

## تخریب کاتالیزوری نوری رنگ‌های آلی با استفاده از نانوذرات اکسید قلع سنتز شده در عصاره برگ توت در حضور نور خورشید

حمید رضا قناعتیان<sup>۱\*</sup>، مونس هنرمند<sup>۲</sup>، زهرا زراعتکار سیدآباد<sup>۲</sup>، مهدی شکوریان فرد<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه جهرم، جهرم، ایران، صندوق پستی: ۷۴۱۳۵-۱۱۱

۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران، صندوق پستی: ۹۷۱۷۵/۵۶۹

۳- دانشجو کارشناسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند، ایران، صندوق پستی: ۹۷۱۷۵/۵۶۹

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۴/۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۱۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۴۰۰/۹/۲۰

### چکیده

در این تحقیق، برای اولین بار عصاره برگ درخت توت برای سنتز سبز نانوذرات اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ ) مورد استفاده قرار گرفت. در این روش، فلاونوئیدهای موجود در عصاره برگ درخت توت مسئول کاهش یون‌های فلزی و تبدیل آن‌ها به نانوذرات بودند. در تهیه نانوذرات از هیچ ماده شیمیایی سمی و حلال آلی استفاده نشد و نانوذرات در شرایط سبز تهیه شدند. پس از شناسایی نانوذرات تهیه شده با استفاده از تفرق اشعه ایکس ( $\text{XRD}$ )، ریخت شناسی آنها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری ( $\text{TEM}$ ) تعیین شد. سپس، فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات  $\text{SnO}_2$  برای تخریب رنگ‌های آلی برموتیمول آبی، برموکروزول سبز و متیلین آبی بدون استفاده از هیچ گونه عامل کاهنده سمی و در معرض نور مستقیم خورشید به کمک طیف‌بینی ماورابنفش ( $\text{UV}$ ) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات  $\text{SnO}_2$  قادرند رنگ‌های آلی را در مدت زمانی کوتاه و با بازده بالا تخریب نمایند. همچنین، قابلیت بازیافت نانوذرات  $\text{SnO}_2$  در تخریب متیلین آبی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج قابلیت بازیافت بالای را برای نانوذرات  $\text{SnO}_2$  نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات  $\text{SnO}_2$ ، رنگ‌های آلی، فعالیت فوتوکاتالیستی، عصاره برگ درخت توت.

## Photocatalytic Degradation of Organic Dyes Using Tin Oxide Nanoparticles Synthesized in Berry Leaf Extract in the Presence of Sunlight

H. R. Ghenaatian<sup>1\*</sup>, M. Honarmand<sup>2</sup>, Z. Zeraatkar Seyedabadi<sup>2</sup>, M. Shakourian-Fard<sup>2</sup>

1- Department of Physics, Jahrom University, P. O. Box: 74135-111, Jahrom, Iran

2- Department of Chemical Engineering, Birjand University of Technology, P. O. Box 97175/569, Birjand, Iran

Received: 28-06-2020

Accepted: 06-01-2020

Available online: 11-12-2021

### Abstract

In this investigation, for the first time, berry leaf extract was used for green synthesis of tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) nanoparticles. In this method, the flavonoids in berry leaf extract are responsible for reduction of metal ions and their conversion to nanoparticles. The nanoparticles were synthesized in green conditions and no toxic or organic solvents were used during the synthesis of nanoparticles. After identifying the synthesized nanoparticles using X-Ray diffraction ( $\text{XRD}$ ), their morphology was determined using transmission electron microscopy ( $\text{TEM}$ ). Then, the photocatalytic activity of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles for degradation of organic dyes including blue bromothymol, green bromocrozoole and methylene blue was investigated using Ultraviolet-visible ( $\text{UV}$ ) spectroscopy under direct sunlight and without the use of any toxic reducing agent. The results show that  $\text{SnO}_2$  nanoparticles are able to degrade organic dyes at high efficiency and short duration. The recyclability of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles in degradation of methylene blue was also investigated, and the results showed a high recyclability for the  $\text{SnO}_2$  nanoparticles. *J. Color Sci. Tech.* 15(2021), 177-185©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:**  $\text{SnO}_2$  nanoparticles, Organic dyes, Photocatalytic activity, Berry leaf extract.

## ۱- مقدمه

توت ترکیبات فلاونوئیدی فراوانی وجود دارد [۱۶، ۱۷]. از آنجایی که ترکیبات فلاونوئیدی در عصاره گیاهان، مسئول احیای یون‌های فلزی و تبدیل آن‌ها به نانوذرات فلزی می‌باشند، بنابراین عصاره برگ‌های درخت توت می‌تواند محیط مناسبی برای تهیه نانوذرات  $\text{SnO}_2$  محسوب شود.

براساس جستجویی که در پایگاه‌های داده علمی انجام شد، نانوذرات  $\text{SnO}_2$  با ساختارهای شبه کروی و عمدتاً مجتمع از برگ گیاهان غیربومی ایران تهیه و برای مطالعات متنوع در زمینه‌های متفاوت استفاده شده است. به عنوان مثال تهیه نانوذرات  $\text{SnO}_2$  از عصاره گیاه اروینیا هربیکولا برای تخریب کاتالیزوری نوری متیلن آبی، متیل نارنجی، و اریوکرم سیاه T [۱۸]، آلوه باربادنسیس میسر برای مطالعه فعالیت‌های نوری و ضد باکتریایی [۱۹]، اسپالانتوس لینیرایز برای تخریب کاتالیزوری نوری متیلن آبی، اوزین وای و سرخ کنگو [۲۰]، کلم بروکلی رومانسکو برای تخریب کاتالیزوری نوری متیلن آبی [۲۱]، کاملیا سینسیس جهت مطالعه خواص نوری [۲۲]، کلیستانتوس کولینوس جهت مطالعه خواص ضد اکسیدکنندگی [۲۳]، دفن آلپینا جهت مطالعات ترمودینامیکی به عنوان جاذب [۲۴]، فیکوس کاریکا جهت شناسایی یون جیوه [۲۵]، پلکترانتوس آمبونییکاس برای مطالعه تخریب کاتالیزوری نوری رودامین B [۲۶]، گواوا برای مطالعه تخریب کاتالیزوری نوری RY186 [۲۷]، آووکادو برای مطالعه تخریب کاتالیزوری نوری فنول سولفونفتالین [۲۸] و عناب [۱۴] برای سنتز نانوذرات  $\text{SnO}_2$  استفاده شده است. در این مطالعه، برای اولین بار، نانوذرات کروی یک‌دست و غیر مجتمع اکسید قلع ( $\text{SnO}_2$ ) با استفاده از عصاره برگ درخت توت به روش سبز تهیه شدند و سپس تخریب کاتالیزوری نوری سه رنگ آلی برموتیمول آبی (BTB)، برموکروزول سبز (BCG) و متیلن آبی (MB) بدون استفاده از هیچ‌گونه عامل کاهنده سمی و تنها در حضور نانوذرات  $\text{SnO}_2$  و نور مستقیم خورشید مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

نمک  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و رنگ‌های آلی از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شد. طیف‌های تفرق پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Philips X'pert diffractometry (PW 1800) بدست آمد. عناصر موجود در نانوذرات  $\text{SnO}_2$  با استفاده از طیف سنج اشعه ایکس (EDS) ZEISS, EVO18 مورد مطالعه قرار گرفت. ریخت شناسی و اندازه‌گیری نانوذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM30 انجام شد. طیف‌بینی فرابنفش UV با استفاده از دستگاه UV-Vis مدل (Hach, DR 5000) انجام شد.

امروزه علی‌رغم توسعه روزافزون صنایع شیمیایی و صنایع وابسته به آن، نه تنها مسئله آلودگی محیط‌زیست بهبود نیافته است، بلکه به مرحله بسیار خطرناکی نزدیک شده است. در این راستا، نقش آلودگی رنگ‌های آلی سمی و تجزیه‌ناپذیر که تا مدت‌ها اثرات مخرب خود را در محیط‌زیست به جا می‌گذارند، انکارناپذیر است [۱]. این ترکیبات در صنایع نساجی، چرم، کاغذ، صنایع غذایی، پلاستیک و آرایشی به وفور استفاده می‌شوند [۴-۲]. از اثرات نامطلوب رنگ‌های آلی می‌توان به تخریب لایه ازن، ایجاد اثرات گلخانه‌ای، ایجاد مه‌دود فوتوشیمیایی، اثرات سرطان‌زایی بر انسان و دیگر موجودات اشاره کرد [۵]. با پیشرفت فناوری در سال‌های اخیر، تحقیق بر روی تخریب رنگ‌های آلی هر روز شاهد ابداع روش‌های جدیدی برای تخریب رنگ‌های آلی به خصوص در حوزه نانوفناوری هستیم [۶].

فناوری نانو، از جمله فناوری‌هایی است که امروزه در همه ابعاد زندگی بشر وارد شده است. یکی از کاربردهای فناوری نانو، حذف آلاینده‌های محیط زیستی می‌باشد. برای مثال، امروزه از نانوفیلترها برای تصفیه پساب‌های صنعتی، از نانوپودرها برای تصفیه گازهای آلاینده خروجی از خودروها و واحدهای صنعتی و از نانولوله‌ها برای ذخیره‌سازی سوخت کاملاً تمیز هیدروژن استفاده می‌شود [۸، ۷]. یکی از کاربردهای فناوری نانو، استفاده از نانو ساختارهای با خاصیت کاتالیزوری نوری در تخریب رنگ‌های آلی می‌باشد [۹]. یکی از بهترین نانوذرات با خاصیت کاتالیزوری نوری بالا (شکاف باند وسیع در حدود  $3.6 \text{ eV}$ )، اکسید قلع می‌باشد که شکل و ساختار آن دارای اثرات زیادی بر روی فعالیت کاتالیزوری نوری آن می‌باشد. به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد این نانوذرات، روش‌های مختلفی همچون ریزامواج، سل-ژل، هیدروترمال، هم‌رسوبی، پیرولیز، تبخیر حرارتی و رسوب بخار شیمیایی برای تهیه آن‌ها ارائه شده است [۱۰-۱۳]. در اکثر این روش‌ها از دمای بالا، احیاکننده‌ها، پایدارکننده‌ها و حلال‌های سمی و گران قیمت برای تهیه نانوذرات استفاده شده است. امروزه، به منظور حفظ محیط زیست و صرفه‌جویی در وقت و انرژی، تهیه سبز نانوذرات در حضور عصاره گیاهان به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۱۴، ۱۵].

توت، درختی مقاوم و کم‌نیاز از تیره گزنه‌ها است که شامل ده تا شانزده گونه می‌باشد که در اکثر مناطق ایران با شرایط آب و هوایی متفاوت رشد می‌کند. درخت توت سفید می‌تواند تا ارتفاع ۱۵ تا ۱۸ متر و قطر ۱ تا ۱.۵ متر رشد کند. از برگ‌های درخت برای تغذیه کرم ابریشم و از میوه آن به صورت تازه و خشک شده استفاده می‌شود. همچنین چوب درخت توت در مصارف مختلف نجاری به ویژه تهیه تار مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ایران مهم‌ترین مراکز کشت توت درختی، خراسان، یزد، تهران و سواحل دریای مازندران می‌باشد. اخیراً بررسی‌های دانشمندان نشان داده است که در عصاره برگ‌های درخت

## ۲-۲- روش کار

## ۲-۲-۱- تهیه عصاره برگ درخت توت

برگ‌های درخت توت از باغ‌های استان خراسان جنوبی در ایران جمع آوری شدند. قبل از خشک کردن، چندین مرتبه با آب مقطر شسته و سپس در سایه به مدت یک هفته خشک شدند. برگ‌های خشک شده درخت توت با استفاده از هاون، به شکل پودر درآمدند. ۱۰ گرم از پودرهای خشک شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب به مدت ۲۰ دقیقه در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت. پس از آن، محلول آبی حاوی عصاره برگ درخت توت سانتریفیوژ شد و برای تهیه نانوذرات در مرحله بعد مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است، در هر مرحله از تهیه نانوذرات، عصاره برگ‌های درخت توت تهیه و بلافاصله مورد استفاده قرار گرفت [۱۴].

۲-۲-۲- تهیه سبز نانوذرات  $\text{SnO}_2$  در حضور عصاره برگ

## درخت توت

در ابتدا به منظور تهیه محلول آبی  $0.05$  مولار  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ،  $0.282$  گرم نمک کلرید قلع دو آبه در یک بالن ژوژه  $25$  میلی‌لیتری ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس محتویات داخل بالن ژوژه به یک بالن ته گرد منتقل و توسط هم‌زن مغناطیسی در دمای اتاق بهم زده شد. بعد از گذشت  $5$  دقیقه،  $50$  میلی‌لیتر عصاره برگ درخت توت به تدریج و به صورت قطره قطره به محلول  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  در حال هم خوردن افزوده شد. پس از اتمام افزایش عصاره، محلول مورد نظر به مدت  $30$  دقیقه در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  بهم زده شد. پس از سرد کردن محلول، رسوبات تشکیل شده توسط سانتریفیوژ (با سرعت  $10000$  دور بر دقیقه) به مدت  $10$  دقیقه جدا شد. رسوبات کرم رنگ تولید شده سه مرتبه با آب مقطر شسته شدند و سپس در دمای اتاق خشک شدند.

رسوبات خشک شده در هاون مجدداً پودر شدند و در داخل کوره به مدت  $2$  ساعت در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  قرار گرفتند [۱۴].

## ۲-۲-۳- تخریب کاتالیزوری نوری رنگ‌های آلی (برموتیمول

آبی، برموکروزول سبز و متیلن آبی) در حضور نانوذرات  $\text{SnO}_2$  به منظور بررسی خاصیت کاتالیزوری نوری نانوذرات  $\text{SnO}_2$  در تخریب رنگ‌های آلی،  $15$  میلی‌لیتر از هر یک از رنگ‌های آلی با غلظت  $100$  ppm، درون یک لوله آزمایش ریخته و  $0.05$  گرم از نانوذرات  $\text{SnO}_2$  به هر یک از آن‌ها افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت  $30$  دقیقه در تاریکی برای ایجاد تعادل جذب-واجذب در دمای آزمایشگاه ( $29^{\circ}\text{C}$ ) بهم زده شد. سپس محلول‌های تحت آزمایش، زیر نور مستقیم خورشید قرار گرفتند. در فواصل زمانی منظم نمونه برداری انجام شد. در انتها، نانوذرات  $\text{SnO}_2$  به وسیله سانتریفیوژ (با سرعت  $10000$  دور بر دقیقه و به مدت  $10$  دقیقه) از محلول رنگ جدا و به منظور تعیین غلظت باقی مانده رنگ‌های آلی در محلول با استفاده از دستگاه طیف‌سنج UV-Visible، بازده فرآیند تخریب کاتالیزوری نوری به دست آمد [۱۴].

## ۳- نتایج و بحث

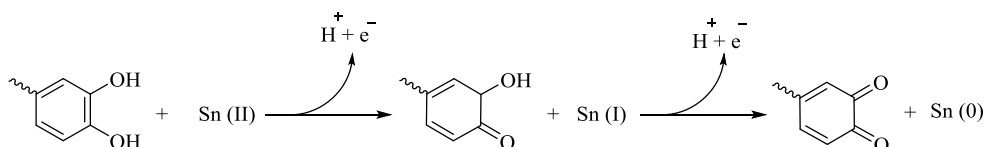
۳-۱- تهیه و شناسایی نانوذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در حضور

## عصاره برگ درخت توت

مراحل تهیه سبز نانوذرات  $\text{SnO}_2$  در حضور عصاره برگ درخت توت در شکل ۱ نشان داده شده است. سازوکار تشکیل نانوذرات  $\text{SnO}_2$  در حضور ترکیبات فلاونوئیدی موجود در عصاره برگ درخت توت در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱: تهیه نانوذرات  $\text{SnO}_2$  در حضور عصاره برگ درخت توت.

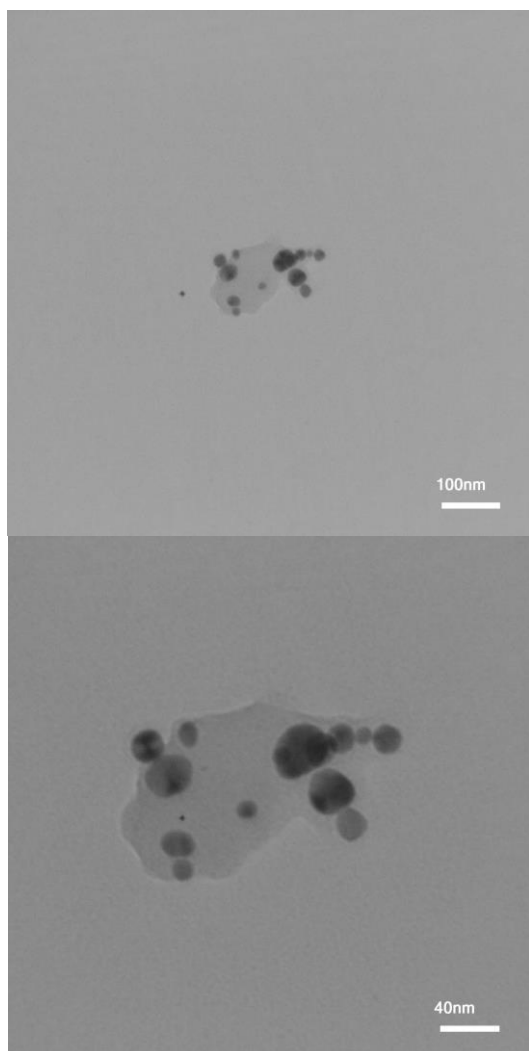


شکل ۲: سازوکار تشکیل نانوذرات Sn در حضور ترکیبات فلاونوئیدی موجود در عصاره برگ درخت توت.

در این رابطه،  $L$  اندازه دانه (نانومتر)،  $K$  ثابت،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (نانومتر)،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه پیک (قله فاز) و  $\theta$  زاویه پراش می باشد. براساس این رابطه، اندازه متوسط  $17 \text{ nm}$  برای بلورهای موجود در نانوذرات  $\text{SnO}_2$  بدست آمد.

همچنین به منظور تعیین ترکیب شیمیایی اجزای تشکیل دهنده نانوذرات  $\text{SnO}_2$ ، آنالیز EDS انجام شد. نتایج این آنالیز در شکل ۵ نشان داده شده است.

به طور کلی، هر یک از پیک‌های موجود در طیف دلالت بر حضور یک اتم خاص دارد و پیک‌های با ارتفاع بلندتر نشان دهنده غلظت بیشتر جزء مورد نظر می باشد. در اینجا حضور عناصر قلع و اکسیژن مربوط به نانوذرات  $\text{SnO}_2$  حکایت از تهیه موفقیت آمیز این نانوذرات دارد [۳۰].



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در حضور برگ درخت توت.

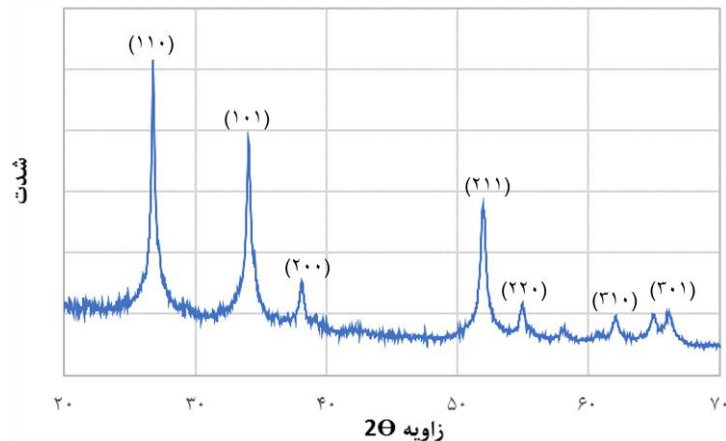
در این سازوکار، ترکیبات فلاونوئیدی موجود در عصاره برگ درخت توت به عنوان یک عامل احیاکننده طبیعی عمل می کنند. در واقع، گروه‌های هیدروکسیل موجود در ترکیبات فلاونوئیدی طی دو مرحله توسط یون‌های  $\text{Sn(II)}$  به گروه‌های کربونیل اکسید می شوند. در اثر این اکسیداسیون، یون‌های  $\text{Sn(II)}$  ابتدا به یون‌های  $\text{Sn(I)}$  و سپس به نانوذرات قلع  $\text{Sn(0)}$  تبدیل می شوند.

بعد از آن، نانوذرات تهیه شده قلع  $\text{Sn(0)}$  به مدت ۲ ساعت در کوره‌ای با دمای  $550^\circ \text{C}$  قرار می گیرند و به نانوذرات  $\text{SnO}_2$  تبدیل می شوند. این نانوذرات توسط روش‌های شناسایی مختلفی مانند TEM، XRD و EDS مورد ارزیابی قرار گرفتند. در ابتدا به منظور بررسی ریخت شناسی و اندازه‌گیری نانوذرات  $\text{SnO}_2$ ، از نمونه‌ها آنالیز TEM گرفته شد. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود نانوذرات تهیه شده  $\text{SnO}_2$  به صورت کروی، مجزا، گسسته و پایدار می باشند. حضور عصاره توت مانع از چسبیدن نانوذرات به یکدیگر و توده‌ای شدن آنها می شود. لازم به ذکر است که در صورت عدم حضور عصاره توت، نانوذرات  $\text{SnO}_2$  به علت وجود نیروهای الکترواستاتیک بین آنها تجمع یافته و به صورت کلوخه‌ای ظاهر می شوند. علاوه بر این، با توجه به تصاویر TEM، توزیع اندازه نانوذرات  $\text{SnO}_2$  بین ۹ تا ۲۸ نانومتر تخمین زده می شود.

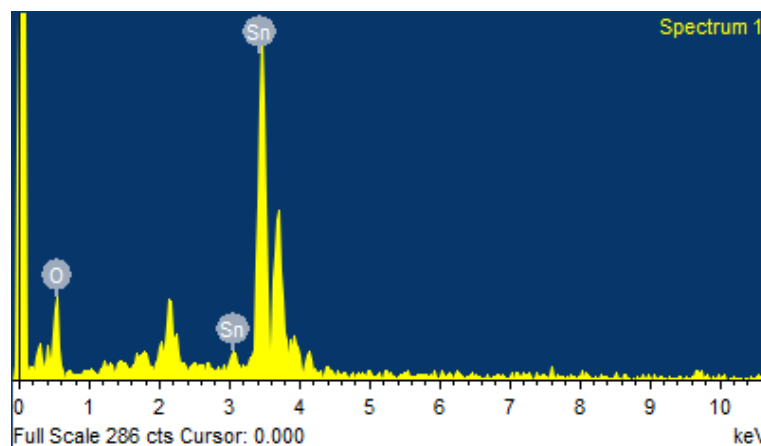
برای ارزیابی بیشتر نانوذرات  $\text{SnO}_2$  سنتز شده، آنالیز XRD انجام شد. محصول به دست آمده قبل از کلسینه شدن دارای ماهیت بلوری نبوده و بعد از فرآیند کلسینه شدن که در دمای  $550^\circ \text{C}$  به مدت ۲ ساعت انجام شد، محصول بلوری به دست می آید. نتایج آنالیز XRD نانوذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در حضور عصاره برگ درخت توت در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک‌های تیز مشاهده شده در طیف XRD نانوذرات نشان از تبلور خوب این نانوذرات و پهنای پیک‌ها ناشی از ریز شدن بلورها می باشد. پیک‌های پراش واقع شده در  $2\theta$  های  $26.57$ ،  $33.87$ ،  $37.95$ ،  $51.77$ ،  $54.76$ ،  $61.88$  و  $65.97$  به ترتیب مربوط به صفحات  $(110)$ ،  $(101)$ ،  $(200)$ ،  $(211)$ ،  $(220)$ ،  $(310)$  و  $(301)$  نانوذرات  $\text{SnO}_2$  با کد (JCPDS 88-0287) می باشد. تمامی این پیک‌ها، حضور نانوذرات  $\text{SnO}_2$  را تأیید می کنند. این نتایج دارای مطابقت خوبی با ساختار روتایل تراگونال برای نانوذرات  $\text{SnO}_2$  می باشند [۲۹]. علاوه بر این، هیچ پیکی از فازهای بلوری ناخالص مانند  $\text{SnO}$  و یا هیدروکسیدهای  $\text{Sn}$  در طرح XRD تشخیص داده نشد.

همچنین با استفاده از داده‌های به دست آمده از طیف XRD (شکل ۴) اندازه متوسط بلورهای موجود در نانوذرات  $\text{SnO}_2$  به کمک رابطه شرر (رابطه ۱) و برای صفحه  $(110)$  به دست آمد [۱۴].

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$



شکل ۴: تصویر طیف تفرق پرتو ایکس (XRD) نانوذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در حضور برگ درخت توت.



شکل ۵: تصویر طیف‌سنج پرتو ایکس (EDS) نانوذرات  $\text{SnO}_2$  تهیه شده در حضور برگ درخت توت.

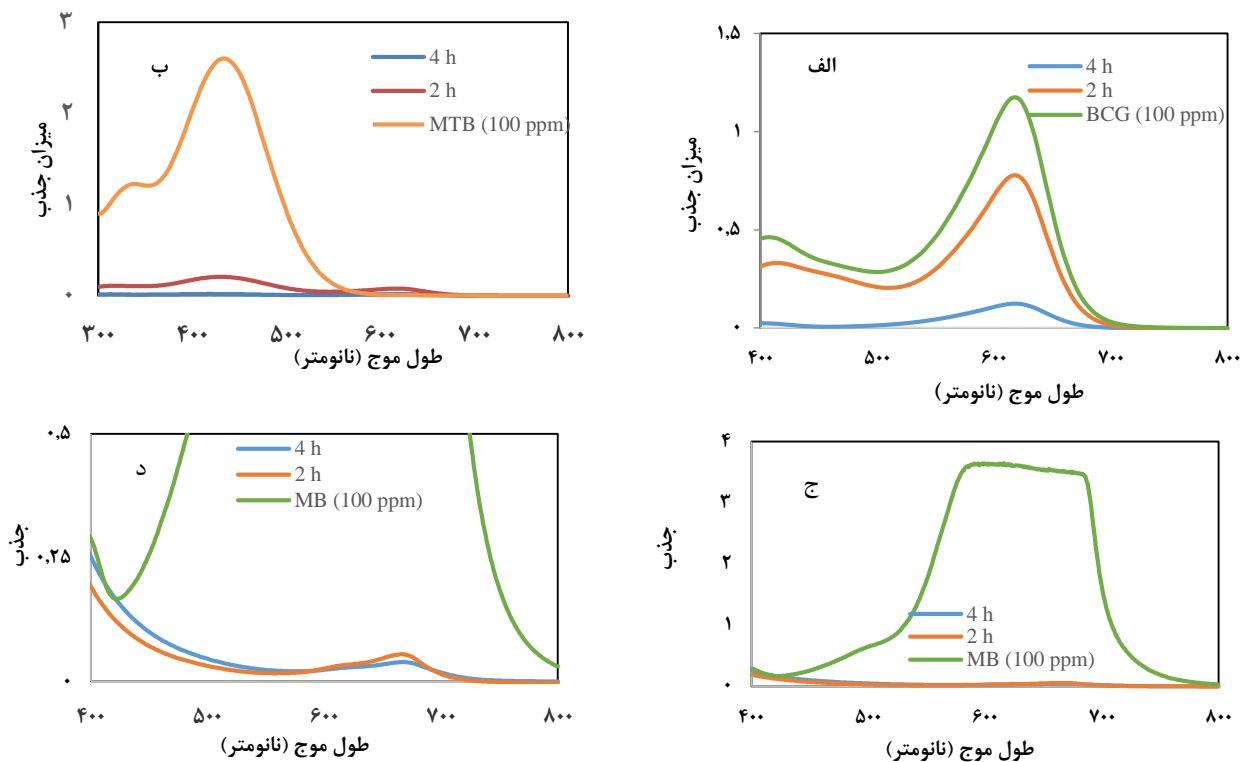
آن بسیار ناچیز می‌شود. در مورد تخریب متیلن آبی در حضور نانوذرات  $\text{SnO}_2$ ، همانطور که در طیف UV مربوطه مشاهده می‌شود، پیک مشخصه متیلن آبی در محدوده ۶۵۰ nm بعد از گذشت ۲ ساعت ناپدید شده است. برای تشخیص بهتر، پیک‌های مربوط به تخریب متیلن آبی با بزرگنمایی بیشتر در شکل دیده می‌شود. با توجه به طیف‌های UV بدست آمده، میزان تخریب رنگ‌های آلی در حضور نانوذرات  $\text{SnO}_2$  بسیار بالا بوده است. برای ارزیابی دقیق میزان جذب، درصد جذب با استفاده از رابطه ۲ محاسبه و نمودار آن برحسب زمان رسم گردید (شکل ۷).

$$\text{درصد جذب} = \frac{(\text{تهایی غلظت-اولیه غلظت})}{\text{اولیه غلظت}} \times 100 \quad (1)$$

همانگونه که از نمودار مربوطه قابل مشاهده می‌باشد، میزان تخریب رنگ‌های آلی با گذشت زمان افزایش می‌یابد.

### ۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری نوری نانوذرات $\text{SnO}_2$ در تخریب رنگ‌های آلی برموتیمول آبی، برموکروزول سبز و متیلن آبی

در این مطالعه به منظور بررسی و تعیین میزان فعالیت کاتالیزوری نوری نانوذرات  $\text{SnO}_2$  در تخریب رنگ‌های آلی برموتیمول آبی، برموکروزول سبز و متیلن آبی، از روش UV استفاده شد. شکل ۶ طیف‌های UV به دست آمده از محلول اولیه رنگ و محلول‌ها بعد از جدا کردن نانوذرات  $\text{SnO}_2$  در بازه‌های زمانی ۲ و ۴ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که در طیف مربوط به تخریب برموتیمول آبی مشاهده می‌شود، با افزایش زمان تماس نانوذرات  $\text{SnO}_2$  با محلول رنگ، شدت پیک مشخصه متیلن آبی در حدود ۴۳۲ nm به مرور کاهش می‌یابد تا اینکه پس از ۴ ساعت به‌طور کامل ناپدید می‌شود. در مورد طیف UV مربوط به تخریب برموکروزول سبز در حضور نانوذرات  $\text{SnO}_2$ ، پیک مشخصه برموکروزول سبز در محدوده ۶۲۲ nm به تدریج کاهش می‌یابد و بعد از گذشت چهار ساعت شدت



شکل ۶: تصویر طیف‌بینی فرابنفش مربوط به الف) محلول اولیه متیل تیمول آبی، ب) محلول اولیه برموکروزول سبز، ج) محلول اولیه متیلن آبی و محلول‌های آن‌ها بعد از قرار گرفتن در معرض نانوذرات SnO<sub>2</sub> و نور مستقیم خورشید در بازه‌های زمانی مختلف.



شکل ۷: نمودار میزان تخریب رنگ‌های آلی با گذشت زمان.

رنگ‌های آلی نسبت به دیگر نانوذرات می‌باشد. سازوکار پیشنهادی برای تخریب رنگ‌های آلی در حضور نانوذرات SnO<sub>2</sub> و نور مستقیم خورشید به شرح زیر می‌باشد [۳۷]. در ابتدا سطح نانوذرات به دلیل دارا بودن شکاف باند وسیع SnO<sub>2</sub>، توسط نور خورشید تحریک و منجر به تشکیل h<sup>+</sup> و e<sup>-</sup> در باندهای انرژی نانوذرات می‌شود. h<sup>+</sup> به عنوان عامل اکسنده و e<sup>-</sup> به عنوان عامل کاهنده عمل کرده و به ترتیب باعث اکسیدشدن آلاینده‌ها و احیا شدن اکسیژن و تولید رادیکال‌های فعال می‌گردند. رادیکال‌های فعال، نیروی محرکه عالی برای تخریب رنگ‌های آلی و تولید محصولات بی‌خطر می‌باشند. با توجه به اینکه در طیف UV محلول‌های رنگ تحت تاثیر نانوذرات SnO<sub>2</sub> و نور مستقیم خورشید هیچ پیک مشخصه‌ای بعد از فرآیند تخریب مشاهده نمی‌شود، پیشنهاد می‌گردد که محصولات حاصل از تخریب، ترکیبات آب، دی‌اکسید کربن، دی‌اکسید نیتروژن و تری‌اکسید گوگرد باشند [۳۸]. در انتها، به منظور بررسی قابلیت بازیافت نانوذرات SnO<sub>2</sub>، پس از پایان فرآیند تخریب متیلن آبی، نانوذرات توسط سانتریفیوژ از محیط واکنش جدا شده و چندین بار توسط آب دوبار تقطیر شسته و به منظور استفاده بعدی خشک گردیدند. نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات SnO<sub>2</sub> بازیافت شده، تخریب متیلن آبی را با همان بازده و در مدت زمانی انجام می‌دهند که نانوذرات اولیه این کار را انجام داده بودند.

بازده تخریب برموتیمول آبی، برموکروزول سبز و متیلن آبی در حضور نانوذرات SnO<sub>2</sub> و نور مستقیم خورشید بعد از گذشت ۴ ساعت به ترتیب ۹۹٪، ۸۹٪ و ۹۸٪ به دست آمد. برخلاف بیشتر گزارش‌هایی که در این زمینه ارائه شده است [۳۳-۳۱]، در این تحقیق از هیچ عامل کاهنده سمی برای تخریب استفاده نشده است و تنها نانوذرات SnO<sub>2</sub> و نور مستقیم خورشید در یک محیط ایمن مسئول تخریب رنگ‌های آلی با بازده بالا می‌باشند. به منظور مقایسه قدرت تخریب رنگ‌های آلی بوسیله نانوذرات SnO<sub>2</sub> سنتز شده در عصاره برگ درخت توت با سایر نانوذرات گزارش شده در پژوهش‌های پیشین، بیشترین میزان بازده تخریب این رنگ‌ها توسط نانوذرات مختلف در جدول ۱ گزارش شده است. همان طور که از جدول ۱ مشاهده می‌شود، بازده تخریب رنگ‌های آلی بوسیله نانوذرات SnO<sub>2</sub> تهیه شده در این مطالعه به مراتب بیشتر از نانوذرات SnO<sub>2</sub> تهیه شده در عصاره میوه عناب می‌باشد. این امر نشان دهنده تاثیر نوع عصاره موجود در گیاه در قدرت تخریب رنگ‌های آلی می‌باشد. علاوه بر این، تخریب این رنگ‌های آلی با استفاده از نانوذرات TiO<sub>2</sub> نیز صورت گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که قدرت تخریب این رنگ‌ها با استفاده از نانوذرات SnO<sub>2</sub> سنتز شده در عصاره برگ درخت توت به مراتب بیشتر از نانوذرات TiO<sub>2</sub> می‌باشد. این نتیجه نشان‌دهنده کارایی بسیار بالای نانوذرات SnO<sub>2</sub> تهیه شده در عصاره برگ درخت توت در تخریب کاتالیزوری نوری

جدول ۱: مقایسه فعالیت نانوذرات مختلف در تخریب رنگ‌های آلی.

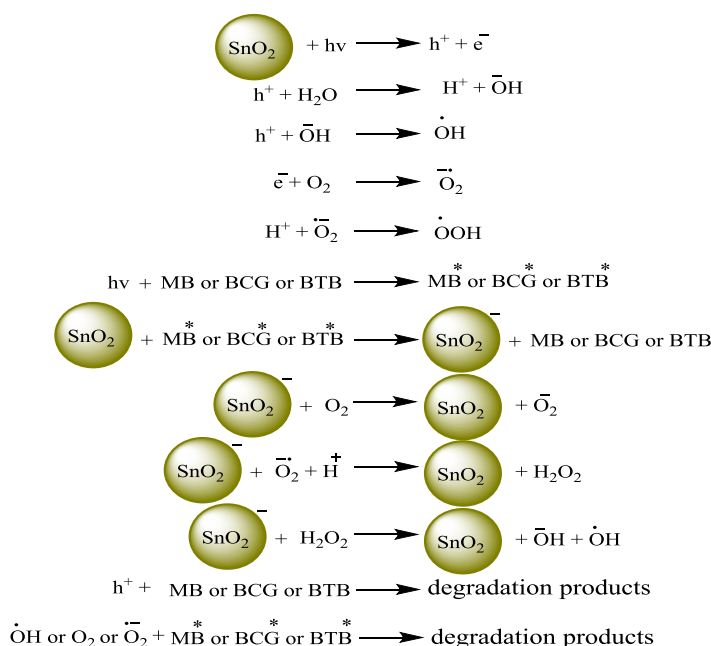
مراجع	بیشترین بازده تخریب	رنگ آلی	نانو ذره
در پژوهش حاضر	۹۸ درصد	متیلن آبی	نانوذرات SnO <sub>2</sub>
در پژوهش حاضر	۸۹ درصد	برموکروزول سبز	
در پژوهش حاضر	۹۹ درصد	برموتیمول آبی	
الف [۱۴]	کمتر از ۶۰ درصد	متیلن آبی	نانوذرات SnO <sub>2</sub>
-----	-----	برموکروزول سبز	
-----	-----	برموتیمول آبی	
ب [۳۴]	کمتر از ۸۰ درصد	متیلن آبی	نانوذرات TiO <sub>2</sub>
ج [۳۵]	کمتر از ۱۸ درصد	برموکروزول سبز	
د [۳۶]	کمتر از ۹۰ درصد	برموتیمول آبی	

الف) نانوذرات SnO<sub>2</sub> تهیه شده در عصاره میوه عناب.

ب) نانوذرات TiO<sub>2</sub> تهیه شده به روش سل-ژل

ج) نانوذرات TiO<sub>2</sub> تهیه شده در حضور تابش فراصوت

د) نانوذرات TiO<sub>2</sub> تهیه شده به روش رسوب‌گیری شیمیایی



شکل ۸: سازوکار پیشنهادی برای تخریب رنگ‌های آلی در حضور نانوذرات SnO<sub>2</sub> و نور مستقیم خورشید.

برموکروزول سبز و متیلن آبی در حضور آنها و نور خورشید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که نانوذرات سنتز شده SnO<sub>2</sub> قادرند رنگ‌های آلی را در مدت زمانی کوتاه و با بازده بالا تخریب نمایند.

#### تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از دانشگاه‌های جهرم و صنعتی بیرجند جهت حمایت از فعالیت‌های پژوهشی نهایت تشکر و قدردانی را دارند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، روشی آسان، سبز و مقرون به صرفه برای سنتز نانوذرات اکسید قلع (SnO<sub>2</sub>) با استفاده از عصاره برگ درخت توت ارائه شد. نتایج آنالیز XRD نشان دادند که نانوذرات سنتز شده دارای ساختار بلوری روتایل تتراگونال می‌باشند. همچنین، ریخت‌شناسی و ترکیب شیمیایی این نانوذرات به ترتیب توسط آنالیزهای TEM و EDS بررسی شدند. سپس به منظور بررسی فعالیت کاتالیزوری این نانوذرات، تخریب رنگ‌های آلی برموتیمول آبی،

#### ۵- مراجع

۱. س. زمانی، ش. سالم، بررسی تأثیر استفاده هم‌زمان از نانولوله کربنی و اکسید گرافن در بهبود فعالیت کاتالیزوری نوری TiO<sub>2</sub>. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ* (۱۳۹۸)، ۱۳(۲۷۰-۲۷۳).
۲. M. M. Al Mogren, N. M. Ahmed, A. A. Hasanein, Molecular modeling and photovoltaic applications of porphyrin-based dyes: A review. *J. Saudi Chem. Soc.* 24(2020), 303-320.
۳. ج. مهرعلی پور، س. احمدی، ر. بهادری، ز. شهبازی، م. سمرقندی، مطالعه توانایی رادیکال سولفات و رادیکال هیدروکسیل فعال شده با مولکول ازن در تجزیه ماده رنگزای دی آزو اسید آبی ۲۵ (AB25) از پساب‌های ساختگی. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. ۱۲(۱۳۹۷)، ۲۰۷-۲۱۶.
۴. J. O. Unuofin, Treasure from dross: Application of agroindustrial wastes-derived thermo-halotolerant laccases in the simultaneous bioscouring of denim fabric and decolorization of dye bath effluents. *Ind. Crops. Prod.* 147(2020), 112251-112253.
۵. U. Shanker, M. Rani, V. Jassal, Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials. *Environ. Chem. Lett.* 15(2017), 623-642.
۶. ا. غریبی، ن. زبردشیراز، م. مهدوی، م. جوادی. روش‌های کاهش آلودگی‌های ناشی از صنایع رنگ در محیط زیست. *دومین همایش تخصصی مهندسی محیط زیست: دانشگاه تهران، ۱۳۸۷.*
۷. M.A. Abdel-Fatah, Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article. *Ain Shams Eng. J.* 9(2018), 3077-3092.
۸. P. Domercq, A. Praetorius, A.B.A. Boxall, Emission and fate modelling framework for engineered nanoparticles in urban aquatic systems at high spatial and temporal resolution. *Environ. Sci. Nano.* 5(2018), 533-543.



۹. ل. عدل نسب، ل. حیدری، س. اوسطی، آ. پیری صدیق، بررسی حذف رنگدانه‌های آلی از نمونه‌های محیطی با استفاده از تهیه نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پورفیرین. *نشریه علوم و فناوری رنگ*. ۱۰(۱۳۹۵)، ۱۱۶-۱۰۷.
10. M. M. Rashad, I. A. Ibrahim, I. Osama, A. E. Shalan, Distinction between SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized using co-precipitation and solvothermal methods for the photovoltaic efficiency of dye-sensitized solar cells. *Bull. Mater. Sci.* 37(2014), 903-909.
11. G. W. Chu, Q. H. Zeng, Z. G. Shen, H. K. Zou, J. F. Chen, Preparation of SnO<sub>2</sub> nanoparticles using a helical tube reactor via continuous hydrothermal route. *Chem. Eng. J.* 253(2014), 78-83.
12. G. Zhang, M. Liu, Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *J. Mater. Sci.* 34(1999), 3213-3219.
13. J. H. Lee, S. J. Park, Preparation of Spherical SnO<sub>2</sub> Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 76(1993), 777-780.
14. M. Honarmand, M. Golmohammadi, A. Naeimi, Biosynthesis of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanoparticles using jujube fruit for photocatalytic degradation of organic dyes. *Adv. Powder. Technol.* 30(2019), 1551-1557.
15. H. E. Garrafa-Galvez, O. Nava, C. A. Soto-Robles, A. R. Vilchis-Nestor, A. Castro-Beltrán, P. A. Luque, Green synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticle using *Lycopersicon esculentum* peel extract. *J. Mol. Struct.* 1197(2019), 354-360.
16. J. G. Zhao, Y. Q. Zhang, A novel estimation method of total flavonoids in edible medicinal mulberry leaves by ultrasound-assisted hydroalcohol-acid extraction and HPLC-DAD. *J. Appl. Bot. Food Qual.* 91(2018), 114-119.
17. Y. Yu, H. Li, B. Zhang, J. Wang, X. Shi, J. Huang, *et al.*, Nutritional and functional components of mulberry leaves from different varieties: Evaluation of their potential as food materials. *Int. J. Food Prop.* 21(2018), 1495-1507.
18. N. Srivastava, M. Mukhopadhyay, Biosynthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Bacterium *Erwinia herbicola* and Their Photocatalytic Activity for Degradation of Dyes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(2014), 13971-13979.
19. S. Gowri, R. R. Gandhi, M. Sundrarajan, Green Synthesis of Tin Oxide Nanoparticles by Aloe vera: Structural, Optical and Antibacterial Properties. *J. Nanoelectron. Optoe.* 8 (2013), 240-249.
20. A. Diallo, E. Manikandan, V. Rajendran, M. Maaza, Physical & enhanced photocatalytic properties of green synthesized SnO<sub>2</sub> nanoparticles via *Aspalathus linearis*. *J. Alloys Compd.* 681(2016), 561-570.
21. J. Osuntokun, D. C. Onwudiwe, E. E. Ebenso, Biosynthesis and Photocatalytic Properties of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared Using Aqueous Extract of Cauliflower. *J. Clust. Sci.* 28(2017), 1883-1896.
22. 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. Min. Met. Mater.* 24(2017), 1043-1051.
23. K. P. R. Vennila, A. Maruthapillai, D. Sundaramurthy, Biological activities of tin oxide nanoparticles synthesized using plant extract. *World J. Pharm. Pharm. Sci.* 3(2014), 382-388.
24. S. Haq, W. Rehman, M. Waseem, M. Shahid, K.H. Shah, M. Nawaz, Adsorption of Cd<sup>2+</sup> ions on plant mediated SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Mater. Res. Express.* 3(2016), 105019.
25. J. Hu, Biosynthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by Fig (*Ficus carica*) leaf extract for electrochemically determining Hg (II) in water samples. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10(2015), 10668-10676.
26. L. Fu, Y. Zheng, Q. Ren, A. Wang, B. Deng, Green biosynthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by *Plectranthus amboinicus* leaf extract their photocatalytic activity toward rhodamine B degradation. *J. Ovonic Res.* 11(2015), 21-26.
27. 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.
28. G. Elango, S. M. Kumaran, S. S. Kumar, S. Muthuraja, S.M. Roopan, Green synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 145 (2015), 176-180.
29. K. Wongsaprom, R. A. Bornphotsawatkun, E. Swatsitang, Synthesis and characterization of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanocrystalline powders by a simple modified sol-gel route. *Appl. Phys.A-Mater.* 114(2014), 373-379.
30. Q. Qi, T. Zhang, L. Liu, X. Zheng, Synthesis and toluene sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Sens. Actuators B Chem.* 137 (2009), 471-475.
31. S. H. Park, S. J. Kim, S. G. Seo, S. C. Jung, Assessment of Microwave/UV/O<sub>3</sub> in the Photo-Catalytic Degradation of Bromothymol Blue in Aqueous Nano TiO<sub>2</sub> Particles Dispersions. *Nanoscale Res. Lett.* 5(2010), 1627-1632.
32. M. M. Haque, M. Muneer, TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue, in aqueous suspensions. *Dyes Pigm.* 75(2007), 443-448.
33. S. Fassi, I. Bousnoubra, T. Sehili, K. Djebbar, Degradation of "Bromocresol Green" by direct UV photolysis, Acetone/UV and advanced oxidation processes (AOP's) in homogeneous solution (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/UV). Comparative study. *IJESD.* 3(2012), 732-743.
34. C. W. Huang, M. C. Wu, Photocatalytic degradation of methylene blue by UV-assistant TiO<sub>2</sub> and natural sericite composites. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 95(2020), 2715-2722.
35. A. T. Le, S.Y. Pung, S. L. Chiam, N. A. H. B. N. Josoh, T. Y. Koay, J. S. Lee, *et al.*, Photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> particles in degradation of various organic dyes under visible and UV light irradiation. *AIP Conference Proceedings.* 2267 (2020), 200171-200178.
36. H. A. Kiwaan, T. M. Atwee, E. A. Azab, A. A. El-Binary, Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide. *J. Mol. Struct.* 1200(2020), 127115-127125.
37. A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, T. Sinha, A novel approach for the synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 136(2015), 751-760.
38. A. N. Ejhie, M. Khorsandi, Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS-P zeolite as a heterogeneous catalyst. *J. Hazard. Mater.* 176(2010), 629-637.