

## تهیه سبز نانوذره‌های نقره بر پایه کلسیت با عصاره برگ گیاه بیدمشک و بررسی فعالیت کاتالیستی آن در حذف رنگ‌ها

اکبر رستمی ورتونی<sup>۱\*</sup> و لیلا رستمی<sup>۲</sup>

۱. استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران  
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۸، بازنگری: دی ۱۳۹۸، پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

**چکیده:** در این پژوهش، نانوذره‌های نقره (Ag NPs) با استفاده از عصاره برگ بیدمشک (*Salix aegyptiaca*) به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده، بر سطح نمونه معدنی کلسیت ( $\text{CaCO}_3$ ) قرار گرفتند. تبدیل یون‌های  $\text{Ag}^+$  به Ag NPs در یک مدت کوتاه در دمای اتاق انجام شد. بستر کلسیت و نانوذرساز نقره آن (Ag NPs/Calcite) با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوری (FTIR)، فرابنفش-مرئی (UV-Vis)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) کوپل شده با طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) شناسایی شدند. پیک‌های پهن بین ۴۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر در طیف‌های فرابنفش-مرئی نانوذره‌های نقره و نانوذرساز Ag NPs/Calcite به پلاسمای سطحی نانوذره‌های نقره نسبت داده می‌شود. با توجه به تصویر TEM، میانگین اندازه نانوذره‌های نقره بر سطح کلسیت حدود ۱۱ نانومتر بود. در حضور نانوذرساز Ag NPs/Calcite، واکنش کاهش کاتالیستی رنگ‌های متیل‌اورانژ (MO)، متیلن‌بلو (MB) و رودامین B (RhB) در زمان کوتاهی انجام شد و کاتالیست مورد نظر بدون از دست دادن قابل توجه فعالیتش، سه بار بازیابی شد.

**واژه‌های کلیدی:** تهیه سبز، نانوذره‌های نقره، نانوذرساز، بسترهای معدنی، حذف رنگ‌ها

### مقدمه

کاتالیست‌های قدرتمندی در ابعاد نانومتری تولید کرد. این نانوکاتالیست‌ها زمان واکنش‌های شیمیایی را کاهش می‌دهند و همچنین، به مقدار قابل توجهی از تولید مواد زاید در واکنش‌ها جلوگیری خواهند کرد [۱]. نانوذره‌ها به سه گروه نانوذره‌های فلزی و اکسید فلزی، نانوذره‌های نیم‌رسانا (نقاط کوانتومی) و

با گذر از میکروذره‌ها به نانوذره‌ها با تغییر برخی از ویژگی فیزیکی روبه‌رو می‌شویم که دو مورد مهم آن افزایش نسبت مساحت سطح به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات الکترونی است. با توجه به نسبت بالای سطح به حجم نانوذره‌ها می‌توان

شود و هم در حالت طبیعی در منابع زمین‌شناسی مانند سنگ آهک، گچ و سنگ مرمر و موجودات زیستی مانند مرجان، مروارید، صدف، پوسته تخم مرغ موجود است. این ماده به فرم‌های متفاوت از جمله چندریختی بلوری بی‌آب مانند کلسیت و آراگونیت و یا فرم‌های آبدار مانند کلسیم کربنات بی‌شکل و کلسیم کربنات شش‌آبه دیده شده است [۹]. کلسیت که رایج‌ترین فرم کلسیم کربنات طبیعی است. در بسیاری از صنایع مانند لاستیک، پلاستیک، رنگ، کاغذ، لوازم آرایشی و غیره به‌عنوان پرکننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش کاهش یون فلزی روش رایج برای تهیه کنترل‌شده نانوذره‌ها به‌صورت کلویید در محلول است. در این روش، نمک فلز مورد نظر در محلول با عامل‌های کاهنده مانند سدیم بوروهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) به اتم فلزی کاهش یافته و تبدیل به نانوذره فلزی می‌شود. در سال‌های اخیر، زیست‌سنتز نانوذره‌ها (تهیه سبز) با استفاده از گیاهان، قارچ‌ها، باکتری‌ها و مخمرها توجه بسیاری از پژوهشگران را به‌خود جلب کرده است [۴]. در این بین، کاربرد عصاره گیاهان به‌عنوان منابع ارزان، در دسترس، غیرسمی و همچنین، بدون آسیب‌های زیست‌محیطی در تهیه نانوذره‌ها رو به افزایش است. در این روش، نیاز به شرایط ویژه (دما و فشار بالا) و ترکیب شیمیایی پایدارکننده برای جلوگیری از لخته‌شدن نانوذره‌ها نیست. ترکیب‌های پلی‌فنلی<sup>۱</sup>، تانن‌ها<sup>۲</sup>، فلاونوئیدها<sup>۳</sup>، آنتراکوینون‌ها<sup>۴</sup> و غیره در عصاره‌های گیاهی هم نقش عامل کاهنده یون فلزی و هم پایدارکننده نانوذره‌ها را ایفا می‌کنند [۱۰ و ۱۱]. این گونه‌های غیرسمی جذب‌شده در سطح نانوذره‌ها منجر به بروز عوارض جانبی در برنامه‌های کاربردی و پزشکی نخواهند شد. ماهیت و غلظت عصاره گیاهی، غلظت نمک فلزی، pH و دما بر سرعت تشکیل نانوذره‌ها و کیفیت آن‌ها تأثیر می‌گذارند.

رنگ‌های مورد استفاده در صنعت نساجی یکی از بزرگترین گروه ترکیب‌های آلی هستند که هنگام ورود به آب‌های جاری و پساب‌ها، آلودگی‌های زیست‌محیطی را افزایش می‌دهند [۱۲]. روش‌های زیستی به‌طور متداول به زمان بیشتری برای تخریب و

نانوذره‌های سرمایی تقسیم می‌شوند. در این میان، نانوذره‌های فلزی مانند نانوذره‌های نقره به‌دلیل ویژگی فیزیکی و شیمیایی ویژه از جمله رسانایی الکتریکی و گرمایی بالا، ثبات شیمیایی و فعالیت کاتالیستی، توانایی زیادی را برای کاربردهای الکترونیکی و شیمیایی فراهم کرده‌اند [۲]. ویژگی ضدباکتریایی، ضدقارچی و ضدالتهایی نانوذره‌های نقره موجب شده که بتوانند در پانسمان‌های زخم، پمادهای زخم‌های پوستی، ضدعفونی‌کننده‌ها و پوشش‌های ابزار پزشکی استفاده شوند. همچنین، ویژگی دی‌الکترونیک این نانوذره‌ها، کاربرد آن‌ها را در زیست‌حسگرها برای تشخیص و درمان بیماری‌هایی مانند سرطان فراهم کرده است. در حال حاضر به‌دلیل پایداری، واکنش‌پذیری و گزینش‌پذیری مناسب نانوذره‌های نقره، به‌کارگیری آن‌ها به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی متفاوت مانند کاهش ترکیب‌های کربونیل و نیتروآروماتیک‌ها، اکسایش الکل‌ها و اولفین‌ها، آلکیل‌شدن آمین‌ها و آرن‌ها و واکنش‌های کاتالیستی دیگر مورد توجه پژوهشگران واقع شده است [۳ تا ۵]. نانوذره‌ها به دلیل فعالیت سطحی بالا آماده به‌هم‌چسبیدن، کلوخه‌ای شدن<sup>۱</sup> و در نتیجه از دست‌دادن ابعاد نانو هستند. در صورتی که، فرایند کلوخه‌ای شدن برای یک نانوکاتالیست اتفاق بیفتد، فعالیت آن کاهش چشمگیری پیدا می‌کند. با قرار دادن نانوذره‌ها بر بسترهای طبیعی، به علت توزیع مناسب نانوذره‌ها و جلوگیری از تجمع آن‌ها، فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های به‌دست آمده بیشتر و جداسازی آن‌ها راحت‌تر خواهد شد. نصراله‌زاده و همکارانش با محلول آبی عصاره برگ، گل و صمغ گیاهان متفاوت، انواع نانوذره‌های فلزی یا اکسید فلزی مجزا یا قرار گرفته بر بسترهای معدنی متفاوت مانند ژئولیت، صدف، بنتونیت، اکسیدهای آهن و تیتانیم، گرافن و غیره را تهیه و به‌عنوان نانوکاتالیست در تهیه ترکیب‌های آلی متفاوت و همچنین، واکنش‌هایی مانند کاهش رنگ‌های آلاینده محیط زیست به‌کار گرفته‌اند [۶ تا ۸].

کلسیم کربنات به‌عنوان یکی از پرکاربردترین و فراوان‌ترین مواد معدنی در پوسته زمین، هم می‌تواند به‌صورت مصنوعی ساخته

1. Agglomeration 2. Polyphenolic compounds 3. Tannins 4. Flavonoids 5. Anthraquinones

به کار گرفته شد. از دستگاه XRF مدل PW1410 ساخت شرکت Philips برای بررسی ترکیب شیمیایی نمونه خاک معدنی استفاده شد.

#### تهیه عصاره برگ بیدمشک

برگ گیاه بیدمشک با نام علمی *Salix aegyptiaca* که از روستای ورتون (بخش کوهپایه اصفهان) جمع آوری شده بود، با آب مقطر شسته و در دمای اتاق خشک شد. در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری، حدود ۵۰ گرم از برگ خشک شده همراه با ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر طی مدت زمان ۱۵ دقیقه در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  گرم شدند. در پایان، عصاره به دست آمده با کاغذ صافی، صاف شد و در مرحله بعدی برای تهیه نانوذره های نقره مورد استفاده قرار گرفت.

#### تهیه نانوذره های نقره با عصاره

۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار نقره نیترات به آرامی به ۷۰ میلی لیتر عصاره برگ بیدمشک افزوده و مخلوط به دست آمده به مدت ۲۵ دقیقه در دمای محیط هم زده شد. در پایان، نانوذره ها نقره به دست آمده با دستگاه گریزانه جدا و چندین بار با آب مقطر شسته شد.

#### تهیه نانوذره های نقره بر ماده معدنی کلسیت

۲ گرم نمونه معدنی کلسیت با ۷۰ میلی لیتر عصاره برگ بیدمشک مخلوط و سپس، ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار نقره نیترات به آرامی به آن افزوده و همه محتویات به مدت ۲۵ دقیقه در دمای محیط هم زده شد. با قرار گرفتن نانوذره های نقره بر سطح بستر، رنگ کلسیت به سیاه متمایل شد. در نهایت، نانوذرسازه *Ag NPs/Calcite* به دست آمده صاف و چندین بار با آب مقطر شسته شد.

#### کاهش رنگ های آزو در حضور نانوذرسازه *Ag NPs/Calcite*

در این پژوهش، بستر کلسیت و نانوذرسازه نقره آن به عنوان کاتالیست در کاهش رنگ های آلی MO، MB و RhB مورد استفاده

بی رنگ کردن این مواد نیاز دارند و روش های فیزیکی مانند جذب بر کربن فعال، صاف شدن، گذرندگی وارون و انعقاد با عوامل شیمیایی، تنها مواد آلاینده را به فاز دیگر می برند [۱۳]. بنابراین، در سال های اخیر ارائه روش هایی همانند فرایندهای کاهش کاتالیستی و اکسایش پیشرفته توجه بسیاری از پژوهشگران را برای حذف آلاینده ها از پساب ها به خود جلب کرده اند [۱۴ و ۱۵]. در این پژوهش، نانوذره های نقره به کمک عصاره برگ گیاه بیدمشک بدون استفاده از هیچ گونه حلال و واکنشگر شیمیایی بر سطح یک نمونه معدنی کلسیت که حاوی مقداری فلدسپار است، تهیه شده اند. سپس، واکنش کاهش کاتالیستی رنگ های آلی متیل اورانژ (MO)، متیلن بلو (MB) و رودامین B (RhB) با نانوکاتالیست ناهمگن به دست آمده بررسی شد.

#### بخش تجربی

##### مواد و تجهیزات

متیل اورانژ، متیلن بلو، رودامین B، سدیم بوروهیدرید، نقره نیترات از شرکت مرک خریداری شدند. نمونه خاک معدنی کلسیت مورد استفاده در این کار پژوهشی که حاوی مقداری فلدسپار است، از معدن منظره قم جمع آوری شد. طیف های فرسرخ تبدیل فوریه با دستگاه FTIR ساخت شرکت Agilent مدل Cary 630 گرفته شده اند. به منظور بررسی ساختار بلورین نمونه های تهیه شده، از دستگاه XRD مدل PW 1373 ساخت شرکت Ital Structure استفاده شد. پرتو ایکس مورد نظر، پرتو  $\text{Cu K}\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم بود. ریخت شناسی، بررسی توزیع نانوذره های نقره و نیز تعیین عناصر موجود در نانوذرسازه با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مدل MV2300 مجهز به سامانه EDS مدل S3700N انجام شد. به منظور تعیین اندازه نانوذره ها، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEM-F200 JEOL به کار گرفته شد. از دستگاه گریزانه ساخت چین مدل Anke-TDL 80-2B برای جدا کردن مواد از محلول واکنش استفاده شد. دستگاه UV-Vis مدل Lambda 35 ساخت شرکت PerkinElmer برای ثبت طیف های مرئی-فرابنفش

ترکیب شیمیایی ماده معدنی مورد استفاده در نقش بستر (جدول ۱) که از آنالیز XRF به دست آمده است، حضور ماده معدنی کلسیت را به همراه مقداری فلدسپار نشان می‌دهد.

شکل ۲ طیف‌های UV-Vis عصاره برگ بیدمشک، نانوذره‌های نقره، کلسیت و نانوجندسازه Ag NPs/Calcite را نمایش می‌دهد. در شکل ۲-ا پیک‌های جذبی بیشینه در ۲۷۰ و ۳۳۰ نانومتر می‌تواند به انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  پیوندهای C=C و C=O موجود در عصاره مربوط باشد. پیک‌های پهن بین ۴۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر در طیف‌های نانوذره‌های نقره (شکل ۲-ب) و نانوجندسازه Ag NPs/Calcite (شکل ۲-د) به پلاسمای سطحی نانوذره‌های نقره نسبت داده می‌شود.

شکل ۳ طیف‌های FTIR نمونه‌های کلسیت و نانوجندسازه Ag NPs/Calcite را نمایش می‌دهد. نوارهای موجود در گستره جذبی حدود ۷۱۰، ۸۷۵ و  $1430 \text{ cm}^{-1}$  حضور کلسیت را به خوبی در نمونه معدنی مورد استفاده نشان می‌دهند [۹]. افزون بر، نوارهای مربوط به کلسیت، ارتعاش‌های کششی پل‌های T-O-T (T = Si یا Al) در حدود  $790 \text{ cm}^{-1}$  و  $1083 \text{ cm}^{-1}$  حضور فلدسپار را در این نمونه معدنی نشان می‌دهند. نوارهای جذبی موجود در گستره  $450 \text{ cm}^{-1}$  و  $1218 \text{ cm}^{-1}$  می‌توانند به ارتعاش‌های خمشی و کششی پیوند Si-O-Si یا T-O مربوط باشند [۱۷ و ۱۸]. نوارهای مربوط به آب به دام افتاده در ساختار کلسیت یا فلدسپار و گروه‌های هیدروکسیل آزاد به ترتیب در  $1632 \text{ cm}^{-1}$  و گستره  $3100 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3700 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است [۱۹]. همچنین، نوارهای جذبی در حدود  $1595 \text{ cm}^{-1}$  و  $3450 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب متعلق به ارتعاش‌های خمشی و کششی گروه‌های OH- است [۲۰]. مقایسه طیف‌های FTIR نمونه معدنی کلسیت و نمونه اصلاح شده آن با نانوذره‌های نقره نشان می‌دهد که قرار گرفتن نانوذره‌ها

قرار گرفتند. ابتدا، مقادیر ۶ یا ۱۲ میلی گرم از کاتالیست ناهمگن مورد نظر در ۴۰ میلی لیتر محلول آبی رنگ‌های آزو انتخاب شده با غلظت ۱۰ یا ۲۰ ppm افزوده و به مدت ۳ دقیقه و در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس، ۴۰ میلی لیتر محلول تازه تهیه شده سدیم بوروهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) در غلظت‌های متفاوت  $10^{-3} \text{ M}$  یا  $5/3 \times 10^{-3} \text{ M}$  به مخلوط واکنش افزوده و زمان پایان واکنش (بی‌رنگ شدن محلول) ثبت شد. جذب محلول رنگ‌های MO، MB و RhB به ترتیب در طول موج‌های ۴۶۵، ۶۶۳ و  $554 \text{ nm}$  نانومتر به کمک طیف‌سنجی UV-Vis در فواصل زمانی متفاوت ثبت شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### تهیه و شناسایی نانوذره‌ها

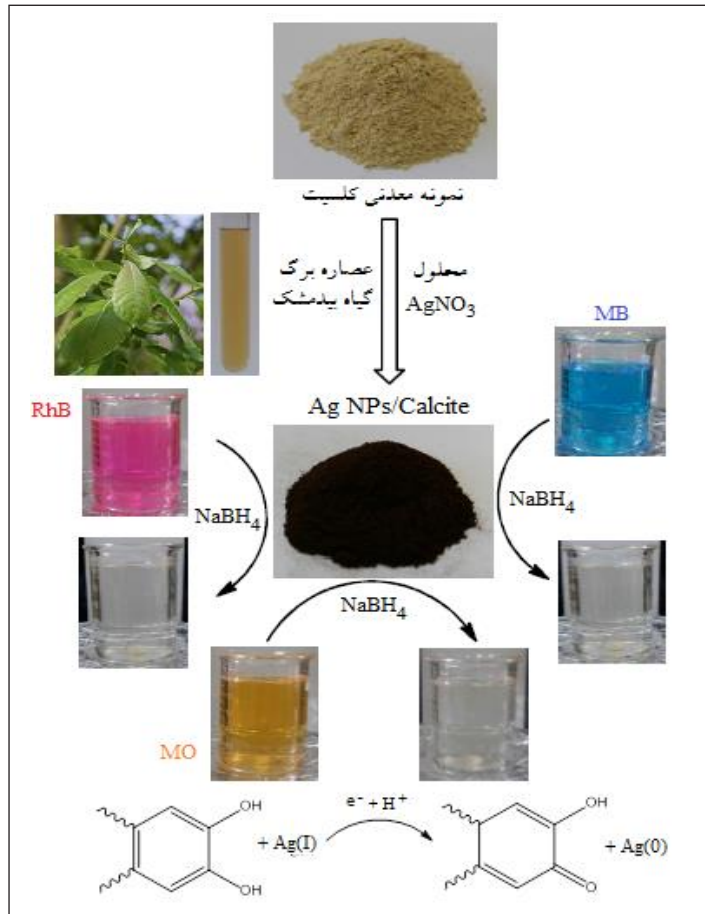
در این پژوهش، برای قرار دادن نانوذره‌های نقره بر بستر کلسیت از عصاره آبی برگ بیدمشک بدون نیاز به شرایط دما و فشار بالا و به کارگیری مواد شیمیایی سمی استفاده شد. برگ بیدمشک ویژگی دارویی برای سلامتی انسان دارد و برگ آن به طور سنتی به عنوان داروی ضد میکروبی و در درمان دیابت و سینوزیت استفاده می‌شود. برگ‌های بیدمشک منبع خوبی از ترکیب‌های فنلی متفاوت هستند که می‌توانند به عنوان عامل کاهش دهنده و پایدارکننده نانوذره‌های فلزی به کار گرفته شوند. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، با کاهش یون‌های  $\text{Ag}^+$ ، نانوذره‌های سیاه رنگ  $\text{Ag}^0$  بر بستر قرار می‌گیرند. هیدروکسیل‌های مربوط به پلی فنول‌های موجود در عصاره گیاه بسیار فعال بوده و با دادن یک اتم هیدروژن و کاهش یون‌های نقره اثرات آنتی‌اکسیدانی خود را اعمال می‌کنند [۱۶]. نانوجندسازه Ag NPs/Calcite تولید شده در این مرحله می‌تواند به عنوان کاتالیست در واکنش کاهش رنگ‌های آلی به کار رود.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی نمونه خاک معدنی مورد استفاده

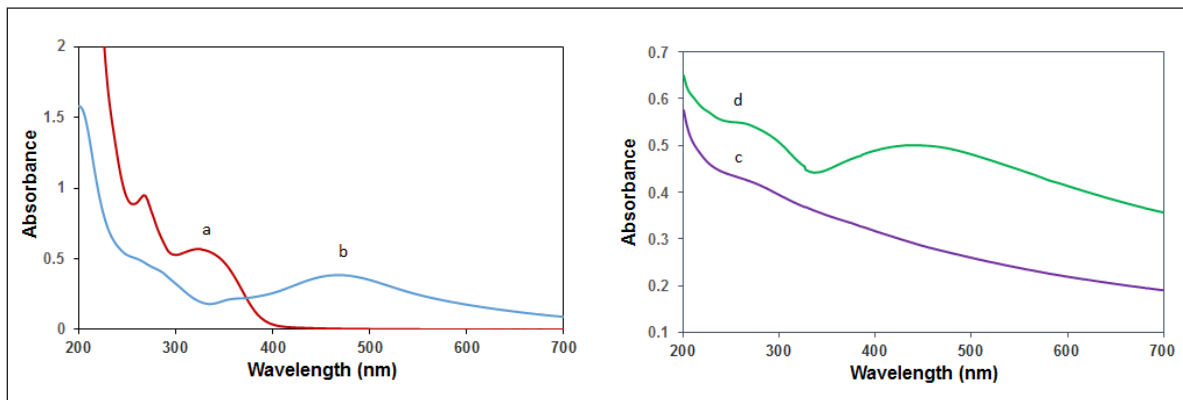
ترکیب	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	LOI*
مقدار (%)	۷۰٫۳	۱۹٫۱۲	۴۰٫۸۹	۰٫۶۹	۲٫۵۲	۰٫۹۱	۰٫۶۲	۰٫۳۸	۰٫۰۴	۱۵٫۹

\* LOI: Loss on Ignition (950 °C, 1.5 h)

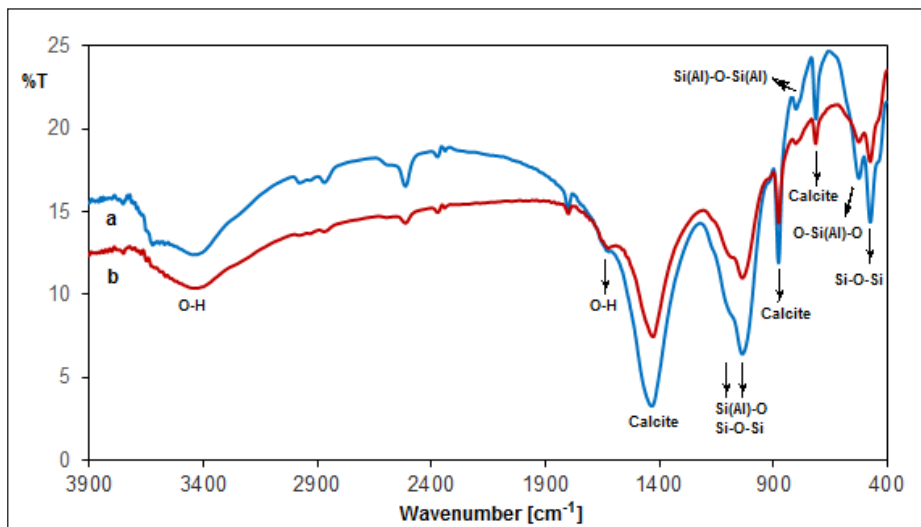
بر سطح بستر تغییری در ساختار آن ایجاد نمی‌کند، چرا که تغییری در گروه‌های عاملی رخ نداده است.



شکل ۱ تهیه نانوذره‌های نقره بر بستر کلسیت در حضور عصاره گیاهی و به‌کارگیری نانوجندسازه به‌دست آمده در کاهش رنگ‌ها

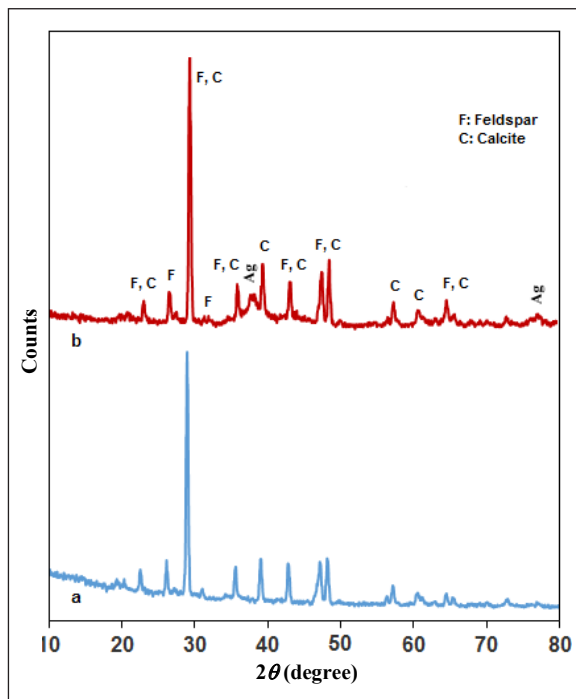


شکل ۲ طیف‌های UV-Vis عصاره برگ بیدمشک (a)، Ag NPs (b)، کلسیت (c) و Ag NPs/Calcite (d)



شکل ۳ طیف‌های FTIR کلسیت (a) و (b) Ag NPs/Calcite

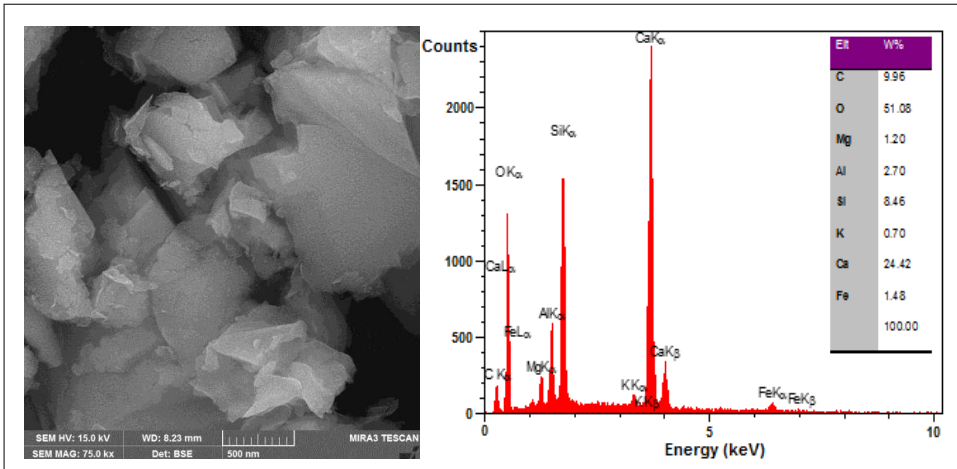
سطح بستر معدنی کلسیت قرار گرفته‌اند.



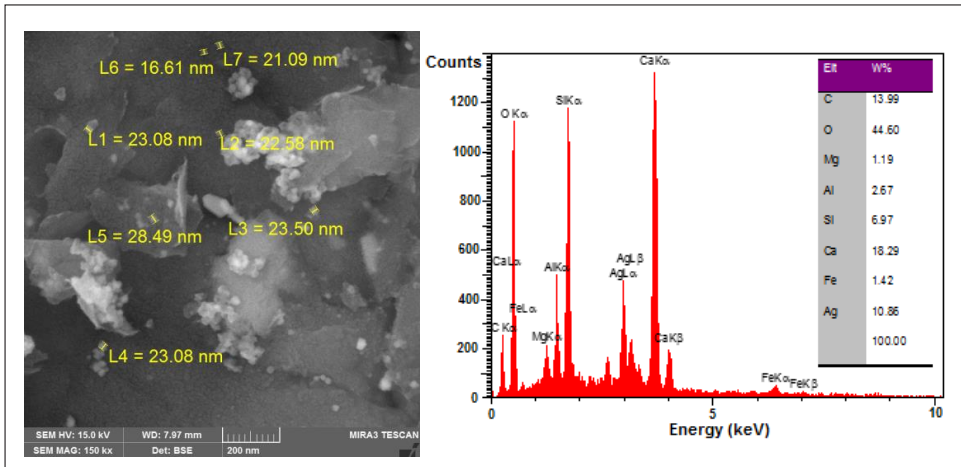
شکل ۴ آزمون XRD کلسیت (a) و (b) Ag NPs/Calcite

ساختار بلوری نمونه معدنی مورد استفاده و نانوجندسازه نقره آن با پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد (شکل ۴). در کنار پیک‌های مربوط به کلسیت و فلدسپار، حضور پیک‌های جدید در  $2\theta$  برابر با  $38.1^\circ$  و  $37.5^\circ$  که به ترتیب مربوط به انعکاس صفحه‌های (۱۱۱) و (۳۱۱) هستند، نشان‌دهنده قرار گرفتن نانوذره‌های نقره بر بستر معدنی با ساختار بلوری مکعبی و جوه مرکز پر است [۲۱-۲۳]. اندازه نانوذره‌های نقره بر بستر کلسیت با معادله شرر حدود ۲۱ نانومتر به دست آمد.

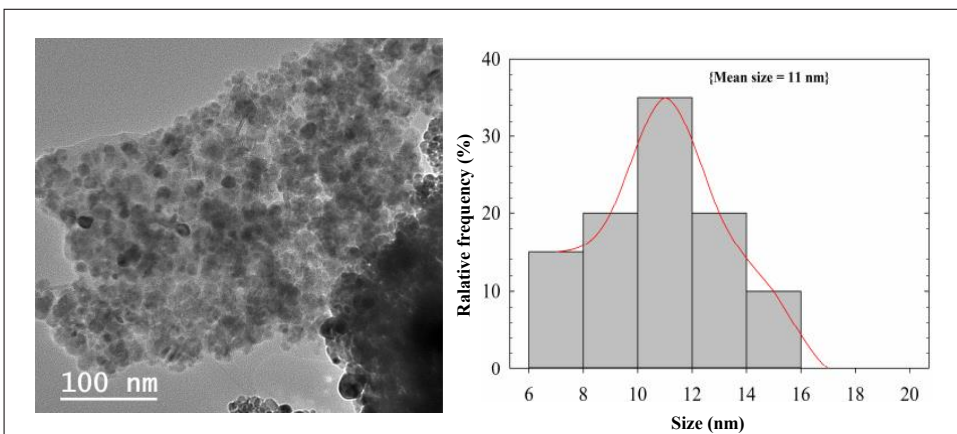
برای به دست آوردن اطلاعات در مورد ریخت بستر کلسیت، شکل و اندازه نانوذره‌های نقره، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی به کار گرفته شد. آزمون EDS نیز برای مشخص کردن نوع عناصر موجود در بستر معدنی و نانوجندسازه نقره انجام شد. شکل‌های ۵ و ۶ تصاویر FESEM و نمودار EDS را به ترتیب برای بستر و نانوجندسازه نقره نشان می‌دهند. همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود، نانوذره‌های نقره که در حضور عصاره برگ بیدمشک در دمای اتاق تهیه شده‌اند، با اندازه‌های زیر ۳۰ نانومتر، ریخت کروی و توزیع یکنواخت بر



شکل ۵ تصویر FESEM و نمودار EDS بستر کلسیت



شکل ۶ تصویر FESEM و طیف EDS نانوذره‌های نقره قرارگرفته بر سطح معدنی کلسیت



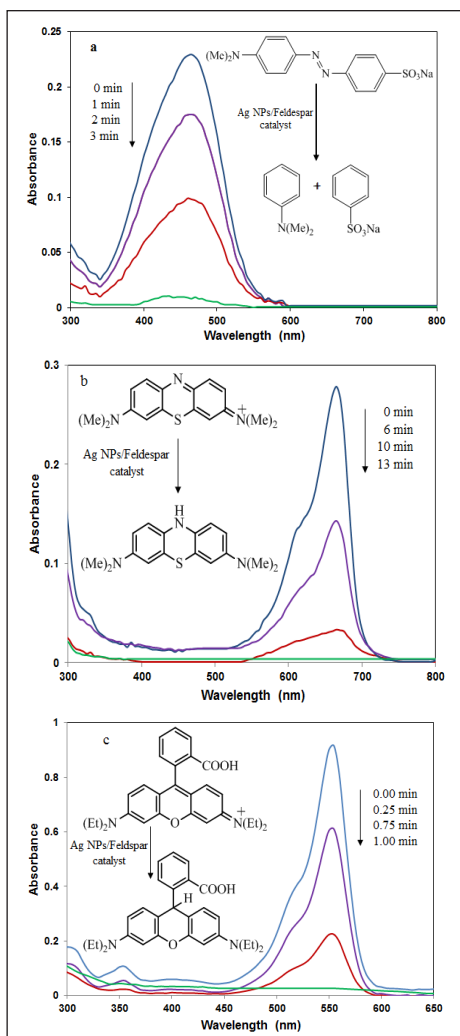
شکل ۷ تصویر TEM و نمودار توزیع اندازه نانوذره‌های نقره بر بستر کلسیت

بر سطح نانوذره‌های نقره انجام می‌شود [۲۴]. نانوذره‌های نقره و نانوچندسازه نقره نمونه معدنی کلسیت ویژگی کاتالیستی بیشتری نسبت به نمونه خاک کلسیت دارند. در این پژوهش، بستر معدنی از پدیده کلوخه‌ای شدن و خودتراکمی نانوذره‌های نقره جلوگیری می‌کند و موجب افزایش پایداری آن‌ها می‌شود. همچنین، نسبت به نانوذره‌های نقره، جداسازی نانوچندسازه Ag NPs/Calcite از محیط واکنش راحت‌تر است. با مقایسه نتایج به دست آمده در این پژوهش با آنچه در مورد فعالیت برخی از کاتالیست‌های متفاوت در مراجع گفته شده است (جدول ۳)، مشخص می‌شود که نانوچندسازه Ag NPs/Calcite در واکنش کاهش رنگ‌ها فعالیت بهتری دارد.

افزون بر اثبات حضور نانوذره‌ها در تصاویر FESEM، طیف EDS نانوچندسازه Ag NPs/Calcite نیز در شکل ۶ نشان داده شده است. این طیف عنصر نقره را با مقدار حدود ۱۱ درصد در کنار عناصر Si، Al، O، Mg، C، Ca و Fe مربوط به کلسیت و فلدسپار نشان می‌دهد. از آنجا که اندازه نانوذره‌ها در تصاویر SEM خیلی دقیق نیستند، با کمک آزمون TEM ریخت‌شناسی و اندازه ذره‌ها بررسی شدند و توزیع اندازه نانوذره‌های کروی نقره به دست آمد (شکل ۷). بر پایه این توزیع میانگین اندازه نانوذره‌ها ۱۱ نانومتر بود.

#### بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه معدنی کلسیت و نانوچندسازه نقره در کاهش رنگ‌های آزو

فعالیت کاتالیستی نمونه معدنی کلسیت و نانوچندسازه Ag NPs/Calcite در واکنش کاهش رنگ‌های MB، MO و RhB به عنوان آلاینده‌های سمی پساب‌های صنعتی در حضور کاهنده  $\text{NaBH}_4$  مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۸ طیف‌های فرابنفش-مرئی مربوط به کاهش ۴۰ میلی‌لیتر محلول رنگ‌های انتخاب شده را با غلظت ۱۰ ppm در حضور ۴۰ میلی‌لیتر محلول تازه تهیه شده  $\text{NaBH}_4$  ( $5.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) و ۶ mg نانوچندسازه Ag NPs/Calcite نشان می‌دهد. همچنین، در این شکل، فرآورده‌های مربوط به واکنش کاهش رنگ‌های مورد نظر آورده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پیک‌های جذبی در طول موج بیشینه برای MB، MO و RhB به ترتیب پس از گذشت حدود ۳، ۱۳ و ۱ دقیقه از بین می‌روند. نتایج مربوط به نقش عامل‌های زمان، غلظت رنگ و مقدار نانوذره در کاهش رنگ‌ها در جدول ۲ آمده است. با زیاد شدن مقدار نانوچندسازه و نیز غلظت محلول  $\text{NaBH}_4$  زمان‌های واکنش کوتاه‌تر خواهد شد. پس از ۶۰ دقیقه، در شرایطی که فقط نمونه معدنی کلسیم-کربنات (۶ میلی‌گرم) و یا فقط محلول  $\text{NaBH}_4$  ( $5.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) به کار گرفته شد، هیچ تغییر رنگی مربوط به کامل شدن واکنش کاهش رنگ‌های مورد نظر مشاهده نشد. از آنجا که واکنش انتقال الکترون از یون‌های  $\text{BH}_4^-$  به مولکول‌های رنگ (مرحله تعیین کننده سرعت)



شکل ۸ طیف‌های UV-Vis نمونه‌ها در هنگام واکنش کاهش رنگ‌های

(a) MO و (b) RhB و (c)



بررسی قرار گرفت. زمان‌های واکنش با ۶ میلی‌گرم کاتالیست پس از یک، دو و سه مرتبه بازیابی به ترتیب حدود ۱۶۰، ۱۷۰ و ۱۷۰ ثانیه است. با توجه به نتایج به دست آمده، تغییر قابل توجهی در زمان‌های واکنش کاهش کاتالیستی رنگ متیل‌اورانژ دیده نمی‌شود که نشان‌دهنده پایداری بالای نانوجندسازه تهیه شده در شرایط واکنش است.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از عصاره آبی برگ بیدمشک به عنوان یک روش سبز، آسان و سازگار با محیط‌زیست یون‌های  $Ag^+$  به نانوذره‌های نقره تبدیل شدند و بر نمونه خاک معدنی کلسیت قرار گرفتند. نمونه خاک معدنی کلسیت که حاوی مقداری فلدسپار بود و نانوجندسازه نقره تهیه شده با روش‌های متفاوت دستگاهی مورد شناسایی و بررسی قرار گرفتند. برای بررسی فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های نقره تهیه شده با عصاره و همچنین، کلسیت طبیعی اصلاح‌شده با نانوذره‌های نقره، واکنش کاهش آلاینده‌های MO، MB و RhB انجام شد. نتایج نشان داد که فعالیت کاتالیستی نانوذره‌های نقره و نانوجندسازه AgNPs/Calcite نسبت به نمونه معدنی کلسیت خیلی بیشتر است. نمونه معدنی در نقش بستر، از تجمع نانوذره‌های نقره در محیط واکنش جلوگیری و جداسازی کاتالیست از مخلوط واکنش را آسان می‌کند.

### سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه قم صمیمانه تشکر می‌کنند.

جدول ۲ زمان‌های کاهش رنگ‌های آلی (۱۰ ppm) در شرایط متفاوت

زمان (دقیقه)	[NaBH <sub>4</sub> ] (M)	کاتالیست (میلی‌گرم)	رنگ
۶۰٫۰*	$5,3 \times 10^{-3}$	نمونه معدنی کلسیت (۶)	MO
۲٫۰	$5,3 \times 10^{-3}$	Ag NPs (۶)	
۶۰٫۰*	-	Ag NPs/Calcite (۶)	
۶۰٫۰*	$5,3 \times 10^{-3}$	-	
۳٫۰	$5,3 \times 10^{-3}$	Ag NPs/Calcite (۶)	
۴٫۵**	$5,3 \times 10^{-3}$	Ag NPs/Calcite (۶)	
۱٫۵	۰٫۰۱	Ag NPs/Calcite (۶)	
۱٫۰	۰٫۰۱	Ag NPs/Calcite (۱۲)	
۶۰٫۰*	$5,3 \times 10^{-3}$	نمونه معدنی کلسیت (۶)	MB
۹٫۰	$5,3 \times 10^{-3}$	Ag NPs (۶)	
۶۰٫۰*	-	Ag NPs/Calcite (۶)	
۶۰٫۰*	$5,3 \times 10^{-3}$	-	
۱۳٫۰	$5,3 \times 10^{-3}$	Ag NPs/Calcite (۶)	
۲۱٫۰**	$5,3 \times 10^{-3}$	Ag NPs/Calcite (۶)	
۷٫۵	۰٫۰۱	Ag NPs/Calcite (۶)	
۶۰٫۰*	۰٫۰۱	Ag NPs/Calcite (۱۲)	
۶۰٫۰*	$5,3 \times 10^{-3}$	نمونه معدنی کلسیت (۶)	RhB
۰٫۵	$5,3 \times 10^{-3}$	Ag NPs (۶)	
۶۰٫۰*	-	Ag NPs/Calcite (۶)	
۶۰٫۰*	$5,3 \times 10^{-3}$	-	
۱٫۰	$5,3 \times 10^{-3}$	Ag NPs/Calcite (۶)	
۲٫۰**	$5,3 \times 10^{-3}$	Ag NPs/Calcite (۶)	
۰٫۵	۰٫۰۱	Ag NPs/Calcite (۶)	
۰٫۵	۰٫۰۱	Ag NPs/Calcite (۱۲)	

\* محلول واکنش بی‌رنگ نشده بود.

\*\* غلظت رنگ برابر ۲۰ ppm بود.

### بررسی بازیابی نانوجندسازه

آزمون بازیابی و پایداری نانوجندسازه Ag NPs/Calcite در واکنش کاهش ۴۰ میلی‌لیتر از محلول MO (۱۰ ppm) در حضور ۴۰ میلی‌لیتر محلول تازه تهیه شده  $(5,3 \times 10^{-3} M) NaBH_4$  مورد

جدول ۳ مقایسه زمان واکنش کاهش رنگ‌های آلی در حضور نانوجندسازه Ag NPs/Calcite با برخی از کاتالیست‌های گزارش شده در منابع

مرجع	زمان (دقیقه)	کاتالیست	مقدار $\text{NaBH}_4$	مقدار رنگ	رنگ
[۲۵]	۱۸	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI}@\text{Au}$ (۱۰ mg)	۱ mL (۰٫۴ M)	۲۰ mL ( $5 \times 10^{-6}$ M)	RhB
[۲۶]	۱۴	$\text{SiNWAs-Cu}$ ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ )	۰٫۱ g	۲۵ mL ( $5 \times 10^{-6}$ M)	
[۲۷]	۱۵	$\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (۲۰ mg)	۲ mL (۰٫۵ M)	۲۵ mL ( $5 \text{ g/L}$ )	
[۲۸]	۱۳	$\text{PdCo}/\text{PdHCC}$ (۰٫۲ mg)	۰٫۵ mL (۰٫۲ mg/mL)	۲ mL ( $3,33 \times 10^{-6}$ M)	
پروژه حاضر	۱	Ag NPs/Calcite (۶ mg)	۲۵ mL ( $5 \times 10^{-6}$ M)	۲۵ mL ( $3 \times 10^{-6}$ M)	
[۲۹]	۱۵	3D-graphene/Ag (۵ mg)	۲ mL (۱٫۵ M)	۱۰۰ mL ( $1 \times 10^{-3}$ M)	MB
[۳۰]	۱۸	Ag/PSNM (۲ mg)	۰٫۵ mL ( $6 \times 10^{-6}$ M)	۲ mL ( $0,3 \times 10^{-6}$ M)	
[۳۱]	۴۰	$\text{CuNPs}@Gelatin$ (۱۰ mg)	۲ mL ( $1 \times 10^{-6}$ M)	۱۸ mL ( $1 \times 10^{-6}$ M)	
پروژه حاضر	۱۳	Ag NPs/Calcite (۶ mg)	۳۰ mL (۸۸ mM)	۳۰ mL (۲۵ mM)	
[۳۲]	۷٫۵	$\text{Au}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ (۰٫۵۷ g/L)	۲ mL (۲۰۰ mM)	۳۰ mL ( $6,1 \times 10^{-6}$ M)	MO
[۳۳]	۵	$\text{Cu}@SBA-15$ (۱ mg)	۵ mL (۲۰۰ mM)	۲۲/۵ mL ( $2,8 \times 10^{-6}$ M)	
[۳۴]	۸	Ag-Zeolite X (۶۰ mg)	۲۰ mL (۲۰ mM)	۲۰ mL ( $3,8 \times 10^{-6}$ M)	
[۱۶]	۱۱	Ag NPs/seashell (۵ mg)	۲۵ mL ( $5,3 \times 10^{-6}$ M)	۲۵ mL ( $3 \times 10^{-6}$ M)	
پروژه حاضر	۳	Ag NPs/Calcite (۶ mg)	۳۰ mL ( $5,3 \times 10^{-6}$ M)	۴۰ mL ( $3 \times 10^{-6}$ M)	

## مراجع

- [1] Polshettiwar, V.; Varma, R.S.; Green Chemistry 5, 743-754, 2010.
- [2] Nakamura, S.; Sato, M.; Sato, Y.; Ando, N.; Takayama, T.; Fujita, M.; Ishihara, M.; Int. J. Mol. Sci. 20, 3620-3638, 2019.
- [3] Rostami-Vartooni, A.; Nasrollahzadeh, M.; Alizadeh, M.; Journal of Alloys and Compounds 680, 309-314, 2016.
- [4] Tarannum, N.; Gautam, Y.K.; RSC Adv. 9, 34926-34948, 2019.
- [5] Dong, X.Y.; Gao, Z.W.; Yang, K.F.; Zhang, W.Q.; Xu, L.W.; Catal. Sci. Technol. 5, 2554-2574, 2015.
- [6] Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, S.M.; Rostami-Vartooni, A.; Alizadeh, M.; Bagherzadeh, M.; J. Colloid. Interf. Sci. 466, 360-368, 2016.
- [7] Nasrollahzadeh, M.; Atarod, M.; Jaleh, B.; Gandomi, M.; Ceram. Int. 42, 8587-8596, 2016.
- [8] Nasrollahzadeh, M.; Maham, M.; Rostami-Vartooni, A.; Bagherzadeh, M.; Sajadi, S.M.; RSC Adv. 5, 64769-64780, 2015.
- [9] Ramasamy, V.; Anand, P.; Suresh, G.; Advanced Powder Technology 29, 818-834, 2018.
- [10] Khodadadi, B.; Journal of Applied Research in Chemistry (JARC) 12(1), 83-92, 2018.
- [11] Siahpoosh, A.; Yazdanparast, R.; Jaberkhalfian, A.; Alikazemi, S.; Jundishapur. Sci Med J. 11(2), 185-192, 2012.
- [12] Juanga, R.S.; Lin, S.H.; Hsueh, P.Y.; J. Hazard. Mater. 182, 820-826, 2010.

- [13] Gupta, A.K.; Pal, A.; Sahoo, C.; *Dyes and Pigments* 69, 224-232, 2006.
- [14] Nasrollahzadeh, M.; Atarod, M.; Sajadi, S.M.; *Appl. Surf. Sci.* 364, 636-644, 2016.
- [15] Rostami-Vartooni, A.; Nasrollahzadeh, M.; Salavati-Niasari, M.; Atarod, M.; *Journal of Alloys and Compounds* 689, 15-20, 2016.
- [16] Rostami-Vartooni, A.; Nasrollahzadeh, M.; Alizadeh, M.; *J. Colloid Interf. Sci.* 470, 268-275, 2016.
- [17] Cheng, Y.; Wang, L.J.; Li, J.S.; Yang, Y.C.; Sun, X.Y.; *Materials Letters*, 59, 3427-3430, 2005.
- [18] Zhironga, L.; Uddinb, M.A.; Zhanxue, S.; *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 79, 1013-1016, 2011.
- [19] Sternik, D.; Majdan, M.; Deryło-Marczewska, A.; Zukocinski, G.; Gladysz-Plaska, A.; Gun'ko, V.M.; Mikhalovsky S.V.; *J. Therm. Anal. Calorim.* 103, 607-615, 2011.
- [20] Caglar, B.; Afsin, B.; Tabak, A.; Eren, E.; *Chem. Eng. J.* 149, 242-248, 2009.
- [21] Junejoa, Y.; Sirajuddin, Baykalb, A.; Safdar, M.; Baloucha, A.; *Appl. Surf. Sci.* 290, 499-503, 2014.
- [22] Kumar, H.A.K.; Mandal, B.K.; *Spectrochim. Acta A* 130, 13-18, 2014.
- [23] Gao, X.; Bi, M.; Shi, K.; Wu, W.; Chai, Z.; *Applied Radiation and Isotopes* 128, 311-317, 2017.
- [24] Hayakawa, K.; Yoshimura, T.; Esumi, K.; *Langmuir* 19, 5517-5521, 2003.
- [25] Xuan, S.; Wang, Y. X.J.; Yu, J.C.; Leung, K.C.F.; *Langmuir* 25(19), 11835-11843, 2009.
- [26] Yang, X.; Zhong, H.; Zhu, Y.; Jiang, H.; Shen, J.; Huang J.; Li, C.; *J. Mater. Chem. A* 2, 9040-9047, 2014.
- [27] Ai, L.; Zeng, C.; Wang, Q.; *Catalysis Communications* 14, 68-73, 2011.
- [28] Liu, Z.Y.; Fu, G.T.; Zhang, L.; Yang, X.Y.; Liu, Z.Q.; Sun, D.M.; Xu, L.; Tang, Y.W.; *Scientific Reports* 6, 32402-32412, 2016.
- [29] Sahoo, P.K.; Kumar, N.; Thiyagarajan, S.; Thakur, D.; Panda, H.S.; *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6, 7475-7487, 2018.
- [30] Liaoa, G.; Lib, Q.; Zhaob, W.; Pangb, Q.; Gaoa, H.; Xu, Z.; *Applied Catalysis A: General* 549, 102-111, 2018.
- [31] Musa, A.; Ahmad, M.B.; Hussein, M.Z.; Saiman, M.I.; Sani, H.A.; *Nanoscale Research Letters* 11, 438- 451, 2016.
- [32] Saikia, P.; Miah, A.T.; Das, P.P.; *Chem. Sci.* 129, 81-93, 2017.
- [33] Ghosh, B.K.; Hazra, S.; Naik, B.; Ghosh, N.N.; *Powder Technol.* 269, 371-378, 2015.
- [34] Zainal Abidin, A.; Abu Bakar, N.H.H.; Ng, E.P.; Tan, W.L.; *Journal of Taibah University for Science* 11, 1070-1079, 2017.

## Green synthesis of Ag nanoparticles on the calcite support using *Salix aegyptiaca* leaf extract and its catalytic activity investigation in removal of dyes

Akbar Rostami<sup>1,\*</sup>, Leila Rostami<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran

2. M.Sc. Student in Chemistry Department, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran

Received: July 2017, Revised: December 2017, Accepted: February 2017

**Abstract:** In this work, Ag nanoparticles (Ag NPs) were immobilized on the surface of mineral calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) using leaf extract of pussy willow (*Salix aegyptiaca*) as reducing and stabilizing agent. Conversion of  $\text{Ag}^+$  to Ag NPs was carried out within a few minutes at room temperature. The calcite and its Ag nanocomposite (Ag NPs/Calcite) were characterized by fourier transform infrared (FTIR), ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis), X-ray powder diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscope (FESEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS or EDX), and transmission electron microscopy (TEM) techniques. The broad peaks between 450-500 nm in the UV-Vis spectrum of silver nanoparticles and Ag NPs/Calcite is assigned to a surface plasmon absorption. According to the TEM image, the average size of the Ag NPs on the surface of calcite surface was 11 nm. The Ag NPs/Calcite nanocomposite was used in the catalytic reduction reaction of methyl orange (MO), methylen blue (MB), and rhodamine B (RhB). The catalyst was reused three times without considerable loss in its activity.

**Keywords:** Green synthesis, Ag nanoparticles, Nanocomposite, Mineral supports, Removal of dyes