Archive of SID

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

**سال سوم، شماره‌ی ۱۱**
**تابستان ۱۳۹۱، صفحات۱۳ـ۷**

# سنتز دی اکسید تیتانیم به روش شیمی سبز

لیلا حجت کاشانی
گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی(ره)، تهران، ایران

## چکیده

سنتز ترکیبات شیمیایی با استفاده از موادی که با محیط زیست سازگار بوده و خطرناک و سمی نباشند، از اهداف شیمی سبز می‌باشد. در این مقاله، اصول شیمی سبز و دو روش برای سنتز دی اکسید تیتانیم ($TiO_2$) گردآوری شده‌اند. دی‌اکسیدتیتانیم یک فوتوکاتالیزور است که کاربردهای متعددی به خصوص در شیمی سبز دارد. این مقاله ابتدا به بررسی سنتز $TiO_2$ با استفاده از عصاره گیاهی به نام Nyctanthes Arbor-Tristis می‌پردازد و سپس سنتز این ماده را با استفاده از باکتری پلَنومیکروبیوم اس پی. مورد بررسی قرار می‌دهد.

**کلید واژه:** آبی متیلن، شیمی سبز، دی اکسید تیتانیم، تیتانیا، Nyctanthes Arbor-Tristis، پلَنومیکروبیوم اس پی.

www.SID.ir

Archive of SID



**مقدمه**

شیمی نقش بنیادی در پیشرفت تمدن آدمی داشته و جایگاه آن در اقتصاد، سیاست و زندگی روز به روز پررنگ تر شده است. با این همه، شیمی طی روند پیشرفت خود، که همواره با سود رساندن همراه بوده، آسیب های چشم گیری نیز به سلامت آدمی و محیط زیست وارد کرده است. شیمیدان‌ها در طی سال‌ها کوشش و پژوهش، مواد خاصی از طبیعت برداشت کرده‌اند و آن‌ها را به موادی تبدیل کرده‌اند که سلامت آدمی و محیط زیست را به چالش کشیده‌اند . این مواد به سادگی به چرخه‌ی طبیعی مواد باز نمی‌گردند و سال‌های زیادی به صورت زباله‌های آسیب‌رسان و همیشگی در طبیعت می‌مانند. در علم شیمی انقلابی سبز در حال شکل گیری است که نه تنها پایداری محیط و سود بخشی را به ارمغان می‌آورد بلکه از خطرات فاجعه‌های صنعتی نیز می کاهد.

شیمی سبز عبارت است از ساخت تولید محصولات جدید با استفاده از روش‌های جدیدی که با اهداف سه گانه محیط یعنی زیست پایدار – اقتصاد پایدار – و جامعه پایدار متناسب باشد. شبکه جهانی محیط زیست و شیمی‌دانان سبز برای شیمی سبز اصولی را مبتنی بر ۱۲ اصل مشخص نموده‌اند .

اصول ۱۲ گانه شیمی سبز عبارتند از:

( اصل اول) پیشگیری از تولید فرآورده های بیهوده: بهتر است که از ساخت و تولید زباله و سمپادهای سمی جلوگیری شود تا اینکه پس از تولید به فکر ضرر سمپادهای سمی و یا پاک کردن آن ها از محیط بشویم .

(اصل دوم) اقتصاد دائم، افزایش بهره وری از اتم: اقتصاد دائم به این مفهوم است که بازده واکنش های شیمیایی را افزایش دهیم .

(اصل سوم) طراحی فرآیندهای شیمیایی با آسیب کمتر: شیمی دانان در جایی که امکان دارد باید شیوه ایی را طراحی کنند و موادی را به کار ببرند یا تولید کنند که اثرات سوء کمتری برای آدمی یا محیط زیست داشته باشند.

(اصل چهارم) طراحی مواد و فرآورده های شیمایی سالم تر: فرآورده‌های شیمیایی باید به گونه ای طراحی شوند که با وجود کاهش خطر سمیت، کار خود را به خوبی انجام دهند.

(اصل پنجم) بهره‌گیری از حلال‌ها و شرایط واکنشی سالم‌تر: بهره‌گیری از مواد کمکی (مانند حلال‌ها و عامل‌های جدا کننده) تا جایی که امکان دارد به کمترین اندازه برسد و زمانی که به کار می‌روند از گونه‌هایی با آسیب کمتری باشند.

(اصل ششم) افزایش بازده انرژی: در فرآیندهای شیمیایی، روش‌های ساخت و جداسازی تا جایی که امکان دارد به گونه‌ایی طراحی شوند تا نیاز به انرژی را کاهش داده و در انتهای واکنش انرژی بیشتری تولید شود.

(اصل هفتم) بهره گیری از مواد اولیه باز یافت شدنی: واکنش های شیمیایی باید به گونه‌ایی طراحی شوند تا از مواد اولیه‌ایی که قابلیت باز یافت دارند بهره بگیریم.

(اصل هشتم) پرهیز از مشتق های شیمیایی: مانند بهره‌گیری از گروه‌های محدود کننده یا تغییرهای شیمیایی و فیزیکی گذرا که باید کاهش یابند، زیرا چنین مرحله‌هایی به واکنش گرهای اضافی نیاز دارند که می‌توانند فرآورده‌های بیهوده تولید کنند.

(اصل نهم) بهره‌گیری از کاتالیزورها: کاتالیزورها گزینشی بودن یک واکنش را افزایش داده و دمای مورد نیاز را کاهش می‌دهند. کاتالیزورها واکنش های جانبی را به کمترین اندازه می‌رسانند، میزان تبدیل شدن واکنش‌گرها به فرآورده های نهایی را افزایش می‌دهند.

(اصل دهم) طراحی برای تخریب پذیر بودن محصولات: فرآورده‌های شیمیایی باید به گونه‌ای طراحی شوند که در پایان محصولات به صورتی باشند که در طبیعت تخریب پذیر بوده و در محیط زیست سریعتر تجزیه شوند.

(اصل یازدهم) تخمین زمان واقعی یک واکنش برای پیشگیری از آلودگی: پی‌گیری پیشرفت یک واکنش بسیار دارای اهمیت است تا زمان کامل شدن واکنش را محاسبه کنیم زیرا فراورده های ناخواسته جانبی پس از کامل شدن یک واکنش شیمیایی تولید می‌شوند .

www.SID.ir

Archive of SID



(اصل دوازدهم) کاهش احتمالی روی‌دادهای نـاگوار: یـک راه برای کاهش احتمال رویدادهای شیمیایی ناخواسته، بهره گیری از واکنش‌گرها و حلال‌هایی است که احتمال انفجار، آتـش سـوزی و آزاد شـدن ناخواسـته‌ی مـواد شـیمیایی را کاهش می‌دهند. [1]

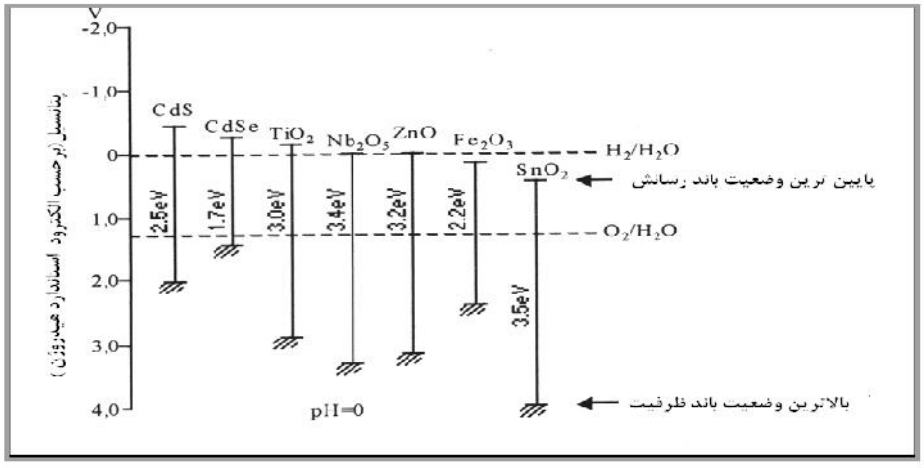
از موادی که در پاک سازی محیط زیسـت کـار بـرد دارنـد می‌توان دی اکسید تیتانیم یا تیتانیا[1] (TiO2) را نـام بـرد کـه یک مـاده معـدنی ارزان قیمـت و بـی ضـرربوده و مصـارف تجاری و صنعتی گسترده ای از جملـه پیگمـان رنگـی، مـاده ضد آفتاب در مـواد آرایشـی و غیـره دارد. $TiO_2$ هـم‌چنـین یک نیمه هـادی اسـت کـه دارای بانـد شـکاف[2] پهنـی بـوده (شکل۱) که در مجاورت اشعه UV نزدیک و یـا اشـعه‌هـای با انرژی‌های بالاتر، اثر فعالیت نوری[3] نشان داده و فوتون‌هـا را جـذب مـی‌کننـد و آن‌هـا را تبـدیل بـه انـرژی شـیمیایی احیاکننده[4] می‌کنند[2]

تیتانیا با برخی از قوانین شیمی سبز سازگار است:

۱- $TiO_2$ یک ماده معدنی ارزان قیمت و بی ضرر بوده و در برابر خوردگی های شیمیایی یا فوتو شیمیایی مقاوم است.

۲- $TiO_2$ به صـورت فوتوکاتـالیزور[5] مـی‌توانـد در شـرایط ملایم تحت فشار اتمسفر و دمای اتاق عمل کند.

۳- تیتانیا نیمـه هـادی اسـت کـه مـی‌توانـد بازیافـت شـده و دوباره مصرف شود. [2]




شکل ۱: مقایسه پهنای باند شکاف در تیتانیا با نیمه هادی های دیگر[3]

1-Titania
2-Band gap
3-Photoactivity
4-Chemical redox energy
5-Photocatalyst

www.SID.ir

Archive of SID



تاکنون بیشتر فعالیت‌های تحقیقی در مورد کاربرد واکنش‌های انتقال الکترون $TiO_2$ در محیط زیست از جمله اثر $TiO_2$ بر روی فاضلاب‌ها و پساب‌های حاوی فلزات سمی مانند(Cr(IV یا Hg(II) و هم‌چنین بازیافت فلزات با ارزش به روش احیا کردن با کمک نیمه هادی‌های دیگری مانندPt،pd Ag یا Au نتایج رضایت بخشی داشته است. در هر حال بیشتر تحقیقات بر روی اکسیداسیون حساس نوری آلوده کننده‌های آلی در فاز- های آبی و گازی در مجاورت $TiO_2$و توسط اکسیژن متمرکز شده است (واکنش۱).[2]

$$\text{ترکب آلی}+O_2 \xrightarrow[E_{h\neg}>E_g\,,TiO_2]{} \text{اسیدهای‌معدنی}+CO_2+H_2O$$

(واکنش۱)

یکی دیگر از کاربردهای جالب تیتانیا استفاده آن در سنتز مواد آلی است. انرژی شیمیایی تولید شده توسط $TiO_2$ که از طریق نور فعال می شود برای ابداع روش های جدیدی از اکسیداسیون و احیا در جهت سنتز مواد آلی است. بهبود بخشیدن به بهره وری این روش ها و انتخابی کردن آن ها جزو اهداف شیمی سبز است که به طور مثال می توان اجتناب از حلال‌های سمی و استفاده از فوتون ها خورشیدی به عنوان یک واکنش دهنده به جای کاتالیزور های خطرناک را نام برد. [2]

نانوذرات $TiO_2$ دارای خواص اپتیکی، دی الکتریک، ضد میکروبی و کاتالیزوری دارند. برخی از روش‌های سنتز $TiO_2$ ممکن است خطرناک و گران باشند. برای سنتزی که مطابق با شیمی سبز و محیط زیست باشد، انتخاب حلال و ترکیبات غیر سمی و عوامل احیا کننده مناسب، مهم است. اخیراً برای سنتز نانوذرات از باکتری، قارچ و عصاره گیاهان استفاده می- کنند. استفاده از عصاره گیاهان مزایایی مانند دسترسی آسان، بی خطر بودن وموافق بودن با محیط زیست را دارا است. [4]

در این مقاله ما به بررسی دو روش آسان و موافق با طبیعت برای سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیم می‌پردازیم. در روش اول از عصاره یک گیاه و در روش دوم از یک میکرو- ارگانیسم برای تهیه نانوذرات TiO2 استفاده می‌شود.

## روش آزمایش

### ۱)روش اول

یاس مرجانی یا یاس شب گل با نام علمی Nyctanthes Arbor-Tristis گیاهی از تیره Eudicots، رده Asterids ، راسته Lamiales، خانواده Oleaceae، جنس Nyctanthes و گونه N.arbor-tristis می‌باشد. این گیاه را می‌توان از هندوستان تهیه کرد.

برای تهیه نانو ذرات تیتانیا، ابتدا برگ‌های این گیاه به خوبی شسته می‌شوند تا خاک و گرد و غبار آن‌ها برطرف شود. سپس برگ‌ها را به مدت ۱۵ روز در سایه و در محیطی عاری از گرد و غبار و در دمای اتاق می‌گذارند تا برگ‌ها خشک شوند. پس از ۱۵ روز، برگ‌ها را خرد و ریز کرده و سپس آسیاب و الک می‌کنند تا نرم‌ترین و ریزترین پودر ممکن به دست آید. سپس۱گرم از پودر به دست آمده را با ۵۰ میلی لیتر اتانول مخلوط کرده و مخلوط حاصل به مدت ۵ ساعت تحت دمای$^0C$ ۵۰ در رفلاکس قرار می‌گیرد. پس از اتمام ۵ ساعت مخلوط به دست آمده را توسط کاغذ صافی واتمن شماره ۱ صاف می‌شود تا محلول زیر صافی که حاوی عصاره اتانولی شده برگ‌ها است، به دست آید.

محلول حاصل به یک ظرف ارلن مایر که حاوی تیتانیم تترا ایزوپروکسید[6] است، اضافه می کنند و مخلوط حاصل را تحت دمای$^0C$ ۵۰ و هم زدن مداوم قرار می‌دهند.

پس از ۴ ساعت هم‌زدن مداوم، مخلوط حاصل را در دستگاه سانتریفوژ با سرعت rpm ۱۰۰۰ به مدت ۱۵ دقیقه قرار می‌دهند تا نانوذرات دی اکسید تیتانیم تشکیل شوند. سپس ذرات سانتریفوژ شده، با اتانول شسته شده و دوباره در دستگاه سانتریفوژ با سرعت rpm ۵۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده می‌شوند .

در مرحله بعدی، ذرات به دست آمده خشک و آسیاب شده و در کوره ای با درجه حرارت $^0C$ ۵۰۰ به مدت ۳ ساعت قرار داده می شوند تا برشته و تکلیس[7] شوند. نانو ذرات به دست آمده برای آزمایشات آنالیتیکی آماده هستند[4] .

6-Titanium tetraisoperoxide
7-Calcinate

www.SID.ir

Archive of SID



**۲)روش دوم**

در این روش به جای عصاره گیاه از یک نوع باکتری به نام پلَنومیکروبیوم اس پی. [۸] که از بستنی ذوب شده به دست می آید استفاده می‌شود. این باکتری از تیره FirmiCutes، رده Bacili، راسته Bacillales، خانواده Planococcaceae، جنس Planomicrobium و گونه Planomicrobium sp. می‌باشد.

ابتدا نمونه‌هایی از بستنی تهیه می‌شود و پس از رقیق شدن بر روی ظروف آگار مغزی پخش داده می شوند. سپس ظروف به مدت یک هفته در محلی با دمای $۲۷^0$C قرار داده می‌شوند تا میکروارگانیسم مورد نظر به دست آید.

در مرحله بعد، پلنومیکروبیوم اس پی. کشت شده را به مدت ۲۴ ساعت در محلولی از آب مقطر و مواد مغزی مناسب قرار می-دهند تا باکتری مورد نظر رشد کند. پس از ۲۴ ساعت، ۲۵ میلی لیتر از این محلول برداشته شده و به آن ۷۵ میلی لیتر آب مقطر استریل شده به همراه مواد مغزی اضافه می‌شود تا محلول اولیه برداشته شده چهار برابر رقیق شود. این محلول را نیز به مدت ۲۴ ساعت نگه می دارند تا میکروارگانیسم باز هم رشد کند. پس از آن ۰/۰۲۵ گرم $TiO_2$ به این محلول اضافه شده و مخلوط حاصل توسط یک حمام آب گرم به مدت ۱۰-۲۰ دقیقه تا دمای $۵۰^0$C حرارت داده می‌شود تا رنگ سفیدی در ته ظرف ایجاد شود. سپس محلول را سرد کرده و به مدت ۲۴ ساعت در محلی با دمای اتاق قرار می‌گیرد. پس از ۱۲ تا ۴۸ ساعت رسوب سفید رنگی در ته ظرف ته نشین می‌شود.[5]

**مقایسه نتایج**

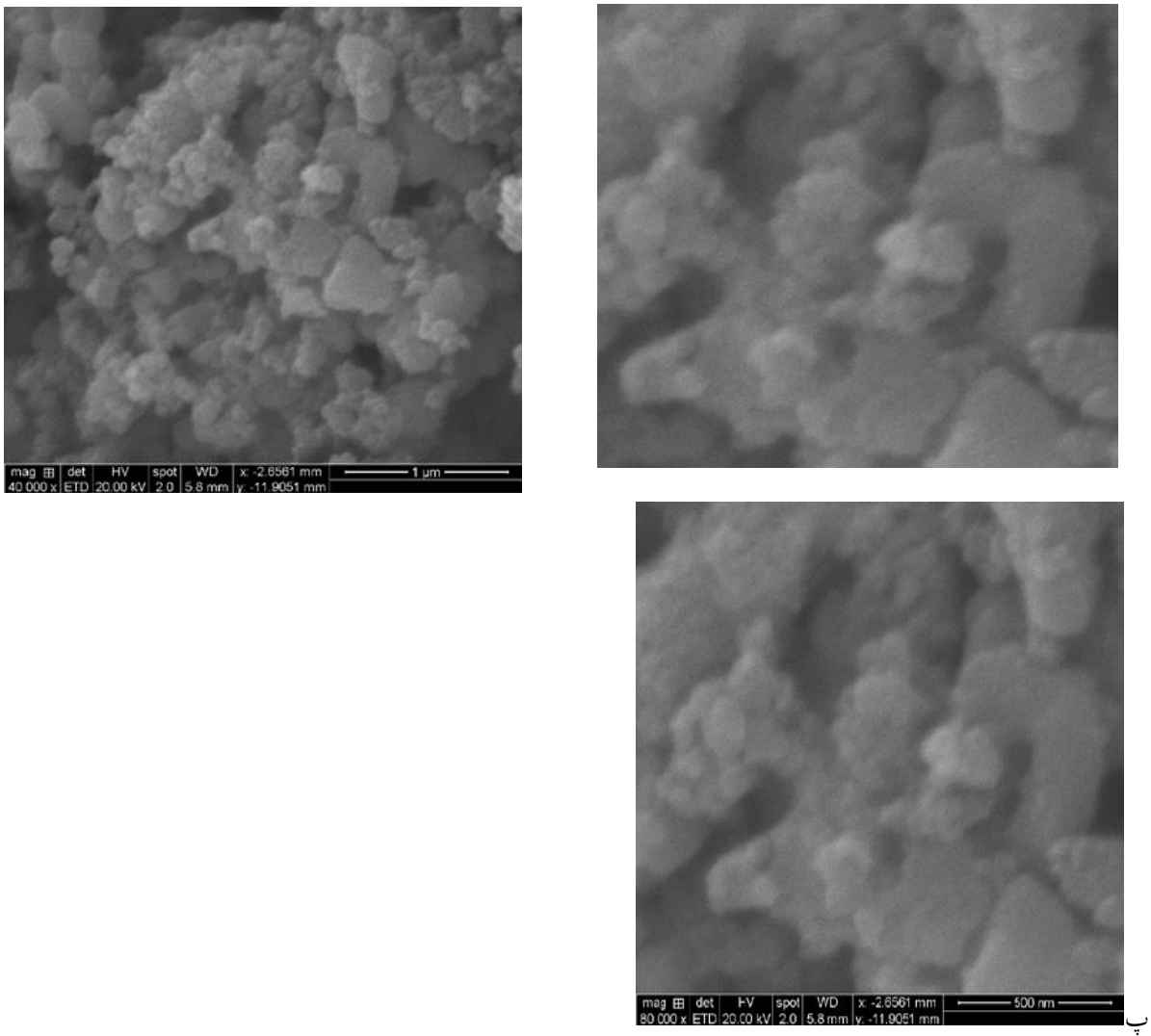
در روش تهیه دی‌اکسید تیتانیم با استفاده از عصاره گیاه، اندازه ذرات و مورفولوژی نانوذرات تیتانیا حاصل را می‌توان از مشاهده تصاویر به دست آمده با میکروسکوپ اسکن کننده الکترون (SEM )[۹] آن ها استفاده کرد. اندازه گیری-های SEM توسط دستگاه JEOL JSM 6390 انجام می‌شود که دریک ولتاژ شتاب دهنده[۱۰] در kV ۱۵ عمل می‌کند. شکل(۲) تصاویر SEM نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم حاصل از استفاده از عصاره برگ‌های گیاه Nyctanthes Arbor-Tristis را در دمای $۵۰^0$C نشان می‌دهد. مطالعه ابعاد مورفولوژی این ذرات در این تصاویر، میانگین اندازه این نانوذرات را در حدود ۱۰۰-۱۵۰nm نشان می‌دهد. در حالی که شکل این نانوذرات به طور یکنواخت بوده و تقریباً کروی هستند[4].

8-Planomicrobium sp.
9-Scanning electron microscopic
10- Accelerating voltage

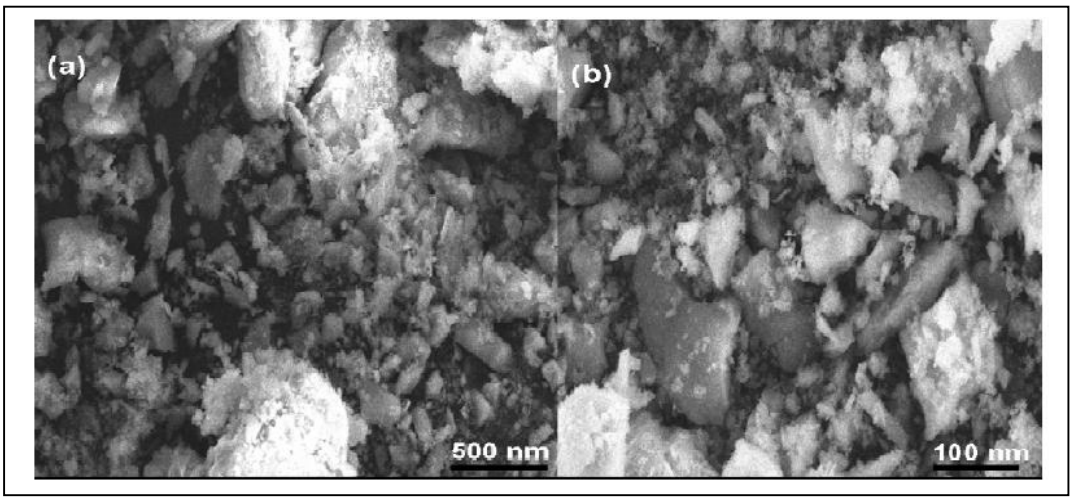
www.SID.ir

Archive of SID






شکل۲: تصاویر SEM نانوذرات دی اکسید تیتانیم به دست آمده از عصاره برگ های گیاه Nyctanthes Arbor-Tristis [4]




شکل۳: تصاویر SEM نانوذرات دی اکسید تیتانیم به دست آمده از .Planomicrobium sp [5]

www.SID.ir

Archive of SID



شکل (۳) تصاویر SEM به‌دست آمده نانو ذرات تیتانیا حاصل از روش استفاده از میکروارگانیسم برای تهیه دی‌اکسید تیتانیم را نشان می‌دهد. با مشاهده تصاویر اندازه ذرات را می‌توان در محدوده ۱۰۰-۵۰۰nm تخمین زد. هم‌چنین این تصاویر نشان می‌دهند که این ذرات، انباشته و متراکم هستند و شکل آن‌ها نامنظم است .[5]

## نتیجه

استفاده از عصاره گیاهان و میکروارگانیسم‌ها در سنتز ترکیبات، به ویژه نانوذرات، روش‌های جدیدی می‌باشند که با محیط زیست سازگار بوده و مطابق با اصول شیمی سبز می‌باشند. از مزیت‌های دیگر این روش‌ها می‌توان سادگی آزمایش، مواد اولیه ارزان‌تر، کاهش هزینه‌ها، صرفه‌جویی در وقت و سمیت کم‌تر را نام برد.

## منابع

1-The 12 principle of green chemistry. Anastas, P. T. and Warner, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press: New York, p. 30, 1998.

2-Development of soft chemical processes:preparation of TiO2 films and powders at low temperature. PhD Thesis. David Gutiérrez Tauste. Guide professor: Dr. Jose Antonio Ayllon Esteve. Published by Bellaterra. University of Autònoma de Barcelona. 2008.

3- Nanocoatings and Ultra-Thin Films: Technologies and Applications (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering). I.Tiginyanu and Abdel Salam Hamdy Makhlouf (editors). First edition. September 2011. ISBN-10: 1845698126 , ISBN-13: 978-1845698126.

4- Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles by Nyctanthes Arbor-Tristis leaves extract. M. Sundrarajan, S. Gowri . Chalcogenide Letters Vol. 8, No. 8, p. 447-451. August 2011.

5- Novel eco-friendly synthesis of titanium oxide nanoparticles by using Planomicrobium sp. and its antimicrobial evaluation.C. Malarkodi, K. Chitra, S. Rajeshkumar, G. Gnanajobitha, K. Paulkumar, M. Vanaja and G. Annadurai. Pelagia Research Library.Der Pharmacia Sinica, Vol. 4, No. 3 , p.59-66, 2013.

www.SID.ir