ج) که مربوط به نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت وزنی ۱:۱ در دمای ۵۵ °C می‌باشد، قطر متوسط اندازه نانوذرات برابر با ۳۴/۳۶ nm است و توزیع اندازه ذرات یکنواخت نیست. با این حال، شکل کروی ذرات به راحتی قابل رویت می‌باشد.

احیاء ثانویه یون‌های فلزی بر روی هسته‌های اولیه متوقف شده و روند رشد نانوذرات در همان زمان‌های اولیه واکنش متوقف می‌شود. در یک پژوهش نانوذرات نقره با استفاده از عصاره دارچین در دمای اتاق، تحت حرارت دهی مایکروویو و حرارت دهی معمولی سنتز شد و اندازه متوسط نانوذرات به ترتیب ۶، ۲ و ۱۹ nm بدست آمد [۲۸]. در گزارش دیگری نانوذرات نقره در حضور عصاره دارچین در دمای ۶۰ تا ۷۰ °C به مدت ۲۵ تا ۳۰ min سنتز شد و نانوذراتی با اندازه ۵۰ تا ۷۰ nm بدست آمد [۲۹]. همچنین، سنتز نانوذرات نقره با عصاره دارچین در دمای اتاق انجام شد و توزیع اندازه غیریکنواخت در گستره ۲۰ تا ۲۵۰ nm (اندازه متوسط ۵۰ nm) بدست آمد [۳۰]. در پژوهش حاضر، نانوذرات نقره در شرایط بهینه (دمای ۷۵ °C و نسبت ۱:۱ نمک فلزی به عصاره) با توزیع اندازه یکنواخت و اندازه متوسط ۳۲/۱۲ nm بدست آمد.

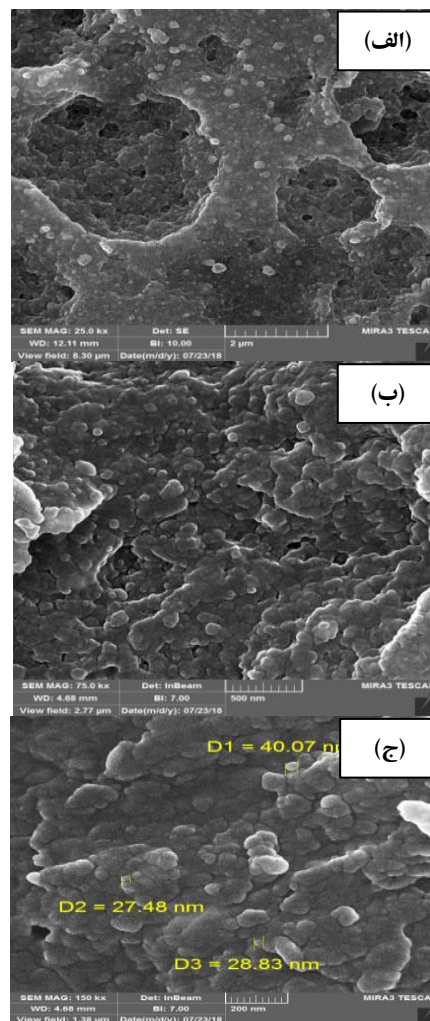
۳-۴- بررسی طیف EDS نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین

طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) نانوذرات نقره سنتز شده در دماهای متفاوت در شکل ۷ (الف و ب) و در نسبت‌های متفاوت در شکل ۸ (الف و ب) نشان داده شده است. طیف‌های EDS نشان می‌دهد که دو سیگنال شدید در ۳/۱ و ۳/۳ keV مربوط به دو مرحله نانوذرات α و β Ag و یک سیگنال ضعیف در ۰/۳ keV مربوط به اکسیژن در ساختار AgO می‌باشد.

۳-۵- بررسی میزان تخریب نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین

در این قسمت ۲ ml از رسوب نانوذرات نقره با پوشش دارچین با نسبت (۱:۱) و دمای ۷۵ °C در محلولی از رنگ متیل نارنجی با غلظت $10^{-5} \times 0.5 \times 3$ M پراکنده شد. محلول تهیه شده به مدت ۶۰ min در تاریکی همزده شد، این محلول به عنوان نمونه (۰ min) در نظر گرفته شد.

شکل ۶ (الف-ج) که مربوط به نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت وزنی ۱:۱ در دمای ۷۵ °C می‌باشد، نشان می‌دهد که با افزایش دما قطر متوسط نانوذرات تا ۳۲/۱۲ nm افزایش می‌یابد و توزیع اندازه ذرات نسبت به دمای ۵۵ °C به شدت یکنواخت‌تر شده است. همچنین شکل ذرات به صورت کره‌های منظم‌تری می‌باشد.

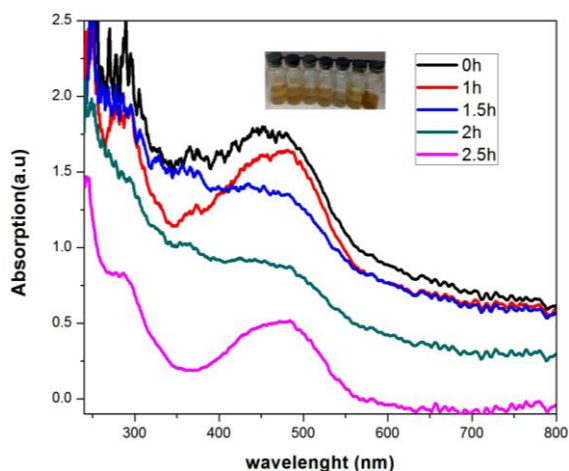


شکل ۶: تصاویر FESEM نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت وزنی ۱:۱ در دمای ۷۵ °C.

کاهش اندازه نانوذرات با ثابت نگه داشتن نسبت نمک فلزی به عصاره به این دلیل است که وقتی دما افزایش می‌یابد، سرعت واکنش افزایش یافته (هسته‌زایی سرعت می‌یابد) و بنابراین بیشتر یون‌های فلزی در تشکیل هسته‌های اولیه شرکت کرده و مصرف می‌شوند. در نتیجه فرآیند انباشت و

هینشلوود (L-H) استفاده شده است که معمولاً برای اندازه‌گیری سینتیک فوتوکاتالیست‌های ناهمگن بکار برده می‌شود. در این مدل فرض می‌شود که یک واکنش انجام شده بر روی سطح در طی چهار مرحله اتفاق می‌افتد:

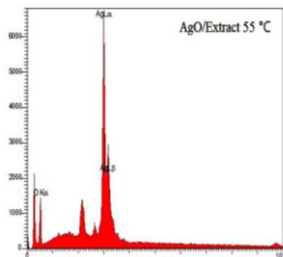
- ۱- نفوذ گازها بر روی سطح
- ۲- جذب سطحی گازها بر روی سطح
- ۳- واکنش بر روی سطح
- ۴- واجذبی و انتشار محصولات از سطح به محیط واکنش



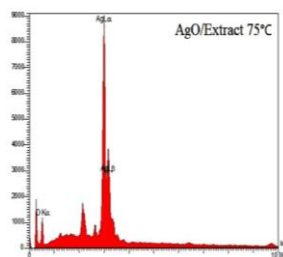
شکل ۹: نمودار تخریب رنگ متیل نارنجی با غلظت $3/05 \times 10^{-5} M$ با نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت (۱:۱) در دمای $75^\circ C$.

در اینجا مراحل ۱ و ۲ بسیار سریع بوده و معمولاً هیچ نقشی در فرآیند تعیین سرعت کل ندارند. همچنین، تعادل بین جذب سطحی ۲ نیز به راحتی بدست می‌آید و سهمی در فرآیند تعیین سرعت کل ندارد. بنابراین، مرحله سوم است که سرعت کل را تعیین می‌کند. سرعت واکنش به غلظت مولکول‌های جذب شده بر روی سطح بستگی دارد. در رفتار کیفی کاتالیز شدن ناهمگن، مفهوم لانگمویر در مورد لایه تک مولکولی روی سطح کاملاً پذیرفته می‌شود.

لانگمویر فرض کرد که گازهای جذب سطحی شده توسط سطح جامد نمی‌توانند بیشتر از یک لایه تک مولکولی روی سطح تشکیل دهند، بدین معنی که گازهای جذب سطحی شده از نظر ضخامت تک مولکولی هستند و یک تعادل

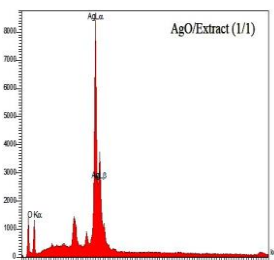


(الف)

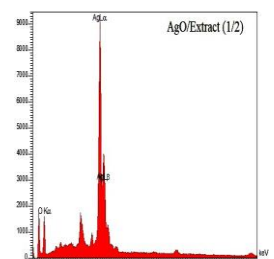


(ب)

شکل ۷: طیف EDS نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین در دماهای متفاوت



(الف)



(ب)

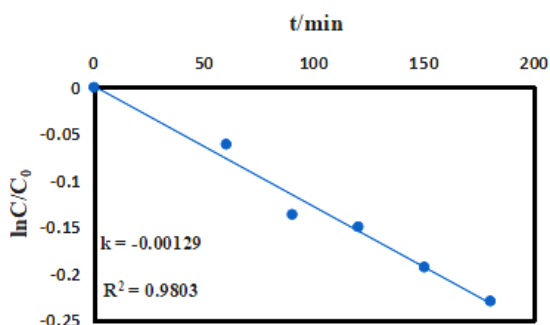
شکل ۸: طیف EDS نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین در نسبت‌های متفاوت.

$$\text{تخریب درصد} = \frac{\text{غلظت اولیه} - \text{غلظت نهایی}}{\text{غلظت اولیه}} \times 100 \quad (۱)$$

۳-۶- منحنی سینتیکی فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین
برای مطالعه سینتیک فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین از مدل لانگمویر-

طبق معادله فوق از رسم $\ln \frac{[C]}{[C]_0}$ بر حسب زمان واکنش، یک خط راست با شیب $-k$ بدست می‌آید.

در این بخش نیز برای مطالعه فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده توسط عصاره دارچین از مدل لانگمویر-هینشلوود استفاده شده است. بدین منظور منحنی $\ln \frac{[C]}{[C]_0}$ بر حسب زمان برای نانوذرات سنتز شده توسط عصاره دارچین با نسبت‌های مختلف رسم شد که در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، همبستگی خوبی بین داده‌ها وجود دارد. همچنین تخریب نانوذرات از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند.

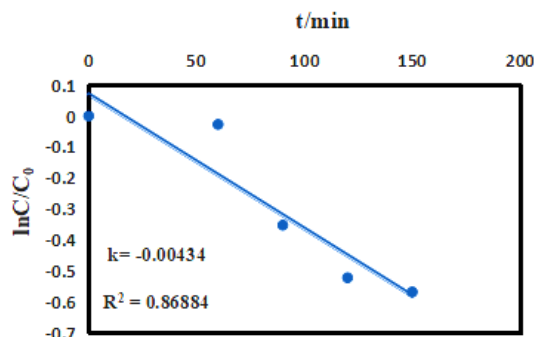


شکل ۱۱: منحنی سینتیکی فعالیت فوتوکاتالیستی متیل نارنجی با غلظت $M \times 10^{-5} 3.10$ با نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت ۱:۲.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاکی از آن است که نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین بدون نیاز به صرف انرژی و مواد اولیه گران قیمت، در دماها و غلظت‌های متفاوت به روش سبز سنتز شدند. عصاره به عنوان کاهنده و پایدارکننده در سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته است. نانوذرات نقره در دماهای اتاق، ۵۵ و ۷۵ °C و با نسبت‌های وزنی ۱:۱ و ۱:۲ نمک نقره به عصاره دارچین سنتز شد. نتایج آنالیز XRD ساختار کریستالی نانوذرات نقره AgO را به درستی تایید می‌کند. با توجه به تصاویر SEM، ریخت‌شناسی و توزیع اندازه ذرات مشاهده شد که نسبت بهینه نمک نقره به عصاره

دینامیک بین گاز جذب سطحی شده و گازهای موجود در محیط واکنش وجود دارد. بدین معنی که سرعت تراکم و سرعت جذب سطحی مولکول‌ها با یکدیگر برابر است.



شکل ۱۰: منحنی سینتیکی فعالیت فوتوکاتالیستی متیل نارنجی با غلظت $M \times 10^{-5} 3.05$ با نانوذرات نقره سنتز شده در حضور عصاره دارچین با نسبت ۱:۱.

با توجه به منحنی‌های تخریب توسط اشعه ماوراء بنفش می‌توان نتیجه گرفت که تخریب نانوذرات از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. این مدل قبلاً توسط تحقیقات مختلف توسط اشعه ماوراء بنفش مورد بررسی قرار گرفته است [۳۱]. هدف از این کار تعیین ثابت سرعت واکنش تخریب است. سینتیک تخریب رنگ بسیاری از ترکیبات آلی از معادله لانگمویر-هینشلوود تبعیت می‌کند. مدل ارائه شده به شرح زیر است:

$$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_{L-H}k_{ads}[C]}{1+k_{ads}[C]_0} = k_{app}[C] \quad (1)$$

$$k_{app} = \frac{k_{L-H}k_{ads}}{1+k_{ads}[C]_0} \quad (2)$$

که k_{L-H} ثابت سرعت واکنش ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$)، k_{ads} ثابت جذب رنگ روی نانوذرات سنتز شده (mg L^{-1})، t زمان تخریب (min)، $[C]$ غلظت رنگ در زمان t (mg L^{-1}) و $[C]_0$ غلظت اولیه رنگ (mg L^{-1}) است.

با انتگرال‌گیری از معادله‌ی فوق، معادله زیر بدست می‌آید:

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -k_{app}t \quad (3)$$

- [9] M. Vanaja, K. Paulkumar, M. Baburaja, S. Rajeshkumar, G. Gnanajobitha, C. Malarkodi, M. Sivakavinesan, G. Annadurai, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, **2014**, 2014, 1.
- [10] B. Rao, R.C. Tang, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, 2017, 015014.
- [11] B. Tang, J. Wang, S. Xu, T. Afrin, W. Xu, L. Sun, X. Wang, *Journal of Colloid Science*, **356**, 2011, 513.
- [12] C. Saravanan, R. Rajesh, T. Kaviarasan, K. Muthukumar, D. Kavitate, P.H. Shetty, *Biotechnology Reports*, **15**, 2017, 33.
- [13] G. Debnath, P. Das, A.K. Saha, *BioNanoScience*, **9**, 2019, 611.
- [14] S. Pirtarighat, M. Ghannadnia, S. Baghshahi, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **9**, 2019, 1.
- [15] K. Gudikandula, S. Charya-Maringanti, *Journal of Experimental Nanoscience*, **11**, 2016, 714.
- [16] E.R. Carmona, N. Benito, T. Plaza, G. Recio-Sanchez, *Green Chemistry Letters and Reviews*, **10**, 2017, 250.
- [17] V. Jakheta, R. Patel, P. Khatri, N. Pahuja, S. Garg, A. Pandey, S. Sharma, *Journal of Advanced Scientific Research*, **1**, 2010, 19.
- [18] G.S. El-Baroty, H.A. El-Baky, R.S. Farag, M.A. Saleh, *African Journal of Biochemistry Research*, **4**, 2010, 167.
- [19] S.S. Moselhy, H.K. Ali, *Biological Research*, **42**, 2009, 93.
- [20] M. Gauthami, N. Srinivasan, N.M. Goud, K. Boopalan, K. Thirumurugan, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, **5**, 2015, 2.
- [21] S. Anjum, G. Jacob, B. Gupta, *Emergent Materials*, **2**, 2019, 113.
- [22] G. Kumararaja, R. Sundaraganapathy, I. Constantine, V. Vijayalakshmi, S.F. Abdur, *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, **11**, 2019, 2558.
- [23] D. Gupta, P. Chauhan, *Journal of Nanomedicine Research*, **5**, 2017, 00110.
- [24] K. Nahar, S. Aziz, M. Shahriar Bashar, M.A. Haque, S.M. Al-Reza, *International Journal of Nano Dimension*, **11**, 2020, 88.
- [25] A.H. Saliem, O.M.S. Ibrahim, S. Ibrahim Salih, *Kufa Journal For Veterinary Medical Sciences*, **7**, 2016, 51.
- [26] S. Kumaravel, K. Srinivasan, *Indo American Journal of Pharmaceutical Sciences*, **4**, 2017, 8.
- [27] T.C. Prathna, N. Chandrasekaran, Ashok M. Raichur, Amitava Mukherjee, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **82**, 2011, 152.
- [28] K.H. Abdalla, F. Al-Hannan, A. Alghamdi, F.Z. Henari, *International Journal of Science & Research*, **6**, 2017, 965.
- [29] J. Premkumar, T. Sudhakar, Abhishek-Dhakal, J.B. Shrestha, S. Krishnakumar, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **15**, 2018, 311.
- [30] A. Sameen, S.J. Fathima, S. Ramlal, S. Kumar, F. Khanum, *Science, Technology & Arts Research Journal*, **3**, 2014, 52.
- [31] J. Beltran De Heredia, J. Torregrosaa, J.R. Domingueza, J.A. Peresb, *Journal of Hazardous Materials*, **83**, 2001, 255.

برای سنتز نانوذرات با شکل کرووی منظم و توزیع اندازه یکنواخت، نسبت ۱:۱ و دمای بهینه 75°C بدست آمد. از این نانوذرات با پوشش زیست سازگار به عنوان فوتوکاتالیست در تخریب رنگ متیل نارنجی استفاده شد که فعالیت فوتوکاتالیستی خوبی را زیر لامپ شبه خورشید نشان داد. بنابراین نانوذرات نقره تولید شده با عصاره دارچین را می توان به عنوان یک فوتوکاتالیست بی ضرر که تحت نور خورشید کارایی قابل ملاحظه ای دارد معرفی نمود. همچنین سینتیک تخریب نانوذرات سنتز شده نیز در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که تخریب نانوذرات از سینتیک مرتبه اول پیروی می کند. علاوه بر این، با توجه به داده های سینتیکی مشاهده می شود که با کاهش غلظت رنگ، مقدار ثابت سرعت افزایش می یابد.

مراجع

- [1] S.M. Landage, A.I. Wasif, P. Dhuppe, *International Journal of Advanced Research in Engineering and Applied Sciences*, **3**, 2014, 14.
- [2] G. Bagherzade, M.M. Tavakoli, M.H. Namaei, *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, **7**, 2017, 227.
- [3] N. Li, Y. He, Z.Z. Yi, L. Gao, F.R. Zhai, K. Chattopadhyay, *Ceramics International*, **46**, 2020, 19038.
- [4] E. Xingu-Contreras, G. Garcia-Rosales, I. Garcia-Sosa, A. Cabral-Prieto, *Microporous and Mesoporous Materials*, **292**, 2020, 109782.
- [5] Q. Zhao, K. Wang, J. Wang, Y. Yoshida, A. Abudula, G. Guan, *ACS Applied Nano Materials*, **5**, 2019, 2706.
- [6] Y. Yang, G. Wang, Q. Deng, D.H. Ng, H. Zhao, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 2014, 3008.
- [7] T. Chen, Y. Zheng, J.M. Lin, G. Chen, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **19**, 2008, 997.
- [8] C. Saravanan, R. Rajesh, T. Kaviarasan, K. Muthukumar, D. Kavitate, P.H. Shetty, *Journal of Applied Biotechnology Reports*, **15**, 2017, 33.