

سنتز زیست سازگار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نقره با استفاده از گیاه حرا

وحیده عبدی^۱، زهرا قاسمی^{۲*}، ایمان سوری‌نژاد^۳

۱- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، دانشگاه هرمزگان، دانشکده علوم و فنون دریایی، گروه شیلات، پست الکترونیکی: vha.abdi@gmail.com

۲- استادیار، دانشگاه هرمزگان، دانشکده علوم و فنون دریایی، گروه شیلات، پست الکترونیکی: zghasemi446@yahoo.com

۳- دانشیار، دانشگاه هرمزگان، دانشکده علوم و فنون دریایی، گروه شیلات، پست الکترونیکی: sourninejad@hormozgan.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۸/۴/۳۰

* نویسنده مسوول

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۰/۲۴

چکیده

خصوصیت فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم در حذف آلاینده‌ها می‌تواند به وسیله اصلاح نانوذرات TiO_2 با دوپ کردن یون نقره بهبود یابد. در مطالعه حاضر سنتز سریع و زیست سازگار نانوذرات $Ag-TiO_2$ با استفاده از عصاره آبی گیاه بومی حرا (*Avicennia marina*) به عنوان عامل کاهش‌دهنده و تثبیت‌کننده گزارش می‌شود. برای بررسی مشخصات محصولات سنتز شده از تکنیک‌های مختلف پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و اسپکتروفتومتر ماورابنفش-مرئی (UV-visible DRS) استفاده شد. نتایج XRD حضور فاز آاناتاز و روتایل TiO_2 و همچنین Ag را در نانوذرات سنتز شده با استفاده از عصاره آبی گیاه حرا تایید نمود. تصاویر FE-SEM نشان داد که ذرات Ag به صورت یکنواخت بر روی سطح TiO_2 قرار گرفته‌اند. با استفاده از آنالیز UV-Visible DRS، انرژی باند گپ نانوذرات سنتز شده با طول موج $\lambda = 420$ و $\lambda = 400$ نانومتر به ترتیب برابر ۲/۹۵ و ۳/۰۹ الکترون‌ولت به دست آمد. نتایج نشان داد عصاره آبی گیاه بومی حرا می‌تواند برای تولید زیستی نانوذرات TiO_2 دوپ شده با نقره بسیار مناسب باشد.

کلمات کلیدی: سنتز زیستی، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، دوپ با نقره، زیست نانوفناوری، *Avicennia marina*

۱. مقدمه

فردی همچون پایداری شیمیایی، قیمت ارزان، غیرسمی بودن و عدم آلودگی به عنوان یک فتوکاتالیست مناسب بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به افزایش فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 با کاهش اندازه و افزایش سطح موثر آن، تولید نانوساختارهای TiO_2 برای کاربردهای فتوکاتالیستی بسیار رونق یافته است (Amin et al., 2009; Peerakiatkhajohn et al., 2011; Koci et al., 2010). در سه ساختار کریستالی آاناتاز، روتایل و بروکیت مشاهده می‌شود. فاز آاناتاز دارای باند انرژی ۳/۲ الکترون‌ولت است و فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری

فتوکاتالیست‌ها موادی هستند که می‌توانند با جذب نور، آلاینده‌های موجود در آب، هوا و محیط زیست را تجزیه نموده و آن‌ها را به مواد بی‌خطر یا کم‌خطر مانند آب و دی‌اکسید کربن تبدیل کنند. هر کاتالیست برای فعال شدن به طیف خاصی از امواج الکترومغناطیسی نیاز دارد. این طیف می‌تواند از نور مرئی تا نور فرابنفش گسترده باشد (Ashkarran et al., 2011). از بین فتوکاتالیست‌ها، دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل خواص منحصر به

بسیار خطرناک هستند، روش‌های زیستی سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه دارای اهمیت می‌باشد (Nadagouda et al., 2009). سنتز زیستی نانوذرات فلزی با استفاده از باکتری‌ها، قارچ‌ها، مخمر، جلبک‌ها، گیاهان و عصاره‌های گیاهی می‌تواند یک جایگزین مناسب برای روش‌های فیزیکی و شیمیایی باشد (Jain et al., 2009; Gopinath et al., 2012). در سال‌های اخیر سنتز زیستی نانوذرات فلزی با استفاده از گیاهان و عصاره‌های گیاهی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. گیاهان دارای ترکیبات آلی مانند ترپنوئیدها، فلاونوئیدها و فنول‌ها می‌باشند که این ترکیبات آلی در فرآیند سنتز به عنوان عامل احیاکننده و پوشش‌دهنده نانوذرات فلزی عمل می‌کنند و سبب سنتز نانوذرات فلزی می‌شوند (Ahmed et al., 2016; Jyoti et al., 2016). در میان گیاهان، مانگروها دارای ترکیبات آلی مختلف از جمله استروئید، ترپنوئید، ساپونین، فلاونوئیدها، آلکالوئیدها، پروتئین و تانن‌ها می‌باشند و این ترکیبات دارای خواص زیستی متنوعی از جمله خواص ضدباکتریایی، ضدویروسی و ضدقارچی هستند (Bobbarala et al., 2009; Patra and Thatoi, 2011; Ravikumar et al., 2011; Mousa et al., 2018).

گونه حرا با نام علمی *Avicennia marina (Forsk)* از خانواده Avicenniaceae است. این گونه، غالب و در اصل منحصر به فرد جنگل‌های مانگرو ایران است. مناطق پراکنش این گونه در ایران در حاشیه خلیج فارس نظیر جزیره قشم، بندر خمیر، بندر گواتر، بندر دیر و خلیج نایبند در منطقه عسلویه می‌باشد. این گیاه شورپسند و مقاوم به نمک دریا بوده و در قالب جنگل‌های جزر و مدی دریایی بصورت پراکنده شکل گرفته است (Taghizade et al., 2009). به دلیل اهمیت و کاربرد متنوع دی‌اکسیدتیتانیوم در سال‌های اخیر مطالعات گسترده‌ای در زمینه سنتز و کاربردهای این نانوذرات به عنوان فتوکاتالیست در تجزیه بسیاری از آلودگی‌ها صورت گرفته و نتایج مختلفی به دنبال داشته است. Mousa و همکاران (۲۰۱۸) سنتز سبز TiO_2 و نانوذرات B-TiO_2 با استفاده از عصاره آبی برگ گیاه حرا را مورد مطالعه قرار دادند. Behnajady و همکاران (۲۰۰۸) افزایش فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 دوپ شده با نقره را بررسی کردند.

Chen و Zhao (۲۰۱۱) تولید نانوذرات Ag-TiO_2 به روش سل-ژل و فعالیت فتوکاتالیستی آن را مورد مطالعه قرار دادند. Nainani و همکاران (۲۰۱۲) سنتز نانوذرات نقره دوپ شده با

نسبت به فاز روتایل و بروکیت دارد و همچنین توانایی بیشتری برای از بین بردن آلودگی‌ها دارد (Stamat and Lazar, 2007; Hamal and Klabunde, 2007). از فاز روتایل دی‌اکسیدتیتانیوم به واسطه داشتن رنگ سفید، در صنایع رنگ‌سازی، کاغذسازی، در تولید خمیردندان‌ها، محصولات آرایشی، دارویی، پلاستیک‌ها و لایه‌های پوششی استفاده می‌شود (Auger et al., 2004; Music et al., 1997). دی‌اکسیدتیتانیوم در اثر تابش نور فرابنفش فعال شده و از طریق انجام واکنش فتوکاتالیستی باعث تجزیه و از بین رفتن مواد سمی و نامطلوب، آلودگی‌ها و میکروارگانیسم‌ها می‌شود. این خاصیت در مکان‌هایی مانند بیمارستان و تجهیزات و وسایل اتاق عمل به صورت پوشش‌های لایه نازک تثبیت شده بر روی سطوح به منظور مبارزه با عوامل بیماری‌زا کاربرد دارد (Nonami et al., 2004; Hashimoto et al., 2005; Etacheri et al., 2013). یکی از مشکلات اصلی نانوذرات TiO_2 ، شکاف باند نسبتاً بالای انرژی نیمه هادی است که موجب محدود شدن جذب نور می‌شود بنابراین برای تغییر TiO_2 و افزایش کارایی فتوکاتالیستی آن از فلزات نجیب مانند نقره استفاده می‌شود. نانوذرات نقره باعث افزایش جدایی الکترون - حفره، انتقال بار سطحی و افزایش تحریک نور قابل مشاهده می‌شود (Chi et al., 2013; Van Grieken et al., 2009). نقره با تسهیل جدایی الکترون - حفره و فراهم کردن مساحت سطحی بیشتر برای جذب موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌گردد. جذب نور مرئی به وسیله سطح نقره، موجب انتقال الکترون به TiO_2 شده و منجر به جدایی بار و فعال سازی تحت نور مرئی می‌شود. بنابراین، خصوصیت فتوکاتالیستی TiO_2 می‌تواند به وسیله اصلاح نانوذرات TiO_2 با دوپ کردن یون نقره بهبود یابد (Ashkarran et al., 2011). یون نقره دوپ شده با TiO_2 سبب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود (Liu et al., 2003). یکی از اهمیت‌های نقره خاصیت ضد میکروبی آن می‌باشد. فلز نقره از زمان‌های بسیار دور برای کنترل عفونت‌ها و فساد مورد استفاده بوده است. اعتقاد بر این است که یون‌های نقره سبب تخریب دیواره و غشای سلولی باکتری و عموماً مرگ سلول می‌شود (Song and Kim, 2009; Morones et al., 2005). روش‌های مختلفی از جمله روش‌های شیمیایی و فیزیکی برای سنتز نانوذرات فلزی وجود دارد. با توجه به اینکه روش‌های شیمیایی و فیزیکی تولید نانوذرات، بسیار هزینه‌بر و برای محیط زیست

بعدی در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگه‌داری شد (Abdi et al., 2018).

۳-۲ سنتز نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم دوپ شده با نقره (Agdoped-TiO₂)

در این تحقیق برای سنتز از روش Chauhan و همکاران (Chauhan et al., 2012). ابتدا ۰/۸۳ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید ۳۷٪ (HCL) به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسید. سپس ۲/۱ میلی‌لیتر تترا اتیل‌ارتوتیتانات (C₈H₂₀O₄Ti, Merck) بصورت قطره قطره به ۹۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و محلول به pH برابر ۳ رسید. بعد از گذشت زمان معین، ۰/۳۰ گرم AgNO₃ به محلول اضافه شد. در نهایت ۰/۲۵ گرم عصاره خشک در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و به محلول اضافه گردید و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. محلول در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت خشک گردید و در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت کلسینه شد. همچنین اثر مقادیر متغیرهای ذکر شده با تغییر مقادیر یکی از متغیرها و ثابت نگه داشتن سایر آن‌ها بررسی شد. بدین صورت که در اینجا تمام مقادیر ثابت نگه داشته شدند و مقدار AgNO₃ به ۰/۱۵ و ۰/۶۰ گرم تغییر یافت و در مرحله بعد تمام مقادیر ثابت نگه داشته شد و مقدار عصاره برگ به ۰، ۰/۱۲۵ و ۰/۵ گرم تغییر یافت.

۴-۲ تعیین ساختار و مورفولوژی نانوذرات سنتز شده

برای حصول اطمینان از سنتز نانوذرات Ag-TiO₂، محصولات سنتز شده با دستگاه پراش اشعه ایکس مدل X' Pert pro شرکت panalytical مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور شناسایی و بررسی توزیع ذرات نقره در ساختار نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم همچنین تعیین اندازه ذرات از دستگاه FE-SEM مدل MIRA3 شرکت TE-SCAN استفاده شد. به منظور تعیین میزان دوپ شدن یون نقره بر روی نانوذرات، از سیستم EDX دستگاه FE-SEM استفاده گردید. طیف جذبی UV-Visible DRS نانوذرات Ag-TiO₂ سنتز شده برای تعیین انرژی باند گپ نانوذرات به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV - 2550 ساخت شرکت

TiO₂ را مورد بررسی قرار دادند. Amin و همکاران (۲۰۰۹) سنتز نانوکامپوزیت Ag-TiO₂ به روش سل-ژل و بررسی اثر ضدباکتریایی آن را مورد مطالعه قرار دادند. همچنین Gupta و همکاران (۲۰۱۳) فعالیت فتوکاتالیتیکی Ag-TiO₂ به روش سل ژل و اثر ضدباکتریایی آن را مورد بررسی قرار دادند. از جمله مطالعات صورت گرفته بر روی گیاهان مانگرو برای سنتز زیستی نانو ذرات نقره می‌توان به مطالعه Balakrishnan و همکاران (۲۰۱۶) با استفاده از عصاره گیاه مانگرو *Avicennia marina*، Gnanadesigan و همکاران (۲۰۱۲) با استفاده از گیاه مانگرو *Avicennia marina* و Abdi و همکاران (۲۰۱۸) سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره برگ، ساقه و ریشه گیاه *Avicennia marina* اشاره نمود. با توجه به مطالعات صورت گرفته به نظر می‌رسد دوپ کردن نانوذرات نقره به روش زیستی بر دی‌اکسید تیتانیوم و بررسی مشخصات و ویژگی‌های نانوذرات سنتز شده به وسیله عصاره گیاه *Avicennia marina* تاکنون گزارش نشده است. از این رو، مطالعه حاضر با هدف سنتز و تعیین مشخصات نانوذرات Ag-TiO₂ به روش زیستی با استفاده از عصاره گیاه بومی مانگرو غالب ایران طراحی شد.

۲. مواد و روش‌ها

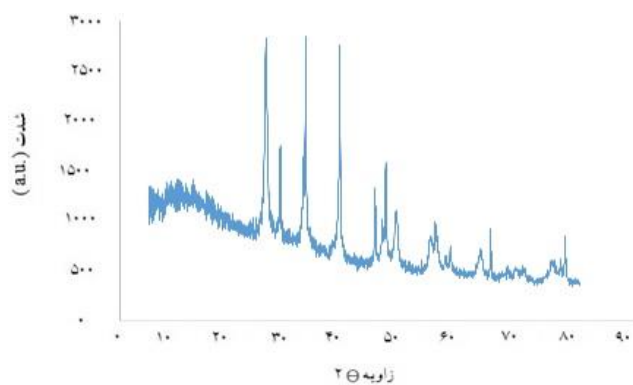
۱-۲ جمع‌آوری و آماده‌سازی نمونه‌ها

برگ گونه *Avicennia marina* از تالاب خورآذینی واقع در بندر سیریک در استان هرمزگان جمع‌آوری شد. به منظور از بین بردن گل و لای و نمک‌ها، برگ‌ها با آب معمولی و سپس آب مقطر شسته شدند. نمونه‌های شسته شده در دمای اتاق و در سایه به مدت یک هفته خشک شد و سپس با استفاده از دستگاه آسیاب پودر شدند.

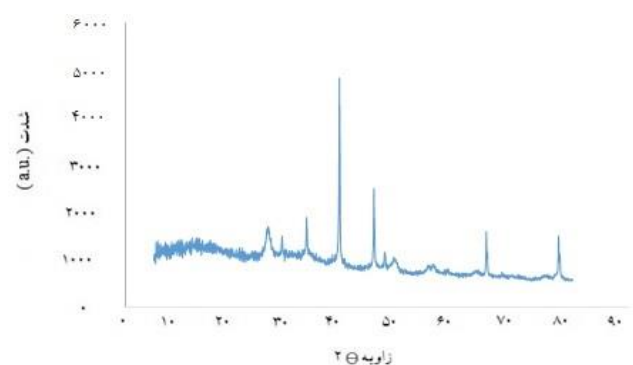
۲-۲ آماده‌سازی عصاره گیاهی

۱۰۰ گرم پودر برگ با ۷۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای جوش روی دستگاه گرم‌کننده نگه داشته شد و بعد از سرد شدن از کاغذ واتمن شماره ۱ عبور داده و عصاره آبی حاصل درون آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید و عصاره خشک تهیه شد. عصاره برای آزمایشات

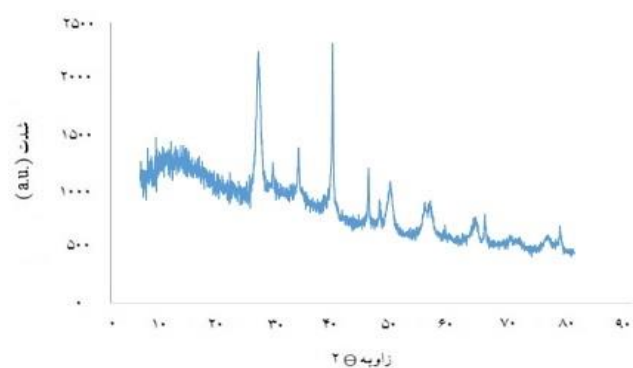
در شکل ۲ فاز آناتاز و روتایل مشاهده می‌شود ولی هیچ پیکی از نقره مشاهده نشد و این می‌تواند به دلیل حذف عصاره گیاهی و در نتیجه تولید کم نانوذرات نقره و در نیز عدم آشکار شدن به وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس باشد (Zahir et al., 2015; Li et al., 2011). تصاویر ۳ تا ۶ فاز آناتاز، روتایل و Ag را نشان می‌دهد.



شکل ۳: الگوی XRD نانوذرات Ag- TiO₂ (مقدار عصاره: ۰/۲۵ گرم، مقدار نیترا نقره: ۰/۱۵۳ گرم)



شکل ۴: الگوی XRD نانوذرات Ag- TiO₂ (مقدار عصاره: ۰/۲۵ گرم، مقدار نیترا نقره: ۰/۶۱۲ گرم)

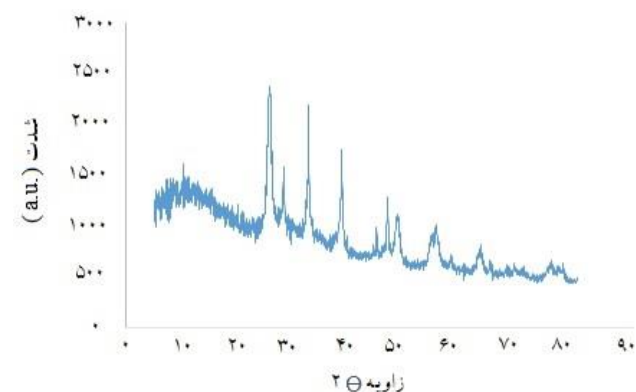


شکل ۵: الگوی XRD نانوذرات Ag- TiO₂ (مقدار عصاره: ۰/۱۲۵ گرم، مقدار نیترا نقره: ۰/۳۰۶ گرم)

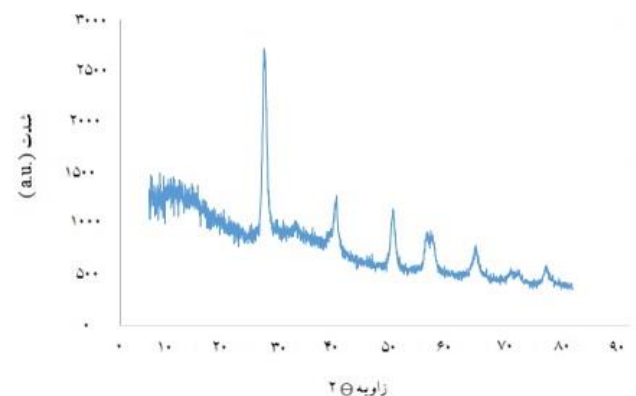
Shimadzu محصول کشور ژاپن ثبت شد و جذب نوری در دامنه طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بررسی شد.

۳. نتایج و بحث

برای اطمینان از سنتز نانوذرات Ag- TiO₂ و شناسایی فازها و برای پی بردن به شبکه کریستالی نانوذرات از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. تصاویر ۱ تا ۶ الگوی XRD نانوذرات Ag- TiO₂ تولید شده در این مطالعه را نشان می‌دهد. در شکل ۱ فاز آناتاز، روتایل و Ag مشاهده می‌شود. پیک‌های مشخصه فاز آناتاز در زاویه پراش ۲۵/۳۰۵، ۳۷/۸۰۱، ۴۸/۰۳۷، ۵۵/۰۶۱، ۶۲/۶۹۰، ۷۵/۰۷۳ درجه و پیک‌های مشخصه فاز روتایل در زاویه پراش ۲۷/۹۱۱، ۳۶/۴۳۴، ۵۵/۱۱۸، ۷۰/۴۵۸ درجه می‌باشند. همچنین پیک‌های مشخصه Ag در زاویه پراش ۳۸/۱۱۹، ۴۴/۳۰۵، ۶۴/۴۵۲، ۷۷/۴۰۹ درجه قرار دارند (Abdi et al., 2018; Ghasemi et al., 2016).



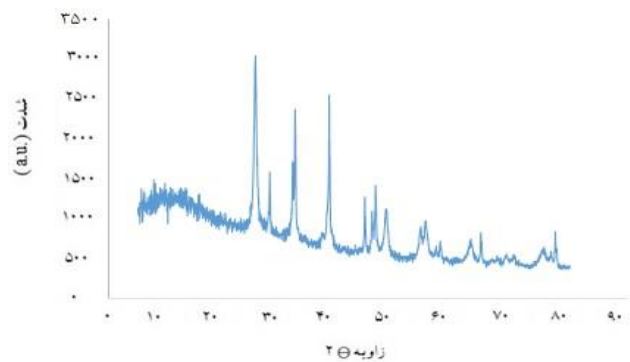
شکل ۱: الگوی XRD نانوذرات Ag- TiO₂ (مقدار عصاره: ۰/۲۵ گرم، مقدار نیترا نقره: ۰/۳۰۶ گرم)



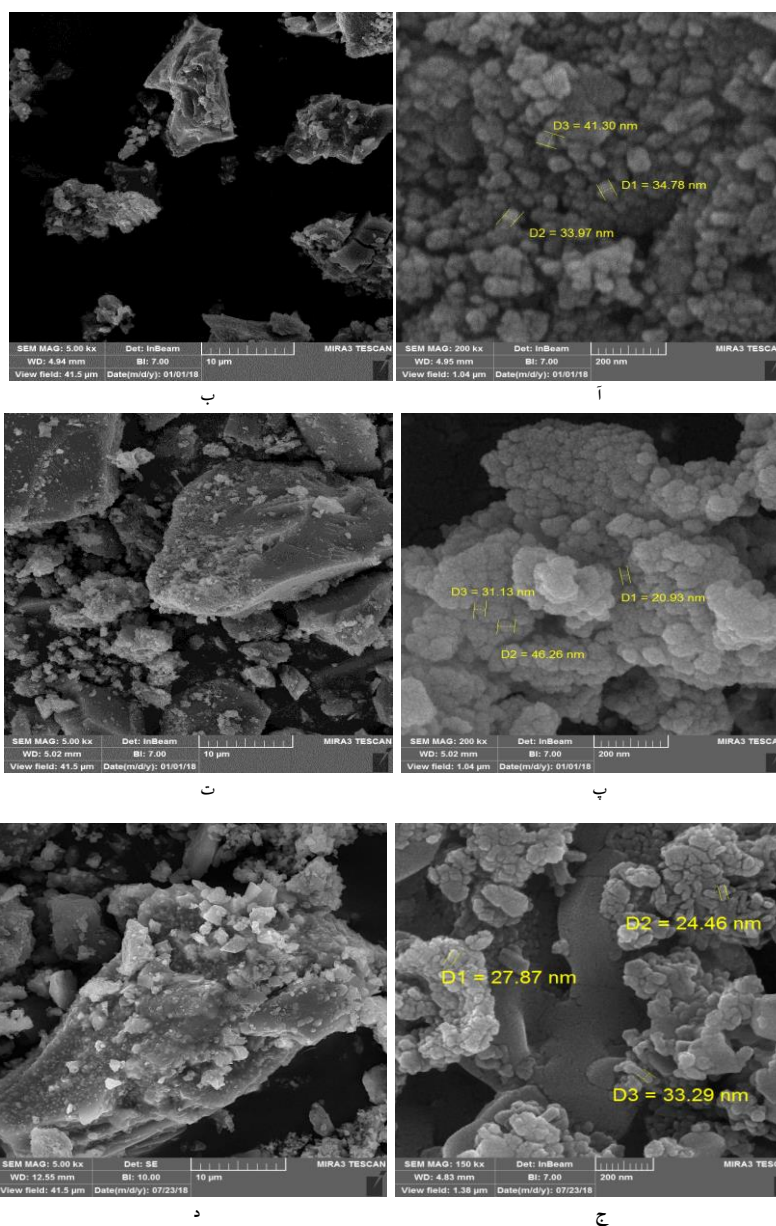
شکل ۲: الگوی XRD نانوذرات Ag- TiO₂ (مقدار عصاره: ۰ گرم، مقدار نیترا نقره: ۰/۳۰۶ گرم)

نتیجه FE-SEM از نانوذرات Ag-TiO₂ سنتز شده در مقدار مختلف نیتрат نقره و عصاره گیاهی و در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل ۷ ارائه شده است.

با توجه به تصاویر FE-SEM، اندازه نانوذرات سنتز شده بین ۲۰/۹۳ تا ۴۶/۲۶ نانومتر می‌باشد. همان طور که در تصاویر قابل مشاهده است ذرات Ag سنتز شده بصورت یکنواخت بر روی سطح TiO₂ پراکنده شده‌اند. مقایسه شکل ۷ پ با تصاویر ۷ آ و ج نشان می‌دهد که با دوپ شدن نقره در ساختار ذرات TiO₂، تغییری در مورفولوژی TiO₂ مشاهده نشد.



شکل ۶: الگوی XRD نانوذرات Ag-TiO₂ (مقدار عصاره: ۰/۵ گرم، مقدار نیترات نقره: ۰/۳۰۶ گرم)

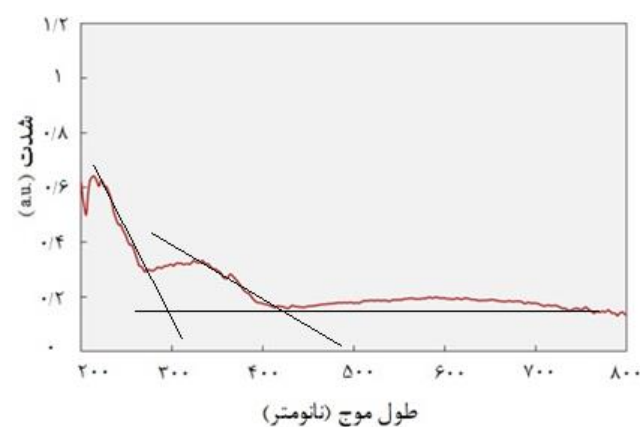


شکل ۷: تصاویر FE-SEM نانوذرات Ag-TiO₂ (آ و ب)، مقدار عصاره: ۰/۲۵ گرم و مقدار نیترات نقره: ۰/۳۰۶ گرم (پ و ت)، مقدار عصاره: ۰ گرم و مقدار نیترات نقره: ۰/۳۰۶ گرم (ج و د)، مقدار عصاره: ۰/۲۵ گرم و مقدار نیترات نقره: ۰/۱۵۳ گرم

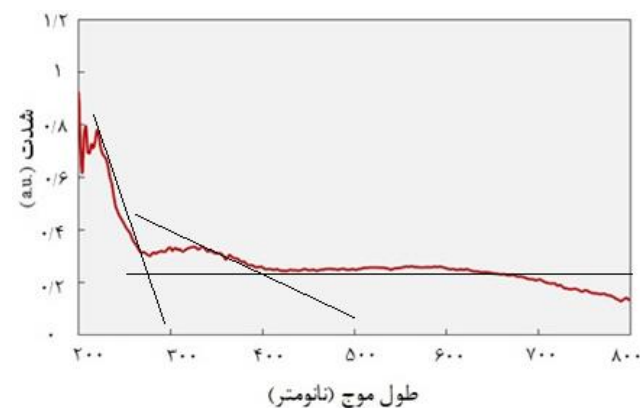
عنوان یک فتوکاتالیست در ناحیه فرابنفش - مرئی شناخته شده است که دارای بازده بهتری نسبت به سایر فتوکاتالیست‌ها است. تلاش‌های فراوانی برای افزایش بازده این فتوکاتالیست صورت گرفته است. یکی از روش‌های بهبود فعالیت فتوکاتالیستی، دوپ کردن دی‌اکسیدتیتانیوم با فلزات و نافلزات مختلف می‌باشد. در مطالعه حاضر، دوپ کردن نانوذرات نقره در ساختار TiO_2 به روش زیستی با استفاده از عصاره آبی برگ گیاه *Avicennia marina* مورد بررسی قرار گرفت و خصوصیات فیزیکی و شیمیایی محصولات سنتز شده تجزیه و تحلیل شد. الگوی XRD نشان می‌دهد که نانوذرات سنتز شده دارای فاز آناتاز، روتایل است و نقره به‌طور موفقیت آمیزی در ساختار آن دوپ شده است. پیک‌های قوی و تیز در این نمودارها، نشان‌دهنده کریستالی بودن نانوذرات سنتز شده می‌باشد (Zahir et al., 2015). نتایج XRD نشان می‌دهد که نانوذرات TiO_2 عمدتاً به فاز آناتاز تبدیل شده است. وجود پیک‌های مشخصه فاز آناتاز تیتانیوم در الگوی XRD، نشان‌دهنده سنتز کریستال‌های TiO_2 فاز آناتاز و تولید موفقیت‌آمیز نانوذرات $Ag-TiO_2$ است.

روش سنتز مورد استفاده در این پژوهش نشان می‌دهد که نقره به خوبی در ساختار نانوذرات TiO_2 دوپ شده است. وجود پیک‌های مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۰۴) و (۲۱۵) وجود فاز آناتاز را تایید می‌کند (Zhao and Chen, 2011; Suwarnkar et al., 2014; Chowdhury et al., 2016; Mousa et al., 2018). الگوی XRD فاز آناتاز وجود یک پیک اصلی در $2\theta = 25.3^\circ$ مربوط به صفحه (۱۰۱) را نشان می‌دهد (Harikishore et al., 2014) و همچنین وجود پیک‌های مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) سنتز ذرات نقره را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که عصاره گیاهی حرا به دلیل داشتن ترکیبات احیاکننده و تثبیت‌کننده نقش بسیار مهمی در سنتز نانوذرات فلزی و دوپ شدن نانوذرات نقره با TiO_2 ایفا کرده است (Gnanadesigan et al., 2012; Vanaja and Annadurai, 2013; Abdi et al., 2018). درصد نقره نانوذرات سنتزی با استفاده از تکنیک EDX برابر ۴۸/۹۹ برآورد گردید. با مقایسه نمونه سنتز شده در این تحقیق و نمونه مشابه سنتز شده با Zhao و Chen (۲۰۱۱) و Sobana و همکاران (۲۰۰۶) و Balakrishnan و همکاران (۲۰۱۶)، به خوبی مشخص است که نتایج بررسی XRD با نتایج مطالعات صورت گرفته مطابقت دارد.

برای تعیین انرژی باند گپ نانوذرات دوپ شده با استفاده از عصاره، باندهای الکترونی آن به کمک طیف‌سنج DRS مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذب $DRS\ UV-vis$ محصولات سنتز شده در اشکال ۸ و ۹ در دامنه طول موج جذب نوری ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر نشان داده شده است. در شکل ۸ لبه جذب در طول موج ۴۲۰ نانومتر به دست آمد. انرژی باند گپ $Ag-TiO_2$ بر اساس فرمول $E_g = 1239.8/\lambda$ (Li et al., 2011) $2/95$ الکترون ولت محاسبه شد. در شکل ۹ لبه جذب TiO_2 سنتز شده در طول موج ۴۰۰ نانومتر می‌باشد. انرژی باند گپ $Ag-TiO_2$ $3/09$ الکترون ولت به دست آمد.



شکل ۸: طیف جذب $DRS\ UV-vis$ نانوذرات $Ag-TiO_2$ (مقدار نیترا نقره: ۰/۳۰۶ گرم، مقدار عصاره: ۰/۲۵ گرم)



شکل ۹: طیف جذب $DRS\ UV-vis$ نانوذرات $Ag-TiO_2$ (مقدار نیترا نقره: ۰/۳۰۶ گرم، مقدار عصاره: ۰ گرم)

فرآیندهای فتوکاتالیستی از جمله فرآیندهای دوستدار محیط زیست هستند که امروزه کاربرد آن‌ها در مقیاس وسیع مورد توجه قرار گرفته است و در حال توسعه می‌باشد. دی‌اکسیدتیتانیوم به

۴. نتیجه‌گیری

در مجموع، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که عصاره آبی گیاه بومی حرا *Avicennia marina* به عنوان عامل احیاکننده و تثبیت‌کننده، قادر به سنتز نانوذرات Ag-TiO₂ به روش زیستی است. اندازه نانوذرات سنتز شده بین ۲۰/۹۳ تا ۴۶/۲۶ نانومتر می‌باشد. نتایج XRD نشان داد که نانوذرات سنتز شده دارای فاز غالب آاناتاز بوده و نقره به طور موفقیت‌آمیزی در ساختار آن دوپ شده است. پیک‌های قوی و تیز در XRD، نشان‌دهنده سنتز کریستال‌های TiO₂ فاز آاناتاز و تولید موفقیت‌آمیز نانوذرات Ag-TiO₂ به روش زیست سازگار و سریع زیستی می‌باشد.

۵. سپاسگزاری

نویسندگان از همکاری کارشناسان آزمایشگاه‌های دانشکده علوم و فنون دریایی دانشگاه هرمزگان در انجام این تحقیق قدردانی بعمل می‌آورند. مطالعه حاضر با حمایت مالی دانشگاه هرمزگان و همچنین استفاده از پژوهانه نویسنده مسئول انجام شده است.

منابع

- Abdi, V., Sourinejad, I., Yousefzadi, M., Ghasemi, Z. 2018. Mangrove-mediated synthesis of silver nanoparticles using native *Avicennia marina* plant extract from southern Iran. *Chemical Engineering Communications*, 205(8): 1069-1076.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1431624>
- Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B.L., Ikram, S. 2016. Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(1):1-7.
<https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.006>
- Amin, S. A., Pazouki, M., Hosseinnia, A. 2009. Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*. *Powder Technology*, 196(3): 241-245.

تصاویر FE-SEM به دست آمده از نمونه‌های سنتزی نشان می‌دهد که ذرات دارای اندازه بین ۲۰/۹۳ تا ۴۶/۲۶ نانومتر می‌باشند. همان طور که در اشکال قابل مشاهده است ذرات Ag سنتز شده بصورت یکنواخت بر روی سطح TiO₂ پراکنده شده اند. این اشکال نشان می‌دهند که با دوپ شدن نقره در ساختار ذرات TiO₂، مورفولوژی TiO₂ تغییر نیافته است (Behnajady et al., 2008). pH یک نقش مهم در کنترل اندازه و شکل نانوذرات ایفا می‌کند.

در pH های اسیدی، نانوذرات با اندازه کوچکتر شکل گرفته و نسبتاً با پراکندگی بیشتر سنتز می‌شوند در حالی که در pH های قلیایی نانوذراتی با اندازه بزرگتر شکل گرفته و تجمع و کلوخه شدن نانوذرات اتفاق می‌افتد (Sathishkumar et al., 2009). یکی دیگر از فاکتورهای تاثیرگذار در اندازه و شکل نانوذرات، دما می‌باشد. در دماهای بالا به دلیل افزایش سرعت واکنش، اندازه نانوذرات سنتز شده افزایش می‌یابد و ذرات به سمت کلوخه شدن پیش می‌روند. در دمای پایین اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد و دارای یکنواختی بیشتری است (Huang et al., 2011). بنابراین می‌توان این طور استنباط کرد که پراکندگی یکنواخت نانوذرات سنتز شده می‌تواند به دلیل تولید نانوذرات در pH برابر ۳ یعنی محیط اسیدی و در دمای صفر درجه باشد.

به منظور محاسبه انرژی باند گپ نانوذرات سنتز شده از آنالیز طیف‌بینی جذب مرئی- فرابنفش (UV-Visible DRS) استفاده شد. نتایج نشان‌دهنده این است که Ag در ساختار دی اکسیدتیتانیوم وارد شده است یا به عبارتی دوپ شده است. نانوذرات Ag سنتز شده می‌تواند تاثیر عمیقی بر روی طیف DRS داشته باشد که در نتیجه دامنه طول موج را افزایش داده و انرژی باند گپ کاهش می‌یابد (Li et al., 2011; Peerakiatkhajohn et al., 2011; Gupta et al., 2013).

مقایسه شکل ۸ و ۹ نشان می‌دهد که میزان جذب در ناحیه مرئی افزایش یافته است و همچنین دوپ شدن موفقیت‌آمیز نقره، انرژی باند گپ را به مقدار زیادی کاهش داده است. این حقیقت نشان‌دهنده این است که Ag به خوبی در ساختار دی اکسیدتیتانیوم قرار گرفته و دوپ شده است. جابجایی لبه جذب به سمت طول موج بالاتر موجب افزایش جذب نور در ناحیه مرئی و بهبود انرژی باند گپ فتوکاتالیست و بهبود فعالیت فتوکاتالیست می‌گردد (Gupta et al., 2013).

- Chowdhury, I. H., Ghosh, S., Naskar, M. K. 2016. Aqueous-based synthesis of mesoporous TiO₂ and Ag–TiO₂ nanopowders for efficient photodegradation of methylene blue. *Ceramics International*, 42(2): 2488-2496.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.049>
- Etacheri, V., Michlits, G., Seery, M. K., Hinder, S. J., Pillai, S. C. 2013. A highly efficient TiO₂-x C x nano-heterojunction photocatalyst for visible light induced antibacterial applications. *ACS applied materials & interfaces*, 5(5): 1663-1672.
<https://doi.org/10.1021/am302676a>
- Ghasemi, Z., Younesi, H., Zinatizadeh, A. A. 2016, Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: Optimization of process parameters by response surface methodology. *Chemosphere*, 159: 552-564.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.058>
- Gnanadesigan, M., Anand, M., Ravikumar, S., Maruthupandy, M., Ali, M.S., Vijayakumar, V., Kumaraguru, A.K. 2012. Antibacterial potential of biosynthesized silver nanoparticles using *Avicennia marina* mangrove plant. *Applied Nanoscience*, 2(2):143-147.
<https://doi.org/10.1007/s13204-011-0048-6>
- Gopinath V, Velusamy P. 2013. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using *Bacillus* sp. GP-23 and evaluation of their antifungal activity towards *Fusarium oxysporum*. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 106, 170-174.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.12.087>
- Gupta, K., Singh, R. P., Pandey, A., Pandey, A. 2013. Photocatalytic antibacterial performance of TiO₂ and Ag-doped TiO₂ against *S. aureus*, *P. aeruginosa* and *E. coli*. *Beilstein journal of nanotechnology*, 4, 345.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.4.40>
- Ashkarran, A. A., Aghigh, S. M., Farahani, N. J. 2011. Visible light photo-and bioactivity of Ag/TiO₂ nanocomposite with various silver contents. *Current Applied Physics*, 11(4): 1048-1055.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.01.042>
- Auger, J. C., Barrera, R. G., Stout, B. 2004. Optical properties of an eccentrically located pigment within an air bubble. *Progress in organic coatings*, 49(1): 74-83.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.08.013>
- Balakrishnan, S., Srinivasan, M., Mohanraj, J. 2016. Biosynthesis of silver nanoparticles from mangrove plant (*Avicennia marina*) extract and their potential mosquito larvicidal property. *Journal of Parasitic Diseases*, 40(3):991-996.
<https://doi.org/10.1007/s12639-014-0621-5>
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Shokri, M., Rad, B. 2008. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods. *Global NEST Journal*, 10(1): 1-7.
<https://doi.org/10.30955/gnj.000485>
- Bobbarala, V., Vadlapudi, V.R., Naidu, C.K. 2009. Antimicrobial potentialities of mangrove plant *Avicennia marina*. *Journal of Pharmacy Research*, 2(6):1019-1021.
- Chauhan, R., Kumar, A., Chaudhary, R. P. 2012. Structural and optical characterization of Zn doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method. *Journal of sol-gel science and technology*, 61(3): 585-591. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2664-8>
- Chi, Y., Yuan, Q., Li, Y., Zhao, L., Li, N., Li, X., Yan, W. 2013. Magnetically separable Fe₃O₄@ SiO₂@ TiO₂-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity. *Journal of hazardous materials*, 262: 404-411.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.077>

- 239-244.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.030>
- Li, Y., Ma, M., Chen, W., Li, L., Zen, M. 2011. Preparation of Ag-doped TiO₂ nanoparticles by a miniemulsion method and their photoactivity in visible light illuminations. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1-2): 501-505.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.055>
- Liu, Y., Liu, C.Y., Rong, Q.H., Zhang, Z. 2003. Characteristics of the silver-doped TiO₂ nanoparticles. *Applied surface science*, 220(1-4): 7-11.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00836-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00836-5)
- Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J.T., Yacaman, M.J. 2005. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(10): 2346.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>
- Mousa, M.A., El Nembr, A., Gomaa, E.A., Eldafrawy, S.M., Helmy, E.T. 2018. Mangrove leaves aqueous extract mediated green synthesis of TiO₂ and Boron-doped TiO₂ nanoparticles and their ecotoxic effect on rotifers. *Egyptian Journal of Aquatic Biology & Fisheries*, 22(2): 149- 162.
<https://doi.org/10.21608/ejabf.2018.8343>
- Musić, S., Gotić, M., Ivanda, M., Popović, S., Turković, A., Trojko, R., Furić, K. 1997. Chemical and micro structural properties of TiO₂ synthesized by sol-gel procedure. *Materials Science and Engineering: B*, 47(1): 33-40.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(96\)02041-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(96)02041-7)
- Nadagouda, M.N., Hoag, G., Collins, J., Varma, R.S. 2009. Green synthesis of Au nanostructures at room temperature using biodegradable plant surfactants. *Crystal Growth Design*, 9(11): 4979-4983.
<https://doi.org/10.1021/cg9007685>
- Nainani, R., Thakur, P., Chaskar, M. 2012. Synthesis of silver doped TiO₂ nanoparticles for the improved Hamal, D. B., Klabunde, K. J. 2007. Synthesis, characterization, and visible light activity of new nanoparticle photocatalysts based on silver, carbon, and sulfur-doped TiO₂. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2): 514-522.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.001>
- Harikishore, M., Sandhyarani, M., Venkateswarlu, K., Nellaippan, T. A., Rameshbabu, N. 2014. Effect of Ag doping on antibacterial and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂. *Procedia materials science*, 6: 557-566. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.07.071>
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. 2005. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese journal of applied physics*, 44(12R), 8269.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>
- Huang, J., Zhan, G., Zheng, B., Sun, D., Lu, F., Lin, Y., Li, Q. 2011. Biogenic silver nanoparticles by *Cacumen platycladi* extract: synthesis, formation mechanism, and antibacterial activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(15): 9095-9106.
<https://doi.org/10.1021/ie200858y>
- Jain, D., Daima, H. K., Kachhwaha, S., Kothari, S. L. 2009. Synthesis of plant-mediated silver nanoparticles using papaya fruit extract and evaluation of their antimicrobial activities. *Digest journal of nanomaterials and biostructures*, 4(3): 557-563.
- Jyoti, K., Baunthiyal, M., Singh, A. 2016. Characterization of silver nanoparticles synthesized using *Urtica dioica* Linn. Leaves and their synergistic effects with antibiotics. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(3): 217-227.
<https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.10.002>
- Kočí, K., Matějů, K., Obalová, L., Krejčíková, S., Lacný, Z., Plachá, D., Šolcová, O. 2010. Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3-4):

- Stamate, M., Lazar, G. 2007. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials. Romanian Technical Sciences Academy MOCM, 13(3): 280-285.
- Suwarnkar, M.B., Dhabbe, R.S., Kadam, A.N., Garadkar, K.M. 2014. Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. Ceramics International, 40(4): 5489-5496. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.137>
- Taghizade, A., Danehkar, A., Kamrani, E., Mahmoudi, B. 2009. Investigation on the structure and dispersion of mangrove forest community in Sirik site in Hormozgan province. Iranian Journal of Forest. 1(1): 25-34.
- Van Grieken, R., Marugán, J., Sordo, C., Martínez, P., Pablos, C. 2009. Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and immobilized silver-TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental, 93(1-2): 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.019>
- Vanaja, V., Annadurai, G. 2013. *Coleus aromaticus* leaf extract mediated synthesis of silver nanoparticles and its bacterial activity. Applied Nanoscience, 3(3): 217-223. <https://doi.org/10.1007/s13204-012-0121-9>
- Zahir, A.A., Chauhan, I.S., Bagavan, A., Kamaraj, C., Elango, G., Shankar, J., Singh, N. 2015. Green synthesis of silver and titanium dioxide nanoparticles using *Euphorbia prostrata* extract showed shift from apoptosis to G0/G1 arrest followed by necrotic cell death in *Leishmania donovani*. Antimicrobial agents and chemotherapy. <https://doi.org/10.1128/AAC.00098-15>
- Zhao, B., Chen, Y.W. 2011. Ag/TiO₂ sol prepared by a sol-gel method and its photocatalytic activity. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 72(11): 1312-1318. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2011.07.025>
- photocatalytic degradation of methyl orange. Journal of Materials Science and Engineering B, 2(1): 52-58.
- Nonami, T., Hase, H., Funakoshi, K. 2004. Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification. Catalysis Today, 96(3): 113-118. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.112>
- Patra, J.K., Thatoi, H.N. 2011. Metabolic diversity and bioactivity screening of mangrove plants: a review. Acta Physiologiae Plantarum, 33(4): 1051-1061. <https://doi.org/10.1007/s11738-010-0667-7>
- Peerakiatkhajohn, P., Onreabroy, W., Chawengkijwanich, C., Chiarakorn, S. 2011. Preparation of visible-light-responsive TiO₂ doped Ag thin film on PET plastic for BTEX treatment. Journal of Sustainable Energy & Environment, 2(3).
- Ravikumar, S., Syed Ali, M., Ramu, A., Ferosekhan, M. 2011. Antibacterial activity of chosen mangrove plants against bacterial specified pathogens. World Applied sciences Journal, 14(8):1198-1202.
- Sathishkumar, M., Sneha, K., Won, S.W., Cho, C.W., Kim, S., Yun, Y.S. 2009. *Cinnamon zeylanicum* bark extract and powder mediated green synthesis of nano-crystalline silver particles and its bactericidal activity. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 73(2): 332-338. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.06.005>
- Sobana, N., Muruganadham, M., Swaminathan, M. 2006. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of direct azo dyes. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 258(1-2): 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.013>
- Song, J.Y., Kim, B.S. 2009. Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. Bioprocess Biosystems Engineering, 32(1):79-84. <https://doi.org/10.1007/s00449-008-0224-6>