www.jnm.iau-shahrood.ac.ir
نانومواد: ۲۲:۷ (۱۳۹۴) ۱۰۳-۹۵

سنتز سبز نانوذرات اکسید مس و بررسی کاربردهای آن در تولید رنگ مو

سعید جعفری‌راد* و سمیه پورقلی

مرکز تحقیقات علوم پایه، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۳/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۳/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۴/۱۵

چکیده

استفاده از عصاره گیاهان در فیتوسنتز نانوذرات، می‌تواند به عنوان یک روش دوست‌دار طبیعت و یک جایگزین مناسب ممکن، برای روش‌های مرسوم مانند روش‌های فیزیکی و شیمیایی استفاده شود. یک مسیر فیتوسنتزی با روش حرارتی کلاسیک با استفاده از گیاه شاه‌تره برای تولید نانوذرات اکسید مس استفاده شد. نانوذرات اکسید مس دوپه شده برای بررسی خلوص فازها، میزان بلورینگی و میانگین اندازه بلور ذرات‌ها توسط پراش اشعه ایکس شناسایی شدند. آنالیز عنصری نمونه‌های سنتز شده برای به دست آوردن اطلاعات ساختاری توسط روش طیف‌سنج انرژی انتشاری اشعه ایکس آنالیز شدند. در ادامه آزمون DPPH برای بررسی فعالیت ضد رادیکالی استفاده گردید. نتایج آزمون به دام اندازی رادیکال‌های آزاد دی فنیل پیکریل هیدرازین نشان داد که غلظت مهار ۵۰ درصد در عصاره متانولی گیاه شاه‌تره ۵۹/۸۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر بوده است. عصاره آبی گیاه مورد مطالعه با استفاده از روش عصاره‌گیری تلفیقی برای فیتوسنتز نانوذرات اکسید مس (با استفاده از $CuSO_4.5H_2O$) تهیه گردید. واکنش فیتوسنتز به روش ریفلاکس انجام شد. برای بررسی اندازه، ریخت‌شناسی و ترکیبات شیمیایی پایدار کننده نانوذرات اکسید مس، رسوب بدست آمده توسط فن‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنج انرژی انتشاری اشعه ایکس (EDX)، پراکندگی دینامیک نور (DLS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد آنالیز قرار گرفت. خاصیت ضدباکتریال ذرات سنتز شده در برابر چهار باکتری استافیلوکوکوس اورئوس، لیستریا مونوسیتوژن، اشرشیا کولی و سالمونلا تیفیموریوم بررسی شد که در بین این باکتری‌ها، در برابر استافیلوکوکوس اورئوس بیشترین فعالیت ضدباکتریال مشاهده گردید. نهایتا رنگ مو از عصاره شاه‌تره و نانوذرات سنتز شده از آن به روش سبز تهیه گردید. در این پژوهش، برای اولین بار در سطح دنیا عصاره آبی گیاه شاه‌تره با استفاده از روش عصاره‌گیری تلفیقی برای فیتوسنتز نانوذرات اکسید مس به کار رفت. نتایج گویای کاهش سایز نانوذرات و افزایش بازده در روش عصاره‌گیری تلفیقی است. روش سنتز گیاهی می‌تواند به عنوان روش دوست‌دار محیط زیست و ارزان برای تولید رنگ موی طبیعی به کار رود.

***واژه‌های کلیدی*: گیاه شاه‌تره، نانوذرات مس، رنگ موی طبیعی.**

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر تحقیقات درباره نانوفناوری، پیشرفت بسیاری داشته است. کاربرد فراوان نانوذرات در طیف وسیعی از علوم و از جمله در علم پزشکی و صنایع آرایشی و بهداشتی، عدم وجود مواد شیمیایی مضر و آلاینده در این مواد را ضروری می‌سازد. نانوذرات اکسیدی که اغلب نانوذرات اکسیدی سرامیکی نامیده می‌شوند شامل محدوده

* **عهده‌دار مکاتبات:** سعید جعفری‌راد
نشانی: تبریز، دانشگاه تبریز، مرکز تحقیقات علوم پایه
تلفن: ۳۳۳۹۳۹۲۵-۰۴۱، **دورنگار:** ۳۳۲۵۰۳۹۹-۰۴۱، **پست الکترونیکی:** jafarirad@tabrizu.ac.ir

وسیعی از نانوذرات می‌گردند که پرکاربردترین دسته از نانو مواد را تشکیل می‌دهند. از جمله این نانوذرات، نانوذرات اکسید مس است که دارای ویژگی فیزیکی-شیمیایی منحصربفردی است که ناشی از تاثیر اندازه کوانتومی و سطح موثر وسیع است که نقش مهمی در دنیای صنعتی امروز دارد، این ماده با توجه به توانایی هادی و نیمه‌هادی بودن در صنایع الکترونیک و الکتریک کاربردهای متنوعی دارد. این محصول به عنوان کاتالیزور در صنایع نفت، گاز، پتروشیمی، صنایع شیشه و لعاب، تولید سیالات نانومواد ضد باکتری، مواد نیمه رسانا رنگ‌دانه، نگه دارنده چوب، مواد مکمل غذایی، کاشی، سرامیک، سوئیچ‌های نوری الکترود آند باتری‌ها همچنین به عنوان کاتالیزور در احتراق سوخت موشک و دی‌الکتریک میکروموج استفاده می‌شود. نانوذرات اکسید مس خاصیت ضد باکتریایی هم دارد. مواد ضد باکتریایی بر پایه نقره گرچه فعالیت ضد میکروبی بالا و سمیت پایینی از خود نشان می‌دهند، ولی در برابر قارچ‌ها زیاد مؤثر نیستند. به این منظور به یک مکمل در این زمینه نیاز است. نانوذرات اکسید مس به علت قیمت کمتر و توانایی ضد قارچی خوب و پایداری مناسب می‌تواند کاندیدای مناسبی در این زمینه باشد. به عنوان مثال، نانوذرات اکسید مس سنتز شده با استفاده از عصاره آبی شاه‌تره در برابر استافیلوکوکوس اورئوس بیشترین فعالیت ضدباکتریال (۱۲ میلی‌متر) را دارند. در این آزمایش با کاهش غلظت، خاصیت ضدباکتریالی کاهش پیدا کرده است که تاثیر نانوذرات سنتز شده در مهار رشد باکتری‌های بیماری‌زا را نشان می‌دهد. همچنین سمیت مس موجب بازدارندگی تعداد زیادی از آنزیم‌ها شده و این حالت در فرآیندهای حیاتی گیاه از جمله فتوسنتز، ساخت رنگیزه‌ها و تمامیت غشاء مداخله می‌کند. مهمترین اثر سمیت مس در ارتباط با مهار زنجیر انتقال الکترون فتوسنتزی و تولید رادیکال‌های آزاد و شروع واکنش‌های زنجیری پر اکسیداسیون لیپیدهای غشائی است. از جمله روش‌های متداول جهت سنتز نانوذرات مس با امکان کنترل اندازه، ساختار کریستالی و یکنواختی می‌توان به روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی اشاره کرد. در روش شیمیایی با استفاده از یک ماده کاهنده مناسب، از محلولی که متشکل از نمک فلز مورد نظر است، نانوذرات تولید می‌شوند. در حالیکه در روش الکتروشیمیایی، سنتز نانوذرات با بکارگیری یک چگالی جریان مناسب و احیای آن بر سطح کاتد صورت می‌گیرد. در میان روش‌های سنتز نانوذرات روش سنتز سبز روشی است ارزان، ساده و دوست‌دار محیط زیست که به تولید نانوذرات با منشا زیستی و بدون مواد سمی و شیمیایی منجر می‌شود. به روش سنتز نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهی اصطلاحا فیتوسنتز گفته می‌شود [۸-۱]. تجزیه و تحلیل پتنت‌های جهانی نشان می‌دهد [۹] که فعالیت نهادهای تحقیق و توسعه در زمینه زیبایی و مراقبت بهداشتی شخصی طی بیست سال گذشته تا صد در صد افزایش یافته است. شرکت فرانسوی Loreal، یکی از بزرگ‌ترین تولید کنندگان لوازم آرایشی و بهداشتی جهان، که حائز رتبه اول با ۳۲۲ ثبت اختراع است، از فناوری نانو در محصولات خود استفاده می‌کندکه فعالیت نهادهای تحقیق و توسعه در زمینه زیبایی و مراقبت بهداشتی شخصی طی بیست سال گذشته تا صد در صد افزایش یافته است. استفاده از فناوری نانو در کنار استفاده از ترکیبات گیاهی در تولید محصولات آرایشی- بهداشتی زمینه‌ای است که از آن به نانو مواد آرایشی- بهداشتی گیاهی (Phyto Nano Cosmetics) یاد می‌شود.

در این راستا، تصمیم گرفتیم امکان تولید نانوذرات اکسید مس به روش سبز یرای اولین بار در سطح دنیا با استفاده از عصاره گیاه شاه‌تره مورد بررسی قرار داده و سپس تولید رنگ موی گیاهی حاوی نانوذرات اکسید مس را مورد ارزیابی قرار دهیم. لازم به ذکر است که از روش شیمیایی که نانوذرات اکسید مس سنتز شده تا بحال در تولید رنگ مو استفاده نشده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱-مواد

سولفات مس آبدار، گونه گیاهی شاه‌تره، آب دیونیزه، متانول، ۱و۱- دی فنیل ۲- پیکریل هیدرازین.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنج انرژی انتشاری اشعه ایکس (EDX)، پراکندگی دینامیک نور

(DLS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، کوره الکتریکی، آون، اولتراسونیک، ماکروویو، شیکر، روتاری.

۲-۳- واکنش فیتوسنتز به روش رفلاکس

در این روش مقداری از عصاره را با نمک سولفات مس در غلظت‌های متفاوت مخلوط شده و تحت رفلاکس قرار می‌گیرد. محصول بدست‌آمده درون آون با دمای ۸۰ °C قرار داده تا بطور کامل خشک شود و در انتها برای اکسیداسیون، ذرات بدست آمده را در کوره الکتریکی قرار می‌گیرد.

۲-۴- روش مورد استفاده در آزمون‌های میکروبی

به منظور بررسی خاصیت ضد میکروبی نانوذرات اکسید مس آزمایش تعیین حساسیت ضد میکروبی انتخاب گردید که روش انتخابی ما روش انتشار در پلیت بوده است که در این روش هاله ممانعت رشد به طریق انتشار خارجی ضد بیوتیکی از یک منبع مثل چال‌هایی که در لایه آگار ایجاد کردیم به یک سطحی از محیط آگار در پلیت‌ها وارد می‌گردد. اندازه هاله منطقه ممانعت رشد اطراف هر چاله نشان‌دهنده فعالیت ضد میکروبی است [۱۰] که این روش معمول‌ترین شکل ارزیابی مواد ضد میکروبی است و به نام آزمون کربی-بایر معروف است. اساس این روش انتقال ماده ضد باکتریال به درون دیسک است. در این روش ابتدا دیسک‌های استریل را در محلول عصاره انداخته و بعد از خیس خوردن، از آنها استفاده می‌شود. محیط کشت مولرهینتون آگاری که از قبل تهیه شده بود به ضخامت ۵ میلی‌متر به پتری دیش‌های انتخابی استریل اضافه گردید. توسط اپلیکاتور از محیط کشت پایه، نمونه باکتری برداشته و به محیط کشت تلقیح می‌شود. در نهایت پتری دیش‌های تلقیح شده در انکوباتور در دمای ۳۷ °C قرار داده و بعد از ۲۴ ساعت قطر هاله‌های عدم رشد ایجاد شده در اطراف دیسک‌ها با کولیس اندازه‌گیری می‌شود.

۲-۵- بررسی خاصیت ضد اکسیدانی

برای تهیه محلول، ۸ میلی‌گرم ۱ و ۱- دی فنیل ۲- پیکریل هیدرازین را به دقت توزین شده و با استفاده از متانول مطلق به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. عمل احیا شدن در طول موج ۵۱۷ نانومتر، در دمای اتاق و پس از گذشت ۵ دقیقه از شروع واکنش صورت می‌گیرد [۱۳-۱۱] (جدول ۱).

جدول ۱: آماده‌سازی غلظت نهایی نمونه‌ها برای سنجش DPPH.

ردیف	غلظت نمونه (mg/ml)	حجم محلول نمونه با غلظت‌های متفاوت	حجم محلول DPPH	حجم نهایی محلول
۱	۱	۵	۵	۱۰
۲	۰/۵	۵	۵	۱۰
۳	۰/۲۵	۵	۵	۱۰
۴	۰/۱۲۵	۵	۵	۱۰
۵	۰/۰۶۲۵	۵	۵	۱۰
۶	۰/۰۳۱۲	۵	۵	۱۰
۷	۰/۰۱۵۶	۵	۵	۱۰

جذب نمونه‌ها با غلظت‌های متفاوت، بعد از ۳۰ دقیقه در طول موج ۵۱۷ نانومتر خوانده شد. نمونه‌های با غلظت بیشتر عصاره متانولی جذب کمتری در ناحیه ۵۱۷ نانومتر از خود نشان می‌دهند، زیرا با ضداکسیدان‌های موجود در DPPH به دلیل بالاتر بودن ماده موثره گیاه در غلظت‌های عصاره برهمکنش داشته و به‌صورت رادیکال آزاد باقی نخواهد بود. میزان I% با استفاده از معادله ۱ محاسبه می‌شود. در این معادله، I% نشان‌دهنده جلوگیری از رشد رادیکال‌های آزاد و A_{Blank} جذب محلول DPPH است.

$$I\% = \left[\frac{A_{Blank} - A_{Sample}}{A_{Blank}}\right] \times 100 \qquad (۱)$$

۲-۶- بررسی کاربردهای آرایشی و بهداشتی نانوذرات

برای این منظور از عصاره گیاهان و نانوذرات بدست آمده از آنها استفاده شده است. ۵ ظرف آزمایشگاهی (۲ بشر و ۳ پلیت) انتخاب کرده و کدگذاری (۵-۱) می‌شود که به ترتیب در ظرف شماره ۱ عصاره خالص به همراه مو و مقدار ۱ گرم حنا، در ظرف شماره ۲ عصاره خالص و مو و مقدار ۱ گرم حنا ریخته و تا دمای ۵۰ درجه حرارت داده می‌شود و در ظرف شماره ۳ عصاره خالص و مو و نانوذرات اکسید مس ۱ گرم ریخته می‌شود، در ظرف شماره ۴ عصاره خالص، مو، نانوذرات و مقدار ۱ گرم حنا ریخته و تا دمای ۵۰ °C

حرارت داده می‌شود، در ظرف شماره ۵ نانوذرات و عصاره خالص و مقدار ۱ گرم حنا و پراکسید هیدروژن ۳ درصد ریخته می‌شود سپس تغییرات رنگ مو نسبت به حالت اولیه (سفید رنگ) مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین در ظرفی جداگانه مو و حنا ریخته و تغییرات رنگ مو را نسبت به حالت اولیه ارزیابی می‌شود.

۳- نتایج و بحث

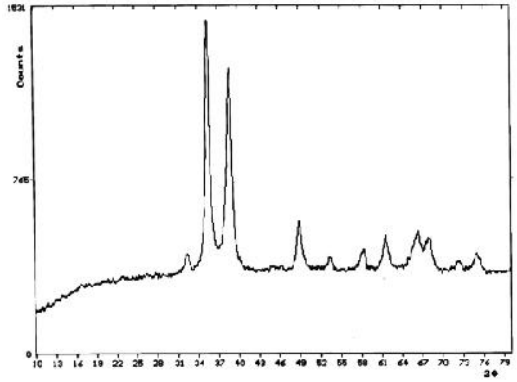
۳-۱- بررسی ساختار نانوذرات اکسید مس توسط XRD

ساختار نانوذرات اکسید مس سنتز شده، می‌تواند توسط بازتاب براگ تیز و مشخص در الگوی XRD تائید شود. شکل XRD حاصل (شکل ۱) دارای ۱۱ پیک است که دارای دو پیک شاخص در زاویه 2θ، ۳۵/۵۱ و ۳۸/۷۵ می‌باشد و از مقایسه با طیف‌های ICDD استاندارد (فایل ICDD با شماره ۰۹۳۷-۰۴۵) می‌توان گفت که ماده مورد نظر نانوذره اکسید مس بوده و ساختار نانوذرات به صورت مونوکلینیک می‌باشد که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۰۰۲)، (۱۱۱)، (۲۰۲)، (۰۲۰)، (۲۰۲)، (۱۱۳)، (۳۱۱)، (۱۱۳)، (۳۱۱) و (۰۰۴) اکسید مس می‌باشد. هیچ پیک پراشی دیگری برای اجزای دیگر مشاهده نشده، که این موضوع بیانگر آن است که تمامی پیش ماده‌ها کاملا از بین رفته‌اند و بعد از این فرایند محصولات بلوری دیگر حاصل نشده‌اند.

نمونه سنتز شده با استفاده از عصاره آبی شاه‌تره جهت‌گیری در طول صفحه (۰۰۲) را ترجیح داده‌اند [۱۴-۱۷]. در مقایسه با تحقیقات انجام شده می‌توان به سنتز نانوذرات مس به روش تابش مایکروویو اشاره کرد. پیک‌های مشاهده شده در طیف XRD نانوذرات مس سنتز شده در این تحقیق، با موارد مذکور مطابقت دارد (شکل ۱) [۱۸].

$$B = \frac{k\,\lambda}{L\cos(\theta)} \qquad (۲)$$

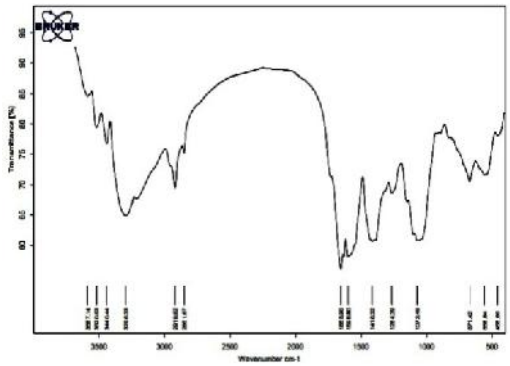
B پهنای قله (پهنای کامل در نصف ماکسیمم)، λ طول موج اشعه ایکس، L اندازه ذره، θ زاویه بین اشعه تابش و صفحه (ذره) و k ثابت است.



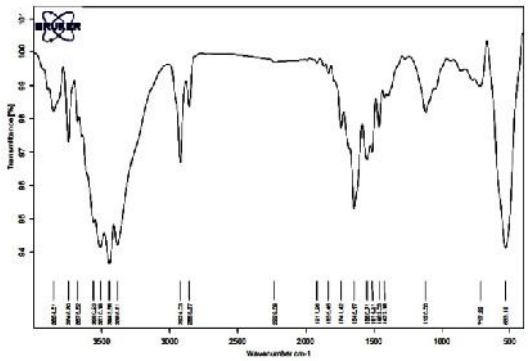
شکل ۱: نمودار XRD نانوذرات اکسید مس سنتز شده.

۳-۲- ارزیابی گروه‌های عاملی توسط FTIR

فن FTIR ابزاری قدرتمند برای مطالعات شیمیایی و بیوشیمیایی است که در تشخیص انواع گروه‌های عاملی به کار می‌رود.



شکل ۲: الگوی FTIR عصاره آبی شاه‌تره.



شکل ۳: الگوی FTIR نانوذرات اکسید مس سنتز شده.

شکل‌های ۲ و ۳، به ترتیب مربوط به عصاره آبی و پودر نانوذره سنتز شده می‌باشند. در طیف عصاره آبی، پیک‌های واقع شده روی ۳۴۲۱ (محدوده ۳۰۰۰ تا ۳۷۰۰)، ۲۹۲۱، ۱۷۲۸، ۱۶۲۷، ۱۴۱۲ و ۱۰۷۰ cm^{-1} پیک‌های شاخص

می‌باشند و به ترتیب به گروه‌های عاملی O-H و C-H کششی و C=O (کتون) و C=C و C-H خمشی و C-O کششی مربوط می‌شوند. همانطور که از طیف نانوذره سنتز شده مشخص می‌باشد غیر از پیک‌های مشاهده شده در طیف عصاره که مقداری شیفت پیدا کرده‌اند، یک پیک تیز و قابل ملاحظه در ۵۳۰ (در محدوده ۶۰۰-۴۰۰) وجود دارد که تشکیل اکسید فلز مربوطه (اکسید مس) را نشان می‌دهد و بنابراین از طیف FTIR نانوذره می‌توان گفت که متابولیتی از عصاره شاه‌تره مانند ترکیبات فلاونوئیدی در ساختار نانوذرات سنتز شده حضور دارند و به عنوان پایدار کننده و کاهنده عمل می‌کنند که ناشی از بافت گیاهی در ساختار ذرات اکسید مس است.

۳-۳- بررسی اندازه ذرات اکسید

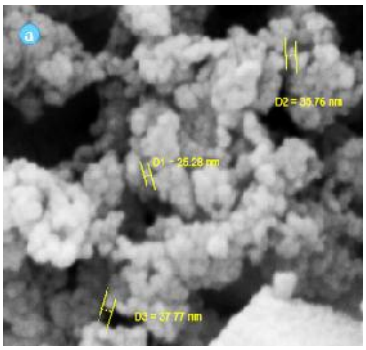
۳-۳-۱- آنالیز SEM

تصویر SEM اکسید مس سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. از این شکل برای تایید اندازه نانوذرات استفاده می‌شود. اندازه ذرات اکسید مس سنتز شده نمونه، با توجه به تصویر SEM در بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر، بین ۲۵ تا ۳۷ نانومتر نشان داده شده است که در محدوده اندازه نانوذرات می‌باشد. مقایسه نانوذرات سنتز شده با عصاره گیاهی شاه‌تره با نانوذرات سنتز شده اکسید مس به وسیله عصاره دانه قهوه شباهت زیادی باهم دارند [۱۸].

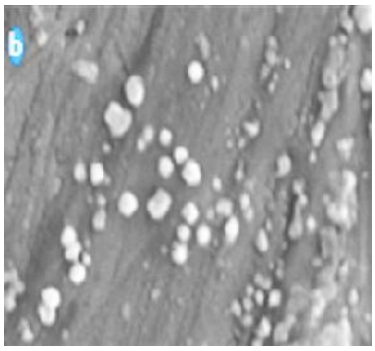
۳-۳-۲- آنالیز DSL

طیف پراکندگی دینامیکی نور نشان دهنده توزیع اندازه ذرات می‌باشد. برای اندازه‌گیری اندازه نانوذرات در محیط مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش برای تعیین اندازه ذرات در محدوده چند نانومتر تا میکرون به کار می‌رود. در این بخش اندازه ذرات در شرایط مختلف غلظت نمک فلز روی و شرایط مختلف دمای کوره بررسی می‌شود. قطر بدست آمده با این روش، مربوط به کره‌ای با ضریب انتقالی معادل ذره مورد اندازه‌گیری است.

ضریب نفوذ انتقالی به‌اندازه ذره، ساختار سطحی، غلظت و نوع یون‌های موجود در محیط بستگی دارد، این بدین معناست که اندازه بدست آمده با این روش می‌تواند بزرگتر از مقدار حاصل از روش میکروسکوپ الکترونی باشد. برای این منظور از غلظت‌های متفاوت نمک مس عنوان شده در جدول ۲ و دمای ۳۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ °C است و اندازه ذرات در هر شرایط با نمودار پراکندگی دینامیکی نور گزارش شده است.



(a)



(b)

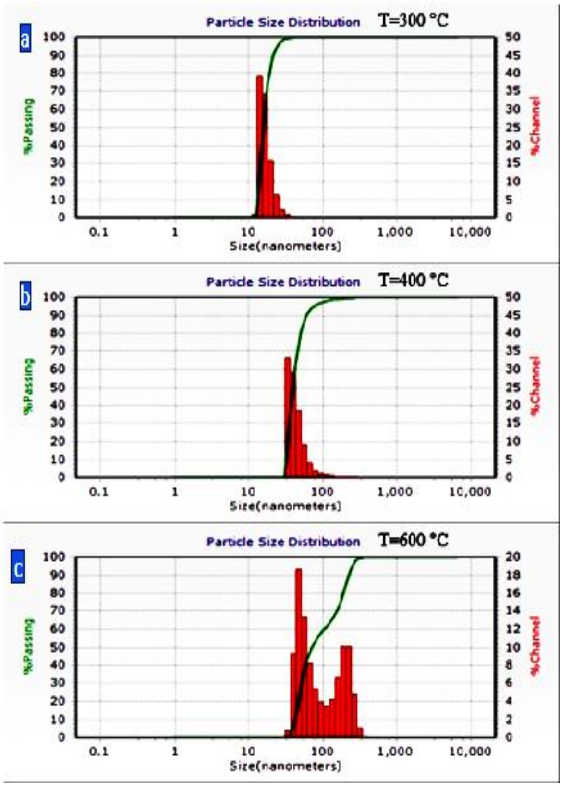
شکل ۴: a) تصویر SEM سنتز شده با عصاره شاه‌تره و b) تصویر SEM سنتز شده با عصاره قهوه.

تصاویر نمودارهای برای غلظت‌های متفاوت در زیر نشان داده شده است. در شکل ۵ پراکندگی اندازه ذرات حاصل از غلظت ۰/۱ مولار نمک فلز مس نشان داده شده است. pH محلول (عصاره شاه‌تره و نمک سولفات مس) ۶/۵۴ اندازه‌گیری شد.

با توجه به نمودار پراکندگی اندازه ذرات، محدوده اندازه تمام ذرات برای دمای ۳۰۰ °C بین ۱۰ تا ۶۰ نانومتر، اندازه ۱۰۰ درصد ذرات زیر ۶۰ نانومتر است. در دمای ۴۰۰ °C، اندازه ذرات بین ۵۰ تا ۲۵۰ نانومتر می‌باشد. در دمای ۶۰۰ °C نتایج نسبت به دمای ۳۰۰ °C افزایش محسوسی نشان می‌دهد. نتایج برای دمای ۶۰۰ °C اندازه ذرات را بین ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر نشان می‌دهد.

در شکل ۶ پراکندگی اندازه ذرات حاصل از غلظت ۰/۰۵ مولار نمک فلز مس نشان داده شده است. با توجه به نمودار پراکندگی اندازه ذرات، محدوده اندازه تمام ذرات

برای دمای ۳۰۰°C بین ۹ تا ۶۰ نانومتر، اندازه ۱۰۰ درصد ذرات زیر ۶۰ نانومتر است. نتایج برای دمای ۴۰۰°C اندازه ذرات را بین ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر می‌باشد. در دمای ۶۰۰°C نتایج نسبت به دمای ۳۰۰°C افزایش محسوسی نشان می‌دهد. نتایج برای دمای ۶۰۰°C اندازه ذرات را بین ۳۰ تا ۶۰۰ نانومتر می‌باشد. pH محلول (عصاره شاه‌تره و نمک سولفات مس) ۶/۵۴ اندازه‌گیری شد.



شکل ۵: نمودار DLS، دمای کوره a) ۳۰۰، b) ۴۰۰ و c) ۶۰۰°C.

با افزایش دمای کوره اندازه نانوذرات افزایش می‌یابد که به فرایند تراکم، که در دماهای بالاتر اتفاق می‌افتد و برخی دیگر از تاثیرات گرمایی که در آنها تشکیل ذرات بزرگتر از لحاظ انرژی آسان‌تر از ذرات کوچکتر است، نسبت داده می‌شود. این افزایش اندازه ذرات از این واقعیت ناشی می‌شود که مولکول‌های سطحی ذرات از لحاظ انرژی ناپایدارتر از مولکول‌هایی هستند که از قبل به خوبی در داخل ذرات مرتب شده‌اند. این موضوع در دماهای بالاتر تشدید می‌شود. ذرات بزرگ با نسبت سطح به حجم کمترشان در سطح انرژی سطحی پایین‌تری هستند.

جدول ۴: داده‌های فیزیکوشیمیایی نانوذرات اکسید مس با استفاده ازDLS در غلظت‌های متفاوت.

غلظت (mol/lit)	مقدار ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر (٪)	پتانسیل زتا (mV)
۰/۰۵	۹۸/۶۴	-۳۰
۰/۱	۹۶	-۲۶

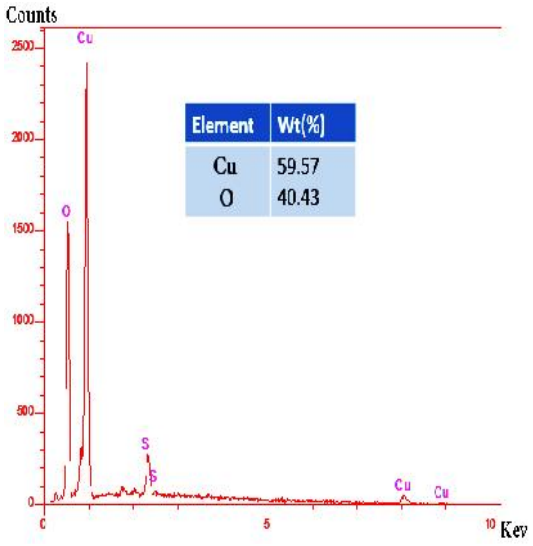
جدول ۵: اندازه نانوذرات اکسید مس با استفاده از سه فن مختلف.

XRD معادله شرر	DLS	SEM	T (°C) دمای کوره
۱۵	۴۵	۱۲	۳۰۰
۶۰	۷۰	۳۸	۴۰۰
۵۰	۸۶	۳۲	۶۰۰

هنگامی‌که سیستم تلاش می‌کند انرژی کلی خود را کاهش دهد، مولکول‌های سطحی ذرات کوچکتر، تمایل دارند به سطح ذرات بزرگتر اضافه شوند. بنابراین تعداد ذرات کوچکتر کاهش و اندازه ذرات بزرگتر، افزایش می‌یابد. با توجه به بررسی اندازه ذرات در دماهای مختلف کوره، با افزایش دمای اندازه کوره، ماکزیمم نقطه نمودار به سمت ذرات بزرگتر جابجا شده که نشان دهنده افزایش اندازه ذرات می‌باشد و با پژوهش‌هایی که تاکنون انجام گرفته، در توافق است [۱۸-۱۴].

۳-۳-۳- بررسی کمی ساختار نانوذرات اکسید مس توسط EDX

طیف پراش انرژی پرتو ایکس شاهدی بر وجود نانوذرات اکسید مس است. محور عمودی تعداد شمارش اشعه ایکس و محور افقی انرژی در مقیاس keV را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۷ پیک جذبی قوی نوری در ۱ keV با پیک استاندارد نانوکریستال‌های فلزی مس همخوانی دارد [۱۸]. همچنان که از طیف مشخص است پیک‌هایی مربوط به گوگرد دیده می‌شود که مربوط به ترکیبات آلی موجود در عصاره گیاه است که به عنوان پایدار کننده جذب نانوذرات اکسید مس شده است.



شکل ۷: بررسی کمی ساختار نانوذرات اکسید مس توسط EDX.

۳-۳-۴- بررسی خاصیت ضد باکتریایی نانوذرات اکسید مس سنتز شده

با توجه به جدول ۶ مشاهده می‌شود که نانوذرات سنتز شده با استفاده از عصاره آبی شاه‌تره در برابر استافیلوکوکوس اورئوس (Staphylococcus Aureus) بیشترین فعالیت ضد باکتریال (۱۲ میلی‌متر) را دارند. کمترین فعالیت ضدباکتریال نانوذرات اکسید مس در برابر لیستریا مونو سیتوژن (Listeria Mono Cytogenes) مشاهده شده است. در آزمایش انجام شده با کاهش غلظت خاصیت ضد باکتریالی کاهش پیداکرده است که تاثیر نانوذرات سنتز شده در مهار رشد باکتری‌های بیماری‌زا را نشان می‌دهد. پیشنهاد می‌شود که پودر نانوذرات اکسید مس (CuO) حاصل از این پژوهش دارای فعالیت ضد باکتریال نسبتا خوبی در برابر باکتری‌های غذایی بیماری‌زا است.

در گزارش‌های دیگری که نانوذرات اکسید مس سنتز شده با استفاده از عصاره آبی شاه‌تره در برابر استافیلوکوکوس اورئوس بیشترین فعالیت ضدباکتریال (۱۲ میلی‌متر) را دارند. همچنین کمترین فعالیت ضد باکتریال نانوذرات اکسید روی در برابر لیستریا مونو سیتوژن(Listeria Mono Cytogenes) مشاهده شده است. در این آزمایش با کاهش غلظت، خاصیت ضد باکتریالی کاهش پیدا کرده است که تاثیر نانوذرات سنتز شده در مهار رشد باکتری‌های بیماری‌زا را نشان می‌دهد [۱۹].

۳-۳-۵- بررسی خاصیت ضداکسیدانی عصاره شاه‌تره

بر حسب غلظت‌های مختلف و رابطه بین آنها در نمودار نشان داده شده است.

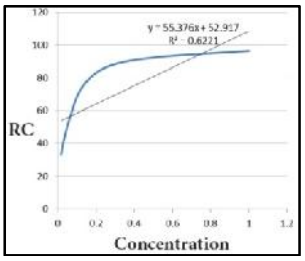
جدول۶: نتایج آزمون ضدباکتریال (میانگین قطر هاله عدم رشد باکتری توسط نانوذرات اکسید مس).

باکتری		قطر هاله بر حسب (mm) برای سه غلظت (mg/ml)		
		۱	۰/۵	۰/۲۵
1	S.thyphimurium	-	-	-
2	L.monocytogenes	۱۰	۸	۷
3	S.aureus	۱۱	۹	-
4	E.coli	۸	۸	۶

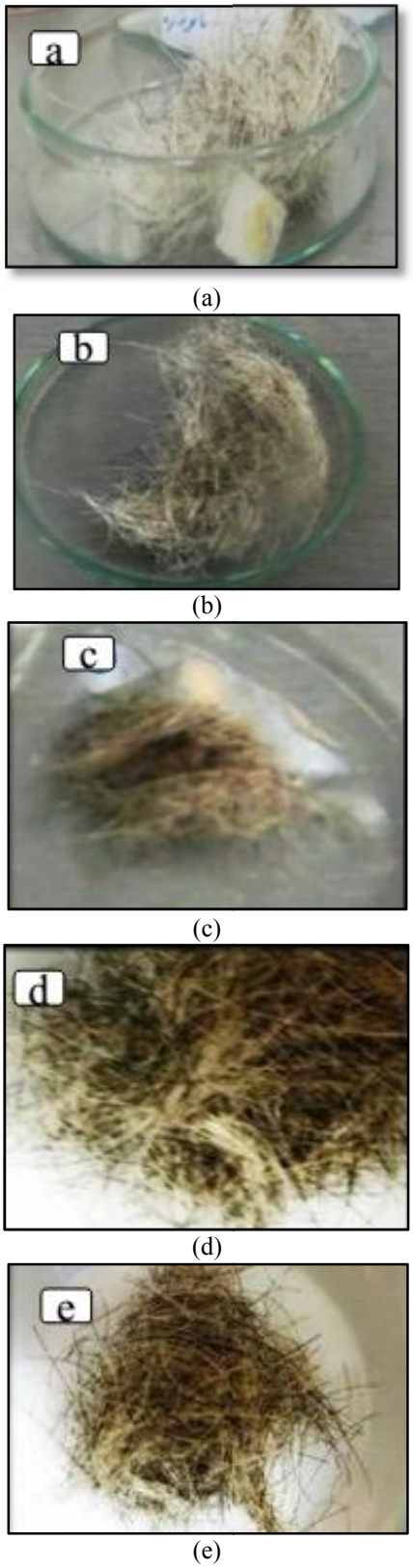
شکل ۸ مقدار معادله خط به دست آمده از نمودار را به منظور تعیین غلظت ۵۰ درصد برای تعیین قدرت ضد اکسیدانی گیاه شاه‌تره ارائه می‌کند که غلظت مهار ۵۰ درصد در عصاره متانولی شاه‌تره ۸۰/۵۹ میکروگرم بر میلی‌لیتر بوده است. با توجه به این نمودار می‌توان دریافت که عصاره گیاه شاه‌تره از پتانسیل بالایی جهت تبدیل یک رادیکال آزاد به مولکول خنثی برخوردار است و در نتیجه از عصاره گیاه شاه‌تره می‌توان در فیتوسنتز نانوذرات اکسید مس استفاده کرد.

۳-۳-۶-ارزیابی تهیه رنگ مو از نانوذرات اکسید مس

مطابق روشی که برای تهیه رنگ مو و کرم‌سازی در بخش تجربی اشاره شد نتایج زیر برای عصاره شاه‌تره و نانوذرات حاصل از آن به دست آمد. برای این منظور از عصاره گیاهان و نانوذرات بدست آمده از آنها استفاده شده است.



شکل ۸: نمودار RC برحسب غلظت عصاره متانولی شاه‌تره.



شکل ۹: نتایج تهیه رنگ مو a)عصاره خالص، b)عصاره خالص و حرارت، c) عصاره خالص و نانوذرات اکسید مس، d) عصاره خالص و حرارت و نانوذرات و e)عصاره خالص و نانوذرات و پر اکسید هیدروژن.

۵ ظرف آزمایشگاهی (۲ بشر و ۳ پلیت) انتخاب کرده و آنها را کدگذاری (a، b، c، d و e) شد. در ظرف a عصاره خالص به همراه مو و مقداری حنا ریخته شد. و در ظرف b عصاره خالص و مو و مقداری حنا ریخته شد و تا دمای ۵۰ °C داده شد در ظرف c عصاره خالص، مو و نانوذرات اکسید مس و مقداری حنا ریخته شد و در ظرف d عصاره خالص، مو، نانوذرات اکسید مس و مقداری حنا ریخته و تا دمای ۵۰ °C حرارت داده و در ظرف e نانوذرات، عصاره خالص، مقداری حنا و پراکسید هیدروژن ۳ درصد ریخته می‌شود. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه تغییرات رنگ مو نسبت به حالت اولیه (سفید رنگ) بررسی می‌شود. در ظرفی جداگانه مو و حنا ریخته و سپس تغییرات رنگ مو نسبت به حالت اولیه نیز بررسی قرار گرفت.

شکل ۱۰: رنگ مو حاصل از حنا.

با مقایسه تغییرات رنگ مو نسبت به رنگ اولیه مو (سفید) نتیجه گرفته می‌شود که در ظروف a، b و c تغییرات قابل توجهی دیده نشده است ولی در مورد ظرف شماره d و e رنگ مو تغییر کرده و رنگ قهوه‌ای حاصل گردید.

۴- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی عصاره آبی گیاه شاه‌تره با استفاده از روش عصاره‌گیری تلفیقی برای فیتوسنتز نانوذرات اکسید مس به کار رفت. نتایج گویای کاهش سایز نانوذرات و افزایش بازده در روش عصاره‌گیری تلفیقی است. در هرکدام از روش‌های استفاده از ماکروویو و بدون استفاده از ماکروویو، ذرات سنتز شده در دماهای پایین‌تر کوره، در صورت ایجاد دمای کافی برای سنتز نانوذرات اکسید مس باعث ایجاد ذرات کوچکتری می‌شوند. غلظت کمتر پیش

ماده محلول یون فلزی به دلیل ایجاد هسته‌های کوچکتر کمپلکس، در نهایت منجر به ایجاد نانوذرات با اندازه کمتر می‌شوند. روش سنتز گیاهی می‌تواند به عنوان روش دوست‌دار محیط زیست و ارزان برای تولید رنگ موی طبیعی به کار رود.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از دانشگاه تبریز به خاطر حمایت مالی از این کار پژوهشی تشکر می‌نمایند. همچنین از جلال محمدی به دلیل راهنمایی‌های مفیدشان قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] D. Mubarak-Ali, N. Thajuddin, K. Jeganathan, M. Gunasekaran, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,* **85**, 2011, 360.
[2] T.Y. Suman, S.R. Radhika Rajasree, R. Ramkumar, C. Rajthilak, P. Perumal, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* **118**, 2014, 11.
[3] M. Zargar, K. Shameli, G.R. Najafi, F. Farahani, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 2014, 4169.
[4] M. Kharissova, V. Oxana, H.V. Rasika Dias, I. Boris, Kharisov, B. Perez, M. Jimenez Perez, *Trends in biotechnology,* **31**, 2013, 240.
[5] S. Iravani, *Green Chem.*, **13**, 2011, 2638.
[6] R. Ramachandran, K. Chandran, L. Stacey, S. Yun, *Industrial Crops and Products,* **70**, 2015, 356.
[7] A.K. Mittal, Y. Chisti, *Biotech Adv.*, **31**, 2013, 346.
[8] G. Sangeetha, S. Rajeshwari, R. Venckatesh, *Mater Res Bull,* **46**, 2011, 2560.
[9] B.H. Jung, Y.T. Lim, J. K. Kim, J.Y. Jeong, T.H. Ha, EP1909745 (2008).
[10] V.T. Padil, M. Cerník, *Int. J. Nanomedicine*, **8**, 2013, 889.
[11] J. Xie, K.M. Schaich, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **62**, 2014, 4251.
[12] M. Saborni, R.M. Utkarsh, B. Paramita, S. Tanmoy, M. Adinpunya, *Acta Physiologiae Plantarum,* **36**, 2014, 2597.
[13] S.A. Shahid Chatha, A.I. Hussain, R. Asad, M. Majeed, N. Aslam, *J. Food Process Technol*, **5***,* 2014, 298.
[14] J. Xiong, Y. Wang, Q. Xue, *Green Chem.*, **13**, 2011, 900.
[15] S. Gunalan, R. Sivaraj, R. Venckatesh, *Spectrochim Acta*, **97**, 2012, 1140
[16] M. Ahamed, H.A. Alhadlaq, M.A. Khan, P. Karuppiah, N. A. Al-Dhabi, *Journal of Nanomaterials*, **20**, 2014, 4.
[17] S. Mitali, M. Debasish, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **4**, 2014, 1.
[18] P. Sutradhar, M. Saha, M. Debasish, *Nanostruct. Chem.,* **4**, 2014, 86.
[19] S. Poulose, T. Panda, P. Nair, T. Theodore, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14**, 2014, 2038.