

سنتز سبز نانوذرات SnO₂ بر روی بنتونیت و بررسی فعالیت کاتالیزوری نوری آن در تخریب اریوکروم بلک T

مونس هنرمند^{۱*}، مرتضی گل محمدی^۲، جواد حافظی بختیاری^۳

۱- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران، صندوق پستی: ۹۷۱۹۸۶۶۹۸۱

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران، صندوق پستی: ۹۷۱۹۸۶۶۹۸۱

۳- دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، ایران، صندوق پستی: ۹۷۱۹۸۶۶۹۸۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۸/۲۰

چکیده

در این تحقیق، از عصاره آویشن برای سنتز سبز نانوذرات اکسید قلع بر روی بستر بنتونیت (SnO₂ NPs@bent) استفاده شد. عصاره آبی آویشن به عنوان یک عامل کاهنده موثر و پایدارکننده سبز در این روش سنتزی ایفای نقش کرد. SnO₂ NPs@bent توسط روش‌های مختلف همچون طیف‌سنجی فوریه زیر قرمز (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) مورد شناسایی قرار گرفت. پس از اطمینان از سنتز موفقیت‌آمیز SnO₂ NPs@bent، فعالیت کاتالیزوری نوری آن برای تخریب ماده رنگزای آلی اریوکروم بلک T در معرض نور مستقیم خورشید مورد بررسی قرار گرفت. این کاتالیزور جدید، فعالیت کاتالیزوری خوبی از خود به نمایش گذاشت، به طوری که پیک مشخصه اریوکروم بلک T در طیف UV با گذشت زمان کاهش یافت تا اینکه پس از گذشت ۵ ساعت به طور کامل ناپدید شد. در این تحقیق نه در مرحله سنتز کاتالیزور و نه در مرحله تخریب ماده رنگزای آلی از هیچ ماده شیمیایی و حلال سمی استفاده نشد و تمام شرایط سبز و ایمن بود.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات SnO₂، بنتونیت، آویشن، ماده رنگزای آلی.

Green Synthesis of SnO₂ Nanoparticles on Bentonite and Study of Its Photocatalytic Activity for Degradation of Eriochrome Black T

M. Honarmand*, M. Golmohammadi, J. Hafezi Bakhtiari

Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, P. O. Box: 9719866981, Birjand, Iran

Received: 18-06-2019

Accepted: 26-11-2019

Available online: 10-11-2020

Abstract

In this study, thyme extract was used for green synthesis of tin oxide nanoparticles on bentonite (SnO₂ NPs@bent). The aqueous extract of thyme was applied as an effective reducing agent and a green stabilizer in this synthetic approach. SnO₂ NPs@bent was characterized by various methods such as infrared Fourier spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy diffraction spectroscopy (EDS). After the assurance of the successful synthesis of tin oxide nanoparticles on bentonite, its photocatalytic activity was investigated for the degradation of the organic dye of eriochrome black T, under direct sunlight. The new catalyst exhibited a good catalytic activity, so that the related peak to the eriochrome black T in the UV spectrum decreased over time, until it disappeared completely after 5 hours. In this study, no chemicals or toxic solvents were used, neither in stage of the catalyst production nor in stage of the organic dye degradation, and all conditions were green and safe. J. Color Sci. Tech. 14(2021), 247-254©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: SnO₂ nanoparticles, Bentonite, Thyme, Organic dye.

۱- مقدمه

دارد. در تحقیقی که توسط زیلوویسی و همکارانش انجام شد، اجزا فنولی عصاره آبی آویشن شناسایی و مشخص گردید که ترکیبات فلاونوئیدی به نام‌های لوتولین، آپیژنین و نارنگین به مقدار زیاد در عصاره آویشن یافت می‌شوند [۲۹]. از آنجایی که ترکیبات فلاونوئیدی در عصاره گیاهان، سبب احیا یون‌های فلزی و تبدیل آن‌ها به نانوذرات فلزی می‌شوند [۳۰]، بنابراین عصاره برگ‌های آویشن می‌توانست محیط مناسبی برای سنتز نانوذرات SnO_2 محسوب شود. در سنتزهای نانوذرات، به سبب کوچکی بیش از حد ابعاد ذرات، تا حدودی کلوخه‌شدن نانوذرات صورت می‌پذیرد. برای رفع این مشکل می‌توان از یک ماده به عنوان بستر برای نانوذرات استفاده کرد. در این تحقیق از آنجایی که هدف استفاده از یک کاتالیزور مناسب برای حذف مواد رنگزای آلی است، استفاده از یک جاذب طبیعی در کنار نانوذرات SnO_2 می‌تواند باعث بهره‌وری فرآیند جذب و تخریب آلاینده‌ها گردد. بدین منظور از بنتونیت که یک خاک رس طبیعی است، استفاده شد. از علل دیگر انتخاب بنتونیت، می‌توان فراوانی معادن آن در استان خراسان جنوبی، قیمت پایین، پایداری حرارتی بالا، ظرفیت جذب بالا و عدم سمیت را ذکر برد. بنابراین در این مطالعه، نانوذرات SnO_2 با استفاده از عصاره آویشن، سنتز و بر روی بستر بنتونیت (SnO_2 NPs@bent) تثبیت شد. سپس از این نانوکاتالیزور جدید برای تخریب ماده رنگزای آلی اریوکروم بلک T در حضور نور مستقیم خورشید استفاده گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

در تمامی مراحل از آب دویار تقطیر استفاده شد. نمک $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ از شرکت سیگما-آلدریج (Cas number: 10025-69-1) خریداری شد. طیف‌های XRD با استفاده از دستگاه Philips X'pert diffractometry (PW 1800) بدست آمد. طیف FT-IR با استفاده از طیف‌سنج Thermo Nicolet Smart Golden Gate MKII single reflection ATR ثبت گردید. موفولوژی و عناصر موجود در SnO_2 NPs@bent با استفاده از دستگاه ZEISS, EVO18 بدست آمد.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- تهیه عصاره آویشن

برگ‌های آویشن از کوهستان‌های رشته کوه زاگرس در ایران جمع آوری و پس از شستن با آب در سایه به مدت یک هفته خشک گردید. سپس در هاون، پودر گردید و ۲۰ گرم از پودر آویشن در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب به مدت نیم ساعت در دمای 80°C تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت. پس از آن، محلول حاوی عصاره آویشن سانتریفیوژ شد و برای استفاده‌های بعدی در یخچال قرار گرفت.

امروزه مصرف بیش از اندازه مواد رنگزا در صنایع مختلف باعث ایجاد آلودگی‌های فراوانی می‌شود. استفاده از این ترکیبات در محصولات نساجی، صنایع غذایی، چرم، کاغذ، پلاستیک و آرایشی اجتناب‌ناپذیر است. این مواد رنگزای آلی نه تنها به شدت سمی هستند، بلکه توسط فرآیندهای طبیعی به راحتی تجزیه نمی‌شوند و تا مدت‌ها در محیط زیست اثرات مخرب خود را به جا می‌گذارند [۱]. برای مثال، حضور مواد رنگزای آلی در آب‌ها، مانع از نفوذ نور خورشید به درون آب شده و فرآیند فوتوسنتز را برای گیاهان آبی دچار اختلال می‌کند [۲]. این ترکیبات در انسان‌ها نیز اثرات مخربی بر روی سیستم گوارش و پوست دارند. بنابراین در چند سال اخیر، تحقیق بر روی تخریب مواد رنگزای آلی بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است [۳، ۴].

یکی از روش‌های جدید برای تخریب و حذف آلاینده‌های آلی، استفاده از نانوذرات می‌باشد [۵]. امروزه توجه دانشمندان به نانوذرات با خاصیت کاتالیزوری نوری معطوف شده است [۶-۸]. نانوذرات SnO_2 به دلیل دارا بودن شکاف باند وسیع در حدود 3.6 eV و تحرک الکترونی $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ تا $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ خاصیت کاتالیزوری نوری عالی را از خود نشان می‌دهند [۹]. به دلیل، این ویژگی خاص، از نانوذرات SnO_2 می‌توان به عنوان الکتروکاتالیزور شفاف در سلول‌های خورشیدی، حس‌گرهای گازی، دستگاه فوتورسانا و فوتوشیمیایی در نمایشگرهای بلور مایع و باتری‌های یون لیتیم استفاده کرد [۱۰]. کاربردهای گسترده نانو ساختارهای SnO_2 ، موجب شده است روش‌های مختلفی همچون پیرولیز [۱۱]، هیدروترمال [۱۲]، رسوب بخار شیمیایی [۱۳] و سل-ژل [۱۴] برای سنتز این ترکیبات ارائه شود. روش‌های فیزیکی سنتز نانوذرات گران قیمت هستند و در روش‌های شیمیایی از حلال‌ها، احیاکننده‌ها و پایدارکننده‌های سمی و گران قیمت استفاده شده است [۱۵-۱۸]. از این رو باتوجه به ضرورت صرفه‌جویی در انرژی و حفظ محیط‌زیست، استفاده از روش‌های سبز برای سنتز نانوذرات در حضور عصاره گیاهان به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۱۹-۲۲]. سنتز سبز نانوذرات در حضور گیاهان به دلیل سهولت فراوان و شرایط ملایم به عنوان یک روش ارزشمند و اقتصادی در مقیاس بزرگ می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. تاکنون از عصاره گیاهان آووکادو [۲۳]، کاملیا سیننسیس [۲۴]، روبوس [۲۵]، گواوا [۲۶] و عناب [۲۷] برای سنتز نانوذرات SnO_2 استفاده شده است.

آویشن گیاهی از تیره نعناعیان می‌باشد که بیشتر در مناطق کوهستانی رشد می‌کند. برگ‌های این گیاه معطر، به عنوان ادویه در غذا و همچنین به عنوان دارو برای درمان بیماری‌های مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۸]. بررسی دانشمندان نشان داده است که در عصاره برگ‌های این گیاه ترکیبات فنولی به ویژه فلاونوئید وجود

محلول ppm ۱۰۰ از ماده رنگزای اریوکروم بلک T درون یک لوله آزمایش ریخته شده و حدود ۸۰ میلی‌گرم از کاتالیزور SnO₂@bent NPs به آن افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی برای ایجاد تعادل جذب-واجذب در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد تحت اختلاط شدید قرار گرفت. سپس مخلوط به محیط روباز منتقل و به مدت ۳۰، ۶۰، ۱۵۰ و ۳۰۰ دقیقه تحت اختلاط کامل در تماس مستقیم با نور خورشید قرار داده شد. پس از انجام واکنش، به کمک سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ rpm و به مدت ۵ دقیقه کاتالیزوری نوری از محصولات واکنش جدا شد. غلظت ماده رنگزای باقی‌مانده در محلول با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنج UV-Visible تعیین شد و بازه فرآیند تخریب کاتالیزوری نوری از روی رابطه ۱ به دست آمد.

$$DE(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه DE معرف بازده تخریب کاتالیزوری نوری و C_f و C₀ به ترتیب غلظت اولیه و نهایی ماده رنگزای اریوکروم بلک T را نشان می‌دهند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز و شناسایی نانوذرات SnO₂ بر روی بستر

بنتونیت

مراحل سنتز سبز نانوذرات SnO₂ بر روی بستر بنتونیت در حضور عصاره آویشن به صورت طرح‌واره در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، بدون حضور هیچ‌گونه عامل احیاکننده یا پایدار کننده نانوذرات SnO₂ بر روی بستر بنتونیت سنتز شدند.

۲-۲- سنتز سبز نانوذرات SnO₂ در حضور عصاره آویشن

۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰,۰۵ مولار SnCl₂.2H₂O تهیه و به مدت چند دقیقه توسط هم‌زن مغناطیسی در دمای اتاق هم زده شد. سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر عصاره آویشن به تدریج و قطره قطره در بازه زمانی نیم ساعت به محلول SnCl₂.2H₂O در حال هم‌خوردن افزوده شد. پس از اتمام افزودن عصاره، محلول حاصل تحت دمای ۸۰ °C به مدت نیم ساعت دیگر هم‌زده شد. رسوب‌های خاکی رنگ تولید شده توسط سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ rpm جدا و چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد. این رسوب‌ها پس از خشک‌شدن در دمای اتاق، داخل کوره به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ °C قرار گرفتند.

۲-۳- سنتز سبز نانوذرات SnO₂ بر روی بستر بنتونیت در

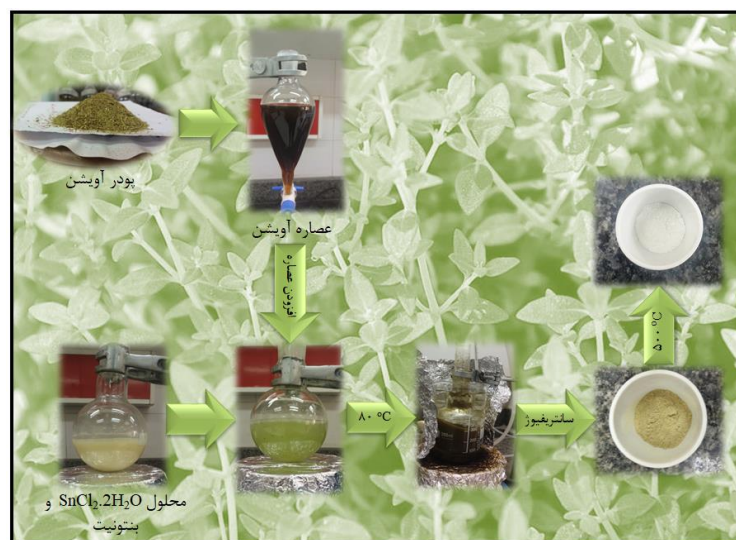
حضور عصاره آویشن

۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰,۰۵ مولار SnCl₂.2H₂O و ۲ گرم بنتونیت به مدت نیم ساعت بر روی هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. عصاره آویشن به تدریج و قطره قطره در بازه زمانی نیم ساعت به محلول SnCl₂.2H₂O در حال هم‌خوردن افزوده شد. پس از اتمام افزودن عصاره، محلول SnCl₂.2H₂O و عصاره تحت دمای ۸۰ °C به مدت نیم ساعت دیگر هم زده شد. رسوب‌های خاکی رنگ تولید شده توسط سانتریفیوژ با دور ۶۰۰۰ rpm جدا و چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد. این رسوب‌ها پس از خشک‌شدن در دمای اتاق، داخل کوره به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ °C قرار گرفتند.

۲-۴- تخریب کاتالیزوری نوری اریوکروم بلک T در حضور

SnO₂ NPs@bent

در آزمایش‌های مربوط به تخریبی کاتالیزوری نوری، ۱۵ میلی‌لیتر از



شکل ۱: سنتز نانوذرات SnO₂ بر روی بستر بنتونیت در حضور عصاره آویشن.

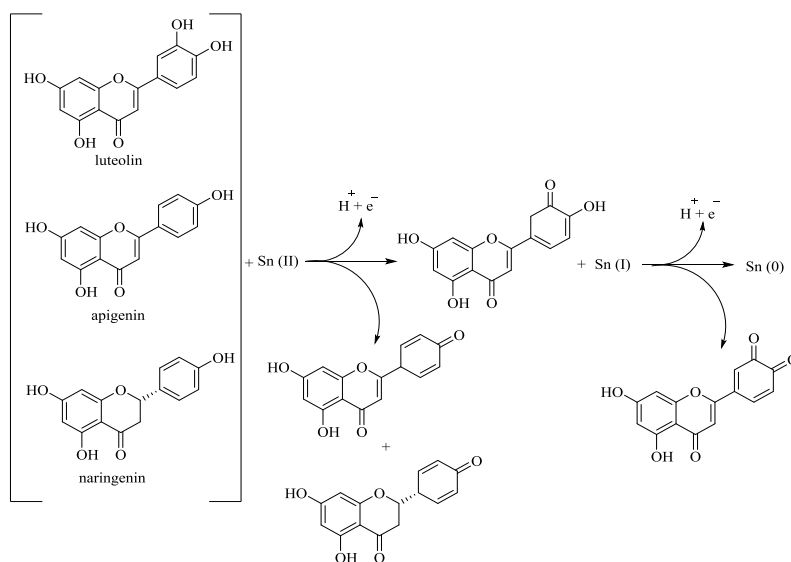
تمامی این پیک‌ها، باتوجه به گروه‌های عاملی موجود در $\text{SnO}_2\text{NPs}@bent$ قابل پیش‌بینی بود و حکایت از سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات SnO_2 بر روی بستر بنتونیت دارد.

شکل ۴، طیف XRD $\text{SnO}_2\text{NPs}@bent$ را نشان می‌دهد. پیک‌های پراش واقع شده در 2θ های ۲۰٫۱، ۲۱٫۹۸، ۲۷٫۲۳ و ۳۶٫۱۵ مربوط به صفحات بنتونیت و پیک‌های ظاهر شده در 2θ های ۳۴٫۱۹، ۵۲٫۳۲، ۵۵٫۴۹، ۶۲٫۴۲ و ۶۶٫۵۵ مربوط به نانوذرات SnO_2 با کد (JCPDS 77-0448) می‌باشد [۳۴]. تمامی این پیک‌ها، حضور نانوذرات SnO_2 بر روی صفحات بنتونیت را تایید می‌کند.

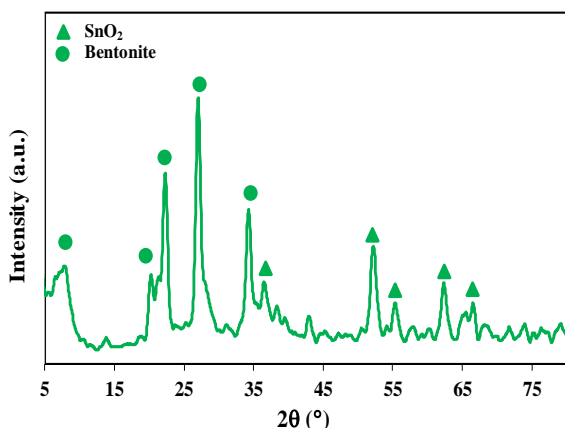
ریخت‌شناسی $\text{SnO}_2\text{NPs}@bent$ با استفاده از SEM تعیین شد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، نانوذرات کروی شکل SnO_2 بر روی صفحات بنتونیت کاملاً قابل مشاهده است. ترکیب شیمیایی اجزا تشکیل دهنده $\text{SnO}_2\text{NPs}@bent$ نیز به وسیله EDS مشخص گردید (شکل ۵).

عصاره آویشن به دلیل داشتن ترکیبات فلاونوئیدی (لوتولین، آپیزنین و نارنگین)، سبب احیا یون‌های فلزی Sn(II) و تبدیل آن‌ها به نانوذرات فلزی Sn(0) می‌شود (شکل ۲). بعد از تولید نانوذرات Sn(0) و قرار گرفتن در داخل کوره با دمای 500°C ، نانوذرات Sn(0) به نانوذرات SnO_2 تبدیل شد.

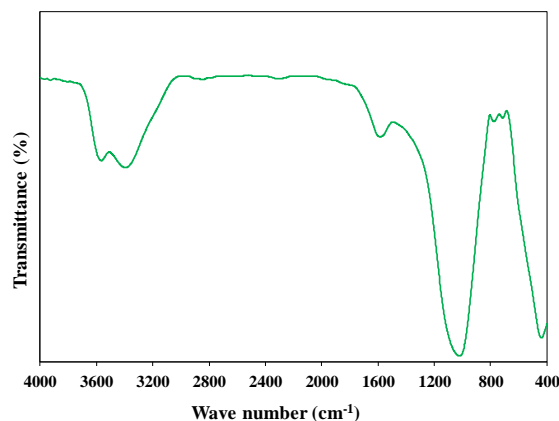
پس از سنتز نانوذرات بر روی بستر بنتونیت، برای تعیین حضور گروه‌های عاملی مختلف در $\text{SnO}_2\text{NPs}@bent$ از آزمون FT-IR استفاده شد (شکل ۳). همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، پیک‌های ظاهر شده در 3412 و 3590 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل آزاد و گروه‌های درگیر با پیوند هیدروژنی می‌باشند [۳۱]. پیک مشاهده شده در حوالی 1630 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی O-H تعلق دارد. همچنین پیک‌های جذبی در نواحی 1100 cm^{-1} و 460 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی Si-O-Si [۳۲] در ساختمان بنتونیت و Sn-O [۳۳] است.



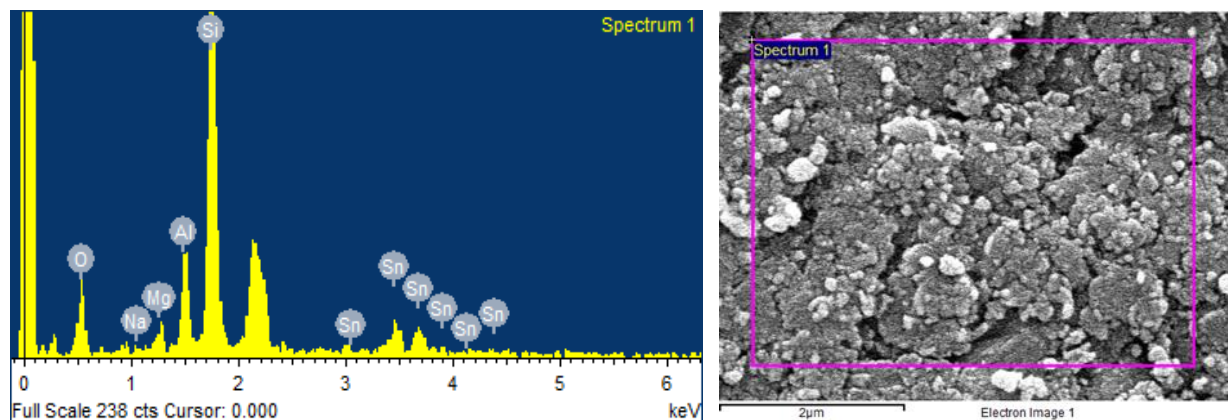
شکل ۲: تبدیل نمک Sn(II) به نانوذرات Sn در حضور ترکیبات فلاونوئیدی موجود در عصاره آویشن.



شکل ۴: طیف XRD نانوذرات SnO_2 بر روی بستر بنتونیت.

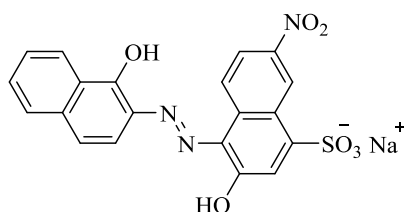


شکل ۳: طیف FTIR نانوذرات SnO_2 بر روی بستر بنتونیت.

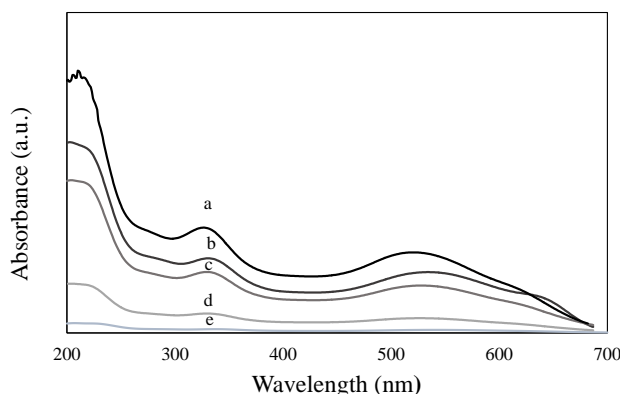


شکل ۵: تصویر SEM (راست) و طیف EDS (چپ) نانوذرات SnO₂ بر روی بستر بنتونیت.

این امر یک موفقیت بزرگ محسوب می‌شود.



شکل ۶: ساختار شیمیایی اریوکروم بلک T.



نمودارها	مدت زمان قرار گرفتن محلول اریوکروم بلک T در معرض کاتالیست
a	-
b	۰٫۵ ساعت
c	۱ ساعت
d	۲٫۵ ساعت
e	۵ ساعت

شکل ۷: طیف UV مربوط به خوراک و محصول واکنش در زمان‌های مختلف.

حضور عناصر قلع و اکسیژن مربوط به نانوذرات SnO₂ و عناصر سیلیسیم، آلومینیم، منیزیم، سدیم و اکسیژن مربوط به بنتونیت، حکایت از سنتر موفقیت‌آمیز SnO₂NPs@bent دارد.

۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیستی SnO₂NPs@bent

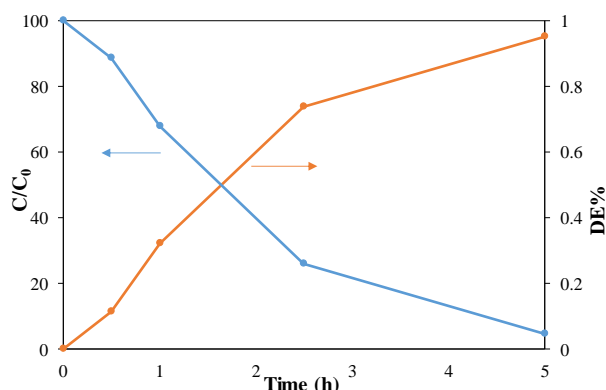
پس از شناسایی SnO₂NPs@bent، فعالیت کاتالیزوری آن برای تخریب ماده رنگزای آلی اریوکروم بلک T مورد بررسی قرار گرفت. ساختار شیمیایی اریوکروم بلک T در شکل ۶ نمایش داده شده است. نتایج نشان داد که SnO₂NPs@bent قابلیت بسیار بالایی در تخریب اریوکروم بلک T در یک محیط آبی دارد. طیف UV به دست آمده از محلول‌ها بعد از زمان‌های مختلف واکنش در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است با افزایش زمان واکنش شدت پیک مشخصه اریوکروم بلک T در حدود ۵۳۰ nm به مرور کاهش می‌یابد تا اینکه پس از ۵ ساعت به‌طور کامل ناپدید می‌شود. این نتایج به نوبه خود قابلیت کاتالیزوری نوری بالای SnO₂NPs@bent را تأیید می‌کند.

علاوه بر این برای قضاوت دقیق‌تر، تغییرات غلظت نرمالیزه شده ماده رنگزای مورد نظر و همچنین بازده تخریب (DE/%) آن با زمان واکنش در شکل ۸ ترسیم شده است که همگی حاکی از تخریب بالای اریوکروم بلک T در حضور SnO₂NPs@bent و نور مستقیم خورشید داشت.

در این کار تحقیقاتی، نه تنها در کلیه مراحل انجام واکنش از هیچ حلال و ماده سمی استفاده نشد، بلکه همچنین از نور خورشید و مواد طبیعی مانند آب‌ویشن و بنتونیت بهره گرفته شد. نتایج بدست آمده از بررسی فعالیت کاتالیزوری SnO₂NPs@bent در تخریب اریوکروم بلک T با چند کار تحقیقاتی دیگر که در چند سال اخیر چاپ شده‌اند، مقایسه گردید. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، کاتالیزور SnO₂NPs@bent توانست غلظت بالای ماده رنگزا را با بازده بسیار بالا در معرض نور مستقیم خورشید تخریب نماید که

جدول ۱: مقایسه فعالیت کاتالیزورهای مختلف در تخریب ماده رنگزای آلی اریوکروم بلک T.

مرجع	بازده (%)	مدت زمان	غلظت ماده رنگزا (ppm)	مقدار کاتالیزور (g)	کاتالیزور
[۳۵]	۸۲	۹۰ دقیقه	۲۵	۰,۰۲۵	نانوذرات TiO_2
[۳۶]	۸۵	۹۰ دقیقه	۲۰	۰,۱	نانوذرات متصل شده با $NiO-ZnO$
[۳۷]	۷۸,۵	۱۸۰ دقیقه	۲۰	۰,۸	زنولیت $NiS-P$
[۳۸]	۸۰	۵۰ دقیقه	۱	۰,۰۴	نانوکامپوزیت $Dy_2Sn_2O_7-SnO_2$
[۳۹]	۸۴	۵۰ دقیقه	۳	۰,۱۲	نانوکامپوزیت $Nd_2Zr_2O_7$
[۴۰]	۸۳	۱۸۰ دقیقه	۲۰	۰,۰۵	نانوذرات ZnO
[۴۱]	۷۹	۱۰۰ دقیقه	۲	۰,۰۸	Nd_2O_3
کار کنونی	۹۵,۲۴	۵ ساعت	۱۰۰	۰,۰۸	$SnO_2NPs@bent$



شکل ۸: تغییرات بازده تخریب و غلظت نرمالیزه شده اریوکروم بلک T با زمان گذشت واکنش.

مستقیم خورشید انجام شد. در فرآیند تخریب نیز از هیچ ماده شیمیایی و حلال مخرب زیستی استفاده نشد و تنها کاتالیزور سنتزی و نور خورشید موجب تخریب موثر این ماده رنگزای آلی سمی بودند. میزان تخریب با استفاده از دستگاه UV-Vis مورد ردیابی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد که بعد از گذشت پنج ساعت، میزان تخریب بیش از ۹۵٪ بود. با توجه به بالا بودن میزان تخریب، می‌توان از این نانوکاتالیزور سبز برای تخریب سایر مواد رنگزای آلی استفاده کرد. در مجموع به دلیل ایمن، آسان و کم‌هزینه بودن روش مورد استفاده، این کاتالیزور قابلیت استفاده در صنعت را داراست.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه صنعتی بیرجند جهت حمایت مالی‌اش تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، یک روش آسان، سبز و مقرون به صرفه برای سنتز نانوذرات SnO_2 بر روی بنتونیت طبیعی در حضور عصاره آویشن ارائه شد. در این روش سبز، نه تنها از هیچ ماده شیمیایی سمی و خطرناکی استفاده نگردید، بلکه عصاره آویشن جایگزین عوامل احیاکننده و پایدارکننده گران‌قیمت شد. نانوذرات SnO_2 بر روی بنتونیت توسط روش‌های مختلف مورد شناسایی قرار گرفتند. با استفاده از طیف FTIR گروه‌های عاملی موجود در بنتونیت و SnO_2 شناسایی شد. ساختار بلوری نانوذرات تولید شده توسط XRD تایید شد. ریخت‌شناسی و ترکیب شیمیایی اجزای تشکیل دهنده نانوذرات SnO_2 بر روی بنتونیت توسط آزمون‌های SEM و EDS مورد شناسایی قرار گرفت. پس از تایید ساختار نانوذرات سنتز شده، به منظور بررسی فعالیت کاتالیزوری نوری آن‌ها، تخریب ماده رنگزای آلی اریوکروم بلک T در حضور نانوذرات SnO_2 بر روی بنتونیت و نور

۵ - مراجع

- M. A. Hassaan, A. E. Nemr, Health and environmental impacts of dyes: mini review. *Am. J. Environ. Sci. Engin.* 1(2017), 64-67.
- A. Nezamzadeh-Ejehieh, M. Khorsandi, Heterogeneous photodecolorization of Eriochrome Black T using Ni/P zeolite catalyst. *Desalination.* 262(2010), 79-85.
۳. ا. وکیلی تجره، ح. گنجی دوست، ب. آیتی، حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزای آزوبی اسید قرمز ۱۴ از آب به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی TiO₂/Fe₃O₄/CNT. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. ۱۳(۱۳۹۸)، ۷۵-۸۷.
۴. ف. آریانسب، ش. مظفری، س.ف. هادی، رنگبری مواد رنگزای آنیونی از محلول های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نشاسته عاملدار شده با دی تیوکاربامات. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. ۱۲(۱۳۹۷)، ۵۷-۷۲.
- U. Shanker, M. Rani, V. Jassal, Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials. *Environ. Chem. Lett.* 15(2017), 623-642.
- S. Zohoori, L. Karimi, A. Nazari, Photocatalytic self-cleaning synergism optimization of cotton fabric using nano SrTiO₃ and nano TiO₂. *Fibre. Text. East. Eur.* 22(2014), 91-95.
- S. Zohoori, L. Karimi, Effect of nano SrTiO₃ supporting nano TiO₂ on self-cleaning of cotton fabric. *Fiber. Polym.* 14(2013), 996-1000.
- S. J. Derakhshan, L. Karimi, S. Zohoori, A. Davodiroknabadi, L. Lessani, Antibacterial and self-cleaning properties of cotton fabric treated with TiO₂/Pt. *Indian J. Fiber Text. Res.* 43(2018), 344-351.
- X. Zhou, X. Zhanga, B. Lia, R. Lia, L. Gaob, S. Zhangb, M. Zhangb, J. Mub, X. Zhang, CdS/CdSe nanoparticles co-deposited SnO₂ (TiO₂) spherical structure film for photoelectrochemical application. *Mater. Lett.* 239(2019), 59-62.
- T. T. Bhosale, H. M. Shinde, N. L. Gavade, S. B. Babar, V. V. Gawade, S. R. Sabale, R. J. Kamble, B. S. Shirke, K. M. Garadkar, Biosynthesis of SnO₂ nanoparticles by aqueous leaf extract of *Calotropis gigantea* for photocatalytic applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29(2018), 6826-6834.
- L. A. Patil, M. D. Shinde, A. R. Bari, V. V. Deo, Novel trapping system for size wise sorting of SnO₂ nanoparticles synthesized from pyrolysis of ultrasonically atomized spray for gas sensing. *Sens. Act. B: Chem.* 143(2009), 316-324.
- G. E. Patil, D. D. Kajale, V. B. Gaikwad, G. H. Jain. Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles by hydrothermal route. *Inter. Nano Lett.* 17(2012), 2-5.
- B. S. Thabethe, G.F. Malgas, D. E. Motaung, T. Malwela, C. J. Arendse, Self-Catalytic growth of tin oxide nanowires by chemical vapor deposition process. *J. Nanomater.* 2013(2013), 1-7.
- F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lu, G. J. Zhou, D. Xu, D. R. Yuan, Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *J. Phys. Chem. B.* 108(2004), 8119-8123.
- F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lu, G. J. Zhou, D. Xu, D. R. Yuan, Photoluminescence properties of SnO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. *J. Phys. Chem. B.* 108(2004), 8119-8123.
- J. Zhu, Z. Lu, S. T. Aruna, D. Aurbach, A. Gedanken, Sonochemical synthesis of SnO₂ nanoparticles and their preliminary study as Li insertion electrodes. *Chem. Mater.* 12(2000), 2557-2566.
- Y. Wang, J. Tian, C. Fei, L. Lv, X. Liu, Z. Zhao, G. Cao, Microwave-assisted synthesis of SnO₂ nanosheets photoanodes for dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C.* 118(2014), 25931-25938.
- J. Lee, S. Park, Preparation of spherical SnO₂ powders by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Am. Cer. Soc.* 76(1993), 777-780.
- F. K. Alsammarrhaieac, W. Wang, P. Zhou, A. Mustapha and M. Lin, Green synthesis of silver nanoparticles using turmeric extracts and investigation of their antibacterial activities. *Coll. Surf. B: Biointer.* 171(2018), 398-405.
- H. Veisi, S. Azizi, P. Mohammadi, Green synthesis of the silver nanoparticles mediated by *Thymbra spicata* extract and its application as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for catalytic reduction of a variety of dyes in water. *J. Clean. Prod.* 170(2018), 1536-1543.
- A. Ebrahimezhad, A. Zare-Hoseinabadi, A. K. Sarmah, S. Taghizadeh, Y. Ghasemi, A. Berenjian, Plant-Mediated Synthesis and Applications of Iron Nanoparticles. *Mol. Biotech.* 60(2018), 154-168.
- M. Ghanbari, M. Bazarganipour, M. Salavati-Niasari, Photodegradation and removal of organic dyes using cui nanostructures, green synthesis and characterization. *Sep. Pur. Tech.* 173(2017), 27-36.
- G. Elango, S. M. Kumaran, S. S. Kumar, S. Muthuraja, S. M. Roopan, Green synthesis of SnO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye, *Spectrochim. Acta-Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 145(2015), 176-180.
- J. C. Selvakumari, M. Ahila, M. Malligavathy, D. P. Padiyan, Structural, morphological, and optical properties of tin(IV) oxide nanoparticles synthesized using *Camellia sinensis* extract: a green approach, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 24(2017), 1043-1051.
- A. Diallo, E. Manikandan, V. Rajendran, M. Maaza, Physical & enhanced photocatalytic properties of green synthesized SnO₂ nanoparticles via *Aspalathus linearis*, *J. Alloys Compd.* 681(2016), 561-570.
- M. Kumar, A. Mehta, A. Mishra, J. Singh, M. Rawat, S. Basu, Biosynthesis of tin oxide nanoparticles using *Psidium Guajava* leave extract for photocatalytic dye degradation under sunlight. *Mater. Lett.* 215(2018), 121-124.
- M. Honarmand, M. Golmohammadi, A. Naeimi, Biosynthesis of tin oxide (SnO₂) nanoparticles using jujube fruit for photocatalytic degradation of organic dyes. *Adv. Powder Technol.* 30(2019), 1551-1557.
- R. Iseppi, C. Sabia, S. Niederhausern, F. Pellati, S. Benvenuti, R. Tardugno, M. Bondi, P. Messi, Antibacterial activity of *Rosmarinus officinalis* L. and *Thymus vulgaris* L. essential oils and their combination against food-borne pathogens and spoilage bacteria in ready-to-eat vegetables. *Natural Prod. Res.* 33(2018), 3568-3572.
- B. Szilvássy, G. Rak, S. Sárosi, I. Novák, Z. Pluhár, L. Abrankó, Polyphenols in the Aqueous Extracts of Garden Thyme (*Thymus vulgaris*) Chemotypes Cultivated in Hungary. *Nat Prod Commun.* 8(2013), 605-608.
- M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, A. Rostami-Vartooni, S. M. Hussin, Green synthesis of CuO nanoparticles using aqueous extract of *Thymus vulgaris* L. leaves and their

- catalytic performance for N-arylation of indoles and amines. *J. Colloid Interface Sci.* 466(2016), 113-119.
31. L. Zhirong, M. Azhar Uddin, S. Zhanxue, FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochim. Acta-Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 79(2011), 1013-1016.
 32. L. Yan, J. W. Stucki, Effects of Structural Fe Oxidation State on the Coupling of Interlayer Water and Structural Si-O Stretching Vibrations in Montmorillonite. *Langmuir.* 15(1999), 4648-4657.
 33. A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, T. Sinha, A novel approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds. *Spectrochim. Acta, Part A.* 136(2015), 751-760.
 34. J. Y. Gong, S. R. Guo, H. S. Qian, W. H. Xu, S. H. Yu, A general approach for synthesis of a family of functional inorganic nanotubes using highly active carbonaceous nanofibres as templates. *J. Mater. Chem.* 19(2009), 1037-1042.
 35. S. K. Kansal, S. Sood, A. Umar, S. K. Mehta, Photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye using well-crystalline anatase TiO₂ nanoparticles. *J. Alloy. Compd.* 581(2013), 392-397.
 36. M. Karimi-Shamsabadi, M. Behpour, A. Kazemi Babaheidari, Z. Saberi, Efficiently enhancing photocatalytic activity of NiO-ZnO doped onto nanozeoliteX by synergistic effects of p-n heterojunction, supporting and zeolite nanoparticles in photo-degradation of Eriochrome Black T and Methyl Orange. *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* 346(2017), 133-143.
 37. A. Nezamzadeh Ejhieh, M. Khorsandi, Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS-P zeolite as a heterogeneous catalyst. *J. Hazard. Mater.* 176(2010), 629-637.
 38. S. Zinatloo-Ajabshir, M. S. Morassaei, M. Salavati-Niasari, Facile fabrication of Dy₂Sn₂O₇-SnO₂ nanocomposites as an effective photocatalyst for degradation and removal of organic contaminants. *J. Coll. Inter. Sci.* 497(2017), 298-308.
 39. S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, Photo-catalytic degradation of erythrosine and eriochrome black T dyes using Nd₂Zr₂O₇ nanostructures prepared by a modified Pechini approach. *Sep. Purif. Technol.* 179(2017), 77-85.
 40. I. Kazeminezhad, A. Sadollahkhani, Photocatalytic degradation of Eriochrome black-T dye using ZnO nanoparticles. *Mater.Lett.* 120(2014), 267-270.
 41. S. Zinatloo-Ajabshir, S. Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari, Schiff-base hydrothermal synthesis and characterization of Nd₂O₃ nanostructures for effective photocatalytic degradation of eriochrome black T dye as water contaminant. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28(2017), 17849-17859.