

## سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره گیاه گل آرونه و پوست هسته هلو به عنوان یک بستر با ارزش طبیعی: بررسی فعالیت کاتالیستی برای کاهش متیلن بلو و ردآمین B

بهار خدادادی

استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۶، بازنگری: مرداد ۱۳۹۶، پذیرش: مهر ۱۳۹۶

**چکیده:** در این پژوهش، عصاره گیاه گل آرونه برای سنتز سبز نانوذرات نقره (AgNPs) بر بستر پوست هسته هلو به عنوان یک بستر مفید و سازگار با محیط زیست استفاده شده است. نانوذرات نقره جایگزین شده بر پوست هسته هلو، (AgNPs/P.K.shell)، به عنوان یک کاتالیست مؤثر با کاهش یون های  $Ag^+$  به کمک عصاره گیاه گل آرونه و جایگزینی آن ها بر بستر پوست هسته هلو سنتز شد. بر اساس نتایج FT-IR وجود گروه های هیدروکسیل ترکیبات فنلی در عصاره گیاه گل آرونه، کاهش یون های  $Ag^+$  را توجیه می کند. همچنین، کاتالیست سنتز شده با روش های متفاوت از جمله طیفسنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis)، طیفسنجی فرورسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیفسنجی تفکیک انرژی (EDS)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. افزون بر آن، کاتالیست سنتز شده برای کاهش متیلن بلو (MB) و ردآمین B (RhB) به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که کاتالیست AgNPs/P.K.shell سنتز شده فعالیت کاتالیستی بسیار خوبی در تخریب رنگ های آلی استفاده شده دارد. نتایج نشان داد که کاتالیست سنتز شده قابلیت بازیابی و استفاده دوباره را برای چندین مرتبه بدون کاهش چشمگیر در فعالیت فوتوکاتالیستی دارد.

**واژه های کلیدی:** نانوذرات نقره AgNPs، پوست هسته هلو، گیاه گل آرونه، سدیم بوروهیدرات، رنگ های آلی

### مقدمه

جمله صنعتی است که بیشترین مقدار مصرف رنگ های تجاری را دارند. بیش از صدها هزار رنگ تجاری مورد استفاده در نساجی وجود دارد که به علت عدم تثبیت مناسب مولکول های رنگی بر الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگرزی، حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد این رنگ ها وارد پساب صنایع شده و در نتیجه به محیط زیست وارد می شوند. پیوستن پساب های حاوی این رنگ ها به منابع آبی ممکن است به طور قابل توجهی با کاهش نفوذ نور بر فعالیت نوری

امروزه با توجه به گسترش روزافزون صنایع متفاوت، آلایندگی های متفاوتی، اعم از ترکیبات آلی و معدنی موجب ایجاد آلودگی آب ها می شوند که در این میان، رنگ ها گروهی از مواد آلی پیچیده هستند که به طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ، چرم، دباغی، مواد آرایشی بهداشتی، پلاستیک و غذایی مورد استفاده قرار می گیرند [۱ تا ۴]. صنایع نساجی از

یا حلال گرمایی و زیستی برای تهیه و ساخت نانومواد وجود دارد. از معایب مشخص روش‌های کاهش شیمیایی، استفاده از عوامل کاهنده است که از یک طرف می‌تواند برای سلامتی انسان و محیط‌زیست خطرات بالقوه داشته باشند و از طرفی دیگر به‌طور معمول گران‌قیمت هستند [۱۲ تا ۱۶] از طرفی، روش‌های شیمیایی تهیه این نانوذرات منجر به باقی ماندن مقداری از واکنش‌گرهای سمی و عدم استفاده از نانوذرات به‌دست آمده در کاربردهای زیستی می‌شود. تولید نانوذرات با استفاده از اصول شیمی سبز جایگاه ویژه‌ای در پژوهش‌ها پیدا کرده است و بدین منظور انواع گوناگونی از سامانه‌های زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه گیاهان و فرآورده‌های کشاورزی به‌عنوان منابع تجدیدپذیر و ارزان برای تهیه نانومواد زیستی مورد توجه خاصی قرار گرفته‌اند. این روش سنتز، مزایایی مانند استفاده از عصاره‌های ارزان‌قیمت و در دسترس گیاهان، استفاده از مواد غیر سمی و مواد زیستی سازگار با محیط‌زیست و همچنین، سادگی در مراحل انجام عملیات را دارد [۱۷ تا ۱۹].

گیاهان زیادی وجود دارند که قابلیت ساخت نانوذرات و استفاده در چنین صنعت ارزشمند و گران‌بهرایی را دارند ولی هنوز ناشناخته باقی‌مانده‌اند. بسیاری از این گیاهان نیز هنوز مورد آزمایش قرار نگرفته‌اند. از جمله گیاهانی که توان بالایی برای تولید نانوذرات دارد گیاه گل آرونه<sup>۲</sup> است. گیاه گل آرونه در طب چینی در درمان بیماری‌های متفاوتی از جمله بیماری‌های قلبی-عروقی و ایسکمی مغزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین، گونه‌های متفاوت این گیاه، به‌عنوان داروهای ضدباکتری، ضدویروسی، ضدسرطانی و آنتی‌اکسیدانی معرفی شده‌اند. به نظر می‌رسد از آنجا که گیاه گل آرونه دارای ترکیبات زیادی که حاوی گروه‌های فنولیک اسید، فلاونوئیدها و آنتوسیانین هستند، دارای قدرت کاهندگی بالایی است. این گیاه انتخاب مناسبی برای سنتز نانوذرات نقره است [۲۳]. یکی از محدودیت‌های کاربرد نانوذرات، تجمع آن‌ها و در نتیجه کاهش فعالیت کاتالیستی به‌دلیل کاهش سطح است. برای جلوگیری از تجمع نانوذرات یکی از متداول‌ترین روش‌ها استفاده از

زندگی آزیان و اختلال در عملکرد فتوسنتز گیاهان آزی موجب ظاهر شدن پدیده هوپوروش<sup>۱</sup>، افزایش مواد معلق و کدورت آب‌ها شوند. همچنین، ممکن است به علت وجود آروماتیک‌ها، نمک‌ها، کلریدها و غیره برای زندگی آزیان سمی باشند و موجب مرگ آن‌ها شوند. کنترل کیفیت پساب‌ها و تصفیه مؤثر آن‌ها برای حذف آلودگی‌ها، عامل ارزشمند جلوگیری از نفوذ آلودگی‌ها به محیط‌زیست و صرفه‌جویی در استفاده از منابع آبی است [۵ تا ۸]. بنابراین، نیاز شدید به توسعه روش‌هایی سازگار با محیط‌زیست برای از بین بردن این مواد آلاینده از محیط وجود دارد. به‌طور کلی، برای حذف رنگ از پساب‌ها و فاضلاب‌ها می‌توان از روش‌های فیزیکی، شیمیایی، زیستی و یا روش‌های تلفیقی استفاده کرد. به‌دلیل پایداری رنگ‌ها در مقابل تجزیه زیستی، برای حذف آن‌ها بیشتر از روش‌های فیزیکی و شیمیایی مانند انعقاد لخته‌سازی، جذب سطحی، اکسایش شیمیایی و فرایندهای غشایی استفاده می‌شود. برخی از این روش‌ها به‌طور معمول پرهزینه و فرایند واکنش آهسته است. بنابراین، توسعه روش‌های ارزان، بسیار کارآمد و سازگار با محیط‌زیست یک هدف مهم است. یکی از روش‌های صنعتی استفاده از سدیم بوروهیدرات است که یکی از کاهنده‌هایی است که می‌تواند باعث تخریب رنگ‌ها شده و آن‌ها را به مولکول‌های کوچک‌تر تبدیل کند. اما عملکرد این کاهنده بدون حضور کاتالیست بسیار زمان‌بر است. بنابراین، سنتز کاتالیستی که زمان تخریب رنگ را به‌وسیله کاهش شیمیایی با سدیم بوروهیدرات کوتاه کند حائز اهمیت است. در این میان نانوذرات فلزی از طریق تسهیل انتقال الکترون از دهنده  $BH_4^-$  به پذیرنده، کاتالیست‌های بسیار مناسبی برای عمل کاهش هستند [۹ تا ۱۱].

در سال‌های اخیر، تهیه و استفاده از نانومواد با توجه به ویژگی‌های جالب صنعتی این مواد روزبه‌روز در حال افزایش است، اما بیشتر مواقع برای تهیه نانوذرات از روش‌های شیمیایی استفاده می‌شوند. روش‌های متفاوتی از جمله روش قوس الکتریکی (پلاσμα)، سل-ژل، سونوشیمی، کاهش شیمیایی، آب‌گرمایی

1. Eutrophication 2. Salvia hydrangea

ابتدا گیاه گل آرونه خشک و پودر شد. سپس ۱۰ گرم از این پودر در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۷۰٪ حجمی اتانول در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴۵ دقیقه بازروانی شده و پس از سرد شدن در هوای اتاق، مخلوط عصاره مربوط در دستگاه گریزانه<sup>۶</sup> با دور ۶۵۰۰ در دقیقه جداسازی شد. برای خالص سازی بیشتر عصاره و جدا شدن باقی مانده مواد جامد عصاره به دست آمده با کاغذ واتمن صاف شد.

روش تهیه نانوذرات نقره (AgNPs) با استفاده از عصاره گیاه گل آرونه

به منظور سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از گیاه گل آرونه به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده، مقدار ۲۰ میلی لیتر محلول ۰٫۲ مولار نقره نیترات (AgNO<sub>3</sub>) قطره قطره به ۵۰ میلی لیتر عصاره گیاه گل آرونه تحت هم زدن شدید در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد افزوده شد. کاهش کاتیون نقره (Ag<sup>+</sup>) به نقره (Ag) همراه با تغییر رنگ محلول از زرد به قهوه ای تیره است که پس از حدود ۳۰ دقیقه مشاهده شد. از طیف سنجی فرابنفش (UV-Vis) برای تأیید حضور نانوذرات نقره استفاده شد. در انتها محلول حاوی نانوذرات نقره در دستگاه گریزانه قرار گرفت (۶۵۰ دور در دقیقه) شد. نانوذرات به دست آمده چندین بار با آب مقطر و یک بار با اتانول شسته و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

روش تهیه نانوذرات نقره روی بستر پوست هسته هلو (AgNPs/P.K.shell) با استفاده از عصاره گیاه گل آرونه

ابتدا پوست هسته هلو شسته و در هوا خشک شد. سپس آسیاب و پودر به دست آمده از یک صافی با قطر سوراخ ۰٫۴۵ < میکرومتر عبور داده شد. ۰٫۵ گرم از این پودر پوست هسته هلو به عنوان بستر، به ۵۰ میلی لیتر عصاره گل آرونه افزوده و به شدت هم زده شد. پس از ۵ دقیقه هم زدن مداوم و شدید، ۱۰ میلی لیتر محلول ۰٫۲ مولار نقره نیترات (AgNO<sub>3</sub>) قطره قطره به

یک بستر مناسب است. تاکنون چندین ترکیب معدنی مانند زئولیت، گرافن اکسید، تیتانیم دی اکسید به عنوان بستر نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته اند [۲۰ تا ۲۳]. اما در سال های اخیر، پژوهشگران توجه ویژه ای به مواد دورریز کشاورزی به عنوان بسترهای با ارزش طبیعی و ارزان قیمت دارند. در این پژوهش نانوذرات نقره با استفاده از عصاره گیاه گل آرونه به عنوان عامل کاهنده و بدون استفاده از عامل کاهنده شیمیایی یا پایدارکننده سنتز شده و سپس از پوست هسته هلو<sup>۱</sup> به عنوان یک بستر بسیار ارزان قیمت و با ارزش طبیعی برای سنتز نانوذرات AgNPs/P.K.shell استفاده شده است. همچنین، فعالیت کاتالیستی AgNPs/P.K.shell در تخریب کاهندگی رنگ های متیلن بلو و رد آمین B بررسی شده است. افزون بر آن، قابلیت بازیابی و استفاده دوباره کاتالیست سنتز شده، مطالعه شده است.

### بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه های مورد استفاده

مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده در این پژوهش از شرکت های مرک، فلوکا و آلدیج خریداری و بدون خالص سازی مجدد استفاده شدند. همگن ساز<sup>۲</sup> با دور بالا مدل Heidolph ساخت آلمان، کوره الکتریکی مدل Carbolite RHF 1400، ترازوی آنالیتیک مدل Sartorius، طیف سنج FT-IR مدل Magna-IR-550 ساخت شرکت Ncholet، طیف سنج UV-Vis مدل Cary 300 Con ساخت شرکت Varian، دستگاه Xpret pro MPD ساخت شرکت فیلیپس برای الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD<sup>۳</sup>) و میکروسکوپ های مدل VG2080573IR با ولتاژ بالا برابر ۱۰ کیلوولت، برای تصاویر FE-SEM<sup>۴</sup> و مدل Zeiss-EM10C با ولتاژ ۸۰ کیلوولت برای تصاویر TEM<sup>۵</sup> استفاده شده است.

### روش تهیه نمونه ها

روش تهیه عصاره گل آرونه

1. Peach kernel shell
2. Homogenizer
3. X-ray diffraction
4. Field emission scanning electron microscope
5. Transmission electron microscope
6. Centrifuge

پس از پایان واکنش، کاتالیست به راحتی با دستگاه گریزانه از محلول جدا شده و پس از چند بار شستشو، برای استفاده مجدد آماده شد.

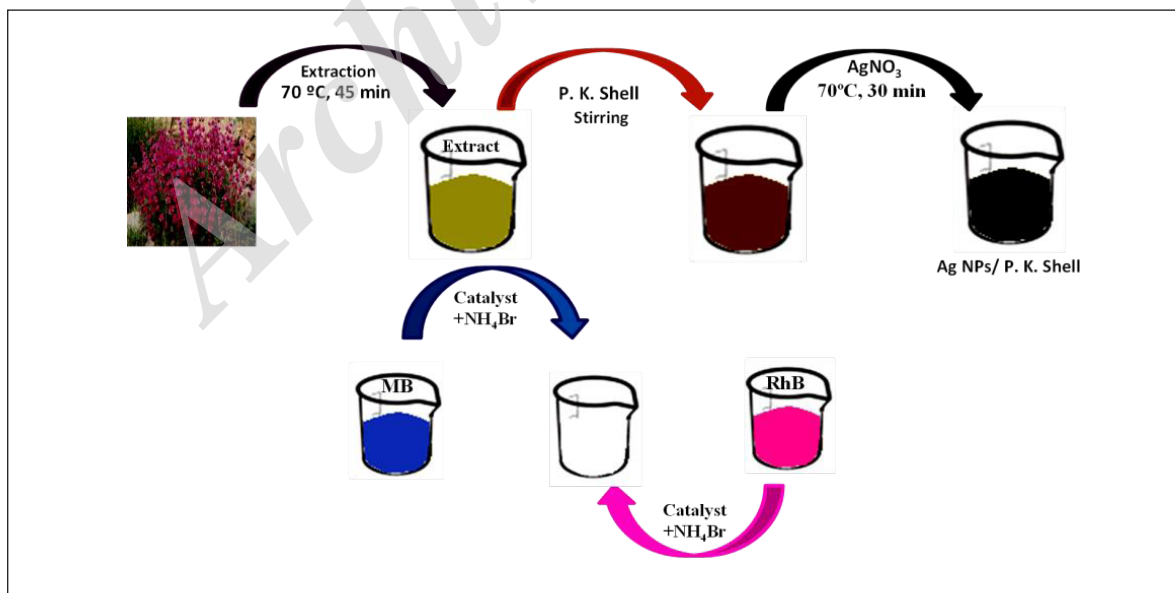
### نتیجه‌ها و بحث

مشخصه یابی عصاره گل آرونه و نانوذرات نقره (*AgNPs*) برای بررسی وجود گروه‌های پلی فنلی به عنوان عوامل کاهنده در سنتز سبز نانوذرات نقره، از عصاره، طیف UV-Vis گرفته شد که در شکل ۲ قابل مشاهده است. طیف UV-Vis عصاره گل آرونه پیک‌هایی در ۲۷۵ و ۳۳۰ نانومتر نشان می‌دهد که مربوط به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  است. این پیک‌ها وجود گروه‌های پلی فنلی را اثبات می‌کند که عامل کاهنده کاتیون نقره در این سنتز هستند [۲۴ و ۲۵]. افزون بر آن، کاهش کاتیون نقره ( $Ag^+$ ) به نقره ( $Ag$ ) به وسیله عصاره گل آرونه با طیف‌سنجی UV-Vis بررسی شد (شکل ۲). پس از تشکیل نانوذرات نقره، طیف UV-Vis یک پیک با بیشینه جذب در حدود ۴۴۰ nm نشان می‌دهد که بیانگر و تأییدکننده وجود نانوذرات نقره است [۲۲، ۲۴ و ۲۶].

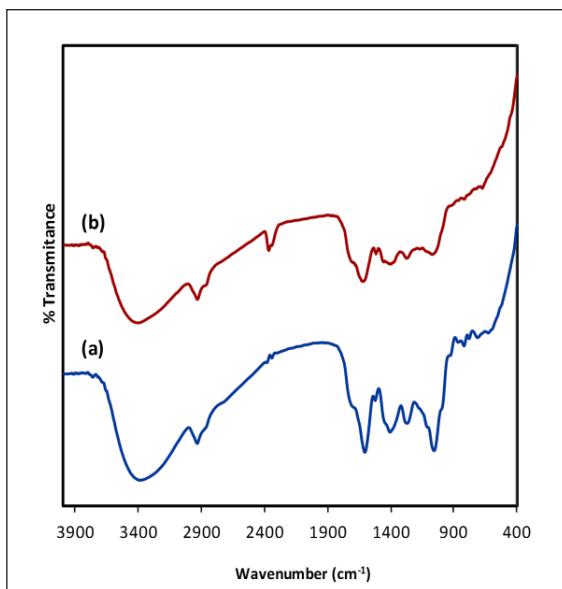
این مخلوط افزوده شده و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد بازروانی شد. نانوذرات نقره در دستگاه گریزانه (۶۵۰۰ دور در دقیقه) جدا شدند. در انتها، کاتالیست به دست آمده چندین مرتبه با آب و یک مرتبه با اتانول شسته و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آن با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. همه مراحل سنتز کاتالیست *AgNPs/P.K.shell* در شکل ۱ خلاصه شده است.

### بررسی فعالیت کاتالیستی *AgNPs/P.K.shell*

برای بررسی فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست سنتز شده رنگ‌های آلی متیلن بلو (MB) و ردآمین B مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور، ۲۵ میلی‌لیتر محلول آبی سدیم پوروهیدرات تازه تهیه شده به ۲۵ میلی‌لیتر از هر یک از این رنگ‌ها با غلظت ۱۰ ppm افزوده شده و آزمایش‌های متفاوتی بدون استفاده از هیچ کاتالیستی و با استفاده از بستر تنها، *AgNPs*، و مقادیر متفاوتی از کاتالیست *AgNPs/P.K.shell* انجام شد. پس از افزایش کاتالیست، محلول تا بی‌رنگ شدن در دمای اتاق هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به کمک طیف UV-Vis تعیین شد (شکل ۱).



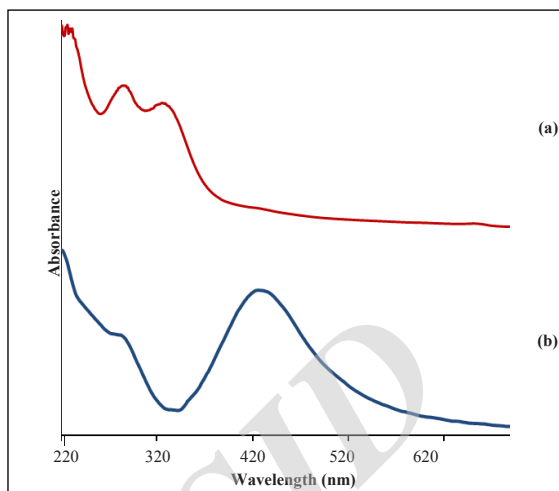
شکل ۱ طرح‌واره روش سنتز و فعالیت کاتالیستی *AgNPs/P.K.shell*



شکل ۳ طیف FT-IR عصاره گل آرونه (a) و نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گل آرونه (b)

مشخصه یابی بستر پوست هسته هلو و کاتالیست *AgNPs/P.K.shell*

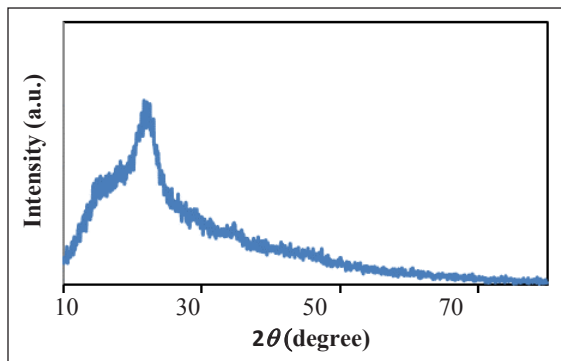
شکل ۴ طیف FT-IR پوست هسته هلو و کاتالیست *AgNPs/P.K.shell* را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴-a مشاهده می‌شود، نوار پهن موجود در  $3420 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل آزاد موجود در پوست هسته هلو است. نوار جذبی موجود در  $2932 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H است. همچنین، نوار مشاهده‌شده در  $1740 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه C=O و نوار موجود در  $1620 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی مولکول آب است. افزون بر آن، نوارهای جذبی موجود در  $1372$  و  $1490 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حضور گروه‌های  $\text{CH}_3$ ،  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}$  است که مربوط به ترکیبات آلکان‌های موجود در سلولز، همی سلولز و لیگنین به‌عنوان ترکیبات اصلی تشکیل‌دهنده پوست هسته هلو هستند. پیک‌های مشاهده‌شده در  $1261$  و  $1060 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به گروه‌های عاملی C-O-C و C-O(H) و موجود در بستر نسبت داد. مطابق طیف FT-IR



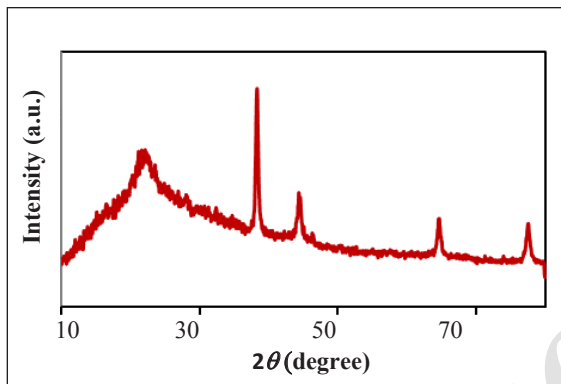
شکل ۲ طیف جذبی UV-Vis عصاره گل آرونه (a) و نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گل آرونه (b)

شناسایی گروه‌های عاملی عصاره گل آرونه و نانوذرات نقره سنتز شده با طیف‌سنجی FT-IR بررسی شد که نتایج در شکل ۳ آمده است. مطابق نتایج به‌دست آمده در قسمت a شکل ۳، نوار پهن موجود در  $3375 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل آزاد و نوار موجود در  $1680 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل دارای پیوند هیدروژنی هستند. همچنین، نوارهای مشاهده‌شده در  $1429$ ،  $1670$  و  $1055 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل (C=O)، ارتعاشات کششی گروه‌های C=C حلقه‌های آروماتیک، و ارتعاشات کششی گروه‌های C-OH هستند. وجود این نوارها بیانگر وجود گروه‌های فلاونوئیدی و فنلیک اسید در عصاره گل آرونه است که می‌تواند توجیه‌کننده کاهش کاتیون نقره ( $\text{Ag}^+$ ) به نقره (Ag) باشد [۲۰، ۲۴، ۲۷ و ۲۸].

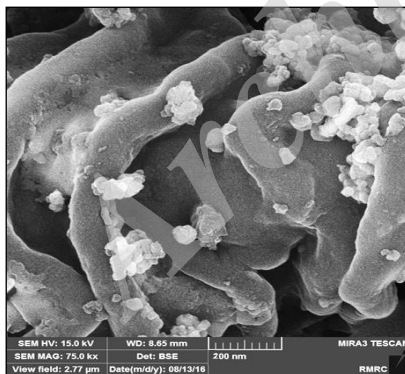
شکل ۳-b طیف مربوط به نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گل آرونه را نشان می‌دهد. مطابق این نتایج، موقعیت نوارهای مشاهده‌شده شبیه به طیف عصاره گل آرونه است که نشان می‌دهد ترکیبات موجود در عصاره بر سطح نانوذرات نقره با ایجاد برهم‌کنش  $\pi$ -electron جذب‌شده و باعث پایداری نانوذرات سنتز شده می‌شوند. به‌بیان‌دیگر، در این روش نیازی به پایدارکننده شیمیایی نیست [۲۴].



شکل ۵ الگوی XRD بستر پوست هسته هلو



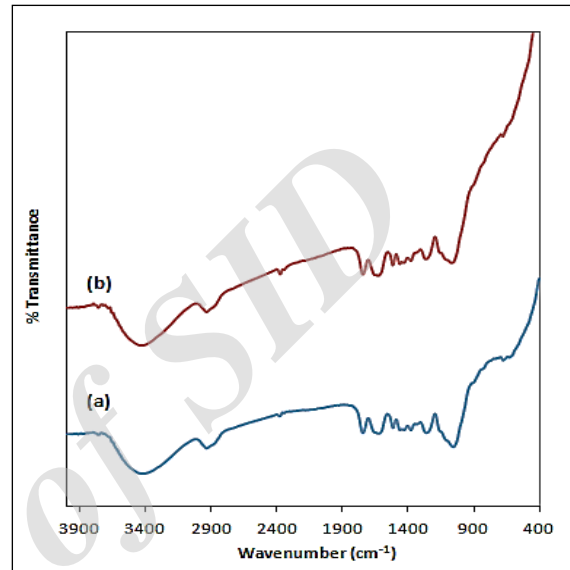
شکل ۶ الگوی XRD نانوذرات جایگزین شده بر بستر پوست هسته هلو (AgNPs/P.K.shell)



شکل ۷ تصویر FE-SEM نانوذرات جایگزینی شده روی بستر پوست هسته هلو (AgNPs/P.K.shell)

الکترونی روبشی انجام شد. تصویر FE-SEM مربوط به کاتالیست Ag NPs/P.K.shell در شکل ۷ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات نقره (AgNPs) جایگذاری شده بر

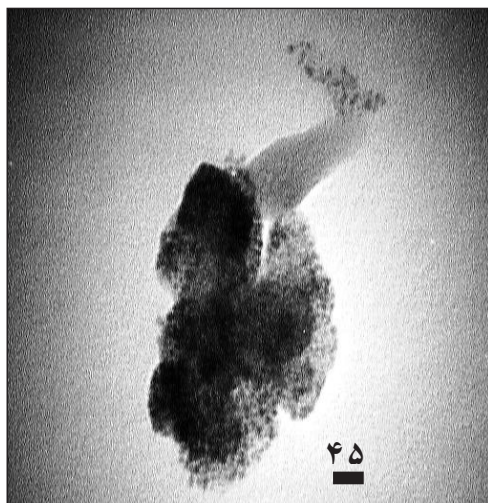
مربوط به AgNPs/P.K.shell (شکل ۴-ب)، گروه‌های عاملی موجود پس از جایگزینی نقره بر سطح بستر پوست هسته هلو تغییر محسوسی نکرده‌اند [۲۹ تا ۳۱].



شکل ۴ طیف‌های (a) FT-IR P.K.shell و (b) AgNPs/P.K.shell

برای بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد که الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌ها در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. وجود پیک در  $2\theta$  حدود  $20^\circ$  (شکل ۵) بیانگر وجود سلولز است و از آنجا که ترکیب اصلی سازنده بستر پوست هسته هلو سلولز است، این نتیجه در الگوی XRD به طور کامل توجیه پذیر است. همچنین، الگوی XRD مربوط به کاتالیست AgNPs/P.K.shell در شکل ۶ آمده است. مطابق این الگو، پیک‌های موجود در  $2\theta$  برابر با  $20.069^\circ$ ،  $38.018^\circ$ ،  $44.052^\circ$  و  $78.011^\circ$  بیانگر وجود ذرات نقره فلزی با ساختار مکعبی مرکز وجوه‌پر هستند که با الگوی نقره (Ag (No.: 04-0783) تطابق دارد. در الگوی XRD نمونه هیچ پیکی مربوط به ناخالصی یا ترکیب دیگری از نقره مانند  $Ag_2O$  مشاهده نشده است [۲۲، ۲۴، ۳۳ تا ۳۵]. ریخت‌شناسی سطح نمونه‌های تهیه‌شده با میکروسکوپ





شکل ۹ تصویر TEM نانوذرات جایگزین شده بر بستر پوست هسته هلو (AgNPs/P.K.shell)

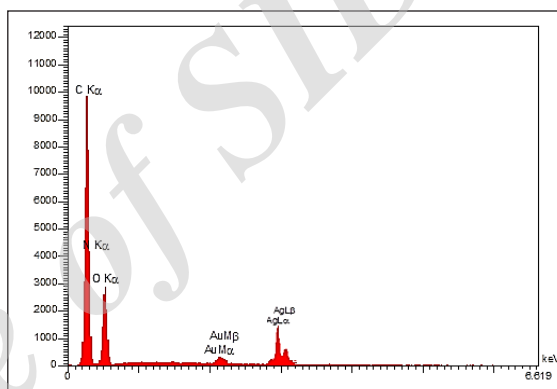
نتایج نشان داد پس از گذشت ۲ ساعت، هیچ پیشرفتی مشاهده نشد. سپس آزمونی با حضور بستر به تنهایی به عنوان کاتالیست انجام شد که در این آزمایش هم پس از گذشت ۲ ساعت، پیشرفتی مشاهده نشد. در آزمون‌های دیگری نانوذرات نقره و نانوذرات نقره جایگذاری شده روی بستر به عنوان کاتالیست افزوده شده و پیشرفت واکنش به کمک طیف‌سنجی UV-Vis بررسی شد. زمان تخریب رنگ‌ها در شرایط متفاوت، در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱ مقایسه زمان تخریب رنگ‌های MB و RhB به غلظت ۱۰ ppm با مقادیر متفاوتی از کاتالیست در حضور  $\text{NaBH}_4$  با غلظت ۱۰ ppm

ردیف آزمایش	رنگ (ppm)	کاتالیست (mg)	سردیم بوروهیدرات (ppm)	زمان (دقیقه)
۱	MB	۳	۱۰	۱۰
۲	MB	۵	۱۰	۴:۴۸
۳	MB	۷	۱۰	۱:۵۷
۴	MB	۱۰	۱۰	۴۷ S
۵	RhB	۳	۱۰	۱۱:۱۵
۶	RhB	۵	۱۰	۵:۳۰
۷	RhB	۷	۱۰	۲:۲۵
۸	RhB	۱۰	۱۰	۱:۰۲

بستر پوست هسته هلو کروی شکل بوده و دارای قطر کمتر از ۲۰ نانومتر هستند.

تجزیه عنصری نمونه‌ها، با طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) انجام شد. مطابق نتایج مربوط به EDS که در شکل ۸ آمده است، وجود عناصر کربن، اکسیژن و نیتروژن در بستر پوست هسته هلو تأیید می‌شود. همچنین، طیف EDS مربوط به کاتالیست Ag NPs/P.K.shell افزون بر عناصر موجود در بستر پوست هسته هلو (C، O، N) وجود عنصر نقره (Ag) را نیز نشان می‌دهد.



شکل ۸ طیف EDS نانوذرات جایگزین شده بر بستر پوست هسته هلو (AgNPs/P.K.shell)

برای ریخت‌شناسی دقیق‌تر، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. تصویر TEM مربوط به کاتالیست AgNPs/P.K.shell در شکل ۹ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات نقره (AgNPs) به صورت نقاط تیره روی سطح بستر پوست هسته هلو مشاهده می‌شوند که کروی شکل بوده و دارای قطر کمتر از ۲۰ نانومتر هستند. افزون بر آن، نانوذرات نقره بر سطح بستر جایگزین شده‌اند و به داخل بستر نفوذ نکرده‌اند.

#### بررسی فعالیت کاتالیستی AgNPs/P.K.shell

برای بررسی فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست سنتز شده، رنگ‌های آلی متیلن بلو (MB) و ردآمین B (RhB) مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا در یک آزمون فقط رنگ و  $\text{NaBH}_4$  بررسی شد که

در ابتدا  $\text{NaBH}_4$  بر سطح کاتالیست جذب شده و هیبرید فلزی تشکیل می‌دهد [۲۳ تا ۲۸]. سپس رنگ‌های MB و RhB بر سطح کاتالیست جذب می‌شوند. در مرحله پایانی، واکنش اکسایش و کاهش که منجر به تخریب این رنگ‌ها می‌شود در سطح کاتالیست اتفاق می‌افتد و فراورده‌های به‌دست آمده سطح کاتالیست را ترک کرده، مکان‌های فعال برای ادامه واکنش آزاد می‌شود [۲۳ و ۲۸].

#### بررسی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد کاتالیست $\text{AgNPs/P.K.shell}$

از آن‌جا که قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست‌های ناهمگن، یکی از مهم‌ترین عامل‌های نشان‌دهنده کارایی آن‌ها است، در این پژوهش آزمایش قابلیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست انجام شد. به این منظور، پس از پایان واکنش، کاتالیست با دستگاه گریزان از محلول جدا و چند بار شسته شد. کاتالیست بازیابی شده برای واکنش تخریب رنگ‌های MB و RhB در شرایط یادشده در بالا مورد استفاده قرار گرفت. بررسی نتایج به‌دست آمده از طیف‌های UV-Vis نشان داد که واکنش در حضور کاتالیست پس از ۶ مرتبه بازیافت، همچنان به‌طور کامل انجام می‌شود و پس از ۶ مرتبه بازیافت، فعالیت فوتوکاتالیستی به مقدار جزئی کاهش یافته و زمان واکنش افزایش می‌یابد.

جدول ۲ مقایسه زمان (دقیقه) تخریب MB و RhB با غلظت ۱۰ ppm در شرایط بدون کاتالیست یا استفاده از ۱۰ میلی‌گرم بستر یا نانوذرات نقره به‌عنوان کاتالیست در حضور  $\text{NaBH}_4$

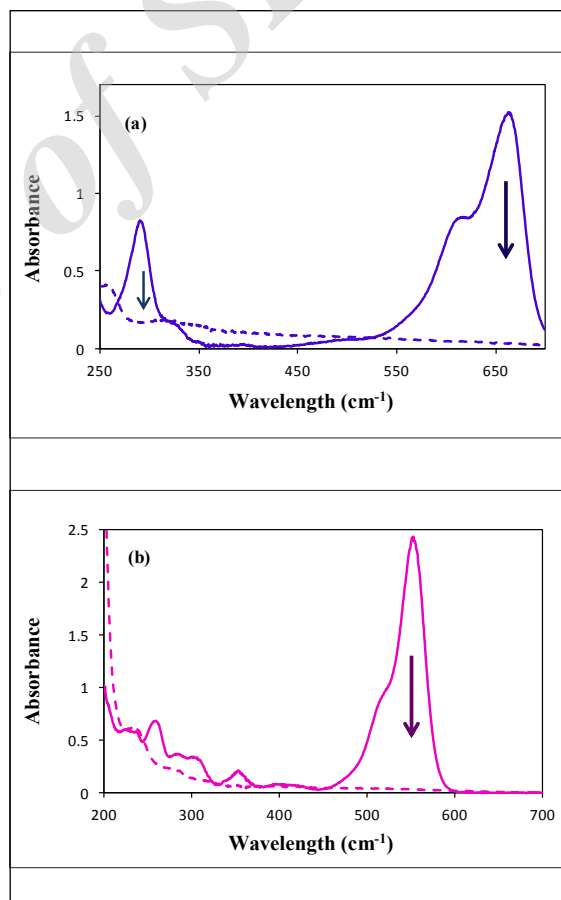
کاتالیست	RhB	MB
نانوذرات نقره	۱۹	۱۸
بستر	۱۲۰*	۱۲۰*
-----	۱۲۰*	۱۲۰*

بدون تغییر \*

#### نتیجه‌گیری

نانوذرات نقره و نانوذرات نقره بر بستر پوست هسته هلو به‌عنوان یک بستر مفید و سازگار با محیط‌زیست، با استفاده از عصاره برگ گیاه آرونه به‌عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده و بدون استفاده از

نتایج مربوط به طیف UV-Vis تخریب رنگ‌ها در حضور کاتالیست در شکل ۱۰ قابل مشاهده است. همان‌طور که در طیف UV-Vis قابل مشاهده است، متیلن بلو (MB) و ردآمین B (RhB) در محلول آبی پیک‌هایی به ترتیب در ۶۶۳ و ۵۵۴ نانومتر نشان می‌دهند که این پیک‌ها با تکمیل شدن واکنش تخریب رنگ‌های فوق، ناپدید می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد که واکنش بدون حضور کاتالیست انجام نمی‌شود. از طرفی سرعت واکنش به مقدار کاتالیست بستگی دارد. به نظر می‌رسد واکنش تخریب این رنگ‌ها در حضور کاتالیست، در چند مرحله مطابق آنچه در زیر آمده است انجام می‌شود.



شکل ۱۰ تغییرات طیف‌های جذبی UV-Vis متیلن بلو (a) و ردآمین B (b) در حضور کاتالیست  $\text{AgNPs/P.K.shell}$



پژوهش نشان داد که AgNPs/P.K.shell سنتز شده فعالیت کاتالیستی بسیار خوبی را ارائه داد. همچنین، این کاتالیست قابلیت بازیابی و استفاده مجدد برای ۶ مرتبه را بدون کاهش در فعالیت کاتالیستی داشت.

### سپاسگزاری

نویسنده مقاله از حمایت دانشگاه قم و پژوهشکده سبز دانشگاه قم قدردانی می‌کند.

پایدارکننده شیمیایی یا ماده فعال در سطح سنتز شد.

AgNPs/P.K.shell به‌عنوان یک کاتالیست مؤثر با کاهش یون‌های  $Ag^+$  به کمک عصاره گیاه گل آرونه و جایگزینی آن‌ها بر بستر پوست هسته هلو در شرایطی ساده سنتز شد. فعالیت کاتالیستی نمونه‌های سنتز شده برای تخریب رنگ‌های آلی متیلن بلو (MB) و ردآمین B (RhB) با محلول آبی سدیم بوروهیدرات ( $NaBH_4$ ) در دمای اتاق مطالعه شد. نتایج به‌دست آمده از این

### مراجع

- [1] Han, Z.; Ren, L.; Agi, Z.; Chen, C.; Pan, H.; J. Chen, Appl. Catal. B: Environ. 126, 298-305, 2012.
- [2] Zhu, H.Y.; Xiao, L.; Jiang, R.; Zeng, G.M.; Liu, L.; Chem. Eng. J. 172, 746-753, 2011.
- [3] Saravanan, R.; Gupta, V.K.; Prakash, T.; Narayanan, V.; Stephen, A.; J. Mol. Liq. 178, 88- 93, 2013.
- [4] Reza Pouredal, H.; Ahmadi, M.; Iranian J. Catal. 3(3), 149-155, 2013.
- [5] Nadagouda, M.N.; Hoag, G.; Collins, J.; Varma, R.S.; Cryst. Growth Des. 9, 4979-4983, 2009.
- [6] Mohanpuria, P.; Rana, N.K.; Yadav, S.K.; J. Nanopart. Res. 10, 507-517, 2009.
- [7] Karimi Andeani, J.; Kazemi, H.; Mohsenzadeh, S.; Safavi, A.; Dig. J. Nanomater. Bios. 6(3), 1011-1016, 2011.
- [8] Kim, F.; Connor, S.; Song, H.; Kuykendall, T.; Yang, P.; Angew. Chem. 116, 3759-3763, 2004.
- [9] Sperling, R.A.; Zhang, F.; Zanella, M.; Parak, W.J.; Chem. Soc. Rev. 37, 1896-1908, 2008.
- [10] Kelly, K.L.; Coronado, E.; Zhao, L.L.; Schatz, G.C.; J. Phys. Chem. B. 107, 668-677, 2002.
- [11] Boisselier, E.; Astruc, D.; Chem. Soc. Rev. 38, 1759-1782, 2009.
- [12] Khodadadi, B.; J. Sol-Gel Sci. Technol. 80, 793-801, 2016.
- [13] Khodadadi, B.; Iranian J. Catal. 6, 305- 311, 2016.
- [14] Khodadadi, B.; Bordbar, M.; Iranan J. Catal. 6, 37-42, 2016.
- [15] Khodadadi, B.; J. Appl. Chem.8 (27), 61- 64, 2013.
- [16] Bordbar, M.; Jafari, S.; Yeganeh Faal, A.; Khodadadi, B.; J. Iran Chem. Soc. 14, 897 -906, 2017.
- [17] Shankar, S.S.; Rai, A.; Ahmad, A.; Sastry, M.; J. Colloid Interf. Sci. 275, 496-502, 2004.
- [18] Asgary, S.; Naderi, G.H.; Sarrafzadegan, N.; Mohammadifard, N.; Mostafavi, S.; Vakili, R.; Drugs Exp. Clin. Res. 26(3), 89-93, 2000.
- [19] Afsharypour, S.; Asgary, S.; Lockwood, G.B.; Planta Med. 62, 77-78, 1996.
- [20] Zahed, B.; Hosseini-Monfared, H.; Appl. Surf. Sci. 328, 536- 547, 2015.
- [21] Zargar, M.; Abdul Hamid, A.; Abu Bakar, F.; Nor Shamsudin, M.; Shameli, K.; Jahanshiri, F.; Farahani, F.; Molecules. 16, 6667- 6676, 2011.
- [22] Atarod, M.; Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, S.M.; J. Colloid Interf. Sci. 462, 272-279, 2016.

- [23] Khodadadi, B.; Bordbar, M.; Nasrollahzadeh, M.; J. Colloid Interf. Sci. 490, 1- 10, 2017.
- [24] Atarod, M.; Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, J.S.M.; Colloid Interf. Sci. 465, 249-258, 2016.
- [25] Rostami-Vartooni, A.; Nasrollahzadeh, M.; Alizadeh, M.; J. Colloid Interf. Sci. 470, 268-275, 2016.
- [26] Manonmani, V.; Juliet, V.; Int. Conf. Innov. Manag. Serv. IPEDR. 14, 307- 311, 2011.
- [27] Shah, D.; Kaur, H.; J. Mol. Catal. A. Chem. 381, 70-76, 2014.
- [28] Khodadadi, B.; Bordbar, M.; Nasrollahzadeh, M.; J. Colloid Interf. Sci. 493, 58-93, 2017.
- [30] Demiral, I.; Kul, S.C.; J. Anal. Appl. Pyrol. 107, 17–24, 2014.
- [31] Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H.; Zheng, C.; Fuel. 86, 1781–1788, 2007.
- [32] Putun, A.E.; Ozcan, A.; Putun, E.; J. Anal. Appl. Pyrol. 52, 33–49, 1999.
- [33] Zhao, H.; Kwak, J.H.; Zhang, Z.C.; Brown, H.M.; Arey, B.W.; Holladay, J.E.; Carbohydr. Polym. 68, 235–241, 2007.
- [34] Das, K.; Ray, D.; Bandyopadhyay, N.R.; Sengupta, S.; Polym. Environ. 18, 355–363, 2010.
- [37] Khodadadi, B.; Bulg. Chem. Chemmun. 48, 238–243, 2016.
- [38] Khodadadi, B.; J. Appl. Chem. Res. 9, 119–129, 2015.

## Green synthesis of Ag nanoparticles using salvia hydrangea extract and Peach kernel shell as a natural valuable support: Investigation of catalytic activity in reduction of methylene Blue and Rhodamine B

Bahar Khodadadi

Assistant Professor in Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom, Iran

Received: May 2017, Revised: August 2017, Accepted: October 2017

**Abstract:** In these research, the green synthesis of Ag nanoparticles (AgNPs) and AgNPs/Peach kernel shell (Ag/ P.K. Shell), using peach kernel shell as an environmentally benign support and Salvia hydrangea extract as the reducing agent in the absence of any stabilizer or surfactant is reported. Samples were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), UV-Vis spectroscopy, Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS), Elemental mapping, X-ray Diffraction analysis (XRD), and Transmittance Electron Microscopy (TEM). These synthesized catalysts were used in the reduction of Methylene Blue (MB) and Rhodamine B (RhB) at room temperature. The Ag/ P.K. shell showed excellent catalytic activity in the reduction of these organic dyes. In addition, it was found that AgNPs/Apricot kernel shell can be recovered and reused several times without significant loss of catalytic activity.

**Keywords:** Ag Nanoparticles, Peach kernel shell, Salvia hydrangea,  $\text{NaBH}_4$ , Organic dyes