سنتز سبز نانو کامپوزیت مغناطیسی Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ با عصاره گیاه آلوئهورا و کاربرد آن به عنوان کاتالیز گر در واکنش نورتابی H₂O₂ - شیمیایی سیستم لومینول

عباس اسلامی^{*۱}، انسیه غلامرضا پور^۲، محمدجواد چایچی^۳، افسانه نعمتی² ۱- دانشیار، شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران. ۲- فارغالتحصیل دکتری، شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، ایران. ۳- استاد، شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، ایران. ۴- دانشجوی دکتری، شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، ایران. *عهدهدار مکاتبات: matime umz.ac.ir، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۳

چکیده: سنتز نانو ذرات اکسید فلزی با استفاده از جانداران ریز و گیاهان که با عنوان سنتز سبز شناخته می شود، به دلیل شرایط سنتزی آسان و ارزان در مقایسه با روش های شیمیایی و فیزیکی متداول توجه زیادی را جلب کرده است. واکنش نورتابی شیمیایی لومینول به دلیل حساسیت بالا به حضور کاتالیز گر و سیگنال زمینه کم از روش های کمی شناخته شده در طیف سنجی تجزیهای است. در این تحقیق، نانو کامپوزیت مغناطیسی Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ با استفاده از عصاره گیاهی آلوئهورا تهیه شد و نمونه های سنتز شده با روش های طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پخش انرژی پرتوایکس (EDS) و مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) شناسایی شدند. از این نانو ذرات مغناطیسی به عنوان کاتالیز گر در سیستم نورتابی شیمیایی لومینول-20 استفاده شد. نتایج نشان داد که این نانو ذرات تأثیر کاتالیزی خوبی بر این سیستم نورتابی شیمیایی لومینول به کارگیری کاتالیز گر در مدتزمان ۳ ثانیه شدت نورتابی شیمیایی ۴ مرتبه افزایش یافت. بازیابی این کاتالیز گر به آسانی با به کارگیری

واژههای کلیدی: سنتز سبز، نانو کامپوزیت مغناطیسی، لومینول، نورتابی شیمایی، H₂O₂.

۱ – مقدمه

نانو ذرات مغناطیسی به دلیل قابل بازیابی بودن آسان از محیط واکنش که معمولاً با به کارگیری یک آهنربای قوی انجام میشود، بسترهای مناسبی را برای انجام واکنشهای کاتالیزی ناهمگن فراهم میکنند [۱–۲]. هرچند میتوان در ساخت نانوکامپوزیتهای مغناطیسی از مواد مغناطیسی مختلف استفاده کرد اما از اکسیدهای مغناطیسی آهن به دلیل غیرسمی و ارزان بودن و خواص مغناطیسی بارزشان بسیار بیشتر استفاده شده است [۱]. با وجود این، این نانو ذرات

مغناطیسی به دلیل دارا بودن سطح ویژه زیاد و برهم کنش دوقطبی مغناطیسی بالا به آسانی توده ای شده و اکسایش می یابند. حتی تحت شرایط ملایم اکسایشی (نظیر تماس اکسیژن اتمسفری) اکسایش سریع سطوح نانو ذرات صورت می گیرد و لایه های اکسیدی تشکیل می شود و خواص نمونه تغییر می کند [۲]. یکی از روش های شناخته شده برای حفظ خواص مغناطیسی ویژه این نانو ذرات و حفاظت آن ها در برابر اکسایش و انبوهش، پوشش دهی آن ها است [۳]. در سالهای اخیر، اکسیدهای فلزهای واسطه با ساختار اسپینل [۱۹–۲۱] به دلیل خواص جدید و کاربردهای وسیع در حوزههای مختلف مانند زیست- پزشکی، سرامیک، کاتالیزگر، مواد بکار رفته در الکترود [۲۵–۲۶]، تبدیل نور-الكتريكي، تصويربرداري رزونانس مغناطيسي [٢٢]، کاتالیزگر نوری و حسگر گاز[۲۹٫۲۸] توجه زیادی را جلب كردهاند. فرمول ايدهآل اكسيدهاى فلزى مختلط اسپينل، AB₂O₄ است که A نشاندهنده یونهای فلز دو ظرفیتی است که در حفرههای چهاروجهی قرار می گیرند و B نیز بیانگر یون،های فلز سهظرفیتی است که حفره های هشتوجهی ساختار مکعبی را اشغال میکنند [۲۳–۲۵]. روی منگنات (ZnMn₂O₄) به دلیل پتانسیل اکسایشی کم و قیمت کم مواد اوليه آن، به عنوان جذاب ترين اسپينل شناخته مي شود [۲۶]. به همین دلایل و سازگاری آن با محیطزیست اغلب در باتریهای یون لیتیوم استفاده میشود [۲۷]. تاکنون مواد نانوساختار ZnMn₂O₄ با ساختار اسپینل با روش های مختلفی همانند روش رسوب گذاری [۲۸]، امولسیون سازی به روش صوت شيمي [٢۶]، حلال-گرمايي [٢٩]، واکنش حالت جامد [۳۰]، سل– ژل [۳۱] و شیمی سبز [۳۲] سنتز شدند. در این پژوهش روش سنتز سبز با عصاره گیاهی آلوئهورا به دلیل شرایط سنتزی آسان و ارزان نسبت به سایر روش های فیزیکی و شیمیایی انتخاب شد. از این نانوساختارهای اسپینلی سنتز شده به عنوان کاتالیزگر در سیستم نورتابی شیمیایی استفاده شد.

نورتابی شیمیایی هنگامی تولید می شود که در یک واکنش شیمیایی یک گونه برانگیخته الکترونی تولید و هنگام بازگشت به حالت پایه خود، نور نشر کند [۳۳]. این روش تجزیهای به دلیل حد شناسایی کم، حساسیت بالا، محدوده شناسایی وسیع خطی، می تواند با تجهیزات ساده و ارزان انجام شود[۳۳]. لومینول یکی از قدیمی ترین و متداول ترین واکنشگرهای به کار رفته در واکنش های نورتابی شیمیایی است. سیستم لومینول–202 هنوز نقش مهمی در تجزیه شیمیایی مدرن دارد [۳۴–۳۶]. در این پژوهش فعالیت شیمیایی مدرن دارد [۴۳–۳۶]. در این پژوهش فعالیت کربن، سیلیکا، فلزات گرانبها، برخی از اکسیدهای فلزی، پلیمرهای آلی و سورفکتانتها قابل انجام است [۴–۷]. یکی از عوامل پوشش دهنده بسیار مناسب سیلیکا است. فرایند پوشش دهی نانو ذرات مغناطیسی نسبتاً آسان است و پوشش های ایجاد شده سازگار با محیط زیست بوده و دارای پایداری مناسب، و سمیت کمی هستند [۸]. لایه سیلیکا پوشاننده Fe₃O₄ مانع تجمع نانو ذرات Fe₃O₄ شده و در واقع پوشش سیلیکا یکلایه حفاظتی برای نانو ذرات Fe₃O₄ ایجاد پوشش سیلیکا یکلایه حفاظتی برای نانو ذرات Fe₃O₄ ایجاد باعث زیست سازگار شدن نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ باعث زیست سازگار شدن نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ باعث زیست سازگار مدن نانو ذرات مغناطیسی م باعث زیست سازگار مدن نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ می شود [۹]. گروههای سیلانول (Ho-iS) موجود در سطح گروههای عاملی مختلف فراهم می کند [۱۰]. بنابراین می توان اکسیدهای فلزی مختلف را از طریق ایجاد پیوند بین HO

سنتز نانو ذرات اکسید فلزی با استفاده از جانداران ریز و گیاهان که به نام روش سنتز سبز شناخته میشود، به علت شرایط سنتزی ارزان و آسان و زیست سازگارتر بودن در مقایسه با روش های شیمیایی و فیزیکی متداول، موردتوجه است [11]. علاوه بر مواد زیستی مختلف نظیر مخمرها، باکتریها، قارچها، خزهها و پوسته تخممرغ که برای این اهداف به کار میروند، عصاره گیاهی نیز به دلیل ویژگیهای سبز و دسترسی آسان توجه زیادی را جلب کرده است [۱۲]. عصارههای گیاهی دارای آنتیاکسیدانهایی مانند پلیفنولها [۱۳]، قندهای کاهنده [۱۴]، بازهای نیتروژنی و آمینواسیدها [1۵] هستند که می توانند نانو ذرات اکسید فلزی را از يون،های فلزی توليد کنند [19]. آلونهورا (صبر زرد) يک گیاه آبدار چندساله و مانند گیاه کاکتوس است که در مناطق گرم و مرطوب رشد می کند. در سال های اخیر خواص آلوئەورا شامل خاصيت ضدالتهابى، افزايش قدرت ايمنى، حفاظت پوست در برابر نور فرابنفش و بهبود سوختگی گزارش شدهاند [۱۹–۱۸]. اخیراً عصاره گیاه آلوئهورا بهطور موفقیت آمیزی در سنتز نانو ذرات طلا، نقره [۱۷] و اکسید نیکل [۱۸] از محلولهای آبی یونهای فلزی استفاده شده است.

سیستم لومینول-H₂O₂ بررسی شد و نشان داده شد که این نانوکامپوزیت فعالیت کاتالیزی خوبی در این سیستم دارد.

۲- مواد و روش تحقیق ۲-۱- مواد

روی استات (II) منگنز (II) استات (III) منگنز (II) کلرید (FeCl₂)، آهن (III) کلرید (FeCl₂)، آهن (III) کلرید (FeCl₃)، تترا اتوکسی سیلان (TEOS)، لومینول، پراکسید هیدروژن (H₂O₂) و حلالها از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و بدون خالصسازی بیشتر به کار رفتند. در تمام آزمایشها از آب دو بار تقطیر استفاده شد. برگهای آ*لوئه ورا* از میادین کشاورزی محلی در بابلسر واقع در استان مازندران، کشور ایران جمع آوری شدند. محلول بافر فسفات

۲-۲- دستگاهها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به طیفسنج پخش انرژی پرتوایکس (EDS) بود به دست آمد. طیف مادونقرمز نمونهها در قرص KBr با دستگاه FT-IR Bruker ما مدل 72 Tensor ثبت شد. فاز و ساختار نمونهها با دستگاه مدل 27 با تابش تکفام مس در پراش سنج اشعه ایکس Bruker D8 با تابش تکفام مس در محدوده ۲۵ با زاویه °۸۰– ۱۰ در دمای اتاق تعیین شد. خواص مغناطیسی نمونهها با مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)، شرکت کویر کاشان– ایران تعیین شدند. آزمایش های نورتابی شیمیایی با استفاده از دستگاه تجزیهای نورتابی شیمیایی (شرکت Bertold) انجام شد.

Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ تهیه نانو کامپوزیت 4-0-7

ابتدا، نانو ذرات Fe₃O₄ با روش رسوب گذاری شیمایی سنتز شدند[۳۷]. در این روش، در ابتدا در یک بالن ۸ گرم (۲۹٫۶ میلی مول) FeCl₃.6H₂O و ۳ گرم (۱۴٫۸ میلی مول) میلی مول) FeCl₂.4H₂O در ۸۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر در جو بی اثر گاز آرگون با هم زدن شدید مخلوط شدند و در دمای (C

۸۵ تحت شرایط بازروانی قرار داده شد. سپس pH محلول با آمونیاک (NH4OH) ۲۵٪ به ۹ رسانده شد. بعد از ۴ ساعت بازروانی، رسوب سیاه با یک آهنربای قوی جداسازی و جمع آوری شد و محلول روی رسوب سرریز شد. رسوب ها با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد تا pH آب به ۷ برسد. با استفاده از روش سل- ژل لایه سیلیکا روی Fe₃O₄ نشانده شد تا نانو ذرات Fe₃O₄/SiO₂ تهیه شوند[۳۸]. یک گرم از نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ در ۲۰۰ میلی لیتر اتانول حل شد سپس ۶ میلی لیتر آمونیاک (NH4OH) ۲۵٪ و ۲ میلی لیتر تترا اتیل اور توسیلیکات (TEOS) اضافه شدند بعد از ۲۴ ساعت هم زدن، رسوب سیاه با آهنربای قوی جمع آوری شد و سه بار با اتانول شسته شد. محصول Fe₃O₄/SiO₂ تحت شرایط خلأ خشک و نگهداری شد. نانو ذرات ZnMn₂O₄ به روش سنتز شیمی سبز روی لایه سیلیکا نشانده شد. ۴۰ گرم از برگهای آلوئهورا شسته و برش داده شد و ژل آلوئهورا بهدست آمده در ۱۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر هم زده شد و به مدت ۴۵ دقیقه در دمای C° ۸۰-۶۰ گرمادهی شد تا محلول شفاف به دست آید. عصاره بهدست آمده به عنوان عصاره گیاهی آلوئهورا استفاده شد. محلول (الف) با مخلوط کردن ۰٬۴۳۹ گرم (۲ میلیمول) روی استات و ۰٬۸ گرم (۱ میلیمول) منگنز استات با ۱۵۰ میلیلیتر عصاره گیاهی *آلوئه ورا* تهیه شد. محلول (ب) از مخلوط کردن ۰٬۵۸۳ گرم Fe₃O₄/SiO₂ با ۵۰ میلیلیتر آب دو بار تقطیر تهیه شد. بعد از تابش امواج فراصوت به محلول (ب) به مدت ۳۰ دقیقه، محلول (ب) به محلول (الف) اضافه شد و این مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس این محلول جوشانده شد تا خمیر قهوهایرنگ به دست آید. سپس این خمیر در دمای (C ۸۰ درجه خشک شد. ذرات تهیهشده به مدت ۲ ساعت در کوره C° ۸۰۰ قرار داده شد تا نانو كامپوزيت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ ايجاد شود.

E-304/SiO2/ZnMn2O4 بر سیستم لومینول-H2O2

برای بررسی اثر کاتالیزی Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ بر نورتابی شیمیایی واکنش لومینول و H₂O₂، ۵۰ میکرولیتر از

محلول ^۳-۱۰ × ۱ مولار لومینول و ۳۰ میکرولیتر از محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ به ۱۰۰ میکرولیتر محلول بافر ۱۰ میلی مولار PBS (pH=۷) اضافه شدند. سپس به این مخلوط ۵۰ میکرولیتر H₂O₂ (^۳-۱۰ × ۱ مولار) تزریق شد. سیگنال نورتابی شیمیایی با دستگاه تجزیه نورتابی شیمیایی اندازه گیری شد. آزمایش شاهد بدون حضور کاتالیز گر نیز انجام شد.

3- نتایج و بحث 1-3- شناسایی نانو کامیوزیت

طیفهای مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) نانو ذرات Fe_3O_4/SiO_2 دFe₃O₄ نانوكامپوزيت و Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ در شکل (۱)(الف – ج) نشان داده شدهاند. در تمام طیفها دو پیک در ۱۶۴۰ و ۳۴۴۰ cm مشاهده شدند که مربوط به ارتعاش های مولکول های آب است که جذب سطحی نمونه شدهاند. در شکل (۱ الف) ییک جذبی در ۵۷۲ و ^۲-۴۶۲ cm به ارتعاش های کششی -Fe O نسبت داده میشود. برای مگنیت پوشانده شده با سیلیکا، دو پیک مشاهده شده در ۸۰۰ و ۱۱۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش های کششی O-Si-O است (شکل (۱ ب)). به علت وجود يوشش سيليكا در Fe₃O₄/SiO₂، شدت ييكهاي طيف مادون قرمز (شكل (۱ ب)) كمتر از نمونه بدون پوشش است (شکل (۱ الف)). پیکهای تیز در حدود^۱-۵۰۰ ۴۰۰-۴۰۰ به اسپینل ZnMn₂O₄ و Fe-O مربوط هستند که پیکهای مشخصه پیوندهای فلز⊣کسیژن میباشند (شکل (۱ ج)). در شکل (۱ ج) به دلیل وجود پوشش سیلیکا و نانو ذرات ZnMn₂O₄ شدت ییکهای ارتعاشی مگنیت کاهش یافت. این نتیجه در توافق خوبی با مطالعات قبلی است [۴۹-۴۱].



شكل (۱): طيف مادون قرمز تبديل فوريه (FT-IR) (الف) نانو ذرات (ج) نانو ذرات Fe₃O₄/SiO₂ (ج) نانو كامپوزيت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄

الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) نمونههای سنتز شده در شکل (۲) (الف- ج) نشان داده شدند. الگوی XRD نانو ذرات Fe₃O₄ شش پیک پراش مشخصه در ۲۵ برابر با [°]۳۰٬۲ °۵۵/۵، °۴۳/۲، ۵۳/۶، ۵۷/۱°، ۵۷/۱° به ترتیب مربوط به صفحه های پراش (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) را نشان داد که در توافق خوبی با دادههای استاندارد XRD به شماره کارت (JCPDS =۱۹-۰۶۲۹) هستند. اندازه متوسط بلور (D) نانو ذرات ۲۰ Fe₃O₄ نانومتر است که از پهنای نصف ارتفاع پیک XRD (۳۱۱) با استفاده از فرمول λ دبای شرر $D = \cdot / A q \lambda / \beta \cos \theta$ محاسبه شد که در این رابطه طولموج اشعه ایکس به کار رفته، θ زاویه پراش پیک (۳۱۱)، β یهنای نصف ییک (۳۱۱) می باشند. مگنیت یو شانده شده با سیلیکا (Fe₃O₄/SiO₂) همان پیکهای پراش مگنیت خالص را نشان میدهد که این نشان میدهد که مشخصه بلورینگی مگنیت بعد از پوشش با لایه سیلیکا حفظشده است. چون لایه سیلیکا دارای فاز آمورف است پیک مشخصه سیلیکا در این طیف دیده نشده است. طیف XRD نانوکامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ در شکل (۲ ج) شامل تمام پیکهای پراش Fe₃O₄ و همچنین ده پیک پراش دیگر در ۲۵ با زاویه های ^{°۲۱}٬۲۹٬ ^{°۲۱}٬۳۱٬ ^{°۲۸٬} ۵۰٬ ۵۰٬ °۵۲، °۵۹، °۶۱، °۶۵ بوده که مربوط به صفحههای یراش (111), ((1.1), ((1.1), ((1.1), (4..), (4.1)), ((0.1))

ZnMn₂O₄ و (۳۲۱) و (۴۰۰) منطبق با ساختار اسپینل ZnMn₂O₄ مکعبی با شماره کارت (JCPDS = ۲۴–۱۱۳۳) هستند. اندازه متوسط بلور (D) نانو ذرات ۵ ZnMn₂O₄ نانومتر است که از پهنای نصف ارتفاع پیک XRD (۲۱۱) با فرمول دبای شرر به دست آمد.



Fe₃O₄ (۲): طيف پراش اشعه ايكس (XRD) (الف) نانو ذرات (ب) نانو ذرات Fe₃O₄/SiO₂ (ج) نانو كامپوزيت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄

ریختشناسی و قطر نمونههای تهیهشده با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (شکل (۳ الف – ج)) تعیین شدند. همان طور که در شکل (۳ الف) نشان دادهشده، نانو ذرات Ge₃O₄ کروی شکل اند و قطری حدود ۳۵–۱۷ بانو متر دارند. تصویربرداری MSK از مگنیت پوشیده با سیلیکا (Fe₃O₄/SiO₂) نشان می دهد که این نانو ذرات کروی سیلیکا (Fe₃O₄/SiO₂) نشان می دهد که این نانو ذرات کروی و کمی تجمع یافته اند و اندازه متوسط آنها حدود ۲۱–۱۹ بانومتر است که در توافق خوبی با نتایج آزمایش MRX شد، نانو ذرات که در توافق خوبی با نتایج آزمایش KRD شد، نانو ذرات می ZnMn₂O₄ ج) نشان داده شد، نانو ذرات به Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ با روش شده با سیلیکا در اندازه حدود ۱۹–۷ نانومتر هستند. تجزیه شده با سیلیکا در اندازه حدود ۲۵–۷ نانومتر هستند. تجزیه نشان دهنده حضور عناصر آهن، سیلیکا، اکسیژن، روی و منگز در نانو کامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ با کسیژن، روی و



شكل (۳): تصاویر میكروسكوپ الكترونی SEM (الف) نانو ذرات Fe₃O₄ (ب) نانو ذرات Fe₃O₄/SiO₂ (ج) نانو كامپوزیت EDS (د) آنالیز EDS نانو ذرات Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ (ز) نانو كامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄

خواص مغناطیسی نمونههای مگنیت تهیه شده با مغناطیسسنج نمونه ارتعاشی (VSM) اندازه گیری شد (شکل

(۴ الف – ج)). همان طور که در شکل (۴) نشان داده شده، نانو ذرات مغناطیسی تهیه شده دارای حلقه های هیستریس با شیب تند هستند و پسماند مغناطیسی و نیروی مغناطیس زدائی ندارند، بنابراین تمام نمونه ها رفتار سوپر پارامغناطیس در Fe₃O₄ کام دمای اتاق نشان دادند. مقدار اشباع مغناطیسی برای Fe₃O₄ دمای اتاق نشان دادند. مقدار اشباع مغناطیسی برای Fe₃O₄ میزان اشباع حدود ¹⁻ emug ۵ و بعد از پوشش با سیلیکا میزان اشباع مغناطیس برای ۵۲ emug⁻¹ به ¹⁻ emug⁻¹ کاهش یافت. بعد از پوشش Fe₃O₄/SiO روی Fe₃O₄/SiO مقدار اشباع مغناطیسی برای جداسازی کاتالیز گر از محیط واکنش استفاده مغناطیسی برای جداسازی کاتالیز گر از محیط واکنش استفاده می شود. بااینکه خاصیت مغناطیسی Fe₃O₄ با پوشش سیلیکا و مغناطیسی می ای تا ولی بازهم شدت میدان مغناطیسی در حدی است که می توان کاتالیز گر را با یک آهن ربای قوی از محیط واکنش خارج نمود.



شكل (۴): نمودار مغناطیسسنج نمونه مرتعش (VSM) (الف) نانو ذرات (ب) نانو ذرات Fe₃O₄/SiO₂ (ج) نانو كامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄

۲-۳ فعالیت کاتالیزی نانوکامپوزیت
H₂O₂- فعالیت کاتالیزی نانوکامپوزیت
شکل (۵) نمایی از کل فعالیت کاتالیزی و بازیابی کاتالیز گر
در شناسایی نورتابی شیمیایی بین لومینول و پراکسید
هیدروژن (H₂O₂) را نشان میدهد.



شکل (۵): فعالیت کاتالیزی و بازیابی کاتالیزگر در شناسایی نورتابی شیمیایی H2O2.

فعالیت کاتالیزی نانوکامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ در واکنش نورتابی شیمیایی بین لومینول و پراکسید هیدروژن (H₂O₂) بررسی شد. واکنش اکسایش لومینول با H₂O₂ در محیط بازی نور آبی در طولموج ۴۲۵ نانومتر ایجاد میکند[۴۲]. واکنش نورتابی شیمیایی لومینول در شکل (۶) نشان داده شد.



همان طور که در شکل (۷) نشان داده شده، برای سیستم لومینول-H₂O₂ در غیاب کاتالیز گر شدت واکنش نورتابی شیمیایی چندانی مشاهده نشد. در مقابل نشر نورتابی شیمیایی H₂O₂-کاتالیز گر اضافه شده به سیستم لومینول H₂O₂-کاتالیز گر اضافه شده به سیستم لومینول مشاهده شد و این نشان می دهد که نانو کامپوزیت مشاهده شد و این نشان می دهد که نانو کامپوزیت لومینول-Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄



شکل (۸): منحنی پاسخ نورتابی شیمیایی سیستم لومینول (۲۰^{-۲}) مولار)- H₂O₂-(۲۰ × ۱ مولار) در ۱۰ میلی مولار (H=v) PBS (الف) در غیاب کاتالیزگر (ب) در حضور نانو ذرات Fe₃O₄/SiO₂ (ج) در حضور نانو کامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄

در جدول (۱) برخی از نتایج اخیر در مورد تأثیر کاتالیزگرها مختلف بر نورتابی شیمیایی سیستم لومینول-H₂O₂ ارائهشده است [۴۳-۴۵]. این نتایج نشاندهنده تأثیر کاتالیزی بیشتر کاتالیزگر به کار رفته در این پژوهش نسبت به موارد قبلی است. علاوه بر این، بازیابی آسان کاتالیزگر، قابلیت استفاده مجدد، بازده بالای واکنش و زمان کمتر واکنش از مزایای دیگ کاتالیزگر معرفی شده در این پژوهش است.

در	کاتالیز گر به کار رفته در سیستم لومینول-H ₂ O	جدول (۱): مقايسه
	این مطالعه و کارهای قبلی	

مم
ŕ
-
k

(PBS نانوكامپوزيت .pH=V) اثر خنثى Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ روى شدت نورتابى شيميايى بررسی شد که نتایج آن در شکل (۸) نشان دادهشده است. شدت نورتابی شیمیایی سیستم لومینول-H₂O₂ در حضور نانو ذرات Fe₃O₄/SiO₂ افزایش ۱٫۱ درصدی داشته که قابل توجه نيست (شكل ۸ (ب)) اما در حضور نانوكامپوزيت .(۸ ج)) شدت نورتابی Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ شیمیایی ۴ برابر قویتر از سیستم لومینول-H₂O₂ بدون كاتاليزگر است (شكل (٨ الف)). به علاوه اين شكل نشان مىدهد كه نانوكامپوزيت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ اكسايش لومینول توسط H₂O₂ را کاتالیز می کند و سیگنال پر شدت نورتابی شیمیایی ایجاد شده، در حدود ۳ ثانیه افزایش یافته که ممکن است به مقاومت کم انتقال جرم در ساختار ZnMn₂O₄ نسبت داده شود. در واقع در حضور ZnMn₂O₄ انتقال الكترون سريعتر اتفاق افتاده و شدت نورتابي شيميايي افزایش یافته است.



شکل (۷): تصویر بهدست آمده در تاریکی برای واکنش های نور تابی شیمیایی سیستم لومینول (^{۲۰} ۱۰ × ۱ مولار) – H₂O₂ (^۳ ۱۰ × ۱ مولار) در ۱۰ میلی مولار PBS (pH=۷) (الف) در غیاب کاتالیز گر (ب) در حضور نانو کامپوزیت Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄

of heavy metal ions", RSC Advances, Vol. 7, pp. 51993-52000, 2017.

- [4] X. Peng, F. Xu, W. Zhang, J. Wang, C. Zeng, M. Niu & E. Chmielewská, "Magnetic Fe₃O₄@silica–xanthan gum composites for aqueous removal and recovery of Pb²⁺", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 443, pp. 27-36, 2014.
- [5] M. Wolf, N. Fischer & M. Claeys, "Surfactantfree synthesis of monodisperse cobalt oxide nanoparticles of tunable size and oxidation state developed by factorial design", Materials Chemistry and Physics, Vol. 213, pp. 305-312, 2018.
- [6] M. Chen, S. Yamamuro, D. Farrell & S.A. Majetich, "Gold-coated iron nanoparticles for biomedical applications", Journal of Applied Physics, Vol. 93, pp. 7551-7553, 2003.
- [7] C. Guo, W. Lu, G. Wei, L. Jiang, Y. Yu & Y. Hu, "Formation of 1D chain-like Fe₃O₄@C/Pt sandwich nanocomposites and their magnetically recyclable catalytic property", Applied Surface Science, Vol. 457, pp. 1136-1141, 2018.

[۸] ف. قاسمی پیرانلو، ف. باورسیها و س. داداشیان، "ساخت میکروساختار هسته/پوسته/ پوسته Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ و بررسی خواص ساختاری آن"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۴، ص ۱۴۳–۱۵۰، زمستان ۱۳۹۶.

- [9] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang & Y. Xia, "Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications", Advanced Materials, Vol. 19, pp. 33-60, 2007.
- [10] E. Gholamrezapor & A. Eslami, "Sensitization of magnetic TiO₂ with copper(II) tetrahydroxylphenyl porphyrin for photodegradation of methylene blue by visible LED light", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 30, pp. 4705-4715, 2019.
- [11] O. V. Kharissova, H.R. Dias, B.I. Kharisov, B.O. Pérez & V.M.J. Pérez, "The greener synthesis of nanoparticles", Trends in biotechnology, Vol. 31, pp. 240-248, 2013.
- [12] E. C. Njagi, H. Huang, L. Stafford, H. Genuino, H.M. Galindo, J.B. Collins, G.E. Hoag & S.L. Suib, "Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts", Langmuir, Vol. 27, pp. 264-271, 2010.

تحقيق، نانوكاميوزيت مغناطسم، اين در Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ به روش شیمی سبز سنتز شد و با روش های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، یراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طيفسنج پخش انرژی پرتوايکس (EDS) و مغناطيسسنج نمونه مرتعش (VSM) شناسایی شد. طیف مادون قرمز تشکیل اسبينال $2nMn_2O_4$ را با يېڭىھاي خدود $ZnMn_2O_4$ تائید کرد. طیف یراش اشعه ایکس پیکهای Fe₃O₄ را به همراه ییکهای ZnMn₂O₄ نشان داد. ریختشناسی نانو كامپوزيت با ميكروسكوپ الكتروني روبشي مشخص شد و با روش یخش انرژی یرتوایکس (EDS) وجود عناصر منگنز، روی، آهن، سیلیکا و اکسیژن تائید شد. خاصیت مغناطيسى نانوكامپوزيت نيز با مغناطيسسنج نمونه مرتعش مشخص شد. از این نانو کامیوزیت در شرایط خنثی (pH =v، PBS) به عنوان کاتالیز گر در واکنش نورتایی شیمیایی سیستم لومینول-H₂O₂ استفاده شد. کاتالیزگر موردبحث فعالیت کاتالیزی خوبی را نشان داد و در زمان ۳ ثانیه شدت نورتابی شیمیایی نسبت به نمونه بدون کاتالیزگر، حدود ۴ مرتبه افزایش یافت. نانو کامیوزیت مغناطیسی را می توان با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی از محیط واکنش بازیابی کر د.

٥- مراجع

- [1] Y. Shen, J. Tang, Z. Nie, Y. Wang, Y. Ren & L. Zuo, "Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification", Separation and purification technology, Vol. 68, pp. 312-319, 2009.
- [2] J. Liu, G. Liu, L. Zang & W. Liu, "Calceinfunctionalized Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles as a reusable fluorescent nanoprobe for copper(II) ion", Microchimica Acta, Vol. 182, pp. 547-555, 2015.
- [3] S. Hou, X. Li, H. Wang, M. Wang, Y. Zhang, Y. Chi & Z. Zhao, "Synthesis of core-shell structured magnetic mesoporous silica microspheres with accessible carboxyl functionalized surfaces and radially oriented large mesopores as adsorbents for the removal

٤- نتيجه گيري

supercapacitors", Journal of Power Sources, Vol. 306, pp. 481-488, 2016.

- [23] G. Yue, Y. Zhao, C. Wang, X. Zhang, X. Zhang & Q. Xie, "Flower-like nickel oxide nanocomposites anode materials for excellent performance lithium-ion batteries", Electrochimica Acta, Vol. 152, pp. 315-322, 2015.
- [24] H. Wu, G. Wu & L. Wang, "Peculiar porous α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ nanospheres: facile synthesis and electromagnetic properties", Powder Technology, Vol. 269, pp. 443-451, 2015.
- [25] S.-H. Wei & S. Zhang, "First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell A^{II}B₂^{III}O₄ and A^{IV}B₂^{II}O₄ spinel oxides", Physical Review B, Vol. 63, pp. 045112, 2001.
- [26] F. M. Courtel, H. Duncan, Y. Abu-Lebdeh & I.J. Davidson, "High capacity anode materials for Li-ion batteries based on spinel metal oxides AMn_2O_4 (A= Co, Ni, and Zn)", Journal of Materials Chemistry, Vol. 21, pp. 10206-10218, 2011.
- [27] Z. Bai, N. Fan, C. Sun, Z. Ju, C. Guo, J. Yang & Y. Qian, "Facile synthesis of loaf-like ZnMn₂O₄ nanorods and their excellent performance in Li-ion batteries", Nanoscale, Vol. 5, pp. 2442-2447, 2013.
- [28] F. M. Courtel, Y. Abu-Lebdeh & I.J. Davidson, "ZnMn₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as an anode material for Li-ion batteries", Electrochimica Acta, Vol. 71, pp. 123-127, 2012.
- [29] L. Zhao, X. Li & J. Zhao, "Fabrication, characterization and photocatalytic activity of cubic-like ZnMn₂O₄", Applied Surface Science, Vol. 268, pp. 274-277, 2013.
- [30] A. Sahoo & Y. Sharma, "Synthesis and characterization of nanostructured ternary zinc manganese oxide as novel supercapacitor material", Materials Chemistry and Physics, Vol. 149, pp. 721-727, 2015.
- [31] R. Gherbi, Y. Bessekhouad & M. Trari, "Optical and transport properties of Sn-doped ZnMn₂O₄ prepared by sol-gel method", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 89, pp. 69-77, 2016.
- [32] N. M. Juibari & A. Eslami, "Green synthesis of ZnCo₂O₄ nanoparticles by Aloe albiflora extract and its application as catalyst on the

- [13] N. Ahmad, S. Sharma, M.K. Alam, V. Singh, S. Shamsi, B. Mehta & A. Fatma, "Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 81, pp. 81-86, 2010.
- [14] J. Kasthuri, S. Veerapandian & N. Rajendiran, "Biological synthesis of silver and gold nanoparticles using apiin as reducing agent", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol. 68, pp. 55-60, 2009.
- [15] S. Panigrahi, S. Kundu, S. Ghosh, S. Nath & T. Pal, "General method of synthesis for metal nanoparticles", Journal of Nanoparticle Research, Vol. 6, pp. 411-414, 2004.
- [16] M. F. Zayed, W. H. Eisa & A. Shabaka, "Malva parviflora extract assisted green synthesis of silver nanoparticles", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 98, pp. 423-428, 2012.
- [17] S. P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad & M. Sastry, "Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloevera plant extract", Biotechnology progress, Vol. 22, pp. 577-583, 2006.
- [18] N.M. Juibari & A. Eslami, "Synthesis of nickel oxide nanorods by Aloe vera leaf extract", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 136, pp. 913-923, 2018.
- [19] T. Liu, L. Wang, P. Yang & B. Hu, "Preparation of nanometer CuFe₂O₄ by autocombustion and its catalytic activity on the thermal decomposition of ammonium perchlorate", Materials Letters, Vol. 62, pp. 4056-4058, 2008.
- [20] Y. Li, L.-B. Kong, M.-C. Liu, W.-B. Zhang & L. Kang, "One-step synthesis of micro/nano flower-like Ni₃V₂O₈ as anode for Li-ion batteries", Materials Letters, Vol. 186, pp. 289-292, 2017.
- [21] H. Wu, G. Wu, Y. Ren, X. Li & L. Wang, "Multishelled metal oxide hollow spheres: easy synthesis and formation mechanism", Chemistry–A European Journal, Vol. 22, pp. 8864-8871, 2016.
- [22] W. Ma, S. Chen, S. Yang, W. Chen, Y. Cheng, Y. Guo, S. Peng, S. Ramakrishna & M. Zhu, "Hierarchical MnO₂ nanowire/graphene hybrid fibers with excellent electrochemical performance for flexible solid-state

Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 7, pp. 5734-5745, 2012.

- [41] X. Zhu, Z. Wei, W. Zhao, X. Zhang, L. Zhang & X. Wang, "Microstructure and electrochemical properties of ZnMn₂O₄ nanopowder synthesized using different surfactants", Journal of Electronic Materials, Vol. 47, pp. 6428-6436, 2018.
- [42] C. Vakh, A. Pochivalov, A. Podurets, N. Bobrysheva, O. Osmolovskaya & A. Bulatov, "Tin oxide nanoparticles modified by copper as novel catalysts for the luminol–H₂O₂ based chemiluminescence system", Analyst, Vol. 144, pp. 148-151, 2019.
- [43] H. Chen, F. Gao, R. He & D. Cui, "Chemiluminescence of luminol catalyzed by silver nanoparticles", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 315, pp. 158-163, 2007.
- [44] Z.-F. Zhang, H. Cui, C.-Z. Lai & L.-J. Liu, "Gold nanoparticle-catalyzed luminol chemiluminescence and its analytical applications", Analytical Chemistry, Vol. 77, pp. 3324-3329, 2005.
- [45] A. Alipour, M.M. Lakouraj, R. Ojani, M.N. Roudbari, M.J. Chaichi & A. Nemati, "Electrochemical and chemiluminescence properties of polyaniline/pectin hybrid nanocomposites based on graphene and CdS nanoparticles", Polymer Testing, Vol. 76, pp. 490-498, 2019.

thermal decomposition of ammonium perchlorate", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 130, pp. 1327-1333, 2017.

- [33] T. H. Fereja, A. Hymete & T. Gunasekaran, "A recent review on chemiluminescence reaction, principle and application on pharmaceutical analysis", Isrn Spectroscopy, Vol. 2013, pp. 1-13, 2013.
- [34] T. G. Burdo & W.R. Seitz, "Mechanism of cobalt catalysis of luminol chemiluminescence", Analytical Chemistry, Vol. 47, pp. 1639-1643, 1975.
- [35] D. T. Bostick & D.M. Hercules, "Quantitative determination of blood glucose using enzyme induced chemiluminescence of luminol", Analytical Chemistry, Vol. 47, pp. 447-452, 1975.
- [36] E. Schneider, "Chemiluminescence of luminol catalyzed by iron complex salts of chlorophyll derivatives", Journal of the American Chemical Society, Vol. 63, pp. 1477-1478, 1941.
- [37] A. Bee, R. Massart & S. Neveu, "Synthesis of very fine maghemite particles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 149, pp. 6-9, 1995.
- [38] X. Guo, Y.-Y. Li, D.-H. Shen, Y.-Y. Song, X. Wang & Z.-G. Liu, "Immobilization of cobalt porphyrin on CeO₂@SiO₂ core-shell nanoparticles as a novel catalyst for selective oxidation of diphenylmethane", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 367, pp. 7-11, 2013.
- [39] N. M. Juibari & A. Eslami, "Investigation of catalytic activity of ZnAl₂O₄ and ZnMn₂O₄ nanoparticles in the thermal decomposition of ammonium perchlorate", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 128, pp. 115-124, 2017.
- [40] H. El Ghandoor, H. Zidan, M.M. Khalil & M. Ismail, "Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles",

Green Synthesis of Fe₃O₄/SiO₂/ZnMn₂O₄ Nanocomposite by AleoVera Extract and its Application as a Catalyst in Luminol-H₂O₂ Chemiluminescence

Abbas Eslami1^{*}, Ensieh Gholamrezapor², Mohammad Javad Chaichi³, Afsaneh Nemati⁴

1- Associated Prof., Department of chemistry, University of Mazandaran.

2- Ph.D, Department of chemistry, University of Mazandaran.

3- Associated Prof., Department of chemistry, University of Mazandaran.

4- Ph.D. student, Department of chemistry, University of Mazandaran.

*eslami@umz.ac.ir

Abstract

Synthesis of metal oxide nanoparticles using microorganisms and plants, so-called green synthesis methods, has received a great amount of attention because of its easy and inexpensive synthesis condition with respect to usual chemical and physical methods. The luminol chemiluminescent reaction is among well-known quantitative methods in analytical spectroscopy due to its high sensitivity to presence of catalyst and low background signal. In this study, $Fe_3O_4/SiO_2/ZnMn_2O_4$ nanocomposite was prepared by the green method using Aloe Vera extract solution and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and vibrating sample magnetometer (VSM). These magnetic nanoparticles were used as a catalyst in the luminol-H₂O₂ chemiluminescence system. The obtained results indicated that these nanoparticles have good catalytic activity in the chemiluminescence system so that the emission intensity was increased about fourfold in presence of catalyst at 3 second. The recovery of this catalyst was easily performed by an applying external magnetic field.

Keywords: Green Synthesis, Magnetic nanocomposite, Luminol, Chemiluminescence, H₂O₂.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Abbas Eslami1, Ensieh Gholamrezapor, Mohammad Javad Chaichi, Afsaneh Nemati, Green Synthesis of $Fe_3O_4/SiO_2/ZnMn_2O_4$ Nanocomposite by *AleoVera* Extract and its Application as a Catalyst in Luminol-H₂O₂ Chemiluminescence, New Process in Material Engineering, 2020, 14(3), 71-81.