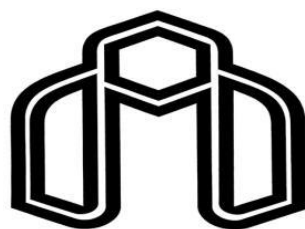


سُبْحَانَكَ يَا عَزِيزُ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

رساله دکتری شیمی معدنی

سنتز سبز نانوکامپوزیت نقره و مس - گرافن اکسید و مگنتیت با استفاده از عصاره

پوست های انار و پرتقال و بررسی فعالیت کاتالیزوری و فتوکاتالیزوری آنها

نگارنده: سید حامد ادیانی

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

استاد مشاور:

دکتر زینت السادات حسینی

بهمن ۱۳۹۸



بسمه تعالی

سپاس و ستایش مرخدای راجل و جلالة

که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است

و انوار حکمت او در دل شب تار، در فشان.

آفریدگاری که خویش را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود

و عمری و فرصتی عطا فرمود،

تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.





نهال را باران باید

تا بشوید غبار نشسته بر برگهایش و سیرایش کند از آب حیات

و آفتاب باید تا تاباند نیرو را و محکم کند

شاخه های تازه روئیده را،

به نام مادر بوسه ای باید زد،

دست هایی را که می شویند غبار خشکی روزگار را

و سیراب می کنند روح تشنه را

به نام پدر بوسه ای باید زد،

دست هایی را که می تابانند نیرو را

و محکم می کنند استواری پایه های زیستن را...



سپاسگزاری از

پدر و مادر عزیزم

به آن دو که سایه بان عشق و آرامشند

و تکیه گاه امن و آسایش

به برترین آموزگاران خوشبینی و امید

به پاس محبتها و زحمات بی دریغشان....

برادران و خواهر مهربانم

که با وجود پر مهرشان در تمامی دوران زندگی ام، امید موفقیت را در من زنده نگه داشته اند...



تقدیم به

آنانکه مرا آموختند تا بیا موزم؛

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار

بهترین پشتیبان است و به پاس محبت های بی دینشان که هرگز فروکش نمی کند

به آنانکه که نمی دانم از بزرگی شان بگویم یا معرفت، سخاوت، سکوت، مهربانی و...

صمیمانه این مجموعه را به استاد کرامت قدر، عالم و مشفق جناب آقای دکتر "اسماعیل سلیمانی" که

راهنمایی های ایشان، همواره روشنگر راهم بوده تقدیم می نمایم.

همچنین از استاد فرهیخته و فرزانه سرکار خانم دکتر "زینت السادات حسینی" خالصانه تشکر

و قدر دانی می نمایم.

تعهدنامه

اینجانب سید حامد ادیانی دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده رساله «سنتر سبز نانوکامپوزیت نقره و مس - گرافن اکسید و مگنتیت با استفاده از عصاره پوست های انار و پرتقال و بررسی فعالیت کاتالیزوری و فتو کاتالیزوری آنها» تحت راهنمایی آقای دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این رساله توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققین دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در این رساله 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 است 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 رساله تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج شده از رساله رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این رساله، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در این رساله بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در این پژوهش، سنتز سبز و نشاندن نانوذرات نقره بر روی مگنتیت (Fe_3O_4)، گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) و مگنتیت/گرافن اکسید کاهش یافته ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$) با استفاده از عصاره پوست انار انجام شد. همچنین سنتز و نشاندن نانوذرات نقره و مس بر روی Fe_3O_4 با استفاده از عصاره پوست پرتقال انجام شد. عصاره ها در فرآیند سنتز نانوذرات نقش کاهنده و پایدارکننده را داشتند. ساختار و مورفولوژی نانوذرات و نانو کامپوزیت های سنتزی به وسیله روش های متداول UV-vis، FT-IR، XRD، FE-SEM، EDS، Raman، VSM و TEM مورد بررسی قرار گرفت. کارایی نانوذرات و نانو کامپوزیت های سنتزی در فرآیند کاهش کاتالیزوری ۴-نیتروفنول و رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله بعد، کارایی نانوذرات و نانو کامپوزیت های سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال در فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند کاهش کاتالیزوری با استفاده از سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) به عنوان عامل کاهنده و در دمای اتاق و محلول آبی انجام شد. فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری در حضور هیدروژن پراکسید (H_2O_2) به عنوان عامل اکسنده و تحت تابش لامپ UV انجام شد و تاثیر مقادیر نانوکاتالیزور و عامل اکسنده مورد مطالعه قرار گرفت. سرانجام، کارایی کاتالیزوری نانوذرات Fe_3O_4 ، نانو کامپوزیت های نقره/مگنتیت ($\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) و مس/مگنتیت ($\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) سنتز شده با استفاده از عصاره پوست پرتقال در واکنش های سه جزیی سنتز مشتقات ۳،۱-سیکلوپنتادی آن بررسی و مقادیر بهینه نانوکاتالیزور ها تعیین شد. این واکنش ها تحت شرایط بدون حلال و در دمای اتاق انجام شد. نتایج نشان داد که کارایی کاتالیزوری نانو کامپوزیت ها نسبت به نانوذرات بهتر است که دلیل آن را می توان به اثر هم افزایی نسبت داد.

واژه های کلیدی: سنتز سبز، نانوذرات نقره، نانوذرات مس، مگنتیت (Fe_3O_4)، گرافن اکسید کاهش یافته (RGO)، عصاره پوست انار و پرتقال، کاهش کاتالیزوری، تخریب فتو کاتالیزوری، ۴-نیتروفنول، متیلن بلو، متیل گرین، متیل اورانژ، ۳،۱-سیکلوپنتادی آن

[1] Sayyed Hamed Adyani and Esmail Soleimani, Green synthesis of Ag/Fe₃O₄/RGO nanocomposites by *Punica Granatum* peel extract: Catalytic activity for reduction of organic pollutants, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 2711-2730.

[2] Sayyed Hamed Adyani, Esmail Soleimani and Zinatossadat Hossaini, Silver and copper–magnetite nanocomposites as green and magnetic recoverable catalysts for the preparation of cyclopentadiene derivatives from a tri-component condensation, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2019, **128**, 885-901.

[3] Seyed Hamed Adyani and Esmail Soleimani, Green synthesis of Ag/Fe₃O₄ nanocomposite using *Citrus sinensis* peel extract and its catalytic activity for the reduction of organic dyes, 20th Iranian Chemistry Congress, July 17-19 2018, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

[3] Seyed Hamed Adyani and Esmail Soleimani, Green synthesis of Ag/RGO nanocomposite using *Punica Granatum* peel extract and its catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, 20th Iranian Chemistry Congress, July 17-19 2018, Ferdowsi University of Mashhad, Iran.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول مقدمه و تئوری
۲-۱	۱-۱- پیشگفتاری بر فناوری نانو
۳-۱	۲-۱- ابعاد نانو
۳-۱	۳-۱- خواص نانومواد
۶-۱	۴-۱- کاربرد نانومواد: کاتالیزور های نانو
۸-۱	۵-۱- روش های تهیه نانوذرات
۹-۱	۶-۱- تهیه نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهی
۱۰-۱	۷-۱- عصاره گیاهان
۱۱-۱	۸-۱- روش های عصاره گیری
۱۱-۱-۱	۱-۸-۱- روش سوکسله
۱۲-۱-۱	۲-۸-۱- روش خیساندن
۱۳-۱-۱	۳-۸-۱- روش پرکولاسیون
۱۴-۱-۱	۴-۸-۱- روش دم کردن
۱۴-۱-۱	۵-۸-۱- روش التراسونیک
۱۵-۱-۱	۹-۱- عصاره پوست انار
۱۶-۱-۱	۱۰-۱- عصاره پوست پرتقال
۱۷-۱-۱	۱۱-۱- نانوذرات نقره
۱۷-۱-۱	۱۲-۱- نانوذرات مس
۱۸-۱-۱	۱۳-۱- نانوذرات مگنتیت
۱۸-۱-۱	۱۴-۱- نانوذرات گرافن اکسید
۲۰-۱-۱	۱۵-۱- نگرانی زیست محیطی ناشی از پساب های رنگی
۲۱-۱-۱	۱۶-۱- روش های حذف آلودگی های ناشی از پساب های رنگی
۲۱-۱-۱	۱-۱۶-۱- روش های بیولوژیکی
۲۲-۱-۱	۲-۱۶-۱- روش های فیزیکی
۲۳-۱-۱	۳-۱۶-۱- روش های شیمیایی
۲۴-۱-۱	۱-۳-۱۶-۱- H_2O_2/UV
۲۵-۱-۱	۲-۳-۱۶-۱- واکنش فنتون
۲۷-۱-۱	۳-۳-۱۶-۱- واکنش های ازونه شدن
۲۸-۱-۱	۴-۳-۱۶-۱- اکسایش فتو کاتالیزوری

۳۱	-----	کاهش کاتالیزوری	۱۷-۱
۳۱	-----	واکنش های چند جزئی	۱۸-۱
۳۲	-----	دی ان ها	۱۹-۱
۳۳	-----	روش های گزارش شده سنتز دی ان ها	۲۰-۱
۳۶	-----	مروری بر کارهای گذشته	۲۱-۱
۳۹	-----	فصل دوم بخش تجربی	
۴۰	-----	دستگاه ها و مواد مورد استفاده	۱-۲
۴۰	-----	دستگاه ها	۱-۱-۲
۴۰	-----	طیف سنجی UV-vis	۱-۱-۱-۲
۴۰	-----	طیف سنجی FT-IR	۲-۱-۱-۲
۴۰	-----	الگوی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD)	۳-۱-۱-۲
۴۰	-----	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)	۴-۱-۱-۲
۴۱	-----	میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	۵-۱-۱-۲
۴۱	-----	آنالیز VSM	۶-۱-۱-۲
۴۱	-----	طیف سنجی رامان	۷-۱-۱-۲
۴۱	-----	دستگاه فتو کاتالیزور (راکتور UV)	۸-۱-۱-۲
۴۲	-----	مواد شیمیایی	۲-۱-۲
۴۲	-----	روش کار تهیه عصاره و نانومواد	۲-۲
۴۲	-----	عصاره گیری پوست های انار و پرتقال	۱-۲-۲
۴۳	-----	اندازه گیری مقدار ترکیبات فنولی عصاره ها	۱-۱-۲-۲
۴۴	-----	ارزیابی فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره ها	۲-۱-۲-۲
۴۵	-----	سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره پوست انار	۲-۲-۲
۴۵	-----	سنتز نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از عصاره پوست انار	۳-۲-۲
۴۵	-----	سنتز نانوذرات گرافن اکسید (GO)	۴-۲-۲
۴۶	-----	سنتز نانوذرات گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) با استفاده از عصاره پوست انار	۵-۲-۲
۴۶	-----	سنتز نانوکامپوزیت Ag/RGO با استفاده از عصاره پوست انار	۶-۲-۲
۴۶	-----	سنتز نانوکامپوزیت Ag/ Fe_3O_4 با استفاده از عصاره پوست انار	۷-۲-۲
۴۷	-----	سنتز نانوکامپوزیت Fe_3O_4 /RGO با استفاده از عصاره پوست انار	۸-۲-۲
۴۷	-----	سنتز نانوکامپوزیت Ag/ Fe_3O_4 /RGO با استفاده از عصاره پوست انار	۹-۲-۲
۴۸	-----	سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره پوست پرتقال	۱۰-۲-۲
۴۸	-----	سنتز نانوذرات مس با استفاده از عصاره پوست پرتقال	۱۱-۲-۲
۴۸	-----	سنتز نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از عصاره پوست پرتقال	۱۲-۲-۲
۴۹	-----	سنتز نانوکامپوزیت Ag/ Fe_3O_4 با استفاده از عصاره پوست پرتقال	۱۳-۲-۲
۴۹	-----	سنتز نانوکامپوزیت Cu/ Fe_3O_4 با استفاده از عصاره پوست پرتقال	۱۴-۲-۲

- ۳-۲- کاهش کاتالیزوری آلاینده های آلی ----- ۴۹
- ۱-۳-۲- کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول ----- ۴۹
- ۲-۳-۲- کاهش کاتالیزوری رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ ----- ۵۰
- ۴-۲- تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ ----- ۵۰
- ۱-۴-۲- بررسی تاثیر اکسنده H_2O_2 در فرآیند تخریب رنگ ها با گذشت زمان و تعیین مقدار بهینه آن ----- ۵۱
- ۲-۴-۲- تعیین مقدار بهینه نانوذرات Ag، Cu و Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 ----- ۵۱
- ۳-۴-۲- بررسی تاثیر نانوذرات Ag، Cu و Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 در فرآیند تخریب رنگ ها با گذشت زمان در حضور تابش UV ----- ۵۱
- ۵-۲- واکنش سه جزیی تهیه مشتقات ۳،۱-سیکلوپنتادی ان با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 ----- ۵۲
- فصل سوم بحث و نتیجه گیری ----- ۵۳
- ۱-۳- نتایج مربوط به آنالیز عصاره ها ----- ۵۴
- ۱-۱-۳- نتایج مربوط به اندازه گیری مقدار ترکیبات فنولی عصاره ها ----- ۵۴
- ۲-۱-۳- ارزیابی فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره ها ----- ۵۴
- ۳-۱-۳- طیف UV-vis عصاره ها ----- ۵۶
- ۴-۱-۳- طیف FT-IR عصاره ها ----- ۵۷
- ۲-۳- نتایج مربوط به آنالیز نانومواد ----- ۵۹
- ۱-۲-۳- طیف UV-vis نانوذرات نقره و مس ----- ۵۹
- ۲-۲-۳- طیف UV-vis نانوذرات GO ----- ۶۱
- ۳-۲-۳- طیف FT-IR نانومواد ----- ۶۲
- ۴-۲-۳- الگوی پراش XRD نانومواد ----- ۶۷
- ۵-۲-۳- تصاویر FE-SEM نانومواد ----- ۷۲
- ۶-۲-۳- طیف EDS نانومواد ----- ۷۸
- ۷-۲-۳- طیف VSM نانومواد ----- ۸۱
- ۸-۲-۳- طیف رامان نانومواد ----- ۸۴
- ۹-۲-۳- تصاویر TEM نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ ----- ۸۵
- ۳-۳- کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ ----- ۸۷
- ۱-۳-۳- کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول ----- ۸۷
- ۲-۳-۳- کاهش کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ ----- ۹۳
- ۴-۳- تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ ----- ۱۰۸
- ۱-۴-۳- بررسی تاثیر اکسنده H_2O_2 در فرآیند تخریب رنگ ها با گذشت زمان و تعیین مقدار بهینه آن ----- ۱۰۸
- ۲-۴-۳- بررسی رفتار فتو کاتالیزوری نانوکاتالیزور ها در فرآیند تخریب رنگ ها ----- ۱۰۹
- ۳-۴-۳- بررسی تاثیر نانوکاتالیزور ها در تخریب رنگ ها تحت تابش UV ----- ۱۱۱

۳-۵- سنتز ۳،۱-سیکلوپنتادی ان ها با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 ----- ۱۲۶

۳-۶- نتیجه گیری ----- ۱۳۰

۳-۷- پیشنهادات و آینده نگری ----- ۱۳۰

منابع ----- ۱۳۲

فهرست جدول ها

- جدول ۳-۱ مقادیر ترکیبات فنولی (TPC) عصاره های پوست انار و پوست پرتقال ----- ۵۴
- جدول ۳-۲ مقادیر مربوط به قدرت آنتی اکسیدانی عصاره پوست انار در غلظت های متفاوت ----- ۵۵
- جدول ۳-۳ مقادیر مربوط به قدرت آنتی اکسیدانی عصاره پوست پرتقال در غلظت های متفاوت ----- ۵۶
- جدول ۳-۴ نتایج مربوط به زمان کاهش کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکاتالیزور های سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۹۷
- جدول ۳-۵ نتایج مربوط به زمان کاهش کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکاتالیزور های سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال ----- ۹۷
- جدول ۳-۶ نتایج مربوط به زمان کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ بازیابی شده در پنج چرخه متوالی ----- ۱۰۶
- جدول ۳-۷ نتایج مربوط به زمان کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 بازیابی شده در پنج چرخه متوالی ----- ۱۰۷
- جدول ۳-۸ نتایج مربوط به زمان تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکاتالیزور های سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال ----- ۱۱۲
- جدول ۳-۹ نتایج مربوط به زمان تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 بازیابی شده در پنج چرخه متوالی ----- ۱۲۴
- جدول ۳-۱۰ نتایج مربوط به زمان تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 بازیابی شده در پنج چرخه متوالی ----- ۱۲۵
- جدول ۳-۱۱ تعیین بهترین مقدار نانوکاتالیزور ها در سنتز فرآورده ۴a ----- ۱۲۷
- جدول ۳-۱۲ بازده واکنش های سنتز مشتقات ۳،۱-سیکلوپنتادی ان در حضور نانوکاتالیزور ها ----- ۱۲۷
- جدول ۳-۱۳ بازده واکنش های سنتز فرآورده ۴a با استفاده از نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 بازیابی شده ----- ۱۲۹

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱ ساختار مولکولی ترکیبات شیمیایی موجود در عصاره و مسئول کاهش یون های فلزی و تبدیل آنها به نانوذرات ----- ۱۰
- شکل ۱-۲ ساختار مولکولی گرافن اکسید ----- ۱۹
- شکل ۱-۳ تولید رادیکال هیدروکسیل در فرآیند های اکسایش پیشرفته ----- ۲۴
- شکل ۱-۴ مکانیسم عمل فتوکاتالیزوری Fe_3O_4 ، فرآیند های اکسایش - کاهش حاصل از برانگیختگی نوار ظرفیت در سطح نیمه رسانا ----- ۳۰
- شکل ۱-۵ روش های سنتز مشتقات مختلف دی ان های حلقوی پنج عضوی ----- ۳۵
- شکل ۱-۲ تغییرات غلظت پلی فنلها (mgmL) بر حسب جذب عصاره ----- ۴۴
- شکل ۱-۳ طیف UV-vis عصاره پوست انار ----- ۵۷
- شکل ۲-۳ طیف UV-vis عصاره پوست پرتقال ----- ۵۷
- شکل ۳-۳ طیف FT-IR عصاره پوست انار ----- ۵۸
- شکل ۴-۳ طیف FT-IR عصاره پوست پرتقال ----- ۵۹
- شکل ۵-۳ طیف UV-vis نانوذرات نقره سنتزی با استفاده از عصاره آبکی پوست انار ----- ۶۰
- شکل ۶-۳ طیف UV-vis نانوذرات نقره سنتزی با استفاده از عصاره آبکی پوست پرتقال ----- ۶۰
- شکل ۷-۳ طیف UV-vis نانوذرات مس سنتزی با استفاده از عصاره آبکی پوست پرتقال ----- ۶۱
- شکل ۸-۳ طیف UV-vis سوسپانسیون آبکی نانوذرات (a) GO و (b) RGO تهیه شده با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۶۲
- شکل ۹-۳ طیف FT-IR نانوذرات GO ----- ۶۴
- شکل ۱۰-۳ طیف FT-IR نانوذرات RGO تهیه شده با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۶۴
- شکل ۱۱-۳ طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag/RGO سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۶۵
- شکل ۱۲-۳ طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۶۵
- شکل ۱۳-۳ طیف FT-IR نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۶۶
- شکل ۱۴-۳ طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال ----- ۶۶
- شکل ۱۵-۳ طیف FT-IR نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال ----- ۶۷
- شکل ۱۶-۳ الگوی پراش XRD (a) نانوذرات نقره، (b) Fe_3O_4 و (c) RGO و نانوکامپوزیت های (d) Ag/RGO، (e) Ag/Fe_3O_4 و (f) $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۷۰
- شکل ۱۷-۳ الگوی پراش XRD (a) نانوذرات نقره، (b) مس و (c) Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های (d) Ag/Fe_3O_4 و (e) Cu/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال ----- ۷۱
- شکل ۱۸-۳ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت Ag/RGO سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار با مقیاس (a) ۲۰۰ و (b) ۵۰۰ نانومتر ----- ۷۳

- شکل ۳-۱۹ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار با مقیاس (a) ۲۰۰ و (b) ۵۰۰ نانومتر ----- ۷۳
- شکل ۳-۲۰ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار با مقیاس (a) ۲۰۰، (b) ۵۰۰ و (c) ۱۰۰۰ نانومتر ----- ۷۴
- شکل ۳-۲۱ تصاویر FE-SEM نانوذرات Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال با مقیاس (a) ۲۰۰، (b) ۵۰۰ و (c) ۱۰۰۰ نانومتر ----- ۷۵
- شکل ۳-۲۲ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال با مقیاس (a) ۲۰۰، (b) ۵۰۰ و (c) ۱۰۰۰ نانومتر ----- ۷۶
- شکل ۳-۲۳ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال با مقیاس (a) ۲۰۰، (b) ۵۰۰ و (c) ۱۰۰۰ نانومتر ----- ۷۷
- شکل ۳-۲۴ طیف EDS نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۷۹
- شکل ۳-۲۵ طیف EDS نانوکامپوزیت (a) Ag/Fe_3O_4 و (b) Cu/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال ----- ۸۰
- شکل ۳-۲۶ طیف VSM نانوذرات Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۸۲
- شکل ۳-۲۷ طیف VSM نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۸۲
- شکل ۳-۲۸ طیف VSM نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ----- ۸۳
- شکل ۳-۲۹ طیف VSM (a) نانوذرات Fe_3O_4 ، نانوکامپوزیت های (b) Ag/Fe_3O_4 و (c) Cu/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال ----- ۸۳
- شکل ۳-۳۰ طیف رامان (a) نانوذرات GO و نانوکامپوزیت های (b) Ag/RGO ، (c) $Ag/Fe_3O_4/RGO$ (۱۱۰۰-⁻¹) ----- ۸۵
- شکل ۳-۳۱ تصاویر TEM نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار با مقیاس (a) ۱۰۰ و (b) ۳۰۰ نانومتر ----- ۸۶
- شکل ۳-۳۲ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله $NaBH_4$ در حضور نانوذرات نقره ----- ۹۰
- شکل ۳-۳۳ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله $NaBH_4$ در حضور نانوکامپوزیت Ag/RGO ----- ۹۰
- شکل ۳-۳۴ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله $NaBH_4$ در حضور نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 ----- ۹۱
- شکل ۳-۳۵ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله $NaBH_4$ در حضور نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ ----- ۹۱
- شکل ۳-۳۶ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله $NaBH_4$ در حضور نانوذرات مس ----- ۹۲
- شکل ۳-۳۷ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله $NaBH_4$ در حضور نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 ----- ۹۲
- شکل ۳-۳۸ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله $NaBH_4$ در حضور نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 ----- ۹۳

- شکل ۳-۳۹ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوذرات نقره ----- ۹۸
- شکل ۳-۴۰ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت Ag/RGO ----- ۹۹
- شکل ۳-۴۱ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ ----- ۱۰۰
- شکل ۳-۴۲ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ ----- ۱۰۱
- شکل ۳-۴۳ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوذرات نقره ----- ۱۰۲
- شکل ۳-۴۴ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوذرات مس ----- ۱۰۳
- شکل ۳-۴۵ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ ----- ۱۰۴
- شکل ۳-۴۶ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ ----- ۱۰۵
- شکل ۳-۴۷ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ بازیابی شده با مقیاس (a) ۲۰۰ و (b) ۵۰۰ نانومتر ----- ۱۰۷
- شکل ۳-۴۸ نتایج مربوط به تعیین بهترین نسبت غلظت H_2O_2 به غلظت رنگ در تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۴۵ دقیقه ----- ۱۱۳
- شکل ۳-۴۹ تعیین بهترین نسبت غلظت نانوذرات نقره به غلظت رنگ در تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۱۵ دقیقه ----- ۱۱۴
- شکل ۳-۵۰ تعیین بهترین نسبت غلظت نانوذرات مس به غلظت رنگ در تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۱۵ دقیقه ----- ۱۱۵
- شکل ۳-۵۱ تعیین بهترین نسبت غلظت نانوذرات Fe_3O_4 به غلظت رنگ در تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۱۵ دقیقه ----- ۱۱۶
- شکل ۳-۵۲ تعیین بهترین نسبت غلظت نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ به غلظت رنگ در تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۱۵ دقیقه ----- ۱۱۷
- شکل ۳-۵۳ تعیین بهترین نسبت غلظت نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ به غلظت رنگ در تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۱۵ دقیقه ----- ۱۱۸
- شکل ۳-۵۴ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری در حضور نانوذرات نقره ----- ۱۱۹
- شکل ۳-۵۵ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری در حضور نانوذرات مس ----- ۱۲۰

- شکل ۳-۵۶ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری در حضور نانوذرات Fe_3O_4 ----- ۱۲۱
- شکل ۳-۵۷ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری در حضور نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 ----- ۱۲۲
- شکل ۳-۵۸ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری در حضور نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 ----- ۱۲۳

فهرست طرح ها

- طرح ۱-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از فسفات های غیر فعال ----- ۳۳
- طرح ۲-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از آلکنیل سیلان ها ----- ۳۳
- طرح ۳-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از ترکیبات آلی لیتیم دار ----- ۳۴
- طرح ۴-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از N -آریل سولفونیل آلدایمین ها ----- ۳۴
- طرح ۵-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از جفت شدگی سوزوکی ----- ۳۴
- طرح ۶-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از آریل و آلکنیل سیان دار شدن آلکین ها ----- ۳۵
- طرح ۱-۳ فرآیند کاهش رادیکال آزاد DPPH ----- ۵۵
- طرح ۲-۳ فرآیند کاهش ۴-نیترو فنول به ۴-آمینو فنول ----- ۸۹
- طرح ۳-۳ فرآیند کاهش رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ ----- ۹۶
- طرح ۴-۳ سنتز مشتقات ۳،۱-سیکلوپنتادی ان ----- ۱۲۶
- طرح ۵-۳ مکانیسم پیشنهادی سنتز مشتقات ۳،۱-سیکلوپنتادی ان ----- ۱۲۹

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- پیشگفتاری بر فناوری نانو

نانوفناوری^۱ شامل ابداع و یا دستکاری مواد در مقیاس نانومتر می باشد که این امر بوسیله کوچک کردن گروه های منفرد اتم ها و یا تصفیه و کاهش حجم گروه های حجیم صورت می گیرد. یک نانومتر برابر با 10^{-9} متر و یا یک میلیونیم میلی متر است. یکی از شاخه های مهم نانوفناوری، نانوشیمی است. نانوشیمی عبارت است از شیمی سنتزی برای ساخت واحد های ساختاری با اندازه، شکل، ترکیب، سطح بار و گروه های عاملی متفاوت در مقیاس نانو [۱]. کاربرد گسترده نانوذرات در واکنش های شیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی بیانگر اهمیت و تاثیر علوم نانو بر شیمی است. زمانی که ابعاد مواد به صورت نانو در می آید، خواص آن تغییر کرده و دارای ویژگی های جدید و منحصر به فردی می شوند. خواص مواد را می توان به دو بخش فیزیکی و شیمیایی تقسیم بندی کرد. رنگ، شفافیت، خواص الکتریکی، خواص مغناطیسی، سختی، حلالیت و نقطه ذوب جزو خواص فیزیکی و سرعت واکنش و واکنش پذیری جزو خواص شیمیایی هستند. خواص شیمیایی یک ماده را نمی توان به طور مستقل اندازه گیری کرد. به عبارت دیگر، مقدار یک کمیت شیمیایی در طی واکنش و برهمکنش یک ماده با مواد دیگر مشخص می شود. واکنش پذیری یا تمایل یک ماده برای واکنش با سایر مواد، جزو مهمترین خواص شیمیایی است. در شرایط عادی، خواص یک ماده خاص تا حد قابل قبولی ثابت بوده و به همین دلیل ما می توانیم مواد را از روی خواص آنها شناسایی کنیم اما همین مواد در مقیاس نانو رفتار متفاوتی از خود نشان می دهند. موضوع جذابیت و مورد توجه بودن مقیاس نانو نیز مربوط به خواص نانومواد است. با در نظر گرفتن اینکه کوچک کردن ذرات یک تغییر فیزیکی است و ما انتظار نداریم که با این تغییر، ویژگی های اصلی ماده تغییر کند اما یافته های دانشمندان نشان می دهد که خواص یک ماده خاص در مقیاس نانو بسیار متفاوت از مقیاس ماکرو است. به عنوان مثال، اندازه مواد معمولی نظیر کربن یا سیلیس

^۱ Nanotechnology

وقتی به ابعاد نانو کاهش می یابند، واکنش پذیری و هدایت الکتریکی بسیار بالایی که در مقیاس میکرو یا ماکرو دارا نیستند را از خود نشان می دهند.

۲-۱- ابعاد نانو

نانو از کلمه یونانی "nanos" به معنی کوتوله اقتباس شده است. فناوری نانو درباره ساختار ها یا موادی با اندازه بسیار کوچک در مقیاس چند نانومتر بحث می کند. اهمیت مقیاس نانو در تغییر خواص مواد در این ابعاد است. خواصی که مواد در ابعاد معمولی دارند و مشخصه یک ماده هستند مانند استحکام، انعطاف پذیری، رسانایی الکتریکی، خواص مغناطیسی، رنگ و واکنش پذیری در ابعاد نانو تغییر کرده و ویژگی های جدیدی به وجود می آید. ابعاد کوچک، اجازه کارآمدی بیشتر در یک فضای معین را می دهند. لازم به ذکر است که خواص مواد به شدت تابع نحوه چیدمان اتم ها نیز می باشد. برای مثال دو ماده الماس و گرافیت از اتم های کربن تشکیل شده اند اما ویژگی های متفاوتی دارند. الماس دارای استحکام بالایی بوده و عایق جریان الکتریسیته می باشد؛ در حالی که گرافیت نرم بوده و تا حدی رسانای جریان الکتریسیته است. تفاوت این دو ماده تنها در نحوه چیدمان اتم های کربن، طول پیوند و زاویه پیوند است. بنابراین با تغییر چیدمان اتم ها می توان به مواد جدید با خواص بهبود داده شده دست یافت. امروزه با پیشرفت علم نانو و تجهیزات مربوط به آن امکان تغییر چیدمان اتم ها و مرتب سازی آن ها به صورت دلخواه فراهم شده است.

۳-۱- خواص نانومواد

به طور کلی مواد دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع هستند. اگر حداقل یکی از این ابعاد در مقیاس نانو باشد، به آن ماده نانوساختار گفته می شود. نانومواد بر حسب ابعادی از آن ها که در مقیاس نانو قرار دارد به چهار دسته کلی تقسیم می شوند که عبارتند از:

الف) نانومواد صفر بعدی که شامل فولرن ها^۱، نانوپودر ها^۲، درخت سان ها^۳، نانونقاط کوانتومی^۴ و نانوذرات^۵ می باشند.

ب) نانومواد یک بعدی که شامل نانوسیم ها^۶ و نانولوله ها می باشند.

ج) نانومواد دو بعدی که شامل صفحات گرافن^۷ و نانوروکش ها می باشند.

د) نانومواد سه بعدی که شامل نانوکامپوزیت ها^۸ و نانوحفره ها می باشند.

بطور کلی خواص نانوذرات به جنس و اندازه آنها بستگی دارد. همه خواصی که در نانوذرات ایجاد می شود را می توان با دو عامل افزایش نسبت سطح به حجم و گسسته شدن تراز های انرژی توجیه کرد.

الف) خواص نوری

با تغییر اندازه نانوذرات فاصله تراز های انرژی در آنها تغییر می کند. هر چه اندازه نانوذرات کوچکتر شود، فاصله بین تراز های انرژی بیشتر و هر چه اندازه بزرگتر شود، فاصله بین تراز های انرژی کمتر می شود. با در نظر گرفتن این مطلب می توان با تغییر اندازه نانوذرات، فاصله بین تراز های انرژی آنها را طوری تنظیم کرد که امواجی خاص با فرکانسی مشخص را جذب کنند.

ب) خواص مغناطیسی

¹ Fullerenes

² Nano powders

³ Dendrimers

⁴ Quantum dots

⁵ Nano Particles

⁶ Nano Wiers

⁷ Graphene

⁸ Nanocomposites

در طبیعت سه عنصر آهن، نیکل و کبالت دارای خواص مغناطیسی هستند. سایر عناصر و ترکیبات به تنهایی دارای خواص مغناطیسی نمی باشند و این موضوع، یک محدودیت به شمار می رود. یکی از خواص جالب و کاربردی که در ابعاد نانو ایجاد می شود، این است که بسیاری از موادی که در ابعاد معمولی فاقد خواص مغناطیسی هستند، در کمتر از یک اندازه مشخص در محدوده نانو می توانند خواص مغناطیسی داشته باشند. دلیل ایجاد خواص مغناطیسی در مقیاس نانو، افزایش بسیار زیاد سطح و ایجاد پیوند های شکسته شده روی سطح است. هنگامی که یک پیوند برقرار می شود، دو الکترون در یک اوربیتال در دو جهت مخالف هم قرار می گیرند. این طرز قرار گرفتن باعث می شود تا میدان های مغناطیسی یکدیگر را خنثی کنند در حالیکه پیوند شکسته شده و یا ناقص به این مفهوم است که در اوربیتال یک تک الکترون موجود است و الکترون دیگری میدان مغناطیسی آن را خنثی نمی کند. در مقیاس نانو به این دلیل که کسر اتم های روی سطح و پیوند های شکسته شده خیلی زیاد است، باعث می شود اکثر مواد بتوانند خواص مغناطیسی داشته باشند. در نتیجه محدودیت ذکر شده در بالا برطرف شده و با در نظر گرفتن کاربرد گسترده مواد مغناطیسی، مواد جدیدی با خواص بهبود یافته می توانند تولید شوند.

ج) خواص کاتالیزوری

کاتالیزور ها موادی هستند که با کاهش انرژی فعالسازی¹ واکنش، سرعت واکنش را افزایش می دهند. عامل کلیدی و موثر در کارایی کاتالیزور ها مساحت سطح آنها می باشد. نانوذرات نیز به دلیل مساحت سطح بالایی که دارند می توانند به عنوان یک کاتالیزور کارآمد مورد استفاده قرار گیرند.

¹Activation Energy

دو عامل اصلی که سبب شده است مواد نانوساختار رفتار و خواصی متفاوت از مواد در ابعاد معمولی از خود بروز دهند شامل اثرات سطحی و اثرات کوانتومی می باشند. این دو عامل خواص فیزیکی و شیمیایی مواد نانوساختار شامل واکنش پذیری، خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی، مغناطیسی و ... را تحت تاثیر قرار می دهند [۲]. بطور کلی ذرات به محض آنکه به اندازه کافی کوچک شوند رفتار هایی با ماهیت مکانیک کوانتومی از خود نشان می دهند. به عنوان مثال می توان به خواص نقاط کوانتومی اشاره کرد. نقاط کوانتومی بلور هایی در اندازه نانو می باشد که از خود نور ساطع می کنند. این نقاط گاهی اتم های مصنوعی نیز نامیده می شوند، چون الکترون های آزاد آن ها مشابه الکترون های محبوس در اتم ها، حالات گسسته و مجازی از انرژی را اشغال می کنند [۳].

۱-۴- کاربرد نانومواد: کاتالیزور های نانو

امروزه استفاده از نانوذرات فلزی به عنوان کاتالیزور های ناهمگن در واکنش های مختلف آلی، از اهمیت ویژه ای برخوردار است [۴]. فلزات واسطه جدول تناوبی عناصر، رایج ترین کاتالیزور ها هستند. از نانوذرات فلزی به عنوان کاتالیزور، در صنایع دارویی استفاده می شود. همچنین این نانوذرات به دلیل دارا بودن خواص مغناطیسی در دستگاه های الکترونیکی و حسگرهای با حساسیت بالا به کار گرفته می شود [۵-۸]. استفاده از کاتالیزور ها در صنایع مختلف شیمیایی مانند داروسازی، رنگ و پتروشیمی هزینه تولید فرآورده را به شدت کاهش داده و امکان گوناگونی فرآورده ها را فراهم می سازند. برخی از مهمترین مزایای استفاده از نانوکاتالیزور ها شامل افزایش در سرعت، بازده و گزینش پذیری فرآیند های شیمیایی، صرفه جویی در مصرف انرژی، افزایش خلوص فرآورده ها می باشد. یک کاتالیزور مناسب باید دارای ویژگی هایی نظیر فعالیت و بازده بالا، گزینش پذیری، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش، مصرف پایین انرژی و طول عمر بالا باشد.

کاتالیزور ها به دو گروه همگن و ناهمگن تقسیم بندی می شوند. کاتالیزور های همگن^۱ با واکنش دهنده هم فاز می باشند و به صورت یکنواخت در ظرف پراکنده اند و معمولا برای فاز مایع استفاده می شوند. کاتالیزور های ناهمگن^۲ با واکنش دهنده در دو فاز مختلف قرار می گیرند و معمولا از طریق سطح خود، تبدیل واکنش دهنده های گازی و یا مایع به فرآورده را کاتالیز می نمایند. کاتالیزور های همگن از فعالیت، سرعت و گزینش پذیری بالایی برخوردارند در حالی که بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور های ناهمگن ساده تر است. به همین دلیل، طراحی کاتالیزور هایی که بازیابی آن ها آسان باشد، هدف ارزشمندی برای شیمی دانان به شمار می رود.

نانوکاتالیزور ها علیرغم برخورداری از مزایای خاص، دارای معایبی نیز می باشند. نانومتری بودن ابعاد این ترکیبات منجر به ایجاد مشکلی اساسی در جداسازی آن ها شده است. با توجه به اهمیت و کاربرد گسترده نانوذرات، مطالعات زیادی در زمینه سنتز و پایدار کردن آن ها بر روی بستر های مختلف صورت گرفته است که این امر جهت جلوگیری از به هم پیوستن، کلوخه شدن و تراکم نانوذرات ضروری است [۹ و ۱۰]. در کاتالیزور های همگن، سطح موثر تماس در ابعاد مولکولی وجود دارد، به عبارت دیگر مولکول های کاتالیزور با مولکول های واکنش دهنده درگیر شده و واکنش را از مسیری با انرژی فعالسازی پایین تر پیش می برد. در کاتالیزور های ناهمگن، به دلیل هم فاز نبودن کاتالیزور با واکنش دهنده سطح موثر تماس پایین بوده و این ویژگی یکی از معایب بزرگ آن محسوب می شود. به منظور رفع این معضل، دانشمندان به سمت کوچک سازی ابعاد کاتالیزور های ناهمگن رفته و این فرآیند کوچک سازی را تا ابعاد میکرو و سپس نانو پیش برده اند. با کوچک شدن ابعاد کاتالیزور، سطح تماس آن افزایش پیدا کرده و با افزایش سطح تماس، مشکل هم فاز نبودن

¹ Homogeneous

² Heterogeneous

کاتالیزور های ناهمگن نه تنها جبران شده بلکه در برخی موارد نتایجی حاصل شده است که کاتالیزور های همگن هم قادر به حصول نتایج مشابه نمی باشند.

تثبیت نانوذرات بر روی بستر ها یکی از مهمترین عوامل در سنتز نانوذرات با عملکرد کاتالیزوری بالا می باشد. به منظور جلوگیری از تجمع و به هم پیوستن نانوذرات طی واکنش های کاتالیزوری و حفظ کارایی کاتالیزوری آنها توقف رشد نانوذرات و تثبیت آنها بر روی بستر ها ضروری است. پایدار کردن نانوذرات به کمک عوامل پایدارکننده ای صورت می پذیرد که متداول ترین آنها شامل بستر های معدنی [۱۱] و بستر های آلی می باشند. در سال های اخیر تلاش های زیادی برای حرکت از کاتالیزور های همگن به سوی کاتالیزور های ناهمگن با قابلیت بازیابی و استفاده مجدد جهت حفظ محیط زیست و به طور کلی رعایت اصول شیمی سبز انجام شده است [۱۲].

۱-۵- روش های تهیه نانوذرات

به دلیل خواص جدیدی که نانومواد در صنایع مختلف از خود نشان داده اند، امروزه تمایل بسیار زیادی به تولید و کاربرد آنها وجود دارد. روش های شیمیایی و فرآیند های حالت جامد، مانند آسیاب کردن و چگالش بخار، روش های معمول ساخت نانوذرات هستند [۱۳]، اما این روش ها گران قیمت بوده و مقرون به صرفه نیستند. فناوری نانو امروزه شاهد پیشرفت های چشمگیری در زمینه ساخت نانومواد و استفاده از روش ها و مواد جدید بوده است. با توسعه مواد و روش های جدید، نگرانی از آلودگی محیط زیست توسط نانوذرات تولید شده از روش های شیمیایی و تولید محصولات جانبی خطرناک دوچندان شده است. امروزه به این دلیل که حفظ محیط زیست یکی از دغدغه های مهم دانشمندان علوم مختلف می باشد و همچنین به دلیل تاثیر مستقیم صنایع شیمیایی بر محیط زیست، تلاش شیمی دانان بر طراحی و اجرای فرآیند های شیمیایی سازگار با محیط زیست است که آلودگی شیمیایی کمتری داشته باشند. در این راستا نانوفناوری زیستی یکی

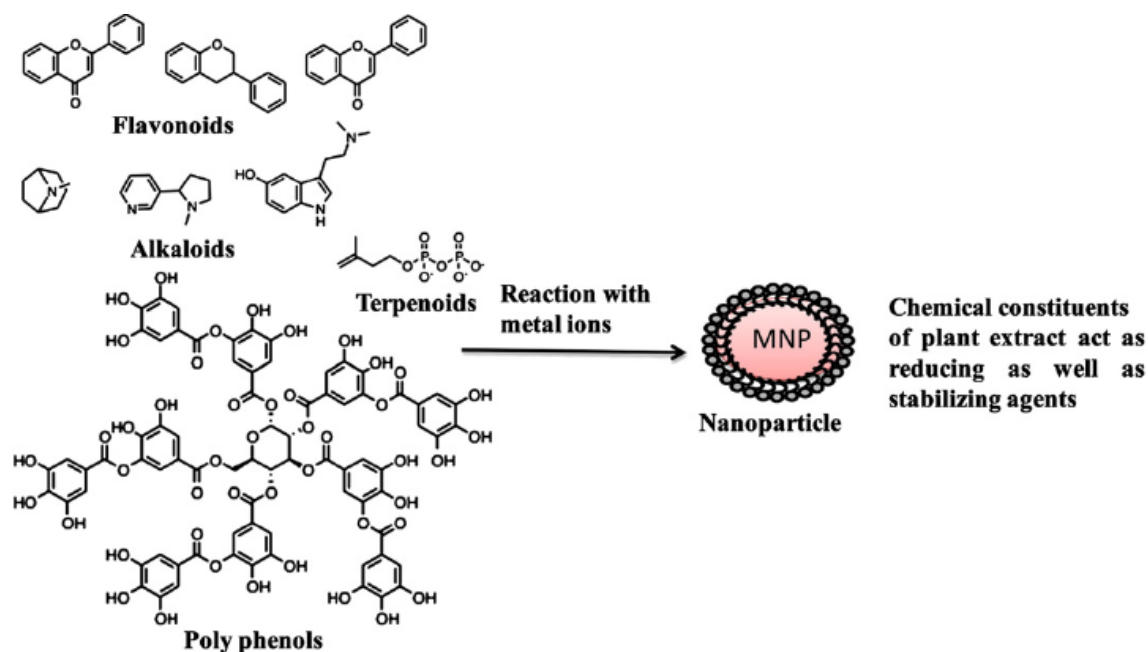
از امیدوارکننده ترین حوزه های علم و فناوری نانو در عصر جدید است. این فناوری در حوزه های گوناگون علم از جمله شیمی، زیست شناسی و علم مواد در حال ظهور است [۱۴]. روش های زیستی بی خطر را می توان به عنوان جایگزینی برای روش های شیمیایی مرسوم در تهیه نانوذرات در نظر گرفت [۱۵ و ۱۶]. استفاده از گیاهان سبز برای تهیه زیستی نانوذرات یک امکان هیجان انگیز و تا حد زیادی ناشناخته است [۱۷]. روش های شیمیایی به طور معمول منجر به باقی ماندن مقداری از واکنش دهنده های سمی روی نانوذرات می شوند. به همین دلیل، استفاده از گیاهان به عنوان منابع پایدار و در دسترس در تهیه نانوذرات زیست سازگار در سال های اخیر توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. از مزایای این روش می توان به غیر سمی بودن، زیست سازگاری، ارزانی و تولید نانوذرات با خلوص بالا اشاره کرد [۱۸].

در زمینه سنتز بیولوژیک روش هایی بر اساس استفاده از میکرو ارگانیسم ها گزارش شده است [۲۶-۱۹]. سنتز بیولوژیک روشی سازگار با محیط زیست بوده و در زمینه دارویی می تواند کاربرد داشته باشد، اما هزینه تولید میکرو ارگانیسم ها نسبت به هزینه لازم برای تهیه عصاره گیاهی بیشتر بوده و مقرون به صرفه نمی باشد. تاکنون روش های زیادی برای تهیه نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهی گزارش شده است [۲۷ و ۲۸].

۱-۶- تهیه نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهی

به منظور تهیه نانوذرات با استفاده از عصاره گیاه، محلول نمک فلزی و عصاره گیاهی با هم ترکیب شده و نانوذرات خیلی سریع تشکیل می شوند. تاکنون نانوذرات نقره، طلا و سایر فلزات با این روش تهیه شده اند. [۲۴]. ماهیت عصاره گیاهی، غلظت عصاره، غلظت نمک فلز، pH و دما از جمله عواملی هستند که بر روی سرعت تشکیل و کیفیت نانوذرات تاثیر می گذارند [۲۹].

ترکیبات پلی فنولی^۱، ترپنویید^۲، پلی ساکارید^۳ و فلاونویید^۴ های موجود در عصاره گیاه، عامل کاهش فلز بوده و منجر به تشکیل نانوذرات می شوند. شکل ۱-۱ اجزای تشکیل دهنده عصاره را نشان می دهد که بعنوان عوامل بیوسنتز و پایدارکننده نانوذرات به شمار می روند [۳۰ و ۳۱].



شکل ۱-۱ ساختار مولکولی ترکیبات شیمیایی موجود در عصاره و مسئول کاهش یون های فلزی و تبدیل آنها به نانوذرات

۱-۷- عصاره گیاهان

در صورتی که مواد موجود در سلول های گیاهی به کمک حلال ها از جمله آب یا حلال های آلی از گیاهان استخراج شوند به این محصول عصاره گفته می شود. عصاره شامل گروه مهمی از ترکیبات تحت عنوان فلاونویید ها می باشد. فلاونویید ها طبقه بزرگی از پلی فنل ها می باشند و دارای یک

¹ Poly phenolic

² Terpenoid

³ Polysaccharide

⁴ Flavonoid

ساختار مشترک فنیل بنزوپیرون هستند. این ترکیبات مطابق سطح اشباع و حلقه پیران مرکزی، به طور عمده به گروه های مختلفی نظیر فلاون ها، فلاوانول ها و ایزوفلاون ها طبقه بندی شدند. بر اساس مطالعات متعدد مشخص شده که مصرف مواد غذایی سرشار از فلاونوئیدها از جمله کاکائو باعث کاهش ریسک مرگ و میر ناشی از بیماری های قلبی و عروقی می شود [۳۲].

۸-۱- روش های عصاره گیری

۸-۱-۱- روش سوکسله

دستگاه سوکسله از جنس شیشه در اندازه های مختلف برای عصاره گیری مقادیر متفاوت گیاه ساخته شده است. این دستگاه از چهار قسمت : منبع گرمایی، بالن، دستگاه سوکسله و مبرد تشکیل می شود. با این دستگاه می توان در سطح آزمایشگاهی از چند گرم تا چند کیلوگرم پودر گیاه را استخراج کرد.

برای این کار ابتدا گیاه خشک شده و پودر شده را در یک بشر مناسب ریخته و روی آن حلال مورد نظر را می ریزند و به هم می زنند تا به صورت خمیر در آید. سپس خمیر برآمده را در ظرف مخصوص می ریزند. سپس سوکسله را بر روی بالن که در اجاق الکتریکی قرار دارد می گذارند و با گیره ثابت می کنند.

در مرحله بعد از بالای محفظه سوکسوله حلال مورد نظر را اضافه می کنند و پس از آن سوکسوله را بر روی مبرد قرار داده و آب لوله را باز می کنند. سپس اجاق الکتریکی را روشن می کنند و حرارت آن را طوری تنظیم می کنند تا حلال درون بالن به طور متعادل بجوشد.

پس از پایان عصاره گیری محلول را صاف می کنند و از محلول زیر صافی به عنوان عصاره استفاده می شود. این عصاره ممکن است به طور مستقیم مورد استفاده قرار گیرد و یا غلیظ تر شده و ممکن است حلال آن به طور کامل جدا شود.

روش سوکسله که سال ها مورد استفاده قرار گرفته است، بسیار زمانبر بوده و مقدار زیادی حلال مصرف می کند. به همین دلیل تقاضای زیادی برای ابداع روش های عصاره گیری جدیدی با زمان کوتاهتر، میزان مصرف حلال کمتر و سازگار با محیط زیست عرضه شده است [۳۲].

۱-۸-۲- روش خیساندن

اصطلاح خیساندن با نام لاتین "Macerate" به معنای غوطه ور شدن روشی پرکاربرد برای عصاره گیری محسوب می شود. برای انجام این روش گیاه خرد شده را به ظرفی که از جنس شیشه، استیل و یا چینی اضافه نموده و حلال را بر روی آن می ریزند. برای اینکه از تغییرات شیمیایی، در اثر تابش مستقیم خورشید محفوظ بماند، بهتر است در جای تاریکی قرار داده شود. همچنین با محکم کردن درب ظرف عصاره گیری از تبخیر حلال جلوگیری می نمایند. عمل عصاره گیری را ضمن تکان دادن و یا هم زدن مکرر ۲ الی ۱۴ روز در دمای اتاق ادامه داده و بعد از این زمان که تعادل غلظت مواد موجود در حلال و بافت گیاهی برقرار گردیده است، عمل عصاره گیری را خاتمه داده و سپس عصاره حاصل را صاف می نمایند. از مزایای روش خیساندن این است که در این روش بدون به کار بردن دستگاه ها و ابزار های پیچیده و در یک محیط کار محدود قابل انجام بوده و با به کار بردن حلال های یکنواخت می توان به کمک این روش عصاره هایی با میزان مواد موثر یکنواخت به دست آورد. از معایب این روش، زمان طولانی انجام عصاره گیری می باشد که می تواند موجب از بین رفتن مواد دارویی در باقیمانده گیاهی گردد. روش خیساندن را باید هنگامی به کار برد که گیاه مورد عصاره گیری دارای مقدار کم یا فاقد مواد غیر محلول سلولی باشد [۳۲].

۱-۸-۳- روش پرکولاسیون

با استفاده از روش پرکولاسیون^۱ می‌توان عمل عصاره‌گیری را به طور کامل انجام داد. برای انجام این روش از دستگاه پرکولاتور که اغلب به صورت استوانه‌ای یا قیفی ساخته شده، استفاده می‌شود. در انتهای این ظرف یک شیر مناسب تعبیه شده است که به وسیله آن می‌توان به خوبی سرعت خروج محلول را تنظیم نمود. به طور کلی نسبت ارتفاع دستگاه پرکولاتور به میزان پودر گیاهی ۵ به ۱ می‌باشد. شکل استوانه‌ای ظرف باعث تسهیل در عمل تخلیه پرکولاتور می‌شود. جهت انجام عصاره‌گیری گیاه خرد شده را قبل از قرار دادن در پرکولاتور با ۳۰ درصد از حلال مورد نظر مرطوب نموده و توده حاصل را دو ساعت تمام به حال خود باقی می‌گذارند. این عمل از خشک شدن و شکاف برداشتن محتویات گیاهی داخل پرکولاتور در مراحل بعد جلوگیری می‌نمایند. باید توجه داشت که به این ترتیب مقدار اضافه حجم در توده حاوی گیاه ایجاد می‌شود که در غیر این صورت این عمل در داخل پرکولاتور باعث آسیب رساندن به ظرف می‌شود. سپس ترکیب گیاهی مرطوب شده را از طریق غربال‌های مخصوص به صورت یکنواخت داخل پرکولاتور می‌نمایند. بدین ترتیب در اثر خیساندن اولیه، دیواره‌های سلولی برای پذیرش حلال عصاره‌گیری آماده می‌شود. ضمن وارد کردن یکنواخت مواد گیاهی به داخل پرکولاتور فشار ملایمی هم بر روی توده گیاهی وارد می‌نمایند. روی سطح گیاهان مرطوب را با کاغذ صافی پوشانده و با چند استوانه شیشه‌ای از جا به جا شدن ذرات گیاهی بر روی آن جلوگیری می‌کنند. باید توجه داشت که قبل از وارد کردن محتویات گیاهی به پرکولاتور بر روی صفحه مشبک که در انتهای تحتانی پرکولاتور قرار دارد لایه‌ای از پنبه قرار می‌دهند. سپس بقیه حلال را بر روی توده گیاهی اضافه نموده و سعی می‌نمایند که حلال به طور یکنواخت در کل توده گیاهی نفوذ کند. در هنگام وارد کردن حلال بر روی توده گیاهی باید توجه داشت که شیر پرکولاتور باز باشد تا هوای داخل پرکولاتور کاملاً خارج گردد. به محض

^۱ Percolation

اینکه اولین قطرات عصاره شروع به خارج شدن نماید شیر را بسته و برای مدت ۲۴ تا ۴۸ ساعت عمل پرکولاسیون را در حالی که حلال به طور کامل روی توده گیاهی را پوشانده باشد ادامه می دهند. در طول این مدت عمل تورم تکمیل شده و عمل خیساندن بینابینی انجام می پذیرد. بعد از این مدت ضمن ورود مرتب حلال از بالا عصاره قطره قطره از پرکولاتور خارج می گردد. سپس سرعت خروج عصاره را بین ۴ تا ۶ قطره در هر دقیقه نسبت به هر ۱۰۰ گرم از پودر گیاهی مورد عصاره گیری تنظیم می نمایند. باید در نظر داشت عصاره ای که در ابتدا از پرکولاتور خارج می شود حاوی مقدار زیادی از مواد متشکله موجود در گیاه بوده و تدریجا عصاره خارج شده رقیق تر می گردد [۳۲].

۱-۸-۴- روش دم کردن

این روش به این صورت است که گیاه خشک شده را با آسیاب پودر می کنند و در مقدار مشخصی از آب مقطر در دما و مدت زمان مشخص حرارت می بیند و سپس محلول صاف می شود. از محلول زیر صافی به عنوان عصاره استفاده می شود [۳۳].

۱-۸-۵- روش التراسونیک

در این روش پودر گیاه خشک شده را در مقدار مشخصی از حلال (آب، اتانول، متانول، آب-اتانول) در دما، زمان و فرکانس مشخص در دستگاه التراسونیک^۱ (فراصوت) قرار می گیرد. سپس استخراج توسط دستگاه سانتریفیوژ و پس از آن کاغذ صافی صورت می گیرد. در مرحله بعد توسط اواپراتور^۲ (تبخیرکننده) در دمای مشخص که بستگی به نوع حلال دارد، حلال تبخیر و عصاره حاصل می شود [۳۴].

^۱ Ultrasonic

^۲ Evaporator

۹-۱- عصاره پوست انار

انار با نام علمی *Punica granatum L.* و نام انگلیسی Pomegranate گیاهی متعلق به خانواده Punicaceae است.

متابولیت های موجود در قسمت های مختلف میوه و درخت انار شامل انواع قند ها، اسید های آلی، آلکالوئیدها^۱، پلی فنل ها، فلاونوئید ها، آنتوسیانین ها^۲، اسید های چرب، ویتامین ها و نظایر آن است. قند های عمده موجود در عصاره انار شامل گلوکز، فروکتوز، ساکارز، مالتوز و ویتامین های موجود در آن C، B1، B2 و بتاکاروتن هستند [۳۵ و ۳۶]. همچنین سیتریک اسید، سوکسینیک اسید، تارتاریک اسید، فوماریک اسید و اگزالیک اسید در زمره مهمترین اسید های آلی انار هستند [۳۵]. آلکالوئید ها بیشتر در پوست انار یافت می شوند و مهم ترین آلکالوئید شناخته شده انار شامل پله تیرین^۳ و مشتقات آن شامل ایزو پله تیرین، متیل پله تیرین و پزودو پله تیرین است [۳۷].

ترکیبات فنلی و تاننی موجود در انار شامل الاژیک اسید^۴، گالیک اسید^۵، کلروژنیک اسید^۶، سینامیک اسید^۷، هیدروکسی بنزوئیک اسید^۸، کافیک اسید^۹، کوماریک اسید^{۱۰} و ... می باشد [۳۸].

¹ Alkaloids

² Anthocyanins

³ Pelletierine

⁴ Ellagic acid

⁵ Gallic acid

⁶ Chlorogenic acid

⁷ Cinnamic acid

⁸ Hydroxy benzoic acid

⁹ Caffeic acid

¹⁰ Coumaric acid

از آنجا که ترکیبات موجود در عصاره میوه انار خاصیت آنتی اکسیدانی ویژه ای به آن می دهد، به همین علت از آن به عنوان عامل کاهنده و عامل پوشاننده و پایدارکننده جهت تولید نانوذرات مختلف استفاده شده است [۳۹-۴۲].

۱-۱- عصاره پوست پرتقال

پرتقال با نام علمی *Citrus sinensis* و نام انگلیسی Orange گیاهی متعلق به خانواده Rutaceae است.

این میوه دارای ترکیبات فیتوشیمیایی نظیر ویتامین های C، B1، B2، B3، E و A، عناصر معدنی، فلاونوئیدها، کاروتنوئیدها^۱، لیمونوئیدها^۲، پکتین^۳ و ترکیبات بسیاری می باشد که سبب ایجاد خواص زیستی نظیر خواص آنتی اکسیدانی، ضد سرطانی و ضد التهاب برای پرتقال می شود. از این میوه تاکنون بیش از ۱۷۰ نوع آنتی اکسیدانت گزارش شده است [۴۳].

عصاره پوست پرتقال شامل ترکیبات پکتین، فلاونوئید، کاروتنوئید، آسکوربیک اسید^۴ و فلاون های دیگر می باشد که دارای گروه هیدروکسیل هستند و نقش کاهندگی را ایفا می کنند. طی فرآیند کاهش یون های فلزی و تولید نانوذرات گروه های هیدروکسیل به گروه های کربونیل تبدیل می شوند. همچنین ترکیبات موجود در عصاره به صورت زنجیر های پلیمری می باشند که سبب می شود عصاره به عنوان عامل پوشاننده و پایدارکننده عمل کند و مانع از کلوخه شدن نانوذرات می شود [۴۴].

¹⁰ Limonoids

¹¹ Pectin

¹ Ascorbic acid

۱-۱۱- نانوذرات نقره

نقره عنصری با عدد اتمی ۴۷ از عناصر گروه واسطه می باشد. نانوذرات نقره به عنوان نانوکاتالیزوری پرکاربرد توجه زیادی را نیز به خود جلب کرده است. از این نانوذرات می توان در فرآیند های کاتالیزوری و فتوکاتالیزوری متعددی استفاده کرد که مواردی از آنها عبارتند از فرآیند های کاهش و تخریب رنگ ها، حلقه زایی ایمینها، اکسایش اتیلن به اتیلن اکسید و متانول به فرمالدهید [۴۵]. همچنین نانوذرات نقره دارای خواص ضد میکروبی، ضد قارچی و ضد باکتری می باشند و در این حوزه کاربرد فراوان دارند [۴۴ و ۴۶].

۱-۱۲- نانوذرات مس

مس عنصری با عدد اتمی ۲۹ از عناصر گروه واسطه می باشد. در میان ذرات مختلف، ذرات مس به دلیل داشتن خواص نوری، الکتریکی، کاتالیزوری و ارزان بودن در مقایسه با طلا و نقره، بیشتر مورد توجه واقع شده اند.

نانوذرات مس کاربرد های بالقوه ای در عرصه علوم پایه مانند شیمی مواد غذایی، علم پزشکی قانونی و کشاورزی دارند. همچنین از این نانوذرات در تهیه تخته های چاپی^۱ (PCBs)، کاتالیزور ها و دیود های نوری^۲ (LED) استفاده می کنند و از این جهت مورد توجه محققان و پژوهشگران قرار گرفته است.

^۲ Printed Circuit Board

^۳ Light-Emitting Diode

۱-۱۳- نانوذرات مگنتیت

یکی از مشکلات نانوذرات فلزی کلوخه و انباشته شدن آنها می باشد که جهت رفع این مشکل می توان از پشتیبان^۱ یا تثبیت کننده در جریان سنتز آنها استفاده کرد. از میان پشتیبان های پر کاربرد و متداول، نانوذرات مگنتیت^۲ به دلیل مساحت سطح بالا، خواص مغناطیسی منحصر بفرد و جداسازی آسان به وسیله آهنربا توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این نانوذرات دارای پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی بالایی هستند و می توان از آنها به عنوان پشتیبان یا تثبیت کننده به منظور جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات استفاده کرد. مزیت ویژه نانوکامپوزیت M/Fe_3O_4 جداسازی آسان از مخلوط واکنش بوسیله میدان مغناطیسی بدون استفاده از کاغذ صافی یا سانتریفیوژ، قابلیت استفاده مجدد و طول عمر بالا می باشد [۴۷-۵۱]. از نانوکامپوزیت های مربوطه می توان به Ag/Fe_3O_4 ، Cu/Fe_3O_4 و Pd/Fe_3O_4 اشاره کرد.

۱-۱۴- نانوذرات گرافن اکسید

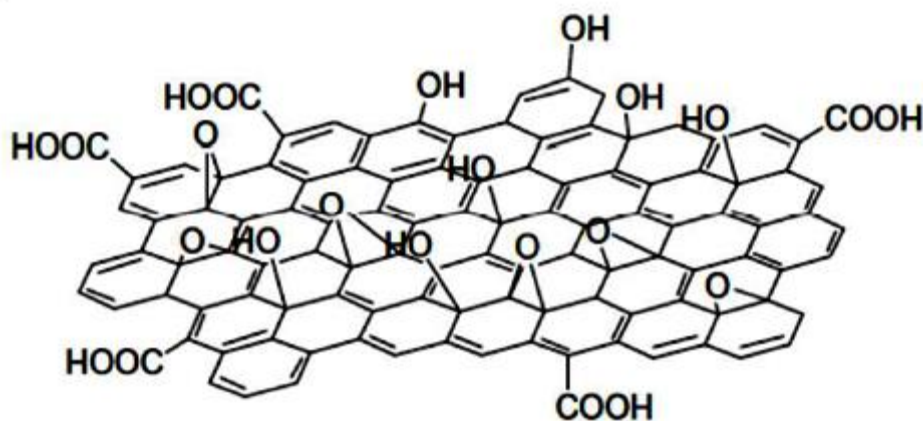
گرافن ورقه ای دو بعدی از اتم های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی (لانه زنبوری) است که در آن اتم های کربن با هیبرید sp^2 به هم متصل شده اند. گرافن به دلیل داشتن ویژگی های عالی مکانیکی، الکتریکی، دمایی، اپتیکی، مساحت سطح بسیار بالا و امکان کنترل تمام این ویژگی ها از طریق عامل دار کردن شیمیایی، مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است [۵۴-۵۲]. امروزه روش های بسیار متنوعی برای ساخت گرافن بکار برده می شود که از متداول ترین آنها می توان روش های لایه برداری مکانیکی، لایه برداری شیمیایی، سنتز شیمیایی و رسوب بخار شیمیایی^۳ (CVD) را نام برد. برخی روش های دیگر همانند شکافتن نانو لوله های کربنی و ساخت با امواج ریزموج نیز

¹ Support

² Magnetite

³ Chemical Vapor Deposition

اخيرا استفاده شده اند [۵۵ و ۵۶]. گرافن اکسيد يکي از مهمترين مشتقات گرافن مي باشد که داراي گروه هاي عملي اکسيژن دار نظير هيدروکسيل، کربونيل، کربوکسيل و اپوکسيد واقع در صفحات پايه اي و لبه ورقه هاي کربني مي باشد (شکل ۱-۲) [۵۷]. وجود گروه هاي عملي اکسيژن دار باعث ايجاد قابليت عامل دار کردن اين ترکيب از طريق پيوند هاي کوالانسي و غيرکوالانسي مي شود. گرافن اکسيد آبدوست و داراي ويژگي پراکندگي بالا در آب مي باشد. استفاده از اين ترکيب در وسايل الکترونيکي زيستي و دارو رساني به دليل ايجاد پيوند کوالانسي با بافتها مناسب است [۵۸].



شکل ۱-۲ ساختار مولکولي گرافن اکسيد

از گرافن اکسيد و شکل کاهش يافته آن به عنوان يک تثبيت کننده يا نگهدارنده عالي براي نانوذرات مختلف استفاده مي شود چون داراي مزايایي نظير جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات، پایداری نانوذرات و در نتیجه افزایش کارایی آنها می باشد. تاکنون گزارشات زیادی مبنی بر الحاق نانوذرات مختلف به گرافن اکسيد منتشر شده است و از نانوکامپوزيت هاي حاصله در فرآیند هاي کاتاليزوري، فتو کاتاليزوري، زيستي و ضد ميكروبي استفاده شده است [۵۸-۶۲].

۱-۱۵- نگرانی زیست محیطی ناشی از پساب های رنگی

روزانه میلیون ها لیتر از پساب های رنگی توسط صنایع رنگرزی پارچه و منسوجات، دارو سازی و کارخانه تولید رنگدانه ها وارد محیط زیست می شود [۶۳]. هر لیتر از این پساب ها می تواند حاوی بیش از ۲۰ گرم از رنگدانه ها و حدواسط هایی باشد که باعث بروز مسایل زیست محیطی می شوند. با توجه به اینکه روز به روز استفاده از رنگ ها در ابعاد مختلف زندگی انسان بیشتر می شود، در نتیجه آلودگی حاصل از آن نیز در محیط زیست بیشتر خواهد شد. سالانه بیش از ۰/۷ میلیون تن رنگ در جهان تولید می شود. علاوه بر این، حدود ۱۰۰۰۰ رنگ و رنگدانه متنوع در صنایع مختلف استفاده شده است [۶۴]. مطالعات نشان داده است که سالانه تقریبا ۱۵٪ از رنگ های سنتزی در طول فرآیند تولید وارد محیط زیست می شوند و خطرات جدی را برای سلامتی انسان به وجود می آورند. پساب های ناشی از صنایع رنگی مختلف مشکلات زیست محیطی جدی را به ارمغان می آورد چون عمدتا مواد رنگزا دارای یک سیستم آروماتیک می باشند که بسیار سمی هستند و دیر تجزیه می شوند. تقریبا بیش از ۶۰-۷۰٪ رنگ های سنتزی از نوع رنگ های آزو می باشند، چون به دلیل ارزان بودن و رنگرزی ساده به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند. سایر رنگ های موجود در پساب ها از نوع آنتراکینون و فتالوسیانین می باشند. رنگ موجود در پساب می تواند نور خورشید را جذب و آن را به بیرون منعکس کند. در نتیجه باکتری ها نمی توانند بطور کافی در آب رشد کنند و همین مسئله اثرات مخربی را بر چرخه غذایی خواهد گذاشت. اثر مخرب دیگر آن نیز اختلال در فرآیند فتوسنتز گیاهان می باشد. از جمله بیماری هایی که ممکن است این پساب ها برای انسان به ارمغان بیاورند می توان به سرطان های پوستی و اگرما اشاره کرد [۶۵]. با توجه به مطالب گفته شده، تصفیه پساب های رنگی قبل از ورود آنها به محیط زیست ضروری می باشد.

۱-۱۶-۱- روش های حذف آلودگی های ناشی از پساب های رنگی

پساب ها در صنایع مختلفی از جمله نساجی روی فرآیند های اکولوژیکی و فیزیولوژیکی تاثیرگذار می باشند. گام اساسی و مهم به منظور بازیافت پساب ها از بین بردن ترکیبات رنگی موجود در آن می باشد. بر اساس این که درصد زیادی از رنگ های نساجی شامل رنگ های آزو می باشند، روش های برخورد بر اساس رنگ زدایی از رنگ های آزو باید صورت پذیرد.

از جمله عواملی که روش های رنگ زدایی را از نظر اقتصادی و تکنیکی آسان می سازد می توان به نوع رنگ، ترکیب پساب، هزینه مواد شیمیایی مورد نظر و هزینه حمل و نقل پساب اشاره کرد. به طور کلی روش های تخریب و رنگ زدایی به سه دسته تقسیم می شوند :

(۱) روش های بیولوژیکی

(۲) روش های فیزیکی

(۳) روش های شیمیایی

۱-۱۶-۱- روش های بیولوژیکی

روش های بیولوژیکی تصفیه پساب های رنگی به دودسته هوازی (در حضور اکسیژن) و بی هوازی (عدم حضور اکسیژن) تقسیم می شوند. در فرآیند های هوازی باکتری هایی که در آب های آلوده وجود دارند آنزیم هایی تولید می کنند که این آنزیم ها ترکیبات آلی آلاینده را تخریب می کنند. اساس فرآیند های بی هوازی اکسایش ترکیبات آلی آلاینده و تبدیل آنها به CO_2 می باشد [۶۶].

از روش های بیولوژیکی به طور گسترده جهت تصفیه پساب های شهری و صنعتی استفاده می شود. اگرچه این روش ها مزایای بسیاری از قبیل مقرون به صرفه بودن و سهولت استفاده را دارند، اما از آن ها نمی توان در تصفیه پساب های دارای رنگ های فعال استفاده کرد و این رنگ ها را کاملا تخریب کرد. ساختار رنگ های فعال به گونه ای است که آب، نور و مواد اکسید کننده روی تخریب آن ها تاثیر زیادی ندارد. اخیرا گروهی از میکرو ارگانیسم ها پرورش داده شده اند که قادرند برخی از رنگ های فعال را تخریب کنند [۶۳].

pH و غلظت رنگ در پساب عوامل موثر بر روش های بیولوژیکی تصفیه پساب ها می باشند. اکثر رنگ های آزو نیز با استفاده از روش های بیولوژیکی بطور کامل تخریب نمی شوند به دلیل ساختار شیمیایی آن ها می باشد. در اکثر موارد در شرایط بی هوازی رنگ های آزو از طریق یک فرآیند کاهش به آمین های آروماتیکی تبدیل می شوند که نسبت به رنگ های اولیه سمی تر و مخرب تر می باشند [۶۷-۷۰].

۱-۱۶-۲- روش های فیزیکی

روش های فیزیکی تصفیه پساب های رنگی شامل روش های غشائی، الکترودیالیز، اسمز معکوس، تبادل یون و تکنیک های جذب می باشد [۷۱]. این روش ها شامل فرآیند های فیزیکی/مکانیکی می باشند. در این روش ها انتقال شیمیایی آلاینده ها صورت نمی گیرد، بلکه ترکیب آلاینده از فاز مایع به فاز ماتریکس جامد منتقل می شود، بنابراین رنگ از بین نمی رود، فقط از یک فاز به فاز دیگر منتقل می شود. مزیت این روش این است که مخرب محیط زیست نمی باشد [۷۲].

یکی از روش های فیزیکی حذف آلاینده ها روش جذب فاز مایع می باشد که بر اساس مکانیسم جذب و تبادل استوار است. یکی دیگر از روش های فیزیکی، جذب و تبادل آلاینده ها توسط کربن

فعال می باشد. این روش در مورد بسیاری از رنگ ها کاربرد دارد اما در مورد برخی از رنگ های فعال جذب بسیار کمی را نشان می دهد [۶۳].

۱-۱۶-۳- روش های شیمیایی

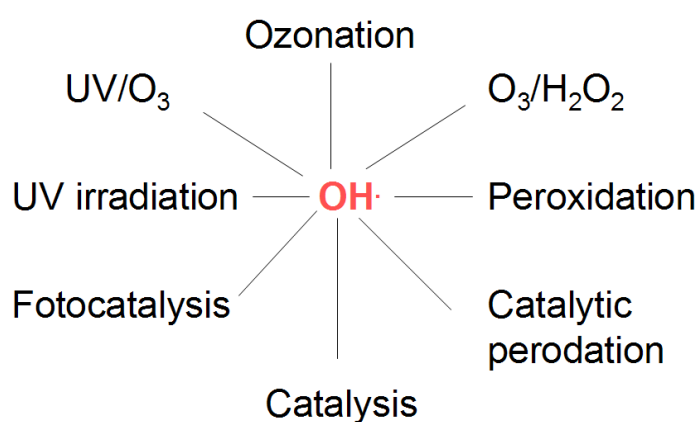
روش های شیمیایی شامل انعقاد، لخته سازی به همراه شناور سازی و تصفیه، رسوب گیری و لخته شدن با $Ca(OH)_2$ و $Fe(II)$ ، شناور سازی الکتریکی مرسوم با عوامل اکسند قوی، تابش دهی یا فرآیند های الکتروشیمیایی می باشد [۷۳].

اساس روش های اکسایش بر مبنای انتقال الکترون استوار است و از اکسند هایی نظیر کلر، ازون و پتاسیم پرمنگنات استفاده می شود [۶۳]. عیب اصلی کلر این است که در جریان فرآیند تصفیه به هیدرو کربن های کلر تبدیل می شود که بسیار سمی و سرطانزا می باشد، به همین علت استفاده از کلر در بسیاری از کشور ها منع شده است. به علاوه استفاده از کلر بخاطر گزینش پذیری پایین و مصرف بالا نیز کاهش یافته است. ازون گزینش پذیری بالایی دارد اما به دلیل سرعت پایین فرآیند مربوطه استفاده از آن کاهش یافته است. اگرچه ازون در تخریب رنگ ها بسیار کارآمد می باشد اما به ندرت آنها را به CO_2 و H_2O تبدیل می کند. استفاده از پتاسیم پرمنگنات به عنوان یک اکسند گران به دلیل کاربرد آسان بسیار گسترده شده است اما مشکل اصلی آن تولید منگنز اکسید در جریان فرآیند می باشد که بایستی از فرآیند خارج شود [۶۳].

پیشرفت در روش های شیمیایی تصفیه پساب های رنگی منجر به توسعه فناوری های شیمیایی شده است که به عنوان روش های اکسایش پیشرفته^۱ (AOPs) شناخته می شوند. افزایش تمایل به تحقیق در مورد AOPs منجر به کشف کاربرد های متعدد این روش و سهولت استفاده از آنها شده است. در این روش ها یک حدواسط بسیار قوی تولید می شود نظیر رادیکال هیدروکسیل. از

¹ Advanced Oxidation Processes

فرآیند های اکسایش پیشرفته می توان به روش های فنتون^۱، فوتو فنتون، شبه فنتون، تابش امواج فراسوت، H_2O_2/UV ، ازونه شدن و روش نانو فتوکاتالیزور اشاره کرد (شکل ۱-۳) [۷۴]. همچنین به یکی از روش های شیمیایی حذف آلاینده ها و رنگ های آلی تحت عنوان کاهش کاتالیزوری که اخیرا مورد توجه قرار گرفته است اشاره خواهیم کرد.



شکل ۱-۳ تولید رادیکال هیدروکسیل در فرآیند های اکسایش پیشرفته

۱-۱۶-۳-۱ H_2O_2/UV

فرآیند های تصفیه پساب های رنگی که بر اساس تابش UV استوار می باشند یا از این تابش جهت تخریب آلاینده های آلی استفاده می کنند و یا اینکه برای آغاز اکسایش به برخی اکسنده ها یا فتو کاتالیزور ها تابیده می شود و موجب تخریب آلاینده های آلی موجود در پساب می شوند. اکسنده هایی که معمولا استفاده می شود H_2O_2 یا O_3 می باشد. این اکسنده ها به همراه نور UV موجب افزایش تخریب این رنگ ها می شود [۷۵]. هیدروژن پراکسید از طریق مکانیسم زیر تولید رادیکال هیدروکسیل می کند.

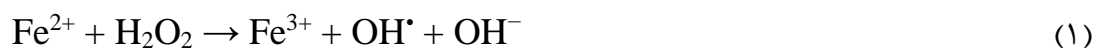
² Fenton



این روش برای حذف آلاینده های در اندازه میکرو و ماکرو در آب های آشامیدنی، برای حذف ترکیبات آلی سمی موجود در آب های سطحی و همچنین برای حذف رنگ از پساب های رنگی صنایع مختلف کاربرد فراوانی دارد [۶۳]. شدت تابش UV، کارایی راکتور (واکنشگاه)، pH محلول، غلظت H_2O_2 ، دمای پساب و غلظت رنگ از عوامل موثر بر این روش می باشند.

۱-۱۶-۳-۲- واکنش فنتون

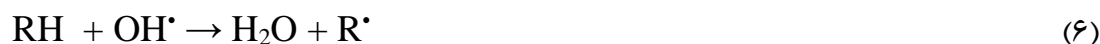
همه فرآیندهایی که شامل واکنش کاتالیزوری بین هیدروژن پراکسید و یون های فلزی همگن، در بیشتر موارد یون Fe^{2+} ، باشد می تواند تحت عنوان فرآیند های فنتون نام گذاری شود. واکنش پذیری این سامانه ابتدا توسط شخصی به نام فنتون در ۱۸۷۶ مشاهده شد [۷۶ و ۷۷]. سودمندی این واکنش فوراً مشاهده نشد، اما در سال ۱۹۳۰ وقتی مکانیسم آن بر مبنای رادیکال های هیدروکسیل پیشنهاد شد، تحقیقات متعددی پیرامون کاربرد معرف فنتون برای تخریب ترکیبات آلی محلول در آب صورت گرفت. اساس فرآیند فنتون واکنش اکسایش یون Fe^{2+} به یون Fe^{3+} با H_2O_2 و سپس تولید رادیکال هیدروکسیل می باشد [۶۳].



این واکنش که مرحله کلیدی فرآیند فنتون می باشد به عنوان "واکنش فنتون" محسوب می شود. رادیکال های هیدروکسیل تولید شده در این واکنش می توانند با مواد آلی موجود در آب واکنش دهند. واکنش های مهم دیگر در چرخه کاتالیزوری فنتون به صورت زیر است :



اگر در سیستم آلاینده آلی موجود باشد واکنش های بعدی رادیکال هیدروکسیل یک مکانیسم رادیکالی زنجیری می باشد :



واکنش های شبه فنتون شامل سه نوع می باشند. در نوع اول به جای نمک های فروس از نمک های فریک به عنوان کاتالیزور استفاده می شود. در نوع دوم از کاتالیزور های ناهمگن نظیر پودر آهن، اکسید آهن و کمپلکس آهن به جای نمک های فروس استفاده می شود و در نوع سوم از یون های فلزی دیگر نظیر مس، منگنز یا کبالت استفاده می شود [۶۳].

مزیت واکنش فنتون اینست که توانایی تخریب محدوده وسیعی از آلاینده های موجود در پساب ها را دارد و آلودگی زیست محیطی ایجاد نمی کند. از رنگ هایی که توسط این واکنش مورد تخریب قرار می گیرند می توان رنگ های فعال و پخشیده را نام برد [۷۸].

۱-۱۶-۳-۳- واکنش های ازونه شدن

فرآیند های اکسایشی متعدد که شامل ازون می باشند تحت عنوان واکنش های ازونه شدن شناخته می شوند. ازون یک ترکیب معدنی متشکل از سه اتم اکسیژن می باشد که در بالای اتمسفر وجود دارد و در اثر فتولیز اکسیژن دو اتمی و سپس ترکیب رادیکال تولید شده با اکسیژن دو اتمی دیگر تولید می شود [۶۳]:



در فرآیند های ازونه شدن ازون می تواند به تنهایی و یا همراه با یک اکسنده دیگر نظیر H_2O_2 استفاده شود. نخستین استفاده از ازون در سال ۱۸۶۰ در فرانسه و آلمان بود که برای تصفیه آب های آشامیدنی استفاده شد. ازون با پتانسیل اکسایشی V ۲/۰۷ به عنوان یک ماده بسیار فعال به شمار می رود [۷۹]. این مولکول می تواند با ترکیبات آلی به دو طریق واکنش دهد: مستقیم و غیر مستقیم. مکانیسم مستقیم شامل تخریب ترکیب در pH اسیدی می باشد و مکانیسم غیرمستقیم تحت عنوان روش های اکسایش پیشرفته (AOPs) طبقه بندی می شود. مولکول ازون به صورت انتخابی عمل می کند اما رادیکال های هیدروکسیل حاصل از آن انتخابی عمل نمی کنند. واکنش های ازونه شدن در محیط قلیایی به صورت زیر می باشد [۶۳]:



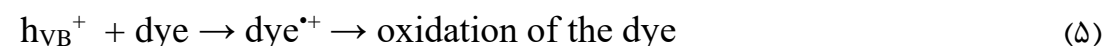
در فرآیند ازونه شدن هیچ آلاینده جدیدی تولید نمی شود. نیمه عمر ازون بسیار کوتاه است و در اثر تجزیه اکسیژن تولید می کند [۸۰].

۱-۱۶-۳-۴- اکسایش فتو کاتالیزوری

اصطلاح فرآیند فتو کاتالیزوری شامل چند پدیده است که دربرگیرنده فوتون ها و کاتالیزور ها می باشد. فعالیت کاتالیزوری نیمه هادی ها از قبیل Fe_3O_4 بر اساس ویژگی های مربوط به خصلت نیمه هادی اش استوار است. این نیمه هادی به دلیل ساختار الکترونی خود توسط یک نور با انرژی بالا تحریک می شود و طبق واکنش زیر یک سیستم دوتایی الکترون-حفره تولید می کند [۶۳]:



بر اساس واکنش بالا بر اثر برخورد فوتون به نیمه هادی یک الکترون از نوار ظرفیت Fe_3O_4 به نوار رسانش آن منتقل می شود و یک حفره در نوار ظرفیت ایجاد می شود. این حفره ها اکسند هایی بسیار قوی می باشند، در حالی که الکترون های موجود در نوار رسانش کاهنده هایی قوی می باشند. حفره های موجود در نوار ظرفیت با H_2O یا یون های هیدروکسیل واکنش می دهند و تولید رادیکال هیدروکسیل می کنند. این رادیکال ها نیز رنگ های آلاینده را مورد حمله و تخریب قرار می دهند [۶۳].



طبق واکنش های زیر الکترون ها با اکسیژن حل شده نیز وارد واکنش می شوند و یون رادیکال سوپراکسید و یا فرم پروتونه آن یعنی رادیکال پرهیدروکسیل تولید می شود :



در آب دو رادیکال پرهیدروکسیل می توانند ترکیب شوند و H_2O_2 و O_2 را تولید می کنند. هیدروژن پراکسید حاصل با الکترون واکنش می دهد و رادیکال هیدروکسیل تولید می کند [۶۳]:



تاثیر Fe_2O_4 توسط اکسنده H_2O_2 افزایش می یابد اما بایستی غلظت بهینه H_2O_2 اضافه شود. چنانچه بیش از مقدار بهینه اضافه شود منجر به کاهش تاثیر نیمه هادی خواهد شد، چون در غلظت بالا، H_2O_2 خود به عنوان رباینده رادیکال هیدروکسیل عمل کرده و حدواسط HO_2^{\bullet} را تولید می کند که این رادیکال فعالیت کمتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارد و در اثر واکنش با رادیکال هیدروکسیل منجر به تولید آب می گردد [۶۳].



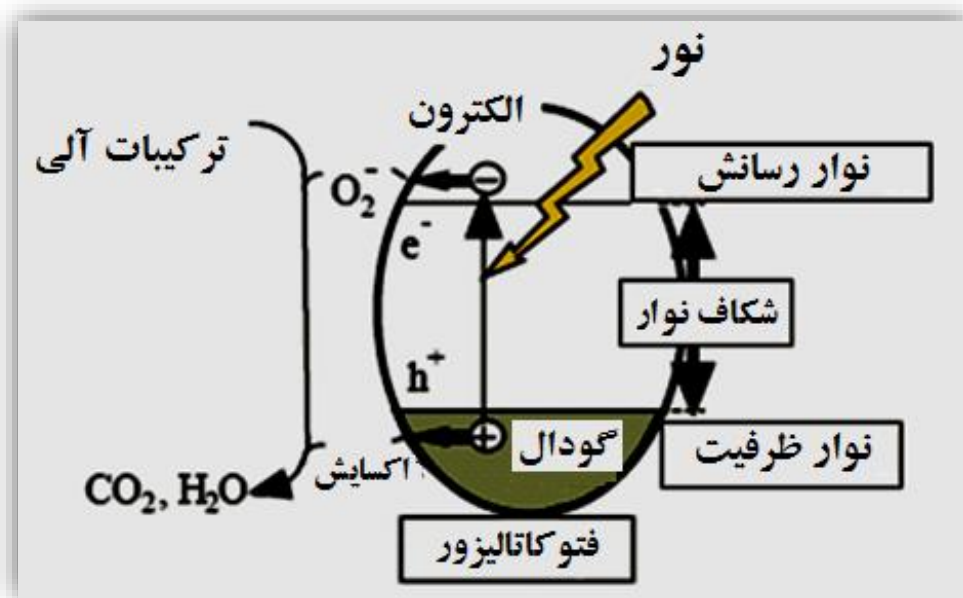
واکنش های دیگر که رادیکال آنیون سوپراکسید می تواند انجام دهد به شرح زیر است :





از مزایای این روش می توان به عدم تولید ضایعات، تبدیل کامل ترکیبات آلی به معدنی و انجام فرآیند در دما و فشار ملایم اشاره کرد [۸۱].

مکانیسم عمل فتوکاتالیزوری Fe_3O_4 در فرآیند های اکسایش-کاهش در شکل ۴-۱ نشان داده شده است:



شکل ۴-۱ مکانیسم عمل فتوکاتالیزوری Fe_3O_4 ، فرآیند های اکسایش - کاهش حاصل از برانگیختگی نوار ظرفیت در سطح نیمه رسانا

از نانوذرات فلزات واسطه نظیر نقره جهت تخریب و رنگ زدایی رنگ های آلی استفاده شده است [۸۲]. اندازه، شکل، نسبت مساحت سطح به حجم بالا و واکنش پذیری وابسته به جرم از جمله ویژگی هایی هستند که سبب می شود این نانوذرات دارای سطح فعال گسترده و در نتیجه فعالیت فتوکاتالیزوری بالایی باشند [۸۲]. نانوذرات فلزی نیز مانند اکسید های فلزی نیمه هادی توسط نور

با انرژی بالا تحریک می شوند و پس از آزاد سازی الکترون از لایه ظرفیت، سیستم دوتایی الکترون-حفره تولید می کنند.

۱-۱۷- کاهش کاتالیزوری

فرآیند کاهش کاتالیزوری آلاینده های آلی نظیر ۴-نیترو فنول و رنگ های آلی موجود در پساب ها روشی کارآمد، سازگار با محیط زیست و شامل استفاده از یک کاهنده در حضور کاتالیزور می باشد. در این روش معمولاً از سدیم بورو هیدرید (NaBH_4) به عنوان کاهنده استفاده می شود. ۴-نیترو فنول ماده ای پرکاربرد و سمی است و حذف آن ها از پساب ها ضروری می باشد. فرآیند کاهش ۴-نیترو فنول در صورت عدم حضور کاتالیزور از نظر ترمودینامیکی انجام پذیر است اما از نظر کینتیکی به دلیل وجود موانع کینتیکی بالا میسر نمی باشد. به همین علت استفاده از کاتالیزور در این فرآیند الزامی است. نانوذرات و نانوکامپوزیت ها به دلیل دارا بودن مساحت سطح بالا بیشترین کارایی را به عنوان کاتالیزور دارند و در حضور آن ها فرآیند کاهش در کوتاهترین زمان ممکن کامل می شود. در واقع انتقال الکترون از BH_4^- به ۴-نیترو فنول و یا رنگ های آلی که هر دو جزء از طریق برهمکنش $\pi-\pi$ بر روی سطح نانوکاتالیزور قرار گرفته اند انجام می شود [۸۳].

۱-۱۸- واکنش های چند جزئی

انجام سنتز های شیمیایی سرچشمه پرقدرتی برای رسیدن به هدف مورد نظر هستند که اغلب شامل روش های سختی می باشند که در طی آن مقدار زیادی ماده و وقت هدر می رود. یک روش مفید برای پیشرفت واکنش و جلوگیری از هدر رفتن مواد، استفاده از واکنش های چند جزئی^۱ (MCR) می باشد. این واکنش ها بنابر حد واسط تولید شده به دو دسته تقسیم می شوند:

^۱ Multi-component reaction

الف) واکنش های دومینو^۱ که حد واسط جداناپذیر است.

ب) واکنش هایی که حد واسط قابل جداسازی است^۲.

در این نوع واکنش ها، انجام مرحله اول منجر به انجام مراحل بعدی می شود، بنابراین همه مواد در ابتدا با هم اضافه می شود [۸۴]. این نوع از واکنش ها نسبت به واکنش های چند مرحله ای مزایایی نظیر صرف زمان و انرژی کمتر دارد، به همین علت از آنها به عنوان یک راهبرد جدید جهت سنتز ترکیبات آلی استفاده می شود.

۱-۱۹- دی ان ها

در سال ۱۸۶۳، یک شیمیدان فرانسوی به نام کاونتو^۳، هیدروکربن ناشناخته ای را از پیرولیز (تفکافت) آمیل الکل جدا کرد [۸۵] و در سال ۱۸۸۶ ساختار این هیدروکربن بعد از اینکه آرمسترانگ^۴ آن را از بین محصولات پیرولیز نفت خام جدا کرد، به صورت بوتادی ان شناخته شد [۸۶]. ۳،۱- بوتادی ان یک ماده شیمیایی صنعتی مهم است که به عنوان مونومر در تولید لاستیک های سنتزی استفاده می شود. پلی بوتادی ان پلیمر خیلی نرم و تقریباً آبکی است که از مخلوط بوتادی ان با استایرن یا آکریلو نیتریل تهیه می شود. بوتادی ان برای سیستم مرکزی اعصاب زیان آور است و علائم آن مثل تیرگی، انحراف دید چشم، سرگیجه، خستگی عمومی، کاهش فشار خون، سردرد، تهوع، کاهش سرعت ضربان قلب و ضعف مشاهده می شود.

² Domino reaction

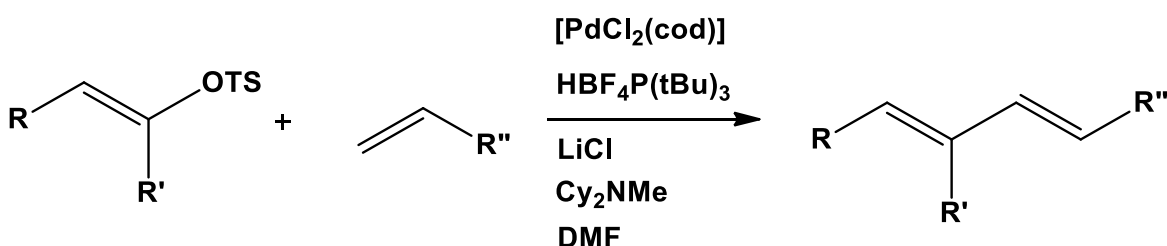
³ sequential reaction

¹ Caventou

² Armstrong

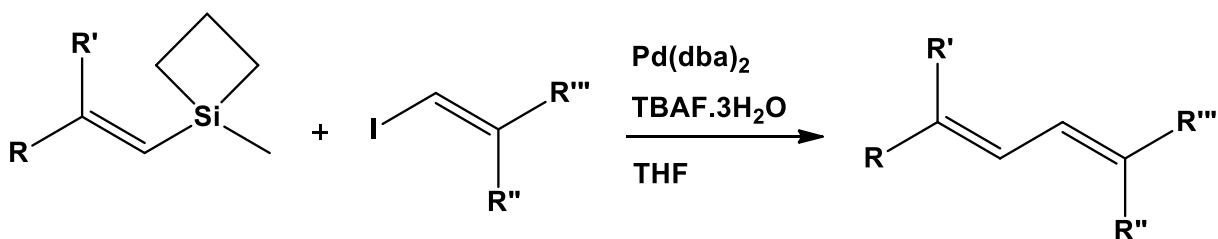
۲۰-۱- روش های گزارش شده سنتز دی ان ها

یکی از روش های سنتز دی ان ها جفت شدن هک با آلکنیل توسیلات ها و فسفات های غیرفعال می باشد. به عنوان مثال می توان به مهاجرت ۲،۱ موثر حد واسط های آلکنیل پالادیوم (II) اشاره کرد (طرح ۱-۱) [۸۷].



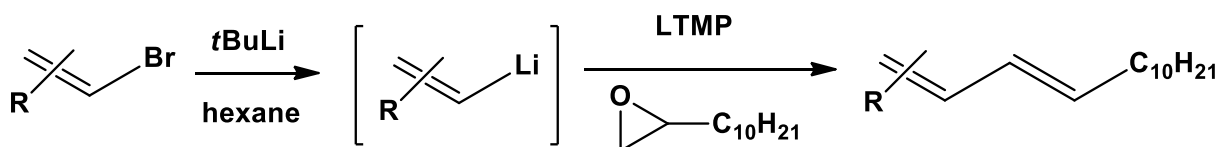
طرح ۱-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از فسفات های غیر فعال

یکی دیگر از روش های گزارش شده برای سنتز دی ان ها، واکنش های جفت شدگی فضا ویژه با استفاده از آلکنیل سیلان ها می باشد (طرح ۲-۱) [۸۸].



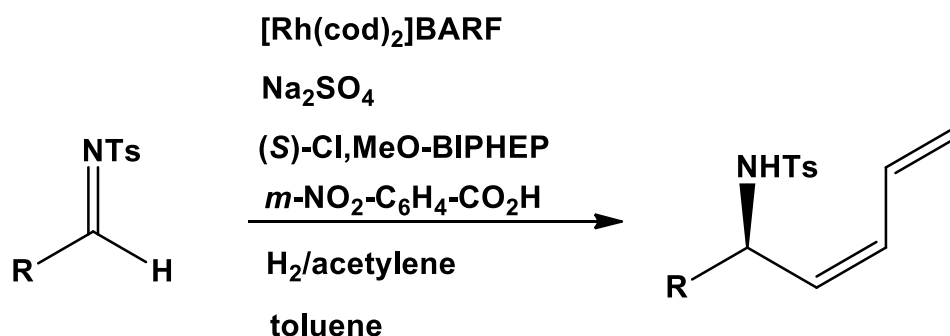
طرح ۲-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از آلکنیل سیلان ها

ترکیبات آلی لیتیم دار گوناگون به انتهای ۲،۲- اپوکسید های دو استخلافی در مجاورت لیتیم تترا متیل پیپریدید (LTMP) برای تولید آلکن ها با ناحیه گزینی و فضا گزینی کامل اضافه می شوند. آلکن ها، دی ان ها، آلیل سیلان ها و اینین های آریل دار شده برای استفاده در این روش مناسب می باشند (طرح ۳-۱) [۸۹].



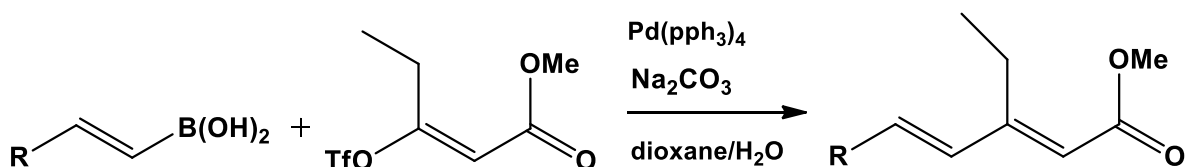
طرح ۳-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از ترکیبات آلی لیتیوم دار

N-آریل سولفونیل آلدایمین های آروماتیک و آلیفاتیک در مجاورت حجم های مساوی از گاز استیلن و گاز هیدروژن در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد، فشار محیط و کاتالیزور اصلاح شده رودیم کاتیونی، (*Z*)-دی انیل آلیل آمین هارا به عنوان تنها ایزومر هندسی ایجاد می کند (طرح ۴-۱) [۹۰].



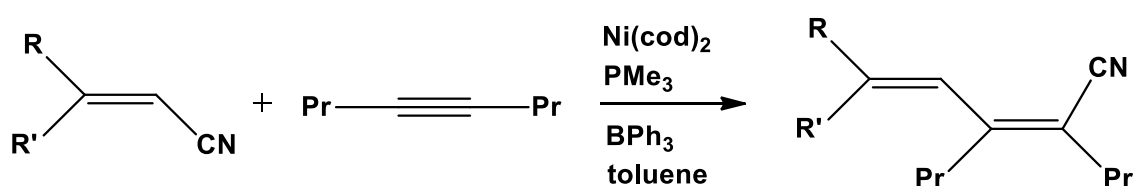
طرح ۴-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از *N*-آریل سولفونیل آلدایمین ها

روش فضاگزین برای دی انوئیک استر های مزدوج استخلاف شده با اتیل توانایی استفاده از واکنش جفت شدن سوزوکی را نشان می دهند. علاوه بر این، یک روش برای تبدیل آن ها به اتیل کتون های مربوطه نیز مشاهده می شود (طرح ۵-۱) [۹۱].



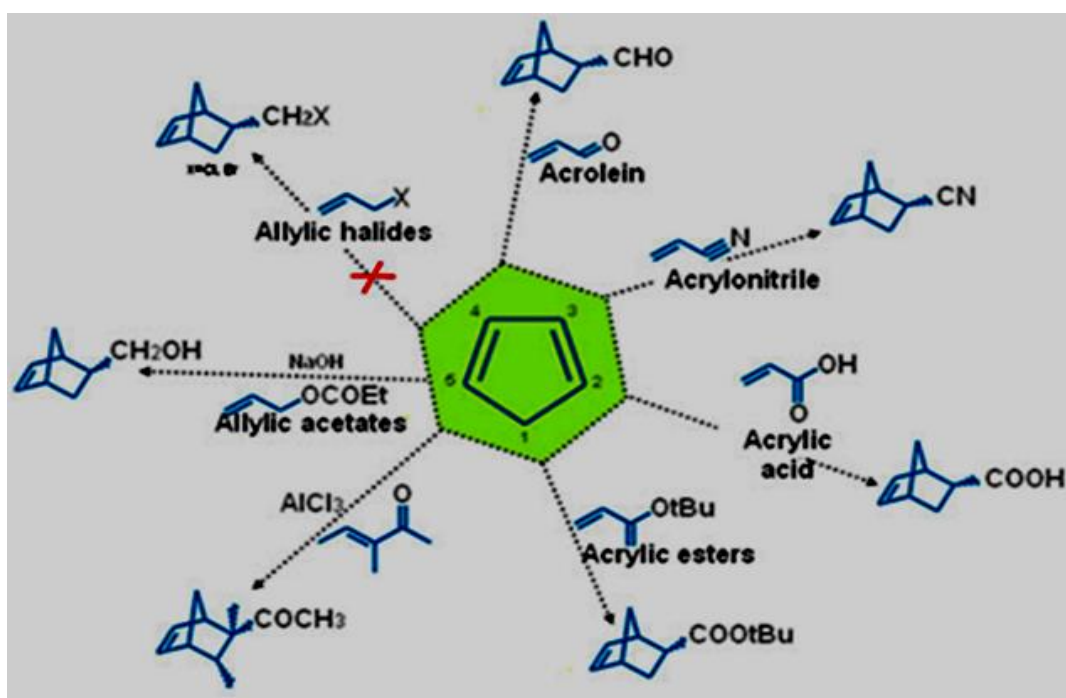
طرح ۵-۱ سنتز دی ان ها با استفاده از جفت شدگی سوزوکی

کاتالیزور های لویس اسید مانند AlMe_3 ، AlMe_2Cl و BPh_3 بازده واکنش آریل و آلکیل سیانید دار شدن آلکین های کاتالیز شده با نیکل را بهبود می بخشد. سیانید های غنی از الکترون که در غیاب لویس اسید ها واکنش پذیری کمی را نشان می دهند، در حضور آنها به راحتی واکنش آریل سیانید دار شدن را انجام می دهند (طرح ۱-۶) [۹۲].



طرح ۱-۶ سنتز دی ان ها با استفاده از آریل و آلکیل سیانید دار شدن آلکین ها

در پایان در شکل ۱-۵ روش های مختلفی برای سنتز مشتقات دی ان های حلقوی پنج عضوی نشان داده شده است [۹۳].



شکل ۱-۵ روش های سنتز مشتقات مختلف دی ان های حلقوی پنج عضوی

۱-۲۱- مروری بر کارهای گذشته

در سال ۲۰۱۳ ستارامن^۱ و همکارش با استفاده از عصاره پوست انار، نانوذرات نقره با اندازه ۳۰ نانومتر را سنتز کردند و از آن در فرآیند کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و تبدیل آن به ۴-آمینو فنول در حضور کاهنده NaBH_4 استفاده کردند [۴۵].

در سال ۲۰۱۴ ونکاتسوارلو^۲ و همکارانش با استفاده از عصاره پوست انار نانوذرات Fe_3O_4 را سنتز کردند و از آن به عنوان جاذب در حذف یون های آلاینده سرب در محلول های آبی استفاده کردند [۴۰].

در سال ۲۰۱۱ کاویا^۳ و همکارانش با استفاده از عصاره پوست پرتقال، نانوذرات نقره را سنتز کردند و تاثیر دو دمای ۲۵ و ۶۰ درجه سانتیگراد را روی فرآیند سنتز آنها بررسی کردند. نتایج نشان داد که در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد بازده فرآیند بیشتر و اندازه نانوذرات کوچکتر بود [۴۶].

در سال ۲۰۱۶ الله خان^۴ و همکارانش با استفاده از عصاره پوست سرخالوی چینی، نانوذرات نقره با قطر ۱۰ نانومتر را سنتز کردند و از آن جهت تخریب فتوکاتالیزوری رنگ متیلن بلو استفاده کردند که طی مدت زمان ۱۱ دقیقه تخریب ۱۰۰٪ را شاهد بودند (شکل ۱-۲) [۹۴].

در سال ۲۰۱۳ گانشکومار^۵ و همکارانش با استفاده از عصاره پوست انار نانوذرات طلا را سنتز کردند و از آن در سیستم های دارورسانی برای درمان بیماری سرطان استفاده کردند. مزیت روش سبز در پروژه آنها عدم استفاده از سورفکتانت به عنوان پشتیبان و همچنین عدم نیاز به انرژی بیرونی بود [۴۱].

¹ Sethuraman

² Venkateswarlu

³ Kaviya

⁴ Ullah Khan

⁵ Ganeshkumar

در سال ۲۰۱۵ کوکیلا^۱ و همکارانش با استفاده از عصاره پوست پرتقال نانوذرات نقره را سنتز کردند و از آنها به عنوان تصفیه کننده رادیکالی در برابر خطرات ناشی از رادیکال های زیان آور استفاده کردند [۹۵].

در سال ۲۰۱۵ لی^۲ و همکارانش به روش شیمیایی، نانوکامپوزیت Ag/GO را سنتز کردند و از آن در فرآیند کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و تبدیل آن به ۴-آمینو فنول در حضور کاهنده NaBH_4 استفاده کردند [۶۰].

در سال ۲۰۱۶ نصرالله زاده و همکارانش با استفاده از عصاره میوه زرشک نانوذرات Pd را بر روی GO نشاندهند و از آن در فرآیند کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و تبدیل آن به ۴-آمینو فنول در حضور کاهنده NaBH_4 استفاده کردند [۹۶].

در سال ۲۰۱۶ نصرالله زاده و همکارانش ابتدا نانوذره GO/TiO_2 را به روش شیمیایی سنتز کردند. سپس نانوذرات نقره تولید شده را با استفاده از عصاره برگ گیاه *Euphorbia helioscopia L.* به آن الحاق کردند و از نانوکامپوزیت $\text{Ag}/\text{RGO}/\text{TiO}_2$ حاصل در فرآیند کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و رنگ های آلی کنگورد و متیلن بلو استفاده کردند [۹۷].

در سال ۲۰۱۲ سولومون^۳ و همکارانش با استفاده از روش سونوشیمیایی نانوذرات Fe_3O_4 را سنتز کردند و از آن در فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آزو، متیل رد و کنگورد استفاده کردند. تاثیر حضور H_2O_2 نیز بر فرآیند تخریب بررسی شد. نانوذرات مربوطه کارایی بالایی داشتند [۹۸].

در سال ۲۰۱۶ محمود و همکارانش ابتدا با استفاده از روش سل ژل نانوذرات Fe_3O_4 را سنتز کردند و سپس با استفاده از روش ته نشینی نانوذرات طلا را با درصد های وزنی ۱، ۳ و ۵ بر روی آن

¹ Kokila

² Li

³ Solomon

نشاندهند. از نانوکامپوزیت حاصله در فرآیند تخریب رنگ متیلن بلو تحت تابش نور مرئی استفاده شد [۹۹].

در سال ۲۰۱۷ سجادی قطب آبادی و همکارانش فرآیند سنتز مشتقات حلقه سیکلوپنتادی ان استخلاف شده را طی واکنش سه جزیی مشتقات آمین نوع اول، متیل پروپیولات و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور نانوذرات ZnO انجام دادند. نتایج بیانگر کارآیی بالای نانوذرات مربوطه بود [۱۰۰].

در سال های اخیر استفاده از روش سبز به ویژه عصاره گیاهی در سنتز نانوذرات فلزی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. مزیت مهم این روش ساده و ارزان بودن است. در این پروژه با استفاده از عصاره پوست انار نانوذرات Ag و نانوکامپوزیت های Ag/RGO، Ag/Fe₃O₄ و Ag/Fe₃O₄/RGO و با استفاده از عصاره پوست پرتقال نانوذرات Ag و Cu و نانوکامپوزیت های Ag/Fe₃O₄ و Cu/Fe₃O₄ سنتز شدند. کارآیی کاتالیزوری نانوذرات و نانوکامپوزیت های سنتزی در فرآیند کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ و تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ مورد بررسی قرار گرفت. همچنین کارآیی کاتالیزوری نانوکامپوزیت های Ag/Fe₃O₄ و Cu/Fe₃O₄ در واکنش های آلی سه جزیی سنتز مشتقات استخلاف شده ۳،۱-سیکلوپنتادی ان مورد بررسی قرار گرفت. نانوکاتالیزور های سنتزی در کلیه فرآیند های مورد بررسی کارآیی بالایی نشان دادند.

فصل دوم

بفش تجربی

۲-۱- دستگاه ها و مواد مورد استفاده

۲-۱-۱- دستگاه ها

۲-۱-۱-۱- طیف سنجی UV-vis

جهت ثبت طیف های الکترونی UV-vis از دستگاه طیف سنج دو پرتوی Unico S-2150 UV استفاده شد.

۲-۱-۱-۲- طیف سنجی FT-IR

به منظور مطالعه و بررسی پیوند های تشکیل شده و همچنین اثبات نشانیدن عصاره بر روی نانو مواد سنتز شده، کلیه طیف های زیر قرمز نمونه ها به وسیله دستگاه طیف سنج FT-IR مدل Unicom Galaxy 5000 به صورت قرص KBr ثبت شد.

۲-۱-۱-۳- الگوی پراش پرتو اشعه ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نمونه های پودری توسط دستگاه D8-Bruker با لامپ مس ثبت شد.

۲-۱-۱-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

جهت بررسی اندازه و مورفولوژی سطوح نانوذرات و نانوکامپوزیت ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Tescan MIRA3 استفاده شد. همچنین از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس به منظور بررسی ترکیب شیمیایی نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد.

۲-۱-۱-۵- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد استفاده در این پژوهش، ساخت شرکت Philips مدل CM 20 از کشور هلند می باشد.

۲-۱-۱-۶- آنالیز VSM

جهت بررسی خواص مغناطیسی نمونه ها از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی MDK-VSM مدل MDKB استفاده شد.

۲-۱-۱-۷- طیف سنجی رامان

طیف های رامان توسط دستگاه طیف سنج رامان لیزری RIGAKU با برانگیختگی 1064 nm ثبت شد.

۲-۱-۱-۸- دستگاه فتو کاتالیزور (راکتور UV)

جهت بررسی فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری رنگ ها از یک محفظه جعبه مانند دارای یک لامپ گازی بخار جیوه، بخار سدیم و فلز هالید 50 وات که در قسمت بالای محفظه نصب شده بود استفاده شد. یک همزن مغناطیسی در محفظه قرار داده شد و بشر 25 mL حاوی محلول رنگ بر روی آن و با فاصله 10 سانتیمتری از لامپ قرار گرفت.

۲-۱-۲- مواد شیمیایی

مواد شیمیایی شامل معرف فولین- سیوکالتیو^۱، گالیک اسید، سدیم کربنات، DPPH (۲و۲- دی فنیل پیکریل هیدرازیل)^۲، نقره نترات، پتاسیم هیدروکسید، آهن (II) سولفات هفت آبه، آهن (III) سولفات چهار آبه، گرافیت، پتاسیم پرمنگنات، H_2O_2 ۳۰٪، مس (II) سولفات پنج آبه، سدیم بورو هیدرید ($NaBH_4$)، ۴-نیترو فنول، متیلن بلو، متیل گرین، متیل اورانژ، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات، متیل پروپیولات، بنزیل آمین، اتیل آمین، ۴-نیترو بنزیل آمین، ۴-متوکسی بنزیل آمین، ۴-متیل بنزیل آمین، ۴-برمو بنزیل آمین و ۲-کلرو بنزیل آمین و حلال های مورد نیاز شامل اتانول، متانول، آمونیاک، هگزان و اتیل استات از نمایندگان شرکت مرک (Merck) در ایران تهیه شده بود.

۲-۲- روش کار تهیه عصاره و نانومواد

۲-۲-۱- عصاره گیری پوست های انار و پرتقال

پوست میوه های پرتقال و انار به صورت مجزا جدا، با آب مقطر شسته و خشک شد. سپس توسط دستگاه خردکن کاملا پودر شد. پودر حاصله و حلال با نسبت ۱ به ۵ با هم مخلوط شدند (۲۰ گرم پودر به ۱۰۰ mL حلال اتانول-آب مقطر با نسبت ۱:۱) و دور از نور به مدت ۴۸ ساعت بر روی دستگاه شیکر کاملاً همزده شد. سپس سه مرحله سانتریفیوژ شده (هر بار ۱۰ دقیقه و با سرعت ۳۰۰۰ rpm) و در هر مرحله فاز آبی (فاز روپی) جمع آوری شد. سپس فازهای آبی جمع آوری شده، با کاغذ واتمن شماره یک صاف شد. در ادامه حلال به وسیله حمام آب (حداکثر دما ۵۰ درجه

¹ Folin Ciocalteu

² 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl

سانتیگراد) تبخیر و عصاره به دست آمد. عصاره حاصل تا زمان انجام آزمایش در دمای ۱۸- درجه سانتیگراد در یخچال نگهداری شد.

۲-۱-۱-۲-۱- اندازه‌گیری مقدار ترکیبات فنولی عصاره‌ها

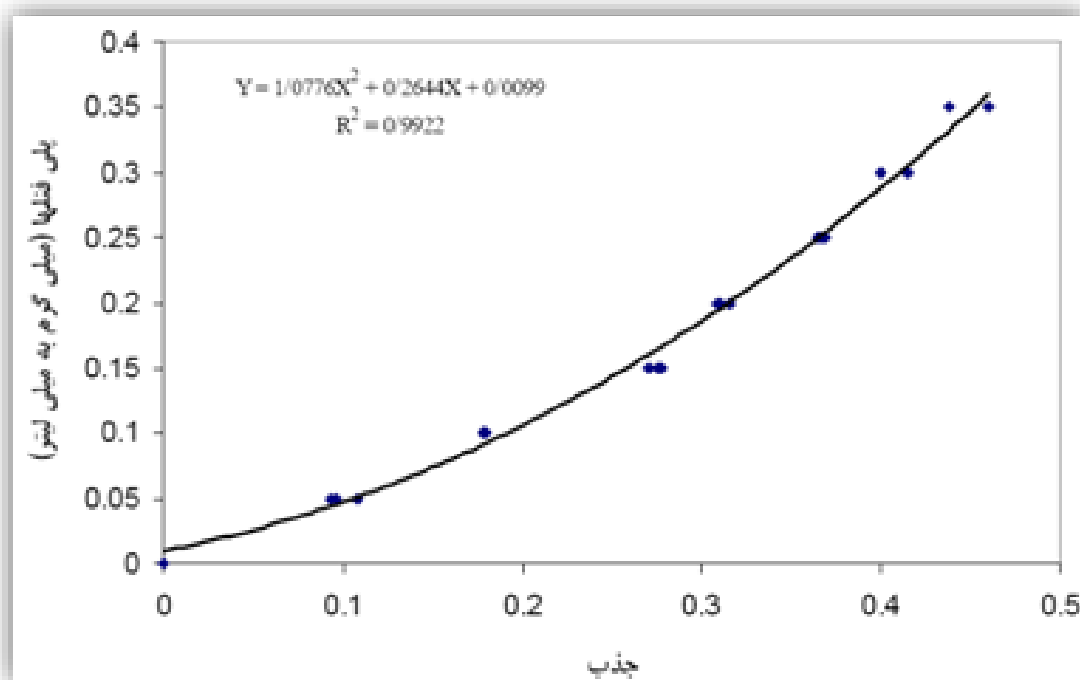
مقدار کل ترکیبات فنولی^۱ (TPC) موجود در عصاره از طریق روش طیف سنجی با معرف فولین- سیوکالتیو اندازه‌گیری شد و نتایج بر اساس میلی‌اکی‌والان گالیک اسید بر گرم عصاره بدست آمد. بر اساس این روش غلظتی از $1 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ از عصاره فراهم شده و 0.5 mL از هر نمونه به فالكون 15 mL منتقل شده و با $2/5 \text{ mL}$ از معرف فولین- سیوکالتیو رقیق شده با آب با نسبت (۱۰:۱) و 2 mL از محلول سدیم کربنات $0.7/5\%$ مخلوط شد. مخلوط طی نیم ساعت در دمای اتاق در تاریکی قرار گرفت و سپس جذب آنها در طول موج 765 نانومتر توسط طیف سنج UV-vis ثبت شد.

مقدار TPC بر اساس میلی‌اکی‌والان گرم گالیک اسید بر گرم عصاره گزارش شد. بدین منظور ابتدا محلول‌های استاندارد گالیک اسید با غلظت‌های مختلف در گستره 0.04 تا $0.4 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ آماده شد. سپس در بالن ژوژه 50 ، 1 mL محلول استاندارد گالیک اسید، $2/5 \text{ mL}$ از معرف فولین- سیوکالتیو رقیق شده با آب و 5 mL محلول سدیم کربنات $0.7/5\%$ مخلوط شدند و با آب مقطر به حجم 50 mL رسانده شد. محلول در طول یک شب نگهداری شد و سپس جذب آن در طول موج 765 نانومتر توسط طیف سنج UV-vis ثبت شد.

منحنی غلظت در برابر جذب رسم شد و رابطه زیر بدست آمد (شکل ۱-۲):

$$Y = 1.0776 x^2 + 0.2644 x + 0.0099 \quad (1)$$

¹ Total phenolic content



شکل ۱-۲ تغییرات غلظت پلی فنلها ($\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$) بر حسب جذب عصاره

در این رابطه، Y جذب محلول عصاره و X مقدار TPC بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر ($\frac{\text{mg}}{\text{mL}}$) می باشد.

۲-۱-۲-۲-۲ ارزیابی فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره ها

در این آزمایش در مورد عصاره پوست انار سه غلظت ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ g/L و در مورد عصاره پوست پرتقال سه غلظت ۱، ۱/۵ و ۲ g/L در نظر گرفته شد. ۵۰ میکرولیتر از غلظت های مختلف عصاره ها به فالكون ۱۵ mL منتقل شد. سپس ۵ mL محلول متانولی ۰/۰۰۴ درصد ترکیب DPPH (۲۰۲- دی فنیل پیکریل هیدرازیل) به آن اضافه گردید. محلول طی نیم ساعت در دمای اتاق در تاریکی قرار گرفت و سپس سه بار جذب آنها در طول موج ۵۱۷ نانومتر توسط طیف سنج UV-vis ثبت شد. محلول متانولی ۰/۰۰۴ درصد DPPH به عنوان محلول شاهد در نظر گرفته شد. درصد مهار رادیکال آزاد DPPH طبق فرمول زیر محاسبه شد :

$$A_{\text{balnk}} : 1.166 \quad I\% = A_{\text{balnk}} - A_{\text{sample}} / A_{\text{balnk}} \times 100 \quad (2)$$

۲-۲-۲- سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره پوست انار

۱۵ mL محلول نقره نیترات با غلظت ۰/۱ M به ۴۰ mL عصاره پوست انار با غلظت ۵ g/L اضافه شد. سپس با افزودن محلول KOH ۲ مولار pH محلول روی ۹ تنظیم شد. پس از گذشت چند دقیقه رسوب سیاهرنگی تشکیل شد که بیانگر تشکیل نانوذرات نقره بود. زمان واکنش یک ساعت و دما ۶۰ درجه سانتیگراد بود. رسوب توسط سانتریفیوژ جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آن ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۳-۲-۲- سنتز نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از عصاره پوست انار

۲ mmol نمک آهن (II) سولفات هفت آبه و ۴ mmol نمک آهن (III) سولفات چهار آبه به ۱۰۰ mL عصاره پوست انار با غلظت ۵ g/L اضافه شد. سپس ۱۰ mL محلول آمونیاک ۹ مولار، قطره قطره به محلول افزوده شد. محلول فوق طی یک ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد در جو N_2 همزده شد. رسوب سیاهرنگ به وسیله آهنربا جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آن ۶۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۴-۲-۲- سنتز نانوذرات گرافن اکسید (GO)

یک گرم گرافیت و ۰/۵ گرم سدیم نیترات در ۲۳ mL سولفوریک اسید در یک بشر طی یک ساعت همزده شد. سپس بشر در حمام یخ قرار گرفته و به آن ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات اضافه شد. مخلوط طی ۱۲ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد همزده شد. ۵۰۰ mL آب مقطر به محلول اضافه تا محلول رقیق شد. در مرحله بعد ۵ mL H_2O_2 ۳۰٪ به آن اضافه شد. پس از نیم ساعت، مخلوط صاف و رسوب در آن خلا ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۵- سنتز نانوذرات گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) با استفاده از عصاره پوست

انار

۰/۳ گرم GO در ۴۰ mL عصاره پوست انار با غلظت ۱۰ g/L قرار گرفت و طی ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سرانجام رسوب به وسیله سانتریفیوژ جدا و در آون خلا ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۶- سنتز نانوکامپوزیت Ag/RGO با استفاده از عصاره پوست انار

۰/۳ گرم GO در ۳۰ mL آب اضافه و طی ۱۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۱۵ mL محلول نقره نیترات با غلظت ۰/۱ M به تدریج به سوسپانسیون فوق اضافه و طی یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۴۰ mL عصاره پوست انار با غلظت ۵ g/L به تدریج به مخلوط اضافه و با افزودن محلول KOH ۲ مولار pH محلول بر روی ۹ تنظیم شد. مخلوط طی ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در حالت رفلاکس (تقطیر برگشتی) قرار گرفت. سرانجام رسوب به وسیله سانتریفیوژ جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آون خلا ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۷- سنتز نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄ با استفاده از عصاره پوست انار

۰/۳ گرم نانوذرات Fe₃O₄ در ۳۰ mL آب اضافه و طی ۱۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۱۵ mL محلول نقره نیترات با غلظت ۰/۱ M به تدریج به سوسپانسیون فوق اضافه و طی یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۴۰ mL عصاره پوست انار با غلظت ۵ g/L به تدریج به مخلوط اضافه و با افزودن محلول KOH ۲ مولار pH محلول بر روی ۹ تنظیم شد. مخلوط طی ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در حالت رفلاکس (تقطیر برگشتی) قرار گرفت.

سرانجام رسوب به وسیله آهنربا جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آون ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۸- سنتز نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ با استفاده از عصاره پوست انار

۰/۳ گرم GO در ۴۰ mL عصاره پوست انار با غلظت ۱۰ g/L قرار گرفت و طی ۱۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سوسپانسیون فوق به ۱۰ mL محلول شامل ۰/۵ mmol نمک آهن (II) سولفات هفت آبه و ۱ mmol نمک آهن (III) سولفات چهار آبه اضافه شد. سپس ۵ mL محلول آمونیاک ۹ مولار، قطره قطره به محلول افزوده شد. محلول فوق طی یک ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد در جو N_2 همزده شد. سپس مخلوط طی ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در حالت رفلاکس (تقطیر برگشتی) قرار گرفت. سرانجام رسوب به وسیله آهنربا جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آون خلا ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۹- سنتز نانوکامپوزیت $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ با استفاده از عصاره پوست انار

۰/۳ گرم نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ در ۳۰ mL آب اضافه و طی ۱۵ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۱۵ mL محلول نقره نیترات با غلظت ۰/۱ M به تدریج به سوسپانسیون فوق اضافه و طی یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۴۰ mL عصاره پوست انار با غلظت ۵ g/L به تدریج به مخلوط اضافه و با افزودن محلول ۲ M KOH pH محلول بر روی ۹ تنظیم شد. مخلوط طی ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در حالت رفلاکس (تقطیر برگشتی) قرار گرفت. سرانجام رسوب به وسیله آهنربا جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آون خلا ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۱۰- سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره پوست پرتقال

۱۵ mL محلول نقره نیترات با غلظت ۰/۱ M به ۴۰ mL عصاره پوست پرتقال با غلظت ۱۰ g/L اضافه شد. سپس با افزودن محلول NaOH ۱ مولار pH محلول روی ۱۰ تنظیم شد. پس از گذشت چند دقیقه رسوب سیاهرنگی تشکیل شد که بیانگر تشکیل نانوذرات نقره بود. زمان واکنش یک ساعت و دما ۶۰ درجه سانتیگراد بود. رسوب توسط سانتریفیوژ جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آون دمای ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۱۱- سنتز نانوذرات مس با استفاده از عصاره پوست پرتقال

۳۵ mL محلول مس (II) سولفات پنج آبه با غلظت ۰/۰۸ M به ۷۰ mL عصاره پوست پرتقال با غلظت ۲۰ g/L اضافه شد و طی یک ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد همزده شد. رسوب قهوه ای رنگ تشکیل شده که بیانگر تشکیل نانوذرات مس می باشد توسط سانتریفیوژ جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آون دمای ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۱۲- سنتز نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از عصاره پوست پرتقال

۲ mmol نمک آهن (II) سولفات هفت آبه و ۴ mmol نمک آهن (III) سولفات چهار آبه به ۱۰۰ mL عصاره پوست پرتقال با غلظت ۱۰ g/L اضافه شد. سپس ۱۰ mL محلول آمونیاک ۹ مولار، قطره قطره به محلول افزوده شد. محلول فوق طی یک ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد در جو N_2 همزده شد. رسوب سیاهرنگ به وسیله آهنربا جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آون ۶۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۱۳- سنتز نانوکامپوزیت $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ با استفاده از عصاره پوست پرتقال

۰/۳ گرم نانوذرات Fe_3O_4 در ۳۰ mL آب اضافه و طی ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۱۵ mL محلول نقره نیترات با غلظت ۰/۱ M به تدریج به سوسپانسیون فوق اضافه و طی یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۴۰ mL عصاره پوست پرتقال با غلظت ۱۰ g/L به تدریج به مخلوط اضافه و با افزودن محلول NaOH ۱ مولار pH محلول بر روی ۱۰ تنظیم شد. مخلوط طی ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در حالت رفلاکس (تقطیر برگشتی) قرار گرفت. سرانجام رسوب به وسیله آهنربا جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آن ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۲-۱۴- سنتز نانوکامپوزیت $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ با استفاده از عصاره پوست پرتقال

۰/۸ گرم نانوذرات Fe_3O_4 در ۳۰ mL آب اضافه و طی ۲۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۳۵ mL محلول مس (II) سولفات پنج آبه با غلظت ۰/۰۸ M به تدریج به سوسپانسیون فوق اضافه و طی یک ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۷۰ mL عصاره پوست پرتقال با غلظت ۲۰ g/L به تدریج به مخلوط اضافه شد. مخلوط طی ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در حالت رفلاکس (تقطیر برگشتی) قرار گرفت. سرانجام رسوب به وسیله آهنربا جدا، با ۱۰ mL آب شسته و در آن ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شد.

۲-۳- کاهش کاتالیزوری آلاینده های آلی

۲-۳-۱- کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول

۱۵ میلی گرم نانوکاتالیزور به ۲۵ mL محلول ۴-نیترو فنول 10^{-4} مولار اضافه شد. سپس ۲۵ mL محلول NaBH_4 ۰/۱ مولار به مخلوط اضافه و در دمای اتاق همزده شد. فرآیند واکنش

کاهش ۴-نیترو فنول در فواصل زمانی متفاوت به وسیله طیف سنج UV-vis ردیابی شد. در پایان واکنش، نانوکاتالیزور از محلول واکنش جدا، با آب شسته و خشک شد تا در مرحله بعد مورد استفاده قرار گیرد.

۲-۳-۲- کاهش کاتالیزوری رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ

۲۵ میلی گرم نانوکاتالیزور به ۲۵ mL محلول رنگ 3×10^{-5} مولار اضافه شد. سپس ۲۵ mL محلول $\text{NaBH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ۵/۳ 10^{-3} مولار به مخلوط اضافه و در دمای اتاق همزده شد. فرآیند واکنش کاهش رنگ در فواصل زمانی متفاوت به وسیله طیف سنج UV-vis ردیابی شد. در پایان واکنش، نانوکاتالیزور از محلول واکنش جدا، با آب شسته و خشک شد تا در مرحله بعد مورد استفاده قرار گیرد.

۲-۴- تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ

فرآیند اکسایش فتو کاتالیزوری جهت تخریب رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ تحت تابش UV و در حضور اکسنده H_2O_2 و نانوذرات Ag، Cu و Fe_3O_4 و همچنین نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ به عنوان نانوکاتالیزور، با بررسی تغییر در طیف جذبی الکترونی این رنگ ها توسط دستگاه طیف سنج دو پرتویی UV-vis و در فواصل زمانی مورد مطالعه قرار گرفت.

به منظور تخریب رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ موارد زیر مورد بررسی قرار گرفتند:

۱- بررسی تاثیر اکسنده H_2O_2 و تعیین بهترین غلظت موثر آن در روند تخریب رنگ ها تحت تابش

UV

۲- بررسی تاثیر حضور نانوذرات Ag، Cu و Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و

$\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و تعیین بهترین غلظت موثر آنها در تسریع تخریب رنگ ها تحت تابش UV

۲-۴-۱- بررسی تاثیر اکسنده H_2O_2 در فرآیند تخریب رنگ ها با گذشت زمان و تعیین

مقدار بهینه آن

تغییرات در طیف UV-Vis رنگ ها در حضور مقادیر مختلف از اکسنده H_2O_2 با غلظت ۹/۷ مولار (۳۰٪) مورد بررسی قرار گرفت. طی چندین مرحله محلول هایی از رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ با غلظت بهینه 3×10^{-5} مولار با حجم ۱۰ mL در حضور مقادیر متفاوت از اکسنده در مقیاس میکرولیتر تهیه شد. پس از هر بار تهیه محلول و بعد از ۴۵ دقیقه چرخش تحت تابش UV از محلول طیف گرفته و با بررسی تغییرات طیف جذب الکترونی و تاثیر اکسنده روی تخریب رنگ ها، بهترین مقدار اکسنده تعیین شد.

۲-۴-۲- تعیین مقدار بهینه نانوذرات Ag، Cu و Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4

و Cu/Fe_3O_4

محلول هایی از رنگ ها با غلظت بهینه و با حجم ۱۰ mL در حلال آب تهیه شد. سپس محلول هایی با نسبت های مختلف ۵:۱، ۱۰:۱، ۱۵:۱ و ۲۰:۱ به ترتیب از رنگ و نانوکاتالیزور ها در حضور مقدار بهینه اکسنده تهیه و طیف الکترونی آنها در مدت زمان ۱۵ دقیقه ثبت شد.

۲-۴-۳- بررسی تاثیر نانوذرات Ag، Cu و Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و

Cu/Fe_3O_4 در فرآیند تخریب رنگ ها با گذشت زمان در حضور تابش UV

محلول هایی از رنگ ها با غلظت بهینه و با حجم ۱۰ mL در حلال آب تهیه و مقدار بهینه اکسنده H_2O_2 و نانوکاتالیزور به آن ها اضافه شد. سپس محلول مورد نظر در داخل بشر ریخته و در دستگاه فتو کاتالیزور قرار داده شد. محلول مورد نظر در زمان های مختلف در معرض تابش UV قرار گرفت.

در هر مرحله تغییرات طیف UV-vis آن در فواصل زمانی ثبت شد. در پایان واکنش، نانوکاتالیزور از محلول واکنش جدا، با آب شسته و خشک شد تا در مرحله بعد مورد استفاده قرار گیرد.

۲-۵- واکنش سه جزئی تهیه مشتقات ۱،۳-سیکلوپنتادی ان با استفاده از نانوذرات

Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

مخلوطی از ۲ mmol دی متیل استیلن دی کربوکسیلات و ۲ mmol مشتقات آمین نوع اول به مخلوط در حال چرخش ۲ mmol متیل پروپیولات و ۱۵ میلی گرم نانوکاتالیزور اضافه می شود و واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق ادامه یافت. انجام واکنش با استفاده از TLC ردیابی شد. در پایان واکنش، ۱۵ mL آب به محلول واکنش اضافه شد. سپس نانوکاتالیزور از محلول واکنش با استفاده از میدان مغناطیسی جدا، با آب شسته و خشک شد تا در مرحله بعد مورد استفاده قرار گیرد. حلال با استفاده از حرارت تبخیر و مایع غلیظی تولید شد. سپس محصول با استفاده از کروماتوگرافی ستونی و حلال هگزان و اتیل استات (۴:۱) جداسازی شد.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱- نتایج مربوط به آنالیز عصاره ها

۳-۱-۱- نتایج مربوط به اندازه‌گیری مقدار ترکیبات فنولی عصاره ها

نتایج مربوط به محاسبات مقدار ترکیبات فنولی عصاره ها در جدول ۳-۱ آورده شده است. این مقادیر نشان می‌دهد که مقدار ترکیبات فنولی و به دنبال آن قدرت آنتی‌اکسیدانی عصاره پوست انار بیشتر از عصاره پوست پرتقال است. در نتیجه عصاره پوست انار در فرآیند سنتز نانوذرات، کاهنده و پایدارکننده بهتر و کارآمدتری است. مزیت دیگر بالا بودن TPC عصاره پوست انار در آن است که مقدار مورد نیاز این عصاره برای کاهش یک یون فلزی یکسان در مقایسه با عصاره پوست پرتقال کمتر است.

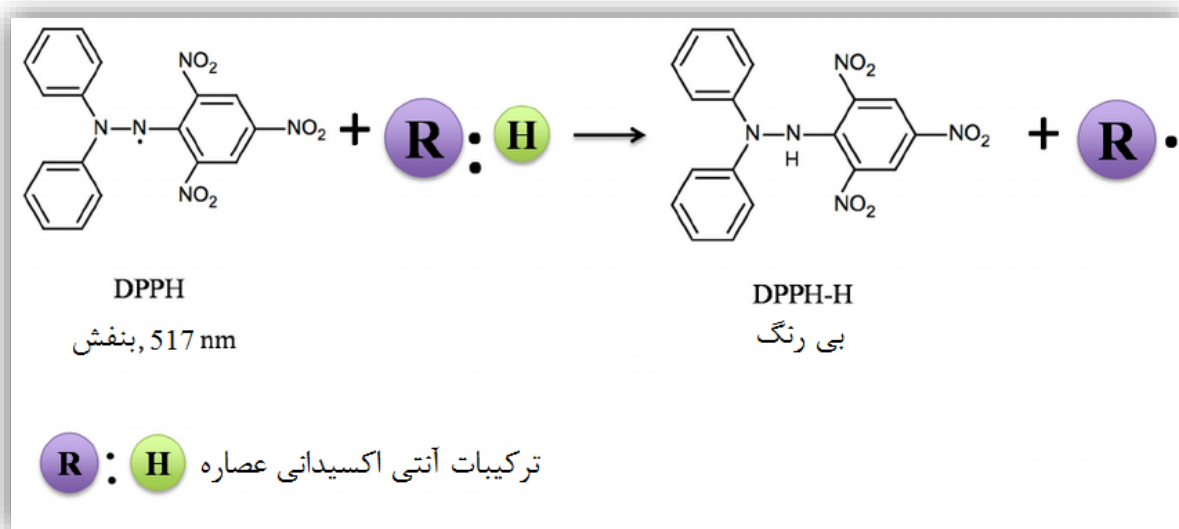
جدول ۳-۱ مقادیر ترکیبات فنولی (TPC) عصاره های پوست انار و پوست پرتقال

عصاره	مقدار جذب (Y)	TPC عصاره (X) بر حسب mg در ۱۰۰ gr عصاره
پوست انار	۱/۹۶۲	۱۲۲۸
پوست پرتقال	۱/۵۳۸	۹۶۳

۳-۱-۲- ارزیابی فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره ها

فرآیند مربوط به مهار و کاهش رادیکال آزاد DPPH در طرح ۳-۱ نشان داده شده است. همچنین نتایج مربوط به محاسبات فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره های پوست انار و پوست پرتقال به ترتیب در جداول ۳-۲ و ۳-۳ آورده شده است. همان طور که در جداول مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت

عصاره ها، میزان جذب رادیکال آزاد DPPH کاهش می یابد، به این معنی که میزان مهار و کاهش آن توسط ترکیبات دارای خاصیت آنتی اکسیدانی موجود در عصاره ها افزایش می یابد.



طرح ۳-۱ فرآیند کاهش رادیکال آزاد DPPH

جدول ۳-۲ مقادیر مربوط به قدرت آنتی اکسیدانی عصاره پوست انار در غلظت های متفاوت

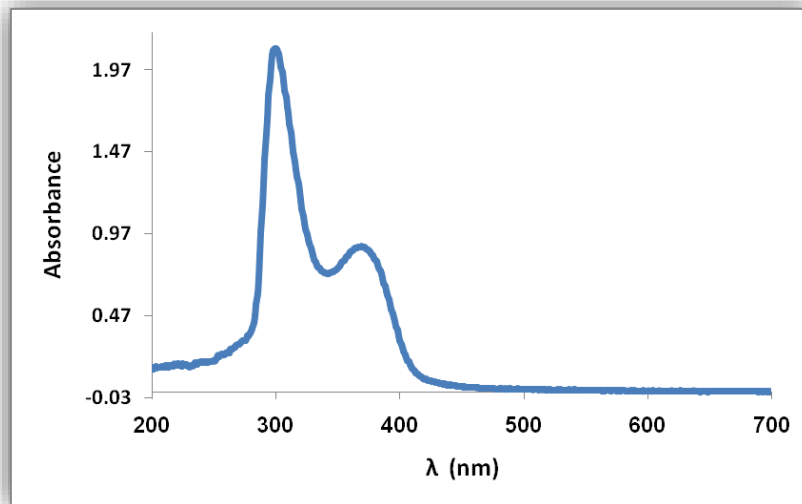
غلظت (g/L)	مقدار جذب	مهار رادیکال آزاد DPPH (%)
۰/۵	۰/۶۴۸	۴۴/۴
۰/۷۵	۰/۴۷۲	۵۹/۵
۱	۰/۳۱۶	۷۲/۹

جدول ۳-۳ مقادیر مربوط به قدرت آنتی اکسیدانی عصاره پوست پرتقال در غلظت های متفاوت

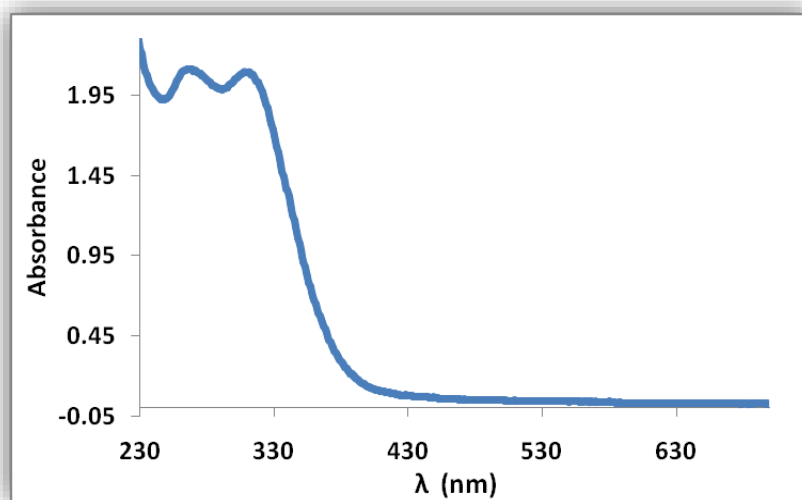
غلظت (g/L)	مقدار جذب	مه‌ار رادیکال آزاد DPPH (%)
۱	۰/۸۸۷	۲۳/۹
۱/۵	۰/۷۵۱	۳۵/۶
۲	۰/۵۵۷	۵۲/۳

۳-۱-۳- طیف UV-vis عصاره ها

طیف UV-vis عصاره های پوست انار و پوست پرتقال به ترتیب در شکل های ۱-۳ و ۲-۳ نشان داده شده است. همان طور که در طیف UV-vis عصاره پوست انار مشاهده می شود، وجود دو نوار جذبی با طول موج ماکزیمم ۳۰۰ nm و ۳۶۹ nm را می توان به جهش الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه های آروماتیک سیستم های بنزوییل و سیناموییل نسبت داد [۱۰۱ و ۱۰۲]. همچنین نوار های جذبی مربوط به جهش الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه های آروماتیک سیستم های بنزوییل و سیناموییل در طیف UV-vis عصاره پوست پرتقال در طول موج ماکزیمم ۲۶۵ nm و ۳۰۸ nm ظاهر شده اند [۱۰۱ و ۱۰۲]. حضور این نوارهای جذبی در طیف الکترونی بیانگر وجود ترکیبات فنولی در عصاره ها است.



شکل ۳-۱ طیف UV-vis عصاره پوست انار

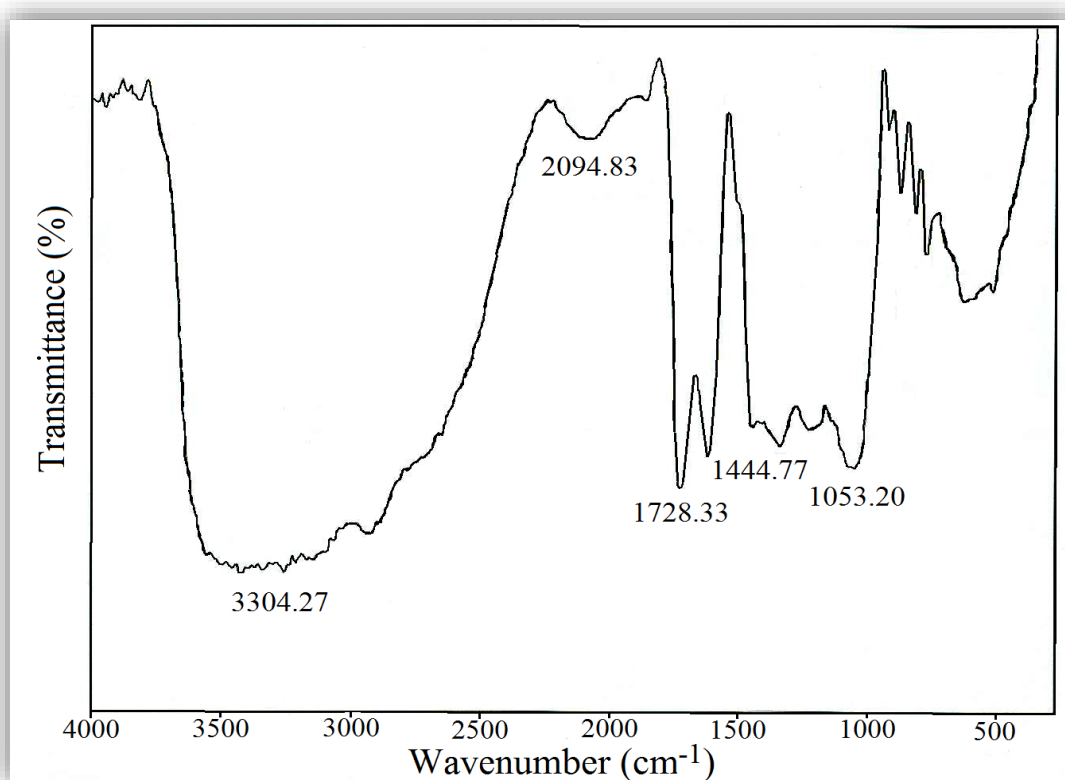


شکل ۳-۲ طیف UV-vis عصاره پوست پرتقال

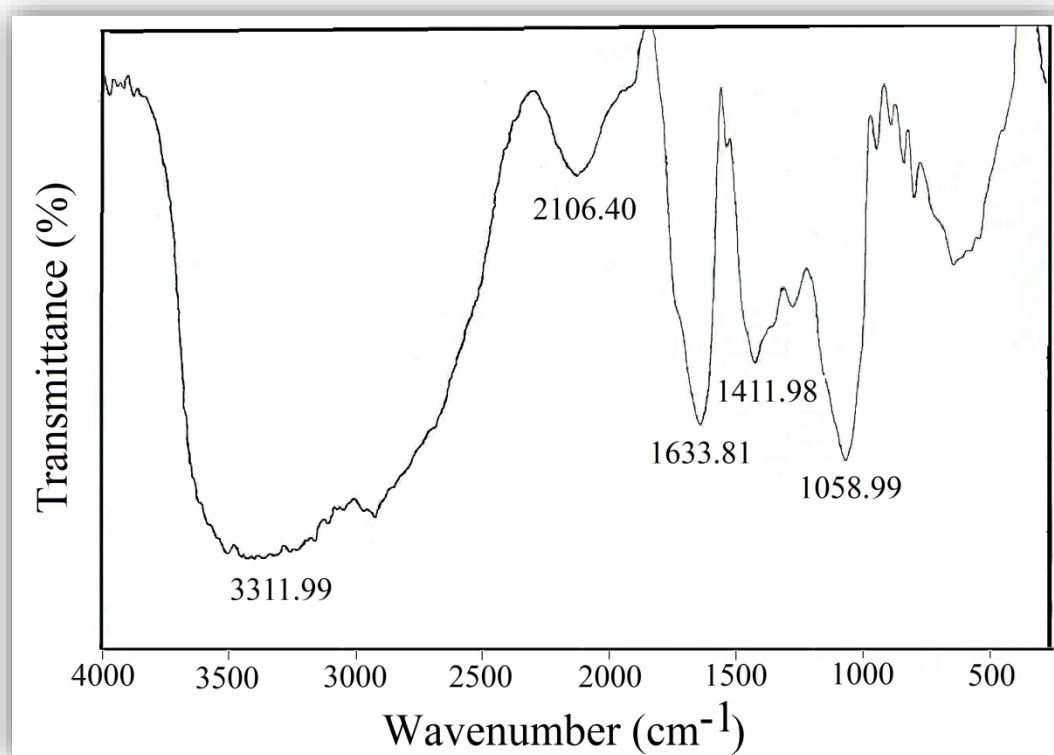
۳-۱-۴- طیف FT-IR عصاره ها

طیف FT-IR عصاره های پوست انار و پوست پرتقال به ترتیب در شکل های ۳-۳ و ۳-۴ نشان داده شده است. در طیف عصاره پوست انار پیک پهن در نواحی 3000 الی 3500 cm^{-1} و پیک های 1728 ، 1445 و 1053 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه های هیدروکسیل فنولی، کربونیل،

C=C حلقه آروماتیک و C-OH فنولی است [۱۰۱]. در طیف عصاره پوست پرتقال پیک پهن در نواحی ۳۰۰۰ الی ۳۵۰۰ cm^{-1} و پیک های ۱۶۳۴، ۱۴۱۲ و 1059 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه های هیدروکسیل فنولی، کربونیل، C=C حلقه آروماتیک و C-OH فنولی است [۱۰۱]. حضور این پیک ها بیانگر وجود فلاونوئید ها و سایر ترکیبات فنولی در عصاره ها است.



شکل ۳-۳ طیف FT-IR عصاره پوست انار



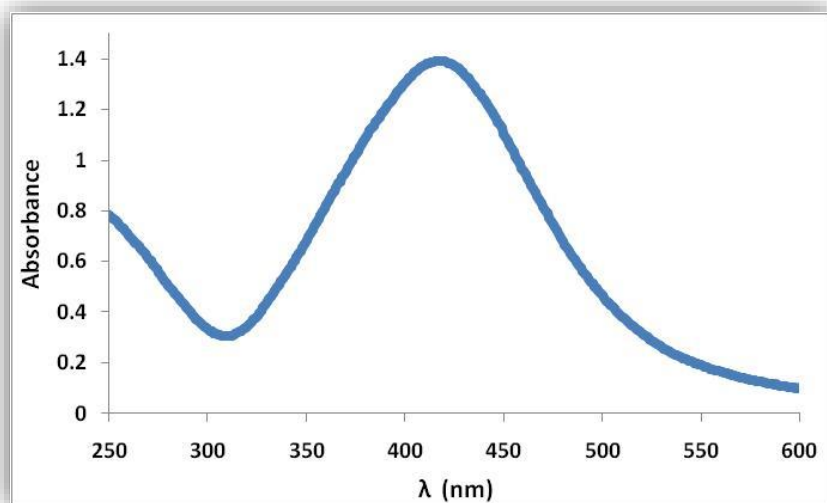
شکل ۳-۴ طیف FT-IR عصاره پوست پرتقال

۳-۲- نتایج مربوط به آنالیز نانومواد

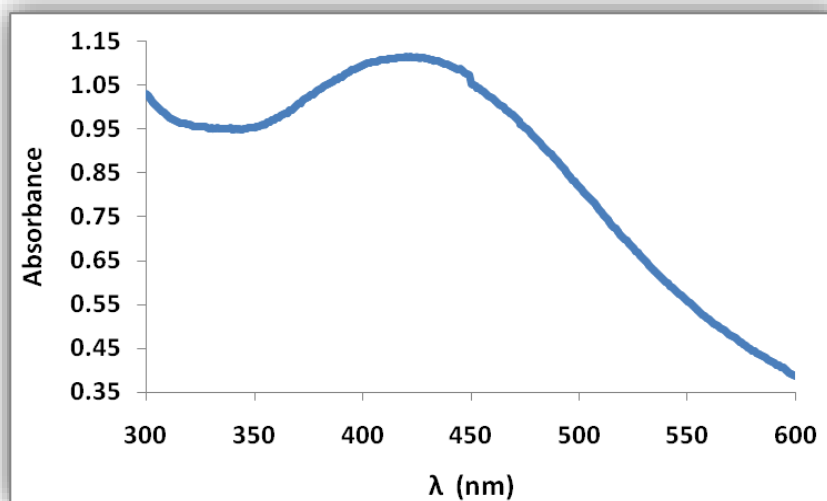
۳-۲-۱- طیف UV-vis نانوذرات نقره و مس

طیف UV-vis نانوذرات نقره سنتزی با استفاده از عصاره های پوست انار و پوست پرتقال به ترتیب در شکل های ۳-۵ و ۳-۶ نشان داده شده است. همچنین طیف UV-vis نانوذرات مس سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. نوار جذبی مشاهده شده در طول موج ۴۱۸ nm و ۴۲۲ nm در طیف UV-vis نانوذرات نقره به ترتیب مربوط به رزونانس پلاسمای سطحی نانوذرات نقره سنتزی با استفاده از عصاره های پوست انار و پوست پرتقال است [۱۰۳]. نوار جذبی مشاهده شده در طول موج ۷۳۲ nm در طیف UV-vis نانوذرات مس مربوط به رزونانس

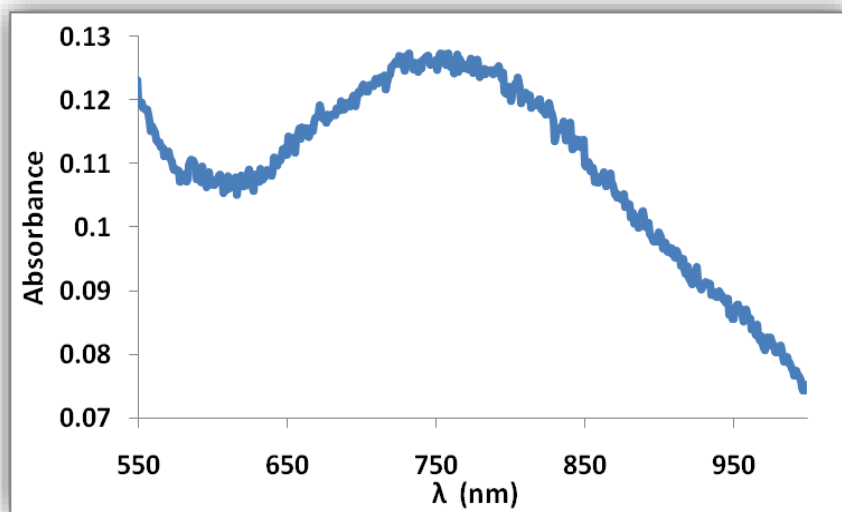
پلاسمای سطحی این نانوذرات است [۱۰۴]. وجود این نوار های جذبی در طیف الکترونی بیانگر توانایی عصاره ها در کاهش یون های فلزی و تولید نانوذرات می باشد.



شکل ۳-۵ طیف UV-vis نانوذرات نقره سنتزی با استفاده از عصاره آبکی پوست انار



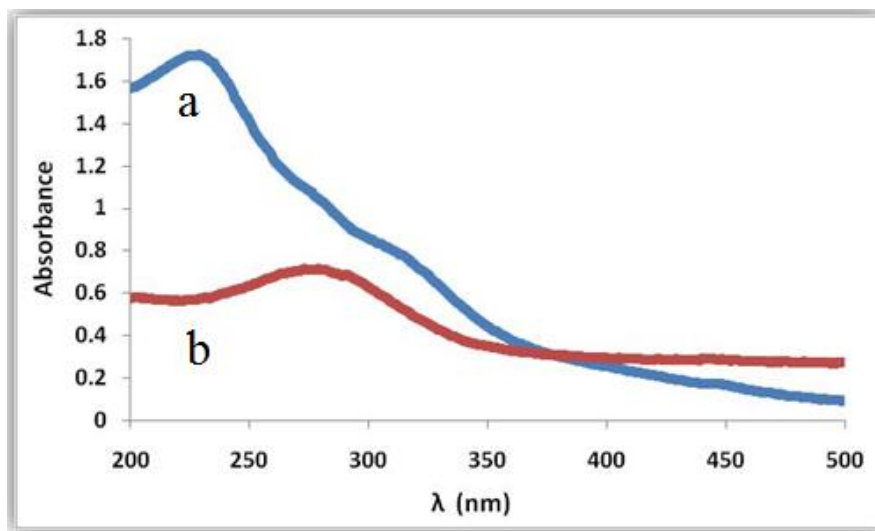
شکل ۳-۶ طیف UV-vis نانوذرات نقره سنتزی با استفاده از عصاره آبکی پوست پرتقال



شکل ۳-۷ طیف UV-vis نانوذرات مس سنتزی با استفاده از عصاره آبکی پوست پرتقال

۳-۲-۲-۲- طیف UV-vis نانوذرات GO

طیف UV-vis سوسپانسیون آبکی نانوذرات GO و RGO در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. در طیف UV-vis نانوذرات GO، نوار جذبی مشاهده شده در طول موج ۲۲۹ nm و نیز شانه مشاهده شده در ۳۰۰ nm را می توان به ترتیب مربوط به جهش الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ پیوند های دوگانه آروماتیک و جهش الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ گروه های کربونیل نسبت داد [۹۷]. در طیف UV-vis نانوذرات RGO، یک جابجایی قرمز از ۲۲۹ nm به ۲۷۳ nm رخ داده است که به دلیل افزایش تعداد پیوند های دوگانه و کاهش فاصله HOMO و LUMO می باشد و بیانگر توانایی عصاره پوست انار در کاهش نانوذرات GO و تولید نانوذرات RGO است [۹۷].



شکل ۳-۸ طیف UV-vis سوسپانسیون آبکی نانوذرات GO (a) و RGO (b) تهیه شده با استفاده از عصاره

پوست انار

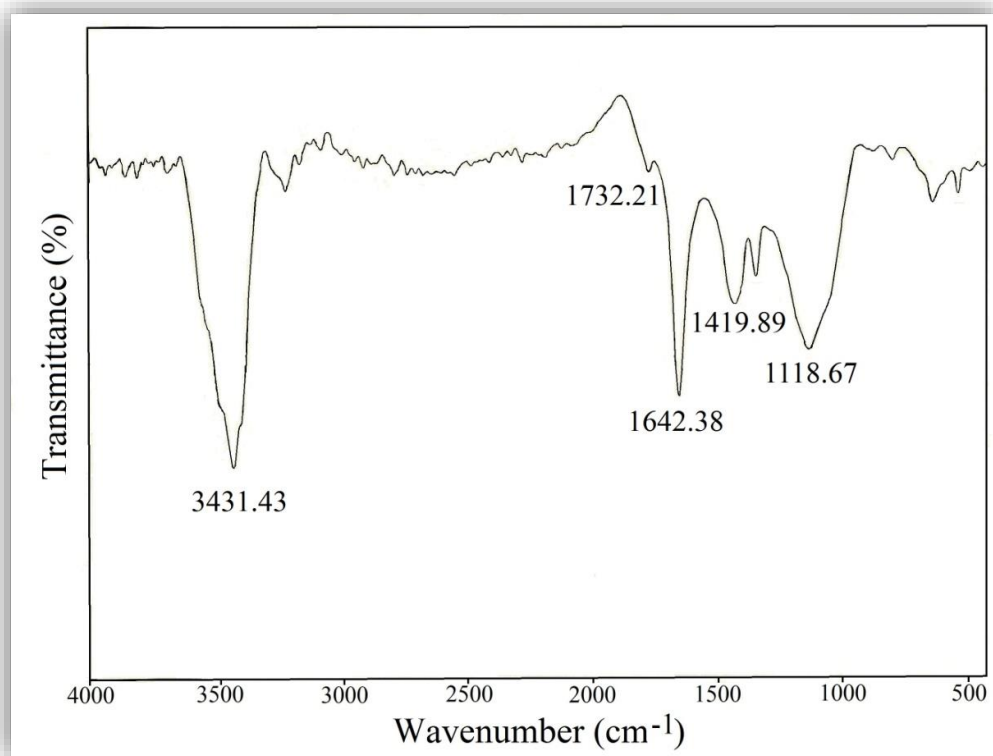
۳-۲-۳- طیف FT-IR نانومواد

طیف FT-IR نانوذرات GO در شکل ۳-۹ نشان داده شده است. در طیف FT-IR نانوذرات GO پیک 3431 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه های هیدروکسیل می باشد [۹۷]. پیک های 1732 ، 1643 و 1119 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه های کربونیل، ارتعاشات اسکلتی بخش های اکسید نشده گرافیتی و ارتعاشات کششی گروه های C-O می باشد [۹۷].

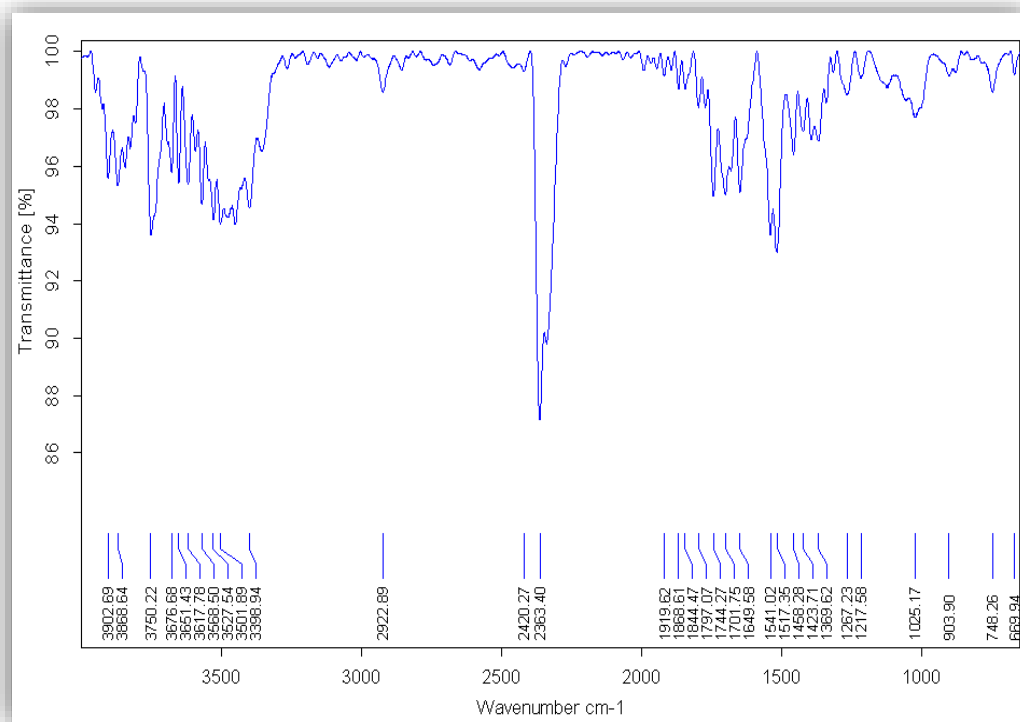
طیف FT-IR نانوذرات RGO و نانوکامپوزیت های Ag/RGO، $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار به ترتیب در شکل های ۳-۱۰، ۳-۱۱، ۳-۱۲ و ۳-۱۳ نشان داده شده است. در طیف FT-IR نانوذرات RGO پیک های ظاهر شده در 3527 ، 1744 ، 1458 و 1025 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه های هیدروکسیل فنولی، کربونیل، حلقه آروماتیک و C=C فنولی است [۱۰۱]. در طیف FT-IR

نانوکامپوزیت Ag/RGO پیک های ظاهر شده در ۳۴۴۰، ۱۷۴۴، ۱۴۵۸ و 1020 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه های هیدروکسیل فنولی، کربونیل، C=C حلقه آروماتیک و C-OH فنولی است [۱۰۱]. در طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag/Fe_۳O_۴ پیک های ظاهر شده در ۳۴۴۱، ۱۷۲۳، ۱۳۷۶ و 1019 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه های هیدروکسیل فنولی، کربونیل، C=C حلقه آروماتیک و C-OH فنولی است [۱۰۱]. در طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag/Fe_۳O_۴/RGO پیک های ظاهر شده در ۳۵۳۲، ۱۷۴۵، ۱۴۲۳ و 1060 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه های هیدروکسیل فنولی، کربونیل، C=C حلقه آروماتیک و C-OH فنولی است [۱۰۱]. حضور این پیک ها بیانگر تثبیت گروه های فنولی موجود در عصاره بر روی سطح نمونه های سنتزی می باشد.

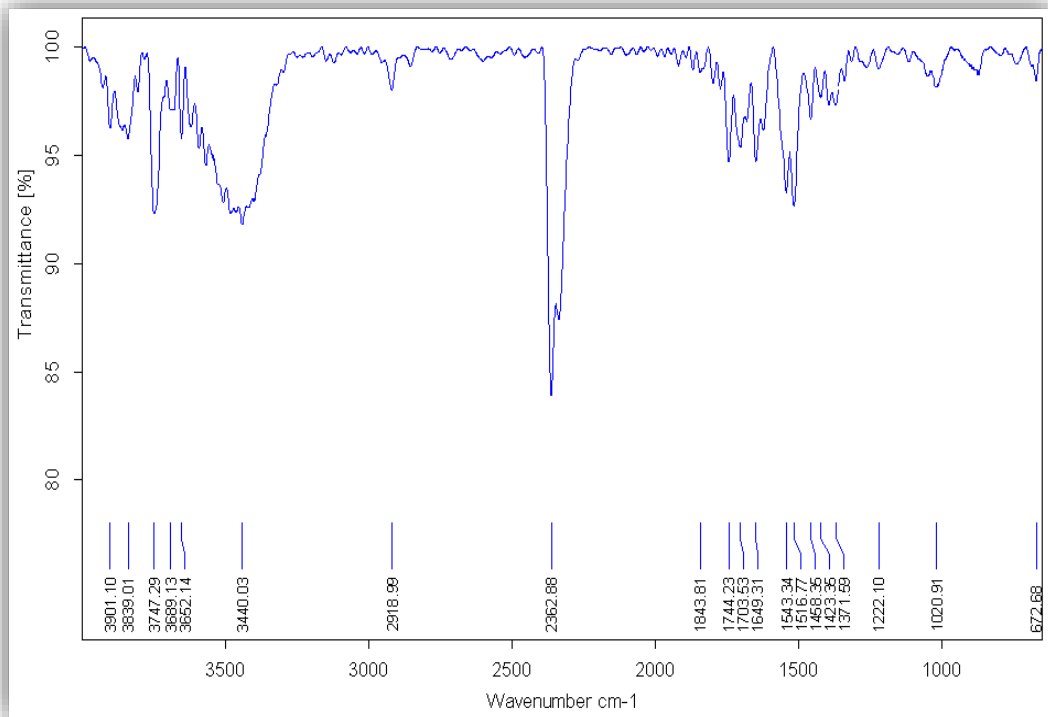
طیف FT-IR نانوکامپوزیت های Ag/Fe_۳O_۴ و Cu/Fe_۳O_۴ سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال به ترتیب در شکل های ۱۴-۳ و ۱۵-۳ نشان داده شده است. در طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag/Fe_۳O_۴ پیک های ظاهر شده در ۳۴۲۱، ۱۶۴۳، ۱۴۱۹ و 1097 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه های هیدروکسیل فنولی، کربونیل، C=C حلقه آروماتیک و C-OH فنولی است [۱۰۱]. در طیف FT-IR نانوکامپوزیت Cu/Fe_۳O_۴ پیک های ظاهر شده در ۳۴۳۹، ۱۶۴۵، ۱۴۲۱ و 1116 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه های هیدروکسیل فنولی، کربونیل، C=C حلقه آروماتیک و C-OH فنولی است [۱۰۱]. همچنین در طیف FT-IR نانوکامپوزیت های Ag/Fe_۳O_۴ و Cu/Fe_۳O_۴ پیک مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O به ترتیب در ۵۷۹ و 583 cm^{-1} قرار دارد [۴۰].



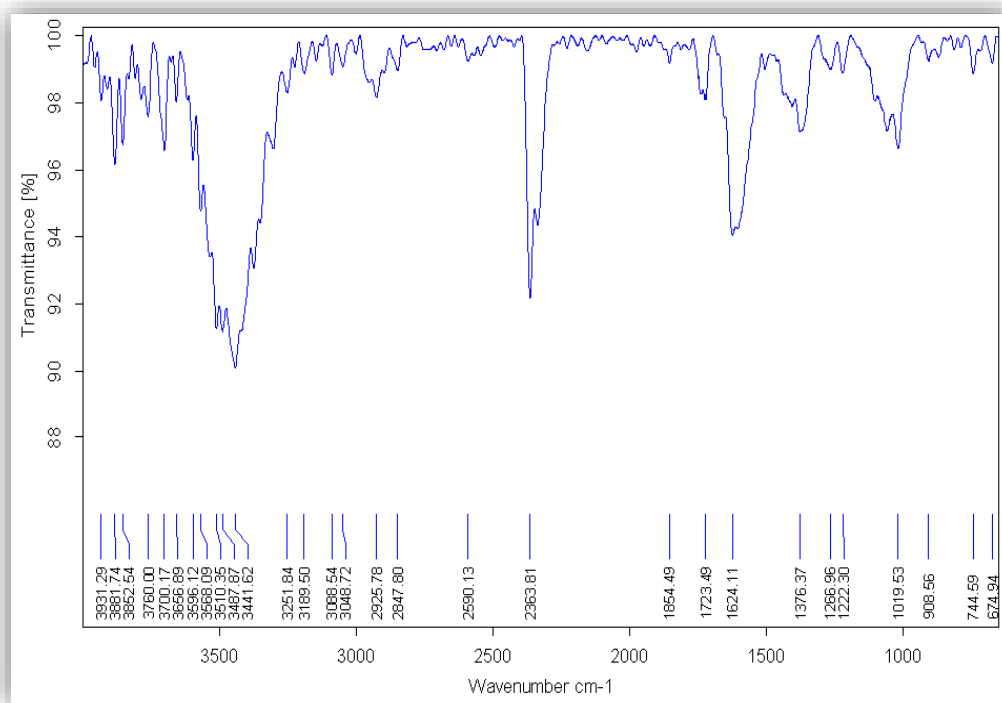
شکل ۳-۹ طیف FT-IR نانوذرات GO



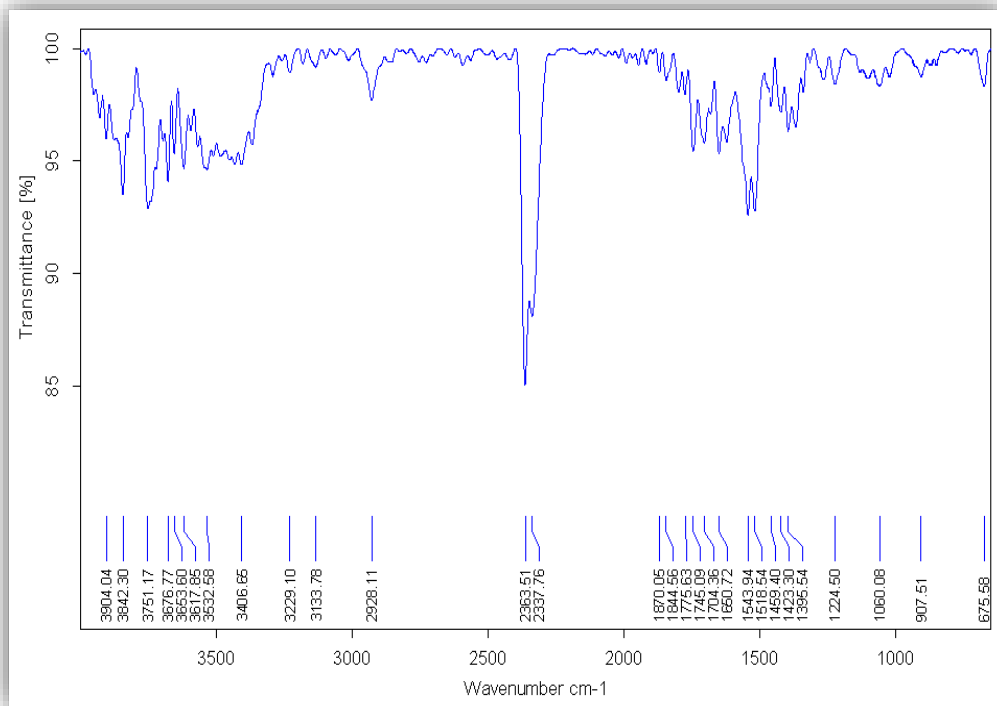
شکل ۳-۱۰ طیف FT-IR نانوذرات RGO تهیه شده با استفاده از عصاره پوست انار



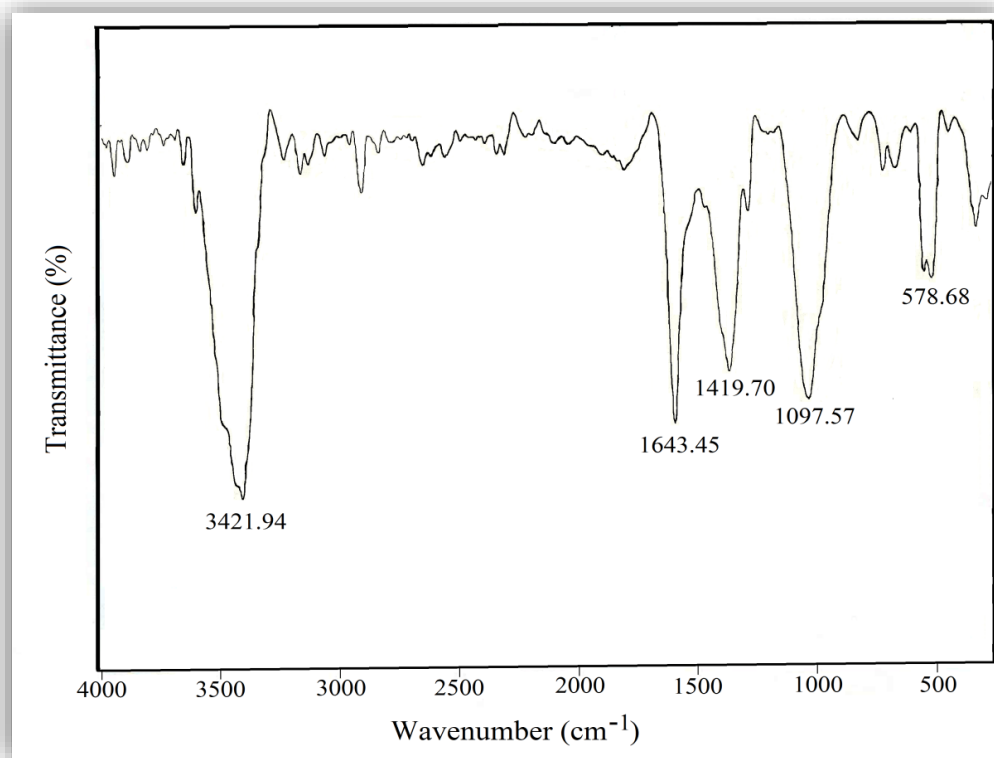
شکل ۱۱-۳ طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag/RGO سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار



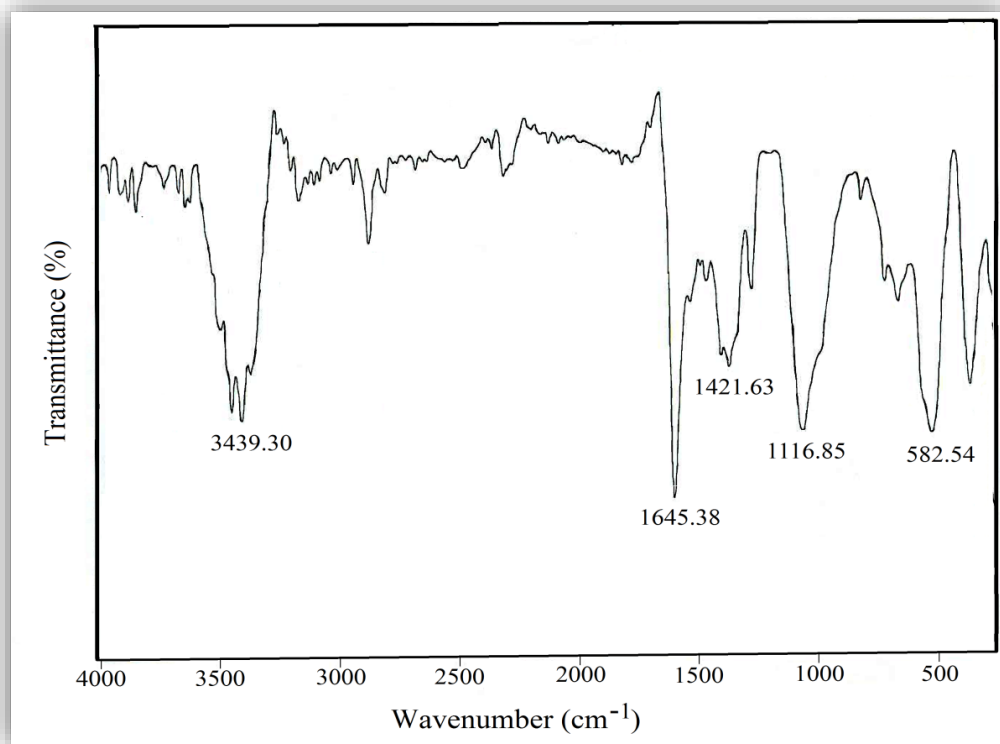
شکل ۱۲-۳ طیف FT-IR نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار



شکل ۳-۱۳ طیف FT-IR نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار



شکل ۳-۱۴ طیف FT-IR نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال



شکل ۳-۱۵ طیف FT-IR نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال

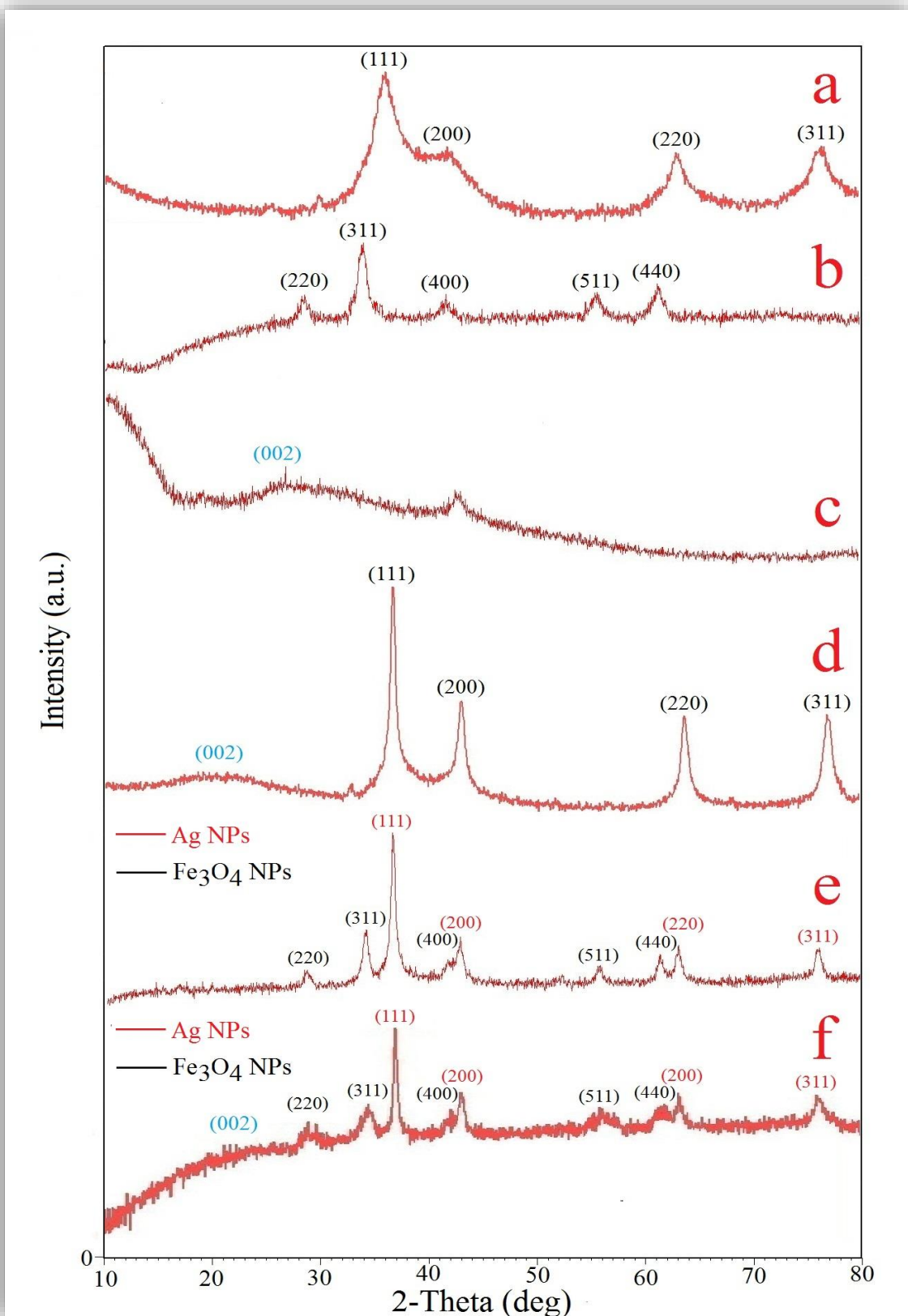
۳-۲-۴- الگوی پراش XRD نانومواد

به منظور اثبات، تعیین اندازه و ساختار نانومواد، الگوی پراش XRD نانوذرات نقره، Fe_3O_4 و RGO و نیز نانوکامپوزیت های Ag/RGO ، $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ثبت و در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. الگوی پراش XRD نانوذرات نقره (شکل ۳-۱۶-**a**) چهار پیک شاخص با زوایای $38/2$ ، $44/4$ ، $64/6$ و $77/5$ درجه را نشان می دهد که به خوبی با کارت استاندارد JCPDS - 04-0783 مربوط به ساختار مکعبی نقره مطابقت دارد [۱۰۵]. این پیک ها به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) فاز مکعبی نقره هستند. الگوی پراش XRD نانوذرات Fe_3O_4 (شکل ۳-۱۶-**b**) پنج پیک شاخص با زوایای $29/7$ ، $35/6$ ، $42/9$ ، $57/3$ و $62/7$ درجه را نشان می دهد که به خوبی با کارت استاندارد

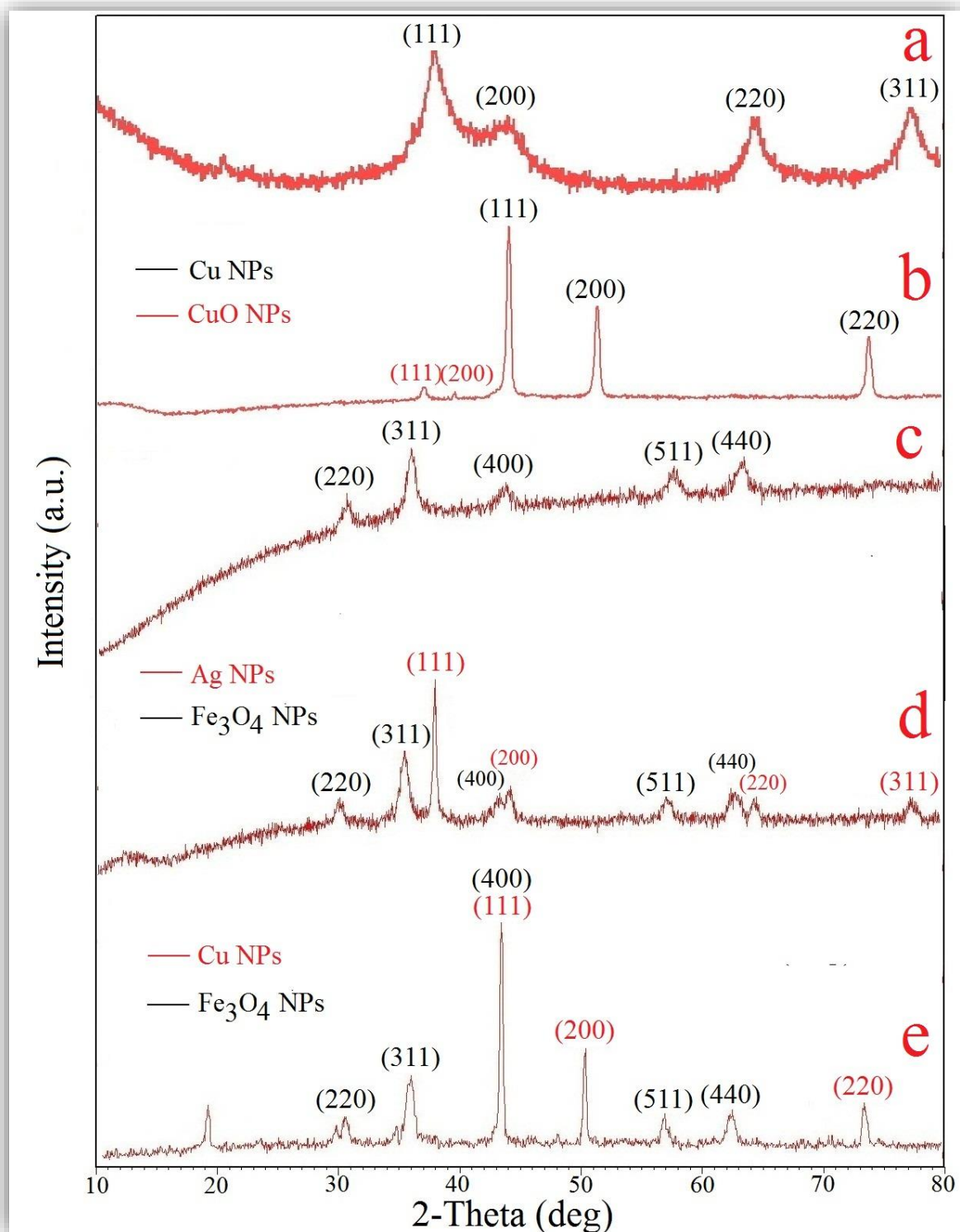
JCPDS - 19-0629 مربوط به ساختار مکعبی نانوذرات Fe_3O_4 مطابقت دارد [۱۰۶]. این پیک ها به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) فاز مکعبی نانوذرات Fe_3O_4 هستند. الگوی پراش XRD نانوذرات RGO (شکل ۳-۱۶-c) یک پیک پهن در زاویه 2θ درجه نشان می دهد مربوط به صفحات بلوری گرافیت (۰۰۲) و بیانگر کاهش یافتن نانوذرات GO می باشد [۱۰۵]. الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت Ag/RGO (شکل ۳-۱۶-d) چهار پیک شاخص مربوط به نانوذرات نقره را در زوایای 2θ ۳۸/۱، ۴۴/۳، ۶۴/۵ و ۷۷/۴ درجه و پیک شاخص مربوط به نانوذرات RGO را در زاویه 2θ ۲۱/۵ درجه نشان می دهد. الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 (شکل ۳-۱۶-e) چهار پیک شاخص مربوط به نانوذرات نقره را در زوایای 2θ ۳۸/۰۳، ۴۴/۲، ۶۴/۴ و ۷۷/۳ درجه و پنج پیک شاخص مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 را در زوایای 2θ ۳۵/۵، ۳۰/۱، ۴۳/۱، ۵۷/۱ و ۶۲/۷ درجه را نشان می دهد. الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ (شکل ۳-۱۶-f) علاوه بر پیک پهن مربوط به نانوذرات RGO، چهار پیک شاخص مربوط به نانوذرات نقره را در زوایای 2θ ۳۸/۰۹، ۴۴/۲، ۶۴/۴ و ۷۷/۳ درجه و پنج پیک شاخص مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 را در زوایای 2θ ۲۹/۹، ۳۵/۶، ۴۳/۷، ۵۷/۸ و ۶۲/۹ درجه را نشان می دهد. بر اساس رابطه دبای-شرر اندازه متوسط نانوذرات نقره به صورت خالص و در نانوکامپوزیت های Ag/RGO ، Ag/Fe_3O_4 و $Ag/Fe_3O_4/RGO$ به ترتیب ۱۲، ۱۹، ۱۷ و ۲۱ نانومتر محاسبه شد.

الگوی پراش XRD نانوذرات نقره، مس و Fe_3O_4 و نیز نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. الگوی پراش XRD نانوذرات نقره (شکل ۳-۱۷-a) چهار پیک شاخص را در زوایای 2θ ۳۸/۱، ۴۴/۳، ۶۴/۵ و ۷۷/۲ درجه نشان می دهد. الگوی پراش XRD نانوذرات مس (شکل ۳-۱۷-b) سه پیک شاخص با زوایای 2θ ۴۳/۹، ۵۱/۳ و ۷۴/۱ درجه را نشان می دهد که به خوبی با کارت استاندارد

JCPDS - 71-4610 مربوط به ساختار مکعبی مس مطابقت دارد [۸۳]. این پیک ها به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) فاز مکعبی مس هستند. الگوی پراش XRD نانوذرات Fe_3O_4 (شکل ۳-۱۷-c) پنج پیک شاخص را در زوایای $30/1$ ، $35/5$ ، $43/1$ ، $57/1$ و $62/7$ درجه را نشان می دهد. الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 (شکل ۳-۱۷-d) چهار پیک شاخص مربوط به نانوذرات نقره را در زوایای $38/1$ ، $44/2$ ، $64/5$ و $77/3$ درجه و پنج پیک شاخص مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 را در زوایای $30/2$ ، $35/6$ ، $43/2$ ، $57/3$ و $62/9$ درجه را نشان می دهد. الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 (شکل ۳-۱۷-e) سه پیک شاخص مربوط به نانوذرات مس را در زوایای $43/3$ ، $50/6$ و $74/2$ درجه و پنج پیک شاخص مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 را در زوایای $30/2$ ، $35/7$ ، $43/3$ ، $57/2$ و $63/1$ درجه را نشان می دهد. بر اساس رابطه دبای-شرر اندازه متوسط نانوذرات نقره به صورت خالص و در نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 به ترتیب ۱۰ و ۲۱ نانومتر و همچنین اندازه متوسط نانوذرات مس به صورت خالص و در نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 به ترتیب ۱۸ و ۲۹ نانومتر محاسبه شد.



شکل ۳-۱۶ الگوی پراش XRD نانوذرات نقره، (a) Fe_3O_4 (b) و RGO (c) و نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (d)، $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ (e) و $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ (f) سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار



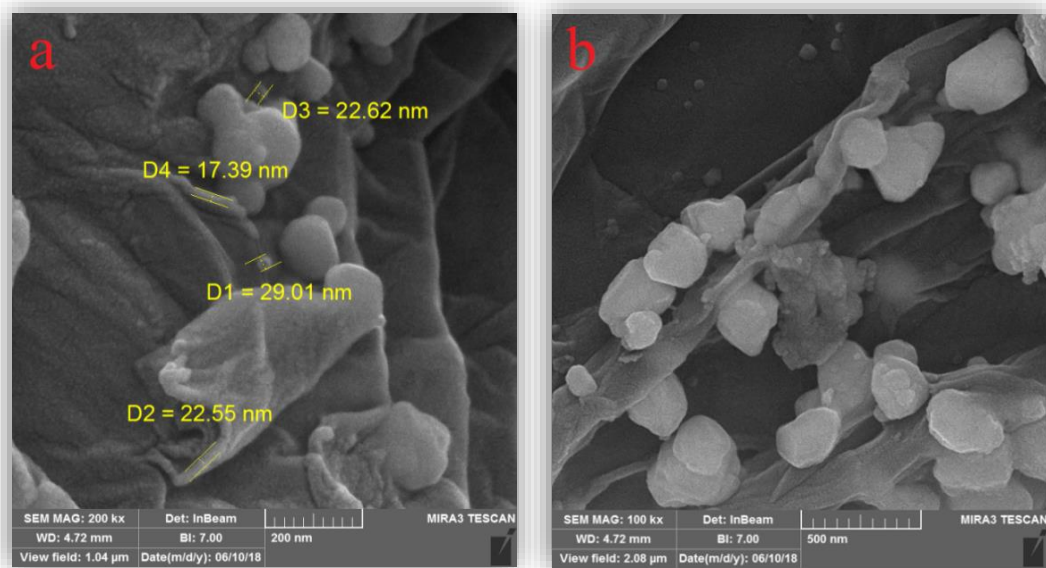
شکل ۳-۱۷ الگوی پراش XRD (a) نانوذرات نقره، (b) مس و (c) Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های (d) $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$

و (e) $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال

۳-۲-۵- تصاویر FE-SEM نانومواد

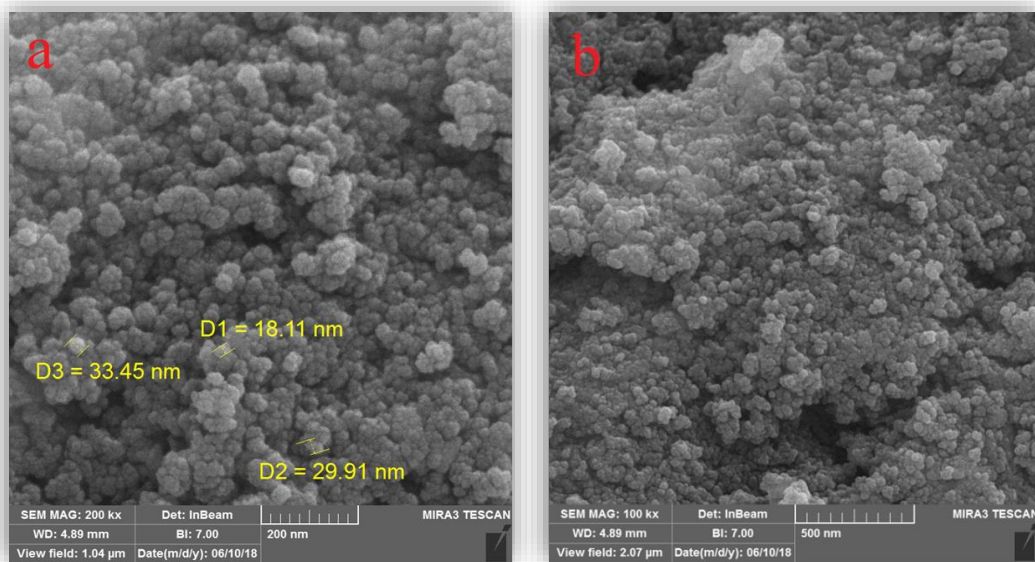
به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه نانومواد، تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت های Ag/RGO، Ag/Fe_3O_4 و $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ثبت و به ترتیب در شکل های ۳-۱۸، ۳-۱۹ و ۳-۲۰ نشان داده شده است. در مورد هر سه نانوکامپوزیت تصاویر نشان می دهد ذرات در مقیاس نانو، کروی و با اندازه تقریباً یکسان هستند. تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ نشان می دهد که نانوذرات نقره و Fe_3O_4 بر روی سطوح RGO پوشش داده شده اند و بیانگر ترکیب خوب هر سه جزء می باشد. همچنین نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و $Ag/Fe_3O_4/RGO$ مقداری کلوخه شدن نشان می دهند که به دلیل ماهیت مغناطیسی آن ها می باشد [۱۰۷]. اندازه متوسط ذرات نقره در نانوکامپوزیت Ag/RGO ۲۲ نانومتر می باشد. اندازه متوسط ذرات نقره و Fe_3O_4 در نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و $Ag/Fe_3O_4/RGO$ به ترتیب ۱۸، ۳۱ و ۲۱، ۳۳ نانومتر می باشد.

تصاویر FE-SEM نانوذرات Fe_3O_4 و نیز نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال به ترتیب در شکل های ۳-۲۱، ۳-۲۲ و ۳-۲۳ نشان داده شده است. در هر سه مورد تصاویر نشان می دهد ذرات در مقیاس نانو، متراکم، تقریباً کروی و غیریکنواخت هستند. همچنین تصاویر نشان می دهد که ترکیب خوبی بین ذرات نقره، مس با Fe_3O_4 صورت گرفته است. اندازه متوسط ذرات Fe_3O_4 ، Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 به ترتیب ۱۲، ۱۸ و ۳۳ نانومتر می باشد.



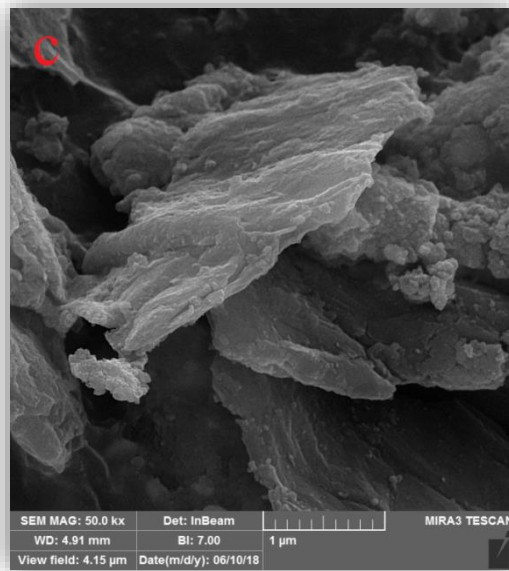
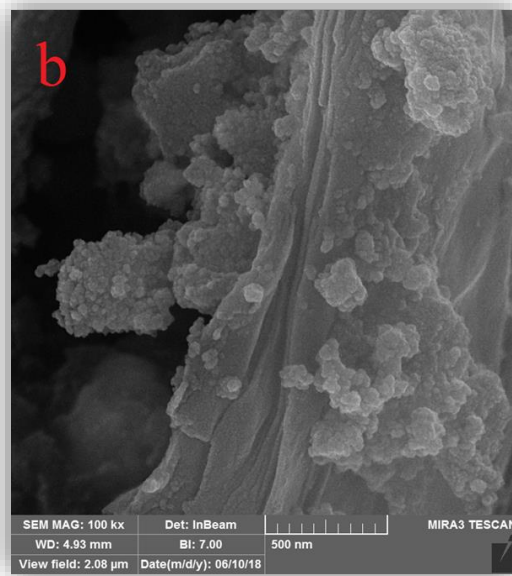
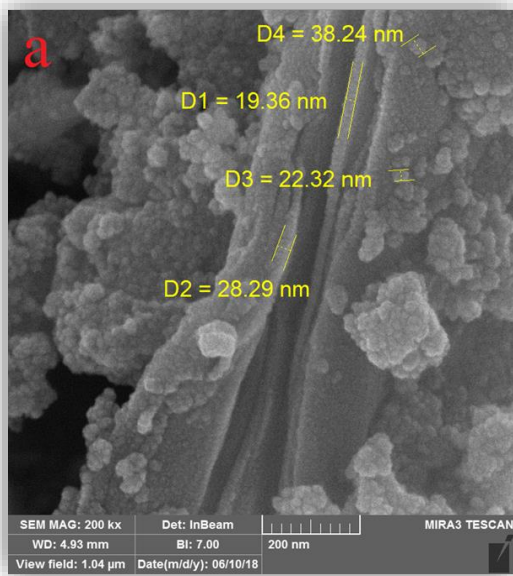
شکل ۳-۱۸ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت Ag/RGO سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار با مقیاس

(a) ۲۰۰ و (b) ۵۰۰ نانومتر



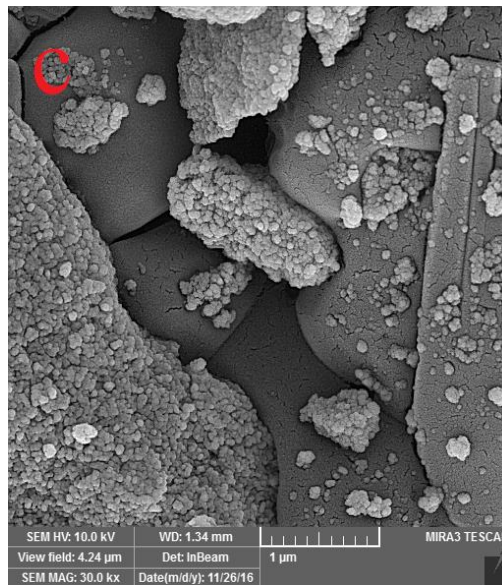
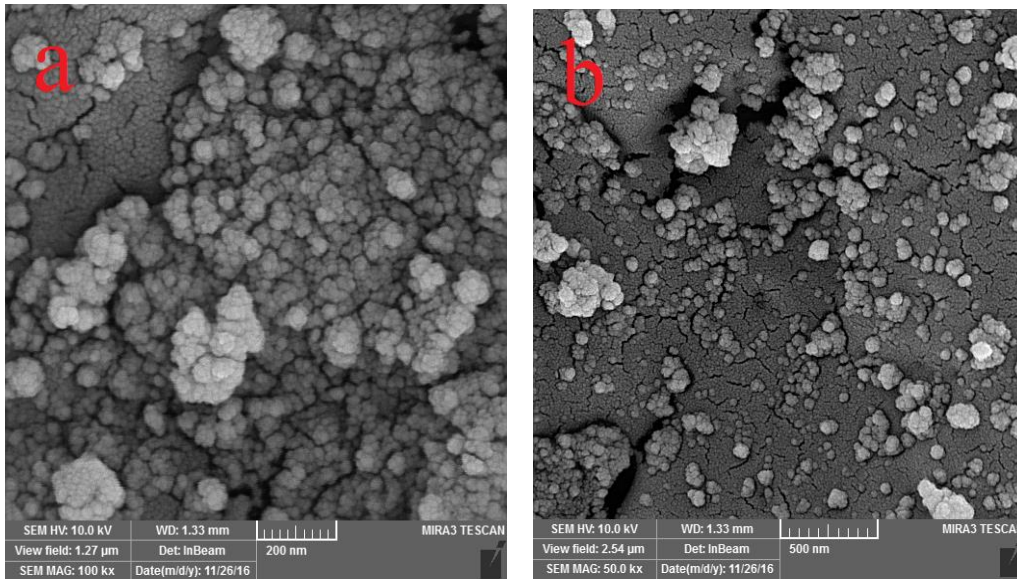
شکل ۳-۱۹ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار با مقیاس

(a) ۲۰۰ و (b) ۵۰۰ نانومتر



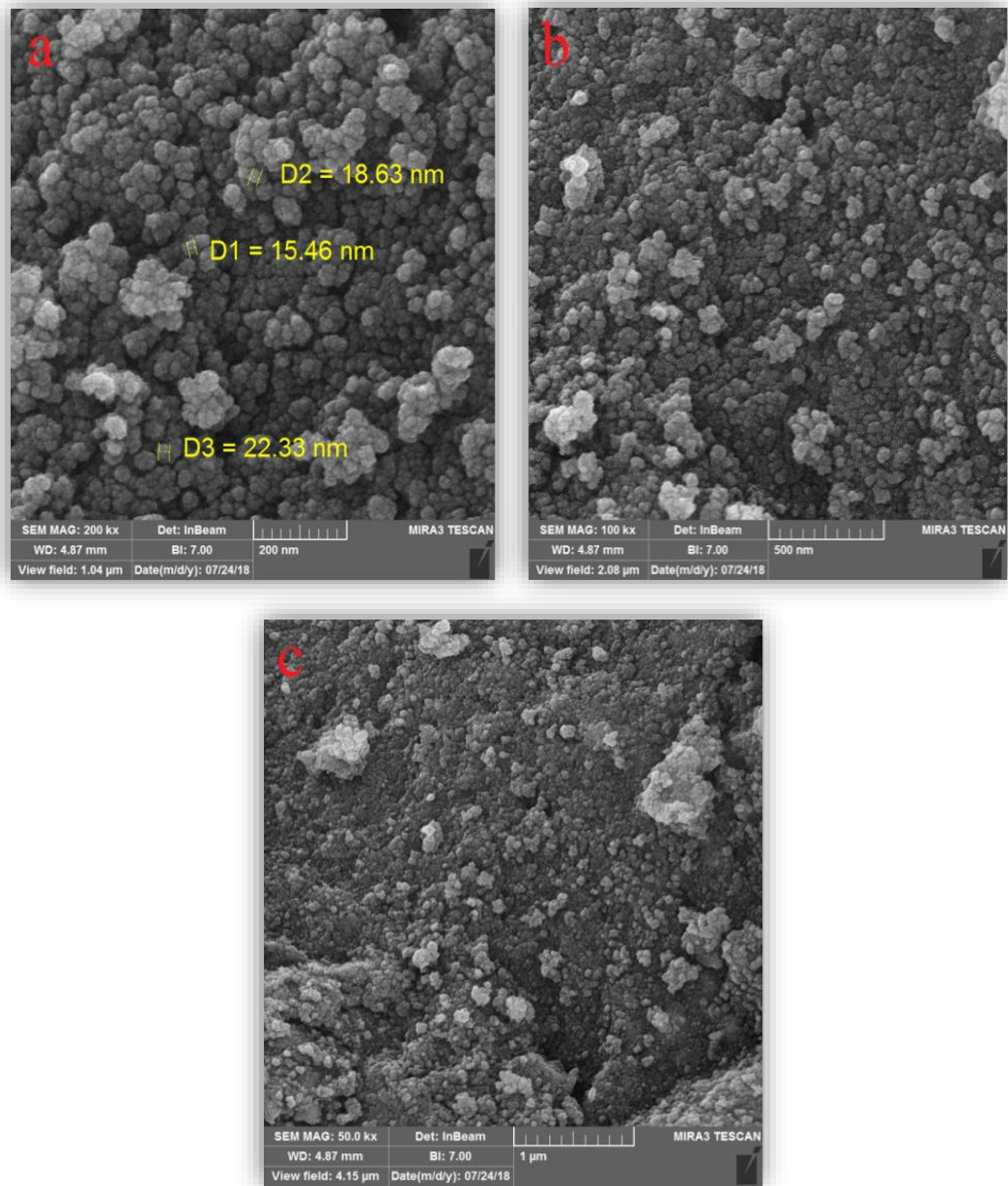
شکل ۳-۲۰ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار با

مقیاس (a) ۲۰۰، (b) ۵۰۰ و (c) ۱۰۰۰ نانومتر



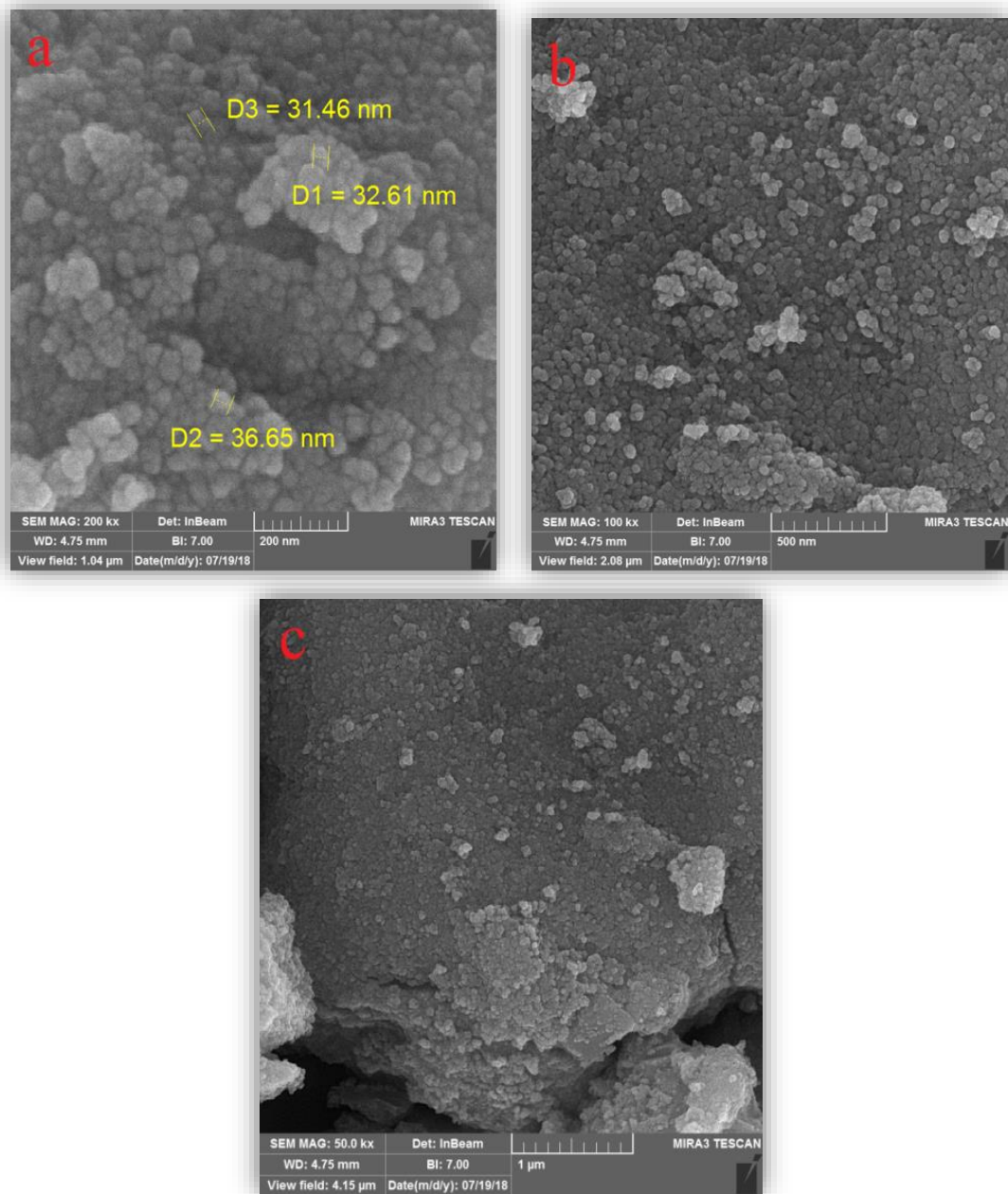
شکل ۳-۲۱ تصاویر FE-SEM نانوذرات Fe₃O₄ سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال با مقیاس (a) ۲۰۰،

(b) ۵۰۰ و (c) ۱۰۰۰ نانومتر



شکل ۳-۲۲ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال با مقیاس

(a) ۲۰۰، (b) ۵۰۰ و (c) ۱۰۰۰ نانومتر

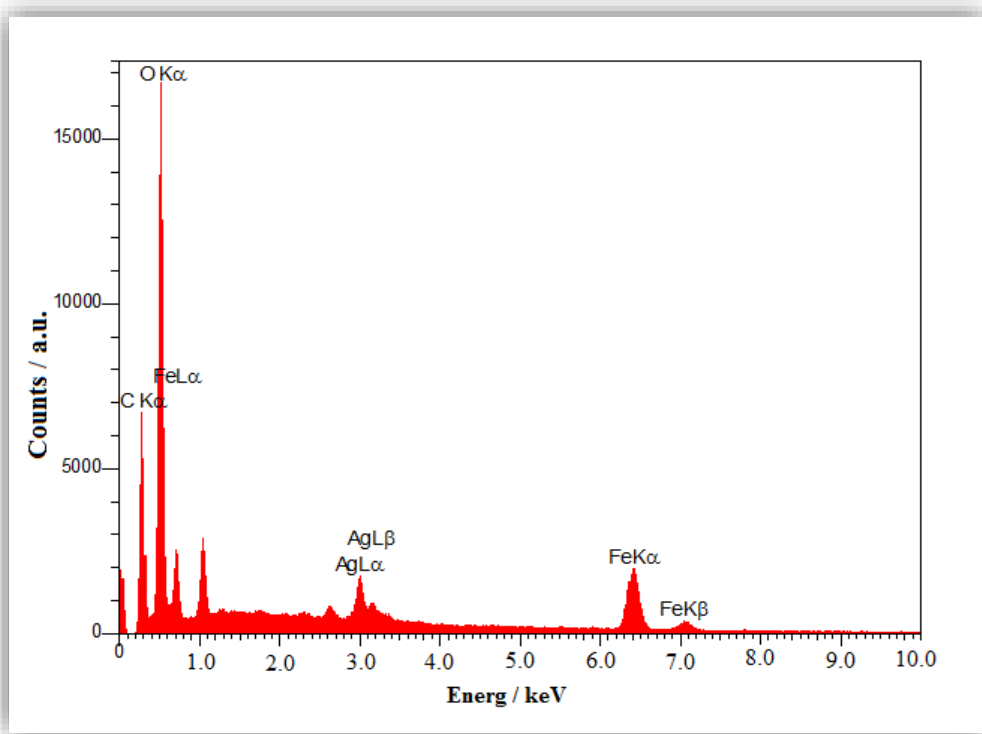


شکل ۳-۲۳ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال با مقیاس (a) ۲۰۰، (b) ۵۰۰ و (c) ۱۰۰۰ نانومتر

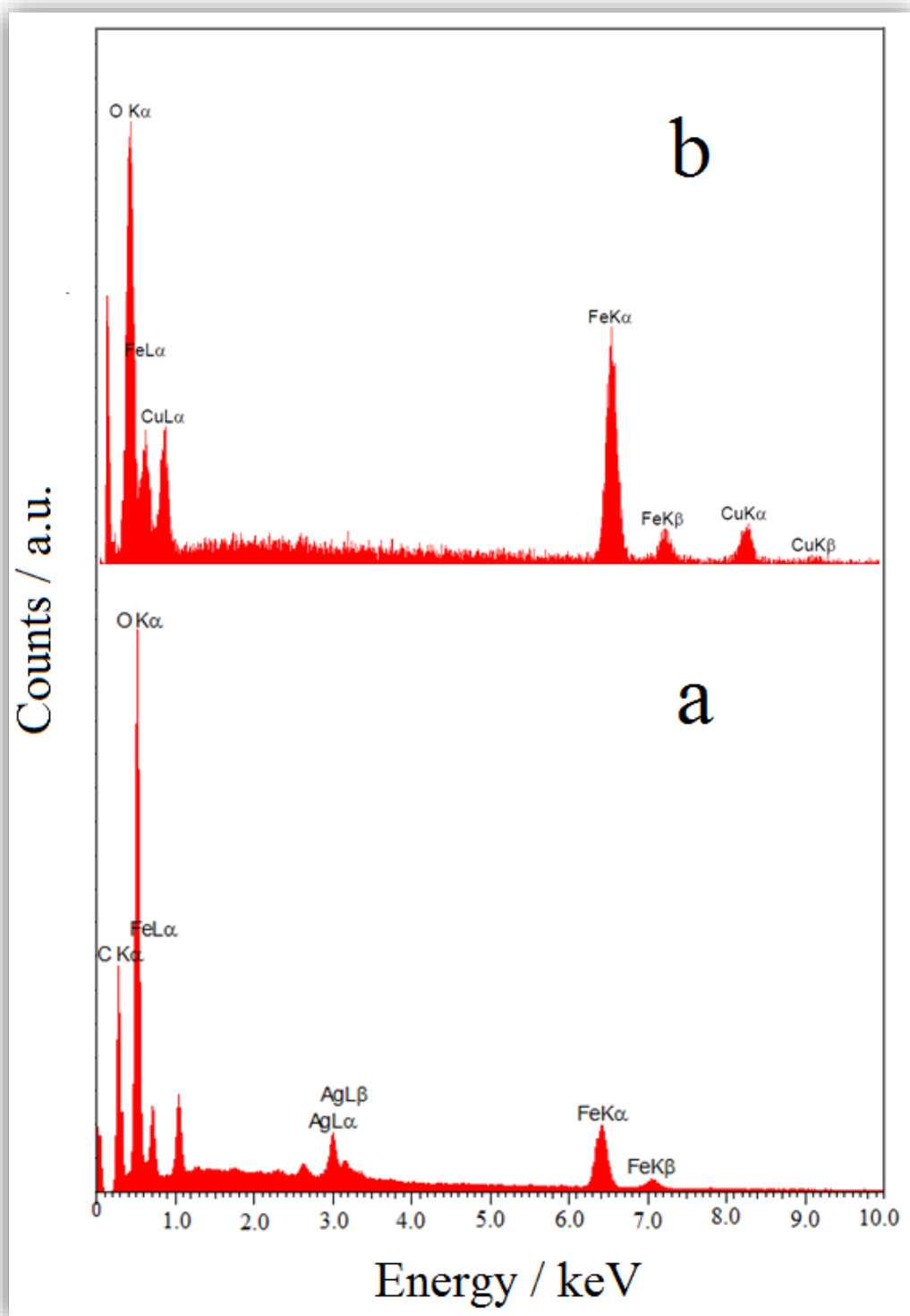
۳-۲-۶- طیف EDS نانومواد

به منظور آنالیز عناصر موجود در نانوکامپوزیت ها از طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. به کار می رود طیف EDS نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است. این طیف نشان می دهد که نمونه سنتزی دارای عناصر کربن، اکسیژن، نقره و آهن است. درصد وزنی نقره و Fe_3O_4 در نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ به ترتیب برابر با ۳۷/۱۲ و ۲۸/۵۸ می باشد. عنصر کربن با درصد وزنی ۳۴/۳ مربوط به گرافن و ترکیبات فنولی عصاره می باشد.

طیف EDS نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال در شکل ۳-۲۵ نشان داده شده است. حضور پیک های نقره و مس بیانگر قرارگرفتن این نانوذرات بر روی سطح Fe_3O_4 می باشد. سایر عناصر موجود در نمونه شامل کربن، اکسیژن و آهن است. درصد وزنی نقره و Fe_3O_4 در نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 به ترتیب برابر با ۴۲/۴۵ و ۵۴/۵۸ می باشد. درصد وزنی مس و Fe_3O_4 در نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 به ترتیب برابر با ۳۹/۷۲ و ۵۵/۹۶ می باشد. درصد وزنی عنصر کربن در نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 به ترتیب ۲/۹۷ و ۴/۳۲ می باشد.



شکل ۳-۲۴ طیف EDS نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار



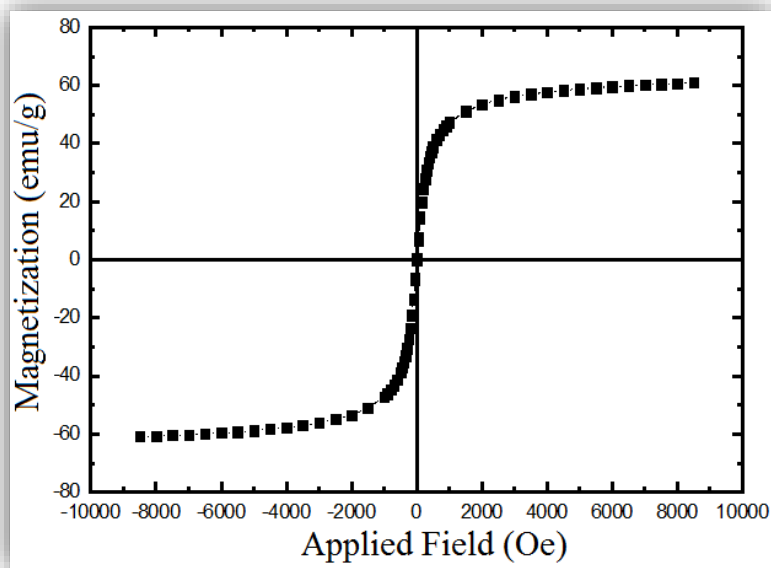
شکل ۲-۲۵ طیف EDS نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ (a) و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ (b) سنتزی با استفاده از عصاره پوست

پرتقال

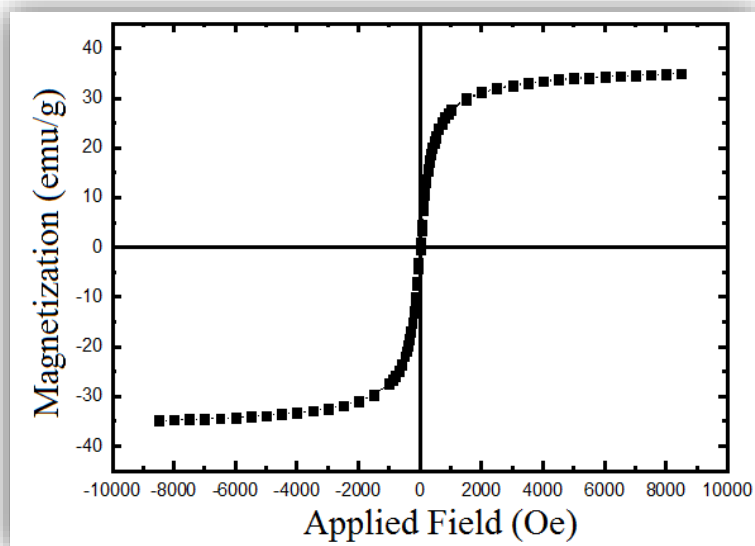
۳-۲-۷- طیف VSM نانومواد

به منظور بررسی خواص مغناطیسی نمونه های سنتزی، از آنالیز VSM استفاده شد. طیف VSM نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار به ترتیب در شکل های ۳-۲۶، ۳-۲۷ و ۳-۲۸ نشان داده شده است. مغناطیس پذیری سیرشدگی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ به ترتیب برابر با ۶۰/۱۵، ۳۶/۲۵ و $18/38 \text{ emu/g}$ است که بیانگر ماهیت مغناطیسی پایین نمونه ها می باشد. مغناطیس پذیری سیرشدگی نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ نسبت به نانوذرات Fe_3O_4 کمتر است که دلیل آن را می توان به پوشش سطح نانوذرات Fe_3O_4 به وسیله نانوذرات نقره و RGO نسبت داد [۱۰۸].

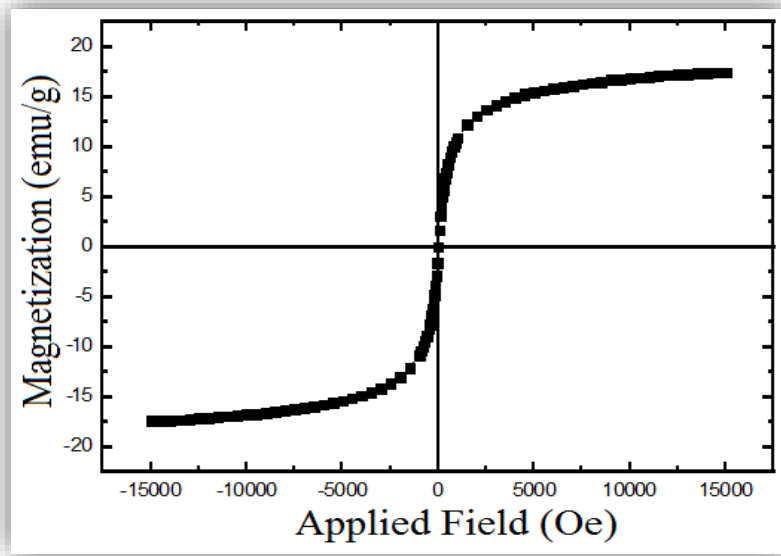
طیف VSM نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال در شکل ۳-۲۹ نشان داده شده است. مغناطیس پذیری سیرشدگی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب برابر با ۵۳/۵، ۴۵/۵ و $43/7 \text{ emu/g}$ است که بیانگر ماهیت مغناطیسی پایین نمونه ها می باشد. مانند نمونه های سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار، مغناطیس پذیری سیرشدگی نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ نسبت به نانوذرات Fe_3O_4 کمتر است که دلیل آن را می توان به پوشش سطح نانوذرات Fe_3O_4 به وسیله نانوذرات نقره و مس نسبت داد [۱۰۸].



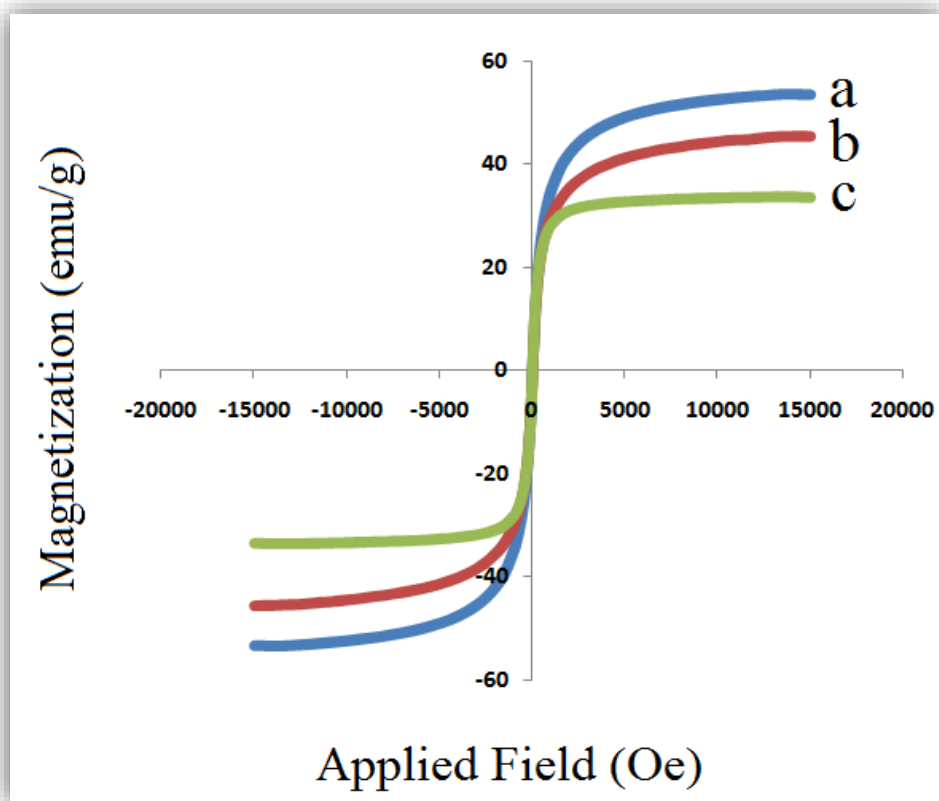
شکل ۳-۲۶ طیف VSM نانوذرات Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار



شکل ۳-۲۷ طیف VSM نانوکامپوزیت $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار



شکل ۳-۲۸ طیف VSM نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار



شکل ۳-۲۹ طیف VSM نانوذرات Fe_3O_4 (a) نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ (b) و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ (c) سنتزی با

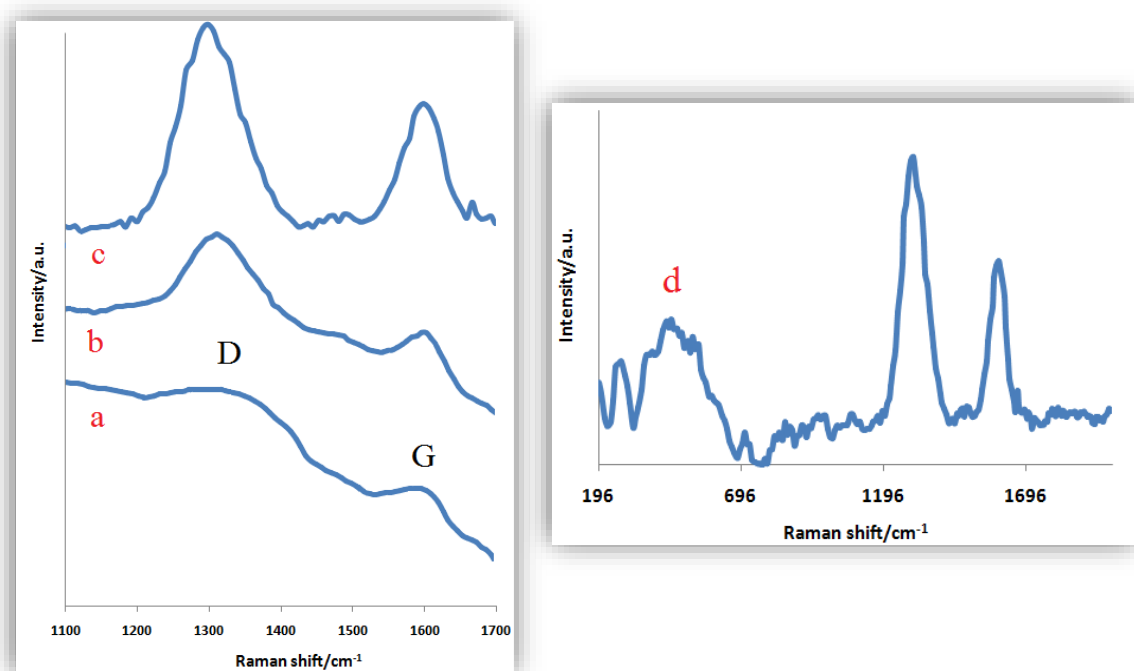
استفاده از عصاره پوست پرتقال

۳-۲-۸- طیف رامان نانومواد

از تکنیک رامان به منظور شناسایی ترکیبات کربن دار دارای پیوند های دوگانه استفاده می شود [۶۱]. طیف رامان نانوذرات GO و نانوکامپوزیت های Ag/RGO و Ag/Fe₃O₄/RGO سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار در شکل ۳-۳۰ نشان داده شده است. در طیف رامان نانوذرات GO دو ارتعاش بنیادی در ۱۳۱۹ و ۱۶۰۵ cm⁻¹ ظاهر شده است که به ترتیب به نوار های D و G نسبت داده می شود. نوار های D و G به ترتیب به تقارن A_{1g} و E_{2g} شیوه تنفسی^۱ مربوط به اتم های کربن با هیبریداسیون sp² تعلق دارد [۱۰۹]. نوار های D و G مربوط به نانوکامپوزیت Ag/RGO به ترتیب در ۱۳۱۲ و ۱۵۹۲ cm⁻¹ و در مورد نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄/RGO به ترتیب در ۱۲۹۸ و ۱۵۹۸ cm⁻¹ ظاهر شده است. در طیف رامان نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄/RGO یک نوار در ۶۲۵ cm⁻¹ ظاهر شده است که مربوط به نانوذرات Fe₃O₄ می باشد [۱۱۰].

موقعیت نوار های D و G نانوکامپوزیت های Ag/RGO و Ag/Fe₃O₄/RGO نسبت به GO به عدد موجی پایین تر منتقل شده است که آن را می توان به تغییر ساختار الکترونیکی GO به دلیل قرار گرفتن نانوذرات نقره بر روی صفحات آنها و برهمکنش قوی میان آن دو نسبت داد [۱۱۱]. نسبت شدت نوار های D و G (I_D/I_G) پارامتر خوبی برای تخمین معایب و بی نظمی های ساختاری در نانوکامپوزیت های سنتزی می باشد [۱۱۰]. نسبت I_D/I_G نانوذرات GO و نانوکامپوزیت های Ag/RGO و Ag/Fe₃O₄/RGO به ترتیب ۱/۲۵، ۱/۲۹ و ۱/۵۱ می باشد. افزایش این نسبت بیانگر افزایش بی نظمی های ساختاری در لایه های GO در طول فرآیند تولید و قرار گرفتن نانوذرات بر روی سطح آنها می باشد [۱۱۰ و ۱۱۲].

۱. Breathing Mode

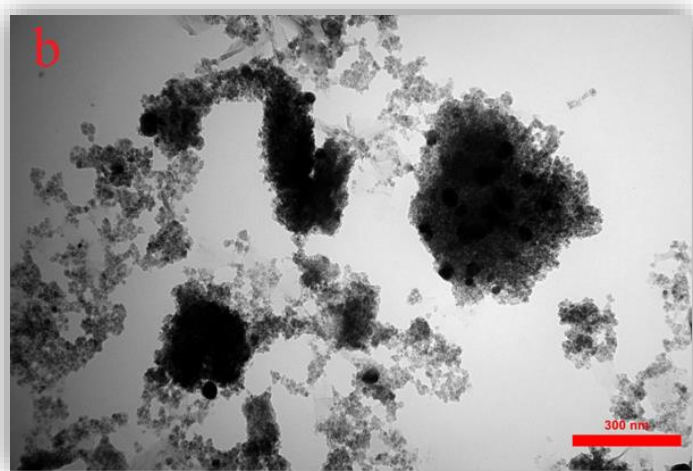
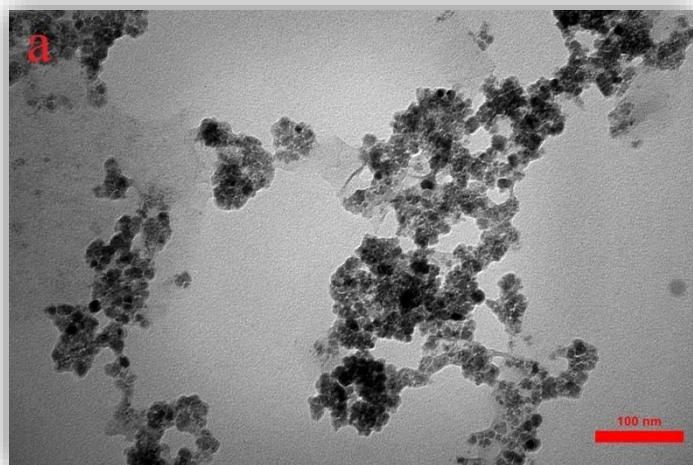


شکل ۳-۳۰ طیف رامان (a) نانوذرات GO و نانوکامپوزیت های (b) Ag/RGO، (c) Ag/Fe₃O₄/RGO و (d) Ag/Fe₃O₄/RGO (۲۰۰-۲۰۰۰ cm⁻¹) سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار (۱۱۰۰-۱۷۰۰ cm⁻¹)

۳-۲-۹- تصاویر TEM نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄/RGO

تصاویر TEM نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄/RGO سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار در شکل ۳-۳۱ نشان داده شده است. تصاویر نشان می دهد ذرات کروی شکل هستند و مقدار اندکی کلوخه شدن نشان می دهند که به دلیل ماهیت مغناطیسی آن ها می باشد [۱۰۷]. تصاویر TEM به وضوح نشان می دهد بر روی صفحات ورقه ای RGO به رنگ خاکستری روشن، پوشش یکنواخت و نازکی از نانوذرات نقره و Fe₃O₄ قرار گرفته است. همچنین این تصاویر یک تضاد متقابل سیاه و خاکستری روشن نشان می دهد که بیانگر ساختار هسته-پوسته Ag-Fe₃O₄ می باشد. اندازه

متوسط ذرات Ag/Fe_3O_4 حدوداً ۲۵ نانومتر است که در توافق خوبی با داده های XRD و تصاویر FE-SEM می باشد.



شکل ۳-۳۱ تصاویر TEM نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار با مقیاس

(a) ۱۰۰ و (b) ۳۰۰ نانومتر

۳-۳- کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل

اورانژ

۳-۳-۱- کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول

روش کاهش کاتالیزوری روشی کارآمد، سریع و سازگار با محیط زیست برای حذف آلاینده های آلی محسوب می شود و بطور گسترده مورد استفاده قرار می گیرد [۱۱۳ و ۱۱۴]. ۴-نیترو فنول یک آلاینده بسیار سمی است و تخریب و کاهش آن در شرایط طبیعی مشکل می باشد. کاهش ۴-نیترو فنول با استفاده از NaBH_4 از نظر ترمودینامیکی انجام شدنی است، اما در غیاب نانوکاتالیزور به دلیل وجود موانع کینتیکی مشکل می باشد [۸۳].

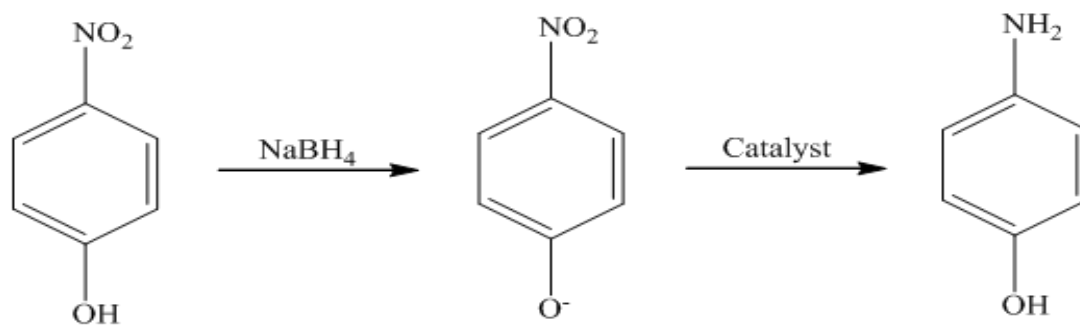
طیف UV-vis محلول ۴-نیترو فنول یک نوار جذبی در طول موج ۳۱۹ nm نشان می دهد. پس از اضافه کردن NaBH_4 به محلول ۴-نیترو فنول رنگ محلول از زرد روشن به زرد تیره تغییر رنگ داد و در طیف UV-vis محلول یک نوار جذبی در طول موج ۴۰۲ nm ظاهر شد که مربوط به تشکیل یون های ۴-نیترو فنولات در شرایط قلیایی می باشد. رنگ محلول با گذشت زمان تغییر نکرد (طرح ۳-۲) [۸۳]. سپس نانوکاتالیزور به محلول اضافه شد. با گذشت زمان به تدریج از شدت نوار جذبی در طول موج ۴۰۲ nm کاسته و یک نوار جذبی جدید در طول موج ۳۰۰ nm ظاهر شد که مربوط به ۴-آمینو فنول می باشد. در نهایت رنگ محلول شفاف شد که بیانگر تبدیل کامل ۴-نیترو فنول به ۴-آمینو فنول می باشد [۸۳].

نمودار تغییرات جذب محلول مربوط به واکنش کاهش ۴-نیترو فنول در حضور نانوذرات نقره و نانوکامپوزیت های $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، Ag/RGO و $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ثبت و به ترتیب در شکل های ۳-۲۲، ۳-۳۳، ۳-۳۴ و ۳-۳۵ نشان داده شده است.

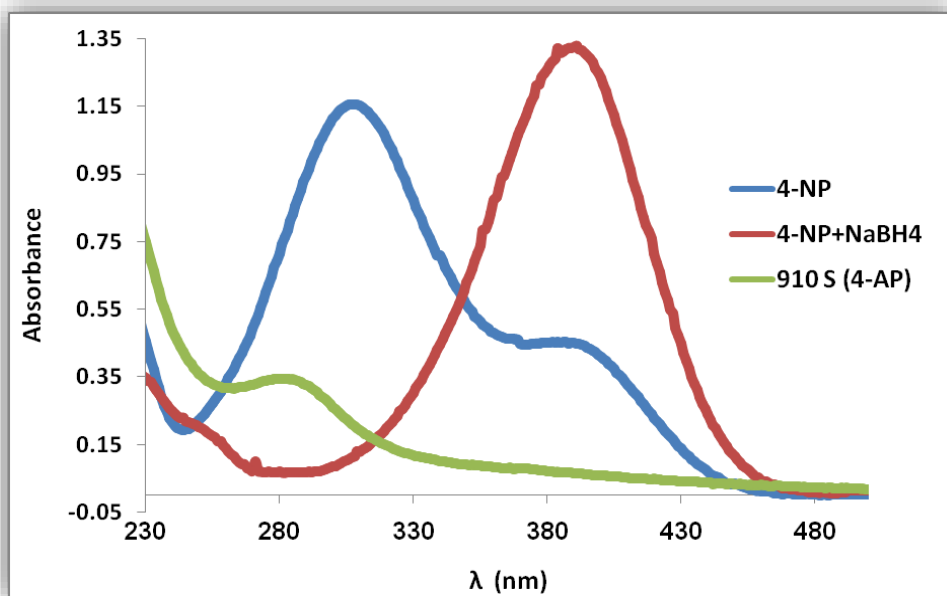
همانطور که مشاهده می شود کاهش کامل ۴-نیتر و فنول در حضور نانوذرات نقره و نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 ، Ag/RGO و $Ag/Fe_3O_4/RGO$ به ترتیب در مدت زمان ۹۱۰، ۳۲۴، ۴۸۱ و ۵۳ ثانیه انجام شد. نتایج نشان داد نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ عملکرد بهتری نسبت به سایر نانوکاتالیزورها داشته است. عملکرد کاتالیزوری بهتر نانوکامپوزیت $Ag/Fe_3O_4/RGO$ نسبت به نانوذرات نقره را می توان به نقش مهم Fe_3O_4 و RGO در فرآیند کاهش نسبت داد که منجر به ایجاد اثر هم افزایی می شود. در واقع ذرات Fe_3O_4 و صفحات RGO به عنوان پشتیبان یا تثبیت کننده برای نانوذرات نقره عمل می کنند. عملکرد کاتالیزوری بهتر نانوکامپوزیت Ag/RGO نسبت به Ag/Fe_3O_4 بیانگر کارآمد تر بودن صفحات RGO نسبت به ذرات Fe_3O_4 می باشد.

نانوکامپوزیت Fe_3O_4/RGO دارای مساحت سطح و قابلیت جذب بالایی جهت اتصال به ۴-نیتر و فنول از طریق برهمکنش های $\pi-\pi$ می باشد و در نتیجه غلظت بیشتری از مولکول های ۴-نیتر و فنول می توانند در سطح نانوکاتالیزور قرار گیرند و تماس موثرتری با نانوذرات نقره داشته باشند و در نتیجه توانایی کاتالیزوری نانوذرات نقره افزایش خواهد یافت. مکانیسم فرآیند به این صورت است که نانوذرات نقره به عنوان ناقل الکترون، الکترون ها را از یون BH_4^- به ۴-نیتر و فنول، که هر دو جزء بر روی سطح نانوکاتالیزور جذب شده اند، منتقل می کند و منجر به تولید ۴-آمینو فنول می شود. یون BH_4^- به عنوان هسته دوست، الکترون را به نانوذرات نقره می دهد و ۴-نیتر و فنول به عنوان الکترون دوست، الکترون را از نانوذرات نقره دریافت می کند. در نهایت، ۴-آمینو فنول از سطح نانوکاتالیزور جدا و یک سطح جدید ایجاد می شود و این چرخه ادامه می یابد [۸۳].

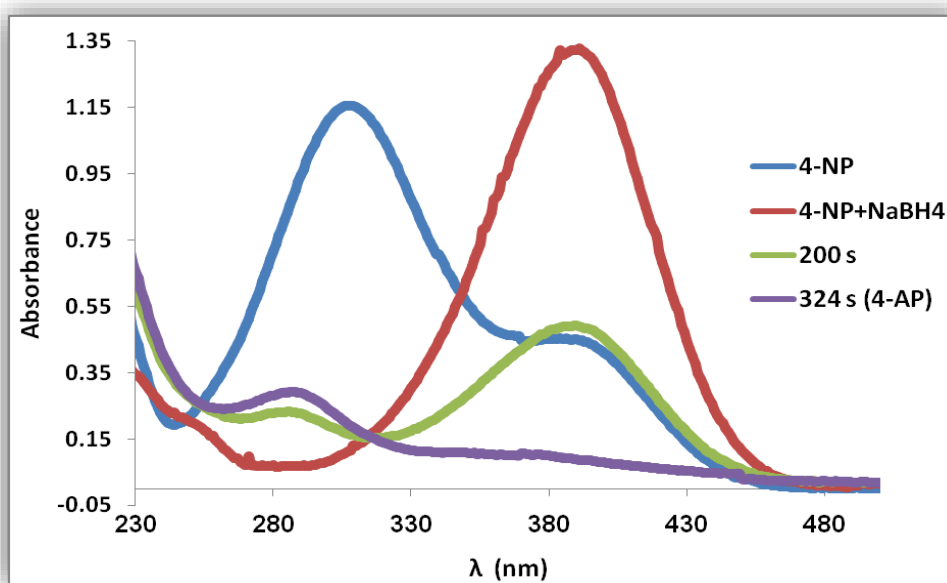
نمودار تغییرات جذب محلول مربوط به واکنش کاهش ۴-نیترو فنول در حضور نانوذرات مس و نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال ثبت و به ترتیب در شکل های ۳-۳۶، ۳-۳۷ و ۳-۳۸ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود کاهش کامل ۴-نیترو فنول در حضور نانوذرات مس و نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب در مدت زمان ۶۷، ۲۷۳ و ۴۴ ثانیه انجام شد. نتایج نشان داد نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ عملکرد بهتری نسبت به سایر نانوکاتالیزورها داشته است. عملکرد کاتالیزوری نانوذرات مس نسبت به نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ بهتر است که دلیل آن را می توان به توانایی بالاتر انتقال الکترون توسط نانوذرات مس نسبت به نانوذرات نقره علیرغم اتصال ذرات Fe_3O_4 به آن ها نسبت داد. دلیل عملکرد بهتر نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ نسبت به نانوذرات مس مساحت سطح بالا و توانایی جذب مولکول بیشتر در سطح نانوکامپوزیت می باشد.



طرح ۳-۲ فرآیند کاهش ۴-نیترو فنول به ۴-آمینو فنول

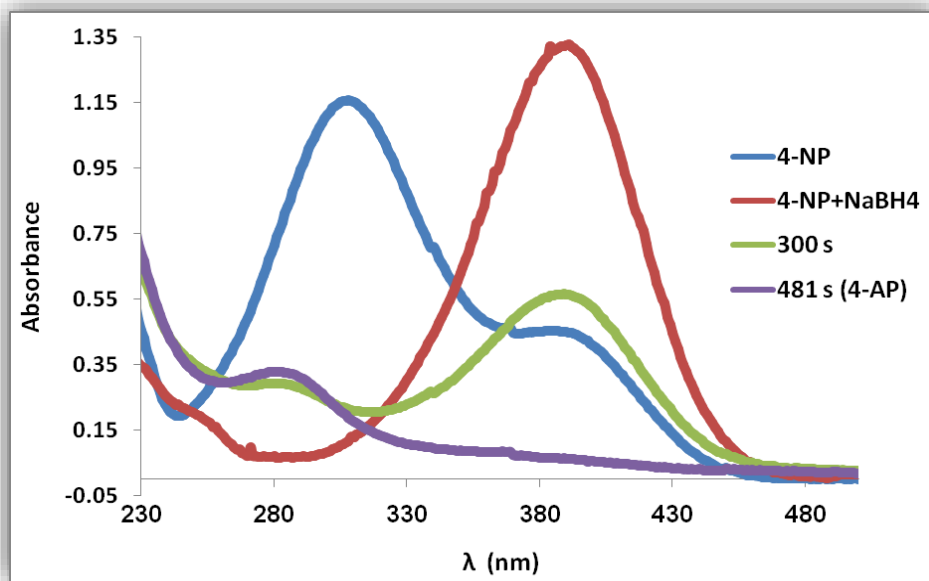


شکل ۳-۲ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوذرات نقره

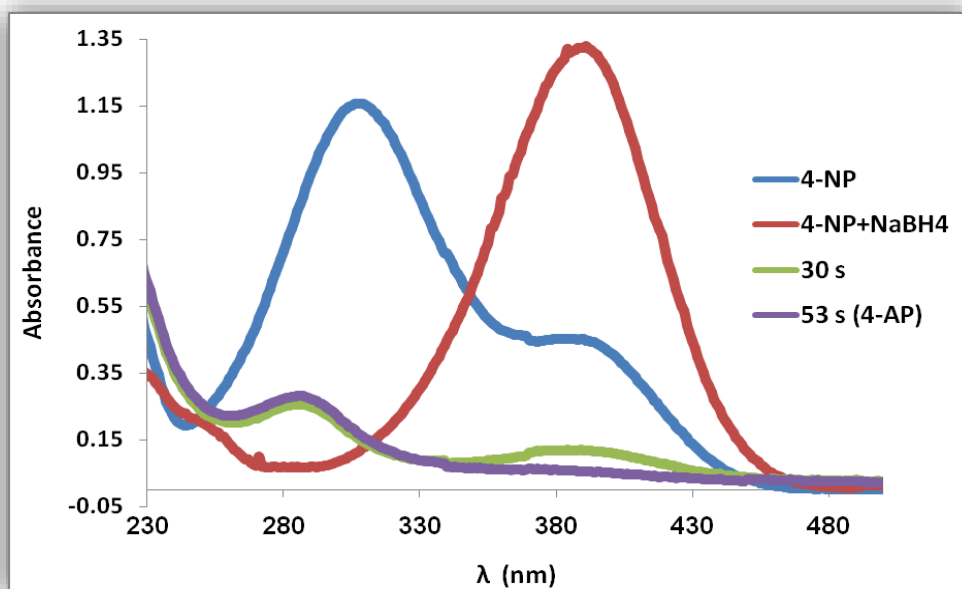
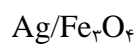


شکل ۳-۳ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت

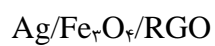
Ag/RGO

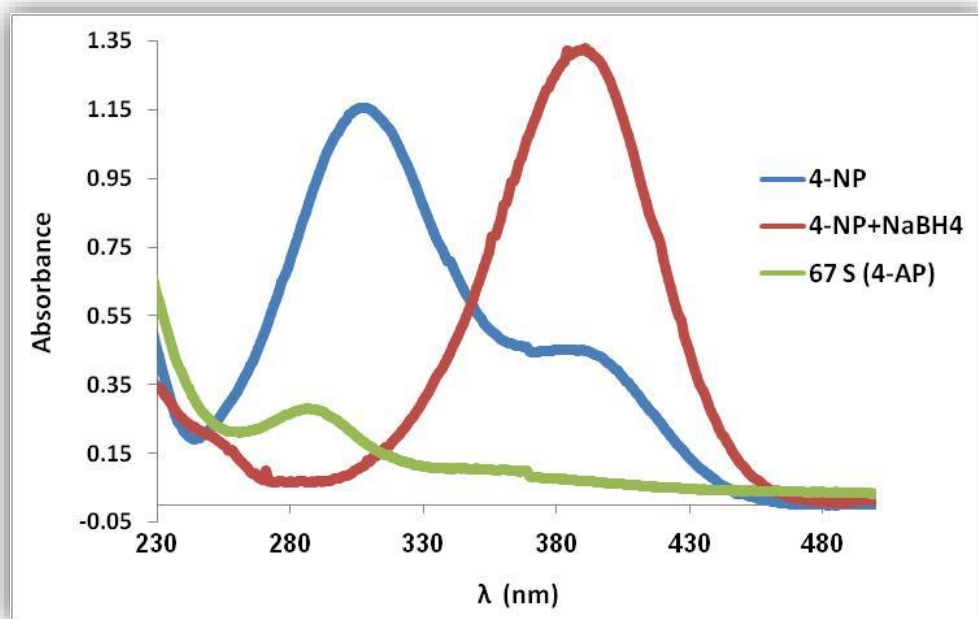


شکل ۳-۲۴ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت

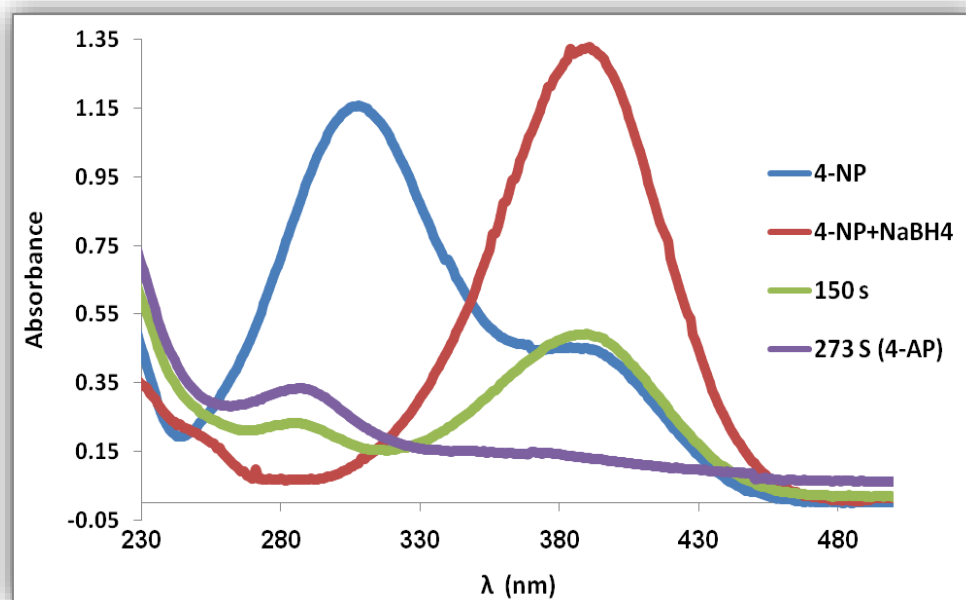


شکل ۳-۲۵ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت

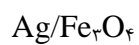


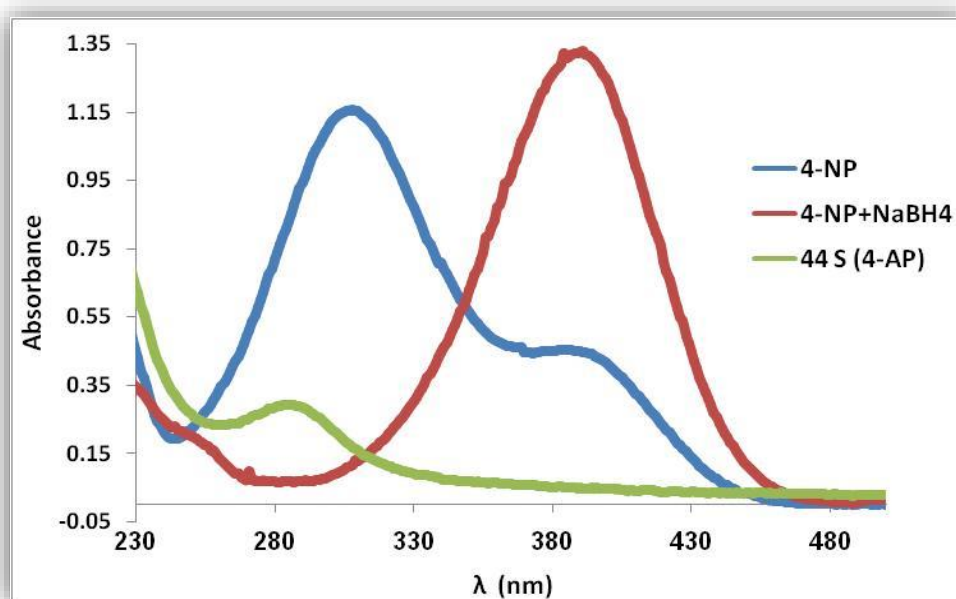


شکل ۳-۳۶ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوذرات مس



شکل ۳-۳۷ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت





شکل ۳-۳۸ طیف الکترونی محلول ۴-نیترو فنول در فرآیند کاهش به وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت



۳-۳-۲- کاهش کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ

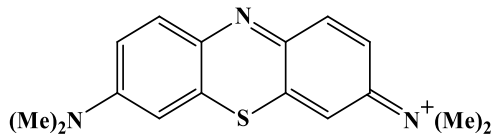
کارایی نانومواد سنتزی در فرآیند کاهش کاتالیزوری رنگ های آلی مورد بررسی قرار گرفت. ساختار رنگ ها و فرآورده های حاصل از فرآیند کاهش در طرح ۳-۳ نشان داده شده است. طیف UV-vis محلول رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ به ترتیب یک نوار جذبی در طول موج ۶۵۴، ۶۲۳ و ۴۵۴ nm نشان می دهد. پس از اضافه کردن کاهنده NaBH_4 و نانوکاتالیزور به محلول رنگ ها از شدت نوار های جذبی کاسته و سپس کاملاً محو می شود. نمودار تغییرات جذب محلول مربوط به واکنش کاهش رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوذرات نقره و نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ ، Ag/RGO و $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار ثبت و به ترتیب در شکل های ۳-۳۹، ۳-۴۰، ۳-۴۱ و

۳-۴۲ نشان داده و همچنین نتایج مربوط به زمان واکنش کاهش در جدول ۳-۴ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود کاهش کامل رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوذرات نقره به ترتیب در مدت زمان ۵۴۵، ۳۲۶ و ۴۴۸ ثانیه انجام شد. کاهش کامل رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت Ag/RGO به ترتیب در مدت زمان ۲۴۱، ۱۶۳ و ۱۸۷ ثانیه انجام شد. کاهش کامل رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄ به ترتیب در مدت زمان ۳۸۰، ۲۶۹ و ۲۷۴ ثانیه انجام شد. کاهش کامل رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄/RGO به ترتیب در مدت زمان ۹۸، ۷۶ و ۸۴ ثانیه انجام شد. نتایج نشان داد عملکرد نانوکاتالیزور های سنتزی در مورد رنگ متیل گرین نسبت به دو مورد دیگر بهتر بود. همچنین نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄/RGO عملکرد کاتالیزوری بهتری نسبت به سایر نانوکاتالیزورها داشته است.

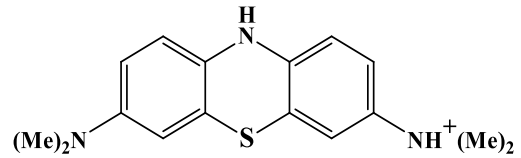
مکانیسم فرآیند کاهش کاتالیزوری رنگ ها مانند بخش قبل به این صورت است که نانوذرات نقره به عنوان ناقل الکترون، الکترون ها را از یون BH₄⁻ به مولکول های رنگ، که هر دو جزء بر روی سطح نانوکاتالیزور جذب شده اند، منتقل می کند و منجر به تولید فرآورده می شود. نانوکامپوزیت Ag/Fe₃O₄/RGO به دلیل اثر هم افزایی دارای مساحت سطح و قابلیت جذب بالا می باشد و در نتیجه غلظت بیشتری از مولکول های رنگ می توانند در سطح نانوکاتالیزور قرار گیرند [۸۳].

نمودار تغییرات جذب محلول مربوط به واکنش کاهش رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوذرات نقره و مس و نانوکامپوزیت های Ag/Fe₃O₄ و Cu/Fe₃O₄ سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال ثبت و به ترتیب در شکل های ۳-۴۳، ۳-۴۴، ۳-۴۵ و ۳-۴۶ نشان داده و همچنین نتایج مربوط به زمان واکنش کاهش در جدول ۳-۵ آورده شده است. همان

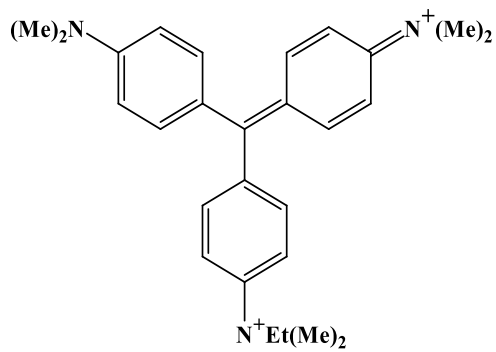
طور که مشاهده می شود کاهش کامل رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوذرات نقره به ترتیب در مدت زمان ۶۳۶، ۵۱۴ و ۶۸۱ ثانیه انجام شد. کاهش کامل رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوذرات مس به ترتیب در مدت زمان ۲۱، ۱۰ و ۳۸ ثانیه انجام شد. کاهش کامل رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 به ترتیب در مدت زمان ۱۸۹، ۲۴۳ و ۲۳۹ ثانیه انجام شد. در حضور نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 ، کاهش کامل رنگ های آلی متیلن بلو و متیل گرین بلافاصله پس از اضافه کردن نانوکاتالیزور به محلول و در مورد رنگ متیل اورانژ در مدت زمان ۵ ثانیه انجام شد. در حضور نانوذرات نقره و مس، کاهش رنگ متیل گرین نسبت به دو مورد دیگر در مدت زمان کمتری انجام شد اما در حضور نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 ، کاهش رنگ متیلن بلو در مدت زمان کمتری انجام شد. دلیل عملکرد کاتالیزوری عالی نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 را می توان به اثر هم افزایی، مساحت سطح بالا و نیز توانایی بالای انتقال الکترون توسط نانوذرات مس نسبت داد [۸۳]. لازم به ذکر است کاهش کامل رنگ ها در حضور کاهنده $NaBH_4$ انجام نشد.



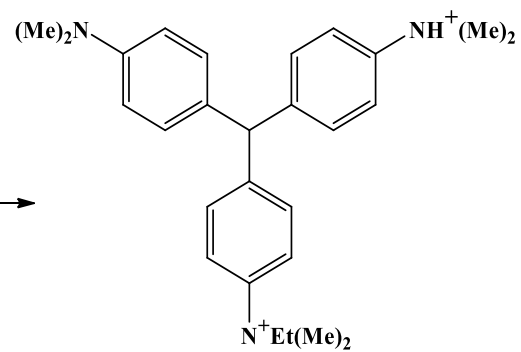
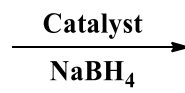
Methylene Blue



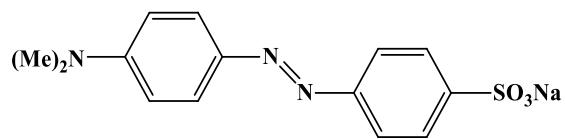
Leuco Methylene



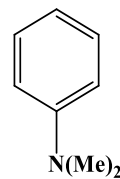
Methyl Green



Reduced Methyl Green

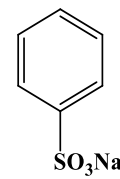


Methyl Orange



***N,N*-dimethylaniline**

+



sodium benzenesulfonate

طرح ۳-۳ فرآیند کاهش رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ

جدول ۳-۴ نتایج مربوط به زمان کاهش کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور

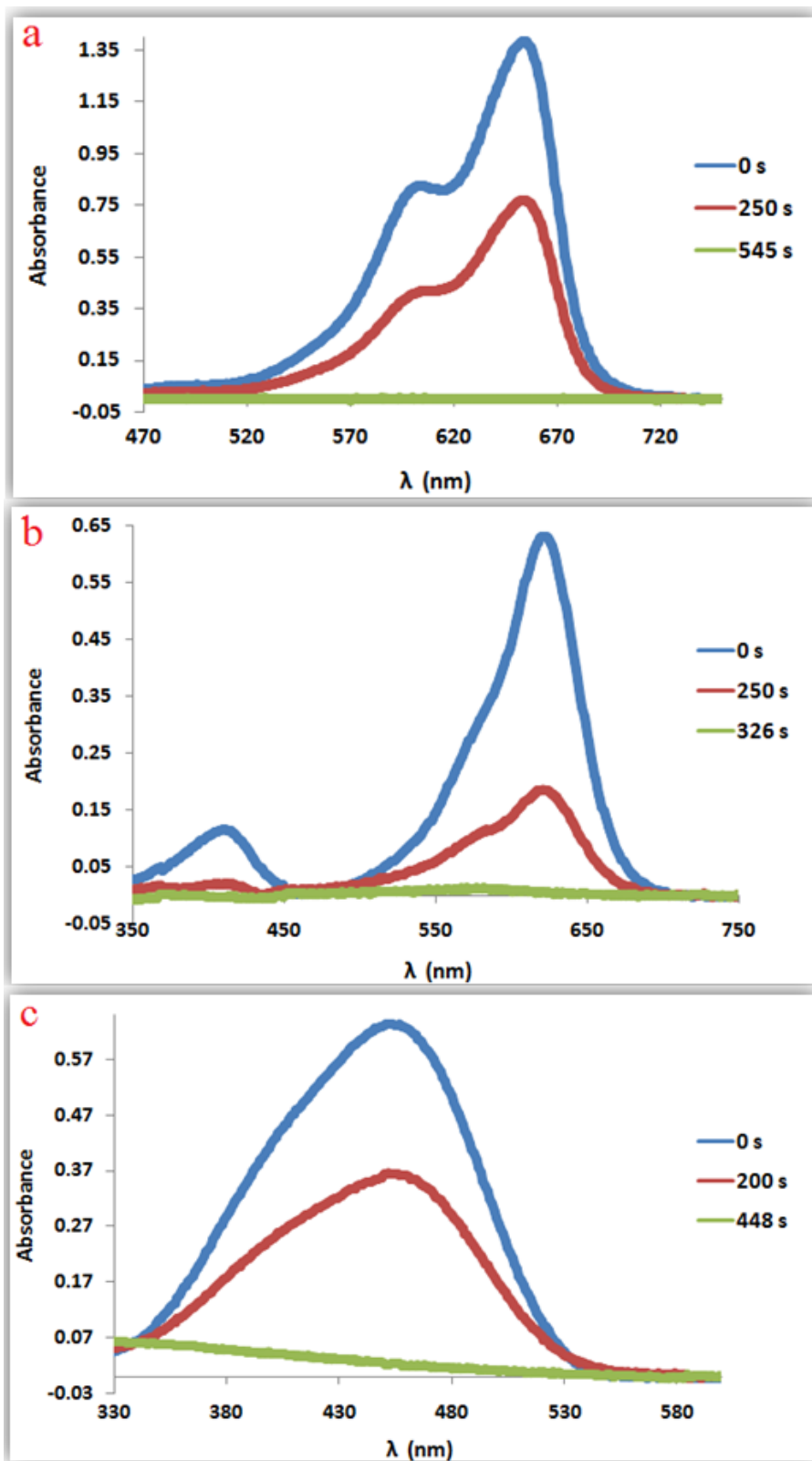
نانوکاتالیزور های سنتزی با استفاده از عصاره پوست انار

نانوکاتالیزور ▼	رنگ آلی ►	زمان کاهش متیلن بلو (ثانیه)	زمان کاهش متیل گرین (ثانیه)	زمان کاهش متیل اورانژ (ثانیه)
Ag NPs		۵۴۵	۳۲۶	۴۴۸
Ag/RGO NCs		۲۴۱	۱۶۳	۱۸۷
Ag/Fe ₃ O ₄ NCs		۳۸۰	۲۶۹	۲۷۴
Ag/Fe ₃ O ₄ /RGO NCS		۹۸	۷۶	۸۴

جدول ۳-۵ نتایج مربوط به زمان کاهش کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور

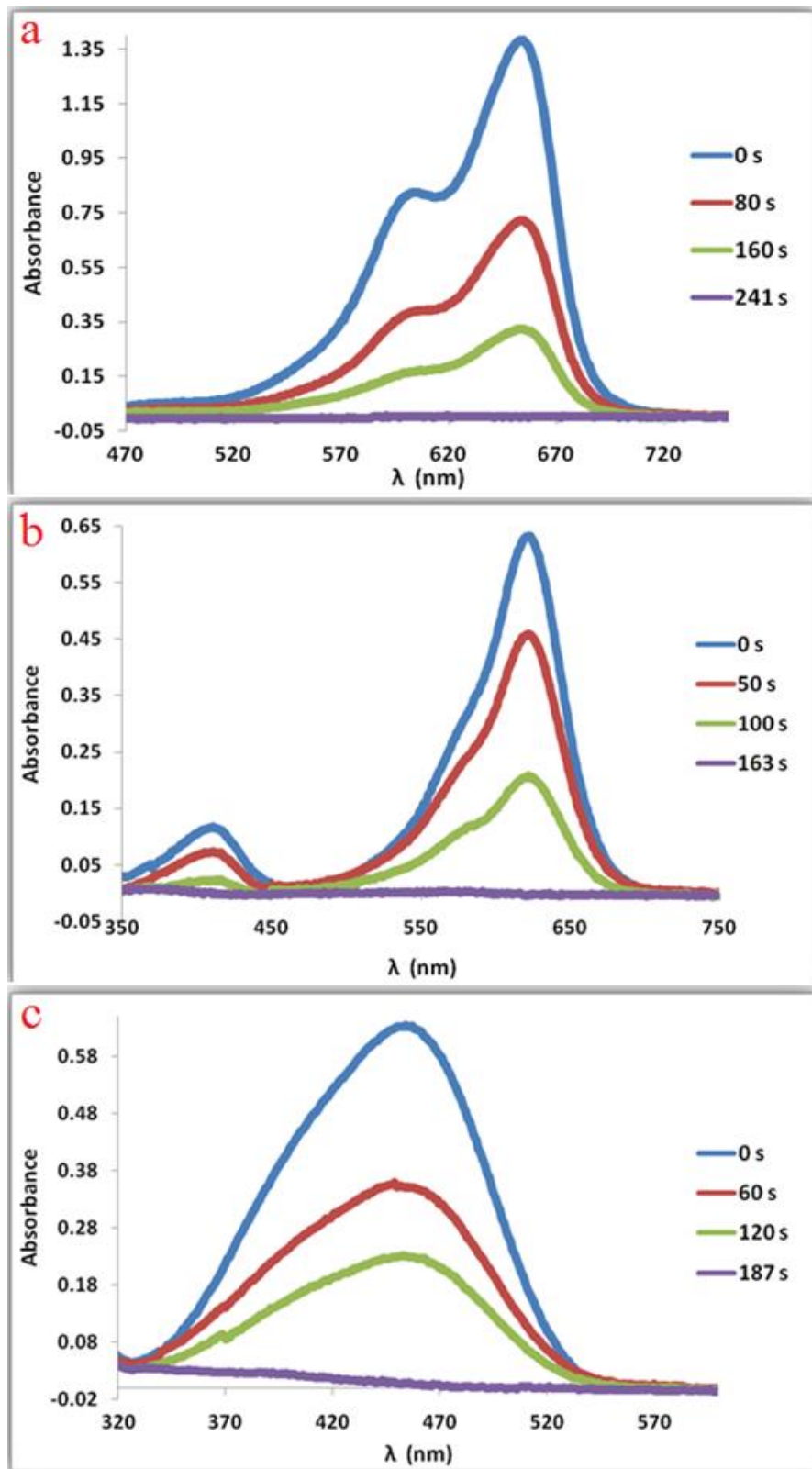
نانوکاتالیزور های سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال

نانوکاتالیزور ▼	رنگ آلی ►	زمان کاهش متیلن بلو (ثانیه)	زمان کاهش متیل گرین (ثانیه)	زمان کاهش متیل اورانژ (ثانیه)
Ag NPs		۶۳۶	۵۱۴	۶۸۱
Cu NPs		۲۱	۱۰	۳۸
Ag/Fe ₃ O ₄ NCs		۱۸۹	۲۴۳	۲۳۹
Cu/Fe ₃ O ₄ NCs		فوری	فوری	۵



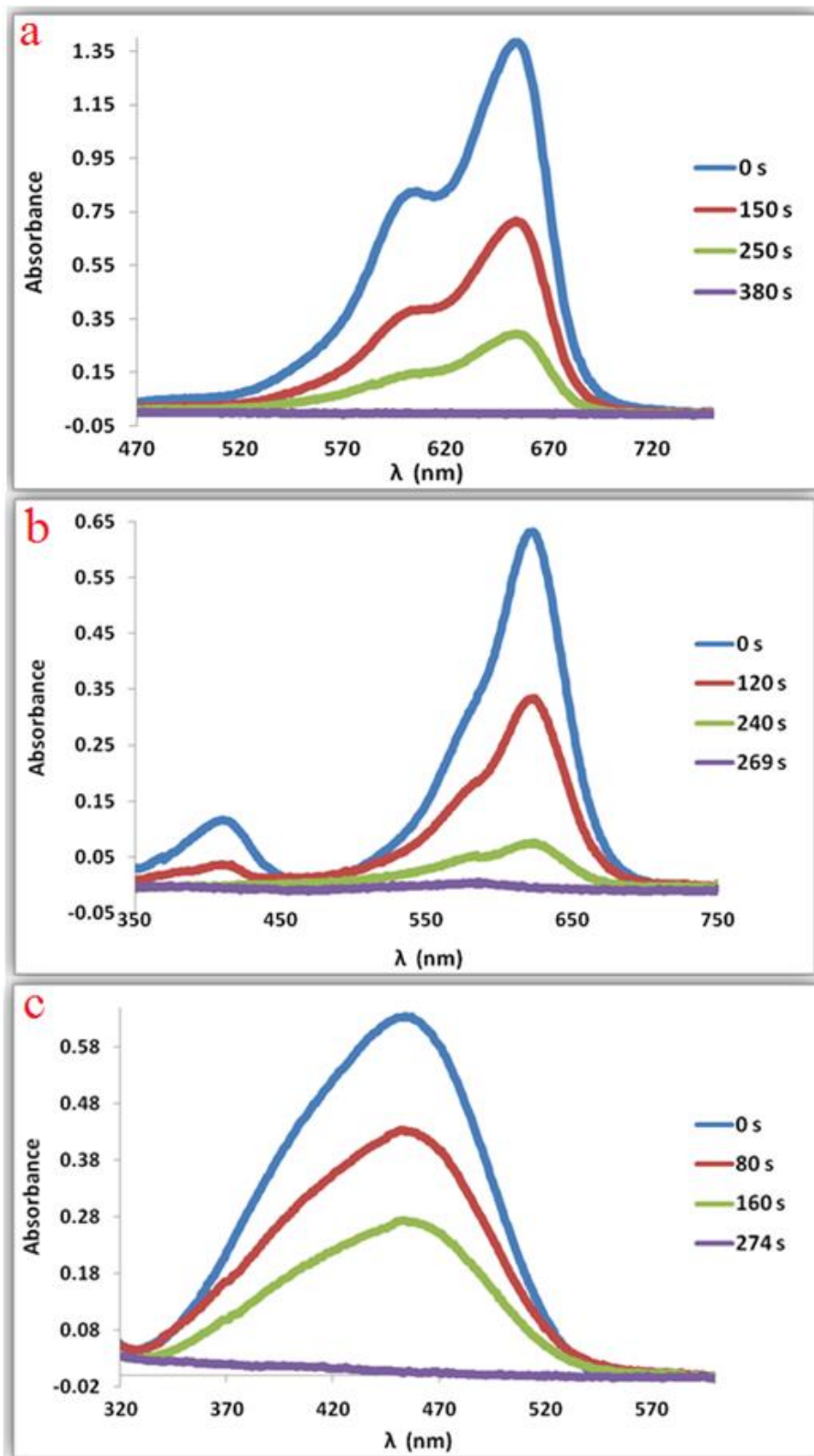
شکل ۳-۳۹ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به

وسیله NaBH_4 در حضور نانوذرات نقره



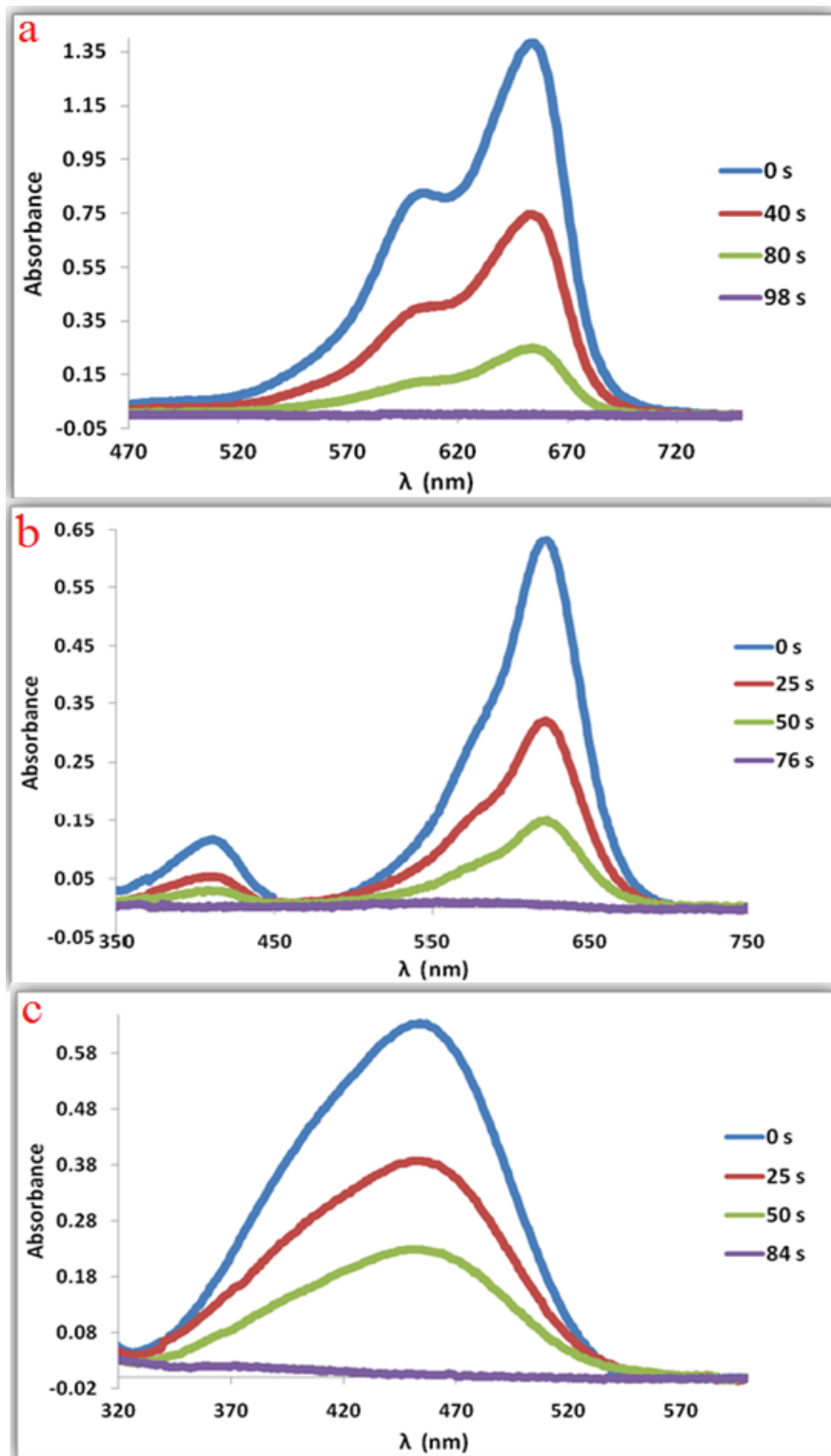
شکل ۳-۴۰ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به

وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت Ag/RGO



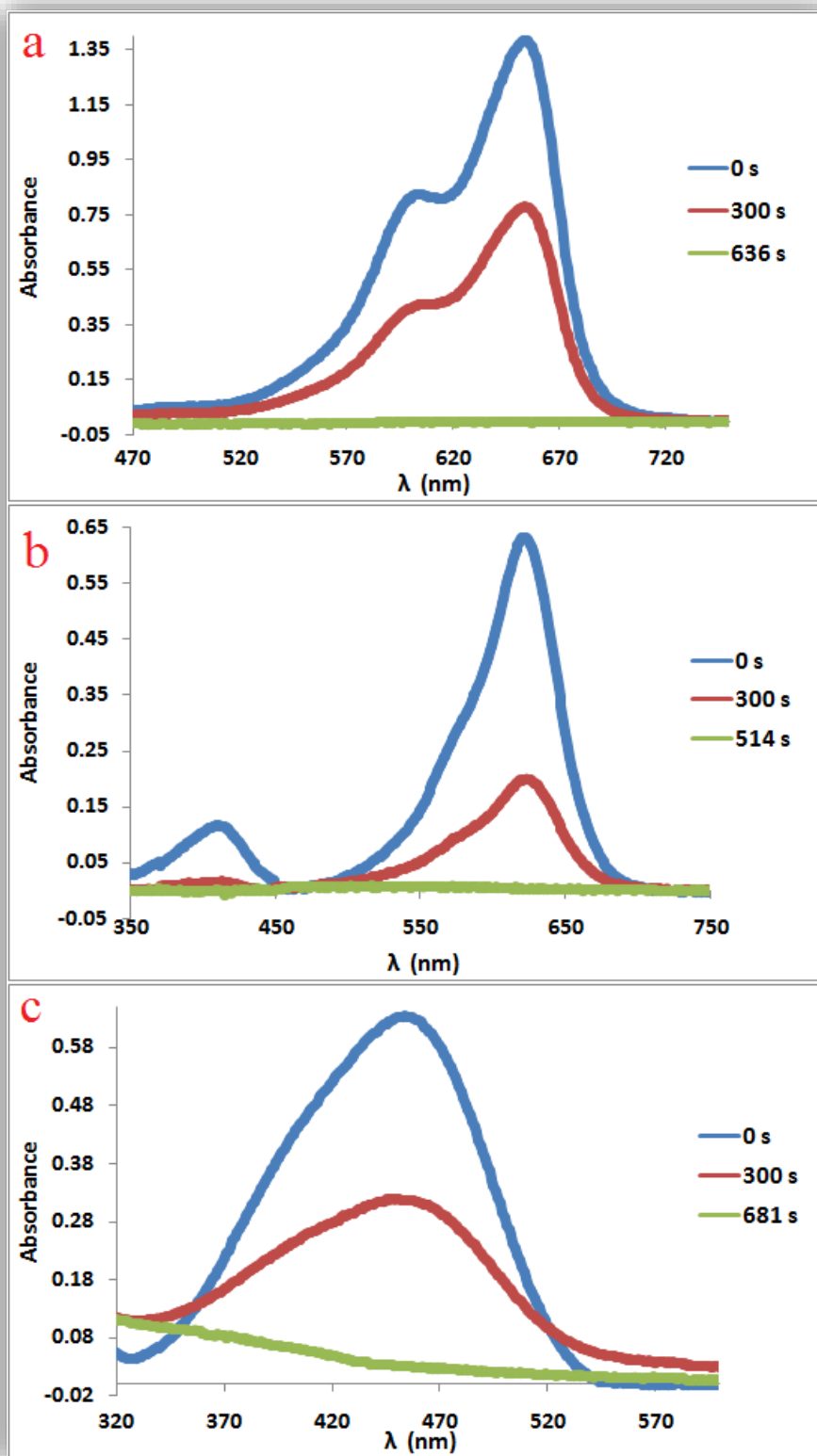
شکل ۳-۴۱ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به

وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$



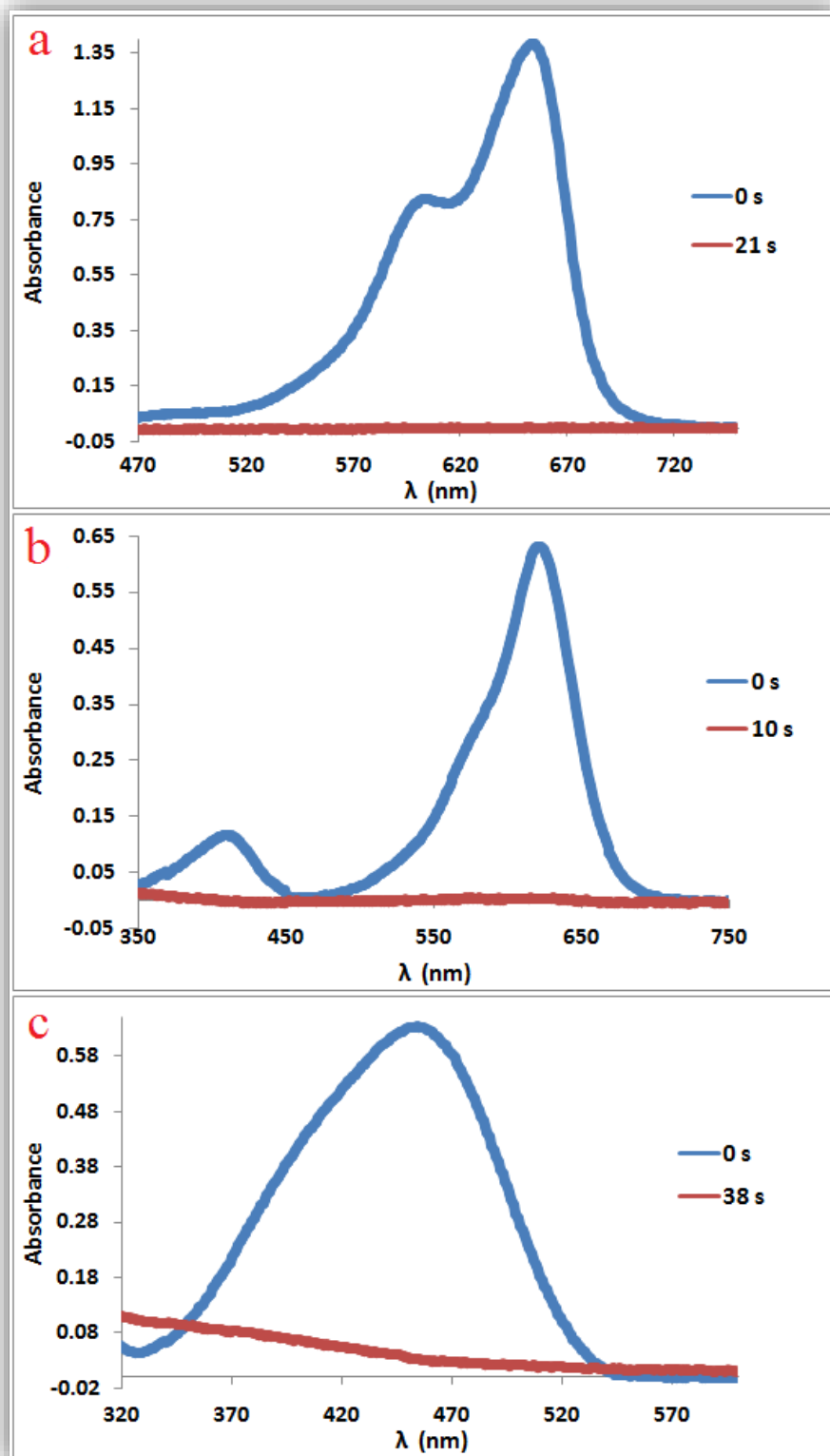
شکل ۳-۴۲ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیلن گرین و (c) متیلن اورانژ در فرآیند کاهش به

وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$



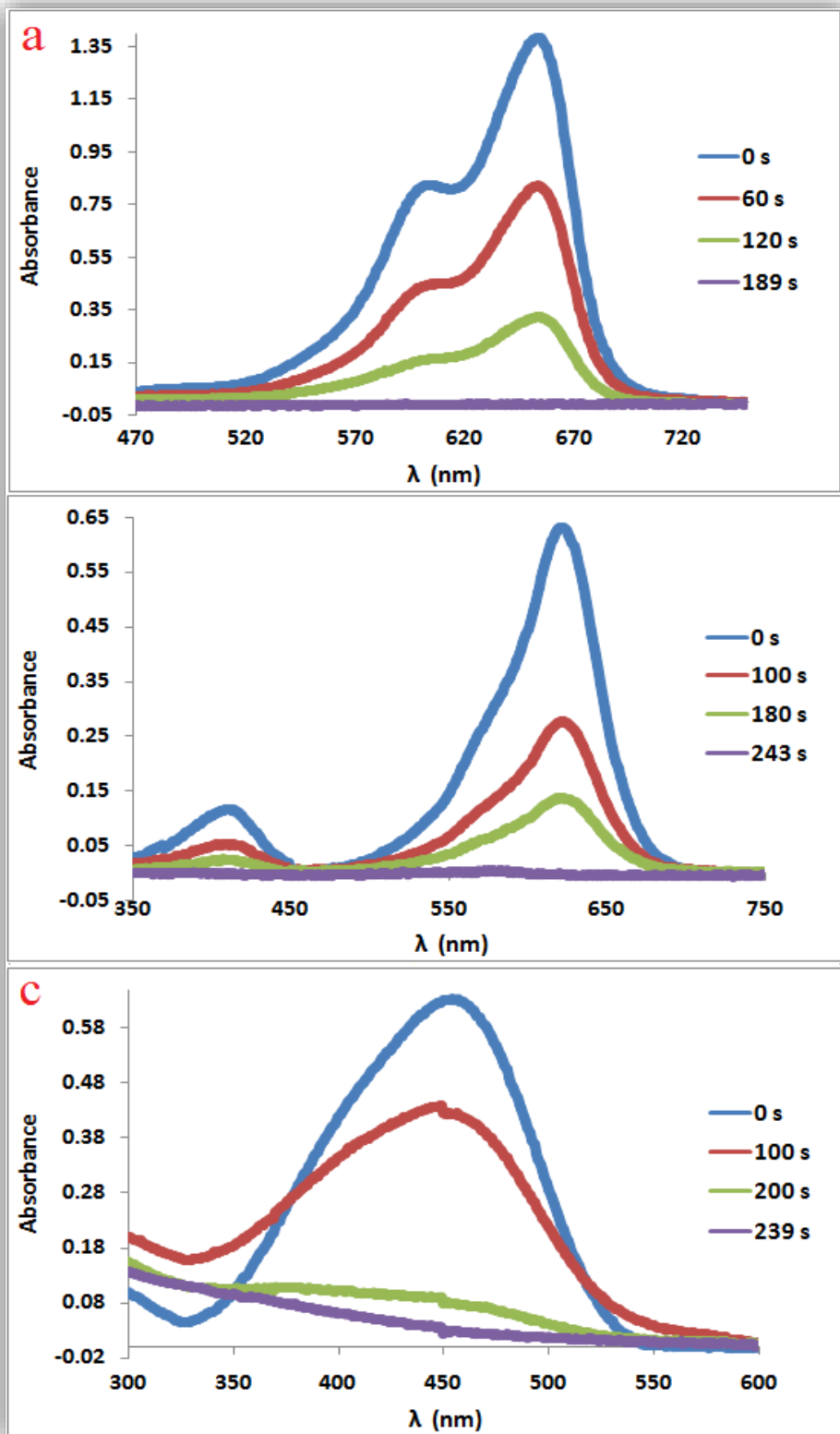
شکل ۳-۴ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به

وسیله NaBH_4 در حضور نانوذرات نقره



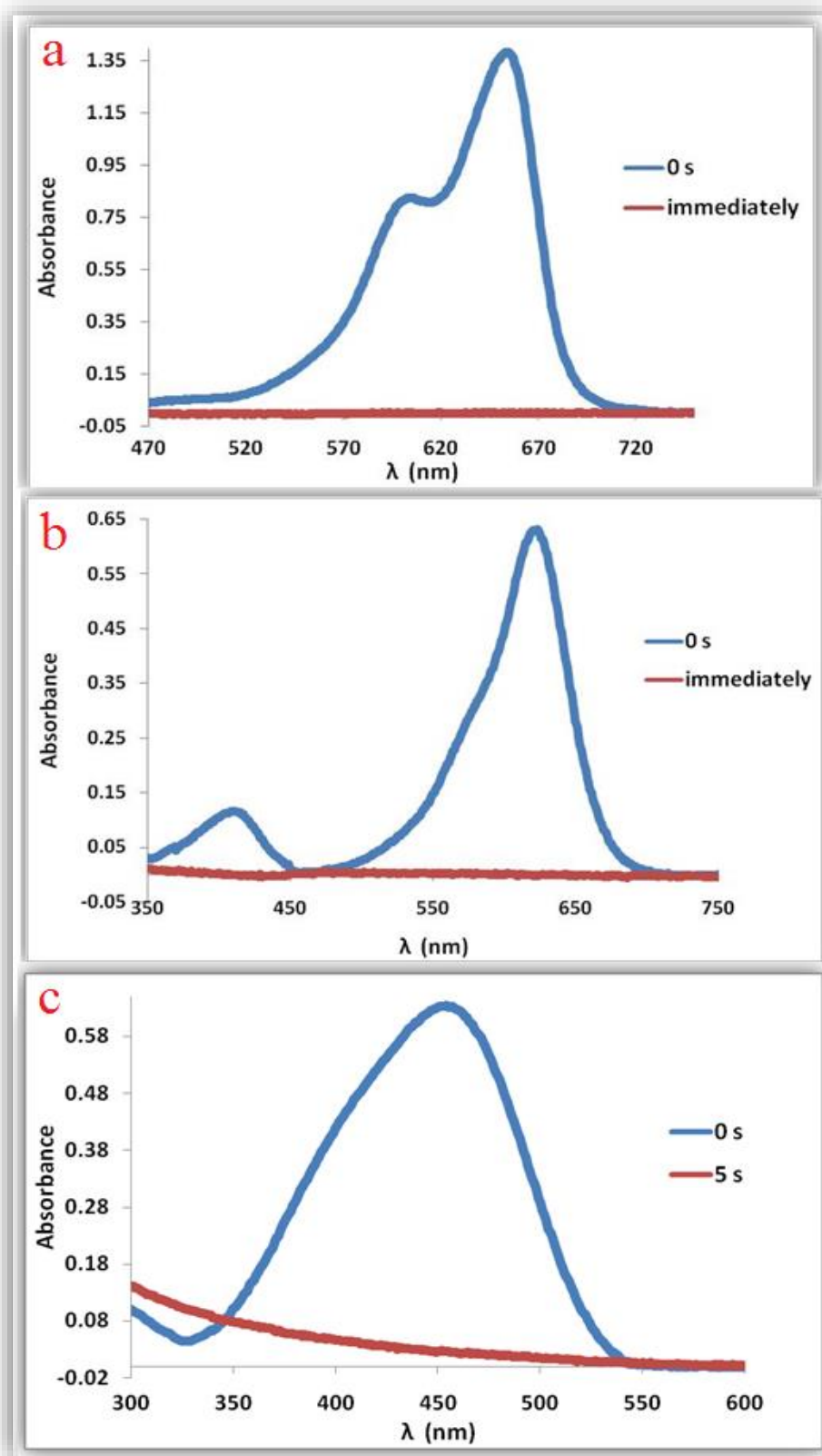
شکل ۳-۴۴ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به

وسیله NaBH_4 در حضور نانوذرات مس



شکل ۳-۴۵ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به

وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$



شکل ۳-۴۶ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند کاهش به

وسیله NaBH_4 در حضور نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$

در مورد نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ ، پس از پایان واکنش کاهش، نانوکاتالیزور با استفاده از میدان مغناطیسی جدا، شسته و خشک شد و مجدداً در پنج چرخه متوالی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مربوط به زمان واکنش کاهش کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب در جداول ۳-۶ و ۳-۷ آورده شده است که بیانگر کارایی بالای نانوکاتالیزور ها بود. تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ بازیابی شده (شکل ۳-۴۷) بیانگر عدم تغییر شکل و اندازه ذرات می باشد.

جدول ۳-۶ نتایج مربوط به زمان کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و

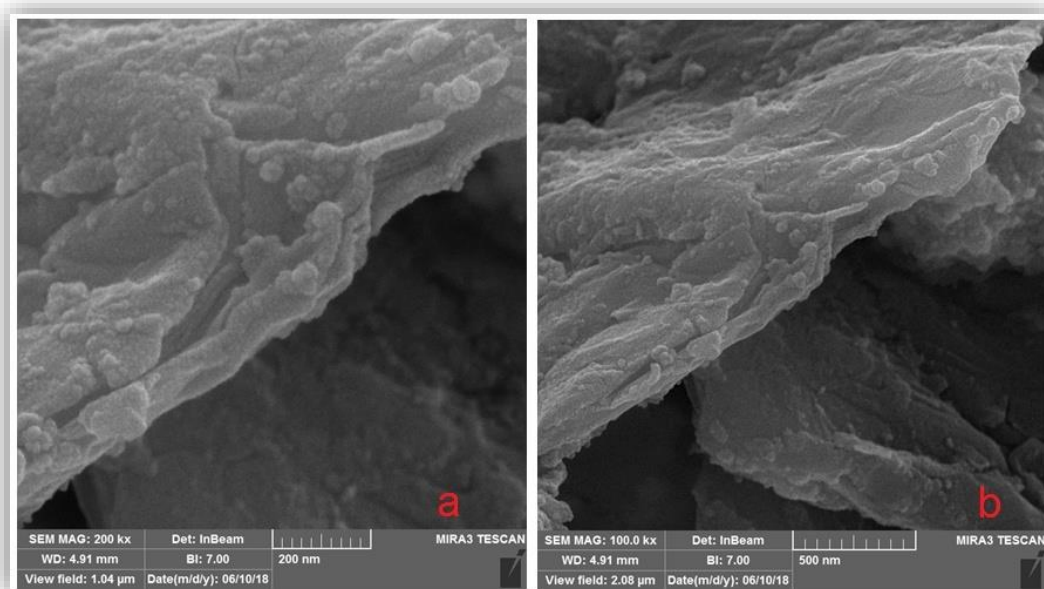
متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ بازیابی شده در پنج چرخه متوالی

چرخه ▼	آلاینده آلی ►	زمان کاهش ۴-نیترو فنول (ثانیه)	زمان کاهش متیلن بلو (ثانیه)	زمان کاهش متیل گرین (ثانیه)	زمان کاهش متیل اورانژ (ثانیه)
اول		۵۷	۱۰۳	۸۳	۸۶
دوم		۶۱	۱۰۸	۸۵	۹۰
سوم		۶۵	۱۰۵	۹۱	۸۸
چهارم		۶۳	۱۱۱	۸۹	۹۳
پنجم		۶۸	۱۱۷	۹۳	۹۵

جدول ۳-۷ نتایج مربوط به زمان کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ

در حضور نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ بازیابی شده در پنج چرخه متوالی

چرخه ▼	آلاینده آلی ▶	زمان کاهش ۴-نیترو فنول (ثانیه)	زمان کاهش متیلن بلو (ثانیه)	زمان کاهش متیل گرین (ثانیه)	زمان کاهش متیل اورانژ (ثانیه)
اول		۴۷	فوری	فوری	۵
دوم		۵۰	فوری	فوری	۵
سوم		۴۸	فوری	فوری	۶
چهارم		۴۹	۳	فوری	۹
پنجم		۵۲	۵	فوری	۱۱



شکل ۳-۴۷ تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ بازیابی شده با مقیاس (a) ۲۰۰ و (b) ۵۰۰

نانومتر

۳-۴- تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ

اکسایش فتو کاتالیزوری با استفاده از تابش UV به عنوان روشی موثر و کارآمد در تخریب و رنگزدایی دسته وسیعی از رنگ های آلی به کار گرفته شده است [۱۱۵ و ۱۱۶]. به منظور بررسی کارایی روش های گزارش شده، فرآیند رنگزدایی فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور اکسنده H_2O_2 و نانوذرات نقره، مس و Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال تحت تابش UV مورد بررسی قرار گرفت.

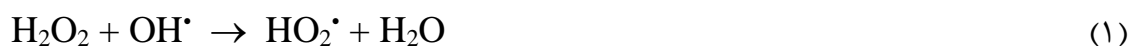
از دلایل افزایش کاربرد و اهمیت این روش می توان به استفاده از نانوذرات ارزان و غیر سمی با خاصیت فتو کاتالیزوری بالا، قابلیت انجام واکنش در شرایط محیطی (دما و فشار استاندارد) و توانایی معدنی کردن تمامی ترکیبات آلی مقاوم و تبدیل آن ها به آب و کربن دی اکسید اشاره کرد [۱۱۵]. بدین منظور تاثیر دو عامل مقدار اکسنده H_2O_2 و نانوکاتالیزور بر فرآیند تخریب رنگ ها مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۴-۱- بررسی تاثیر اکسنده H_2O_2 در فرآیند تخریب رنگ ها با گذشت زمان و تعیین

مقدار بهینه آن

مطالعات نشان می دهد که اکسنده H_2O_2 به عنوان آغازگر در محیط واکنش، رادیکال فعال هیدروکسیل را به عنوان حدواسط تولید می کند. افزایش غلظت H_2O_2 ، به دلیل افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل، فرآیند تخریب و رنگزدایی را تسریع می بخشد. اما افزایش H_2O_2 تا غلظت مشخصی اثر تخریبی داشته و در غلظت های بالاتر اثر معکوس در روند تخریب و رنگزدایی می گذارد. در غلظت بالا، H_2O_2 خود به عنوان رباینده رادیکال هیدروکسیل عمل کرده و حد واسط

HO_2^\bullet را تولید می کند که این رادیکال فعالیت کمتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارد و در اثر واکنش با رادیکال هیدروکسیل منجر به تولید آب می گردد [۱۱۶].



برای تعیین مناسب ترین غلظت از اکسنده H_2O_2 در فرآیند تخریب رنگ های سنتز شده، غلظت های مختلفی از اکسنده در حضور غلظت مشخصی از رنگ ها (3×10^{-5} مولار) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳-۴۸ نتیجه مربوط به تعیین مناسب ترین غلظت H_2O_2 را در تخریب رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود بهترین نسبت غلظت اکسنده H_2O_2 به غلظت رنگ برای به ترتیب ۱۵، ۱۰ و ۱۵ می باشد. فرآیند تخریب رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور مقدار بهینه H_2O_2 بررسی شد. نتایج نشان داد تخریب کامل رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ به ترتیب در مدت زمان ۳۲۶، ۱۹۸ و ۴۱۶ دقیقه انجام شده است.

۳-۴-۲- بررسی رفتار فتو کاتالیزوری نانوکاتالیزور ها در فرآیند تخریب رنگ ها

از نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به طور گسترده در فرآیند فتو کاتالیزوری تخریب و رنگزدایی رنگ ها استفاده شده است [۱۱۷-۱۱۹]. کارآیی بالای فتو کاتالیزوری، قیمت مناسب و عدم فرسایش و خوردگی در برابر نور از مزایای نانوذرات رایج مورد استفاده در این روش می باشد. مکانیسم فرآیند اکسایش فتو کاتالیزوری در مورد نانوذرات فلزی به این صورت است که در اثر برخورد نور با انرژی بالا به نانوذرات یک الکترون ظرفیت آنها انرژی جذب کرده و آزاد می شود و در نتیجه یک سیستم دوتایی الکترون-حفره تولید می کنند [۱۱۸ و ۱۱۹]. نانوذرات اکسید فلزی، نیمه هادی می باشند و دارای یک نوار ظرفیت و یک نوار رسانش می باشند که در اثر برخورد نور با انرژی بالا تحریک و یک

الکترون از نوار ظرفیت به یک نوار رسانش منتقل و در نتیجه یک سیستم دوتایی الکترون-حفره تولید می شود. الکترون آزاد شده و حفره ایجاد شده نقش مهمی در فرآیند تخریب رنگ ها ایفا می کنند [۱۱۷].

به طور کلی با افزایش غلظت نانوذرات، به دلیل افزایش سطح فعال فتو کاتالیزور، سرعت تخریب و رنگزدایی رنگ افزایش می یابد. اما این افزایش غلظت تا حدی مطلوب می باشد. افزایش بیش از اندازه نانوکاتالیزور، باعث کاهش میزان تخریب و رنگزدایی می شود. غلظت های بالا به دلیل ایجاد یک سوسپانسیون غلیظ در محلول، به جای جذب فوتون های نور، باعث پخش آنها می شود. در نتیجه جذب مولکول های رنگ روی سطح فعال فتو کاتالیزور کاهش می یابد [۱۲۰].

به منظور تعیین مناسب ترین غلظت از نانوکاتالیزور ها، محلول هایی با غلظت ثابت از رنگ ها (10^{-5} مولار) و مناسب ترین غلظت از اکسنده با مقادیر مختلفی از نانوکاتالیزور ها تهیه گردید و در مدت زمان ۱۵ دقیقه تغییرات در طیف الکترونی آنها مورد بررسی گرفت.

در فرآیند تعیین غلظت بهینه نانوکاتالیزور ها، محلول دارای غلظت بهینه رنگ و غلظت بهینه اکسنده به عنوان محلول مبنا و جذب این محلول به عنوان جذب مبنا انتخاب می شود. نتایج مربوط به نانوذرات نقره، مس و Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 به ترتیب در شکل های ۳-۴۹، ۳-۵۰، ۳-۵۱، ۳-۵۲ و ۳-۵۳ نشان داده شده است. بهترین نسبت غلظت نانوذرات نقره به غلظت رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ به ترتیب ۱۵، ۱۰ و ۱۵ می باشد. بهترین نسبت غلظت نانوذرات مس به غلظت رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ به ترتیب ۱۵، ۱۰ و ۱۵ می باشد. بهترین نسبت غلظت نانوذرات Fe_3O_4 به غلظت رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ به ترتیب ۱۰، ۱۰ و ۱۵ می باشد. بهترین نسبت غلظت نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 به غلظت رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ به ترتیب ۱۰،

۱۵ و ۱۵ می باشد. بهترین نسبت غلظت نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ به غلظت هر سه رنگ ۱۵ می باشد.

۳-۴-۳- بررسی تاثیر نانوکاتالیزور ها در تخریب رنگ ها تحت تابش UV

محلول هایی از رنگ ها با غلظت بهینه (3×10^{-5} مولار) و با حجم ۱۰ mL در حلال آب تهیه کرده و مقدار بهینه اکسند H_2O_2 و نانوکاتالیزور ها به آن ها اضافه گردید. سپس محلول مورد نظر در داخل بشر ریخته و در دستگاه فتوکاتالیزور قرار داده شد. محلول مورد نظر در زمان های مختلف در معرض تابش UV قرار گرفت. در هر مرحله تغییرات طیف UV-vis آن در فواصل زمانی ثبت شد. نتایج مربوط به نانوذرات نقره، مس و Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب در شکل های ۳-۵۴، ۳-۵۵، ۳-۵۶، ۳-۵۷ و ۳-۵۸ نشان داده و همچنین نتایج مربوط به زمان فرآیند تخریب در جدول ۳-۸ آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود تخریب کامل رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوذرات نقره به ترتیب در مدت زمان ۸۹، ۷۴ و ۱۱۲ دقیقه انجام شد. تخریب کامل رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوذرات مس به ترتیب در مدت زمان ۳۴، ۲۵ و ۳۹ دقیقه انجام شد. تخریب کامل رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوذرات Fe_3O_4 به ترتیب در مدت زمان ۷۶، ۵۸ و ۹۷ دقیقه انجام شد. تخریب کامل رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب در مدت زمان ۴۹، ۳۳ و ۵۷ دقیقه انجام شد. تخریب کامل رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب در مدت زمان ۲۴، ۱۸ و ۲۷ دقیقه انجام شد. نتایج نشان داد عملکرد نانوکاتالیزور های سنتزی در مورد رنگ متیل گرین نسبت به دو مورد دیگر بهتر بود. همچنین نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ عملکرد بهتری نسبت به سایر نانوکاتالیزورها دارا بود.

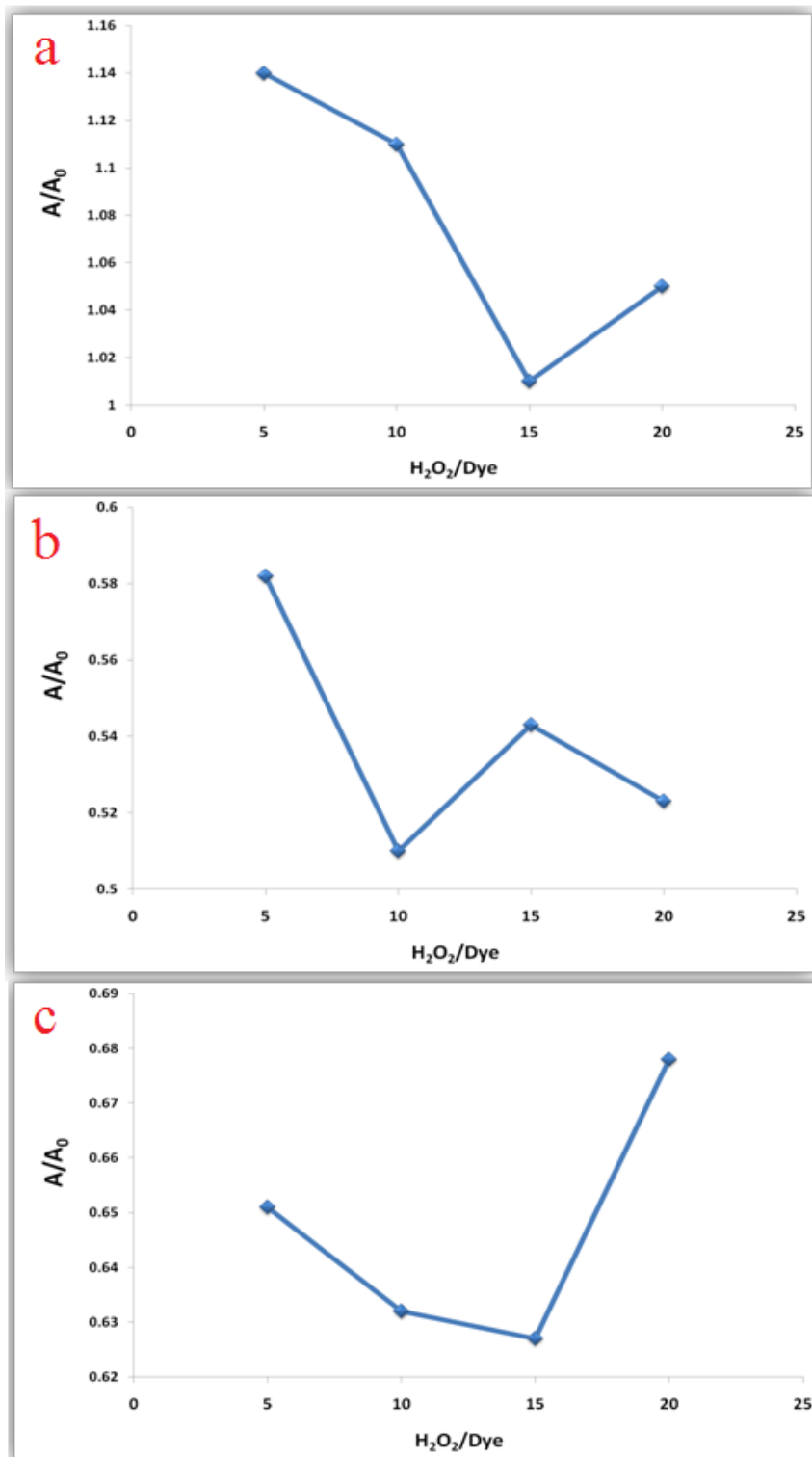
عملکرد فتو کاتالیزوری نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 نسبت به نانوذرات Fe_3O_4 بهتر بود. الحاق نانوذرات نقره و مس به نانوذرات Fe_3O_4 سبب ایجاد مزایای زیادی برای نانوکامپوزیت های سنتزی می شود نظیر کاهش شکاف انرژی، کاهش میزان ترکیب الکترون و حفره و همچنین افزایش سطح فعال [۹۹]. عملکرد فتو کاتالیزوری بهتر نانوذرات مس نسبت به نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 را می توان به توانایی بالاتر نانوذرات مس در جذب نور و تولید سیستم دوتایی الکترون- حفره نسبت داد [۱۱۹].

فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 و بدون حضور اکسند H_2O_2 بررسی شد. نتایج نشان داد پس از ۱۰ ساعت تابش UV به محلول، میزان تخریب رنگ های متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 حدوداً ۶۵، ۸۰ و ۳۵ درصد و در حضور نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 حدوداً ۸۰، ۹۵ و ۵۵ درصد بوده است.

جدول ۳-۸ نتایج مربوط به زمان تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور

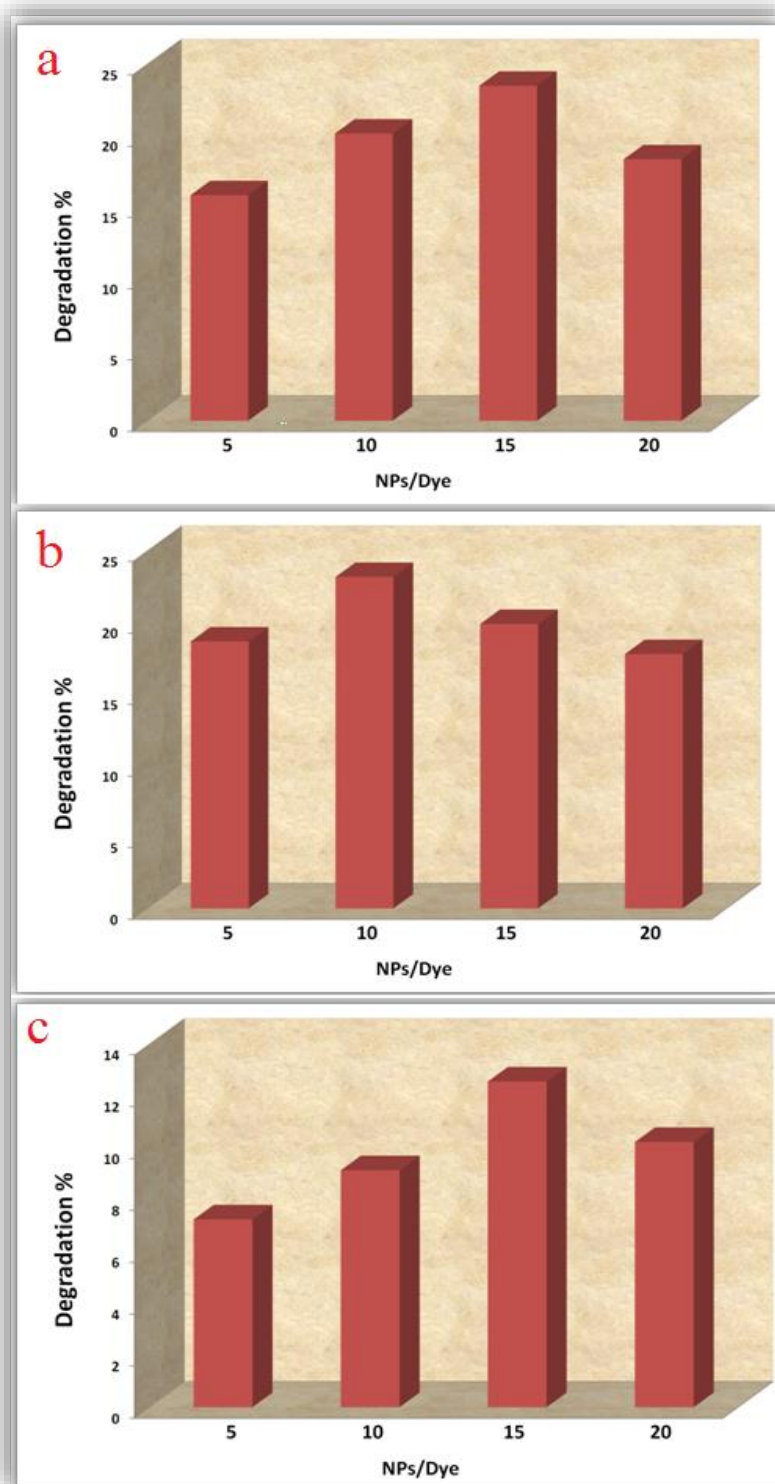
نانوکاتالیزور های سنتزی با استفاده از عصاره پوست پرتقال

نانوکاتالیزور ▼	رنگ آلی ►	زمان تخریب متیلن بلو (دقیقه)	زمان تخریب متیل گرین (دقیقه)	زمان تخریب متیل اورانژ (دقیقه)
Ag NPs		۸۹	۷۴	۱۱۲
Cu NPs		۳۴	۲۵	۳۹
Fe₃O₄ NPs		۷۶	۵۸	۹۷
Ag/Fe₃O₄ NCS		۴۹	۳۳	۵۷
Cu/Fe₃O₄ NCS		۲۴	۱۸	۲۷



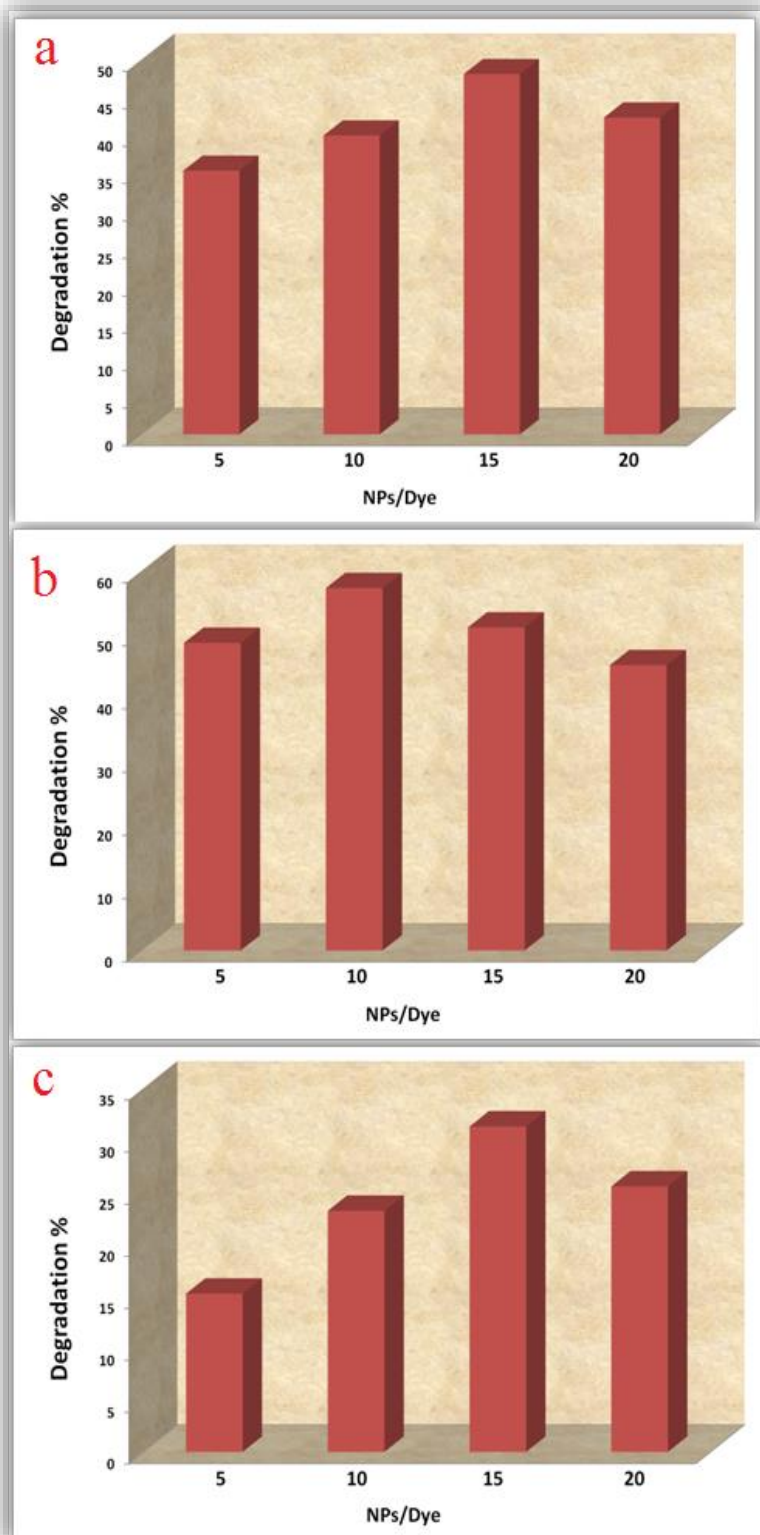
شکل ۳-۴۸ نتایج مربوط به تعیین بهترین نسبت غلظت H_2O_2 به غلظت رنگ در تخریب فتو کاتالیزوری

رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۴۵ دقیقه



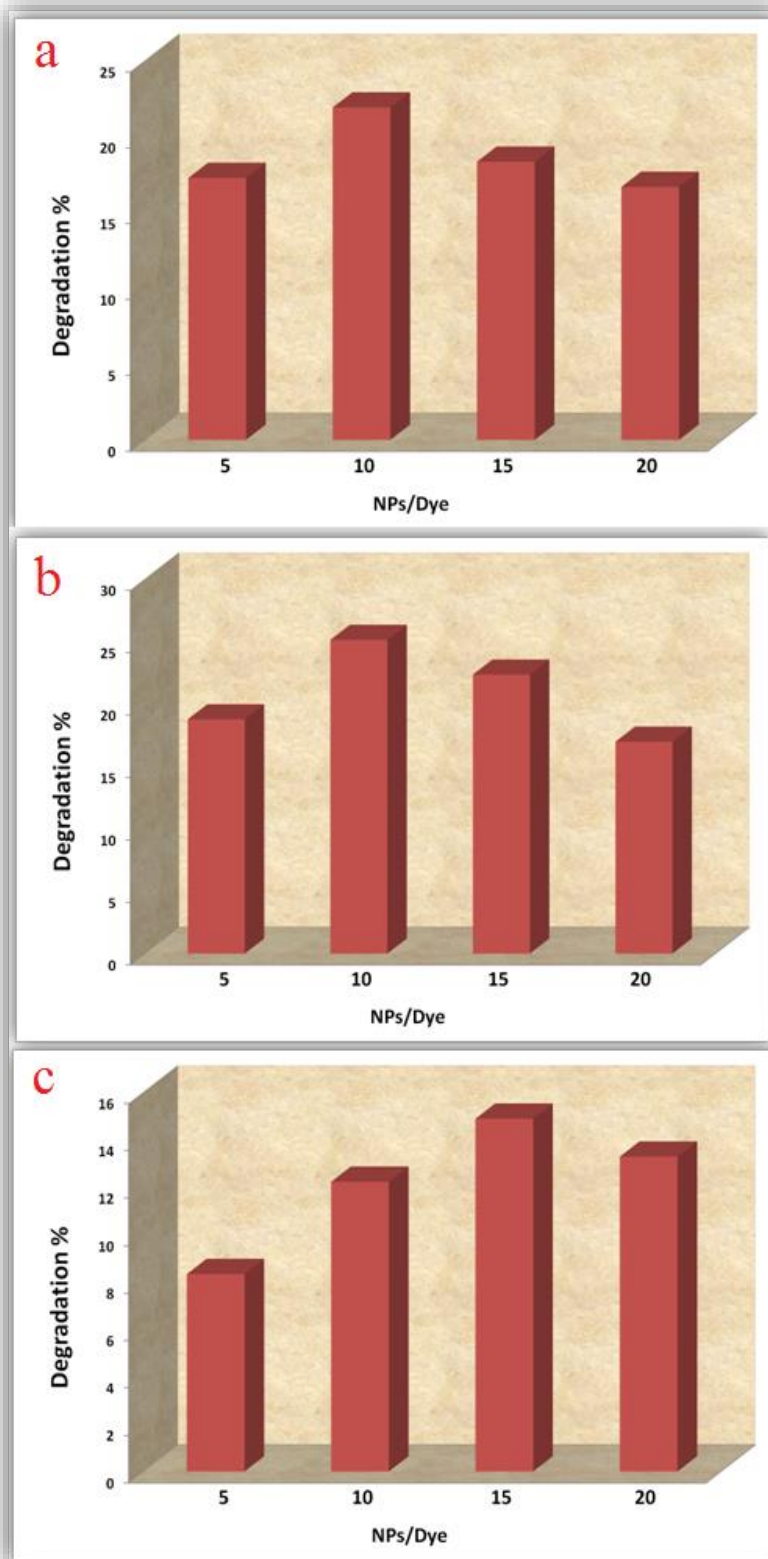
شکل ۳-۴۹ تعیین بهترین نسبت غلظت نانوذرات نقره به غلظت رنگ در تخریب فتوکاتالیزوری رنگ های (a)

متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۱۵ دقیقه



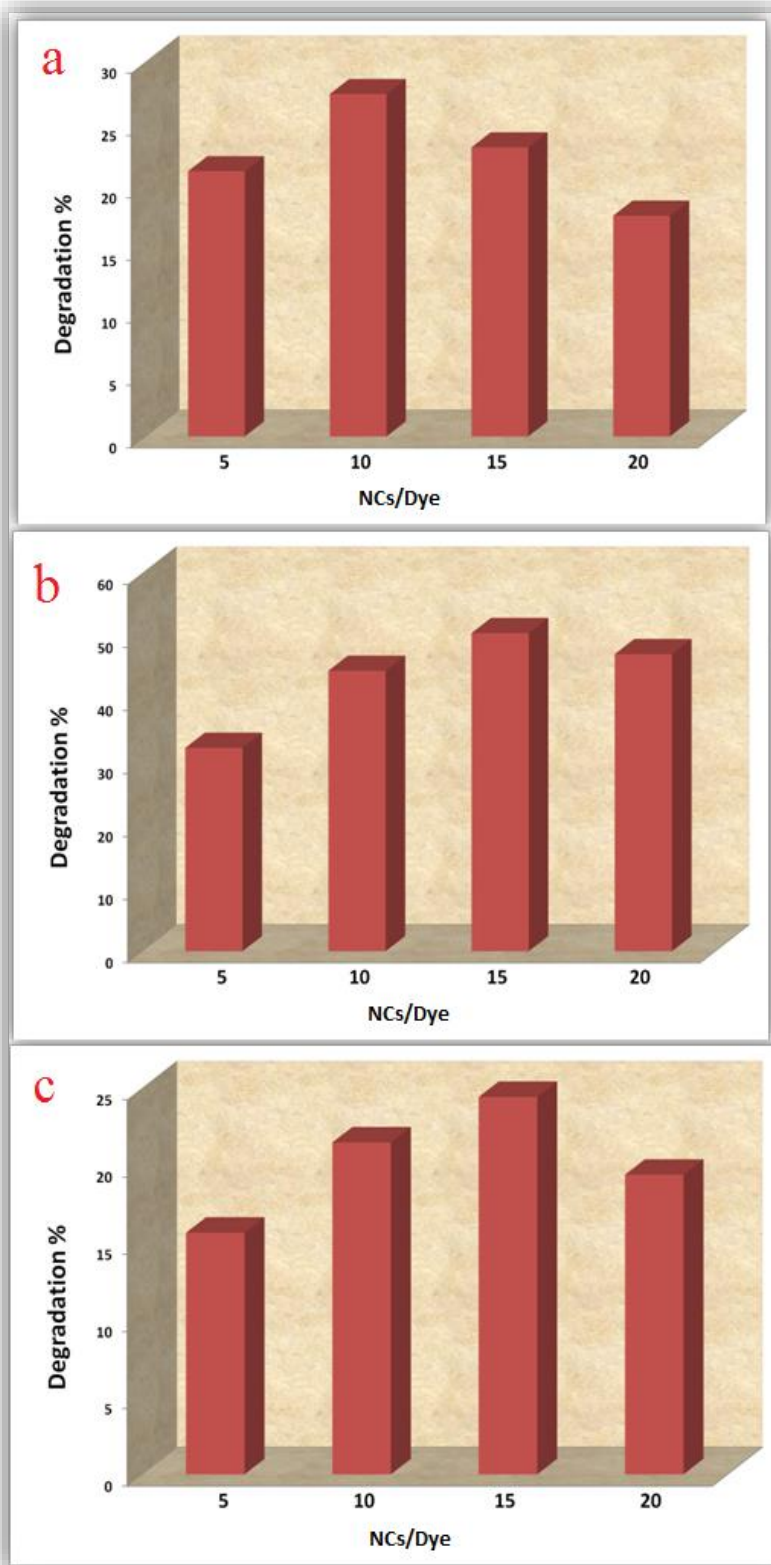
شکل ۳-۵ تعیین بهترین نسبت غلظت نانوذرات مس به غلظت رنگ در تخریب فتوکاتالیزوری رنگ های

(a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۱۵ دقیقه



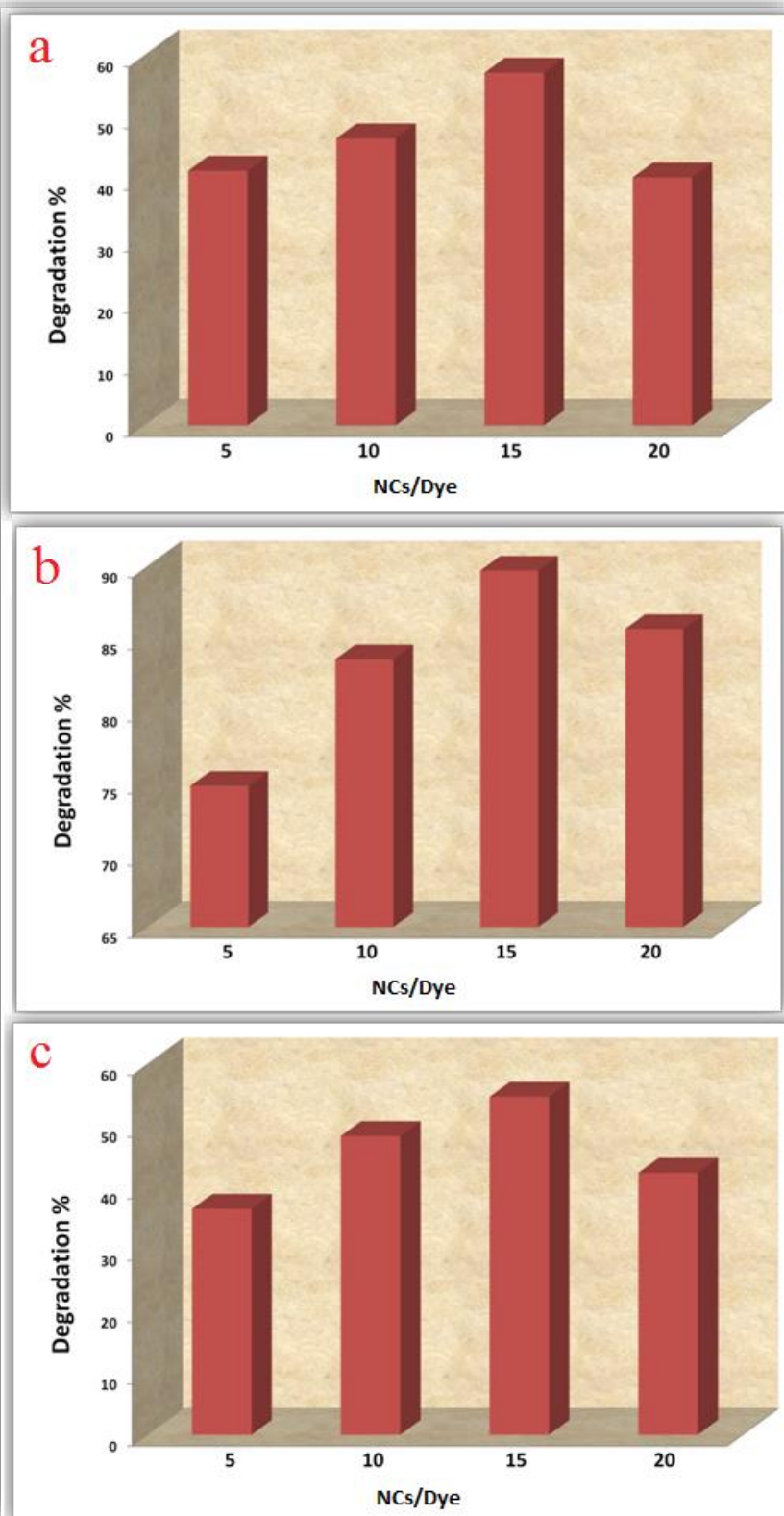
شکل ۳-۵۱ تعیین بهترین نسبت غلظت نانوذرات Fe_3O_4 به غلظت رنگ در تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های

(a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۱۵ دقیقه



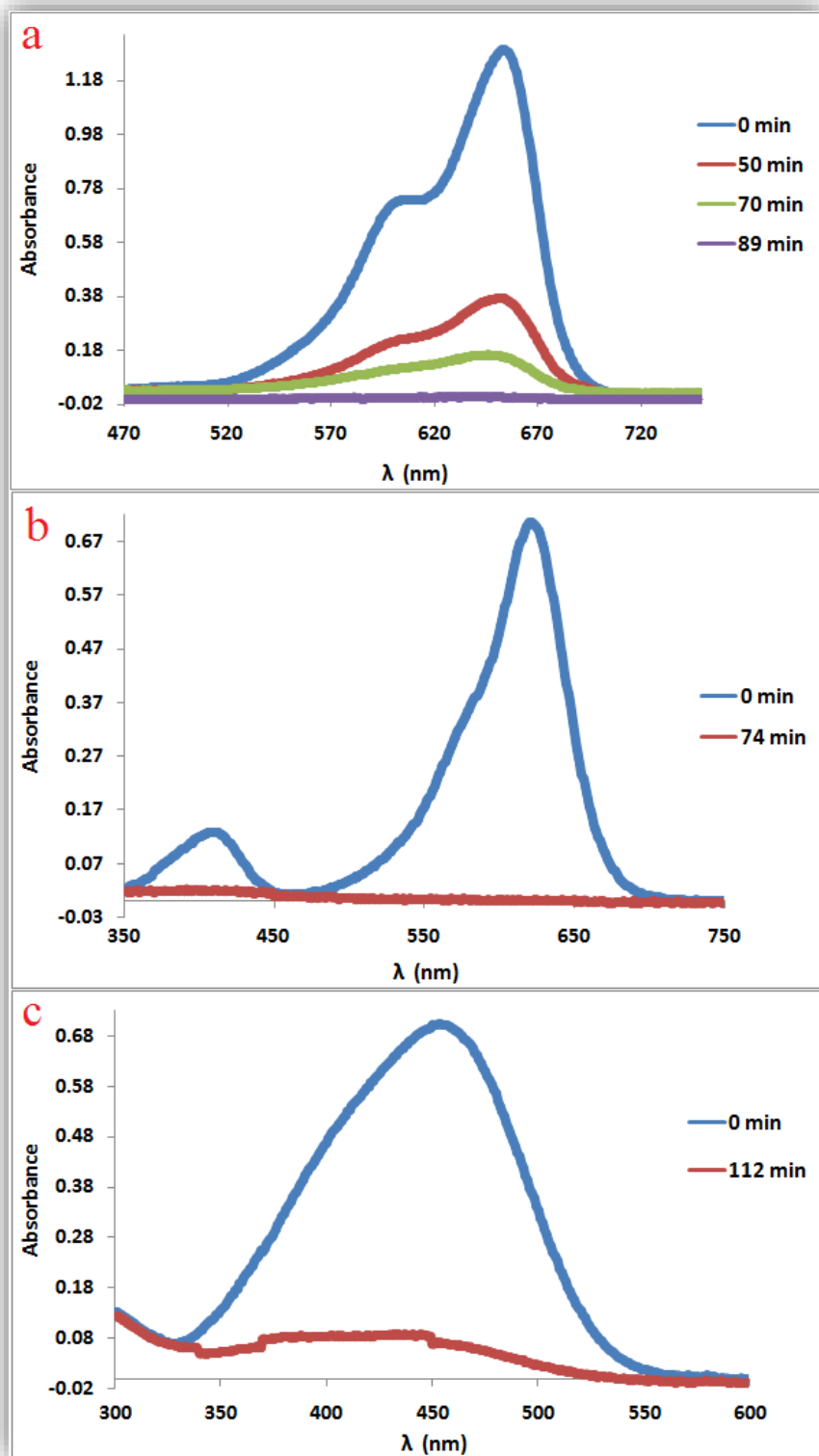
شکل ۳-۵۲ تعیین بهترین نسبت غلظت نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 به غلظت رنگ در تخریب فتو کاتالیزوری

رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۱۵ دقیقه



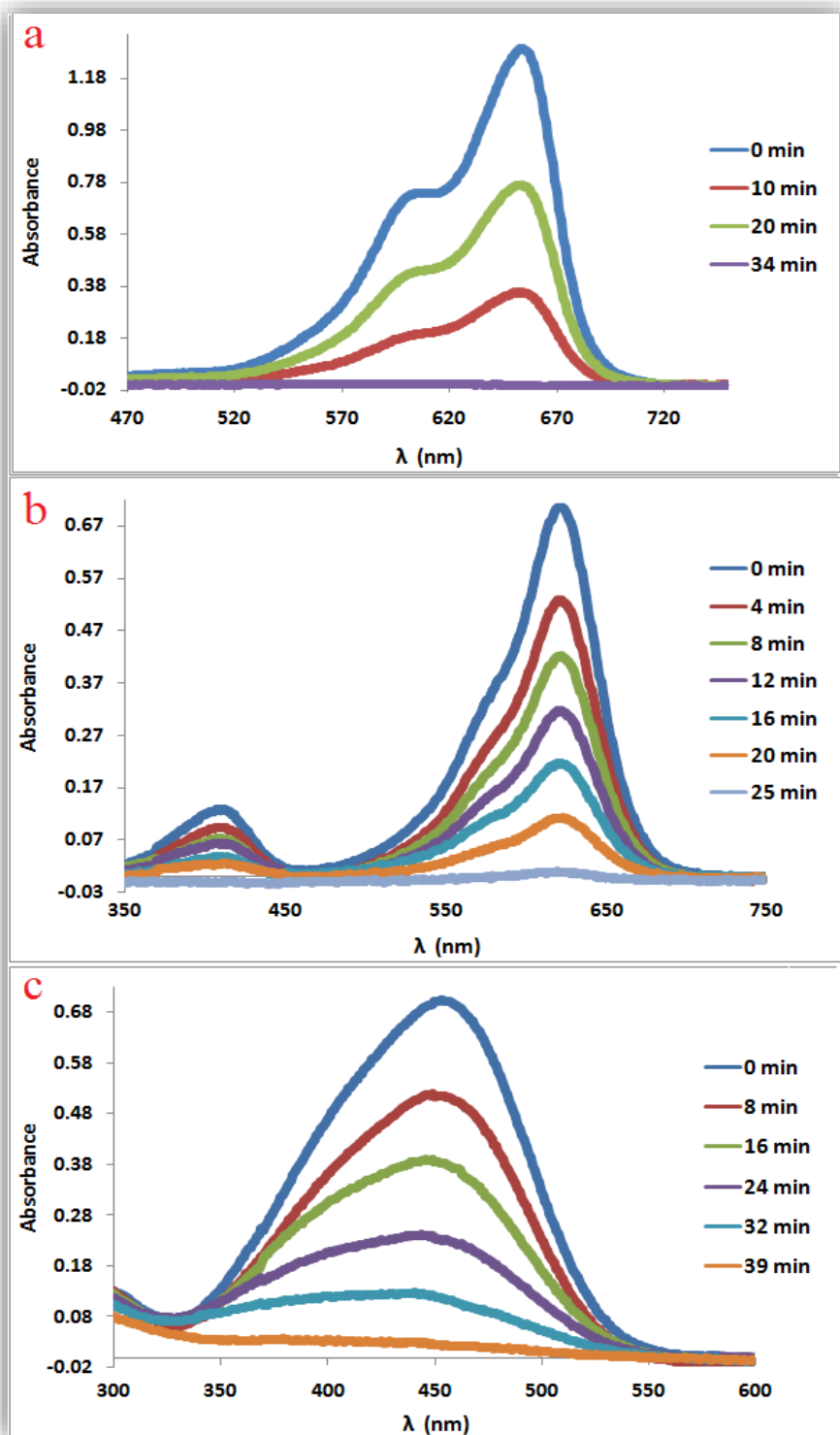
شکل ۳-۵۳ تعیین بهترین نسبت غلظت نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ به غلظت رنگ در تخریب فتو کاتالیزوری

رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ طی ۱۵ دقیقه



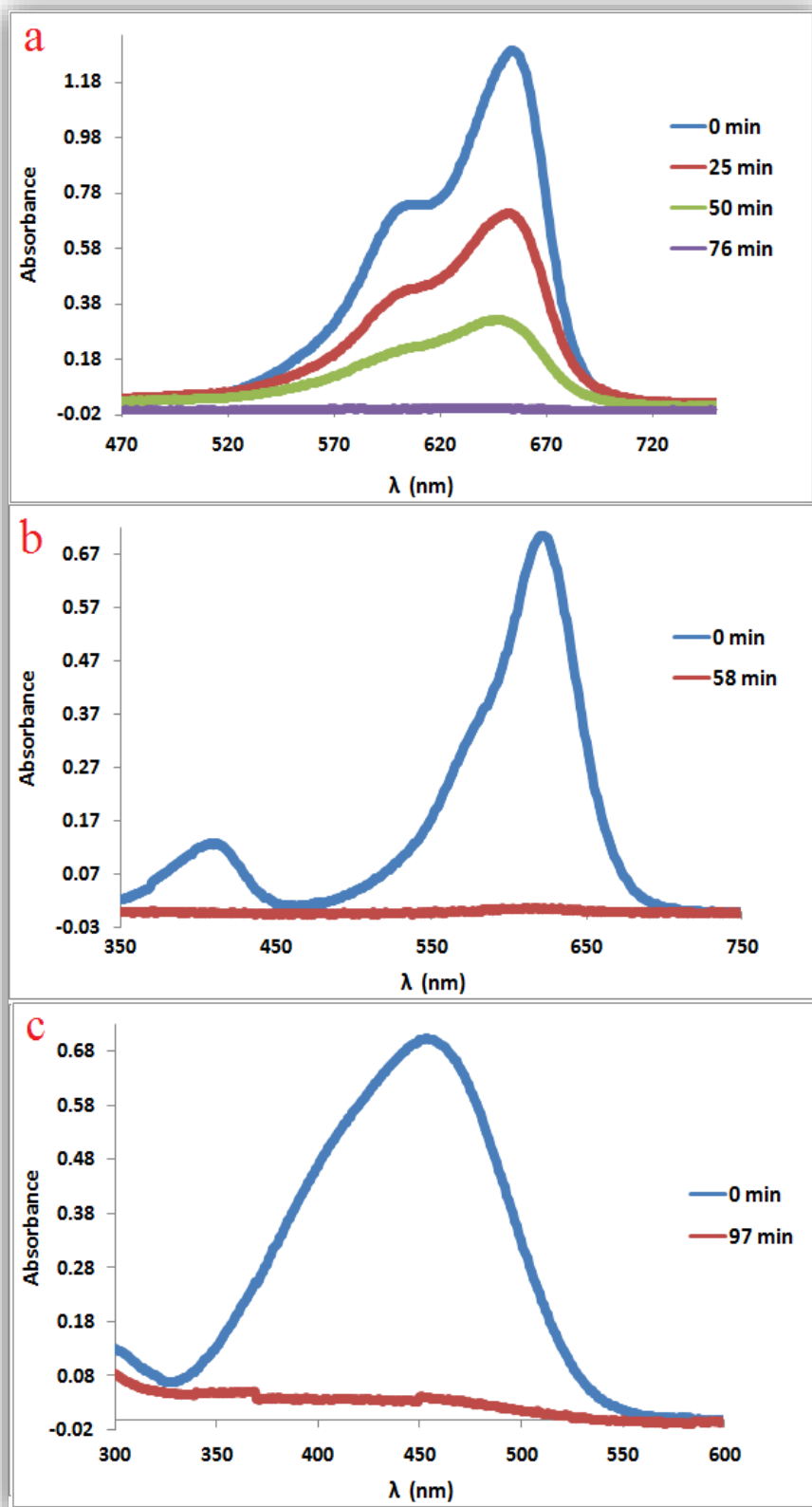
شکل ۳-۵۴ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند تخریب

فتو کاتالیزوری در حضور نانوذرات نقره



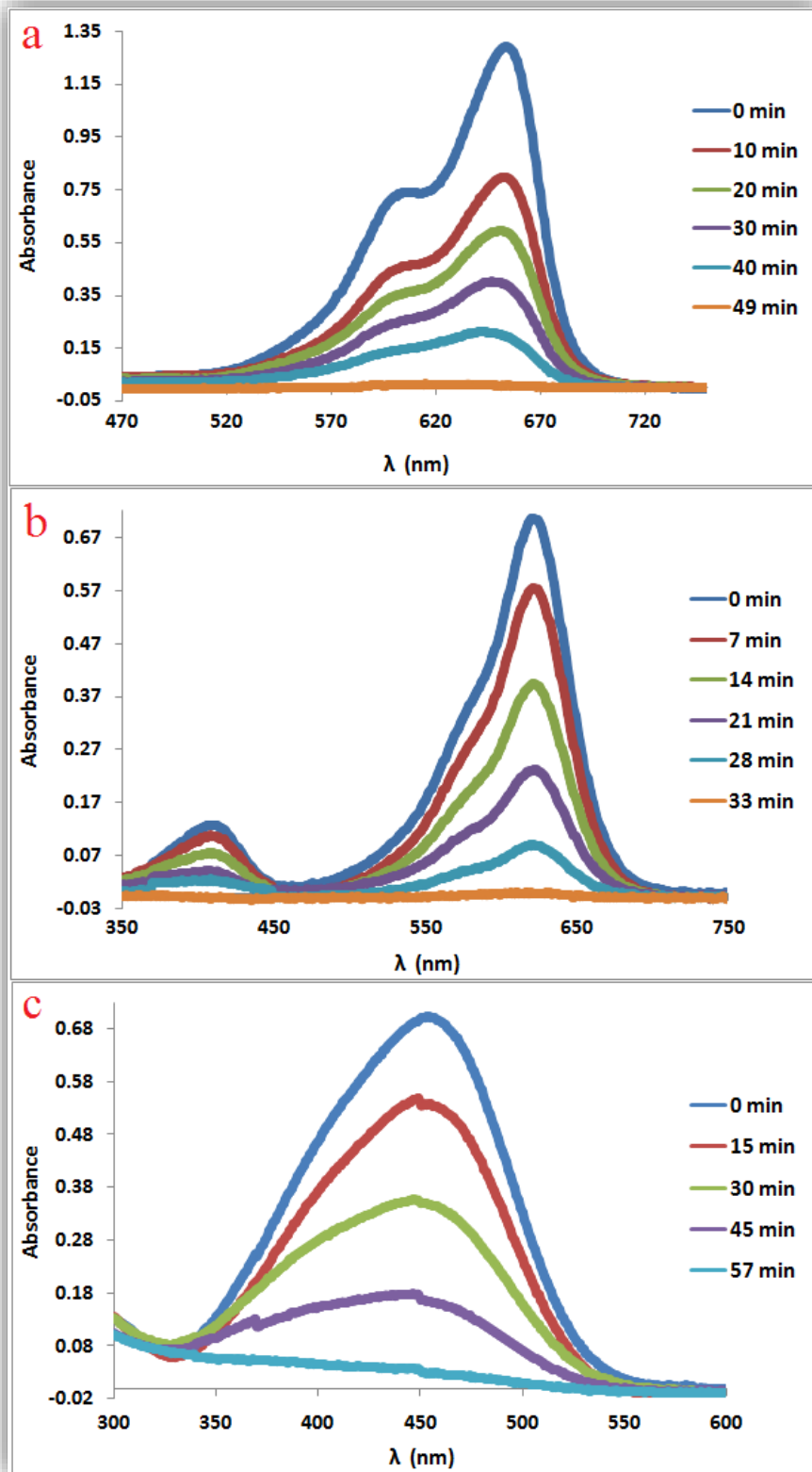
شکل ۳-۵۵ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند تخریب

فتو کاتالیزوری در حضور نانوذرات مس



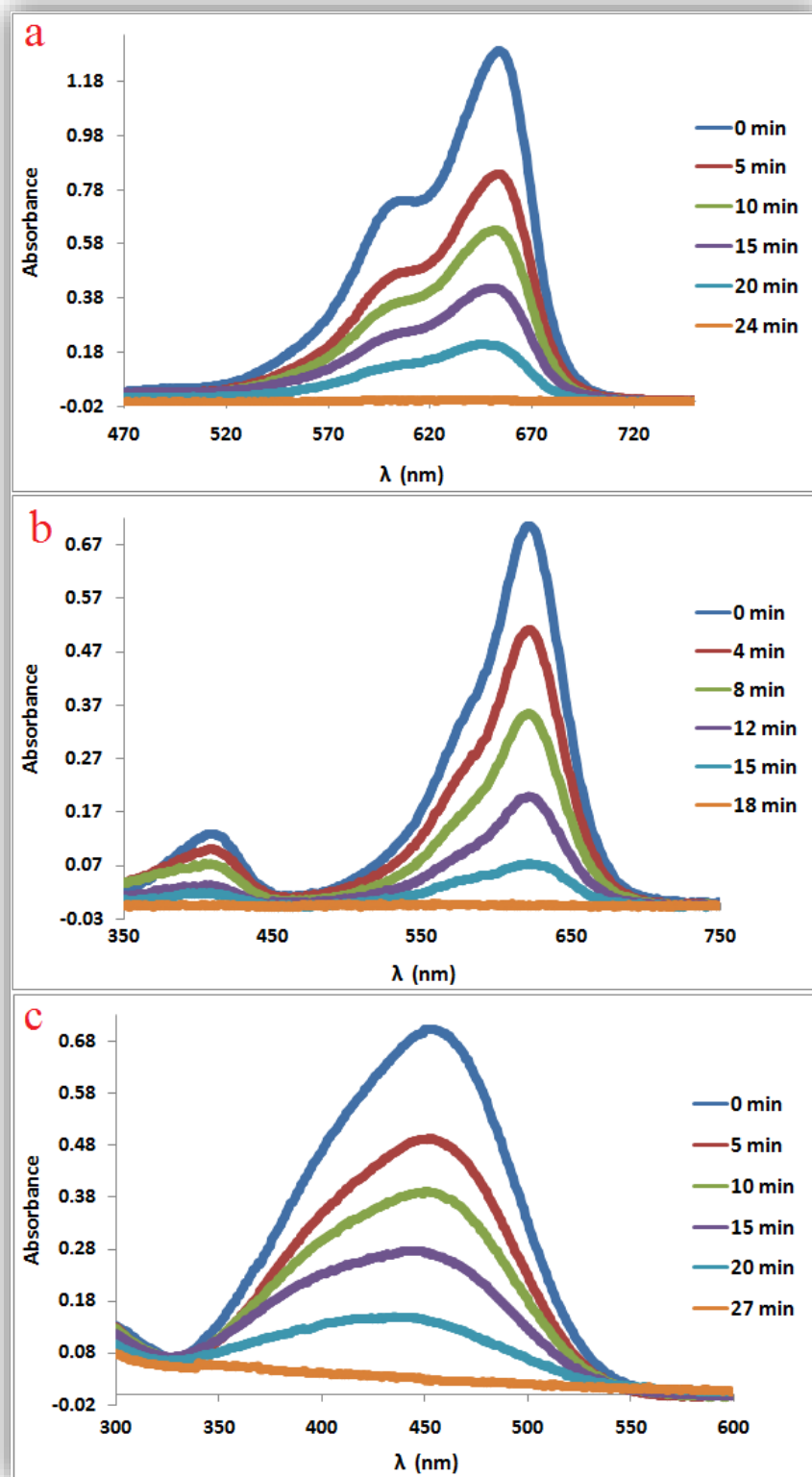
شکل ۳-۵۶ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند تخریب

فتو کاتالیزوری در حضور نانوذرات Fe_3O_4



شکل ۳-۵۷ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیل گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند تخریب

فتو کاتالیزوری در حضور نانو کامپوزیت Ag/Fe_3O_4



شکل ۳-۵۸ طیف الکترونی محلول رنگ های (a) متیلن بلو، (b) متیلن گرین و (c) متیل اورانژ در فرآیند تخریب

فتو کاتالیزوری در حضور نانوکامپوزیت $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$

در مورد نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ ، پس از پایان فرآیند تخریب، نانوکاتالیزور با استفاده از میدان مغناطیسی جدا، شسته و خشک شد و مجدداً در پنج چرخه متوالی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مربوط به زمان فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ به ترتیب در **جدول ۳-۹** و **۳-۱۰** آورده شده است که بیانگر کارایی بالای نانوکاتالیزور ها بود.

جدول ۳-۹ نتایج مربوط به زمان تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور نانوکامپوزیت $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ بازیابی شده در پنج چرخه متوالی

چرخه ▼	رنگ آلی ►	زمان تخریب متیلن بلو (دقیقه)	زمان تخریب متیل گرین (دقیقه)	زمان تخریب متیل اورانژ (دقیقه)
اول		۵۲	۳۳	۵۸
دوم		۵۳	۳۵	۵۹
سوم		۵۶	۳۵	۶۰
چهارم		۵۷	۳۷	۶۱
پنجم		۶۰	۳۷	۶۳

جدول ۳-۱۰ نتایج مربوط به زمان تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های آلی متیلن بلو، متیل گرین و متیل اورانژ در حضور

نانوکامپوزیت $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ بازیابی شده در پنج چرخه متوالی

چرخه ▼	رنگ آلی ►	زمان تخریب متیلن بلو (دقیقه)	زمان تخریب متیل گرین (دقیقه)	زمان تخریب متیل اورانژ (دقیقه)
اول		۲۵	۲۰	۲۸
دوم		۲۵	۲۱	۳۰
سوم		۲۶	۲۳	۳۱
چهارم		۲۷	۲۳	۳۳
پنجم		۲۹	۲۲	۳۳

جدول ۳-۱۱ تعیین بهترین مقدار نانوکاتالیزور ها در سنتز فرآورده ۴a

ردیف	نانوکاتالیزور	مقدار نانوکاتالیزور (mg)	زمان (h)	بازده (%)
1	none	-	۲۴	-
2	Fe ₃ O ₄ NPs	۱۵	۶	۶۲
3	Fe ₃ O ₄ NPs	۲۰	۶	۶۲
4	Ag/Fe ₃ O ₄ NCs	۱۵	۶	۹۵
5	Cu/Fe ₃ O ₄ NCs	۱۵	۶	۹۸
6	Ag/Fe ₃ O ₄ NCs	۲۰	۶	۹۵
7	Cu/Fe ₃ O ₄ NCs	۲۰	۶	۹۸

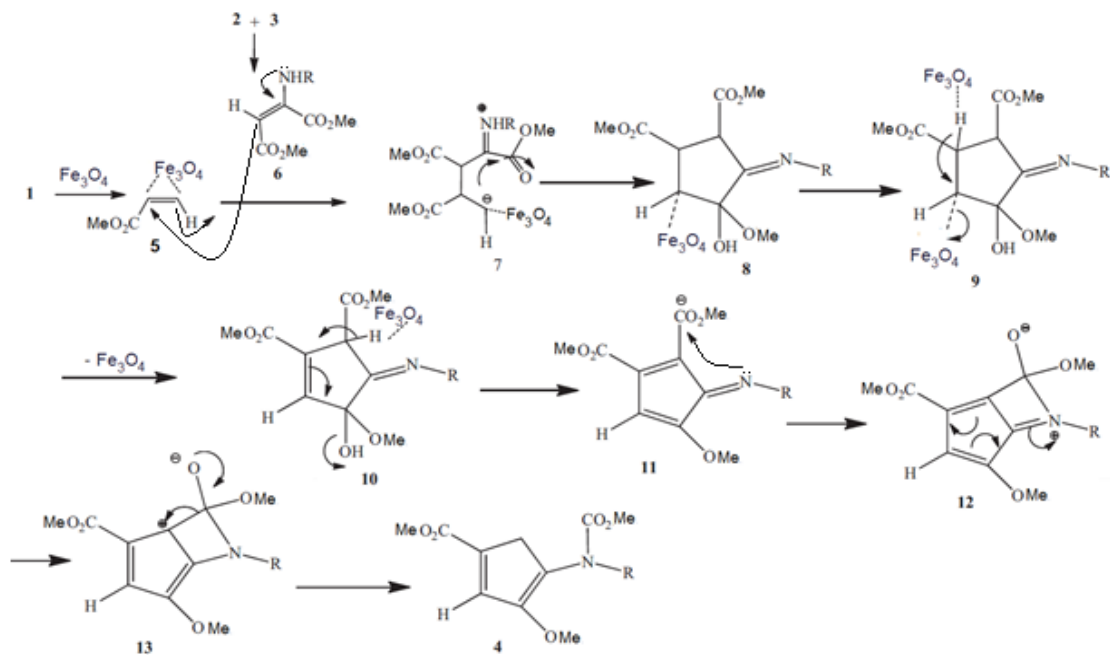
نتایج مربوط به واکنش سنتز مشتقات ۳،۱-سیکلوپنتادی ان در جدول ۳-۱۲ آورده شده است.

جدول ۳-۱۲ بازده واکنش های سنتز مشتقات ۳،۱-سیکلوپنتادی ان در حضور نانوکاتالیزور ها

فرآورده	R'	بازده (%)	بازده (%)	بازده (%)
		Fe ₃ O ₄ NPs	AgFe ₃ O ₄ NCs	CuFe ₃ O ₄ NCs
4a	Bn	۶۲	۹۵	۹۸
4b	Et	۶۰	۹۳	۹۵
4c	4-NO ₂ -Bn	۶۰	۹۱	۹۴
4d	4-MeO-Bn	۵۷	۹۰	۹۵
4e	4-Me-Bn	۵۸	۹۰	۹۵
4f	4-Br-Bn	۵۹	۹۲	۹۴
4g	2-Cl-Bn	۶۱	۹۲	۹۶

همان طور که مشاهده می شود در مورد نانوذرات Fe_3O_4 کمترین و بیشترین بازده واکنش به ترتیب مربوط به فرآورده های d (۵۷٪) و a (۶۲٪) می باشد. در مورد نانوکامپوزیت Ag/Fe_3O_4 کمترین بازده واکنش مربوط به فرآورده های d و e (۹۰٪) و بیشترین بازده واکنش فرآورده a (۹۵٪) می باشد. در مورد نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 کمترین بازده واکنش مربوط به فرآورده های c و f (۹۴٪) و بیشترین بازده واکنش فرآورده a (۹۸٪) می باشد. بنابراین، بیشترین بازده واکنش در مورد هر سه نانوکاتالیزور مربوط به فرآورده a می باشد. همچنین نانوکامپوزیت Cu/Fe_3O_4 عملکرد بهتری نسبت به سایر نانوکاتالیزورها داشته است. عملکرد کاتالیزوری بهتر نانوکامپوزیت های Ag/Fe_3O_4 و Cu/Fe_3O_4 نسبت به نانوذرات Fe_3O_4 را می توان به اثر هم افزایی نسبت داد.

مکانیسم واکنش سنتز مشتقات ۳،۱-سیکلوپنتادی ان در طرح ۳-۵ نشان داده شده است [۱۰۰]. همان طور که مشاهده می شود فرایند طی فعالسازی متیل پروپیولات (۱) به وسیله نانوکاتالیزور و تولید کمپلکس (۵) آغاز می شود. از طرف دیگر آمین نوع اول (۲) و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۳) با یکدیگر ترکیب و انامینواستر (۶) را تولید می کنند. انامینواستر (۶) به کمپلکس (۵) حمله می کند و ترکیب یون دوقطبی (۷) تولید می شود. حلقه زایی درون مولکولی این ترکیب منجر به تولید حدواسط ایمینو-سیکلو پنتن (۸) می شود. سپس دو مرحله حذف در حدواسط های (۹) و (۱۰) و به دنبال آن حلقوی شدن و مهاجرت ۳،۱-آریل در حدواسط های (۱۲) و (۱۳) رخ می دهد و در نهایت فرآورده (۴) تولید می شود.



طرح ۳-۵ مکانیسم پیشنهادی سنتز مشتقات ۱، ۳-سیکلوپنتادی ان

در مورد نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ ، پس از پایان واکنش، نانوکاتالیزور با استفاده از میدان مغناطیسی جدا، با اتیل استات شسته و در آن ۵۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان ۳۰ ساعت خشک شد و مجدداً در پنج چرخه متوالی سنتز فرآورده ۴a مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مربوط به بازده واکنش ها در جدول ۳-۱۳ آورده شده و بیانگر کارایی و پایداری بالای نانوکاتالیزور ها در هر پنج چرخه است.

جدول ۳-۱۳ بازده واکنش های سنتز فرآورده ۴a با استفاده از نانوکامپوزیت های $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$ و $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ بازیابی

شده

بازده چرخه (%)	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th
Ag/Fe₃O₄ NCs	۹۵	۹۵	۹۴	۹۲	۹۰
Cu/Fe₃O₄ NCs	۹۸	۹۸	۹۶	۹۵	۹۳

۳-۶- نتیجه گیری

به طور خلاصه، در این رساله از یک روش کارآمد، آسان و مقرون به صرفه جهت سنتز سبز نانوذرات نقره و مس با استفاده از عصاره های پوست انار و پرتقال به عنوان عامل کاهنده و پایدار کننده مورد استفاده قرار گرفت. وجود فلاونوئید ها و سایر ترکیبات فنولی دارای خاصیت آنتی اکسیدانی در عصاره ها سبب می شود که در روش های تهیه نانوذرات نیازی به استفاده از سورفکتانت های گران قیمت در نقش پایدارکننده نباشد. به منظور افزایش کارایی کاتالیزوری و فتو کاتالیزوری و همچنین پایداری نانوذرات سنتز شده از دو نوع پشتیبان یا تثبیت کننده جهت الحاق نانوذرات به آنها استفاده شد. به این منظور سنتز سبز و تثبیت نانوذرات نقره بر روی مگنتیت (Fe_3O_4)، گرافن اکسید کاهش یافته (RGO) و مگنتیت/گرافن اکسید کاهش یافته (Fe_3O_4/RGO) با استفاده از عصاره پوست انار و نیز سنتز و تثبیت نانوذرات نقره و مس بر روی Fe_3O_4 با استفاده از عصاره پوست پرتقال انجام شد. نتایج بررسی حضور نانوذرات و نانوکامپوزیت های سنتزی در فرآیند کاهش کاتالیزوری ۴-نیترو فنول و رنگ های متلین بلو، متیل گرین و متیل اورانژ، تخریب فتو کاتالیزوری رنگ های متلین بلو، متیل گرین و متیل اورانژ و همچنین واکنش های سه جزئی سنتز مشتقات ۱،۳-سیکلوپنتادی ان نشان داد که الحاق نانوذرات به پشتیبان یا بستر منجر به تهیه نانوکامپوزیت های با عملکرد کاتالیزوری و فتو کاتالیزوری بهتر نسبت به نانوذرات می شود که دلیل آن را می توان به اثر هم افزایی نسبت داد.

۳-۷- پیشنهادات و آینده نگری

- از عصاره های پوست انار و پرتقال برای سنتز نانوذرات روی، طلا و ... می توان استفاده کرد.
- از عصاره های مختلف جهت سنتز نانوذرات نقره و مس می توان استفاده کرد.

- از بستر های مختلف جهت سنتز نانوکامپوزیت های با کارایی کاتالیزوری بالا می توان استفاده کرد.
- از نانوکاتالیزور های سنتزی جهت جهت کاهش کاتالیزوری و تخریب فتو کاتالیزوری سایر رنگ های آلی نظیر کنگو رد، رودامین B و ... می توان استفاده کرد.
- عملکرد نانوکاتالیزور های سنتزی در فرآیند کاهش کاتالیزوری را در حضور عوامل کاهنده دیگر می توان بررسی کرد.
- عملکرد نانوکاتالیزور های سنتزی در فرآیند تخریب فتو کاتالیزوری را در حضور عوامل اکسنده دیگر می توان بررسی کرد.
- عملکرد نانوکاتالیزور های سنتزی را در واکنش های سه جزیی سنتز ترکیبات آلی مختلف می توان بررسی کرد.

- [1] C. Brechignac, P. Houdy and M. Lahmani (2006) "Nanomaterials and Nanochemistry" Editions Belin, Paris.
- [2] K. J. Klabunde (2001) "Nanoscale materials in chemistry" John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [3] P. Montano, G. Shenoy, E. Alp, W. Schulze and J. Urban (1986) "Structure of copper microclusters isolated in solid argon" *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2076-2079.
- [4] A. Nemamcha, J.-L. Rehspringer and D. Khatmi (2006) "Synthesis of palladium nanoparticles by sonochemical reduction of palladium (II) nitrate in aqueous solution" *J. Phys. Chem. B* **110**, 383-387.
- [5] V. Colvin, M. Schlamp and A. Alivisatos, (1994) "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and semiconducting polymer" *Nature* **370**, 354-357.
- [6] J. Baghi and S.K. Bhattacharya (2007) "Electrocatalytic activity of binary palladium Ruthenium anode catalyst on Ni-support for ethanol alkaline fuel cell" *Transition Met.Chem.* **32**, 47-55.
- [7] W.-T. Wu, L. Shi, Q. Zhu, Y. Wang, W. Pang, G. Xu and F. Lu (2006) "Novel dendritic nanostructures: Self-assemblies of nanoparticles of poly (vinyl alcohol) coated Ag and/or Cu₂O" *Nanotechnology* **17**, 1948-1953.
- [8] M. Enyo (1985) "Anodic formaldehyde oxidation on Pt, Pd, Au and Pd-Au alloy electrodes in NaOH and Na₂CO₃ Solution" *J. Appl. Electrochem.* **15**, 907-911.
- [9] C.N.R. Rao, A. Muller and A.K. Cheetham (2006) "The chemistry of nanomaterials: Synthesis, properties and application" John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [10] G. Budroni and A. Corma (2006) "Gold-Organic high-surface-area materials as precursors of highly active catalysis" *Angew. Chem.* **45**, 3328-3331.

[11] J. Tsuji (2004) "Pd (0)-catalyzed reactions of allylic compounds via π -allylpalladium complexes" *Palladium Reagents and Catalysts: New Perspectives for the 21st Century*.

[۱۲] م ع زلفی گل، ه غلامی، و خاکی‌زاده، (۱۳۹۲) "مبانی سنتز ترکیبات آلی با نگرشی نوین" همدان، دانشگاه بوعلی سینا.

[13] C.J. Murphy (2008) "Sustainability as an emerging design criterion in nanoparticle synthesis and applications" *J. Mater. Chem.* **18**, 2173-2176.

[14] K.B. Narayanan and N.Sakthivel (2011) "Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents" *Adv. Colloid Interface Sci.* **169**, 59-79.

[15] S.S. Shankar, R. Akhilesh, B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad and M. Sastry (2004) "Biological synthesis of triangular gold nanoprisms" *Nature Mater.* **3**, 482-488.

[16] P. Mukherjee, A. Ahmad, D. Mandal, S. Senapati, S.R. Sainkar, M.I. Khan, R. Parishcha, P.V. Ajaykumar, M. Alam, R. Kumar and M. Sastry (2001) "Fungus-mediated synthesis of silver nanoparticles and their immobilization in the mycelial matrix: a novel biological approach to nanoparticle synthesis" *Nano Lett.* **1**, 515-519.

[17] N.C. Sharma, S.V. Sahi, S. Nath, J.G. Parsons, J.L. Gardea-Torresdey and T. Pal (2007) "Synthesis of plant-mediated gold nanoparticles and catalytic role of biomatrix-embedded nanomaterials" *Environ. Sci. Technol.* **41**, 5137-5142.

[18] V. Sanchez-Mendieta and A.R. Vilchis-Nestor (2012) "Green synthesis of noble metal (Au, Ag, Pt) nanoparticles, assisted by plant-extracts" INTECH Open Access Publisher.

[19] K.N. Thakkar, S.S. Mhatre and R.Y. Parikh (2010) "Biological synthesis of metallic nanoparticles" *Nanomedicine* **6**, 257-262.

[20] G.S. Dhillon, S.K. Brar, S. Kaur, M. Verma (2012) "Green approach for nanoparticle biosynthesis by fungi: current trends and applications" *Crit. Rev. Biotechnol.* **32**, 49-73.

- [21] M. Sastry, A. Ahmad, M.I. Khan, R. Kumar (2003) "Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete" *Curr. Sci.* **85**, 162-170.
- [22] P. Mohanpuria, N.K.Rana and S.K. Yadav (2008) "Biosynthesis of nanoparticles: Technological concepts and future applications" *J. Nanopart. Res.* **10**, 507-517.
- [23] T. Luangpipat, I.R. Beattie, Y. Chisti and R.G. Haverkamp (2011) "Gold nanoparticles produced in a microalga" *J. Nanopart. Res.* **13**, 6439-6445.
- [24] X. Li, H. Xu, Z.-Sh Che and G. Che (2011) "Biosynthesis of nanoparticles by microorganisms and their applications" *J. Nanomater.* **2011**, 8-24.
- [25] H. Korbekandi, S. Iravani and S. Abbasi (2009) "Production of nanoparticles using organisms" *Crit. Rev. Biotechnol.* **29**, 279-306.
- [26] A. Kaler, A. Nankar, M. Bhattacharyya and U.Ch. Banerjee (2011) "Extra cellular biosynthesis of silver nanoparticles using aqueous extract of *Candida viswanathii*" *J. Bionanosci.* **5**, 53-58.
- [27] J.L. Gardea-Torresdey, E. Gomez, J.R. Peralta-Videa, J.G. Parsons, H. Troiani and M. Jose-Yacaman (2003) "Alfalfa sprouts: A natural source for the synthesis of silver nanoparticles" *Langmuir* **19**, 1357-1361.
- [28] Y. Park, Y.N. Hong, A. Weyers, Y.S. Kim and R.J. Linhardt (2011) "Polysaccharides and phytochemicals: a natural reservoir for the green synthesis of gold and silver nanoparticles" *IET nanobiotechnol.* **5(3)**, 69-78.
- [29] A.D. Dwivedi and K. Gopal (2010) "Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract" *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **369(1-3)**, 27-33.
- [30] J. Huang, Q. Li, D. Sun, Y. Lu, Y. Su, X. Yang, H. Wang, Y. Wang, W. Shao and N. He (2007) "Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf" *Nanotechnology* **18**, 105104-105115.
- [31] M. Dubey, S. Bhadauria and B. Kushwah (2009) "Green synthesis of nanosilver particles from extract of *Eucalyptus hybrida (safeda)* leaf" *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* **4**, 537-543.

[۳۲] س ف عبادی، (۱۳۹۴) "شناسایی اجزای متشکله موجود در جلبک کلادوفورا از خانواده کلادوفوراسی از دریای خزر و کاربرد آن در سنتزنانو ذرات نقره" پایان نامه کارشناسی ارشد رشته فیتوشیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر.

[33] T. Sinha and M. Ahmaruzzaman (2015) "Biogenic synthesis of Cu nanoparticles and its degradation behavior for methyl red" *Mater. Lett.* **159**, 168-171.

[34] M. Delfanian, R. Esmailzadeh Kenari and M.A. Sahari (2015) "Influence of extraction techniques on antioxidant properties and bioactive compounds of loquat fruit (*Eriobotrya japonica Lindl.*) skin and pulp extracts" *Food Sci. Nutr.* **3**, 179-187.

[35] P. Melgarejo, D. Salazar, F. Artes (2000) "Organic acids and sugars composition of harvested pomegranate fruits" *Eur. Food Res. Tech.* **211**, 185-190.

[36] P. Prieto, M. Pineda and M. Aguilar (1999) "Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E" *Anal. Biochem.* **269(2)**, 337-341.

[37] E. Poyrazog, W. kmenw and N. Artik (2002) "Organic acids and phenolic compounds in Pomegranates (*Punica granatum L.*) grown in Turkey" *J. Food Compos. Anal.* **15**, 567-575.

[38] M.I. Gil, F.A. Tomás-Barberán, B. Hess-Pierce, D.M. Holcroft and A.A. Kader (2000) "Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing" *J. Agri. Food Chem.* **48**, 4581-4589.

[39] A. Rao, K. Mahajan, A. Bankar, R. Srikanth, A.R. Kumar, S. Gosavi and S. Zinjarde (2013) "Facile synthesis of size-tunable gold nanoparticles by pomegranate (*Punica granatum*) leaf extract: Applications in arsenate sensing" *Mater. Res. Bull.* **48**, 1166-1173.

[40] S. Venkateswarlu, B.N. Kumar, B. Prathima, Y.S. Rao and N.V.V. Jyothi (2019) "A novel green synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanorods using *Punica Granatum* rind extract and its application for removal of Pb(II) from aqueous environment" *Arab. J. Chem.* **12(4)**, 588-596.

[41] M. Ganeshkumar, M. Sathishkumar, T. Ponrasu, M.G. Dinesh and L. Suguna (2013) "Spontaneous ultra fast synthesis of gold nanoparticles using *Punica granatum* for cancer targeted drug delivery" *Colloid Surface B* **106**, 208-216.

- [42] S.N.A.M. Sukri, K. Shameli, M.M.T. Wong, S.Y. Teow, J. Chew, N.A. Ismail (2019) "Cytotoxicity and antibacterial activities of plant-mediated synthesized zinc oxide (ZnO) nanoparticles using *Punica granatum* (pomegranate) fruit peels extract" *J. Mol. Struc.* **1189**, 57-65.
- [43] Z. Zou, W. Xi, Y. Hu, C. Nie and Z. Zhu (2016) "Antioxidant activity of Citrus fruits" *Food Chem.* **196**, 885-896.
- [44] R. Konwarth, B. Gogoi, R. Philip, M.A. Laskar and N. Karak (2011) "Biomimetic preparation of polymer-supported free radical scavenging, cytocompatible and antimicrobial "green" silver nanoparticles using aqueous extract of *Citrus sinensis* peel" *Colloid Surface B* **84**, 338-345.
- [45] T.J.I. Edison and M.G. Sethuraman (2013) "Biogenic robust synthesis of silver nanoparticles using *Punica granatum* peel and its application as a green catalyst for the reduction of an anthropogenic pollutant 4-nitrophenol" *Spectrochim. Acta A* **104**, 262-264.
- [46] S. Kaviya, J. Santhanalakshmi, B. Viswanathan, J. Muthamary and K. Srinivasan (2011) "Biosynthesis of silver nanoparticles using citrus sinensis peel extract and its antibacterial activity" *Spectrochim. Acta A* **79**, 594-598.
- [47] H. Ebrahimzadeh, E. Moazzen, M. M. Amini and O. Sadeghi (2012) "Novel magnetic ion imprinted polymer as a highly selective sorbent for extraction of gold ions in aqueous samples" *Anal. Methods* **4**, 3232-3237.
- [48] M. Esmailpour, A.R. Sardarian and J. Javidi (2012) "Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1,1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions" *Appl. Catal., A* **445-446**, 359-367.
- [49] 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**, 93-98.
- [50] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi, A. Rostami Vartooni and M. Khalaj (2015) "Green synthesis of Pd/Fe₃O₄ nanoparticles using *Euphorbia condylocarpa* M. bieb

root extract and their catalytic applications as magnetically recoverable and stable recyclable catalysts for the phosphine-free Sonogashira and Suzuki coupling reactions" *J. Mol. Catal., A* **396**, 31-39.

[51] M. Nasrollahzadeh, A. Azarian, A. Ehsani, S.M. Sajadi and F. Babaei (2014) "Hybrid Pd/Fe₃O₄ nanowires: Fabrication, characterization, optical properties and application as magnetically reusable catalyst for the synthesis of N-monosubstituted ureas under ligand-free conditions" *Mater. Res. Bull.* **55**, 168-175.

[52] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres and A.K. Geim (2008) "Fine structure constant defines visual transparency of graphene" *Science* **320**, 1308-1308.

[53] M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme and L.A. Aksay (2007) "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite" *Chem. Mater.* **19**, 4396-4404.

[54] C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard and K. Kern (2007) "Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets" *Nano Lett.* **7**, 3499-3503.

[55] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang and H. Dai (2010) "Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons" *Nature nanotechnol.* **5**, 321-325.

[56] G. Xin, W. Hwang, N. Kim, S.M. Cho and H. Chae (2010) "A graphene sheet exfoliated with microwave irradiation and interlinked by carbon nanotubes for high-performance transparent flexible electrodes" *Nanotechnology* **21**, 405201-405208.

[57] H. Di, Z. Yu, Y. Ma, C. Zhang, F. Li, L. Lv, Y. Pan, H. Shi and Y. He (2016) "Corrosion-resistant hybrid coatings based on graphene oxide–zirconia dioxide/epoxy system" *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.* **67**, 511-520.

[58] A.C.M.D. Moraes, B.A. Lima, A.F.D. Faria, M. Brocchi and O.L. Alves (2015) "Graphene oxide-silver nanocomposite as a promising biocidal agent against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*" *Int. J. Nanomed.* **10**, 6847-6861.

- [59] H.-Z. Zhang, C. Zhang, , G.-M. Zeng, J.-L. Gong, X.-M. Ou and S.-Y. Huan (2016) "Easily separated silver nanoparticle-decorated magnetic graphene oxide: Synthesis and high antibacterial activity" *J. Colloid Interface Sci.* **471**, 94-102.
- [60] Y. Li, Y. Cao, J. Xie, D. Jia, H. Qin and Z. Liang (2015) "Facile solid-state synthesis of Ag/graphene oxide nanocomposites as highly active and stable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol" *Catal. Commun.* **58**, 21-25.
- [61] M.K. Mondal, A. Banerjee, S.K.b Saha, P. Chowdhuri, A. Sengupta, A. Bandyopadhyay, S. Bhattacharya and A. Chattopadhyay (2016) "Selective reduction technique (SRT): A robust method to synthesize bioactive Ag/Au doped graphene oxide" *Mater. Design* **102**, 186-195.
- [62] J. Huang, Q. Chang, Y. Ding, X. Han and H. Tang (2014) "Catalytic oxidative removal of 2,4-dichlorophenol by simultaneous use of horseradish peroxidase and graphene oxide/Fe₃O₄ as catalyst" *Chem. Eng. J.* **254**, 434-442.
- [63] N. Koprivanac and H. Kusic (2009) "Hazardous Organic Pollutants Colored Wastewater" *Nova Science Publishers*, New York.
- [64] A. Riefe and H.S. Freeman (1996) *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, John Wiley and Sons, New York.
- [65] R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang and S.D. Govindwar (2011) "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review" *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.* **42**, 138-157.
- [66] H. Park and W. Choi (2003) "Visible light and Fe(III)-mediated degradation of acid orange 7 in the absence of H₂O₂" *J. Photochem. Photobiol. A.* **159**, 241-247.
- [67] S.E. Agarry and A.O. Ajani (2011) "Evaluation of microbial systems for biotreatment of textile waste effluents in Nigeria: Biodecolourization and biodegradation of textile" *J. Appl. Sci. Environ Manag.* **15**, 79-86.
- [68] E. Webber and N.L. Wolfe (1987) "Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems" *Environ. Toxicol. Technol.* **6**, 911-920.
- [69] U. Pagga and D. Brown (1986) "The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests" *Chemosphere* **15(4)**, 479-491.

[۷۰] م دبیری (۱۳۸۶) "آلودگی محیط زیست" انتشارات اتحاد، چاپ پنجم.

- [71] S.H. Lin (1993) "Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon" *Chem. Technol. Biotechnol.* **57(4)**, 387-391.
- [72] Q. Yang, A. Yediler, M. Yang and A. Kettrup (2005) "Decolorization of an azo dye, reactive black 5 and MnP production by yeast isolate: *Debaryomyces polymorphus*" *J. Biochem. Eng.* **24**, 249-253.
- [73] E. Neyens and J. Baeyens (2003) "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique" *J. Hazard. Mater.* **98(1-3)**, 33-50.
- [74] R. M. Christie (2007) "Environmental Aspects of Textile Dyeing" *Woodhead Publishing in Textiles*, Boca Raton Boston New York Washington.
- [75] H.J.H. Fenton (1876) "On a new reaction of tartaric acid" *Chem. News* **33**, 190-195.
- [76] H.J.H. Fenton (1894) "Oxidation of tartaric acid in presence of iron" *J. Chem. Soc.* **65**, 899-910.
- [77] T-H. Kim, C. Park, J. Yang and S. Kim (2004) "Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation" *J. Hazard. Mater.* **112(1-2)** 95-103.
- [78] B. Langlais, D.A. Reckhow and D.R. Brink (Eds.) (1991) "Ozone in Drinking Water Treatment: Application and Engineering" *AWWARF and Lewis Publishers*, Boca Raton, FL.
- [79] R. M. Christie (2007) "Environmental Aspects of Textile Dyeing" *Woodhead Publishing in Textiles*, Boca Raton Boston New York Washington.
- [80] N.M. Mahmoodi and M. Arami (2006) "Bulk phase degradation of acid red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles" *J. Photochem. Photobiol. A.* **182(1)**, 60-66.
- [81] D.K. Ban, S.K. Pratihari and S. Paul (2015) "An investigation of optical properties of zinc oxide nanoparticle synthesized by starch mediated assembly and its application in photocatalytic bleaching of methyl green and rhodamine-B" *Mater. Sci. Semiconduct. Process.* **39**, 691-701.
- [82] S. Bhakya, S. Muthukrishnan, M. Sukumaran, M. Muthukumar, T.S. Kumar and M.V. Rao (2015) "Catalytic degradation of organic dyes using synthesized silver nanoparticles: A green approach" *J. Bioremed. Biodegrad.* **6**, 312-320.

- [83] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi and A. Hatamifard (2016) "Waste chicken eggshell as a natural valuable resource and environmentally benign support for biosynthesis of catalytically active Cu/eggshell, Fe₃O₄/eggshell and Cu/Fe₃O₄/eggshell nanocomposites" *Appl. Catal., B* **191**, 209-227.
- [84] M. Adamczyk, M. Cornwell, J. Huff, S. Rege and T.V.S. Rao (1997) "Novel 7-hydroxycoumarin based fluorescent labels" *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **7**, 1985-1988.
- [85] E. Caventou, (1863) "Ueber eine mit dem zweifach-gebromten brombutylen isomere verbindung und über die bromhaltigen derivate des brombutylens" *Annalen der Chemie und Pharmacie* **127**, 93-97.
- [86] H.E. Armstrong and A.K. Miller (1863) "The decomposition and genesis of hydrocarbons at high temperatures. I. The products of the manufacture of gas from petroleum" *J. Chem. Soc.* **49**, 74-93.
- [87] A.L. Hansen, J.-P. Ebran, M. Ahlquist, P.-O. Norrby and T. Skydstrup (2006) "Heck coupling with nonactivated alkenyl tosylates and phosphates: Examples of effective 1,2-migrations of the alkenyl palladium(II) intermediates" *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3349-3353.
- [88] S.E. Denmark (1999) "Highly stereospecific, cross-coupling reactions of alkenylsilacyclobutanes" *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5821-5822.
- [89] D. M. Hodgson, M.J. Fleming and S.J. Stanway (2007) "The reactivity of epoxides with lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide in combination with organolithiums or grignard Reagents" *J. Org. Chem.* **72**, 4763-4773.
- [90] E. Skucas, J.R. Kong and M.J. Krische (2007) "Enantioselective reductive coupling of acetylene to *N*-arylsulfonyl imines via rhodium catalyzed C-C bond-forming hydrogenation: (*Z*)-dienyl allylic amines" *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7242-7243.
- [91] D. Keck, T. Muller and S. Bräse (2006) "A stereoselective suzuki cross-coupling strategy for the synthesis of ethyl-substituted conjugated dienoic esters and conjugated dienones" *Synlett* 3457-3460.

- [92] Y. Nakao, A. Yada, S. Ebata and T. Hiyama (2007) "A dramatic effect of lewis-acid catalysts on nickel-catalyzed carbocyanation of alkynes" *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2428-2429.
- [93] M. Mori, N. Saito, D. Tanaka, M. Takimoto and Y. Sato (2003) "Novel alkenylative cyclization using a ruthenium catalyst" *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5606-5607.
- [94] A.U. Khan, Q. Yuan, Y. Wei, Z.H. Khan, K. Tahir, S.U. Khan, A. Ahmad, S. Khan, S. Nazir and F.U. Khan (2016) "Ultra-efficient photocatalytic deprivation of methylene blue and biological activities of biogenic silver nanoparticles" *J. Photochem. Photobiol., B* **159**, 49-58.
- [95] T. Kokila, P.S. Ramesh and D. Geetha (2015) "A biogenic approach for green synthesis of silver nanoparticles using peel extract of *Citrus sinensis* and its application" *Int. J. ChemTech Res.* **7**, 804-813.
- [96] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi, A. Rostami Vartooni, M. Alizadeh and M. Bagherzadeh (2016) "Green synthesis of the Pd nanoparticles supported on reduced graphene oxide using barberry fruit extract and its application as a recyclable and heterogeneous catalyst for the reduction of nitroarenes" *J. Colloid Interface Sci.* **466**, 360-368.
- [97] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, B. Jaleh and M. Gandomi (2016) "In situ green synthesis of Ag nanoparticles on graphene oxide/TiO₂ nanocomposite and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, Congo red and Methylene blue" *Ceram. Int.* **42**, 8587-8596.
- [98] R.V. Solomon, I.S. Lydia, J.P. Merlin and P. Venuvanalingam (2012) "Enhanced photocatalytic degradation of azo dyes using nano Fe₃O₄" *J Iran Chem. Soc.* **9**, 101-109.
- [99] A. Mahmood, S.M. Ramay, Y.S. Al-Zaghayer, A.-A.N. AlHazaa, W.A. Al Masary and S. Atiq (2016) Synthesis and investigation of photocatalytic properties of Au/Fe₃O₄ nanocomposite materials for degradation of methylene blue, *Desalin. Water Treat.* **57**, 20069-20075.

- [100] H. Sajjadi-Ghotbabadi, S. Javanshir and F. Rostami-Charati (2017) "Synthesis, characterization and antioxidant activities of highly functionalized cyclopentadienes catalyzed by ZnO-nanorod as economic and efficient heterogeneous nano catalyst" *Chin. Chem. Lett.* **28**, 274-279.
- [101] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi, A. Rostami-Vartoonia and M. Khalaj (2014) "Journey on greener pathways: use of *Euphorbia condylocarpa* M. bieb as reductant and stabilizer for green synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles as reusable catalysts in the Suzuki and Heck coupling reactions in water" *RSC Adv.* **4**, 43477-43484.
- [102] M. Nasrollahzadeh, S.M. Sajadi and Y. Mirzaei (2016) "An efficient one-pot synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles at room temperature by green synthesized Cu NPs using *Otostegia persica* leaf extract" *J. Colloid Interface Sci.* **468**, 156-162.
- [103] S. Ashokkumar, S. Ravi, V. Kathiravan and S. Velmurugan (2015) "Synthesis of silver nanoparticles using *A. Indicum* leaf extract and their antibacterial activity" *Spectrochim. Acta A* **134**, 34-39.
- [104] R.M.S. Al-Haddad, I.M. Ibrahim and A.H. Khalid (2014) "The study of the nonlinear optical properties of copper nanoparticle prepared by pulse laser ablation PLA" *Int. J. Eng. Res. Appl.* **4**, 89-96.
- [105] A.H. Qusti, R.M. Mohamed and M.A. Salam (2014) "Photocatalytic synthesis of aniline from nitrobenzene using Ag-reduced graphene oxide nanocomposite" *Ceram. Int.* **40**, 5539-5546.
- [106] M. Atarod, M. Nasrollahzadeh and S.M. Sajadi (2015) "Green synthesis of Cu/reduced graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposite using *Euphorbia Wallichii* leaf extract and its application as a recyclable and heterogeneous catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and Rhodamine B" *RSC Adv.* **5**, 91532-91543.
- [107] M. Nasrollahzadeh and S.M. Sajadi (2016) "Preparation of Pd/Fe₃O₄ nanoparticles by use of *Euphorbia stracheyi* Boiss root extract: A magnetically

recoverable catalyst for one-pot reductive amination of aldehydes at room temperature" *J. Colloid Interface Sci.* **464**, 147-152.

[108] J.F. Liu, Z.S. Zhao and G.B. Jiang (2008) "Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water" *Environ. Sci. Technol.* **42**, 6949-6954.

[109] W. Weiwei, W. Wenfang, C. Xiaoli, W. Yucheng and D. Lingshu (2015) "Synthesis and characterization of Ag/graphene nano-composite" *Rare Metal Mater.Eng.* **44**, 2138-2142.

[110] A.K. Singh, P. Singh, R.K. Verma, S. Yadav, K. Singh and A. Srivastava (2018) "An effective approach to study the biocompatibility of Fe₃O₄ nanoparticles, graphene and their nanohybrid composite" *Appl. Nanosci.* **8**, 831-838.

[111] H. Zhao, H. Fu, T. Zhao, L. Wang and T. Tan (2012) "Fabrication of small-sized silver NPs/graphene sheets for high-quality surface-enhanced Raman scattering" *J. Colloid Interface Sci.* **375**, 30-34.

[112] G. Liu, W. Jiang, Y. Wang, S. Zhong, D. Sun, J. Liu and F. Li (2015) "One-pot synthesis of Ag@Fe₃O₄/reduced graphene oxide composite with excellent electromagnetic absorption properties, *Ceram. Int.* **41**, 4982-4988.

[113] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod and S.M. Sajadi (2016) " Green synthesis of the Cu/Fe₃O₄ nanoparticles using *Morinda morindoides* leaf aqueous extract: A highly efficient magnetically separable catalyst for the reduction of organic dyes in aqueous medium at room temperature" *Appl. Surf. Sci.* **364**, 636-644.

[114] 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**, 93-98.

[115] س ح ادیانی (۱۳۹۱) رنگدانه های آزو- آزومتین با پایه پیریدین : سنتز، شناسایی و بررسی فرایند تخریب آنها با استفاده از تابش ماوراء بنفش در حضور نانوذرات. پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک.

- [116] C. Galindo, P. Jacques and A. Kalt (2001) "Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: Kinetic and mechanistic investigations" *Chemosphere* **45**, 997-1005.
- [117] S. Senthilvelan, V.L. Chandraboss, B. Karthikeyan, L. Natanapatham and M. Murugavelu (2013) "TiO₂, ZnO and nanobimetallic silica catalyzed photodegradation of methyl green" *Mater. Sci. Semiconduct. Process.* **16**, 185-192.
- [118] L. Wang, F. Lu, Y. Liu, Y. Wu and Z. Wu (2018) "Photocatalytic degradation of organic dyes and antimicrobial activity of silver nanoparticles fast synthesized by flavonoids fraction of *Psidium guajava* L. leaves" *J. Mol. Liq.* **263**, 187-192.
- [119] T. Sinha and M. Ahmaruzzaman (2015) "Green synthesis of copper nanoparticles for the efficient removal (degradation) of dye from aqueous phase" *Environ. Sci. Pollut. Res.* **22**, 20092–20100.
- [120] N. Daneshvar, M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee and F. Hosseinizadeh (2007) "Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder" *J. Hazard. Mater.* **143**, 95-101.

Abstract

In this project, the green synthesis and stabilization of Ag nanoparticles (NPs) on magnetite (Fe_3O_4), reduced graphene oxide (RGO) and magnetite/reduced graphene oxide ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$) using *Punica Granatum* peel extract were performed. Also, the green synthesis and stabilization of Ag and Cu NPs on Fe_3O_4 using *Citrus sinensis* peel extract were performed. The extracts acted as reducing and stabilizing agents in the synthesis reactions. The structure and morphology of as-synthesized NPs and nanocomposites (NCs) were investigated by UV-vis, FT-IR, XRD, FE-SEM, EDS, VSM, Raman and TEM techniques. The activity of synthesized NPs and NCs were investigated in the catalytic reduction of 4-nitrophenol (4-NP), methylene blue (MB), methyl green (MG) and methyl orange (MO). In the next step, the activity of NPs and NCs, which are synthesized using *Citrus sinensis* peel extract, were investigated in the photocatalytic degradation of MB, MG and MO. The catalytic reduction reactions were performed using sodium borohydride (NaBH_4) as a reducing agent in aqueous solution at room temperature. The photocatalytic degradation reactions were performed in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) as an oxidant under UV irradiation and the effect of various amounts of H_2O_2 and nanocatalysts was studied. Finally, the catalytic activity of Fe_3O_4 NPs, Ag/ Fe_3O_4 and Cu/ Fe_3O_4 NCs, which are synthesized using *Citrus sinensis* peel extract, was investigated in the preparation of 1,3-cyclopentadiene derivatives through three-component reactions and the optimal nanocatalysts loading was determined. The three-component reactions were performed under solvent-free conditions at room temperature. The results indicated that the catalytic activity of NCs was better than NPs, which is attributed to synergistic effect.

Key words: green synthesis, Ag nanoparticles, Cu nanoparticles, magnetite (Fe_3O_4), reduced graphene oxide (RGO), *Punica Granatum* and *Citrus sinensis* peel extracts, catalytic reduction, photocatalytic degradation, 4-nitrophenol (4-NP), methylene blue (MB), methyl green (MG), methyl orange (MO), 1,3-cyclopentadiene



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Ph.D Thesis in Inorganic chemistry

**Green synthesis of silver and copper- graphene oxide and magnetite nanocomposites
using *Punica Granatum* and *Citrus sinensis* peel extract and investigation of their
catalytic and photo-catalytic activity**

By: Sayyed Hamed Adyani

Supervisor:

Dr. Esmiael Soleimani

Advisor:

Dr. Zinatossadat Hossaini

January 2020