

تولید نانو ذرات طلا با استفاده از توده زیستی گندم و بررسی پارامترهای مؤثر

مهرداد ذاکری*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، جهاد دانشگاهی تربیت مدرس، گروه پژوهشی فراوری مواد معدنی

جواد فضیحی

تهران، سازمان انرژی اتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

چکیده: استفاده از توده‌های زیستی برای تولید نانو ذرات روشی به نسبت ساده و مقرون به صرفه‌تر از روش‌های دیگر تولید نانو ذرات می‌باشد. در این پژوهش گندم به عنوان توده زیستی و عمل کاهنده برای تولید نانو ذرات طلا مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب طلا دار مورد استفاده در این طرح تراکلرو اوریت ($HAuCl_4 \cdot 2H_2O$) بود. سوسپانسیونی از پودر سبوس گندم در ۱۰ میلی‌لیتر محلول Au(III) با غلظت‌های مشخص در گستره‌ی pH ۱/۵ تا ۵ در مدت زمان‌های معین به هم زده شده و پس از انجام واکنش، محلول سوسپانسیون به مدت بیست دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. محلول بدست آمده با دستگاه اسپکتروفوتومتری و TEM تجزیه شد. در این مطالعه تأثیر پارامترهایی همچون میزان pH ، دما، زمان و غلظت بون کلرید محیط واکنش مورد بررسی قرار گرفت. بازه‌ی اندازه نانو ذرات طلای تولید شده در این روش بین ۵ تا ۵۰ نانومتر بود.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات طلا، توده‌های زیستی، گندم.

KEY WORDS: Nanogold particles, Biomass, Wheat.

مقدمه

فرآهم کرده است. انتقال الکترون در نانوذرات طلا مورد توجه بسیاری از گروه‌های پژوهشی بوده است. در الکترونیک با ابعاد نانویی، طلامدهای بسیار جذاب است، زیرا ذرات آن در ابعاد گوناگون (از ۰/۸ تا ۲۰۰ نانومتر) قابل تهیه بوده و همچنین امکان جداسازی این نانوذرات با گستره اندازه بسیار کوچک (مونودیسپرس) وجود دارد. ویژگی‌های الکتریکی ذرات فلزی مشابه با فلزات توده‌ای است. در برابر مولکول‌ها که ویژگی انتقال الکترونیک نیازمند توصیف مکانیک کوانتمی است، باردارشدن در نانوذرات فلزی تنها نیاز به داشتی از اندازه آنها و خواص دی‌الکتریک محیط اطراف آنها دارد.

+E-mail: m.zakeri@acecr.ac.ir

*عهدہ در مکاتبات

آرمendariz^(۴) و همکاران از بافت مرده ساقه جو برای جذب سطحی یون طلا (III) از محلول آبی و امکان شکل‌گیری نانوذرات طلا را بررسی کردند [۵]. آنها از آزمایش‌های حالت ایستا برای مطالعه تأثیر pH و به منظور درک بهتر از مکانیسم درگیر در پیوند شدن یون فلزی به پیکره توده زیستی و شکل‌گیری TEM نانوذرات طلا بهره‌برداری کردند. افزون بر این، آنها آنالیز TEM با تفکیک بالا را برای تعیین ساختار نانوذرات طلا به کار بستند. آنها نتیجه‌گیری کردند که شکل‌های متفاوتی چون چهار ضلعی، ده ضلعی، شش ضلعی، بیست و چهاری با خطوط دوتایی، شکل‌های نامنظم و نانوذرات با شکل میله‌ای هنگام واکنش طلا (III) با توده زیستی جو در pH های مختلف تشکیل می‌شود. در واقع می‌توان با کنترل pH اندازه نانوذره تولید شده را کنترل کرد.

سینگاراولو^(۶) و همکاران [۶] در سال ۲۰۰۷ میلادی سنتز نانوذرات طلا با توزیع یکنواخت را بهوسیله‌ی احیای یون طلا (Sargassum wightii greville) با استفاده از نوعی جلبک‌های دریایی (Sargassum wightii greville) به ثبت رسانیدند. در اینجا مطالعه‌ها TEM و اشعه X نشان‌دهنده تشکیل نانوذارت با اندازه‌های ۸ تا ۱۲ نانومتر است. مهم‌ترین برتری این روش تشکیل نانوذرات به طور کامل پایدار در محلول در مقایسه با سایر روش‌های زیستی مطرح شده است.

بخش تجربی

مواد

به منظور تولید نانو ذرات طلا از توده زیستی و به طور ویژه از سبوس استفاده شده است طلای مورد استفاده در این طرح ترکیب‌های $\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید بوده است که از شرکت مرک (آلمان) خریداری شدند. همچنین در طول آزمایش‌ها برای شستشو و محلول‌سازی از آب دوبار یون‌زادی شده استفاده شد.

دستگاه‌ها

از دستگاه اسپکتروفوتومتری مدل Varian-Carey3 برای بدست آوردن طیف UV-visible محلول‌ها استفاده شد. از pH متر مدل wtw infolab ترتیم pH محلول‌ها استفاده شد. تصاویر TEM با استفاده از یک دستگاه Philips مدل CM200

در سال ۲۰۰۳ میلادی Reed^(۱) و همکاران تولید نانو ذرات طلا را در محلول آبی با استفاده از روش میدان فراصلوت گزارش کردند [۲]. آنها عامل‌های مؤثر در اندازه و شکل نانوذرات طلای تولید شده را بررسی کردند و نتیجه‌گیری نمودند که محیط بی‌وزنی (نیروی گرانش بسیار ناچیز است) بیشترین تأثیر را بر اندازه و هندسه نانوذرات دارد. این در حالی است که، این مسأله که تغییر در فشار محیط و تغییرهای دمایی تأثیر مهمی را بر فرایند دارد یا نه، به طور کامل مشخص نشده است. Gardea^(۲) و همکاران [۳]، بافت‌های گیاهی مدیکا ساتیوا^(۴) (آلفalfa) را برای جadasازی یون‌های فلزی سنگین از آبهای آلوود مورد استفاده قرار دادند. بهویژه، آنها توانایی ریشه‌ها و جوانه‌های این گیاه را برای پیوند شدن با طلا (III) در محلول‌های آبی نشان دادند، جایی که یون طلا (III) بهوسیله بیومس به طلای فلزی کاهش پیدا می‌کند. این فناوری روشنی ارزان و از نظر محیطی جذاب را برای استخراج طلا از پسماندهای معدنی و خروجی‌های صنعتی که دارای مقادیر بسیار کمی از این یون هستند، به دست می‌دهد. این رویکرد برای تولید نانوذرات با بهایی کم و مراحلی این مورد توجه قرار گرفته است. احیای زیستی موفقیت‌آمیز طلا (III) با بهره‌گیری از بافت‌های مرده و زنده آلفalfa (Medicago sativa)، توده زیستی هوپ و Verticillium sp. (Humulus lupulus)، قارچ‌هایی مثل Fusarium oxysporum و جلبک‌های دریایی صورت گرفته است. مطالعه‌های پیشین با توده زیستی آلفalfa نشان دادند که اسیدیته محلول فاکتور مهمی در تشکیل طلای کلوبیدی است. در واقع جذب سطحی یون‌های طلا روی توده زیستی آلفalfa چندان تابع pH نیست ولی اندازه نانوذرات به شدت با آن تغییر می‌کند.

در سال ۲۰۰۱ میلادی Canizal^(۵) و همکاران [۴] نانومیله‌های طلا را با استفاده از این روش تهیه کردند. روش آنها مشابه روش ونگ بود، ولی اصلاحاتی را کرده بودند. آنها ساختار نانومیله‌های طلا را با روش‌های کلوبیدی به دست آمده بودند را روش‌های میکروسکوپی مطالعه کردند. برخلاف گزارش ونگ و همکاران [۴] در سال ۱۹۹۹ میلادی که هیچ نقصی در ساختار نانومیله‌های کوتاه طلا ندیدند و در نانومیله‌های بلند خط دوتایی منفردی یافتند، کانیزال و همکاران در پژوهش‌های خود نانومیله‌های را یافتند که دارای چندین خط دوتایی موازی و در برخی موارد تقاضن دوتایی پتاگونال بودند.

(۱) Reed

(۲) Gardea

(۳) Medicago sativa (alfalfa)

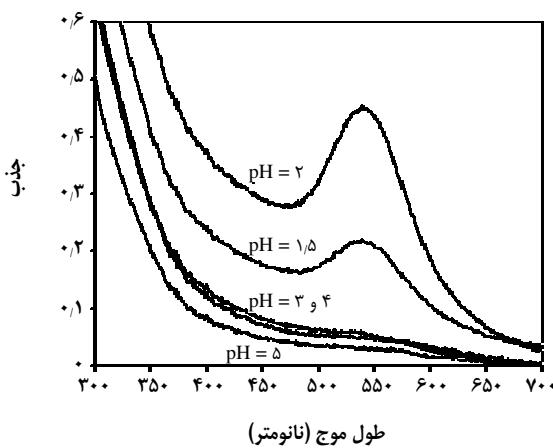
(۴) Canizal

(۵) Armendariz

(۶) Singaravelu



شکل ۱- نمایی از تفاوت رنگ شدید محلول‌های حاوی نانوذرات در اثر تغییر pH محیط واکنش. 5×10^{-4} مولار Au(III)، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد زمان مجاورت ۵ ساعت.



شکل ۲- جذب اسپکتروفوتومتری محلول‌های حاوی نانوذرات طلا در pH مختلف. 5×10^{-4} مولار Au(III)، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و زمان مجاورت ۵ ساعت.

یون طلا شد و در نهایت موجب جلوگیری از ورود این یون به واکنش احیاء زیستی شود [۶].
گزارش‌های پیشین حاکی از این است که pH بر روی شکل نانوذرات تأثیر چشمگیری ندارد و تنها اندازه آنها به میزان زیاد pH تحت تأثیر قرار می‌دهد [۵]. تغییر رنگ شدید محلول به ویژه pH برابر با ۲ در شکل ۱ نشان داده شده است. تصاویر TEM که از محلول نانوذرات طلا در pH برابر با ۲ تهیه شده‌اند در شکل‌های ۳ و ۴ نمایش داده شده‌اند. شکلهای گوناگونی از نانوذرات در اندازه‌های ۵ تا ۵۰ نانومتر چشم می‌خورند. شکلهای گوناگون این ذرات در شکل ۴ دیده می‌شوند. تصاویر TEM بهوضوح حاکی از تعداد بسیار کم نانومیله‌ها نسبت به سایر شکل‌ها هستند.

تهیه شدند. برای بهم زدن سوسپانسیونها از یک همزن مکانیکی مجهز به ترمومترات حمام آب GFL مدل ۱۰۸۳ استفاده شد.

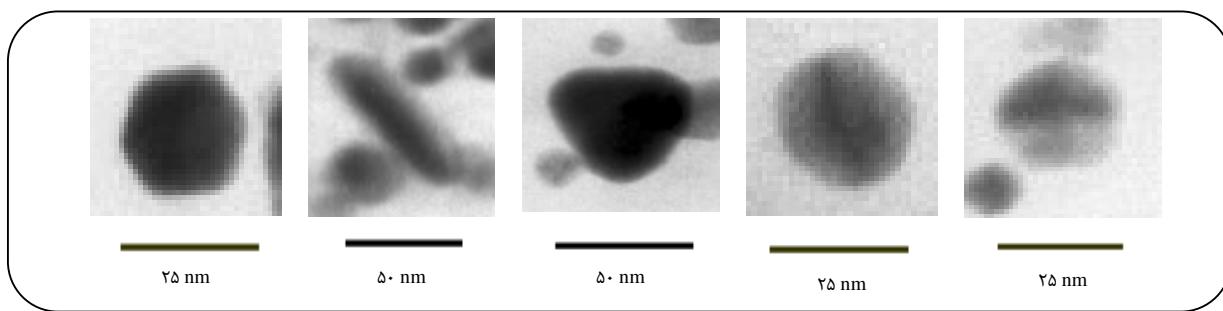
روش کار

۱۰۰ گرم از توده زیستی سبوس را پس از چندین بار شستشو با آب آسیاب شد تا پودر نرمی به دست آید. سپس برای جدا کردن مولکول‌های زیستی محلول در آب از توده زیستی آن را با هیدروکلریک اسید ۱۰٪ مولار شستشو داده و خشک شد. سپس ماده به دست آمده دوباره با آسیاب مورد قرار گرفت و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد به طور کامل خشک شد. محلول استوک طلا (III) با استفاده از $\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ تهیه شد. روش کار به صورت زیر بوده است که سوسپانسیونی از پودر سبوس گندم در ۱۰ میلی‌لیتر محلول Au(III) با غلظت‌های مشخص در گستره‌ی pH از ۱/۵ تا ۵ در مدت زمان‌های معین بهم زده می‌شد. pH محلول‌ها با استفاده از محلول سود و هیدروکلریک اسید در گستره‌ی ۱/۵ تا ۵ تنظیم می‌شوند. پس از مجاورت و انجام واکنش محلول سوسپانسیون به مدت بیست دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفوژ شده و محلول به دست آمده با دستگاه اسپکتروفوتومتر و TEM مورد تجزیه قرار می‌گرفت.

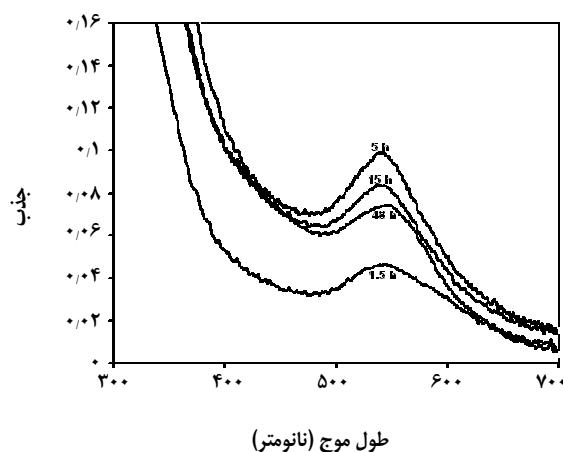
نتیجه‌ها و بحث

تأثیر pH بر روی واکنش

پیش از این گزارش‌هایی مبنی بر تأثیر شدید pH بر روی روند تشکیل نانوذرات طلا با استفاده از توده‌های زیستی گوناگون به ثبت رسیده‌اند [۵، ۳]. در این مرحله، ۵ آزمایش در pH‌های مختلف از ۱/۵ تا ۵ انجام شد علاوه بر اینکه از محلول‌های سود و هیدروکلریک اسید برای تنظیم pH استفاده شده بود. شکل ۲ که شامل طیف‌های اسپکتروفوتومتری محلول‌های طلا پس از واکنش است تأثیر این پارامتر در جریان اجای Au(III) و تشکیل نانوذرات طلا نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود از pH حدود ۱/۵ تا ۳ جذبی در طول موج ۵۳۴ دیده می‌شود که ناشی از رزونانس پلاسون سطحی در نانوذرات طلا است. تغییر شدید در طیف‌های اسپکتروفوتومتری محلول در pH‌های مختلف نشان دهنده این است که در مورد توده زیستی سبوس نیز اندازه نانوذرات تولید شده تا حدود زیادی به این پارامتر وابسته است. به نظر می‌رسد که در pH‌های بالاتر با هیدرولیز گستردگی یون Au(III) روی روستیم به طوری که باعث بوجود آمدن گونه‌های پایدار هیدروکسیدهای



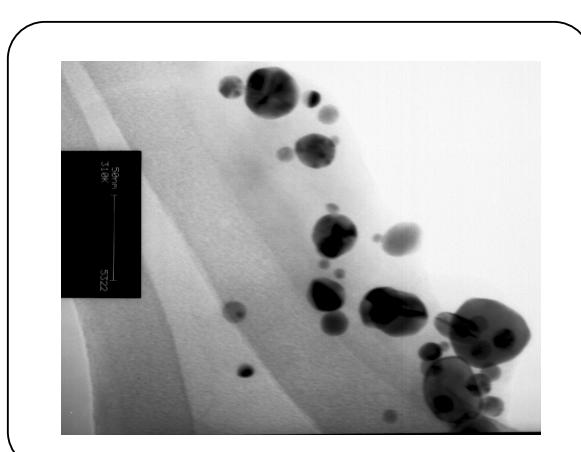
شکل ۳- نمایش بزرگنمایی شده از انواع متفاوت نانوذرات مشاهده شده به دست آمده از واکنش محلول Au(III) با توده زیستی در pH برابر با ۲ و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، زمان مجاورت ۵ ساعت.



شکل ۴- جذب اسپکتروفوتومتری محلول های حاوی نانوذرات طلا در مدت زمان های مجاورت مختلف. 5×10^{-4} مولار طلا(III) با توده زیستی سبوس در pH برابر با ۲ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد.

از محیط های آبی پیش از این به ثبت رسیده اند [۸]. نکته جالب توجه جایه جایی محسوس طول موج بیشینه در طیف اسپکتروفوتومتری در زمان های بسیار طولانی است، که شاید به علت به هم چسبیدن و امتزاج نانوذرات کوچکتر و تشکیل نانوذرات با اندازه متفاوت از اندازه های اولیه است. به هم چسبیدن نانوذرات و تشکیل نانوذرات با اندازه بزرگتر در روش های این چنینی پیش از این گزارش شده اند [۷].

تأثیر یون کلرید بر روی روند تشکیل نانوذرات
به نظر می رسد یون کلرید نقش ویژه ای در روند تشکیل نانوذرات طلا بازی می کند [۵]. آزمایش هایی با غلظت های گوناگون یون کلرید (pH برابر با ۲ و زمان ۵ ساعت) طراحی و انجام شدند. نتیجه ها به صورت طیف های اسپکتروفوتومتری



شکل ۵- تصویرهای TEM نانوذرات طلا تهیه شده با استفاده از واکنش محلول 5×10^{-4} مولار طلا(III) با توده زیستی سبوس در pH برابر با ۲ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و زمان مجاورت ۵ ساعت.

تأثیر زمان مجاورت بر روند تشکیل نانوذرات طلا

تأثیر زمان مجاورت محلول Au(III) با توده زیستی سبوس در pH برابر با ۲ بر روند واکنش بررسی شد. نتیجه ها نشان دادند که جذب ناشی از رزونانس پلاسمون سطحی که نشان دهنده وجود نانوذرات طلا است بدروشنی از زمان واکنش ۱/۵ ساعت تا ۵ ساعت در طول موج ثابت افزایش می یابد. این نشان دهنده افزایش میزان نانوذرات طلا در محلول است. ولی اگر زمان مجاورت توده زیستی با محلول طلا (III) به عنوان مثال تا ۱۵ ساعت بیشتر شود، جذب در محلول کاهش می یابد که نشان دهنده کم شدن نانوذرات طلا در محلول است. این پدیده با احتمال بسیار زیاد ناشی از جذب شدن نانوذرات بر روی توده زیستی در زمان های طولانی است. گزارش هایی مبنی بر بازیافت طلا (III) با استفاده از توده های زیستی به معنی جذب کامل آن

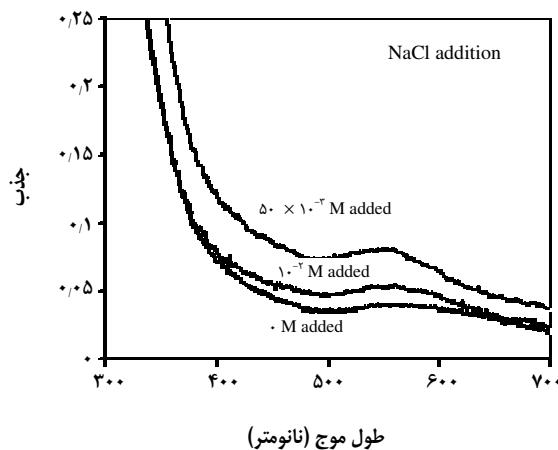
در شکل ۶ نمایش داده شده‌اند. این نتیجه‌ها حاکی از تأثیر غلظت یون کلرید در تشکیل نانوذرات طلا است. به‌طوری که با افزایش غلظت یون کلرید میزان تشکیل نانوذرات افزایش می‌یابد. افرون بر این طول موج جذب بیشینه مربوط به رزونانس پلاسمون تا حدودی تغییر کرده است (از ۵۳۶ نانومتر به حدود ۵۵۶ نانومتر)، که نشان دهنده تغییر در اندازه، شکل و یا شاید دانسته نانوذرات تولید شده است.

تأثیر دما بر روند تشکیل نانوذرات طلا

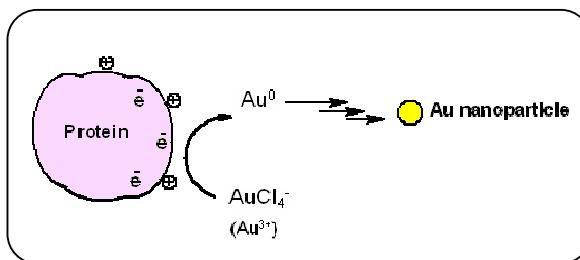
دما می‌تواند تأثیری دوگانه در تولید نانوذرات طلا با توده زیستی داشته باشد. یکی تأثیر دما بر شکل‌گیری نانوذرات که اندازه و شکل آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد و دیگری تأثیر دما بر جذب سطحی نانوذرات طلا پس از تشکیل آنها برروی توده زیستی است. نتیجه‌ها به صورت طیف‌های اسپکتروفوتومتری و تصویرهای TEM در شکل‌های ۷-۱۰ نمایش داده شده‌اند. جابه‌جایی محسوس در طول موج جذب بیشینه از دمای ۲۵ درجه تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد نشان دهنده تغییر در اندازه و یا شکل نانوذرات است. تصویرهای TEM مربوط به نانوذرات تولید شده در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد نیز گویای این مطلب است که اندازه ذره‌ها به صورت چشم‌گیری بزرگ‌تر شده و گستره اندازه آنها نیز محدود‌تر شده است. از طرف دیگر جذب سطحی نانوذرات در دماهای بالاتر شاید کمتر می‌شود که در اینجا رنگ شدید محلول نشان دهنده حضور نانوذرات بیشتر در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد بود. در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد ضمن اینکه اثری از نانومله‌ها در این دما دیده نمی‌شود، نانوذرات مثالی هم به چشم نمی‌خورند و پنچ‌صلعی و شش‌صلعی مسطح و ذرات با شکل بی‌نظم دیده می‌شوند. وجود ذره‌های بی‌نظم شاید ناشی سرعت بالای امتصاص ذرات کوچک‌تر در دماهای بالاتر است. به هم چسبیدن نانوذرات در دماهای بالا در مدت سنتز نانوذرات با روش‌های این چنینی پیش از این گزارش شده‌اند [۹].

نتیجه‌گیری

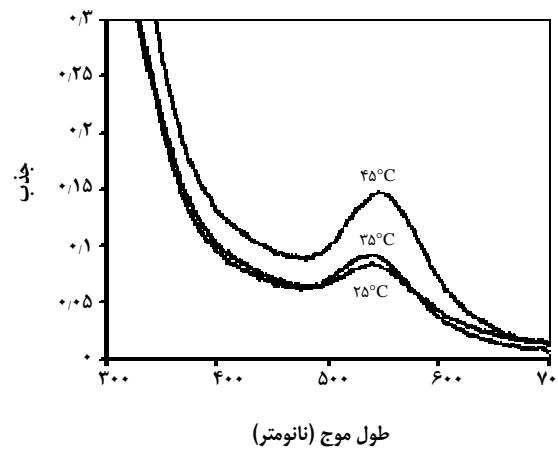
روش تولید نانوذرات طلا با استفاده از احیای طلا (III) به‌وسیله توده زیستی سبوس گندم روشنی ساده را نسبت به روش‌های پیچیده‌تری چون روش‌های الکتروشیمیایی، فتوشیمیایی و یا میدان فرآصوت است. نتیجه‌گیری این پژوهش نشان می‌دهد که پارامترهای pH، زمان واکنش و دما چه نقش‌هایی در چگونگی تولید نانوذرات طلا دارند. در زمانی در حدود ۵ ساعت واکنش به خوبی انجام می‌شود



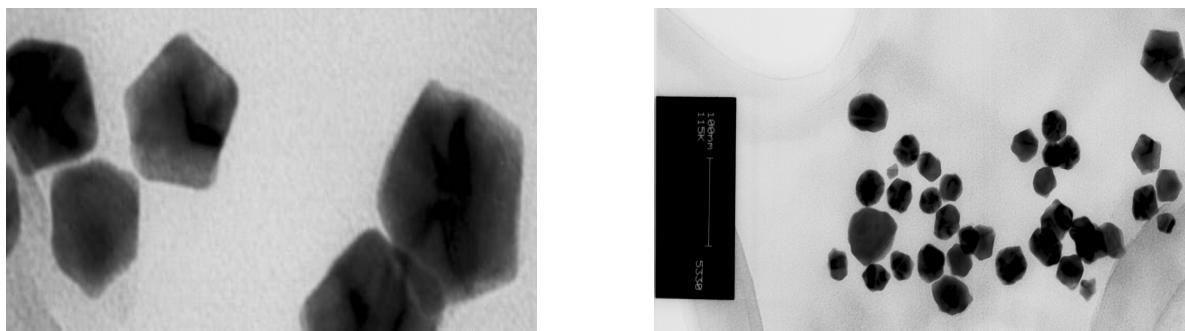
شکل ۶- جذب اسپکتروفوتومتری محلول‌های حاوی نانوذرات طلا تهیه شده در غلظت‌های متفاوت NaCl 5.0×10^{-5} مولار طلا (III) با توده زیستی سبوس در pH برابر با ۲ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و زمان مجاورت ۵ ساعت.



شکل ۷- نمای شماتیک از فرایند نزدیک شدن و احیاء طلا در سطح توده زیستی.



شکل ۸- جذب اسپکتروفوتومتری محلول‌های حاوی نانوذرات طلا تهیه شده در دماهای متفاوت 4.0×10^{-4} مولار طلا (III) با توده زیستی سبوس در pH برابر با ۲ و زمان مجاورت ۵ ساعت.



شکل ۱۰- یکروگراف بزرگنمایی شده TEM نانوذرات طلا تهیه شده با استفاده از واکنش محلول $1/0$ میلی مولار طلا(III) با توده زیستی سبوس در pH برابر با 2 و دمای 45 درجه سانتیگراد و زمان مجاورت 5 ساعت.

مملو از گروههای آماده برای اکسید شدن می‌شود. با درک کردن نقش این پارامترها در روند تشکیل نانوذرات می‌توان اندازه و شکل آنها را کنترل کرد.

با ابداع روش‌های نو در سنتر کنترل شده نانوذرات طلا راه برای کابرد این ذرات در ساخت ابزار نانوالکترونیک و کاربردهای زیستی بهویژه مواردی همچون زیست‌حسگرهای هموارتر می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۶/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱۱/۲۵

شکل ۹- میکروگراف TEM نانوذرات طلا تهیه شده با استفاده از واکنش محلول $1/0$ میلی مولار طلا(III) با توده زیستی سبوس در pH برابر با 2 و دمای 45 درجه سانتیگراد و زمان مجاورت 5 ساعت

و در زمان‌های طولانی‌تر نانوذرات پس از تشکیل دوباره به پیکره بافت گیاهی جذب می‌شوند و از تعدادشان در محلول کاسته می‌شود. دما هم بر روی اندازه شکل نانوذرات و هم بر روی جذب نشدن مجدد آنها بر سطح بافت گیاهی تأثیر می‌گذارد. نتیجه‌ها نشان دادند که یون کلرید نقش انکار ناپذیری در تشکیل نانوذرات دارد. از آنجایی که شاید گروههای عاملی در سطح بافت گیاهی در شرایط pH اسیدی پروتونه هستند، یون کلرید در واقع با تشکیل یون AuCl_4^- باعث آسانتر نزدیک شدن یون طلا(III) به بافت گیاهی

مراجع

- [1] Feldheim D.L., Foss G.A., "Metal Nanoparticles; Synthesis, Charatrization and Applications", Marcel Dekker, Switzerland (2002).
- [2] Reed J.A., Cook A., Halaas D.J., Parazzoli P., Robinson A., Matula T.J., Grieser F., The Effects of Microgravity on Nanoparticle Size Distributions Generated by the Ultrasonic Reduction of an Aqueous Gold-Chloride Solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, **10**, p. 285 (2003).
- [3] Gardea-Torresdey J.L., Tiemann K.J., Gamez G., Dokken K., Tehuacanero S., Jose-Yacaman M., Gold Nanoparticles Obtained by Bio-Precipitation from Gold(III) Solutions, *Journal of Nanoparticle Research*, **1**, p. 397 (1999).
- [4] Canizal G., Ascencio J.A., Gardea-Torresday J., Jose Yacaman M., Multiple Twinned Gold Nanorods Grown by Bio-Reduction Techniques, *Journal of Nanoparticle Research*, **3**, p. 475 (2001).
- [5] Armendariz V., Herrera I., Peralta-Videa J.R., Jose-Yacaman M., Size Controlled Gold Nanoparticle Formation by Avena Sativa Biomass: Use of Plants in Nanobiotechnology, *Journal of Nanoparticle Research*, **6**, p. 377 (2004).

- [6] Mironov I.V., Makotchenko E.V., The Hydrolysis of AuCl₄ and the Stability of Aquachlorohydroxocomplexes of Gold(III) in Aqueous Solution, *J Solution Chem.*, **38**, p. 725 (2009).
- [7] Singaravelu G., Arockiamary J.S., Ganesh Kumar V., Govindaraju K., A Novel Extracellular Synthesis of Monodisperse Gold Nanoparticles Using Marine Alga, *Sargassum Wightii Greville, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **57**, p. 97 (2007).
- [8] Gardea-Torresdey J.L., Tiemann K.J., Parsons J.G., Gamez G., Jose-Yacaman M., Characterization of Trace Level Au^{III}/ Binding to Alfalfa Biomass³Medicago Sati_a/by GFAAS, *Advances in Environmental Research*, **6**, p. 313 (2002).
- [9] Chandran S.P., Chaudhary M., Pasricha R., Ahmad A., Sastry M., Synthesis of Gold Nanotriangles and Silver Nanoparticles Using Aloe Vera Plant Extract, *Biotechnol. Prog.*, **22**, p. 577 (2006).