

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

سنتز سبز نانوذرات مس از عصاره سیر و پوست انار و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن

نگارنده : نازنین غزالی

استاد راهنما

دکتر اسماعیل سلیمانی

تیر ۱۳۹۷

شماره: ۱۸۱۷ د. سی
تاریخ: ۹۷/۶/۴

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات
تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم نازنین غزالی با شماره دانشجویی ۹۴۱۲۹۰۴ رشته شیمی کاربردی گرایش معدنی تحت عنوان: سنتز سیو نانوذرات مس از عصاره سیر و پوست انار و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن که در تاریخ ۱۳۹۷/۴/۱۹ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: <u>خیلی خوب</u>)			
نوع تحقیق: <input type="checkbox"/> نظری <input checked="" type="checkbox"/> عملی			
امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر اسماعیل سلیمانی	۱- استاد راهنمای اول
-	-	-	۲- استاد راهنمای دوم
-	-	-	۳- استاد مشاور
	دانشیار	دکتر حسین نیکوفرد	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر بهرام بهرامیان	۵- استاد ممتحن اول
	استادیار	دکتر فاطمه مصدراامور	۶- استاد ممتحن دوم



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تیسره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تشکر و قدردانی

تشکر و سپاس بی‌پایان پروردگار جهانیان که توانایی عطا فرمود تا بتوانم قدمی در زندگی پیش بگذارم.

اینک که با لطف خداوند متعال، تدوین این پایان‌نامه را به اتمام رسانده‌ام، لازم می‌دانم از استاد ارجمندم جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی به خاطر سعه صدر و رهنمودهای دلسوزانه که در تهیه این پروژه مرا مورد لطف خود قرار دادند و راهنمایی‌های لازم را نمودند تشکر و قدردانی نمایم.

ماحصل آموخته‌هایم تقدیم به مقدس‌ترین واژه‌ها در لغت‌نامه دلم

روح پاک پدر عزیزم که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم.
مادر مهربانم، خورشیدی شدی و از روشنایی جان گرفتم و در ناامیدی‌ها نازم را کشیدی و لبریزم کردی از شوق اکنون حاصل دستان خسته‌ات رمز موفقیتیم شد به خودم تبریک می‌گویم که تو را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل تو را ندارد.
و یگانه خواهرم که همواره در طول تحصیل متحمل زحماتم بود و تکیه‌گاه من در مواجهه با مشکلات و وجودش مایه دلگرمی من می‌باشد.

تعهد نامه

اینجانب نازنین غزالی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز سبز نانوذرات مس از عصاره سیر و پوست انار و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن تحت راهنمایی جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می-شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوضه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل راز داری، ضوابط و اصول اخلاقی انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطالب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

در این تحقیق، برای اولین بار از عصاره‌های سیر و پوست انار در نقش کاهنده و پایدارکننده در تهیه نانوذرات مس از پیش‌ماده سولفات مس استفاده شد. این نانوذرات مس سنتزی به وسیله روش‌های متداول XRD، UV-Vis، FT-IR، SEM، TEM، TGA و EDX شناسایی شدند. مشاهده جذب در طول موج ۷۹۳ nm در طیف UV-Vis محلول سوسپانسیون حاصل، بعد از گذشت یک ساعت نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات مس به‌واسطه رزونانس پلاسمای سطحی آن است. نتایج حاصل از الگوی پراش XRD، نشان داد که اندازه متوسط بلورک‌های مس حاصل از عصاره سیر و پوست انار به ترتیب حدود ۶۵ و ۹۲ نانومتر می‌باشد. بررسی مورفولوژی نانوذرات سنتزی به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که نانوذرات مس کروی نامنظم هستند. میکروسکوپ الکترونی عبوری اندازه متوسط ذرات سنتزی حاصل از عصاره سیر را حدود ۷۰ نانومتر تخمین زد. سرانجام نانوذرات مس سنتزی در نقش نانوکاتالیزور در فرآیند احیای رنگ‌دانه متیلن آبی به وسیله NaBH_4 به کار گرفته شد و تأثیر عوامل مختلف (غلظت رنگ‌دانه، مقدار نانوذرات و pH) بر این فرآیند مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از بررسی فرآیند کاتالیزوری نشان داد در مقادیر یکسان از نانوذرات و NaBH_4 با افزایش غلظت رنگ‌دانه، زمان بیش‌تری برای فرآیند کاهش مورد نیاز است. در صورتی که در غلظت یکسان از متیلن آبی، افزایش مقدار نانوذرات باعث تسریع در سرعت واکنش می‌شود. نتایج حاصل از تأثیر pH بر- عملکرد کاتالیزوری نانوذرات مس نشان داد در مقادیر معینی از نانوذرات، سرعت واکنش کاهش متیلن آبی در محیط اسیدی بیش‌تر از محیط خنثی و آن‌هم بیش‌تر از محیط قلیایی بوده است.

واژه‌های کلیدی: سنتز سبز، نانوذرات مس، عصاره سیر، عصاره پوست انار، رزونانس پلاسمای سطحی، نانوکاتالیزور، کاهش متیلن آبی، سدیم بورهیدرید

- 1) E. Soleimani and N. Ghazali "Green synthesis of copper nanoparticles using extracts of garlic", 5th International conference on recent innovations chemistry and chemical engineering, 2 February 2018, Allameh tabatabaei University, Tehran, icce17-13080062.
- 2) E. Soleimani and N. Ghazali " Survey of the catalytic process of copper nanoparticles produced into green method in the recovery of methyl orange pigment", 5th International conference on recent innovations chemistry and chemical engineering, 2 February 2018, Allameh tabatabaei University, Tehran, icce17-13080076.

فهرست مطالب

۱	فصل اول مقدمه و تئوری
۲	۱- معرفی عمومی و پیشینه نانوفناوری سبز
۳	۱-۱- خواص نانوذرات و روش‌های شناسایی آنها
۵	۱-۲- نانوذرات مس
۶	۱-۳- خواص سیر
۷	۱-۴- خواص انار
۹	۱-۵- عصاره و انواع روش‌های عصاره‌گیری
۹	۱-۵-۱- روش خیساندن
۹	۱-۵-۲- روش دم‌کردن
۱۰	۱-۶- رنگ‌های آزو
۱۱	۱-۶-۱- فرآیند فتوکاتالیزوری
۱۳	۱-۶-۲- فرآیند کاتالیزوری
۱۴	۱-۷- مروری بر کارهای گذشته
۱۹	فصل ۲ بخش تجربی
۲۰	۲-۱- مواد شیمیایی مورد نیاز
۲۰	۲-۲- دستگاه‌های آزمایشگاهی، آنالیز و شناسایی
۲۰	۲-۲-۱- تکان‌دهنده
۲۰	۲-۲-۲- سانتریفوژ
۲۱	۲-۲-۳- هیتر مغناطیسی
۲۱	۲-۲-۴- حمام بن‌ماری
۲۱	۲-۲-۵- طیف‌سنجی UV-Vis
۲۱	۲-۲-۶- طیف‌بینی FT-IR
۲۲	۲-۲-۷- آون
۲۲	۲-۲-۸- میکروسکوپ الکترونی روبشی
۲۲	۲-۲-۹- الگوی پراش پرتو ایکس
۲۲	۲-۲-۱۰- میکروسکوپ الکترونی عبوری
۲۲	۲-۲-۱۱- آنالیز حرارتی همزمان
۲۲	۲-۳- تهیه محلول‌های مورد استفاده در این پژوهش
۲۳	۲-۴- تهیه عصاره‌ها

۲۳	۵-۲- سنتز سبز نانوذرات مس
۲۴	۶-۲- فرآیند کاتالیزوری کاهش رنگدانه متیلن آبی
۲۴	۷-۲- تأثیر pH در کاهش کاتالیزوری متیلن آبی
۲۵	۸-۲- تأثیر غلظت متیلن آبی در کاهش کاتالیزوری
۲۵	۹-۲- تأثیر مقدار نانوذرات مس در کاهش کاتالیزوری متیلن آبی
۲۷	فصل سوم بحث و نتیجه گیری
۲۸	۱-۳- الگوی پراش پرتو ایکس
۲۹	۲-۳- طیف‌های جذبی UV-Vis نانوذرات مس
۳۲	۳-۳- طیف FT-IR نمونه‌های سنتزی
۳۳	۴-۳- تصاویر SEM و طیف EDX نمونه‌های سنتزی
۳۴	۵-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری
۳۵	۶-۳- آنالیز حرارتی TGA/DTA
۳۶	۷-۳- فرآیند کاتالیزوری نانوذرات مس در کاهش رنگدانه متیلن آبی
۳۸	۸-۳- تأثیر pH در فرآیند کاهش کاتالیزوری متیلن آبی
۳۹	۹-۳- تغییرات زمان احیاء کامل با تغییر پارامتر غلظت رنگدانه و بررسی رفتار سینتیکی آن‌ها
۴۹	۱۰-۳- تأثیر مقدار نانوذرات مس در کاهش کاتالیزوری
۵۳	۱۱-۳- مقایسه تحقیقات انجام گرفته بر واکنش کاهش متیلن آبی در حضور نانوذرات مختلف
۵۴	۱۲-۳- نتیجه گیری
۵۵	۱۳-۳- آینده نگری
۵۶	مراجع

فهرست جداول

- جدول ۱-۲- مواد شیمیایی به کار گرفته شده در این پژوهش ۲۰
- جدول ۱-۳- فرآیند کاتالیزوری نانوذرات مس در احیای متیلن آبی در pH های مختلف ۳۸
- جدول ۲-۳- تأثیر غلظت متیلن آبی در فرآیند کاتالیزوری با نانوذرات مس* ۴۰
- جدول ۳-۳- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۳۰ ppm ۴۳
- جدول ۴-۳- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۴۰ ppm ۴۵
- جدول ۵-۳- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۵۰ ppm ۴۸
- جدول ۶-۳- تأثیر مقدار نانوذرات مس در کاهش کاتالیزوری متیلن آبی با غلظت ۳۰ ppm ۵۰
- جدول ۷-۳- تأثیر مقدار نانوذرات مس در کاهش کاتالیزوری متیلن آبی با غلظت ۴۰ ppm ۵۱
- جدول ۸-۳- تأثیر مقدار نانوذرات مس در کاهش کاتالیزوری متیلن آبی با غلظت ۵۰ ppm ۵۲
- جدول ۹-۳- مقایسه بازده کاهش رنگدانه متیلن آبی به وسیله عامل کاهنده NaBH_4 در حضور نانوذرات مختلف ۵۴

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- فرمول‌های ساختاری چهار ترکیب گوگردی موجود در سیر ۷
- شکل ۱-۲- فرمول‌های ساختاری چهار ترکیب فلاونوئیدی موجود در پوست انار ۸
- شکل ۱-۳- فرمول‌های ساختاری سه رنگ‌دانه متیل نارنجی، کنگوقرمز و متیلن آبی ۱۲
- شکل ۱-۴- نانوکاتالیزور پلی میان کاتالیزور همگن و ناهمگن [۱۹] ۱۴
- شکل ۳-۱- الگوی پراش XRD نانوذرات مس سنتزی از عصاره سیر ۳۰
- شکل ۳-۲- الگوی پراش XRD نانوذرات مس سنتزی از عصاره پوست انار ۳۰
- شکل ۳-۳- طیف UV-Vis نانوذرات مس سنتزی از عصاره سیر ۳۱
- شکل ۳-۴- طیف UV-Vis نانوذرات مس سنتزی از عصاره پوست انار ۳۱
- شکل ۳-۵- طیف FT-IR نانوذرات مس سنتزی از عصاره سیر ۳۲
- شکل ۳-۶- تصاویر SEM نانوذرات مس تهیه شده از عصاره سیر با دو بزرگ‌نمایی (الف) ۲۰۰ نانومتر و (ب) ۵۰۰ نانومتر ۳۳
- شکل ۳-۷- طیف EDX نانوذرات مس سنتزی حاصل از عصاره سیر ۳۴
- شکل ۳-۸- تصاویر TEM نانوذرات مس سنتزی حاصل از عصاره سیر ۳۵
- شکل ۳-۹- آنالیز TGA نانوذرات مس تهیه شده از عصاره سیر ۳۶
- شکل ۳-۱۰- رفتار شناساگری متیلن آبی طی ۲ دقیقه بعد از واکنش در pH های مختلف ۳۹
- شکل ۳-۱۱- تغییرات غلظت متیلن آبی برحسب زمان کامل کاهش در حضور نانوذرات مس ۴۰
- شکل ۳-۱۲- طیف جذبی متیلن آبی در زمان‌های: (a) شروع واکنش، (b) ۲ دقیقه، (c) ۴ دقیقه، (d) ۶ دقیقه، (e) ۸ دقیقه، (f) ۱۰ دقیقه، (g) ۱۲ دقیقه، (h) ۱۵ دقیقه، شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۳۰ میلی‌گرم برلیتر، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی‌گرم نانوذرات مس ۴۱
- شکل ۳-۱۳- تغییرات جذب متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر برحسب زمان‌های کاهش ۴۲
- شکل ۳-۱۴- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۳۰ ppm متیلن آبی ۴۳
- شکل ۳-۱۵- طیف جذبی متیلن آبی در زمان‌های: (a) شروع واکنش، (b) ۳ دقیقه، (c) ۶ دقیقه، (d) ۹ دقیقه، (e) ۱۲ دقیقه، (f) ۱۵ دقیقه، (g) ۱۸ دقیقه، (h) ۲۱ دقیقه، (i) ۲۵ دقیقه، شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۴۰ ppm، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی‌گرم نانوذرات مس ۴۴
- شکل ۳-۱۶- تغییرات جذب متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر با غلظت ۴۰ ppm برحسب زمان‌های کاهش ۴۵
- شکل ۳-۱۷- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۴۰ ppm متیلن آبی ۴۶

شکل ۳-۱۸- طیف جذبی متیلن آبی در زمان‌های: (a) شروع واکنش، (b) ۴ دقیقه، (c) ۸ دقیقه، (d) ۱۲ دقیقه، (e) ۱۶ دقیقه، (f) ۲۰ دقیقه، (g) ۲۴ دقیقه و (h) ۲۸ دقیقه، شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۵۰ ppm، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی گرم نانوذرات مس..... ۴۷

شکل ۳-۱۹- تغییرات جذب متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر با غلظت ۵۰ ppm برحسب زمان‌های کاهش..... ۴۸

شکل ۳-۲۰- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۵۰ ppm متیلن آبی..... ۴۹

شکل ۳-۲۱- تغییرات مقادیر نانوذرات مس در غلظت ۳۰ ppm متیلن آبی برحسب زمان کامل کاهش آن..... ۵۰

شکل ۳-۲۲- تغییرات مقادیر نانوذرات مس در غلظت ۴۰ ppm از متیلن آبی برحسب زمان کامل کاهش آن..... ۵۱

شکل ۳-۲۳- تغییرات مقادیر نانوذرات مس در غلظت ۵۰ ppm متیلن آبی برحسب زمان کامل کاهش آن..... ۵۲

علائم و اختصارات

nm	نانومتر
NPs	نانوذرات
SEM	میکروسکوپ الکترونی پیمایشی یا پویشی
TEM	میکروسکوپ الکترونی عبوری
XRD	پراش اشعه ایکس
TGA	آنالیز حرارتی وزنی
IR	مادون قرمز
EDX	پراش انرژی پرتو ایکس
UV	فرابنفش
pH	میزان اسیدیته
g	گرم
ml	میلی لیتر
cm ⁻¹	عدد موجی
°C	درجه سلسیوس
min	دقیقه
λ	طول موج
°	درجه
rpm	دور بر دقیقه
ppm	قسمت در میلیون

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱- معرفی عمومی و پیشینه نانوفناوری سبز

نانوشیمی سبز، فناوری بالقوه‌ای است که از تلفیق علوم شیمی و نانوفناوری^۱ با هدف تولید مواد در مقیاس نانومتر از طریق روش‌های سازگار با محیط زیست در حال توسعه و گسترش در زمینه‌های زیست‌فناوری، پزشکی، شیمی، فیزیک، الکترونیک و مهندسی مواد می‌باشد و به دلیل شکستن محدودیت‌ها و قابلیت استفاده از نانوذرات در کاربردهای صنعتی، پزشکی و الکترونیک مانند کاتالیزور-ها و درمان سرطان توجه محققان را به خود جلب کرده است [۱].

بشر سعی دارد با استفاده از نانوفناوری خواص مولکول‌ها را تغییر دهد به این منظور که وقتی جسمی از این نانوذرات درست شود، تمام خواص این مولکول‌ها و ماده اصلی را در خود داشته باشد. نانوفناوری شکل جدیدی از ساخت مواد به وسیله کنترل و دستکاری واحدهای ساختاری آن‌ها در مقیاس نانومتر می‌باشد [۲].

اولین بار ایده فناوری نانو را پروفسور فیزیکدان ریچارد فاینمن^۲ در سال ۱۹۵۹ با طرح پنج سوال که در گفتگوی تاریخی خود «اتاق بسیار زیادی در پایین وجود دارد» ابداع کرد. پنج سوال ریچارد فاینمن به این صورت بود:

۱. آیا می‌توان اتم‌ها را جا به جا کرد؟
۲. آیا می‌شود ماشین‌های بسیار کوچک درست کرد؟
۳. آیا می‌توانیم سیم‌های ساخته شده از اتم درست کنیم؟ (مثل دانه‌های تسبیح)
۴. آیا می‌توانیم مغناطیس‌های تک‌حوزه‌ای بسازیم؟
۵. آیا قوانین فیزیک در برابر این جزئیات مقاومت می‌کنند؟

¹ Nanotechnology

² Richard Feynman

پاسخ فاینمن به چهار سؤال اول مثبت و به سوال پنجم منفی بود، با طرح این سؤالات نانوفناوری پایه‌ریزی شد [۳].

اگرچه بعدها اصطلاح نانوفناوری توسط پروفسور نوریو تانیگوچی^۱ در دانشگاه علمی توکیو معرفی شد او در مقاله‌ای به نام " مفهوم اساسی فناوری نانو" به این موضوع که فناوری نانو اساساً مجموعه‌ای از فرآیندهای تفکیک، ادغام و تشکیل مواد در حد یک اتم یا یک مولکول است، اشاره کرد [۱].

سرانجام فردی به نام اریک درکسلر^۲ که موافق نظریه فاینمن بود، با ارائه مقاله‌ای تحت عنوان " پروتئین راهی برای تولید انبوه مولکولی ایجاد می‌کند" در سال ۱۹۸۱ به گسترش و توسعه این فناوری نوین پرداخت [۴].

۱-۱- خواص نانوذرات و روش‌های شناسایی آنها

نانوذرات به ذراتی اطلاق می‌شود که اندازه متوسط آنها ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد. این ذرات به دو گروه اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند: نانوذرات آلی و نانوذرات معدنی.

نانوذراتی که در ساختار خود عنصر کربن دارند را به اصطلاح نانوذرات آلی می‌نامند در صورتی که نانو-ذرات معدنی، فاقد عنصر کربن می‌باشند. نانوذرات آهن مغناطیس، نانوذرات فلز نجیب (پلاتین، طلا و نقره)، نانوذرات نیمه‌هادی (دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی) و نانوذرات فلزی (مس و آهن)، به‌عنوان نانوذرات معدنی گروه‌بندی می‌شوند [۵].

نانوذرات خواص منحصر به فردی را نسبت به ذرات مشابه اما با اندازه بزرگ‌تر از خود نشان می‌دهند، بنابراین تحقیقات زیادی برای تولید و کاربرد نانوذرات در چند دهه اخیر گزارش شده است [۶]. شکل و اندازه نانوذرات فلزی بر روی خواص نوری، کاتالیزوری و هدایت آنها اثر می‌گذارد.

¹ Norio Taniguchi

² Eric Drexler

از طرفی نانوذرات بسیار ریز هستند و نسبت سطح به حجم بالایی دارند که می‌توان آن را از عوامل تفاوت در خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها (مثل ویژگی‌های نوری خاص، سطح مقطع بالاتر، خواص مکانیکی قوی‌تر، خواص مغناطیسی متفاوت) نسبت به فلزات اولیه خود دانست، این ویژگی‌ها ممکن است در بسیاری از کاربردهای صنعتی جالب باشد.

به طور کلی نانوذرات کاربردهای وسیعی دارند که می‌توان به استفاده از آن‌ها در صنایع کشاورزی، پزشکی، زیست‌پزشکی و فعالیت‌های کاتالیزوری، نوری، ضد میکروبی و ضد قارچی اشاره کرد [۷].

نانوذرات در اندازه و مورفولوژی‌های مختلف کاربردها و ویژگی‌های متفاوتی دارند، به‌منظور به‌دست آوردن نانوذرات با کیفیت و پایداری خوب، شناسایی نانوذرات با ابزارهای شناسایی ویژه بسیار ضروری می‌باشد. در زیر به چند مورد از روش‌های شناسایی نانوذرات اشاره می‌شود.

تکنیک پراش اشعه ایکس^۱، روشی مهم و کارآمد در مشخصه‌یابی نانوذرات می‌باشد که برای تعیین ساختار اتمی به کار می‌رود. با توجه به اینکه هر ترکیب با ساختار کریستالی مشخص الگوی خاص خود را دارد، با تابش پرتو ایکس به نمونه و بررسی الگوی پراش آن می‌توان ساختار ترکیب، اندازه و فاصله ذرات را شناسایی کرد [۲].

میکروسکوپ‌های الکترونیکی بزرگ‌نمایی تصاویر را بالا می‌برند و به دو دسته میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ و عبوری^۳ تقسیم‌بندی می‌شوند. در میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترون به سطح نمونه تابیده و منعکس می‌گردد تا تصویر مرئی ایجاد شود. به عبارت دیگر این نوع میکروسکوپ فقط از ساختار سطحی نمونه تصویر می‌گیرد. در میکروسکوپ الکترونی عبوری شعاع الکترونی از نمونه عبور می‌کند تا از ساختار داخلی نمونه تصویر گرفته شود. برخی از این میکروسکوپ‌های الکترونی مجهز به

¹ X- ray diffraction

² Scanning Electron Microscopy

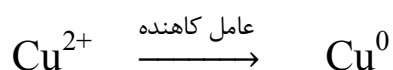
³ Transmission Electron Microscopy

سیستم آنالیز EDA¹ هستند، اساس کار بدین صورت است که شعاع الکترونی به سطح نمونه تابیده می شود. عناصر موجود در سطح نمونه متشنج شده که با توجه به آن می توان عناصر موجود در نمونه را به طور کیفی و کمی شناسایی کرد [۲].

از طرفی گسترش روزافزون ابزارهای جدید جهت تعیین مشخصات مواد، ساخت و فناوری آن ها برای پیشرفت بیش تر در علم و فناوری نانو، امری مهم و اساسی می باشد.

۱-۲- نانوذرات مس

مس عنصری با عدد اتمی ۲۹ از عناصر گروه واسطه می باشد. نانوذرات مس^۲ توسط یک عامل کاهنده (شیمیایی یا گیاهی) از نمک مس تهیه می شوند.



در میان ذرات مختلف، ذرات مس به دلیل داشتن خواص نوری، الکتریکی، کاتالیزوری و ارزان بودن در مقایسه با طلا و نقره، بیش تر از ذرات دیگر مورد توجه واقع شده اند.

نانوذرات مس کاربردهای بالقوه ای در عرصه ی علوم پایه مانند شیمی مواد غذایی، علم پزشکی قانونی، کشاورزی دارند. همچنین از نانوذرات مس در تهیه تخته های چاپی^۳ (PCBs)، کاتالیزورها و دیودهای نوری^۴ (LED) استفاده می کنند و از این جهت مورد توجه محققان و پژوهشگران قرار گرفته است.

با این حال دشواری کاهش مس در شرایط واکنش خفیف یا اکسیداسیون آسان نانوذرات مس، در شرایط جو محیطی هوا نسبت به فلزات نجیب مانند Au و Ag، از معایب مس است که باید بر آن غلبه کرد [۸].

¹ Electron diffraction Analysis

² Copper Nanoparticles

³ Poly Chlorinated Biphenyl

⁴ Light-Emitting Diode

نانوذرات مس را می‌توان به روش‌های مختلفی مانند روش شیمیایی، تجزیه حرارتی، پلی‌آل و سنتز سبز تهیه کرد.

با وجود روش‌های مختلف شیمیایی و فیزیکی برای سنتز نانوذرات مس که در بالا به چند مورد از آن اشاره شد، تکنیک‌های بیوسنتز با استفاده از عصاره اندام‌های گیاهان به دلیل داشتن مزایایی چون سادگی، استفاده از آب به عنوان حلال (عدم سمیت)، صرفه‌جویی در زمان واکنش، حذف شرایط سخت (درجه حرارت بالا و فشار) و مقرون به صرفه بودن آن نسبت به سایر روش‌ها مطلوب واقع شده است.

نانوذرات فلزی و اکسید فلزی تهیه شده به روش سبز، سازگاری بالایی با محیط زیست دارند و فاقد مواد سمی (مانند هیدراتین، سدیم بورهیدرید، اتیلن‌گلیکول و غیره) هستند و خطری برای سلامتی انسان و سایر موجودات زنده ندارند [۹].

کاهش یا حذف کامل ضایعات ناشی از روش‌های سنتی و اجرای فرآیندهای پایدار، از طریق اجرای اصول اساسی شیمی سبز و همچنین توسعه روش‌های طبیعی و گیاهی برای تهیه نانوذرات یک جنبه بسیار مطلوب است.

۱-۳- خواص سیر

سیر^۱ گیاهی از راسته مارچوبه‌سانان^۲، تیره نرگسیان، زیرتیره پیازیان^۳ و سرده سیر^۴ می‌باشد. سیر منبع غنی از ترکیبات آلی گوگردی است، که مزه و بوی آن ناشی از همان ترکیبات می‌باشد. همچنین دارای خاصیت ضد باکتریایی زیادی است. سیر شامل کربوهیدرات‌ها، ترکیبات فنلی، گوگردی (S-- آلایل‌سیستئین^۵، S-آلیل-آل-سیستئین^۱، آلیسین^۲، آلیین^۳ و ...)، اسیدهای آمینه و ملانوئیدها می-

¹ Garlic, *Allium sativum*

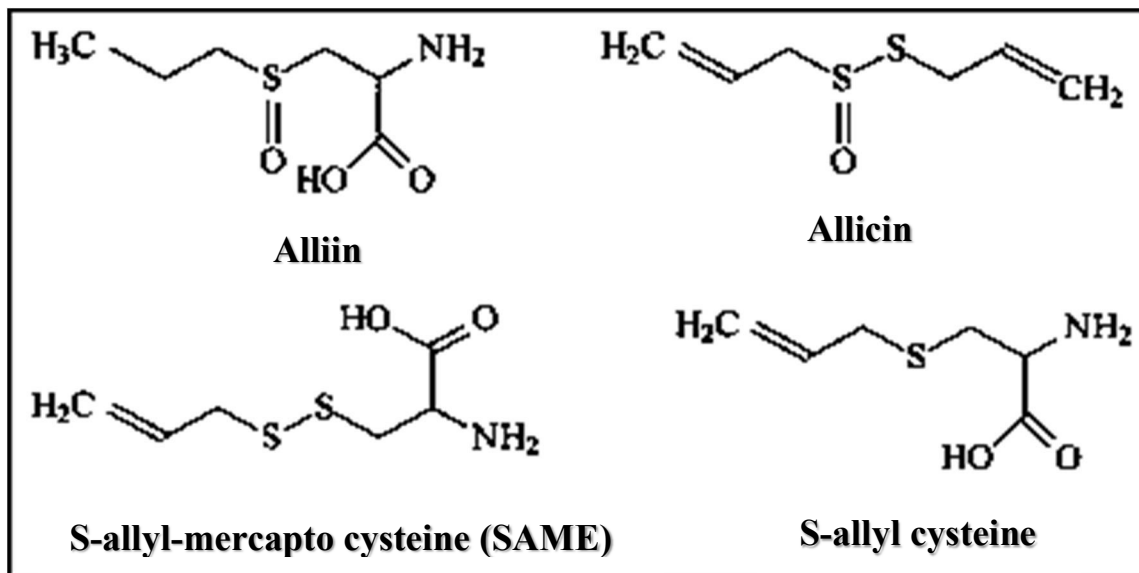
² Asparagales

³ Alliaceae

⁴ *Allium*

⁵ S-allyl cysteine (SAC)

باشد [۱۰، ۱۱]. در شکل (۱-۱) فرمول‌های ساختاری برخی از عناصر گوگردی موجود در سیر که مسوول کاهش یون مس به نانوذرات مس می باشند، نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- فرمول‌های ساختاری چهار ترکیب گوگردی موجود در سیر

۱-۴- خواص انار

انار یکی از اعضای سرده اناریان^۴ است و از سه بخش دانه، آب میوه و پوست که به بخش‌های گوشتی متصل می‌باشد، تشکیل شده است. به‌طور کلی مهم‌ترین اجزای موجود در پوست انار^۵، ترکیبات فنلی هستند. اسیدگالیک و دیگر اسیدهای چرب، فلاونوئیدها و آنتوسیانیدین‌ها از دیگر عناصری است که در این میوه موجود می‌باشد [۱۲].

¹ S-allyl-mercapto cysteine (SAME)

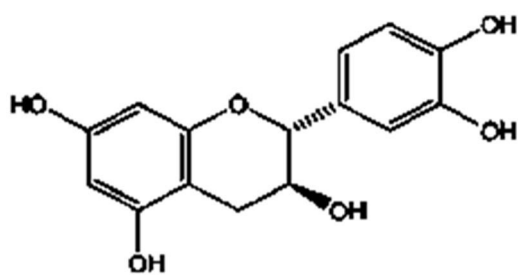
² Allicin

³ Alliin

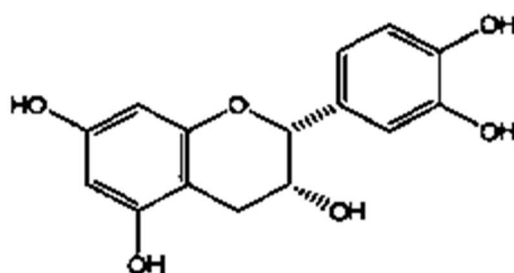
⁴ Punicaceae

⁵ Pomegranate peel

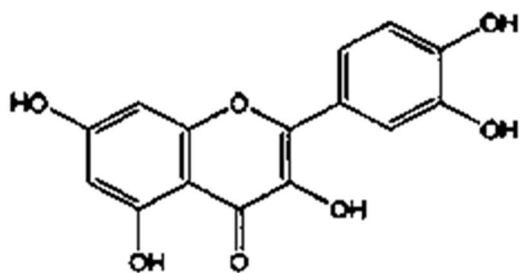
در شکل (۲-۱) فرمول‌های ساختاری ترکیبات فلاونوئیدی (کاتشین^۱، اپی‌کاتشین^۲، کوئرستین^۳ و روتین^۴) موجود در پوست انار که مسوول کاهش یون مس به نانوذرات مس می باشند، نشان داده شده است [۱۳].



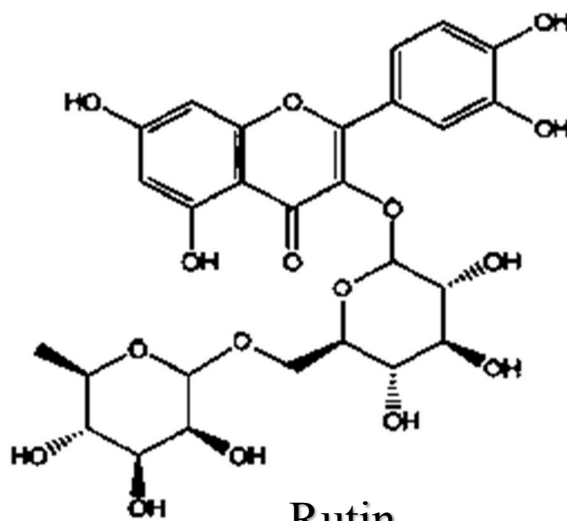
Catechin



Epi-catechin



Quercetin



Rutin

شکل ۲-۱- فرمول‌های ساختاری چهار ترکیب فلاونوئیدی موجود در پوست انار

-
- ¹ Catechin
 - ² Epi Catechin
 - ³ Quercetin
 - ⁴ Rutin

۱-۵-عصاره و انواع روش‌های عصاره‌گیری

عصاره به فرآورده‌هایی گفته می‌شود که به صورت جامد، نیمه‌جامد و مایع وجود داشته و به طور کلی از استخراج مواد گیاهی و حیوانی به وسیله حلال‌های مناسب به دست می‌آید.

عصاره‌گیری به روش‌های مختلفی انجام می‌شود که در زیر به دو مورد از آن اشاره می‌شود.

۱-۵-۱- روش خیساندن

برای گرفتن عصاره به روش خیساندن^۱، گیاه خرد شده را در ظرفی که از جنس مناسب باشد (شیشه، استیل، چینی و غیره) ریخته و مقدار مناسبی از حلال را به آن اضافه می‌کنند. برای جلوگیری از فعل و انفعالات شیمیایی حاصل از تابش نور بر روی مواد متشکله گیاهی، عمل عصاره‌گیری را در مکانی که از تابش مستقیم نور خورشید محفوظ است، انجام می‌دهند. با محکم کردن درب ظرف عصاره‌گیری از تبخیر حلال جلوگیری می‌شود. به منظور برقراری تعادل غلظت مواد موجود در حلال و بافت گیاهی عمل عصاره‌گیری را ضمن تکان دادن و یا همزدن مکرر ۳ روز کامل در حرارت اتاق انجام می‌دهند. مخلوط را سه مرحله سانتریفوژ کرده و در هر مرحله فاز آبی (فاز رویی) جمع‌آوری می‌شود. سپس فازهای آبی جمع‌آوری شده را با کاغذ واتمن شماره ۱ صاف می‌کنند. در ادامه حلال توسط حرارت (حداکثر دما ۵۰°C) تبخیر شده و عصاره بدست آمده تا زمان انجام آزمایش در دما ۱۵°C- نگهداری می‌شود [۱۴].

۱-۵-۲- روش دم‌کردن

در این روش میوه‌ای که برای تهیه عصاره مورد نیاز است، با آب مقطر شسته‌شده می‌شود. حلال را به دمای مناسب می‌رسانند و تکه‌های میوه مورد نظر را به آن اضافه می‌کنند. بعد از ۳۰ دقیقه مخلوط سانتریفوژ شده و فاز آبی (فاز رویی) جمع‌آوری می‌شود. سپس فازهای آبی جمع‌آوری شده را با کاغذ

^۱ Soaking method

واتمن شماره ۱ صاف می‌کنند. عصاره بدست آمده تا زمان انجام آزمایش در یخچال نگهداری می‌شود [۱۵].

۱-۶- رنگ‌های آزو

رنگ‌ها دارای ترکیبات آلی آروماتیکی پایدار هستند که حاوی یک یا چند حلقه بنزنی می‌باشند و اندازه مولکولی بزرگی دارند. این مولکول‌ها نور را در ناحیه طول موج مرئی (۳۸۰-۷۸۰ nm) جذب می‌کنند. این ترکیبات به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی و غیر قابل تجزیه بیولوژیکی در طبیعت، می‌توانند به ترکیبات سمی یا سرطان‌زا تبدیل شوند. رنگی که دارای غلظت معینی از سم باشد، اگر به محیط زیست انتشار یابد می‌تواند برای سلامتی انسان‌ها و سایر موجودات زنده خطرناک باشد.

رنگ‌ها همچنین می‌توانند به محیط زیست آسیب برسانند؛ زیرا مانع از نفوذ نور به داخل آب می‌شوند. همچنین باعث تسریع در سرعت رشد بعضی از جلبک‌ها شده که به دنبال آن، اکسیژن محلول در آب کاهش می‌یابد. رنگ‌ها به طور طبیعی توسط نور خورشید با سرعت بسیار آهسته تجزیه می‌شوند [۱۶].

میلیون‌ها مواد شیمیایی رنگی مختلف در قرن گذشته تولید شده‌اند که تقریباً از تولیدات صنعتی ناشی می‌شوند. در مقیاس جهانی، بالای ۰/۷ میلیون تن رنگ‌های مصنوعی هر ساله به منظور به کارگیری آن‌ها در نساجی، کالاهای چرمی، نقاشی صنعتی، غذا، پلاستیک، لوازم آرایشی و بخش‌های مصرفی الکترونیک تولید می‌شوند. بخش قابل ملاحظه‌ای از این مقدار در طول فرآیند رنگرزی هدر رفته و به صورت پساب صنایع رها می‌شود [۱۷].

رنگ‌دانه‌های آزو حدود ۷۱٪ از کل رنگ‌دانه‌ها را به خود اختصاص می‌دهند و می‌توان لقب بزرگ‌ترین دسته رنگ‌ها را به آن‌ها نسبت داد. ترکیباتی که دارای واحد ساختاری $R'-N=N-R$ هستند، که در آن R و R' هر کدام می‌توانند گروه‌های آلیفاتیک یا آروماتیک باشند.

از رنگ‌دانه‌های آزو می‌توان به متیلن آبی^۱، کنگو قرمز^۲ و متیل نارنجی^۳ اشاره کرد (شکل ۱-۳). این مواد رنگی دارای ویژگی منحصربه‌فرد قدرت رنگ بالا هستند [۴].

کاهش بیولوژیکی برای بسیاری از رنگ‌های آزو کند است و نمی‌تواند برای همه ترکیبات رنگی کارایی داشته باشد، به این منظور روش‌های متعدد و مختلفی برای حذف آلاینده‌های رنگی موجود در پساب-های صنعتی وجود دارد که می‌توان به جذب بر روی کربن فعال، اولترافیلتراسیون^۴، اسمز معکوس^۵، روش‌های کاتالیزوری و فوتوکاتالیزوری اشاره کرد. در سه روش اول انتقال آلاینده‌ها از یک فاز (به-عنوان مثال آب) به فاز دیگر (به‌عنوان مثال، جاذب) انجام می‌گیرد. در روش‌های فوق پس از تصفیه، مقادیر قابل توجهی لجن تولید می‌شود که مشکلات دیگر زیست‌محیطی را با خود به همراه خواهد داشت [۱۸]. در میان روش‌های مختلف، تکنیک‌های کاتالیزوری و فوتوکاتالیزوری با استفاده از نانو-ذرات به دلیل صرفه‌جویی در انرژی و تسریع در سرعت واکنش، بیش‌تر از سایر تکنیک‌ها مورد توجه واقع شده است که در ادامه به آن اشاره می‌شود [۱۷].

۱-۶-۱- فرآیند فتوکاتالیزوری

در واکنش فتوکاتالیزوری، ترکیبات رنگی آزو در حضور نانوذرات نیمه‌هادی با جذب انرژی تابشی برابر یا بالاتر از اختلاف انرژی نوارها، منجر به برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت^۶ (VB) به نوار هدایت^۷ (CB) می‌شوند. حفره ایجاد شده در نوار ظرفیت، تحت عنوان h^+ و الکترون برانگیخته با نماد e^- نامگذاری شده است. بنابراین مرحله نخست در فرآیند فتوکاتالیزوری ایجاد یک الکترون (e^-) و حفره (h^+) می‌باشد.

¹ Methylene blue

² Congo red

³ Methyl Orange

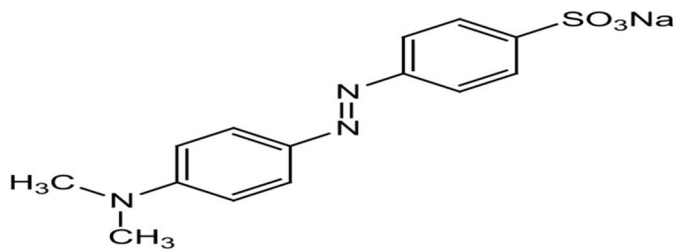
⁴ Ultrafiltration

⁵ Reverse Osmosis

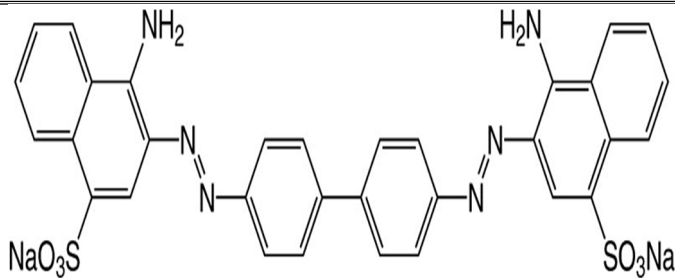
⁶ Valence Band

⁷ Conduction Band

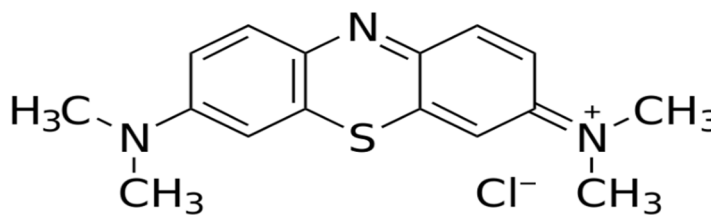
متیل نارنجی



کنگوقرمز



متیلن آبی



شکل ۱-۳- فرمول‌های ساختاری سه رنگ‌دانه متیل نارنجی، کنگوقرمز و متیلن آبی

حفره‌ها با آب وارد واکنش شده و رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید می‌کنند. هم‌زمان با این فرآیند، الکترون‌های برانگیخته شده با اکسیژن واکنش داده و ترکیبات اکسیدی مانند آنیون‌های فوق-العاده اکسند، پراکسید هیدروژن و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کند. رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده از الکترون‌های برانگیخته می‌توانند مواد آلی را به مواد معدنی تبدیل کنند. این فرآیند در حضور نور مرئی و ماوراء بنفش ادامه پیدا می‌کند [۴].

۱-۶-۲- فرآیند کاتالیزوری

کاتالیزورها اتم یا مولکول‌هایی هستند که با کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش، سرعت واکنش را افزایش می‌دهند. کاتالیزورها به دو گروه همگن و ناهمگن تقسیم‌بندی می‌شوند.

کاتالیزورهای همگن، کاتالیزورهایی هستند که با واکنش‌گر هم‌فاز می‌باشند در نتیجه به راحتی در واکنش مصرف می‌شوند. از مزایای کاتالیزور همگن می‌توان به بهینه‌سازی آسان، گزینش‌پذیری و بازده خوب آن اشاره کرد. از معایب استفاده از کاتالیزورهای همگن می‌توان به جداسازی دشوار آن‌ها از مخلوط نهایی واکنش به خصوص زمانی که به مقدار کم از کاتالیزور استفاده شود اشاره کرد که این موضوع سبب ناخالص بودن محصولات نهایی واکنش می‌شود. کاتالیزورهایی که در فاز مخالف با واکنش‌گر باشند را به اصطلاح کاتالیزور ناهمگن گویند. این کاتالیزورها به دلیل ناهم‌فاز بودن با مخلوط واکنش سطح فعال کمی دارند و به راحتی وارد واکنش نمی‌شوند در نتیجه بازده کم‌تری نسبت به کاتالیزورهای همگن دارند اما همین ویژگی سبب شده تا برخلاف کاتالیزورهای همگن، به راحتی با صرف هزینه و زمان کم‌تر از مخلوط واکنش جدا شوند [۱۹].

فناوری نانو با ساخت کاتالیزورهایی به ابعاد نانو، پلی میان کاتالیزور همگن و ناهمگن ایجاد کرده است (شکل ۱-۴). این فناوری معایب ناشی از دو نوع کاتالیزور همگن و ناهمگن را برطرف کرده است. به این صورت که نانوکاتالیزورها سطح فعال بیشتری از کاتالیزورهای ناهمگن دارند و به دلیل داشتن ابعاد بزرگ‌تر از کاتالیزور همگن به راحتی از مخلوط واکنش قابل جداسازی هستند [۱۹].

نانو کاتالیست

کاتالیست ناهمگن



کاتالیست همگن

معايب	مزایا	معايب	مزایا
<ul style="list-style-type: none"> • تماس کم تر بين مادهی اولیه و کاتالیست • عملکرد کاتالیستی ضعیف (برخلاف کاتالیست همگن) • جدا شدن گونه های فعال از سطح کاتالیست • مشکل انتقال انرژی و گرما برای انجام واکنش 	<ul style="list-style-type: none"> • جداسازی آسان کاتالیست از محصولات • قابلیت استفاده به طور متوالی و مداوم 	<ul style="list-style-type: none"> • خالص سازی بسیار مشکل محصول • بازیابی مشکل کاتالیست از مخلوط واکنش 	<ul style="list-style-type: none"> • نیاز به شرایط عادی و ملایم برای واکنش • فعالیت و گزینش پذیری بالا • انتقال گرما و انرژی مناسب برای انجام واکنش

شکل ۱-۴- نانو کاتالیزور پلی میان کاتالیزور همگن و ناهمگن [۱۹]

۱-۷- مروری بر کارهای گذشته

در سال ۲۰۱۱ دانگ^۱ و همکارانش در روشی شیمیایی، از افزودن عامل کاهنده شیمیایی سدیم بور هیدرید در حین چرخش به محلول نمک مس ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، نانوذرات مس را سنتز کردند. افزایش مقدار غلظت عامل کاهنده، باعث کاهش اندازه نانوذرات مس سنتزی می شد [۲۰]. ژانگ^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۰، با افزودن عامل کاهنده KBH_4 به محلول نمک مس تحت شرایط بهینه (دمای واکنش 30°C ، pH قلیایی)، نانوذرات مس را سنتز کردند. استفاده از شرایط بهینه نقش مهمی را در کنترل اندازه و عدم کلوخه شدن ذرات مس ایفا می کرد [۲۱].

در سال ۲۰۱۰ صلواتی نیاساری و همکارانش، با استفاده از روش تجزیه حرارتی نانوذرات مس را سنتز کردند. آن ها محلول استات مس را به عنوان پیش ماده به ترکیب تری فنیل-فسفین افزودند و در دمای 240°C به مدت ۴۵ دقیقه قرار دادند. افزایش دما سبب افزایش

¹ Dang

² Zhang

اندازه و تراکم ذرات سنتزی به این روش می‌شد. همچنین این روش از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بود [۲۲].

در روش پلی‌آل از الکل‌های چندبنیانی با نقطه جوش بالا برای سنتز نانوذرات مس استفاده می‌کنند. پارک^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۷، پس از اختلاط سه محلول پلی-n-وینیل پیرولیدون^۲، دی‌اتیلن گلیکول و سدیم فسفینات مونوهیدرات، محلول سولفات مس را به صورت قطره‌قطره به مخلوط فوق افزودند و در درجه حرارت ۱۴۰ تا ۲۰۰ °C به مدت یک ساعت قرار دادند. غلظت عامل کاهنده، سرعت افزودن نمک مس به مخلوط و دمای واکنش از عوامل تأثیرگذار در کنترل اندازه نانوذرات مس به این روش بود [۲۳].

سینگه^۳ و همکارانش در سال ۲۰۱۴، از افزودن عصاره برگ گیاه دامدئی^۴ به محلول استات مس در دمای اتاق همراه با چرخش، نانوذرات مس را تهیه کردند. اندازه متوسط ذرات سنتزی ۵ نانومتر بود. از نانوذرات تهیه شده به‌عنوان کاتالیزور در فرآیند اکسیداسیون غیر آنزیمی 0-دی‌انیسیدین^۵ (ODC) با H₂O₂ در محیط آبی استفاده شد. نتایج نشان داد سرعت واکنش در غیاب کاتالیزور بسیار کند بود در صورتی که حضور کاتالیزور باعث افزایش سرعت این واکنش می‌شد [۲۴].

یوشا^۶ و همکارانش در سال ۲۰۱۷، عصاره برگ گیاه تولاسی^۷ را در حین چرخش به محلول نمک مس (CuSO₄.5H₂O) اضافه کردند و در دمای ۳۱ °C به مدت ۲۴ ساعت داخل انکوباتور^۸ قرار دادند. تغییر رنگ محلول از سبز روشن به سبز تیره نشان‌دهنده تشکیل شدن نانوذرات مس بود [۲۵].

¹ Park

² Poly (N-vinylpyrrolidone)

³ Singh

⁴ Damdei plant

⁵ O-dianisidine

⁶ Usha

⁷ Tulasi leaves (ocimum sanctum)

⁸ Incubation

نصرالله‌زاده و همکاران در سال ۲۰۱۴، محلول نمک مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) را به عصاره گیاه افوربیا اسلا^۱ (در دمای 80°C و pH برابر ۹) افزودند و به مدت ۳۰ دقیقه تحت تکان‌های شدید قرار دادند. تغییر رنگ محلول نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات مس بود. این ذرات بدون هیچ سورفکتانتی تهیه شدند. از نانوذرات مس سنتزی به‌عنوان کاتالیزور، در واکنش جفت‌شدن بدون لیگاند یولمان^۲ و واکنش ۴-نیتروفنول استفاده شد. به‌کارگیری مقادیر کم از نانوکاتالیزور در فرآیند و همچنین جداسازی آسان این ذرات از محصول نهایی به‌دلیل اختلاف فاز و استفاده مجدد از آن‌ها، این ذرات را کاتالیزورهای بسیار خوبی معرفی کرد [۲۶].

نصرالله‌زاده و همکارش در سال ۲۰۱۵، با افزودن محلول نمک مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به عصاره گیاه گینگوبیلوبا^۳ نانوذرات مس را تهیه کردند. بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات مس در واکنش حلقه-زایی هیوسجن (۲+۳)^۴ از آزید و آلکین در دمای اتاق نشان داد که نانوذرات مس کاتالیزورهای بسیار پایداری هستند و می‌توان به‌طور مجدد از آن‌ها در واکنش استفاده کرد [۲۷].

در سال ۲۰۱۳ راستوجی^۵ و همکارش، با افزودن عصاره سیر به محلول HAuCl_4 در دمای 95°C و pH برابر ۱۰ به مدت ۲ ساعت، نانوذرات طلا را سنتز کردند. نتایج نشان داد دو عامل غلظت عصاره سیر و pH محیط نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات فلزی داشت. در واقع افزایش غلظت عصاره سیر در حضور NH_4OH باعث کاهش اندازه نانوذرات طلا می‌شد [۲۸].

شانموگاوادیوو^۶ و همکارانش در سال ۲۰۱۴، با افزودن عصاره پوست انار به محلول نیترات نقره در حین چرخش و قراردادن آن به مدت ۲۴ ساعت داخل انکوباتور، نانوذرات نقره را سنتز کردند. اندازه

¹ Euphorbia esula plant

² ligand-free Ullmann-coupling reaction

³ Gingo biloba

⁴ Huisgen [3 + 2]

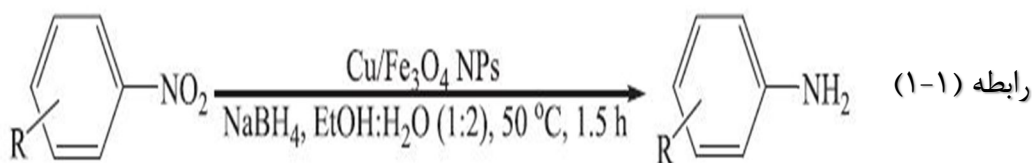
⁵ Rastogi

⁶ Shanmugavadivu

متوسط ذرات نقره سنتزی ۵ الی ۵۰ نانومتر بود. نانوذرات نقره تهیه شده از عصاره پوست انار، بیش-ترین فعالیت ضد باکتریایی را نسبت به باکتری استافیلوکوکوس نشان داد [۲۹].

در کار تحقیقی که توسط مظفری و همکاران در سال ۱۳۹۶ انجام شد، نانوکاتالیزور مگنتیت به همراه هیدروژن پراکسید به رنگدانه نارنجی اسیدی ۷^۱ اضافه شد و پس از تنظیم pH توسط سولفوریک اسید روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از ۸ دقیقه رنگ ترکیب زایل گشت و بی‌رنگ شد. افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید به‌عنوان عامل کاهنده تا مقدار 10 mmol L^{-1} سبب افزایش میزان حذف رنگ می‌شد ولی از این مقدار به بعد تأثیر منفی در فرآیند حذف رنگ می‌گذاشت [۳۰].

سجادی و همکاران در سال ۲۰۱۶، به‌منظور احیای نیتروآرن‌ها^۲ به مشتقات آمینوی آن‌ها طی یک فرآیند کاتالیزوری به‌وسیله عامل کاهنده NaBH_4 طبق رابطه (۱-۱)، مخلوط اتانول و نانوذرات $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ تهیه شده به روش سبز را قطره‌قطره به محلول حاوی نیتروآرن و NaBH_4 در حلال آب اضافه کردند و در حمام روغن (دمای 50°C) قرار دادند. نانوذرات آهن مغناطیسی ($\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$)، عامل افزایش سرعت واکنش در فرآیند احیا نیتروآرن‌ها بودند. همچنین این ذرات به‌راحتی از محصول نهایی جدا شده و مجدداً در واکنش کاتالیزوری استفاده می‌شدند [۱۵].



گوپتا^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۰، از نانوذرات طلا به‌همراه کاهنده SnCl_2 ، به‌منظور احیای رنگدانه متیلن آبی در دماهای متفاوت (۲۰ تا 50°C) استفاده کردند. حضور مقدار کمی از نانوذرات طلا باعث

¹ Acid Orange 7

² Nitroarenes

³ Gupta

کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش شده بود و می‌توانست با سرعت بیش‌تری در کم‌ترین دما، فرآیند احیای رنگ‌دانه را به‌وسیله SnCl_2 به اتمام برساند [۳۱].

در سال‌های اخیر استفاده از روش سبز با استفاده از عصاره اندام گیاهان، برای تهیه نانوذرات فلزی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این روش، فاقد آلودگی و آسیب بالقوه زیست‌محیطی می‌باشد. رنگ‌دانه‌های آزو به دلیل داشتن ترکیبات آروماتیک پایدار در ساختار خود، در طبیعت می‌توانند به ترکیبات سمی و سرطان‌زا تبدیل شده و باید به سرعت در محیط تخریب شوند. از طرفی نانوذرات مس به دلیل نسبت سطح به حجم بالای خود کاتالیزورهای بسیار خوبی به شمار می‌آیند. این ترکیبات قابلیت بازیافت و استفاده مجدد را دارا می‌باشند که موجب صرفه‌جویی زیادی در هزینه‌ها می‌شود و حداقل میزان تولید آلودگی را نسبت به کاتالیزورهای دیگر دارا می‌باشند، همچنین با هزینه کم‌تری نسبت به کاتالیزورهای دیگر تهیه می‌شوند. در این پروژه سنتز نانوذرات مس به روش سبز، با استفاده از عصاره سیر و پوست انار و همچنین فعالیت کاتالیزوری آن، در کاهش رنگ‌دانه متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل ۲

بخش تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی مورد نیاز

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش همراه با درجه خلوص و نام شرکت سازنده آنها در جدول ۱-۲ آورده شده است و بدون هیچ گونه عملیات خالص سازی، به همان صورت خریداری شده استفاده گردید.

جدول ۱-۲- مواد شیمیایی به کار گرفته شده در این پژوهش

ردیف	نام ماده شیمیایی	نام شرکت سازنده	درجه خلوص %
۱	متیلن آبی	فلوکا	٪۹۹
۲	اتانول	نور زکریای رازی	٪۹۶
۳	سولفات مس پنج آبه	مرک	٪۹۹
۴	سدیم بور هیدرید	مرک	٪۹۶
۵	اسید کلریدریک	مرک	٪۳۷
۶	سدیم هیدروکسید	مرک	٪۹۹

۲-۲- دستگاه های آزمایشگاهی، آنالیز و شناسایی

۱-۲-۲- تکان دهنده

به منظور تکان خوردن مداوم پودر (سیر یا پوست انار) و حلال طی ۴۸ ساعت، در روش عصاره گیری از تکان دهنده^۱ شرکت هیدولف^۲ مدل Unimax 1010 DT ساخت کشور آلمان استفاده شد.

۲-۲-۲- سانتریفوژ

جهت جدا کردن رسوبات و ذرات سوسپانسیونی موجود در محلول، از سانتریفوژ^۳ شرکت Hastaran teb استفاده شد.

¹ Shaker

² Heidolph company

³ Centrifuge

۲-۲-۳-هیتر مغناطیسی

به منظور هم‌زدن و گرم کردن محلول‌ها، از هیتر مغناطیسی^۱ شرکت هیدولف مدل MR Hei-Standard ساخت کشور آلمان استفاده شد.

۲-۲-۴-حمام بن‌ماری

جنس حمام بن‌ماری^۲ از فولاد است و به وسیله یک رنگ الکتروستاتیک با مقاومت بالا در برابر شرایط محیط آزمایشگاه، پوشیده می‌شود. بن‌ماری‌ها یک قطعه دارند که کنترل‌ها درون آن واقع شده‌اند. همچنین یک محفظه تانک دارند که ضد زنگ است و مجموعه‌ای از رزیستورهای الکتریکی در قسمت پایین آن وجود دارد. در این دستگاه‌ها، حرارت به وجود آمده به مایع داخلی تانک (آب یا روغن) انتقال یافته و بدین صورت مایع داخل محفظه تانک به کمک وسیله‌های کنترل‌کننده (ترموستات و ...) به دمای مورد نظر می‌رسد. دستگاه موجود در آزمایشگاه از شرکت شیماز^۳ می‌باشد.

۲-۲-۵-طیف‌سنجی UV-Vis

جهت ثبت طیف‌های مرئی- ماوراء بنفش از اسپکتروفتومتر مرئی- ماوراء بنفش شیمادزو مدل UV-160 با یک جفت سل کوارتز یک سانتی‌متری استفاده شد.

۲-۲-۶-طیف‌بینی FT-IR

از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل WQF- 510A FT-IR از شرکت Rayleigh ساخت کشور چین، به منظور مطالعه و بررسی پیوندهای تشکیل شده و همچنین اثبات نشان دادن عصاره بر روی نانوذرات مس استفاده شد. برای تهیه قرص از KBr استفاده گردید.

¹ Magnet Heater

² Steam Bath

³ Shimaz

به منظور ثبت طیف FT-IR از عصاره به دلیل ویسکوز بودن آن، ابتدا قرص KBr ساخته شد و سپس مقدار کمی از عصاره مورد نظر با لوله موئین روی قرص ریخته و در آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار گرفت.

۲-۲-۷-آون

به منظور خشک کردن یا استریل کردن لوازم آزمایشگاهی (به روش حرارت خشک) از آون مدل BM 55 E ساخت شرکت فن‌آزما گستر استفاده شد.

۲-۲-۸-میکروسکوپ الکترونی روبشی

جهت بررسی اندازه و مورفولوژی سطوح نانوذرات، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S4160 ساخت شرکت Hitachi استفاده شد.

۲-۲-۹-الگوی پراش پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نمونه‌های پودری توسط دستگاه D8 – Bruker با لامپ مس ثبت شد.

۲-۲-۱۰-میکروسکوپ الکترونی عبوری

دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد استفاده در این پژوهش، ساخت شرکت Philips مدل CM 200 از کشور هلند می‌باشد.

۲-۲-۱۱-آنالیز حرارتی هم‌زمان

دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان^۱ (TGA) مورد استفاده در این پژوهش، ساخت شرکت TA آمریکا مدل SDTQ 600 می‌باشد.

۲-۲-۳-تهیه محلول‌های مورد استفاده در این پژوهش

محلول ۰/۰۵ مول برلیتر سولفات مس پنج‌آبه از حل کردن، ۰/۶۲۴ گرم سولفات مس پنج‌آبه در یک بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه تهیه شد.

¹ Thermal gravimetry analysis

محلول ۲۰۰ میلی‌گرم برلیتر سدیم بور هیدرید از حل کردن، ۰/۰۰۵ گرم سدیم بور هیدرید در یک بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری و رقیق کردن آن با آب مقطر تا خط نشانه به دست آمد. همچنین به منظور تهیه محلول‌های متیلن آبی با غلظت مورد نیاز، ابتدا محلول مادر ساخته شد سپس یک میلی‌لیتر از آن را برداشتیم و به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رساندیم. محلول مادر به ترتیب برای غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم برلیتر متیلن آبی، برابر ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۵۰ میلی‌گرم برلیتر بود که از حل کردن ۰/۰۰۶، ۰/۰۱۲، ۰/۰۱۸، ۰/۰۲۵ و ۰/۰۳۱ گرم از متیلن آبی در یک بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری به دست آمد.

۴-۲- تهیه عصاره‌ها

سیر و پوست انار جداگانه، بعد از شستشو با آب دو بار تقطیر شده خشک و سپس به وسیله خردکن کاملاً پودر شد. پودر (سیر و پوست انار) و حلال به نسبت ۱ به ۵ (۲۰ گرم پودر به ۱۰۰ میلی‌لیتر مخلوط حلالی اتانول: آب ۱:۱) با هم مخلوط شد و به دور از نور خورشید، به مدت ۴۸ ساعت بر روی تکان‌دهنده با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. مخلوط حاصل سه مرحله سانتریفوژ شده، هر بار ۱۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) و در هر مرحله فاز آبی (فاز روئی) جمع‌آوری شد، تا دیگر رسوبی در ته لوله دیده نشود. سپس فازهای آبی جمع‌آوری شده با کاغذ واتمن شماره ۱ صاف شد. در ادامه حلال توسط حرارت (حداکثر دما ۵۰°C) تبخیر شده و عصاره بدست آمد و تا زمان انجام آزمایش در دمای ۱۸°C نگهداری شد.

۵-۲- سنتز سبز نانوذرات مس

نانوذرات مس طی فرآیند زیر سنتز شدند: یک گرم عصاره (سیر، پوست انار) را با ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کردیم و به صورت قطره‌قطره به ۵۰ میلی‌لیتر محلول سولفات مس پنج‌آبه ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ۰/۰۵ مولار، بر روی تکان‌دهنده با سرعت ۱۶۰ rpm طی ۵ دقیقه اضافه کردیم. مخلوط فوق را درون

حمام بن‌ماری در دمای 80°C به مدت یک ساعت قرار دادیم. سپس به منظور جدا کردن رسوبات اولیه، مخلوط سانتریفوژ شد و به مدت سه ساعت در دمای 80°C نگه داشته شد.

تغییر رنگ محلول از آبی روشن به سبز تیره همراه با رسوب قهوه‌ای، نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات مس با استفاده از عصاره سیر و همچنین تغییر رنگ محلول از آبی روشن به قهوه‌ای همراه با رسوبات نارنجی، نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات مس با استفاده از عصاره پوست انار می‌باشد. سپس مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت 3000 rpm سانتریفوژ شد. در انتها رسوبات جمع‌شده، به ترتیب با ۵ میلی-لیتر اتانول و ۵ میلی‌لیتر آب شسته و ۲۴ ساعت در آون 50°C خشک شد.

۲-۶- فرآیند کاتالیزوری کاهش رنگ‌دانه متیلن آبی

در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری به ۲۵ میلی‌لیتر محلول 20 ppm متیلن آبی، ۲۵ میلی‌لیتر محلول 200 ppm از NaBH_4 افزوده شد (بشر A). هم‌زمان در یک بشر دیگر (بشر B)، به مخلوط فوق یک میلی‌گرم نانوذرات مس اضافه شد. بعد از گذشت ۲ دقیقه رنگ متیلن آبی محو شد در صورتی که این فرآیند در بشر A طی ۴ ساعت اتفاق افتاد. این موضوع اشاره به رفتار کاتالیزوری نانوذرات مس دارد. آزمایش‌های کاتالیزوری با استفاده از دو گونه نانوذرات سنتزی از عصاره سیر و پوست انار انجام گرفت و نتایج تقریباً مشابه بود.

۲-۷- تأثیر pH در کاهش کاتالیزوری متیلن آبی

متیلن آبی ترکیبی خنثی است که pH آن در حالت آبی نزدیک به ۷ می‌باشد. در سه بشر به‌طور هم-زمان، مقدار ۲۵ میلی‌لیتر محلول 30 ppm متیلن آبی یک میلی‌گرم نانوذرات مس به‌همراه ۲۵ میلی-لیتر محلول 200 ppm سدیم بورهیدرید اضافه کردیم. در یکی از بشرها، مقدار یک میلی‌لیتر محلول $0/1\text{ M}$ HCl و در بشر دیگر ۲۵ میلی‌لیتر محلول $0/1\text{ M}$ مولار سود اضافه کردیم و زمان بی‌رنگ‌شدن

و تغییرات جذب متیلن آبی را به ترتیب در سه محیط اسیدی، خنثی و قلیایی با pH های برابر ۴، ۷ و ۱۲ مورد بررسی قرار دادیم.

۲-۸- تأثیر غلظت متیلن آبی در کاهش کاتالیزوری

همان طور که در بند ۲-۶ اشاره شد، زمانی که به ۲۵ میلی لیتر محلول ۲۰ ppm متیلن آبی، ۲۵ میلی-لیتر محلول ۲۰۰ ppm از NaBH_4 به همراه یک میلی گرم نانوذرات مس اضافه کردیم، رنگ آبی متیلن آبی طی ۲ دقیقه بی رنگ شد. قبل از اضافه کردن سدیم بور هیدرید و نانوذرات، از محلول فوق طیف UV-Vis گرفتیم. طیف جذبی رنگدانه، ماکزیمم جذبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر به میزان ۰/۶۵ واحد جذب را نشان داد در صورتی که در حضور نانوذرات بعد از دو دقیقه، میزان جذب به حدود ۰/۱۵ کاهش پیدا کرد. با ثابت نگه داشتن مقادیر نانوذرات و NaBH_4 (۲۵ میلی لیتر محلول ppm ۲۰۰ از NaBH_4 به همراه یک میلی گرم نانوذرات مس) و افزایش غلظت رنگدانه (۳۰، ۴۰ و ppm-۵۰)، زمان کاهش رنگ و تغییرات جذب را مورد بررسی قرار دادیم.

۲-۹- تأثیر مقدار نانوذرات مس در کاهش کاتالیزوری متیلن آبی

زمانی که به ۲۵ میلی لیتر محلول ۳۰ ppm متیلن آبی، ۲۵ میلی لیتر محلول ۲۰۰ ppm سدیم بور-هیدرید به همراه یک میلی گرم نانوکاتالیزور اضافه شد، رنگ آبی کاربنی متیلن آبی طی ۱۵ دقیقه زایل گشت.

در غلظت ثابت ۳۰ ppm از رنگدانه متیلن آبی و ۲۵ میلی لیتر محلول ۲۰۰ ppm سدیم بور هیدرید، مقدار نانوکاتالیزور مس را در محیط بیش تر کردیم (۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۵ میلی گرم) و زمان فرآیند کاهش رنگ و همچنین تغییرات جذب در غلظت ۳۰ ppm از رنگدانه متیلن آبی را مورد بررسی قرار دادیم. این آزمایش در دو غلظت ۴۰ و ۵۰ ppm از رنگدانه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج ثبت شد.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

بعد از سنتز نانوذرات مس با استفاده از عصاره سیر و پوست انار، برای اثبات وجود نانوذرات و بررسی مورفولوژی، اندازه، ساختار و عناصر سازنده موجود در آن و همچنین درستی فرآیند کاتالیزوری نانو-ذرات در کاهش رنگدانه متیلن آبی تحت شرایط و پارامترهای مختلف، نمونه‌ها تحت آنالیزهای مختلف قرار گرفتند.

۳-۱- الگوی پراش پرتو ایکس

به منظور اثبات، تعیین اندازه و ساختار نانوذرات مس سنتزی به روش سبز، پراش پرتو ایکس دو نمونه سنتزی با عصاره‌های سیر و پوست انار ثبت و تصاویر آن‌ها به ترتیب در شکل‌های (۱-۳) و (۲-۳) نشان داده شده است.

اندازه بلورک‌ها با استفاده از معادله دبای - شرر (رابطه ۳-۱) محاسبه گردید:

$$D = K\lambda / \cos\theta \quad (1-3)$$

در این رابطه K مقدار ثابت که برابر $(0/89)$ ، λ طول موج تابش برابر $1/54 \text{ \AA}$ ، β پهنای نصف بلند-ترین پیک بر حسب رادیان که برای نانوذرات سنتزی با استفاده از عصاره سیر برابر $0/38$ است و همچنین برای نانوذرات سنتزی با استفاده از عصاره انار برابر $0/28$ می‌باشد و 2θ زاویه براگ است [۲۶].

الگوی پراش XRD نانوذرات مس سنتزی از عصاره سیر در شکل (۱-۳) نشان داده شده است. سه پیک در زوایای $43/39^\circ$ ، $50/55^\circ$ و $74/08^\circ$ مشاهده شد که با کارت استاندارد JCPDS مربوط به مس مطابقت دارد [۳۲]. پیک‌های واضح و بلند الگوی XRD نشان‌دهنده ماهیت کریستالی نانوذرات مس می‌باشد. همچنین عدم وجود پیک‌های دیگر نشان‌دهنده خلوص بالای نانوذرات سنتزی است. با-استفاده از معادله دبای - شرر، اندازه متوسط بلورک‌ها حدود 65 nm محاسبه شد. این پیک‌ها به-

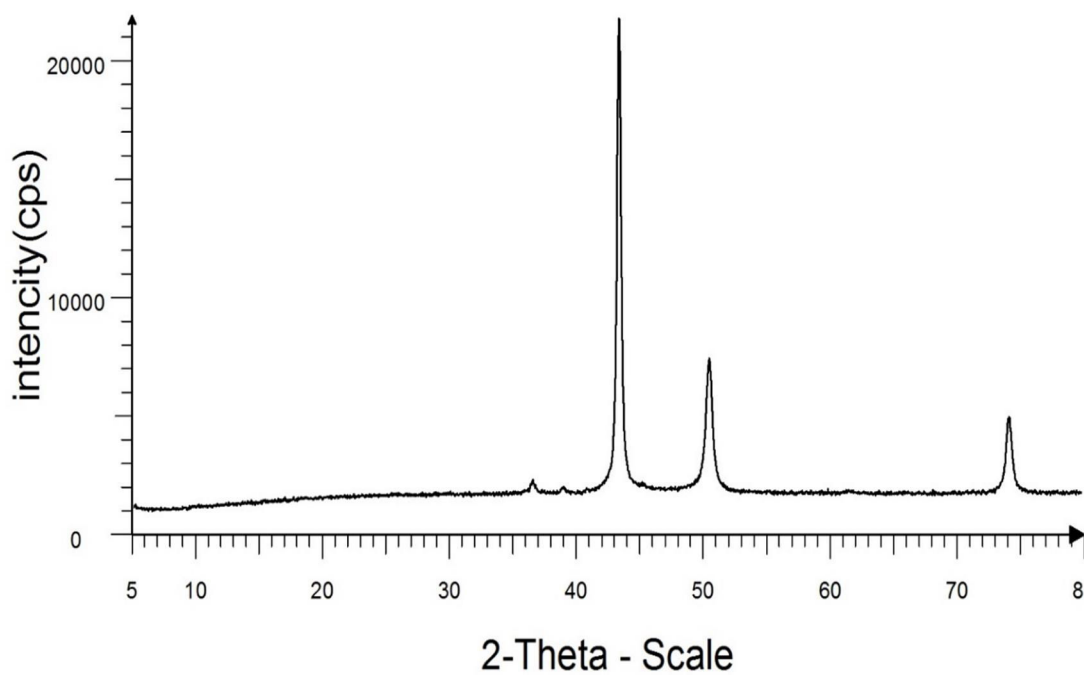
ترتیب با خطوط تفرق (پراش) صفحات [۱۱۱]، [۲۰۰] و [۲۲۰] بلور مس مکعبی با ساختار FCC و طول سلول واحد $3/615 \text{ \AA}$ مطابقت می‌کنند [۲۶، ۳۲].

همچنین الگوی پراش XRD نانوذرات مس سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار، در شکل (۳-۲) نشان داده شده است. نتایج حاصل از الگوی پراش XRD نشان داد که ماده سنتزی از عصاره پوست انار، نانوذرات مس با ساختار بلوری مکعبی است و اندازه متوسط آن‌ها بر اساس معادله دبای-شرر برابر ۹۲ نانومتر محاسبه شد.

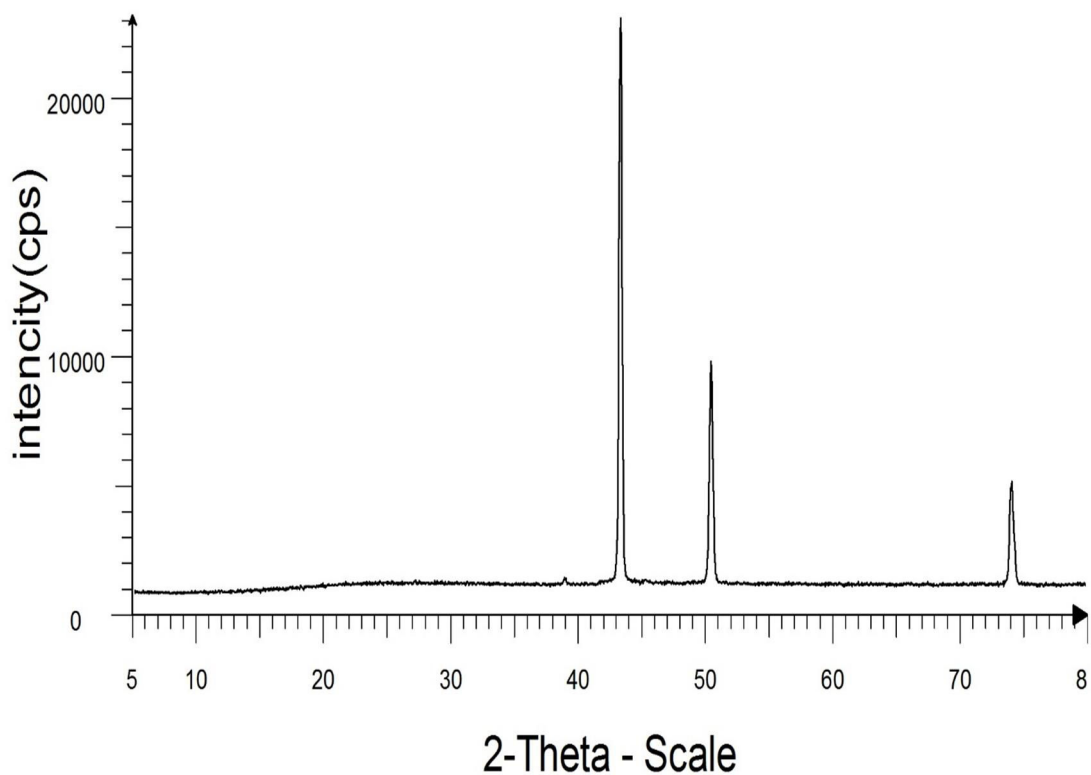
مشاهده سه پیک در این الگوی پراش XRD در زوایای $43/3^\circ$ ، $50/5^\circ$ و $74/1^\circ$ مربوط به نانوذرات مس است که با کارت استاندارد JCPDS مربوط به مس مطابقت می‌کند [۳۳]. این سه پیک به ترتیب با صفحات بلوری [۱۱۱]، [۲۰۰] و [۲۲۰] بلور مس مکعبی با طول سلول واحد $3/615 \text{ \AA}$ مطابقت دارد [۲۶].

۳-۲- طیف‌های جذبی UV-Vis نانوذرات مس

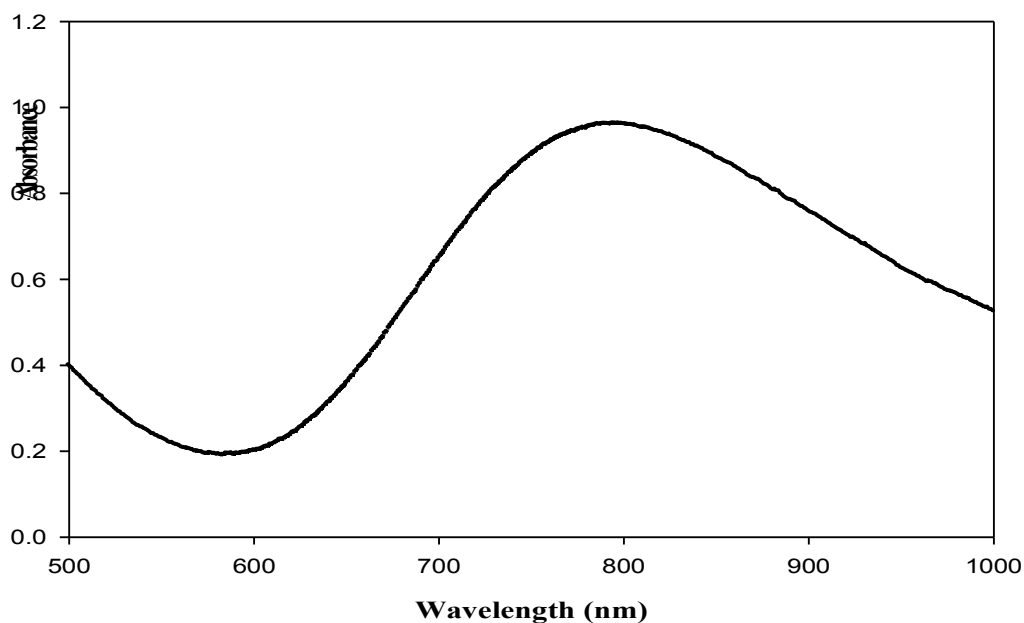
طیف‌های جذبی UV-Vis نانوذرات مس سنتزی با استفاده از عصاره سیر و پوست انار، به ترتیب در شکل‌های (۳-۳) و (۴-۳) آورده شده است. در مشاهده پیک‌های UV-Vis محلول حاصل از اندرکنش عصاره سیر و پوست انار با محلول سولفات مس پنج‌آبه ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، ماکزیمم جذبی به ترتیب در طول موج‌های ۷۹۳ و ۷۸۶ نانومتر دیده شد که می‌توان آن‌را به رزونانس پلاسمای سطحی نانوذرات مس ایجادشده نسبت داد [۲۶].



شکل ۳-۱- الگوی پراش XRD نانوذرات مس سنتزی از عصاره سیر



شکل ۳-۲- الگوی پراش XRD نانوذرات مس سنتزی از عصاره پوست انار

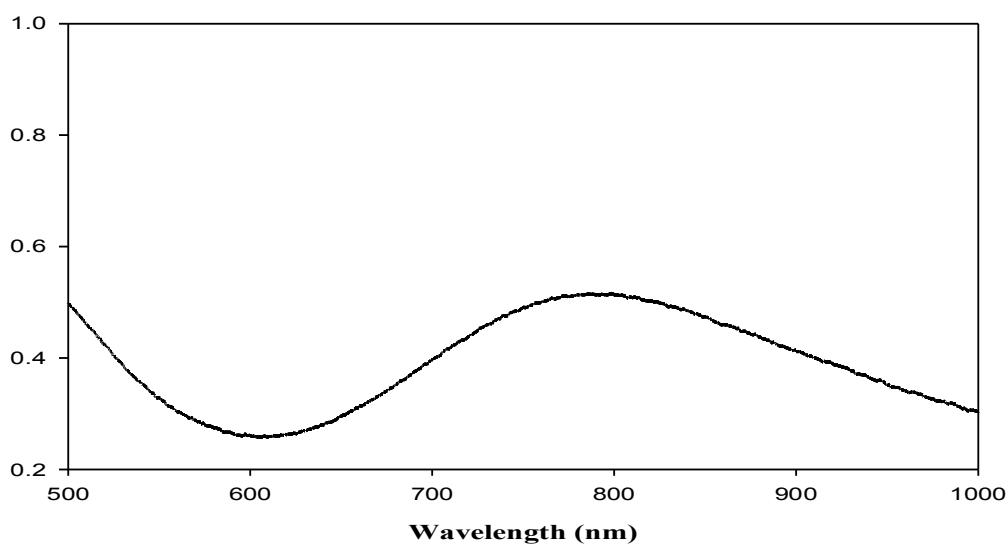


Absorbance

شکل ۳-۳- طیف UV-Vis نانوذرات مس سنتزی از عصاره سیر

شرایط سنتز: یک گرم عصاره سیر حل شده در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر، ۵۰ ml سولفات مس پنج آبه ۰/۰۵ مولار، دمای

واکنش ۸۰ °C در حضور حلال آب



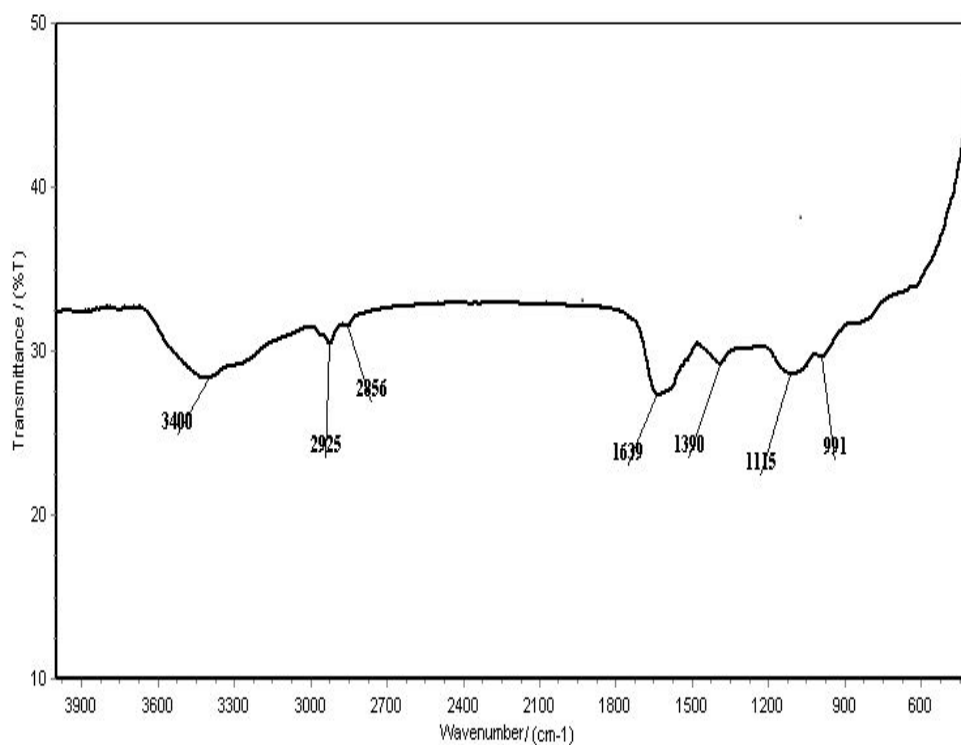
شکل ۴-۳- طیف UV-Vis نانوذرات مس سنتزی از عصاره پوست انار

شرایط سنتز: یک گرم عصاره پوست انار حل شده در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر، ۵۰ ml سولفات مس پنج آبه ۰/۰۵ مولار،

دمای واکنش ۸۰ °C در حضور حلال آب

۳-۳- طیف FT-IR نمونه‌های سنتزی

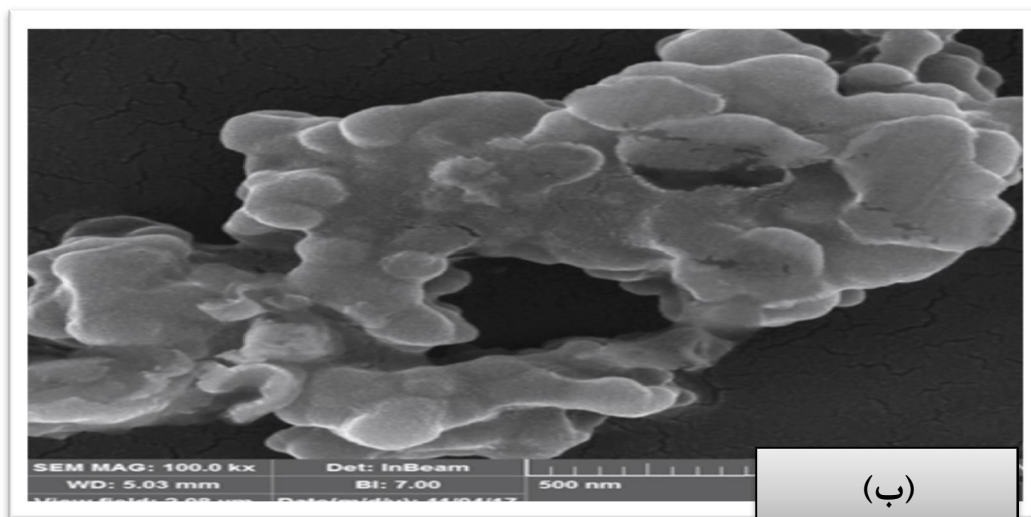
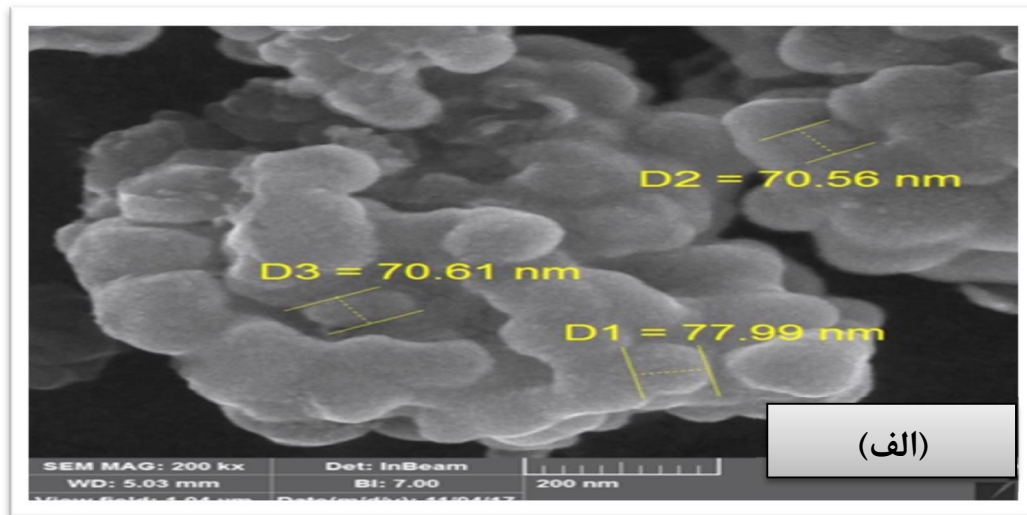
طیف FT-IR نانوذرات مس سنتزی با استفاده از عصاره گیاهی در شکل (۳-۵) آورده شده است. وجود نوار پهن در ناحیه 3400 cm^{-1} مربوط به وجود گروه‌های هیدروکسیل مربوط به الکل‌ها، فنول‌ها و نیز گروه OH تشکیل‌دهنده پیوند هیدروژنی موجود بر سطح نانوذرات است [۳۴]. نوارها در نواحی 1639 ، 1390 و 1115 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی گروه کربونیل (C=O)، پیوند (C=C) در حلقه آروماتیک و گروه (C-OH) فنولی است [۳۵]. دو نوار در 2925 و 2856 cm^{-1} را می‌توان به فرکانس کششی گروه‌های CH_2 و CH_3 نسبت داد [۳۶]. سرانجام نوار در ناحیه 991 cm^{-1} متعلق به فرکانس کششی پیوند C-S است [۲۸]. وجود این گروه‌های عاملی، نشان‌دهنده ترکیبات فنولی و گوگردی موجود در عصاره سیر است که مسئول کاهش یون مس (II) به نانوذرات مس می‌باشد [۳۷]. [۳۸].



شکل ۳-۵- طیف FT-IR نانوذرات مس سنتزی از عصاره سیر

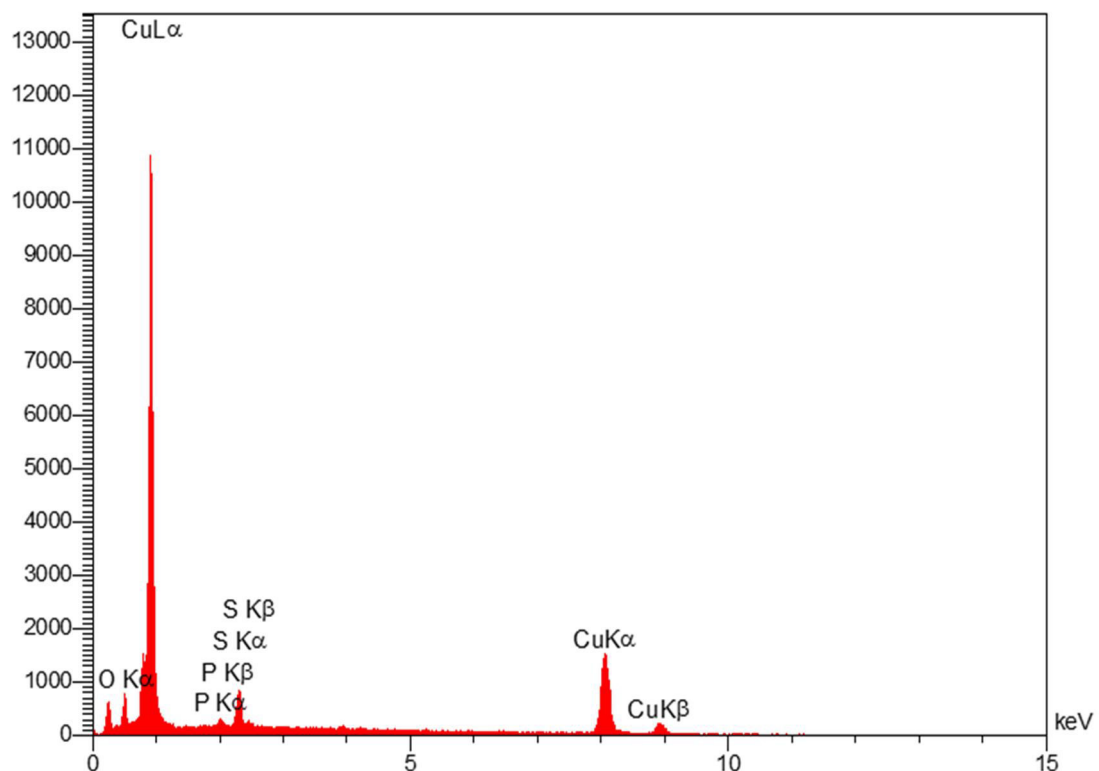
۴-۳- تصاویر SEM و طیف EDX نمونه‌های سنتزی

مورفولوژی و اندازه نانوذرات مس با استفاده از تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳-۶). همانطوری که در شکل دیده می‌شود نانوذرات مس، کروی نامنظم هستند و اندازه متوسط آن‌ها ۷۵ نانومتر می‌باشد که با اندازه محاسبه‌شده براساس الگوی XRD (۶۵ nm) نزدیک است.



شکل ۳-۶- تصاویر SEM نانوذرات مس تهیه‌شده از عصاره سیر با دو بزرگ‌نمایی (الف) ۲۰۰ نانومتر و (ب) ۵۰۰ نانومتر

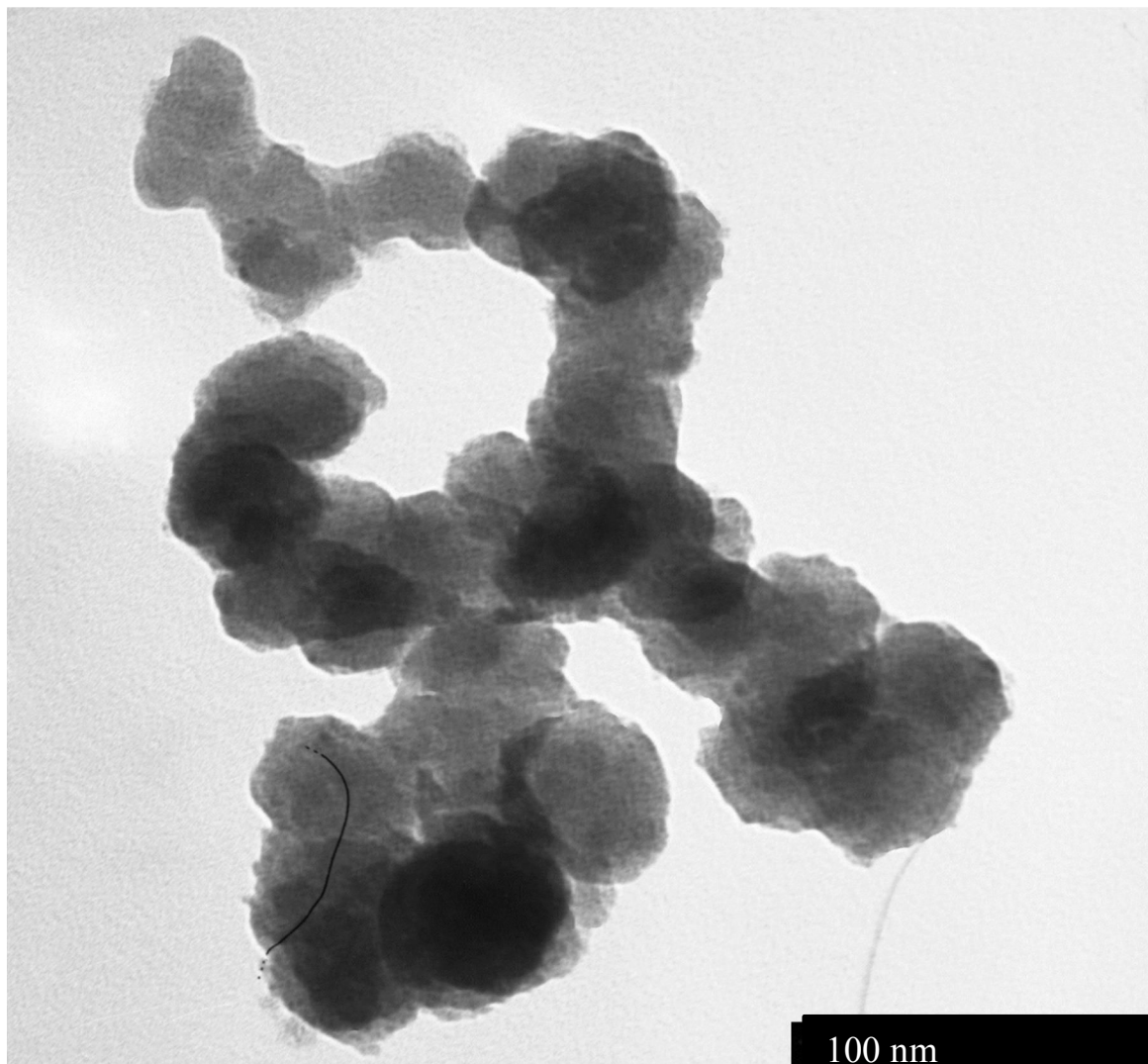
طیف EDX نانوذرات مس سنتزی در شکل (۷-۳) نشان می‌دهد؛ نمونه سنتزی دارای عنصر مس است. این طیف همچنین به طور واضح نشان می‌دهد که علاوه بر مس، مقادیر کمی از عناصر کربن، اکسیژن، گوگرد و فسفر نیز در نمونه وجود دارند. این عناصر مربوط به ترکیبات گوگردی و فنولی موجود در عصاره سیر است که مسئول کاهش یون مس به نانوذرات مس در این روش سبز می‌باشد [۲۷].



شکل ۷-۳- طیف EDX نانوذرات مس سنتزی حاصل از عصاره سیر

۳-۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات مس سنتزی در شکل ۸-۳ نشان داده شده است. تصاویر TEM نشان داد؛ این ذرات کروی شکلند و قطر بسیار کوچکی حدود ۷۰ nm دارند که به نتایج الگوی XRD و تصاویر SEM نزدیک است. ذرات بزرگ‌تر از تجمع ذرات کوچک‌تر ایجاد شده اند.

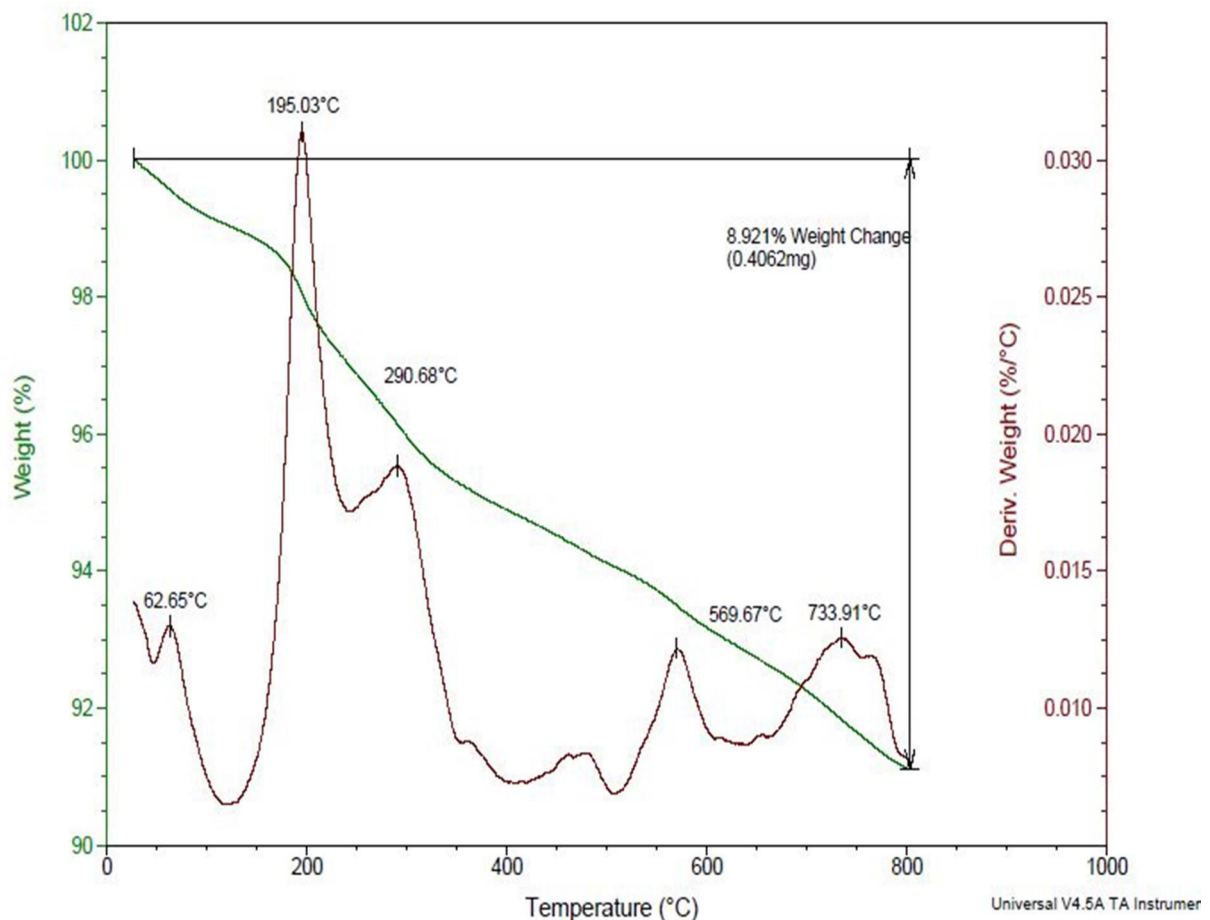


۳-۸- تصاویر TEM نانوذرات مس سنتزی حاصل از عصاره سیر

۳-۶- آنالیز حرارتی TGA/DTA

شکل (۳-۹) منحنی TGA/DTA را برای نانوذرات مس سنتزی به روش سبز با استفاده از عصاره سیر نشان می‌دهد. تغییرات دمایی در این منحنی، از دمای محیط (25°C) تا دمای 800°C تحت اتمسفر خنثی با سرعت افزایش دما $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ انجام گرفت؛ که در این محدوده دمایی مقدار $8/921\%$ از وزن نمونه کاهش یافت. نمودار نشان می‌دهد جداسدن ترکیبات در دماهای متفاوت اتفاق می‌افتد.

در اثر حرارت، سولفوری که از ترکیبات سولفوردار موجود در عصاره سیر (S-آلیل سیستئین، S-آلیل-ال-سیستئین، آلیسین، آلیین)، باعث احیاء قسمت اعظمی از یون مس به نانوذرات مس شده بود از ترکیب خارج شده و در نهایت مس باقی می ماند که می توان ثابت کرد در (٪ ۹۰) ترکیب سنتزی مس وجود دارد [۱۰، ۱۱]. همچنین این منحنی به وضوح حضور عصاره در ترکیب را به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده نشان می دهد.

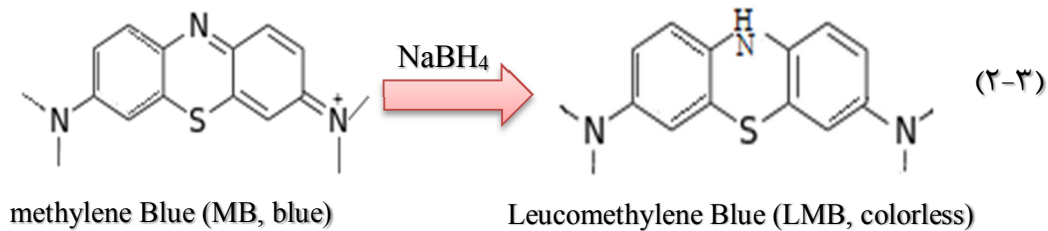


شکل ۳-۹- آنالیز TGA نانوذرات مس تهیه شده از عصاره سیر

۳-۷- فرآیند کاتالیزوری نانوذرات مس در کاهش رنگ دانه متیلن آبی

رنگ دانه متیلن آبی، دو جذب ماکزیمم در طول موج های ۶۰۱ و ۶۵۵ nm نشان می دهد که مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ می باشد. این ترکیب آبی رنگ در واکنش با عامل کاهنده NaBH_4 طبق رابطه (۲-۳) کاهش یافته و بی رنگ می شود که به دنبال آن جذب در همان طول موج به صفر

می‌رسد [۳۹]. به عبارت دیگر در واکنش متیلن آبی با عامل کاهنده NaBH_4 ، حلقه آروماتیک پروتونه می‌شود که طی این فرآیند پیوند دوگانه موجود در حلقه شکسته شده و باعث زایل شدن رنگ، از آبی به بی‌رنگ می‌شود. نقش نانوکاتالیزور مس در این فرآیند، تسریع در سرعت واکنش کاهش می‌باشد.



به منظور بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات مس در فرآیند کاهش رنگ‌دانه متیلن آبی، دو بشر با مقادیر یکسانی از متیلن آبی (۲۵ میلی‌لیتر محلول ۲۰ ppm) و NaBH_4 (۲۵ میلی‌لیتر محلول ۰/۶۵ ppm) یکی در غیاب نانوذرات مس و دیگری با حضور آن انجام گرفت. حضور یک میلی‌گرم نانوذرات مس باعث افزایش سرعت واکنش و کاهش زمان آن، از ۴ ساعت به دو دقیقه شد. جذب ماکزیمم متیلن آبی در غلظت ۲۰ ppm از رنگ‌دانه، در طول موج ۶۵۵ nm برابر ۰/۶۵ بود در صورتی که با حضور نانوذرات مس بعد از دو دقیقه، مقدار جذب به ۰/۱۵ کاهش یافت و بازده کاهش متیلن آبی طی این دو دقیقه برابر ۷۷ درصد بوده است. بازده طبق رابطه (۳-۳) محاسبه می‌گردد:

$$\text{بازده احیاء} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (۳-۳)$$

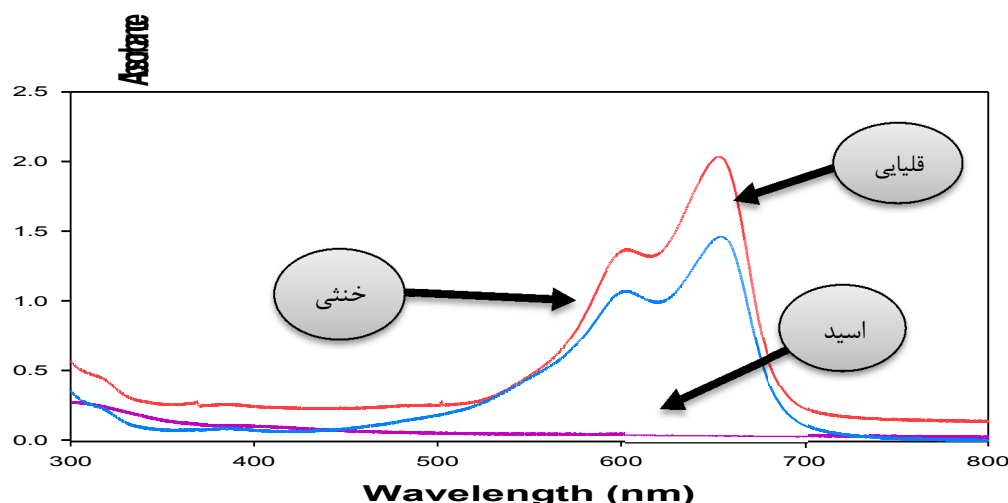
در این رابطه A_0 جذب اولیه و A جذب محلول در زمان t است. آزمایش‌های کاتالیزوری نانوذرات مس با استفاده از هر دو گونه تهیه شده از عصاره سیر و پوست انار انجام گرفت و نتایج نزدیک به هم بوده است. بررسی تأثیر غلظت رنگ‌دانه متیلن آبی بر سرعت واکنش کاهش در مقادیر یکسان از NaBH_4 و نانوذرات انجام گرفت که در ادامه به آن اشاره می‌شود.

۳-۸- تأثیر pH در فرآیند کاهش کاتالیزوری متیلن آبی

جهت تأثیر pH در فرآیند کاتالیزوری نانوذرات مس، زمان کاهش کامل رنگدانه در سه محیط اسیدی، خنثی و قلیایی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۱) آورده شده است و نمودار آن در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. با ریختن یک میلی‌لیتر HCl به مخلوط متیلن آبی، سدیم بور هیدرید و نانوذرات مس، در کسری از ثانیه رنگ آبی متیلن آبی به‌طور کامل محو شد در صورتی که با اضافه کردن ۲۵ میلی‌لیتر سود ۰/۱ مولار کمی تغییر رنگ در ۵ ساعت اولیه مشاهده شد و دیگر تغییری صورت نگرفت و رنگ آبی حتی بعد از ۷ روز به‌طور کامل محو نشد. می‌توان نتیجه گرفت در مقادیر معینی از نانوذرات، سرعت واکنش کاهش متیلن آبی در محیط اسیدی بیش‌تر از محیط خنثی و آن‌هم بیش‌تر از محیط قلیایی بوده است. در واقع نانوذرات مس در محیط اسیدی فعالیت بیش‌تری از خود نشان داده و واکنش را در زمان کوتاه‌تری به اتمام می‌رسانند.

جدول ۳-۱- فرآیند کاتالیزوری نانوذرات مس در احیای متیلن آبی در pH های مختلف

pH	زمان
اسیدی	کسری از ثانیه
خنثی	۱۵ دقیقه
قلیایی	---



شکل ۳-۱۰- رفتار شناساگری متیلن آبی طی ۲ دقیقه بعد از واکنش در pH های مختلف

۳-۹- تغییرات زمان احیاء کامل با تغییر پارامتر غلظت رنگدانه و بررسی رفتار سینتیکی

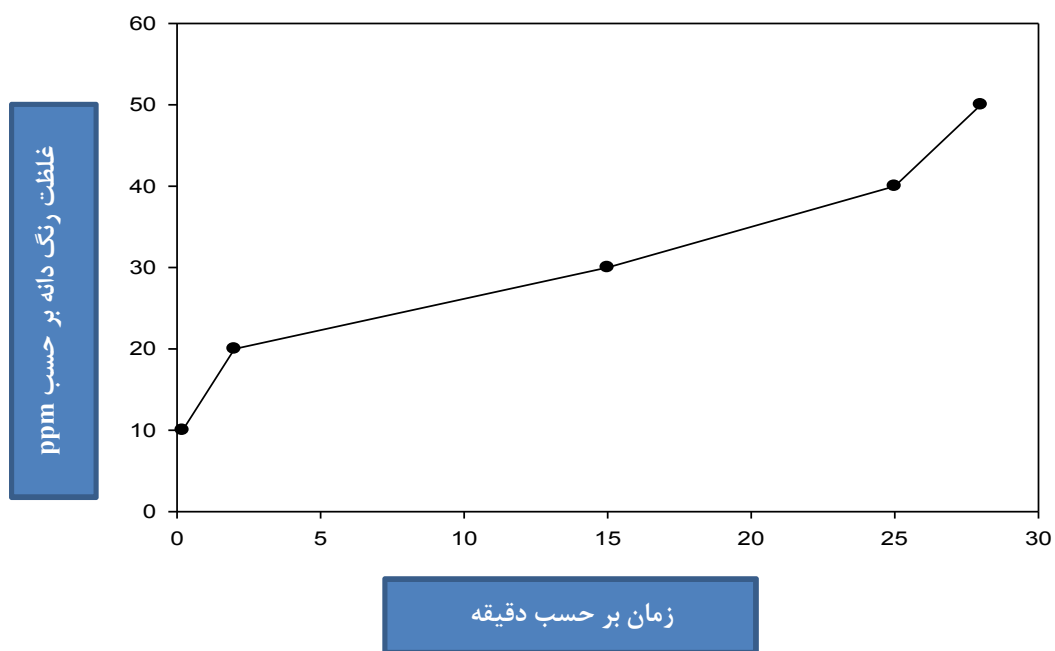
آن‌ها

جهت بررسی تأثیر مقدار غلظت متیلن آبی نسبت به زمان احیاء کامل آن، غلظت‌های متفاوتی از رنگدانه متیلن آبی (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm) انتخاب شد و زمان کاهش کامل رنگدانه، در این غلظت‌ها تعیین شد. نتایج در جدول (۳-۲) آورده شده است و نمودار آن در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد در مقادیر یکسان از نانوذرات مس و NaBH_4 ، با افزایش غلظت رنگدانه زمان بیش‌تری برای کاهش کامل آن، لازم است. از طرفی زمان احیاء کامل غلظت‌های ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm از رنگدانه متیلن آبی در حضور یک میلی‌گرم از نانوذرات مس به همراه ۲۵ میلی‌لیتر محلول ۲۰۰ ppm سدیم بور هیدرید به ترتیب ۱۵، ۲۵ و ۲۸ دقیقه طول کشید که به دلیل کنترل بهتر فرآیند سینتیکی در این زمان‌ها، نسبت به دو غلظت ۱۰ و ۲۰ ppm نتایج مطلوب‌تری بدست می‌آمد و برای بررسی‌های سینتیکی مناسب بود.

جدول ۳-۲- تأثیر غلظت متیلن آبی در فرآیند کاتالیزوری با نانوذرات مس*

غلظت رنگ دانه / ppm	دقیقه / زمان
۱۰	۰/۵
۲۰	۲
۳۰	۱۵
۴۰	۲۵
۵۰	۲۸

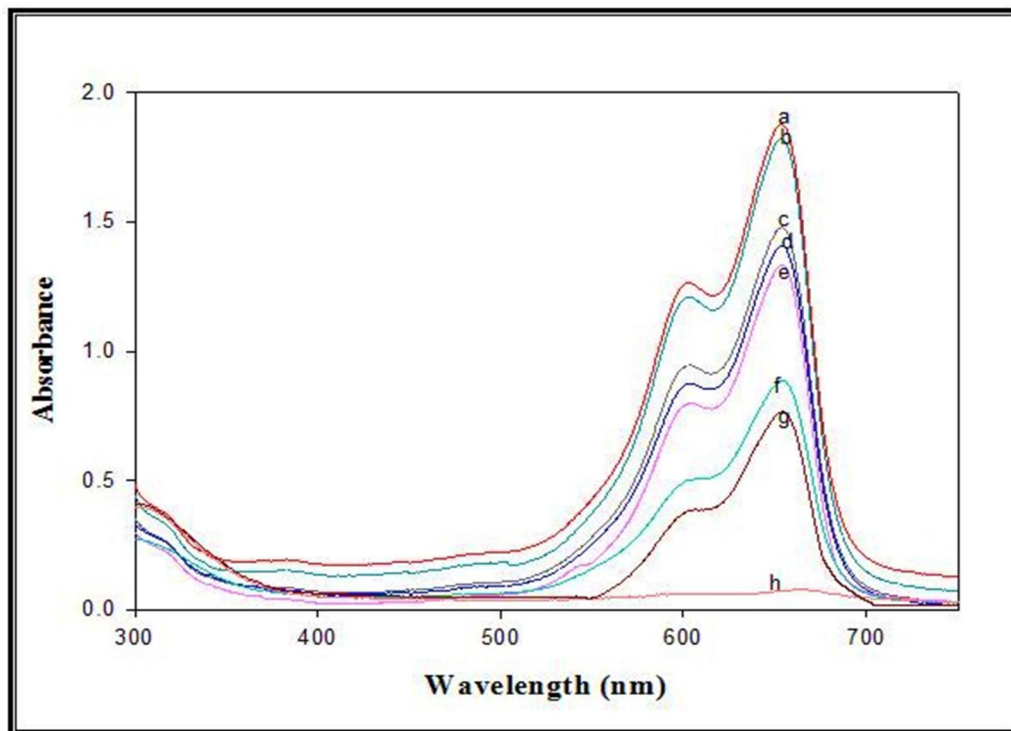
* مقادیر نانوکاتالیزور و NaBH_4 ثابت است (یک میلی گرم نانوذرات به همراه ۲۵ میلی لیتر سدیم بور هیدرید ۲۰۰ ppm).



شکل ۳-۱۱- تغییرات غلظت متیلن آبی بر حسب زمان کامل کاهش در حضور نانوذرات مس.

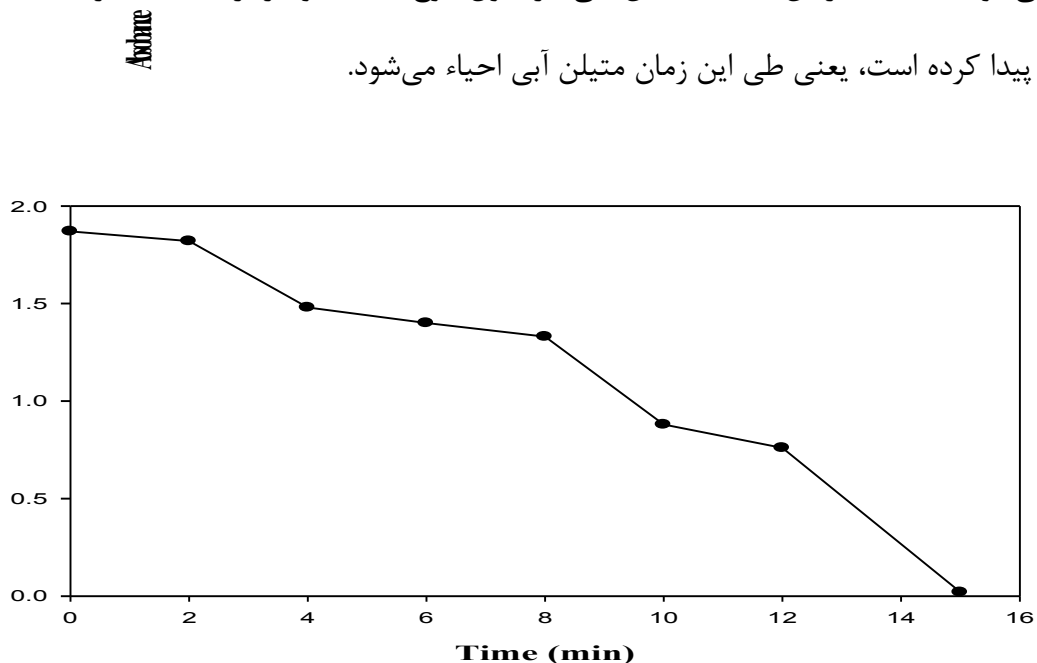
شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی گرم نانوذرات مس

تغییرات جذب رنگ‌دانه متیلن آبی بر حسب طول موج در زمان‌های صفر، ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۵ دقیقه از شروع واکنش در شرایط: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۳۰ ppm، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی‌گرم نانوذرات مس، ثبت و در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با گذشت زمان، مقدار جذب محلول به‌واسطه واکنش متیلن آبی با NaBH_4 در حضور نانوذرات مس، کاهش می‌یابد و سرانجام طی ۱۵ دقیقه جذب محلول به صفر می‌رسد. یعنی رنگ‌دانه متیلن آبی به‌طور کامل احیاء می‌شود و در اثر کاهش رنگ آن از بین می‌رود.



شکل ۳-۱۲- طیف جذبی متیلن آبی در زمان‌های: (a) شروع واکنش، (b) ۲ دقیقه، (c) ۴ دقیقه، (d) ۶ دقیقه، (e) ۸ دقیقه، (f) ۱۰ دقیقه، (g) ۱۲ دقیقه، (h) ۱۵ دقیقه، شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۳۰ میلی‌گرم بر-لیتر، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی‌گرم نانوذرات مس

همچنین تغییرات جذب رنگ‌دانه متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر با غلظت ۳۰ ppm برحسب زمان‌های کاهش واکنش محاسبه و در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است. همانطوری که در شکل دیده می‌شود با گذشت زمان، جذب متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر از ۱/۸۷ به نزدیک صفر کاهش پیدا کرده است، یعنی طی این زمان متیلن آبی احیاء می‌شود.



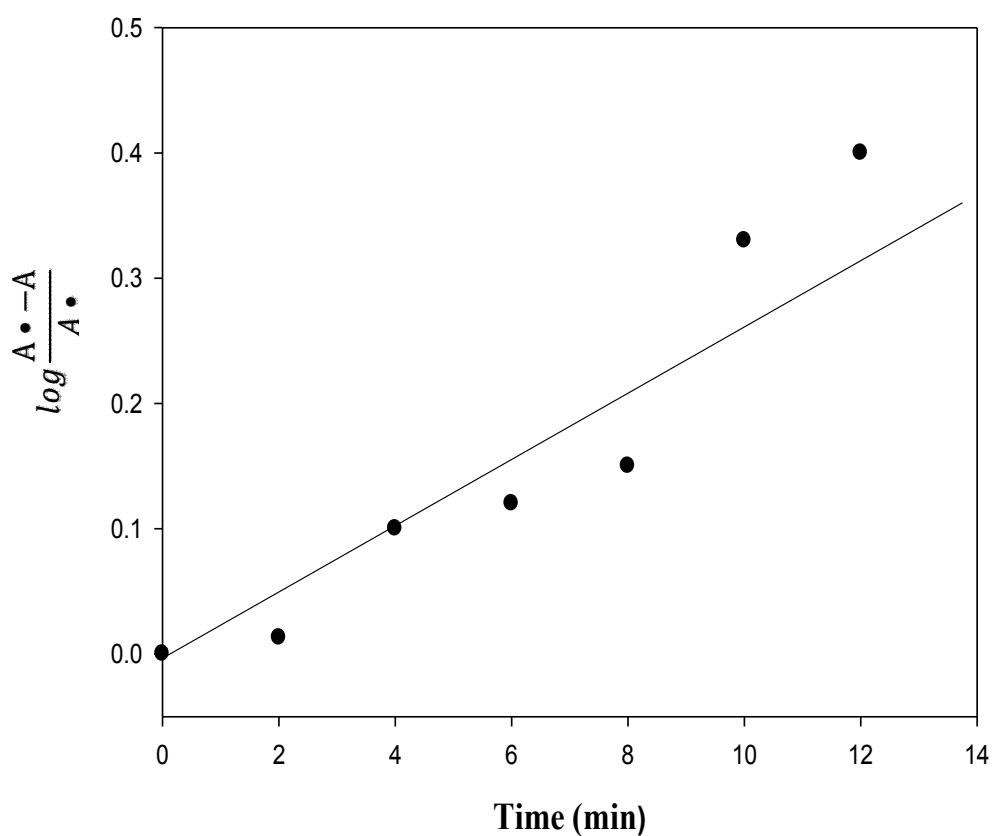
شکل ۳-۱۳- تغییرات جذب متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر برحسب زمان‌های کاهش.

شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۳۰ ppm، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی گرم نانوذرات مس

همچنین تغییرات $\log\left(\frac{A_0}{A}\right)$ برحسب زمان کاهش با غلظت ۳۰ ppm رنگ‌دانه در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. در این رابطه A_0 مربوط به جذب اولیه محلول متیلن آبی در غیاب نانوذرات و A مربوط به جذب محلول متیلن آبی در حضور نانوذرات مس در زمان مورد نظر می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان واکنش، مقدار $\log\left(\frac{A_0}{A}\right)$ افزایش یافته و نمودار خطی بدست می‌آید. نمودار نشان می‌دهد که سینتیک واکنش کاهش رنگ‌دانه در این غلظت، از قانون مرتبه اول پیروی می‌کند و مقدار ثابت سرعت آن برابر $\frac{1}{0.092 \text{ min}}$ است.

جدول ۳-۳- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۳۰ ppm

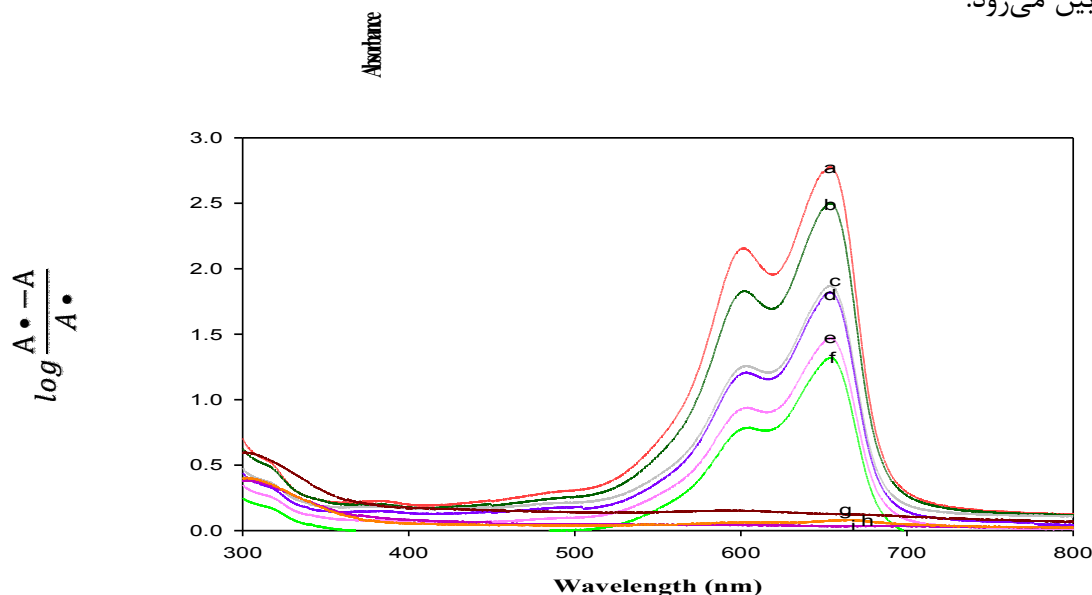
A	1.87	1.82	1.48	1.4	1.33	0.88	0.76	0.02
$\frac{A_0}{A}$	1	1.03	1.26	1.33	1.41	2.125	2.46	93.5
$\log\left(\frac{A_0}{A}\right)$	0	0.013	0.10	0.12	0.15	0.33	0.4	1.9
Time (min)	0	2	4	6	8	10	12	15



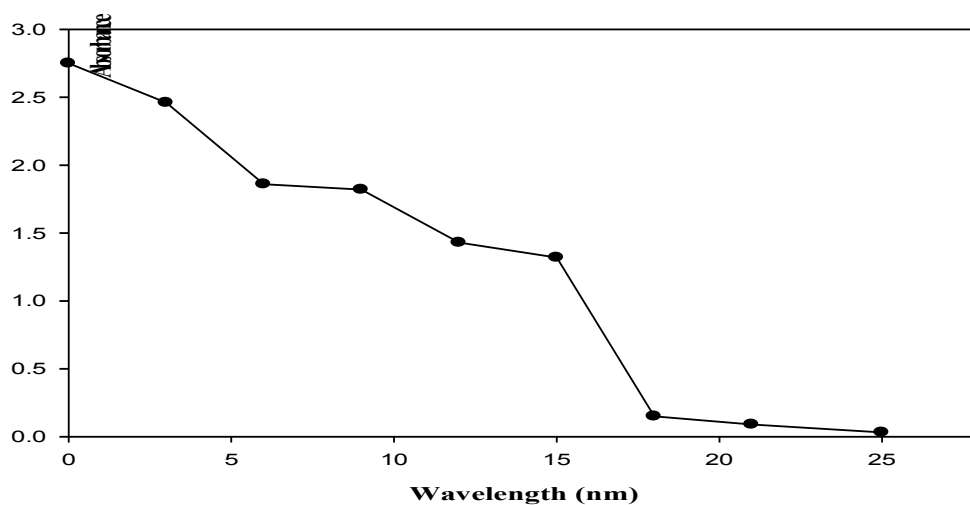
شکل ۳-۱۴- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۳۰ ppm متیلن آبی

تغییرات جذب رنگ‌دانه متیلن آبی با غلظت ۴۰ ppm برحسب طول موج در زمان‌های صفر، ۳، ۶، ۹، ۱۲، ۱۵، ۱۸، ۲۱ و ۲۵ دقیقه از شروع واکنش در شرایط: ۲۵ ml محلول متیلن آبی، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی‌گرم نانوذرات مس، ثبت و در شکل (۳-۱۵) نشان

داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود با گذشت زمان، مقدار جذب محلول به واسطه واکنش متیلن آبی با NaBH_4 در حضور نانوذرات مس، کاهش می‌یابد و سرانجام طی ۲۵ دقیقه، جذب محلول به نزدیک صفر می‌رسد. یعنی رنگ‌دانه متیلن آبی احیاء می‌شود و در اثر کاهش رنگ آن از بین می‌رود.



شکل ۳-۱۵- طیف جذبی متیلن آبی در زمان‌های: (a) شروع واکنش، (b) ۳ دقیقه، (c) ۶ دقیقه، (d) ۹ دقیقه، (e) ۱۲ دقیقه، (f) ۱۵ دقیقه، (g) ۱۸ دقیقه، (h) ۲۱ دقیقه، (i) ۲۵ دقیقه، شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۴۰ ppm، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی‌گرم نانوذرات مس همچنین تغییرات جذب رنگ‌دانه متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر با غلظت ۴۰ ppm برحسب زمان‌های کاهش، محاسبه و در شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود با گذشت زمان، جذب متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر از ۲/۷۵ به ۰/۰۳۲ کاهش پیدا کرده است که نشان‌دهنده احیاء متیلن آبی طی این زمان می‌باشد.



شکل ۳-۱۶- تغییرات جذب متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر با غلظت ۴۰ ppm برحسب زمان‌های کاهش.

شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی، ۲۵ ml محلول NaBH₄ با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی‌گرم نانوذرات

مس

همچنین تغییرات $\log\left(\frac{A_0}{A}\right)$ برحسب زمان کاهش با غلظت ۴۰ ppm رنگ‌دانه در شکل (۳-۱۷) نشان

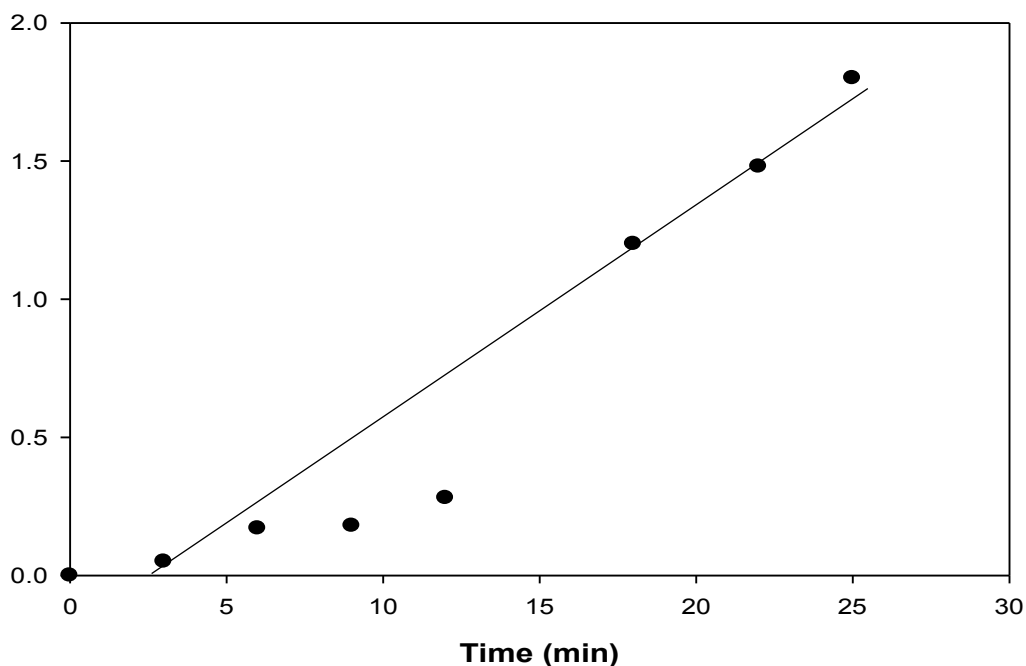
داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان واکنش، مقدار $\log\left(\frac{A_0}{A}\right)$ افزایش یافته و

نمودار خطی به دست می‌آید. نمودار نشان می‌دهد که سینتیک واکنش احیاء رنگ‌دانه در این غلظت از

قانون مرتبه اول پیروی می‌کند و مقدار ثابت سرعت آن برابر $\frac{1}{0.83 \text{ min}}$ است.

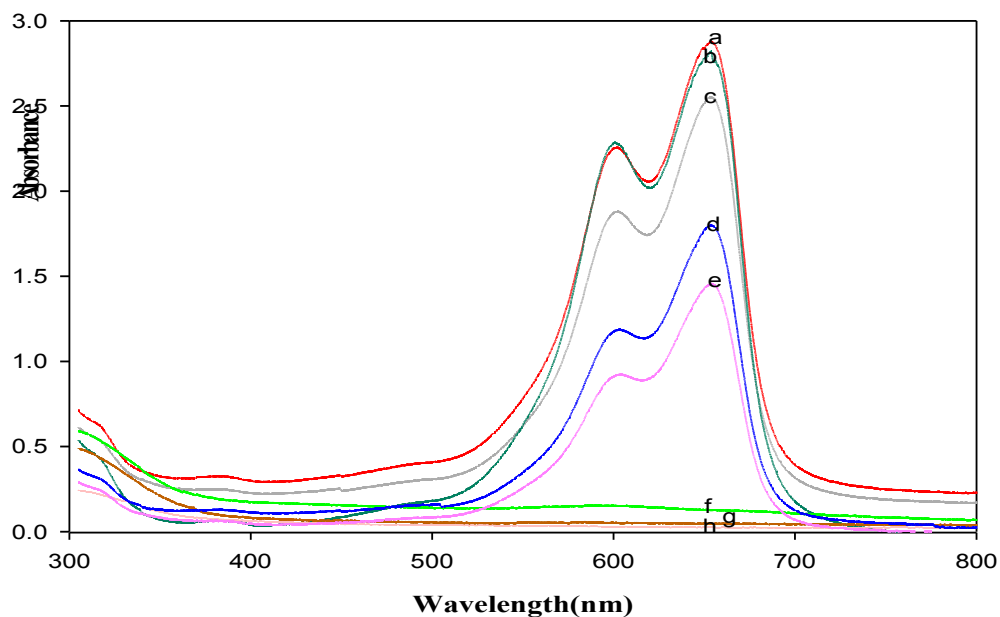
جدول ۳-۴- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۴۰ ppm

A	2.75	2.46	1.86	1.82	1.43	1.32	0.15	0.09	0.032
$\frac{A_0}{A}$	1	1.12	1.48	1.51	1.92	2.08	18.33	30.55	85.94
$\log \frac{A_0}{A}$	0	0.05	0.17	0.18	0.28	0.31	1.26	1.48	1.9
Time (min)	0	3	6	9	12	15	18	21	25



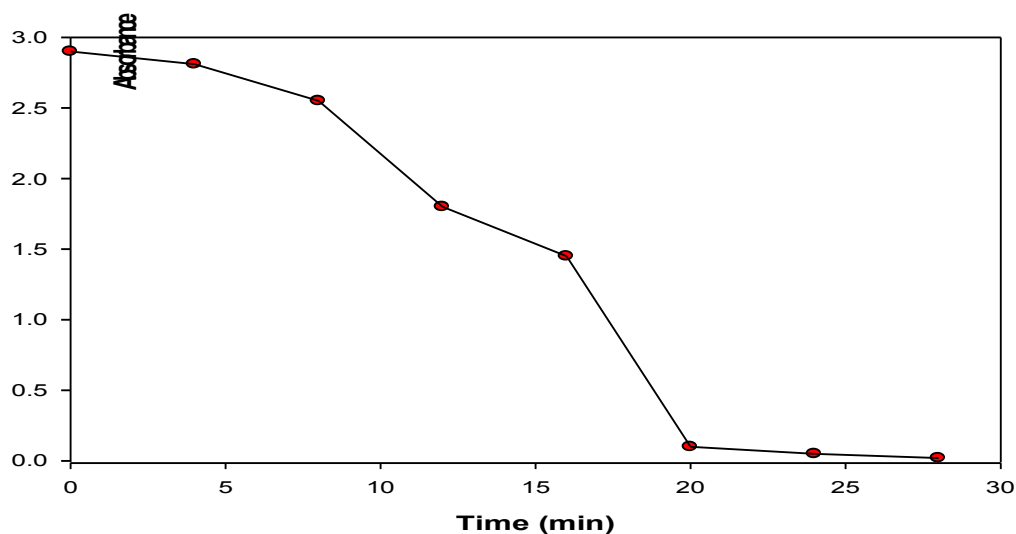
شکل ۳-۱۷- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۴۰ ppm متیلن آبی

تغییرات جذب رنگ‌دانه متیلن آبی با غلظت ۵۰ ppm برحسب طول موج در زمان‌های صفر، ۴، ۸، ۱۲، ۱۶، ۲۰، ۲۴ و ۲۸ دقیقه از شروع واکنش در شرایط: ۲۵ ml محلول متیلن آبی، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی‌گرم نانوذرات مس، ثبت و در شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود با گذشت زمان، مقدار جذب محلول به واسطه واکنش متیلن آبی با NaBH_4 در حضور نانوذرات مس، کاهش می‌یابد و سرانجام طی ۲۸ دقیقه، جذب محلول به نزدیک صفر می‌رسد. یعنی رنگ‌دانه متیلن آبی احیاء می‌شود و در اثر کاهش رنگ آن از بین می‌رود.



شکل ۳-۱۸- طیف جذبی متیلن آبی در زمان‌های (a: شروع واکنش، (b ۴ دقیقه، (c ۸ دقیقه، (d ۱۲ دقیقه، (e ۱۶ دقیقه، (f ۲۰ دقیقه، (g ۲۴ دقیقه و (h ۲۸ دقیقه، شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ppm ۵۰، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی گرم نانوذرات مس

همچنین تغییرات جذب رنگ دانه متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر با غلظت ppm ۵۰ برحسب زمان‌های کاهش، محاسبه و در شکل (۳-۱۹) نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود با گذشت زمان، جذب متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر از ۲/۹ به ۰/۰۲ کاهش پیدا کرده است که نشان دهنده احیاء متیلن آبی طی این زمان می‌باشد.



شکل ۳-۱۹- تغییرات جذب متیلن آبی در طول موج ۶۵۵ نانومتر با غلظت ۵۰ ppm برحسب زمان‌های کاهش.

شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی، ۲۵ ml محلول NaBH₄ با غلظت ۲۰۰ ppm و یک میلی‌گرم نانوذرات

مس

همچنین تغییرات $\log\left(\frac{A_0}{A}\right)$ برحسب زمان کاهش با غلظت ۵۰ ppm رنگ‌دانه در شکل (۳-۲۰) نشان

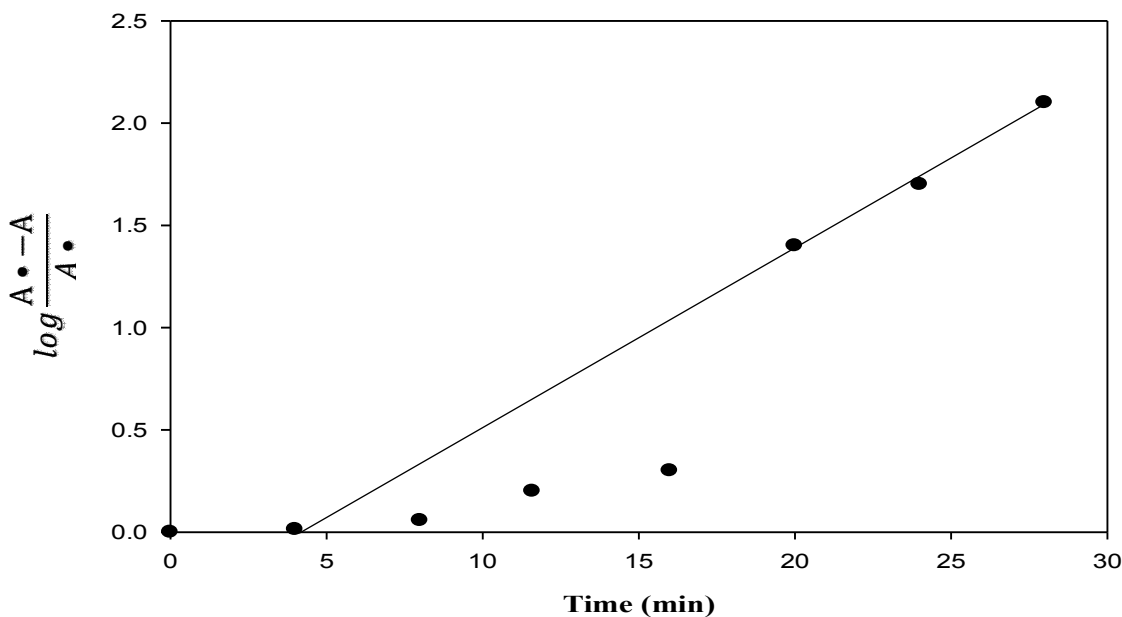
داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان واکنش، مقدار $\log\left(\frac{A_0}{A}\right)$ افزایش یافته و

نمودار خطی به دست می‌آید. نمودار نشان می‌دهد که سینتیک واکنش احیاء رنگ‌دانه در این غلظت از

قانون مرتبه اول پیروی می‌کند و مقدار ثابت سرعت آن برابر $\frac{1}{0.76 \text{ min}}$ است.

جدول ۳-۵- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۵۰ ppm

A	2.9	2.81	2.55	1.8	1.45	0.1	0.05	0.02
$\frac{A_0}{A}$	1	1.03	1.14	1.6	2	29	58	145
$\log\frac{A_0}{A}$	0	0.013	0.057	0.2	0.3	1.46	1.76	2.16
Time (min)	0	4	8	12	16	20	24	28



شکل ۳-۲۰- سینتیک واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در غلظت ۵۰ ppm متیلن آبی

نتایج حاصل از محاسبات سینتیکی برای واکنش احیای کاتالیزوری رنگدانه در سه غلظت متفاوت از متیلن آبی نشان داد که از ترسیم $\log(\frac{A_0}{A})$ بر حسب زمان، خط راستی بدست می‌آید که با زیاد شدن زمان واکنش، احیای متیلن آبی در حضور کاتالیزور نانوذرات مس افزایش می‌یابد. خط راست حاصل از این نمودار، نشان‌دهنده سینتیک مرتبه اول برای واکنش کاتالیزوری نانوذرات مس در احیای متیلن آبی است. سرعت واکنش برای هر سه غلظت ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm متیلن آبی از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. مقدار ثابت سرعت برای سه غلظت ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm به ترتیب برابر 0.083 ، 0.092 و $0.076 \frac{1}{min}$ می‌باشد که می‌توان نتیجه گرفت در مقادیر یکسان از نانوذرات و NaBH_4 ، هرچه غلظت متیلن آبی زیادتر گردد ثابت سرعت آن کوچک‌تر می‌شود و این نشان‌دهنده آن است که سرعت واکنش احیای متیلن آبی در حضور نانوذرات مس کاهش می‌یابد.

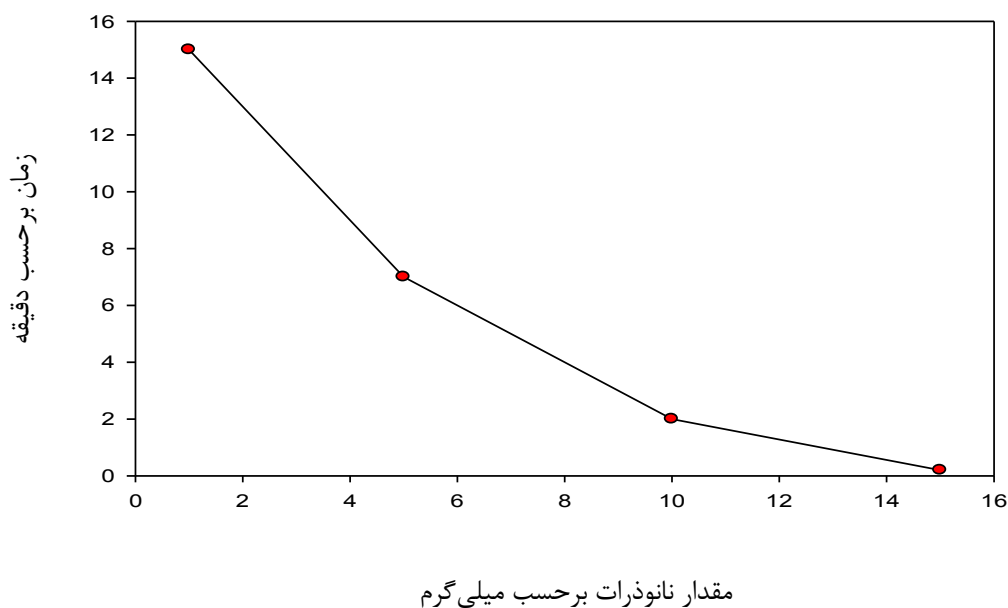
۳-۱۰- تأثیر مقدار نانوذرات مس در کاهش کاتالیزوری

جهت بررسی تأثیر مقدار نانوذرات در کاهش متیلن آبی، مقادیر متفاوتی از نانوذرات مس (یک، ۱۰، ۱۵ و ۳۰ ppm) به غلظت ۱۵ mg از رنگدانه اضافه شد و زمان کاهش کامل متیلن آبی در حضور

این مقادیر از نانوذرات تعیین شد. نتایج در جدول (۳-۶) آورده شده است و نمودار آن در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد در غلظت یکسان از رنگدانه و NaBH_4 ، با افزایش مقدار نانوذرات در محیط سرعت فرآیند کاهش افزایش پیدا می‌کند و واکنش در زمان کمتری انجام می‌شود.

جدول ۳-۶- تأثیر مقدار نانوذرات مس در کاهش کاتالیزوری متیلن آبی با غلظت ۳۰ ppm

میلی گرم/مقدار نانوذرات	دقیقه/زمان
۱	۱۵
۵	۷
۱۰	۲
۱۵	کسری از ثانیه



شکل ۳-۲۱- تغییرات مقادیر نانوذرات مس در غلظت ۳۰ ppm متیلن آبی برحسب زمان کامل کاهش آن.

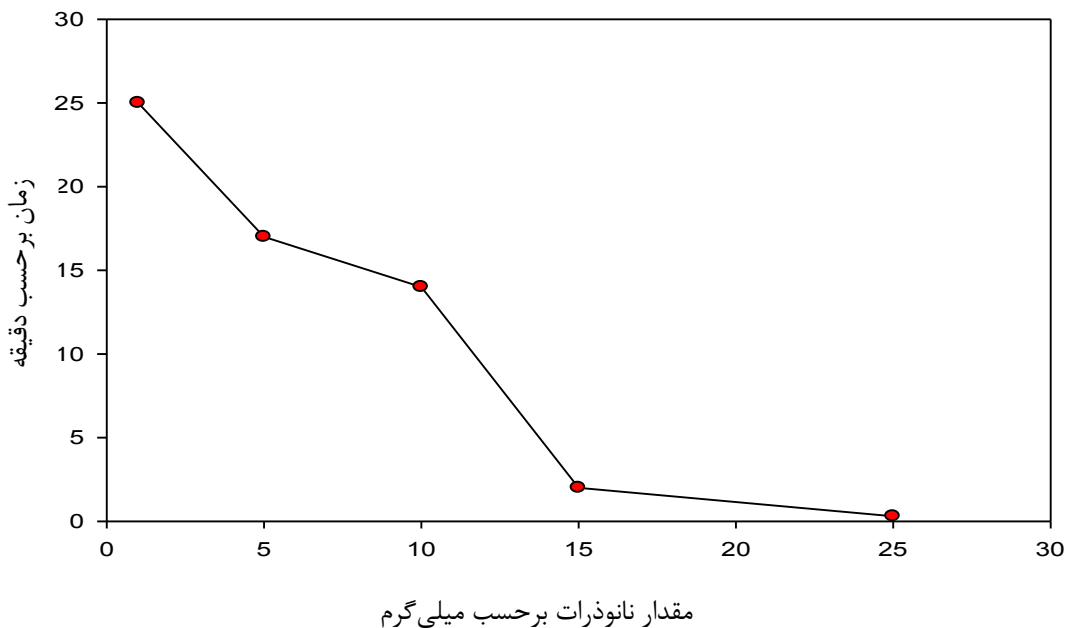
شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۳۰ ppm، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm

همچنین جهت بررسی تأثیر مقدار نانوذرات در فرآیند کاهش متیلن آبی در غلظت ۴۰ ppm، مقادیر متفاوتی از نانوذرات مس (یک، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۵ mg) به آن اضافه شد و زمان کاهش کامل متیلن آبی

در این مقادیر از نانوذرات تعیین شد. نتایج در جدول (۳-۷) آورده شده است و نمودار آن در شکل (۳-۲۲) نشان داده شده است. می‌توان نتیجه گرفت در غلظت یکسان از رنگ‌دانه و NaBH_4 ، هرچه مقدار نانوکاتالیزور در محیط واکنش بیش‌تر باشد سرعت فرآیند کاهش افزایش پیدا می‌کند.

جدول ۳-۷- تأثیر مقدار نانوذرات مس در کاهش کاتالیزوری متیلن آبی با غلظت ۴۰ ppm

میلی‌گرم/مقدار نانوذرات	دقیقه/زمان
۱	۲۵
۵	۱۷
۱۰	۱۴
۱۵	۲
۲۵	۵ ثانیه



شکل ۳-۲۲- تغییرات مقادیر نانوذرات مس در غلظت ۴۰ ppm از متیلن آبی برحسب زمان کامل کاهش آن.

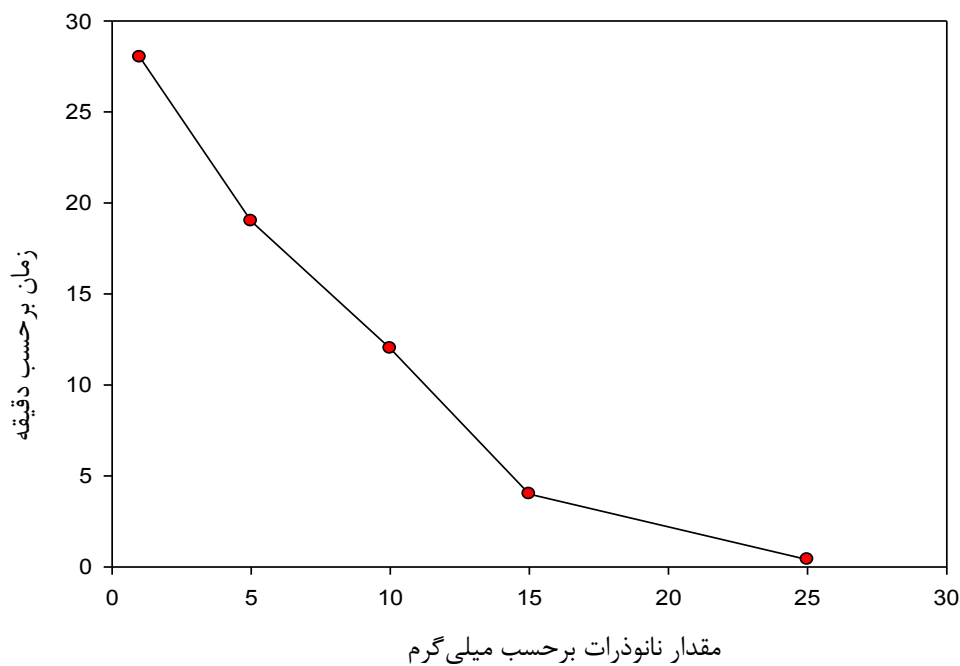
شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۴۰ ppm، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm

و همچنین به‌منظور بررسی تأثیر مقدار نانوذرات در فرآیند کاهش، مقادیر متفاوتی از نانوذرات مس (یک، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۵ mg) به ۵۰ ppm از متیلن آبی اضافه شد و زمان کاهش کامل متیلن آبی در

این مقادیر از نانوذرات تعیین شد. نتایج در جدول (۳-۸) آورده شده است و نمودار آن در شکل (۳-۲۳) نشان داده شده است. در غلظت یکسان از رنگدانه و NaBH_4 ، با افزایش مقدار نانوذرات در محیط، سرعت فرآیند کاهش افزایش پیدا می‌کند و واکنش در زمان کم‌تری انجام می‌شود.

جدول ۳-۸- تأثیر مقدار نانوذرات مس در کاهش کاتالیزوری متیلن آبی با غلظت ۵۰ ppm

میلی‌گرم/مقدار نانوذرات	دقیقه/زمان
۱	۲۸
۵	۱۹
۱۰	۱۲
۱۵	۴
۲۵	۴۰ ثانیه



شکل ۳-۲۳- تغییرات مقادیر نانوذرات مس در غلظت ۵۰ ppm متیلن آبی برحسب زمان کامل کاهش آن.

شرایط واکنش: ۲۵ ml محلول متیلن آبی با غلظت ۵۰ ppm، ۲۵ ml محلول NaBH_4 با غلظت ۲۰۰ ppm

از مشاهده اشکال (۳-۲۱)، (۳-۲۲) و (۳-۲۳) می‌توان نتیجه گرفت افزایش مقدار نانوذرات در واکنش، باعث تسریع سرعت واکنش می‌شود و نمودار مقدار نانوذرات برحسب زمان واکنش، سیر

نزولی را نشان می‌دهد. همچنین بررسی جداول ۳-۶، ۳-۷ و ۳-۸ نشان داد اگر متناسب با افزایش مقدار نانوذرات، غلظت رنگ‌دانه در واکنش افزایش یابد واکنش در زمان طولانی‌تری انجام می‌گیرد.

۳-۱۱- مقایسه تحقیقات انجام‌گرفته بر واکنش کاهش متیلن آبی در حضور نانوذرات مختلف

گاناپورام^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۵، به‌روش سبز نانوذرات طلا را با استفاده از صمغ سالمالیا مالاباریکا^۲ سنتز کردند. بازده کاهش رنگ‌دانه متیلن آبی به‌وسیله عامل کاهنده NaBH_4 ، در غیاب نانوذرات طلا ۲۰٪ بود و در حضور آن، به ۹۰٪ می‌رسید [۴۰].

زو^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۵، نانوذرات فروت بیسموت^۴ (BFO NPs) سنتز کردند و سپس فعالیت کاتالیزوری آن‌را در کاهش متیلن آبی مورد بررسی قرار دادند. بازده کاهش در غیاب نانوذرات سنتزی ۷/۷۲٪ بود در صورتی‌که در حضور آن به ۷۲٪ افزایش می‌یافت [۴۱].

دیوی^۵ و همکاران در سال ۲۰۰۷، نانوذرات نقره (Ag NPs) را سنتز کردند. از نانوذرات سنتزی در نقش نانوکاتالیزور در فرآیند کاهش متیلن آبی به‌وسیله NaBH_4 ، استفاده شد. بازده کاهش رنگ‌دانه متیلن آبی در غیاب نانوذرات سنتزی ۱۱٪ بود و در حضور آن به ۹۶٪ می‌رسید [۴۲].

ما در این پایان‌نامه با استفاده از روش سبز، نانوذرات مس را از عصاره سیر و پوست انار سنتز کردیم و فعالیت کاتالیزوری آن را در فرآیند کاهش متیلن آبی به‌وسیله عامل کاهنده NaBH_4 ، مورد بررسی قرار دادیم. بازده کاهش رنگ‌دانه متیلن آبی در غیاب نانوکاتالیزور مس ۶/۴٪ بود و در حضور آن به ۷۷ درصد افزایش می‌یافت.

در جدول (۳-۹)، بازده کاهش رنگ‌دانه متیلن آبی به‌وسیله عامل کاهنده NaBH_4 ، در حضور نانوذرات مختلف نشان داده شده است.

¹ Ganapuram

² Salmalia malabarica gum

³ Zou

⁴ Bismuth ferrite

⁵ Devi

جدول ۳-۹- مقایسه بازده کاهش رنگ‌دانه متیلن آبی به‌وسیله عامل کاهنده NaBH_4 در حضور نانوذرات مختلف

Nanoparticles (NPs)	Reduction%	Reference
Au	90%	40
BFO	72%	41
Ag	96%	42
Cu	77%	This work

۳-۱۲- نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، در این پایان‌نامه برای اولین بار از یک روش کارآمد، آسان و اقتصادی برای سنتز سبز نانوذرات مس از یک پیش‌ماده ارزان و قابل دسترس، محلول سولفات مس (II) استفاده شد. در صورتی که غالباً در تهیه نانوذرات از سورفکتانت در نقش پایدارکننده استفاده می‌کنند، خوشبختانه در این کار از سورفکتانت استفاده نشد. مواد شیمیایی موجود در عصاره (سیر و پوست انار) نظیر ترکیبات گوگردی (s-آلیل‌سیستئین، s-آلیل-ال-سیستئین، آلیسین، آلیین و ...)، ترکیبات فنولی و فلاونوئیدها، عامل کاهنده و پایدارکننده نانوذرات مس می‌باشند. این روش در مقایسه با روش‌های سنتی (مکانیکی و شیمیایی) فاقد آلودگی و آسیب بالقوه زیست‌محیطی است. همچنین استفاده از گیاهان قابل دسترس در این تحقیق، از دیگر مزایای کار ما در مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام‌شده در سنتز نانوذرات مس، به‌روش سبز می‌باشد. نانوذرات مس حاصل، نیز از خلوص بالایی برخوردار بودند و اندازه متوسط ۶۵ نانومتر را داشتند. بررسی نتایج حاصل از تغییرات pH بر عملکرد نانوذرات نشان داد نانوذرات مس در محیط اسیدی فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهند. سرانجام از نانو-ذرات مس در نقش نانوکاتالیزور در فرآیند کاهش رنگ‌دانه متیلن آبی استفاده شد. در مقادیر یکسان از NaBH_4 و نانوذرات با افزایش غلظت رنگ‌دانه سرعت فرآیند، کاهش و واکنش در زمان طولانی‌تر انجام گرفت. سینتیک سرعت واکنش کاهش، از نوع مرتبه اول و بازده احیای رنگ‌دانه متیلن آبی ۷۷

درصد بود. همچنین در غلظت یکسان از متیلن آبی، هرچه مقدار نانوذرات در محیط بیش تر باشد فرآیند کاهش در زمان کمتری انجام می گیرد.

۳-۱۳- آینده نگری

❖ از عصاره سیر و پوست انار برای سنتز نانوذرات آهن مغناطیسی، روی، طلا و ... می توان استفاده کرد.

❖ از سایر عصاره های گیاهی برای سنتز نانوذرات مس می توان استفاده کرد.

❖ از نانوذرات مس در نقش نانوکاتالیزور در فرآیند کاهش سایر رنگ دانه های آلی مانند متیل نارنجی، کنگو قرمز و .. می توان استفاده کرد.

❖ از سایر نانوذرات فلزی / اکسید فلزی در کاهش رنگ دانه متیلن آبی می توان استفاده کرد.

❖ از نانوذرات مس در فرآیند فوتوکاتالیزوری می توان استفاده کرد.

❖ همچنین فعالیت کاتالیزوری نانوذرات مس را در حضور عوامل کاهنده دیگر، روی رنگ دانه متیلن آبی می توان بررسی کرد.

مراجع

[1] A. Méndez-Vilas, Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances, Formatex research center, 2011.

[۲] ص کریمی، (۱۳۹۵)، پایان‌نامه ارشد: " سنتز و شناسایی نانوذرات اکسید مس (II) با استفاده از جلبک دریایی سارگاسوم " دانشکده علوم دریایی و اقیانوسی، دانشگاه علوم و فنون دریایی خرمشهر.

[۳] ف کشت‌پور، (۱۳۹۱)، پایان‌نامه ارشد: " وارد کردن نانوذرات به ساختارهای فعال بیوشیمیایی نیتروژن دار و ارزیابی تفاوت خواص آن‌ها " دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی.

[۴] ر طاهری، (۱۳۹۲)، پایان‌نامه ارشد: " اصلاح سطح نانوذرات اکسید مس (II) " دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[5] N. Asmathunisha and K. Kathiresan (2013) "A review on biosynthesis of nanoparticles by marine organisms" *Colloids Surfaces B* **103**, 283-287.

[6] J. Suarez-Cerda, H. Espinoza-Gomez, G. Alonso-Nunez, I.A. Rivero, Y. Gochi-Ponce and L.Z. Flores-Lopez (2017) "A green synthesis of copper nanoparticles using native cyclodextrins as stabilizing agents" *J. Saudi Chem. Soc.* **21**, 341-348.

[7] K. Ebrahimi, S. Shiravand and H. Mahmoudvand (2017) "Biosynthesis of copper nanoparticles using aqueous extract of capparid spinosa fruit and investigation of its antibacterial activity" *J. Marmara pHarm.* **21**, 866-87.

[8] T.M.D. Dang, T.T.T. Le, E. Fribourg-Blanc and M.C. Dang (2011) "The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method" *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotech.* **2**, 025004 (7 pages).

[9] V. Padil and M. Cernik (2013) "Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application" *Int. J. Nanomed.* **8**, 889-898.

[10] A.L. Colin-Gonzalez, R.A. Santana, C.A. Silva-Islas, M.E. Chanez-Cardenas, A. Santamaria and P.D. Maldonado (2012) "The antioxidant mechanisms underlying the aged garlic extract and s-allylcysteine-induced protection" *Oxid. Med. Cell. Long.* **907162** (16 pages).

[11] J. Imai, N. Ide, S. Nagae, T. Moriguchi, H. Matsuura and Y. Itakura (1993) "Antioxidant and Radical Scavenging Effects of Aged Garlic Extract and its Constituents" *Planta Med.* **60**, 417-420.

[12] A.M. Abdelmonem and R.M. Amin (2014) "Rapid green synthesis of metal nanoparticles using pomegranate polyphenols" *Int. J. Sci: Basic Appl. Res.* **15**, 57-65.

[۱۳] ع میرجلیلی، (۱۳۹۴) " مروری بر ترکیبات بیوشیمیایی و خواص دارویی انار " فصلنامه‌ی علمی پژوهشی گیاهان دارویی، دوره چهارم، شماره پنجاه و ششم، ۱-۲۲.

- [14] R. Zhang, J. Chen and X. Zhang (2017) "Extraction of intracellular protein from *Chlorella pyrenoidosa* using a combination of ethanol soaking, enzyme digest, ultrasonication and homogenization techniques" *Bioresource. Tech.* **17**, 31652-31658.
- [15] S.M. Sajadi, M. Nasrollahzadeh and M. Maham (2016) "Aqueous extract from seeds of *Silybum marianum* L. as a green material for preparation of the Cu/Fe₃O₄ nanoparticles: A magnetically recoverable and reusable catalyst for the reduction of nitroarenes" *J. Colloid Interface Sci.* **469**, pp 93-98.
- [16] D.I. Anwar and D. Mulyadi (2015) "Synthesis of Fe-TiO₂ composite as a pHotocatalyst for degradation of methylene blue" *J. Procedia Chem.* **17**, 49-54.
- [17] K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshan, M.V.B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul and R. Krishnan-Ayer (2008) "Heterogeneous pHotocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media" *J. PPhotochem. PHotobio C: PPhotochem. Rev.* **9**, 171-192.
- [۱۸] س س اردکانی، ر زندی‌پاک، (۱۳۹۵) "حذف رنگ متیل‌اورانژ از محیط‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی نیکل: مطالعه تعادلی و سینتیکی" *مجله سلامت و محیط زیست، فصلنامه ی علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، دوره نهم، شهریورماه، شماره دوم، ۲۴۷-۲۵۸.*
- [19] V. Polshettiwar and R.S. Varma (2010) "Green chemistry by nano-catalysis" *Green Chem.* **12**, 743-754.
- [20] T.M.D. Dang, T.T.T. Le, E. Fribourg-Blanc and M.C. Dang (2011) "Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method" *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotech.* **2**, 015009 (6 pages).
- [21] Q-L. Zhang, Z-M. Yang, B-J. Ding, X-Z. Lan and Y-J. Guo (2010) "Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride" *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **20**, 240-244. [22] M. Salavati-Niasari, N. Mir and F. Davar (2010) "A novel precursor for synthesis of metallic copper nanocrystals by thermal decomposition approach" *Appl. Surface Sci.* **256**, 4003-4008.
- [23] B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim and J.S. Kim (2007) "Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method" *J. Colloid Interface Sci.* **311**, 417-424.
- [24] H.P. Singh, N. Gupta and R.K. Sharma (2014) "EthnoPharmacological Damdei plant extract assisted synthesis of copper nanoparticles and evaluation in non-enzymatic kinetics of o-dianisidine oxidation" *J. Biomed. Therapeutic Sci.* **1**, 34-40.
- [25] S. Usha, K.T. Ramappa, Sh. Hiregoudar, G.D. Vasanthkumar and D.S. Aswathanarayana (2017) "Biosynthesis and characterization of copper nanoparticles from tulasi (*ocimum sanctum*) leaves" *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* **6**, 2219-2228.
- [26] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi and M. Khalaj (2014) "Green synthesis of copper nanoparticles using aqueous extract of the leaves of *Euphorbia esula* L and their catalytic activity for ligand-free Ullmann-coupling reaction and reduction of 4-nitrophenol" *RSC Adv.* **4**, 47313-47318.

- [27] M. Nasrollahzadeh and S.M. Sajadi (2015) "Green synthesis of copper nanoparticles using Ginkgo biloba L. leaf extract and their catalytic activity for the Huisgen [3+2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature" *J. Colloid Interface Sci.* **457**, 141-147.
- [28] L. Rastogi and J. Arunachalam (2013) "Green synthesis route for the size controlled synthesis of biocompatible gold nanoparticles using aqueous extract of garlic (*Allium sativum*)" *Adv. Mater. Lett.* **4**, 548-555.
- [29] M. Shanmugavadivu, S. Kuppusamy and R. Ranjithkumar (2014) "Synthesis of pomegranate peel extract mediated silver nanoparticles and its antibacterial activity" *Amer. J. Adv. Drug Deliv.* **2**, 174-182.
- [۳۰] ع مظفری، ا ساکی، ع فقیهی، س فتحی‌نیا، (۱۳۹۶) "بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر حذف آلاینده رنگزای نارنجی اسیدی ۷ توسط نانوذرات مگنتیت با به‌کارگیری روش مدلسازی رویه‌ی پاسخ استفاده از نرم افزار مینی‌تب" *مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست*، دوره نوزدهم، تیر ماه، شماره پنجم، ۱۶۰-۱۶۷.
- [31] N. Gupta, H.P. Singh and R.K. Sharma (2010) "Single-pot synthesis: Plant mediated gold nanoparticles catalyzed reduction of methylene blue in presence of stannous chloride" *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **367**, 102-107.
- [32] J.L.C. Huaman, K. Sato, S. Kurita, T. Matsumoto and B. Jeyadevan (2011) "Copper nanoparticles synthesized by hydroxyl ion assisted alcohol reduction for conducting ink" *J. Mater. Chem.* **21**, 7062-7069.
- [33] Y.T. Prabhu, K.V. Rao, V.S. Sai and T. Pavani (2017) "A facile biosynthesis of copper nanoparticles: A micro-structural and antibacterial activity investigation" *J. Saudi Chem. Soc.* **21**, 180-185.
- [34] S. Raja, V. Ramesh and V. Thivaharan (2017) "Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Calliandra haematocephala* leaf extract, their antibacterial activity and hydrogen peroxide sensing capability" *Arab. J. Chem.* **10**, 253-261.
- [35] T. Wang, X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj and R. Naidu (2014) "Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater" *Sci. Total Environ.* **466**, 210-213.
- [36] E. Soleimani and R. Taheri (2017) "Synthesis and surface modification of CuO nanoparticles: Evaluation of dispersion and lipophilic properties of modified nanoparticles" *Nano-Struct. Nano-Object.* **10**, 167-175.
- [37] L. Rastogi and J. Arunachalam (2011) "Sunlight based irradiation strategy for rapid green synthesis of highly stable silver nanoparticles using aqueous garlic (*Allium sativum*) extract and their antibacterial potential" *Mater. Chem. Phys.* **129**, 558-563.
- [38] G. Von White, P. Kerscher, R.M. Brown, J. D. Morella, W. McAllister, D. Dean, and C.L. Kitchens (2012) "Green synthesis of robust, biocompatible silver nanoparticles using garlic extract" *J. Nanomater.* **730746** (12 pages).

- [39] A. Mignani, S. Fazzini, B. Ballarin, E. Boanini, M.C. Cassani, C. Maccato, D. Barreca and D. Nanni (2015) "Mild fabrication of silica-silver nanocomposites as active platforms for environmental remediation" *RSC Adv.* **5**, 9600–9606.
- [40] B. Ganapuram, M. Alle, R. Dadigala, A. Dasari, V. Maragoni and V. Guttana (2015) "Catalytic reduction of methylene blue and Congo red dyes using green synthesized gold nanoparticles capped by salmalia malabarica gum" *Int. Nano Lett.* **5**, 215–222.
- [41] J. Zou, W. Gong, J. Ma, L. Li and J. Jiang (2015) "Efficient Catalytic Activity BiFeO₃ Nanoparticles Prepared by Novel Microwave-Assisted Synthesis" *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 1304–1311.
- [42] H. Devi, N. Singh and Th. Singh (2015) "A benign approach for synthesis of silver nanoparticles and their application in treatment of organic pollutant" *Arab J. Sci. Eng.* **41**, 2249-2256.

Abstract

In this research, for the first time from garlic and pomegranate extracts were used as a reducing and stabilizing agent for the preparation of copper nanoparticles from copper sulfate. These copper nanoparticles were characterized by XRD, UV-Visible and FT-IR spectrometry, SEM, TEM, TGA and EDX. A absorbance observed in (793 nm) in UV-Vis spectra of solution is due to surface plasma resonance of Cu NPs. The results of the XRD diffraction pattern showed that the average size of copper particles of garlic and pomegranate peel extracts are 65 and 92 nm, respectively. The morphology of synthesized nanoparticles by scanning electron microscopy shows that spherical copper nanoparticles are irregular. Transmission electron microscope estimates the average particle size of the garlic extract of about 70 nm. Finally, synthetic copper nanoparticles were used as nanocatalysts in the process of methylene blue resuscitation by NaBH_4 and the effect of different factors (concentration of paint, nanoparticles and pH) on this process was studied. Took. The results of the catalytic process analysis showed that in the same amounts of nanoparticles and NaBH_4 , increasing the color-seed concentration, more time is needed for the reduction process. If, at the same concentration of methylene blue, the increase in the amount of nanoparticles accelerates the reaction rate. The results of pH effect on catalytic action of copper nanoparticles showed that in certain amounts of nanoparticles, the rate of methylene blue reduction in the acid environment was more than the neutral medium and more than the alkaline medium.

Key words: *Green synthesis, copper nanoparticles, garlic extract, pomegranate peel extract, surface plasma resonance, nanocatalysis, methylene blue degradation, sodium borohydride*



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M.SC. Thesis in Inorganic chemistry

**Green synthesis of copper nanoparticles using extracts of garlic and
pomegrate peel and study of its catalytic activites**

By: Nazanin Ghazali

Supervisor:

Dr. Esmail Soleimani

July2018