

### Journal Pre-proofs

Screening of heating methods and optimization of consumption amounts for green synthesis of silver nanoparticles using mulberry leaf extract

Farhad Rahmani-Chiyaneh, Omid Ahmadi

DOI: <https://doi.org/10.22104/ift.2026.8000.2252>

To appear in: *Innovative Food Technologies (IFT)*

Received Date: 17 November 2025

Revised Date: 28 December 2025

Accepted Date: 7 January 2026



Please cite this article as: Farhad Rahmani-Chiyaneh, Omid Ahmadi, Spray-drying microencapsulation of pomegranate seed oil with Cordia gum fruit and maltodextrin: Physicochemical and oxidative stability, *Innovative Food Technologies* (2026),

doi: <https://doi.org/10.22104/ift.2026.8000.2252>

This is a PDF file of an article that has undergone enhancements after acceptance, such as the addition of a cover page and metadata, and formatting for readability, but it is not yet the definitive version of record. This version will undergo additional copyediting, typesetting and review before it is published in its final form, but we are providing this version to give early visibility of the article. Please note that, during the production process, errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

© 2023 The Author(s). Published by irost.org.

## مقاله پژوهشی

## غربالگری روش های حرارت دهی و بهینه سازی مقادیر مصرفی سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره برگ درخت توت

فرهاد رحمانی چیانه<sup>۱</sup>، امید احمدی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

۲ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

[o.ahmadi@uok.ac.ir](mailto:o.ahmadi@uok.ac.ir)

### چکیده:

روش های حرارتی جهت تسریع سنتز سبز نانوذرات به منظور کاهش مصرف انرژی و بهبود کارایی محصول سنتز شده دارای اهمیت بالایی م باشند، نانوذرات نقره به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و خواص گسترده دارای اهمیت بالایی بوده و سنتز آنها از روش سبز دارای اندازه ذرات مناسب، پایداری سطحی بالا و عدم سمیت زیستی می باشد. در پژوهش حاضر از گیاه برگ درخت توت به عنوان ماده اولیه احیاکننده جهت سنتز سبز نانوذرات نقره استفاده گردید، با غربالگری روش های مختلف حرارت دهی، در نهایت روش استفاده از میکروویو بدلیل غلظت بالا (۵۶ ppm) میانگین اندازه ذرات پایین (۷۹ nm) نسبت به سایر روش های حرارت دهی انتخاب گردید و در ادامه با طراحی آزمایش انجام گرفته با روش پاسخ سطح در بازه غلظت عصاره استخراج شده ۰/۰۹ (w/v) الی ۰/۰۱ و مقدار حجمی محلول نمک نیترات نقره mM ۱ در بازه ۵ الی ۱۵ فرآیند سنتز نانوذرات نقره با روش سبز انجام گرفت. پس از بهینه سازی انجام گرفته نتایج نشان داد، غلظت عصاره ۰/۰۶ w/v و مقدار حجمی نیترات روی ۱۱/۶۹ mL مناسب ترین حالت جهت انجام فرآیند سنتز بود که در این حالت بیشترین غلظت و کمترین میانگین اندازه نانوذرات به ترتیب با مقادیر با ۶۲/۴۲ ppm و ۷۲ بدست آمد.

**واژگان کلیدی:** پاسخ سطح، سنتز سبز، نانوذرات نقره، بهینه سازی، عصاره گیاهی

## ۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، نانو فناوری به عنوان یکی از فناوری‌های پیشرو در عرصه علوم مواد و زیست‌فناوری، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است [۱]. نانوذرات، به دلیل ابعاد کوچک و خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود، در حوزه‌های مختلف از جمله پزشکی، داروسازی، زیست‌محیطی، الکترونیک، و تصفیه آب کاربردهای فراوانی یافته‌اند [۲، ۳]. نانوذرات نقره، به خاطر خاصیت ضد میکروبی قوی، پایداری، و سازگاری زیستی، به عنوان یکی از پرکاربردترین نانوذرات مورد توجه قرار گرفته است. این نانوذرات در ترمیم زخم، ضد عفونی کردن سطوح، درمان‌های پزشکی و بسته‌بندی مواد غذایی کاربرد فراوان دارند [۴].

با این حال، روش‌های سنتزی نانوذرات نقره در گذشته عمدتاً مبتنی بر واکنش‌های شیمیایی مرسوم بودند که اغلب نیازمند استفاده از مواد شیمیایی سمی و فرآیندهای پیچیده و پرهزینه بودند. این رویکردها ممکن است منجر به تولید نانوذراتی با اندازه‌های ناهمگن، فعالیت کم، و اثرات محیط‌زیستی منفی شوند. در همین راستا، رویکردهای سبز یا زیست‌فناوری به عنوان راه‌حلی مناسب برای تولید نانوذرات بدون تاثیر بر محیط زیست، جایگزین روش‌های سنتی شده است. سنتز سبز، به عنوان روشی نوین، بر اساس استفاده از عصاره‌های گیاهی، مواد طبیعی، و روش‌های کم‌مصرف و پاک، توانسته است تولید نانوذرات با خواص مطلوب و کمترین اثرات زیست‌محیطی را فراهم آورد [۵]. استفاده از عصاره برگ درخت توت در سنتز نانوذرات نقره، به عنوان یک عامل کمکی و سبز، نقش مهمی در کاهش مصرف مواد شیمیایی سمی و حذف نیاز به فرآیندهای پیچیده و پرهزینه دارد. عصاره برگ درخت توت، غنی از مواد آلی مانند پلی‌فنول‌ها، فلاونوئیدها، و مواد فعال زیستی است که قادر به کاهش یون نقره و تسهیل تشکیل نانوذرات می‌باشند. این رویکرد، علاوه بر کمک به کنترل اندازه و شکل ذرات، موجب افزایش زیست‌سازگاری و کاهش سمیت مواد نهایی می‌گردد [۶-۸].

یکی از چالش‌های اصلی در سنتز نانوذرات، کنترل اندازه، شکل و پایداری آنها است که می‌تواند تاثیر مستقیم بر عملکرد نانوذرات داشته باشد. در فرآیندهای سنتز سبز، پارامترهای مختلفی نقش دارند که یکی از مهم‌ترین آنها روش‌های حرارت‌دهی و دما است. حرارت‌دهی مناسب می‌تواند منجر به تشکیل نانوذرات یکنواخت، پایدار و با خواص مطلوب گردد. بنابراین، ارزیابی و غربالگری انواع روش‌های حرارت‌دهی و تاثیر آنها بر سنتز نانوذرات از اهمیت بالایی برخوردار است، تا بتوان بهترین شرایط را برای تولید نانوذرات با مصرف کم مواد و کم‌ترین هزینه و زمان، تعیین کرد [۹، ۱۰]. در همین راستا تمرکز بر مقایسه و ارزیابی چندین روش حرارت‌دهی مختلف که در فرآیندهای سنتز سبز نانوذرات نقره کاربرد دارند بسیار حائز اهمیت است. روش‌های حرارت‌دهی نقش حیاتی در فرآیندهای شیمیایی و بیوشیمیایی دارند و می‌توانند تاثیر قابل توجهی بر روی نرخ واکنش، شکل‌گیری ذرات، و خواص نهایی محصول داشته باشند. این روش‌ها شامل اتوکلاو، میکروویو، بن‌ماری، آون، لامپ UV، اولتراسوند، و گرمکن همزن‌دار می‌باشند. هر یک از این روش‌ها دارای ویژگی‌های منحصر به فرد، مزایا و محدودیت‌هایی هستند که با شناخت و بهینه‌سازی صحیح، می‌توان فرآیندی کارا و پایدار را توسعه داد. هدف اصلی این مطالعه، غربالگری موثر این روش‌ها و تعیین پارامترهای بهینه در مصرف مقادیر کم از مواد اولیه و انرژی است تا فرآیند سنتز سبز نانوذرات نقره، به عنوان روشی سالم و پایدار، توسعه یابد. در تحقیقات متعددی به بررسی تاثیر پارامترهای حرارت‌دهی بر سنتز نانوذرات نقره پرداخته‌اند، اما مقایسه جامع و گسترده بین این روش‌ها در زمینه سنتز سبز و بهینه‌سازی مصرف مواد، هنوز جای کار دارد.

اهمیت طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح در بهینه‌سازی مقادیر مصرفی بسیار بالاست، زیرا این روش امکان شناسایی مناسب‌ترین ترکیب پارامترها را با کم‌ترین تعداد آزمایش و صرف هزینه و زمان فراهم می‌کند [۱۱]. با استفاده از این رویکرد، می‌توان تاثیر هر یک از عوامل مؤثر بر فرآیند را به صورت هم‌زمان مدل‌سازی و تحلیل کرد و نه تنها مقدار بهینه پارامترها را تعیین نمود، بلکه حساسیت هر عامل نسبت به نتایج نهایی نیز مشخص می‌شود [۱۲، ۱۳]. این شیوه، باعث افزایش دقت و قابلیت پیش‌بینی در فرآیندهای پیچیده می‌شود و منجر به دستیابی سریع‌تر و کارآمدتر به شرایط بهینه می‌گردد، که در نهایت منجر به کاهش مصرف مواد اولیه، انرژی و هزینه‌های تولید می‌شود، و فرآیندی پایدار و اقتصادی را فراهم می‌آورد [۱۴، ۱۵].

در این مطالعه، با ارزیابی چند بعدی، تلاش شده است بهترین روش حرارت‌دهی برای سنتز نانوذرات نقره در قالب فرآیندهای سبز شناسایی شود. در نتیجه، نه تنها تولید نانوذرات نقره با روشی سبز و پایدار است، بلکه تلاشی است برای بهینه‌سازی مصرف انرژی و مواد اولیه، کاهش هزینه‌ها، و ارتقاء ایمنی و پایداری فرآیند، که می‌تواند در سطح صنعتی و تحقیقاتی کاربردهای گسترده‌ای داشته باشد. ارزیابی دقیق و جامع این روش‌ها و پارامترهای حرارتی، تحقیقات را به سمت طراحی فرآیندهای موثرتر، کم‌هزینه‌تر و دوست‌دار محیط زیست هدایت خواهد کرد و در نهایت، توسعه فناوری‌های نوین در زمینه سنتز نانوذرات را تسهیل خواهد نمود. درک و توسعه فرآیندهای حرارتی در سنتز سبز نانوذرات، کلید دستیابی به فناوری‌های پایدار و اثربخش است. این پژوهش، گامی مهم در این مسیر است که می‌تواند به توسعه روش‌های نوین و بهبود فرآیندهای علمی و صنعتی کمک کند، و نقش بسزایی در ترویج مفهوم «تولید سبز» در حوزه نانو فناوری داشته باشد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

در پژوهش انجام گرفته حاضر از گیاه برگ درخت توت به عنوان ماده سبز احیاکننده استفاده گردید که از باغ‌های محلی شهرستان سنندج تهیه گردید. از آب مقطر (شرکت مروارید پارس) به‌عنوان حلال در بخش عصاره‌گیری و محلول سازی استفاده گردید. نمک مورد استفاده در سنتز نانوذرات نقره در تحقیق حاضر نمک نیترات نقره ( $AgNO_3$ ) بوده که از شرکت سیگما-آلدْرِیچ خریداری شد.

### ۲-۲- روش‌ها

#### ۲-۲-۱- تهیه عصاره برگ درخت توت

در این پژوهش، برگ درخت توت جمع‌آوری و با آب مقطر شست‌وشو داده شد. به‌دلیل ساختار اولیه برگ و میزان بالای آب موجود در آن، برگ‌ها برای مدت ۸ روز در دمای محیط قرار گرفتند تا خشک شوند. پس از خشک‌سازی کامل، برای فاز اول و غربالگری روش‌های سنتز نانوذرات نقره، ۵ گرم از برگ خشک شده پودر گردیده و با ۱۰۰ میلی‌لیتر آب در حال جوش (۰/۵ وزنی/حجمی) ترکیب گردید و این مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه، تحت فرآیند عصاره‌گیری قرار گرفت تا استخراج کامل مواد مؤثر در سنتز نانوذرات نقره انجام شود. در ادامه، عصاره به کمک فیلتر کاغذی واتمن شماره ۱ فیلتر شد و در دمای یخچال ( $4^{\circ}C$ ) نگهداری گردید تا در زمان نیاز مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۲-۲-۲- سنتز سبز نانوذرات نقره با روش‌های حرارت‌دهی مختلف

سنتز سبز نانوذرات نقره با رویکردهای حرارتی مختلف یکی از رویکردهای نوین و دوست‌دار محیط زیست در زمینه فناوری نانو است که امروزه به دلیل اهمیت حفاظت از محیط زیست و کاهش استفاده از مواد شیمیایی مضر، توجه فزاینده‌ای را به خود جلب کرده است. در این روش‌ها، از منابع حرارتی متنوعی مانند اتوکلاو، مایکروویو، بن ماری، آون، لامپ UV، اولتراسوند و گرمکن همزن‌دار بهره گرفته شده تا فرآیند سنتز نانوذرات نقره به طور کنترل‌شده و کارآمد انجام گیرد و مقایسه‌ای با روش دمای محیط باشد. هر یک از این روش‌ها ویژگی‌های خاص خود را در کنترل اندازه، شکل و توزیع ذرات نقره دارا هستند و با توجه به نیازهای مختلف، روند تولید نانوذرات را تسهیل می‌کنند. در این میان در ۸ ظرف یکسان مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از عصاره برگ درخت توت استخراج شده با ۱۰ میلی‌لیتر محلول نمک نیترات نقره ۱ میلی‌مولار مخلوط گردیده و برای هر کدام از روش‌های حرارت‌دهی در جدول ۱ شرایط عملیاتی در نظر گرفته شد.

#### ۲-۲-۳- طراحی آزمایش و آنالیز آماری داده‌ها جهت بهینه‌سازی مقادیر مصرفی:

در پژوهش حاضر با توجه به استفاده از روش‌های مختلف و متعدد جهت تسریع فرآیند سنتز سبز نانوذرات نقره و همچنین غربال‌سازی آنها، روش مایکروویو به عنوان بهترین روش انتخاب گردید که در بخش بحث و نتایج به تفصیل در رابطه با دلیل انتخاب روش حاضر توضیح داده شده است. مقادیر ثابت مورد استفاده در تحقیق حاضر شامل توان و زمان فرآیند سنتز بوده توسط حرارت

دهی با میکروویو بوده که به ترتیب ۸۰۰ وات و ۵ دقیقه در نظر گرفته شد. جهت بهینه سازی مقادیر مصرفی دو متغیر غلظت عصاره و حجم محلول ۱ میلی مولار نیترات نقره با شرایط زیر طراحی آزمایش انجام گرفت.

با توجه به در نظر گرفتن دو متغیر مصرفی، غلظت عصاره استخراجی (محدوده ۰/۰۱ الی ۰/۰۹ گرم بر میلی لیتر، یا به عبارتی ۱ الی ۹ گرم از پودر گیاه برگ توت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در حال جوش) و حجم محلول نیترات نقره (محدوده ۵ الی ۱۵ میلی لیتر)، تعداد ۱۳ آزمایش انجام گرفت که هر ظرف به میزان یکسانی توان عملیاتی و زمان فرآیند سنتز را تجربه نمود. جهت تعیین خصوصیات نهایی نانوذرات نقره سنتز شده، بررسی اثر غلظت عصاره و حجم نمک اولیه بر روی فرآیند سنتز مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند. برای دو متغیر مستقل در نظر گرفته شده تعداد آزمایش‌ها جهت بهینه‌سازی با این روش ۱۳ آزمایش بود که نقطه مرکزی برای تخمین خطای آزمایش استفاده شده ۵ بار تکرار شد و برای طراحی آزمایش از سیستم غیرکد استفاده شد. مزیت ۵ بار تکرار آزمایش نقطه مرکزی، جهت تکرار پذیر بودن و دست یافتن به نتیجه قطعی در آزمایش می‌باشد. برای طراحی آزمایش به روش سطح پاسخ از روش طرح مرکب مرکزی<sup>۱</sup> (CCD) استفاده شد که در این روش ضرایب به صورت یک رابطه ریاضی نوشته شده و پاسخ پیش‌بینی خواهد شد. معادله کلی که در آن  $Y$  پاسخ یا خروجی همان متغیرهای وابسته (۱- غلظت نانوذرات نقره ۲- میانگین اندازه ذرات) به صورت رابطه (۱) می‌باشد و مقادیر  $X$  مربوط به متغیرهای مستقل ( $X_1$ : غلظت عصاره و  $X_2$ : حجم محلول نیترات نقره) می‌باشد.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (1) \text{ رابطه}$$

در رابطه (۱)، ضریب  $\beta_0$  ضریب ثابت، ضرایب  $\beta_1$  و  $\beta_2$  اثرات خطی (درجه اول)،  $\beta_{11}$  و  $\beta_{22}$  اثرات مربعی (درجه دوم) و در انتها  $\beta_{12}$  اثرات متقابل یا برهمکنش غلظت عصاره و حجم محلول نمک فلزی انتخاب شده می‌باشد. به منظور تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها از روش آنالیز واریانس<sup>۲</sup> (ANOVA) و از روش آماری متداول t-test جهت مقایسه داده‌ها استفاده گردید. در این مدل  $P < 0/05$  به عنوان مقادیر آماری معنی‌دار در نظر گرفته می‌شود و جملاتی که دارای  $P > 0/05$  باشند به عنوان نتایج بی‌معنی و غیر اثرگذار تلقی شدند. مقدار  $P < 0/05$  بدین معناست که مدل ارائه شده و استخراج شده با احتمال ۹۵٪ پذیرفته می‌شود [۱۶، ۱۷]. مقدار  $R^2$  نیز معیار خوبی برای ارزیابی مناسب بودن یک مدل می‌باشد که هرچه مقدار این عدد به یک نزدیک‌تر باشد دلالت بر دقت بودن مدل در پیش‌بینی رفتار متغیرهای مستقل بر روی متغیر وابسته دارد [۱۸]. نتایج حاصل از هر کدام از آزمایش‌ها، تحلیل و همچنین اثر پارامترها و متغیرهای انتخاب شده بر روی سنتز نانوذرات نقره در بخش بحث و نتایج گزارش شده است.

#### ۲-۲-۴- اندازه گیری غلظت نانوذرات نقره سنتز شده:

جهت ارزیابی و اندازه گیری میزان غلظت نانوذرات نقره سنتز شده از نانوذرات نقره استاندارد خریداری شده بدین صورت استفاده گردید که مقدار حجمی ۵ میلی لیتر از نانوذرات استاندارد با غلظت مشخص ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر به روش سریال رقیق‌سازی‌ها تا ۱۰ میلی گرم بر لیتر انجام گرفت و قرائت جذب هر نمونه با دستگاه UV-Vis در طول موج ۴۲۰ نانومتر میزان جذب بدست آمده و با رسم منحنی کالیبراسیون و مقایسه نتایج حاصل از تحقیق حاضر میتوان به غلظت نمونه های استخراج شده پی برد.

#### ۲-۳- آنالیزها:

برای شناسایی گروه های عاملی و پیوندهای شیمیایی موجود در عصاره برگ درخت توت از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR<sup>۳</sup>) دستگاه Bruker ساخت کشور آمریکا استفاده شد. میزان جذب نمونه های استخراج شده با روش طیف سنجی نور مرئی-فرابنفش UV-Vis<sup>۴</sup> با دستگاه (UV-Vis T80+ شرکت PG) در طول موج ۴۲۰ نانومتر انجام گردید. همچنین

<sup>1</sup> Central Composite Design

<sup>2</sup> Analysis of Variance

<sup>3</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

<sup>4</sup> Ultraviolet-Visible

برای ارزیابی میانگین اندازه نانوذرات نقره سنتز گردیده از آنالیز تجزیه پراکندگی نور پویایی<sup>1</sup> DLS که روشی غیرمخرب و فیزیکی می‌باشد با دستگاه Malvern ساخت انگلستان استفاده گردید.

### ۳- بحث و نتایج:

پژوهش حاضر با دو هدف اصلی ۱- غربالگری روش مناسب سنتز و ۲- بهینه سازی مقادیر مصرفی عصاره و محلول نمک نیترات نقره جهت سنتز نانوذرات نقره انجام گرفت که در دو بخش زیر به بررسی هر کدام پرداخته شده است.

#### ۳-۱- ارزیابی گروه های عاملی موجود در عصاره برگ درخت توت:

در نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) از عصاره برگ توت، پیک‌های شاخص در طول موج‌های  $3448\text{ cm}^{-1}$ ،  $1637$ ،  $1077$  و  $640$  مشاهده شدند که در شکل ۱ گزارش گردیده است. پیک  $3448\text{ cm}^{-1}$  به طور غالب مربوط به گروه‌های O-H و یا آمورف‌های هیدروکسیل مرتبط است که می‌تواند نشان‌دهنده وجود آب یا گروه‌های هیدروکسیل فنولی باشد. پیک  $1637\text{ cm}^{-1}$  بیانگر حضور گروه‌های کربونیل با همبستگی H-بند می‌باشد. پیک  $1077\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات C-O در ترکیبات فنولی آلی مربوط می‌شود و وجود این پیک می‌تواند تاییدکننده حضور گروه‌های کاهنده در عصاره گیاه توت باشد. نهایتاً پیک  $640\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های آروماتیک موجود در عصاره استخراج شده بوده که می‌تواند نشان‌دهنده وجود حلقه‌های آروماتیک باشد.

این ترکیب پیک‌ها می‌تواند نشان‌دهنده حضور ترکیبات فنولی، آروماتیک و گروه های هیدروکسیل مربوط به خاصیت احیاکنندگی عصاره موجود بوده که امکان کاهش یون های نقره را داشته که در نهایت میتواند تبدیل به نانوذرات نقره گردد.

#### ۳-۲- استخراج معادله تبدیل میزان جذب به غلظت نانوذرات نقره سنتز شده:

پس از ارزیابی میزان جذب هر کدام از نمونه های مربوط به نانوذرات نقره استاندارد با غلظت ۱۰۰۰ الی ۱۰ میلی گرم بر لیتر توسط آنالیز UV-Vis و استفاده از خطی سازی با نرم افزار Excel معادله (۱) بدست آمد، که C غلظت نانوذرات نقره و A عدد جذب قرائت شده از آنالیز طیف سنجی UV-Vis می‌باشد.

$$C=32.501A-0.6947 \quad (2)$$

احمدی و همکاران در سال ۲۰۱۷ از روش حاضر استفاده نموده و نتایج مشابه با پژوهش حاضر بدست آوردند [۱۹].

#### ۳-۳- نتایج سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از روش های مختلف:

در راستای غربالگری روش های مختلف سنتز نانوذرات نقره با هدف دستیابی به میانگین اندازه ذرات کوچک و غلظت بالا، چند روش متداول بررسی شد. بر اساس آنالیزهای بدست آمده گزارش گردیده در جدول ۲ روش میکروویو با میانگین اندازه ذرات ۷۹ نانومتر و غلظت ۵۶/۴ میلی گرم بر لیتر نسبت به سایر روش‌ها، هم از نظر میانگین اندازه ذرات و هم از نظر غلظت برتری نسبی دارد، لذا این روش به‌عنوان گزینه بهینه برای اهداف همگن‌سازی سریع و کاهش اندازه ذرات در نظر گرفته شد. پس نتایج نشان می‌دهند که گزینه میکروویو بهترین توازن بین میانگین اندازه ذرات نسبتاً کوچک و غلظت مطلوب را فراهم می‌کند، روش استفاده از اولتراسوند در رتبه دوم قرار گرفت. روش‌هایی مانند آون، بن-ماری و دمای محیط مدت زمان طولانی‌تری نیاز دارند یا انرژی کمتری وارد سیستم می‌کنند. این کمبود انرژی منجر به نرخ هسته زایی پایین‌تر و رشد ذرات را کند می‌کند، که نتیجه آن اندازه‌های بزرگ‌تر و توزیع اندازه پهن‌تر است. به‌علاوه، نبود کنترل دینامیکی دقیق بر دما و تماس با محیط سبب افزایش تفاوت در رشد ذرات می‌شود. روش‌هایی مانند لامپ UV، اتوکلاو و دمای محیط اغلب با حضور ترکیبات سطحی یا با محیط‌های واکنش ناهمگن روبرو هستند. این امر منجر به تشکیل خوشه‌ها یا ذرات فرعی و در نتیجه اندازه‌های متغیر و غلظت‌های نسبتاً پایین‌تر

<sup>1</sup> Dynamic Light Scattering

می‌شود. در روش‌های غیر میکروویو/اولتراسوند، کنترل دقیق بر فرآیند رشد و تشکیل نانوذرات دشوارتر بوده و اغلب منجر به پهنه توزیع اندازه یا کاهش غلظت می‌شود، در مقایسه با دو روش منتخب که با کاربردی بودن و کنترل بهتر انرژی، اندازه‌های نسبتاً کوچک‌تر و غلظت بالاتری ارائه می‌دهند که در نهایت روش استفاده از میکروویو برای ادامه پژوهش انتخاب گردید.

### ۳-۴- مدل پاسخ سطح و بهینه سازی مقادیر مصرفی:

پس از انتخاب روش حرارت دهی با میکروویو به عنوان روش مناسب جهت ادامه تحقیق حاضر، در بخش نتایج حاصل از طراحی آزمایش، پاسخ‌های مربوط به هر کدام، تاثیرگذاری متغیرهای انتخاب شده گزارش شده است. با توجه به در نظر گرفتن دو متغیر مستقل در طراحی آزمایش بر اساس طرح مرکب مرکزی و پاسخ سطح شامل ۱- غلظت عصاره برگ درخت توت و ۲- حجم محلول ۱ میلی مولار نیترات نقره، ۱۳ آزمایش انجام گرفته به همراه نتایج آن به صورت عملی و مقایسه آن با نتایج بدست آمده از مدل پیش بینی شده در جدول ۳ گزارش شده است. در ادامه اثر هر کدام از متغیرهای مستقل در نظر گرفته شده بر روی متغیر وابسته که غلظت و میانگین اندازه نانوذرات نقره سنتز شده می باشد، به طور کامل شرح داده خواهد شد.

جهت اعتبارسنجی متغیرهای مستقل در نظر گرفته شده مورد استفاده در طراحی آزمایش از اصطلاح p-value استفاده خواهد شد که مطابق با توضیحات ارائه شده در بخش طراحی آزمایش، این مقدار ۰/۰۵ در نظر گرفته شده که نتایج نشان داده شده در جدول ۴ نشان می دهد، برای متغیرهای مستقل (غلظت عصاره و حجم محلول نیترات نقره) در نظر گرفته شده اثرات درجه اول برای متغیر وابسته غلظت به ترتیب برای غلظت عصاره و حجم محلول نمک نیترات نقره ۰/۰۰۰ و ۰/۰۰۴ این اثرات (درجه اول) برای متغیر وابسته میانگین اندازه نانوذرات نقره برابر با ۰/۰۰۰ و ۰/۰۳۹ بدست آمد، نتایج حاضر نشان می دهد متغیرهای در نظر گرفته شده به درستی انتخاب شده اند که همه آنها اثرگذاری خود را بر روی متغیر وابسته نشان دادند، اثرات درجه دوم در تمامی حالات معنی دار و اثرگذار بوده بجز حجم محلول نمک فلزی بر روی متغیر وابسته میانگین اندازه ذرات، که مقدار ۰/۲۵۲ بدست آمد. در نهایت اثرات متقابل با مقدار p-value نیز برای هر دو متغیر وابسته کمتر از ۰/۰۵ بوده و این اثر نیز معنی دار بود. این اثرات بر روی متغیرهای وابسته در نمودارهای مختلف دو بعدی به تفصیل توضیح داده شده که در ادامه پژوهش حاضر گزارش شده است. یکی از اهداف کلی در بهینه سازی انجام گرفته، بدست آوردن رابطه کلی جهت ارتباط پاسخ‌های در نظر گرفته شده متغیر وابسته با متغیرهای مستقل در نظر گرفته می باشد. که تحت ثوابت معادله کلی درجه دوم بدست خواهد آمد که نتایج آن در جدول ۵ گزارش شده است.

پس از بدست آمدن ضرایب بدست آمده  $\beta$  (ضرایب ثابت، درجه اول، دوم و اثرات متقابل) و قرار دادن آنها در رابطه (۱)، به راحتی میتوان ارتباط بین متغیرهای مستقل و وابسته را ایجاد کرد و از طریق معادلات بدست آمده به پیش بینی خروجی و اعداد مربوط به متغیر وابسته دست یافت، اما اطمینان از نتایج بدست آمده وابسته به عبارت  $R^2$  داشته که هرچقدر این عبارت نزدیک به ۱ و یا به بیانی دیگر نزدیک به ۱۰۰٪ باشد، نتیجه حاصل شده اطمینان بیشتری خواهد داشت [۲۰، ۲۱]. عبارت مربوط به  $R^2$  نیز در جدول ۵ گزارش شده است که برای مدل بدست آمده این عبارت عدد مناسبی بوده و برای متغیرهای وابسته غلظت و میانگین اندازه نانوذرات نقره به ترتیب برابر با ۹۹/۸۹٪ و ۹۷/۹۳٪ بدست آمد است که نشان می دهد مدل بدست آمده پیش بینی تقریباً دقیقی از خروجی خواهد داشت.

### ۳-۵- تأثیر دوتایی پارامترهای موثر و اثرگذار

پس از بدست آمدن نقاط و بازه های تاثیرگذار و یافتن ضریب تأثیر هر کدام به صورت جداگانه، نمودارهای خروجی مختلف که شامل متغیرهای تعیین شده در طراحی آزمایش به صورت جداگانه رسم شد و در ادامه به توضیحات آنها پرداخته شد.

### ۳-۵-۱- اثرات غلظت عصاره و مقدار حجمی محلول نیترات نقره بر روی غلظت نانوذرات نقره

با توجه به انتخاب متغیرهای مستقل غلظت عصاره و مقدار حجمی محلول نیترات نقره و اثر آنها بر روی متغیر وابسته غلظت نانوذرات نقره سنتز گردیده، هر کدام از متغیرهای مستقل به طور جداگانه اثرگذاری مختلفی داشته و در افزایش یا کاهش غلظت محصول تولید شده نقش خواهند داشت. با توجه به اینکه نانوذرات نقره سنتز گردیده هرچقدر غلظت بیشتری داشته باشد، بهتر و

مناسب تر است، به همین خاطر در تحقیق حاضر به عنوان یکی از متغیرهای وابسته در نظر گرفته شد. در بخش حاضر اثرات دو متغیر مستقل به صورت همزمان بر روی متغیر وابسته با روش حرارت دهی با مایکروویو در توان ثابت ۸۰۰ وات و مدت زمان فرآیند سنتز ۵ دقیقه گزارش شده است که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج حاصل از شکل ۲ در غلظت های پایین و ثابت عصاره برگ درخت توت، با افزایش حجم محلول نمک ۱ میلی مولار نیترات نقره غلظت نانوذرات نقره سنتز گردیده کاهش می یابد که این روند در غلظت های بالای عصاره کاملاً برعکس می باشد، به عبارتی در غلظت های بالا و ثابت عصاره با افزایش مقدار حجمی محلول نیترات نقره، غلظت نانوذرات نقره سنتز شده افزایش می یابد، در در تحقیق حاضر که دو متغیر مستقل، غلظت عصاره برگ توت و حجم محلول نیترات نقره، تأثیر گذارند، نسبت کاهنده به یون نقره تعیین کننده فاز غالب فرایند است. در غلظت کم عصاره با افزایش حجم محلول نمک، نسبت کاهنده به یون های  $Ag^+$  کاهش می یابد که می تواند منجر به کاهش نرخ تشکیل نانوذرات و در نتیجه کاهش غلظت نانوذرات یا کوچکتر شدن میانگین اندازه ذرات شود. به عبارت دیگر، منابع کاهنده محدودتر شده و نرخ هسته زایی اولیه نانوذرات نسبت به رشد ذرات غالب می شود، که باعث تولید نانوذرات با غلظت بالاتر و نسبتاً متراکم تر می شود. از سوی دیگر، در حضور غلظت بالای عصاره، ترکیبات کاهنده فراوان هستند و با افزایش حجم نیترات نقره نسبت به ترکیبات کاهنده، نرخ هسته زایی و رشد ذرات سریع تر می شود؛ این شرایط می تواند به افزایش غلظت نانوذرات و همچنین تمایل به ذرات با اندازه بزرگ تر یا توزیع وسیع تر منجر شود. در نتیجه، تغییر همزمان دو عامل با یکدیگر، اثر غیرخطی روی دو پاسخ اندازه گیری می گذارد: در غلظت کم عصاره، افزایش حجم نمک ممکن است باعث کاهش مقدار نانوذرات یا کاهش اندازه ذرات شود، در حالی که در غلظت بالا، افزایش حجم نمک می تواند منجر به افزایش مقدار نانوذرات و رشد سریع تر ذرات گردد. این تفاوت به دلیل نسبت کاهنده به یون نقره و نیز کینتیک های تشکیل و رشد ذرات است که با حضور فازهای کاهنده قوی در عصاره بالاتر، رفتار دینامیک متفاوتی از خود نشان می دهد.

در مقادیر پایین و ثابت حجم محلول نیترات نقره، با افزایش غلظت عصاره، ابتدا غلظت نانوذرات نقره سنتز شده افزایش یافته و پس از آن با افزایش غلظت عصاره تأثیر آنچنانی بر غلظت نانوذرات نداشته است. در مقابل در مقادیر بالا و ثابت حجم محلول نیترات نقره، با افزایش غلظت عصاره، غلظت نانوذرات نقره سنتز شده به طور پیوسته روندی افزایشی داشت. در رفتارهای دوگانه حاضر با فرض دو متغیر مستقل غلظت عصاره و حجم محلول نیترات نقره، رفتارهای سینتیکی نسبت کاهنده به یون نقره و تعادل بین هسته زایی و رشد ذرات از عوامل کلیدی هستند. در مقادیر پایین حجم نیترات نقره با افزایش غلظت عصاره ابتدا منابع کاهنده نسبتاً کافی هستند و با بالا رفتن عصاره، نرخ هسته زایی افزایش می یابد تا جایی که مصرف یون های  $Ag^+$  به سطحی می رسد که رشد ذرات کمتر اثرگذار باشد؛ نتیجه این است که غلظت نانوذرات افزایش می یابد در حالی که پس از نقطه ای مشخص اثر عصاره دیگر چندان تغییر نمی کند و غلظت نانوذرات نیز ثابت به نظر می رسد. در مقابل، با حجم بالای نیترات نقره، منابع کاهنده فراوان بوده و افزایش عصاره همچنان کاهنده های فعال را فراهم می کند، که نرخ هسته زایی و رشد را به طور مداوم افزایش می دهد و منجر به افزایش مستمر غلظت نانوذرات و حضور ترکیبات فنولی در عصاره می تواند به تفاوت های غیرخطی بین دو دامنه حجمی منجر شود.

### ۳-۵-۲- اثرات غلظت عصاره و مقدار حجمی محلول نیترات نقره بر روی میانگین اندازه نانوذرات نقره

در بخش حاضر اثرات دو متغیر مستقل غلظت عصاره و مقدار حجمی محلول نیترات نقره به صورت همزمان بر روی متغیر وابسته میانگین اندازه ذرات گزارش شده است که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است.

در شکل ۳ در مقادیر حجمی پایین و ثابت محلول نیترات نقره، با افزایش غلظت عصاره توت مصرفی، میانگین اندازه ذرات به طور پیوسته افزایش خواهد یافت که این روند در مقادیر حجمی ثابت و بالای محلول نیترات نقره نیز به طور نسبی مشاهده گردیده اما با این تفاوت که در بازه ای از افزایش غلظت عصاره، میانگین اندازه ذرات ثابت و بدون تغییر بوده اما در بازه ای دیگر با افزایش غلظت عصاره، میانگین اندازه ذرات افزایش خواهد یافت. در مقادیر پایین نیترات نقره، افزایش تدریجی غلظت عصاره توت باعث افزایش منابع کاهنده و سینتیک سریع تر هسته زایی نسبت به رشد ذرات می شود تا زمانی که یون های  $Ag^+$  به مقدار نسبتاً زیادی

مصرف شوند و در نتیجه اندازه ذرات به طور پیوسته بزرگتر می‌شود؛ اما با ادامه افزایش عصاره، نسبت کاهنده به  $Ag^+$  به نقطه‌ای می‌رسد که فرآیند هسته زایی شدت می‌گیرد و رشد ذرات نسبتاً محدود می‌شود یا اندازه‌ها به ثبات می‌رسند تا دوباره با تغییرات جزئی در شرایط درستیابی شوند. این دلیل، وجود دو فاز سینتیک متفاوت را با دو میزان مواد کاهنده و یون نقره نشان می‌دهد. در حتماً بالای نیترات نقره، منابع کاهنده فراوان تر بوده و سرعت‌های هسته زایی و رشد هر دو بالاست. با افزایش غلظت عصاره، سینتیک تشکیل ذرات پیشرفته‌تر شده و هم‌زمان رشد ذرات امکان‌پذیرتر می‌شود که باعث افزایش متوسط اندازه و در عین حال احتمالاً افزایش مداوم در غلظت نانوذرات است. تفاوت رفتار در دو بازه حجمی به تفاوت کلاس‌های تعادل بین هسته زایی و رشد یا حضور ترکیبات فنولی در عصاره نسبت به نسبت کاهنده و یون نقره مربوط می‌شود.

در غلظت‌های ثابت و پایین عصاره استخراجی، با افزایش مقدار حجمی نیترات نقره، میانگین اندازه ذرات به طور بسیار جزئی افزایش یافته و تقریباً ثابت می‌باشد، اما در مقادیر ثابت و بالای عصاره توت استخراج شده، با افزایش مقدار حجمی محلول نیترات نقره میانگین اندازه ذرات روندی کاهشی دارد. در شرایطی که غلظت عصاره توت ثابت و پایین است، افزایش حجم محلول نیترات نقره منجر به کاهش نسبت کاهنده به یون‌های نقره می‌شود و با وجود منابع کاهنده محدودتر، اندازه ذرات پس از تشکیل به خاطر نرخ‌های کاهش‌دهنده نسبتاً کم‌اثر می‌ماند و تنها افزایش جزئی در اندازه مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر، فرآیند هسته زایی غالب بوده یا برابر با رشد کم‌سرعت است و تغییرات حجم محلول نمک نیترات نقره تأثیر ناچیزی بر اندازه نهایی ذرات دارد. از سوی دیگر، در غلظت بالای عصاره، منابع کاهنده فراوان و فعال بوده و با افزایش حجم محلول نیترات نقره، نسبت یون‌ها به کاهنده به سوی شرایطی می‌رود که توازن بین هسته زایی و رشد به سمت رشد ذرات با اندازه‌های کوچکتر یا توزیع مناسب‌تر حرکت کند، که منجر به کاهش متوسط اندازه ذرات با افزایش حجم نمک می‌شود.

### ۳-۶- بهینه سازی پارامترهای انتخاب شده جهت سنتز سبز نانوذرات نقره

همانطور که ملاحظه گردید برای متغیرهای وابسته شامل (غلظت و میانگین اندازه نانوذرات) ناحیه‌های بهینه‌ای وجود داشت که با رسم و تحلیل نمودارهای پاسخ سطح و آنالیز آماری حالت بهینه نهایی به صورت عددی و گرافیکی که متشکل از برآیند این دو پارامتر انتخاب شده جهت بدست آوردن مقادیر بهینه‌ای از غلظت عصاره و مقدار حجمی محلول نیترات نقره، بدست آمد. نتایج حاصل از بهینه‌سازی و برآیند نهایی متغیرهای وابسته به صورت نموداری گرافیکی در شکل ۴ نشان داده شده است، در این نمودار ناحیه و بازه بهینه‌ای با حداقل و کمترین میانگین اندازه ذرات و همچنین بیشترین غلظت از نانوذرات نقره سنتز شده وجود دارد که با توجه به خطوط راهنمای شکل مشخص شده است.

با توجه به اینکه در بهینه‌سازی گرافیکی محدوده و مقادیر به صورت دقیق مشخص نمی‌باشند، بهینه‌سازی عددی با ضریب اهمیت یکسان از پارامترهای خروجی شامل (بیشترین غلظت و کمترین میانگین اندازه ذرات) انجام گرفت پس از انجام طراحی آزمایش، بررسی آماری و تحلیل‌های انجام گرفته از اثرات متغیرهای مستقل (غلظت عصاره و مقدار حجمی محلول نیترات نقره) بر روی متغیرهای وابسته غلظت و میانگین اندازه نانوذرات نقره سنتز شده، بهینه‌سازی عددی انجام گرفت که در شکل ۵ نشان داده شده است.

همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، نقطه بهینه بدست آمده از طراحی آزمایش مذکور مربوط به غلظت عصاره تقریبی  $0.06$  وزنی/حجمی با مقدار حجمی  $11/69$  میلی لیتر می‌باشد که در این حالت اگر فرآیند سنتز نانوذرات نقره با حرارت دهی میکروویو انجام شود منجر به غلظت نانوذرات با  $63/18$  میلی گرم بر لیتر و میانگین اندازه ذرات تقریبی  $70$  نانومتر خواهد شد که بایستی این نتایج راستی آزمایی شده و صحت سنجی شوند. با یافتن نقاط بهینه بدست آمده از بهینه‌سازی عددی، که در بخش حاضر، فرآیند سنتز نانوذرات نقره انجام گردیده و مقادیر مربوط به متغیر وابسته مورد تحلیل و ارزیابی قرار گرفت. پس از انجام آزمایشات مربوط به صحت سنجی طراحی آزمایش، نتایج حاکی از آن بود که با مقایسه نتایج پیش‌بینی شده و نتایج بدست آمده از انجام آزمایشات، اختلاف معناداری بین داده‌های مدل پیش‌بینی با نتایج آزمایشگاهی وجود نداشت، به طوریکه غلظت نانوذرات سنتز گردیده شده  $62/42$  میلی گرم بر لیتر و میانگین اندازه ذرات  $72$  نانومتر بدست آمد که دارای خطای کمتر از  $2\%$  برای غلظت

(معادل ۱/۲٪) و خطای کمتر از ۳٪ برای میانگین اندازه ذرات (معادل ۲/۷۷٪) با مقدار پیش بینی شده از طراحی آزمایش داشت. پس بنابراین مدل‌های بدست آمده تأیید شده و به درستی توانسته‌اند اثرات متغیرهای مستقل را بر روی متغیر وابسته در محدوده مورد نظر مشخص نمایند.

### ۳-۷- خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات نقره سنتز شده در شرایط بهینه

در جهت تایید نتایج بدست آمده از مدل پیش بینی شده پس از بدست آمدن نقاط بهینه برای سنتز نانوذرات نقره، جهت صحت سنجی این شرایط و تعیین مشخصات نانوذرات نقره در شرایط بهینه با استفاده از روش حرارت دهی مایکروویو، آنالیزها و تعیین خواص توسط طیف سنجی نور مرئی-فرابنفش و آنالیز تجزیه پراکندگی نور پویایی انجام شد که به ترتیب در شکل های ۶ و ۷ گزارش شده است.

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می گردد، طیف سنجی UV-Vis در بازه ۴۰۰ تا ۴۵۰ نانومتر نشان می‌دهد که نانوذرات نقره دارای یک پیک مشخص در این بازه است، که به طور کلاسیک به تک قطبی شدن سطحی و رفتار ارگانیک-کاتالیتیک نانوذرات نسبت داده می‌شود. به طور خاص، پیک اصلی در این بازه نشان‌دهنده وجود سازوکار پلاسمون سطحی ساکن بوده که با اندازه و شکل نانوذرات و محیط اطراف آنها حس می‌شود. این پیک در محدوده مورد انتظار برای نانوذرات بسیار کوچک و با پوشش‌های سطحی نسبتاً کمینه، پایدار باقی مانده است و نتایج نشان می‌دهد که فرایند سنتز به تولید نانوذرات مطلوب با توزیع اندازه نسبتاً همگن انجامیده است.

با مشاهده شکل ۶ نتایج نشان می‌دهد پیک مشخص در ۴۰۳ نانومتر با مقدار جذب تقریباً ۱/۹۴ بدست آمد که این مقدار شدت جذب نسبت به سطح مقطع و تراکم نانوذرات، نشان‌دهنده وجود پراکندگی مناسب در طول موج مذکور است و با مقادیر مرسوم برای نانوذرات نقره با قابلیت پلاسمون سطحی همخوانی دارد.

شکل ۷ مربوط به منحنی توزیع اندازه نانوذرات نقره سنتز شده در شرایط بهینه با استفاده از آنالیز DLS بوده و هم‌زمان از نتایج آن می‌توان جهت مشخص نمودن شاخص پراکندگی نیز استفاده کرد، گزارش شده است. در شکل ۷ توزیع اندازه نانوذرات نقره سنتز شده در شرایط بهینه در محدوده بین ۵۰ الی ۱۰۰ نانومتر می‌باشد و مقدار دقیق آن با ۳ تکرار،  $71 \pm 1$  نانومتر بدست آمد، همچنین شاخص پراکندگی ذرات یا PDI نیز مقدار  $0.1 \pm 0.12$  بدست آمد که این نتایج با اختلاف بسیار جزئی با نتایج حاصل از بهینه سازی و بدست آمده صحت نتایج مدلسازی و همچنین طراحی آزمایش انجام گرفته را نتیجه گیری نمودند. در نهایت با توجه به اهمیت پتانسیل زتا در نانوذرات، با انجام این آنالیز نیز، مقدار  $16/3$  میلی‌ولت برای نانوذرات نقره سنتز شده بدست آمد. که بیانگر پایداری مناسب بین ذرات در محلول و احتمال نسبتاً کم برای تجمع یا هم‌رسوبی را تأیید می‌کند. این نتیجه‌ها هم‌سو با انتظار برای نانوذرات نقره با پوشش سطحی و محیط آزمایشگاهی خاص بوده و پایداری فیزیکی مناسبی را نشان می‌دهد.

### ۴- نتیجه‌گیری

استنتاج نهایی این مطالعه نشان می‌دهد که استفاده از عصاره برگ توت به عنوان کاهنده، فرایند سنتز نانوذرات نقره را به طریقی کارآمد و سازگار با محیط زیست تسهیل می‌کند. نتایج حاصل از آنالیزهای UV-Vis و DLS تایید می‌کند که ذرات تولید شده دارای پیک پلاسمون سطحی مشخص و اندازه نسبتاً همگن با پایداری مناسب هستند. این ویژگی‌ها، همراه با تفسیرهای FTIR مبنی بر حضور تیمی از گروه‌های کاهنده و سطحی فعال، نشان می‌دهد که مسیر سبز و بی خطر بودن این سنتز قادر است به طراحی نانوذرات با کارکردهای مختلف محصول سنتز گردیده منجر شود. به عبارت دیگر، پژوهش حاضر نشان می‌دهد که می‌توان با استفاده از منابع طبیعی و روش‌های ساده، نانوذراتی تولید کرد که قابلیت تکرارپذیری بالا، پایداری در محیط‌های مختلف و امکان استفاده در طیف گسترده‌ای از کاربردها و شاخه‌های علمی و صنعتی را دارند. در نهایت، این پژوهش مسیرهای جدیدی را برای بهینه‌سازی مداوم و ارزیابی عملکرد در مقیاس‌های بزرگ‌تر ارائه می‌دهد و مسیر آینده را به سمت توسعه فرایندهای سبز و کارآمد در حوزه متنوع فراهم می‌کند.

### ۵- تشکر و قدردانی

از معاونت پژوهشی دانشگاه کردستان با شماره اعتبار ۰۳/۹/۲۳۶۹۹ به دلیل حمایت مالی از این پژوهش تشکر و قدردانی می شود.

## مراجع

1. Hashemilar, H., Jafarizadeh-Malmiri, H., Ahmadi, O., and Jodeiri, N. (2023). Enzymatically preparation of starch nanoparticles using freeze drying technique–gelatinization, optimization and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*. 237: 124137.
2. Esmaili, S., Zinsaz, P., Ahmadi, O., Najian, Y., Vaghari, H., and Jafarizadeh-Malmiri, H. (2022). Screening of four accelerated synthesized techniques in green fabrication of ZnO nanoparticles using Willow leaf extract. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 236(11-12): 1567-1581.
3. Mirzakhani, L., Jafarizadeh-Malmiri, H., and Ahmadi, O. (2024). Three accelerated methods based on microwave, hydrothermal and conventional heating in the green synthesis of selenium nanoparticles using garlic aqueous extract: Screening and characterization. *Nano-Structures Nano-Objects*. 38: 101162.
4. Khalilnejad, A., Lashkari, R., Irvani, M., and Ahmadi, O. *Application of synthesized silver nanofluid for reduction of oil-water interfacial tension*. in *Saint Petersburg 2020*. 2020. European Association of Geoscientists & Engineers.
5. Hamoud Alshahrani, S., Alameri, A.A., Zabibah, R.S., Turki Jalil, A., Ahmadi, O., and Behbudi, G. (2022). Screening method synthesis of AgNPs using *Petroselinum crispum* (parsley) leaf: Spectral analysis of the particles and antibacterial study. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 66(4): 480-487.
6. Beigzadeh, R. and Ahmadi, O. (2025). Comparison of neural network and factorial design in optimizing red mulberry juice turbidity reduction. *Food Processing and Preservation Journal*. 16(4): 95-111.
7. Kumkoon, T., Srisaisap, M., and Boonserm, P. (2023). Biosynthesized silver nanoparticles using *Morus alba* (white mulberry) leaf extract as potential antibacterial and anticancer agents. *Molecules*. 28(3): 1213.
8. Kim, H.-B., You, H.-S., Ryu, S.-j., Lee, H.-Y., and Baek, J.-S. (2024). Green synthesis of silver nanoparticles from mulberry leaf through hot melt extrusion: Enhanced antioxidant, antibacterial, anti-inflammatory, antidiabetic, and anticancer properties. *Food Hydrocolloids for Health*. 6: 100184.
9. Gharibshahi, L., Saion, E., Gharibshahi, E., Shaari, A.H., and Matori, K.A. (2017). Structural and optical properties of Ag nanoparticles synthesized by thermal treatment method. *Materials*. 10(4): 402.
10. Merin, D.D., Prakash, S., and Bhimba, B.V. (2010). Antibacterial screening of silver nanoparticles synthesized by marine micro algae. *Asian Pacific journal of tropical Medicine*. 3(10): 797-799.
11. Memarzadeh, E., Jafarizadeh-Malmiri, H., Khoshfetrat, A.B., and Ahmadi, O. (2025). Green lycopene extraction from tomato peels based on enzymatically and ultrasonication pre-treatments, and lyophilization post-treatment: preparation, optimization and characterization. *Journal of Food Measurement Characterization*. 19(1): 7903-7916.
12. Ogunsile, O.B., Okoh, O.S., Ejidike, I.P., and Omolaja, O.R. (2024). Biosynthesis and optimization of AgNPs yield from *chromolaena odorata* leaf extract using response surface methodology (RSM). *Physical Chemistry Research*. 12(1): 21-31.
13. Ibrahim, S., Ahmad, Z., Manzoor, M.Z., Mujahid, M., Faheem, Z., and Adnan, A.J.S.R. (2021). Optimization for biogenic microbial synthesis of silver nanoparticles through response surface methodology, characterization, their antimicrobial, antioxidant, and catalytic potential. 11(1): 770.
14. Phong, M.T., Nguyen, H.M., Nguyen, A.T., Le Nguyen, H.T., Nguyen, N.T.Y., Van Tran, K., Nguyen, N.M., Van Le, T., and Pham, T.T. (2024). Green synthesis of bioactive graphene oxide-silver nanocomposites optimized by the response surface methodology. *Case Studies in Chemical Environmental Engineering*. 10: 100827.
15. Murugeswari, S., Rathi, B.S., Kalaiarasi, N., Kumar, R.S., Arunkumar, I., Vasanth, M., Kumar, P.S., and Rangasamy, G. (2025). Green synthesis of silver nanoparticles using *Ocimum sanctum* for efficient Congo red dye removal: a response surface methodology approach. *Environmental Monitoring Assessment*. 197(10): 1105.
16. Shayan, S., Hajihajikolai, D., Ghazale, F., Gharahdaghigharahtappeh, F., Faghih, A., Ahmadi, O., and Behbudi, G. (2024). Optimization of green synthesis formulation of selenium nanoparticles (SeNPs) using Peach tree leaf extract and investigating its properties and stability. *Iranian Journal of Biotechnology*. 22(3): e3786.

17. Ahmadi, O., Sayyar, Z., and Jafarizadeh Malmiri, H. (2023). Optimization of Processing Time, Temperature, and Stirring Rate to Synthesize the Ag Nanoparticles Using Oregano Extract. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 42(10).
18. Eshghi, M., Kamali-Shojaei, A., Vaghari, H., Najian, Y., Mohebian, Z., Ahmadi, O., and Jafarizadeh-Malmiri, H. (2021). Corylus avellana leaf extract-mediated green synthesis of antifungal silver nanoparticles using microwave irradiation and assessment of their properties. *Green Processing and Synthesis.* 10(1): 606-613.
19. Ahmadi, O., Jafarizadeh-Malmiri, H., and Jodeiri, N. (2018). Eco-friendly microwave-enhanced green synthesis of silver nanoparticles using Aloe vera leaf extract and their physico-chemical and antibacterial studies. *Green Processing and Synthesis.* 7(3): 231-240.
20. Ahmadi, O. (2025). Optimizing the operating conditions of temperature and time of whey desalination process using cationic resins by response surface method. *Food Engineering Research.* 24(1): 1-14.
21. Beigzadeh, R. and Ahmadi, O. (2025). Comparison of modeling with fuzzy logic method and mixture design in predicting the formulation of ziziphora essential oil nanoemulsion production. *Innovative Food Technologies.* 12(2): 114-135.

## Screening of heating methods and optimization of consumption amounts for green synthesis of silver nanoparticles using mulberry leaf extract

Farhad Rahmani-Chiyaneh<sup>1</sup>, Omid Ahmadi<sup>\*2</sup>

1- Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

2 Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

[o.ahmadi@uok.ac.ir](mailto:o.ahmadi@uok.ac.ir)

### Abstract

**Background and Objective:** The study explores a green synthesis approach for silver nanoparticles (AgNPs) using mulberry leaf extract (*Morus* spp.) as both a reducing and stabilizing agent. The overarching goal is to identify how different heating methods influence the synthesis process and to optimize two critical inputs—the extract concentration and the volume of silver nitrate solution—to maximize nanoparticle yield while achieving desirable control over particle size. The research seeks to elucidate how the chemical composition of the mulberry leaf extract, characterized by functional groups capable of reducing Ag<sup>+</sup> ions and stabilizing formed AgNPs, interacts with processing conditions to yield a robust and eco-friendly synthesis route. By employing a systematic experimental design and comprehensive analytical techniques, the study aims to provide actionable insights into how to tune synthesis conditions for reproducible, size-controlled AgNPs suitable for applications in catalysis, sensing, and antimicrobial formulations.

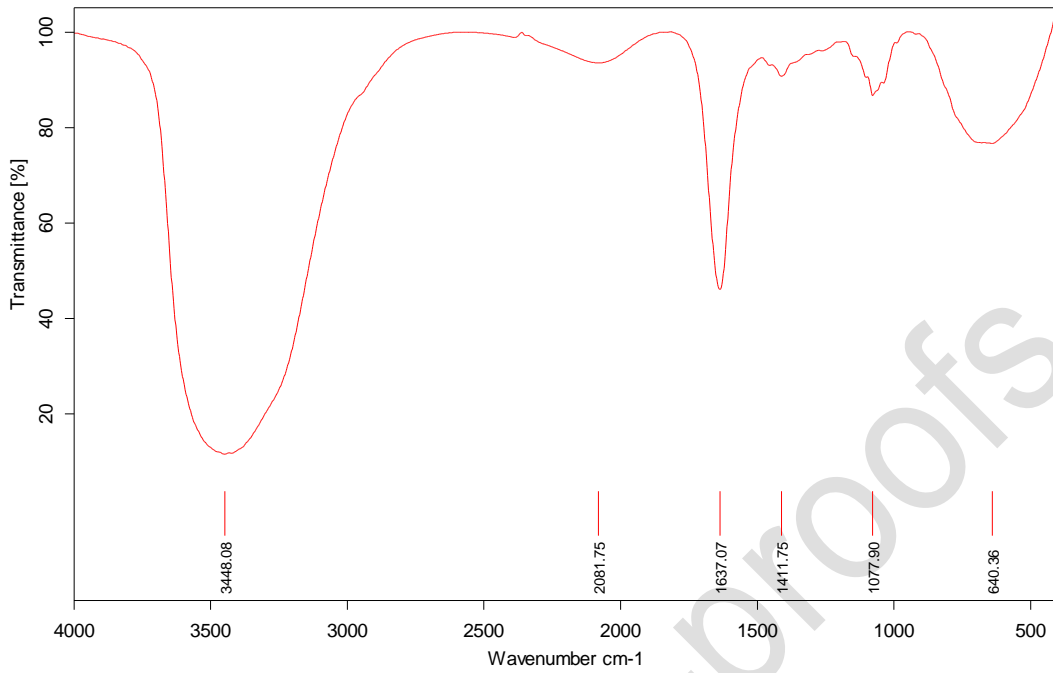
**Materials and Methods:** Mulberry leaf extract was prepared and used as the dual-function reagent in the reduction of silver ions and the stabilization of the resulting nanoparticles, with silver nitrate as the metal precursor. A structured experimental design, specifically a factorial or central composite design, was utilized to explore the influence of two independent variables: the extract concentration and the volume of 1 mM AgNO<sub>3</sub> solution. The dependent responses focused on nanoparticle concentration (yield) and average particle size, both of which are critical for practical applications. A wide range of heating or processing methods were screened to initiate nanoparticle formation, including conventional stirring with heating, ultrasound-assisted synthesis, microwave irradiation, UV-light exposure, autoclaving, oven heating, bain-marie, and ambient (dark) conditions. This broad comparison allowed assessment of how energy input and processing modality affect reduction kinetics, nucleation, growth, and particle stabilization. Analytical techniques included UV–Visible spectroscopy to monitor the characteristic plasmon resonance of AgNPs and to infer particle formation and size distribution, as well as dynamic light scattering (DLS) to quantify size distribution and average particle size. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) of the mulberry leaf extract provided insight into the functional groups involved in reduction and stabilization. Data were analyzed using statistical methods, with analysis of variance (ANOVA) employed to evaluate linear, quadratic, and interaction effects of the two factors. Regression models—typically quadratic—were fitted to the data to quantify the curvature and interactions between extract concentration and AgNO<sub>3</sub> volume, with emphasis on model fit (e.g., R-squared values) and predictive adequacy.

**Results:** The mulberry leaf extract exhibits characteristic FTIR signals corresponding to polyphenolic compounds and other organic functionalities capable of participating in the reduction of Ag<sup>+</sup> ions and stabilization of the formed nanoparticles. The presence of these functional groups aligns with the proposed green synthesis mechanism, where biomolecules mediate electron donation to silver ions and subsequently cap the nascent nanoparticles to

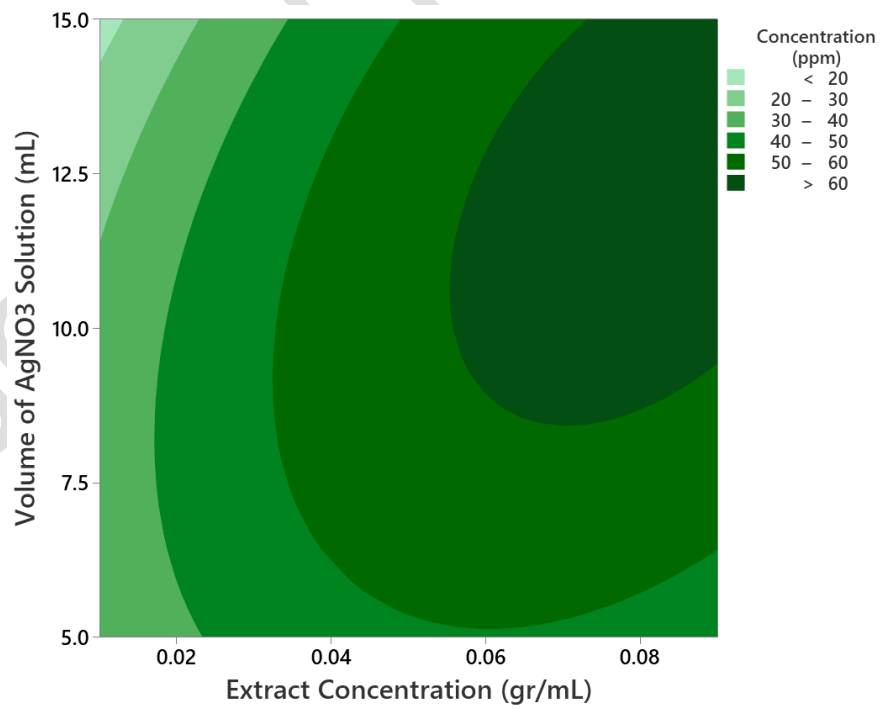
prevent agglomeration. Across the heating methods, nanoparticle formation and size distribution varied substantially, highlighting the importance of the energy input method. Generally, higher extract concentrations and lower silver salt volumes favored larger yields of nanoparticles with relatively smaller average sizes, whereas some energy-intensive methods (notably microwave-assisted and UV-assisted approaches) promoted more rapid nucleation and, under suitable conditions, yielded smaller average particle sizes. UV–Vis spectra consistent with AgNP formation showed plasmon peaks near the expected wavelengths, and peak characteristics (position and width) correlated with particle size—sharper and narrower peaks indicating more uniform, smaller particles. The optimization analysis, based on the central composite design, identified regions in the experimental space where a balance between high nanoparticle yield and small particle size is achieved. The statistical models indicated significant linear and quadratic effects of both extract concentration and AgNO<sub>3</sub> volume, with interaction effects also contributing to the response. The models demonstrated strong explanatory power, with high R-squared values, indicating that the chosen factors effectively capture the observed variation in yield and size. From the practical perspective, the results show a trade-off between maximizing yield and minimizing size, with the best-performing conditions typically involving moderate to high extract concentrations coupled with modest silver nitrate volumes. These conditions, when coupled with an energy input modality that provides efficient reduction and stabilization, yielded a robust population of AgNPs with controlled size distribution suitable for downstream applications. The UV–Vis data corroborated the formation of nanoparticles, and DLS measurements confirmed the targeted size ranges under the optimized conditions.

**Conclusion:** Mulberry leaf extract enables an effective green synthesis of silver nanoparticles, with processing method and formulation parameters playing crucial roles in determining yield and particle size. The study demonstrates that a carefully designed optimization framework can delineate a region in which high nanoparticle yield and relatively small mean particle size are achievable. The approach aligns with principles of green chemistry by using plant-derived, naturally occurring reducing agents and minimizing harsh reagents or energy inputs. The synthesized AgNPs under optimized conditions exhibit characteristics appropriate for catalytic, sensing, and antimicrobial applications, and the findings contribute to a broader understanding of how natural extracts can be leveraged for scalable, environmentally friendly nanomaterial production.

**Keywords:** Green synthesis; Silver nanoparticles; Optimization; RSM; Plant Extract

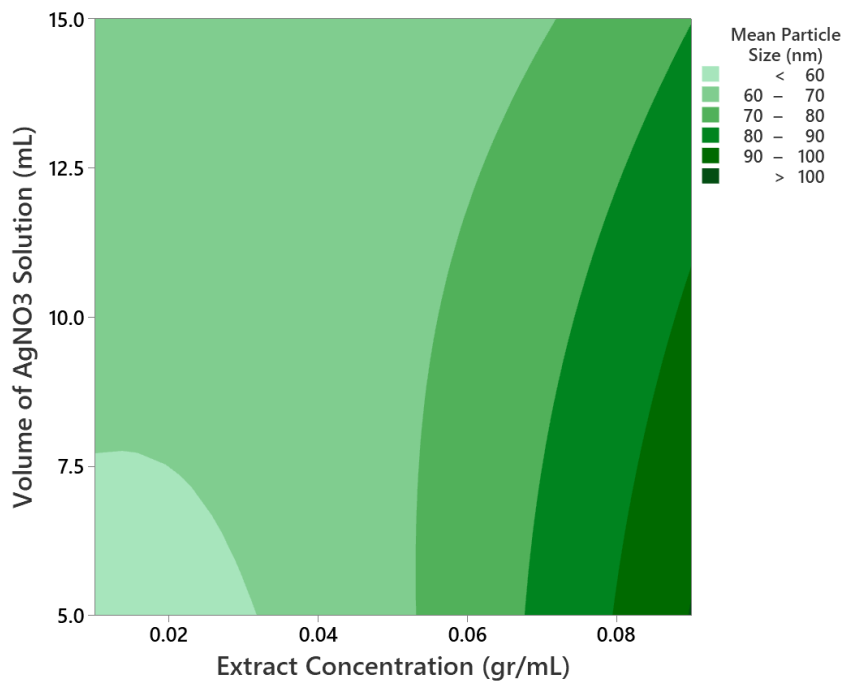


شکل ۱- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز عصاره برگ درخت توت  
 Figure 1 - FTIR analysis of mulberry leaf extract



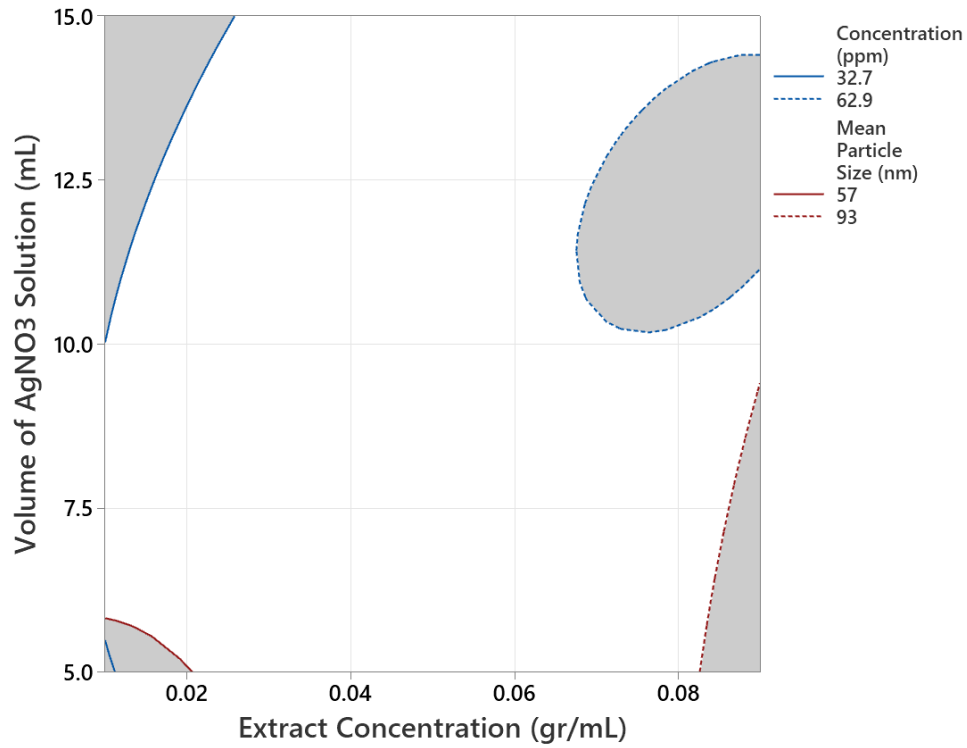
شکل ۲ - نمودار سطح پاسخ غلظت نانوذرات نقره سنتز گردیده بر اساس تغییرات غلظت عصاره برگ درخت توت و مقدار حجمی محلول نیترات نقره

Figure 2 - Concentration response surface diagram of synthesized silver nanoparticles based on changes in the concentration of mulberry leaf extract and the volume of silver nitrate solution



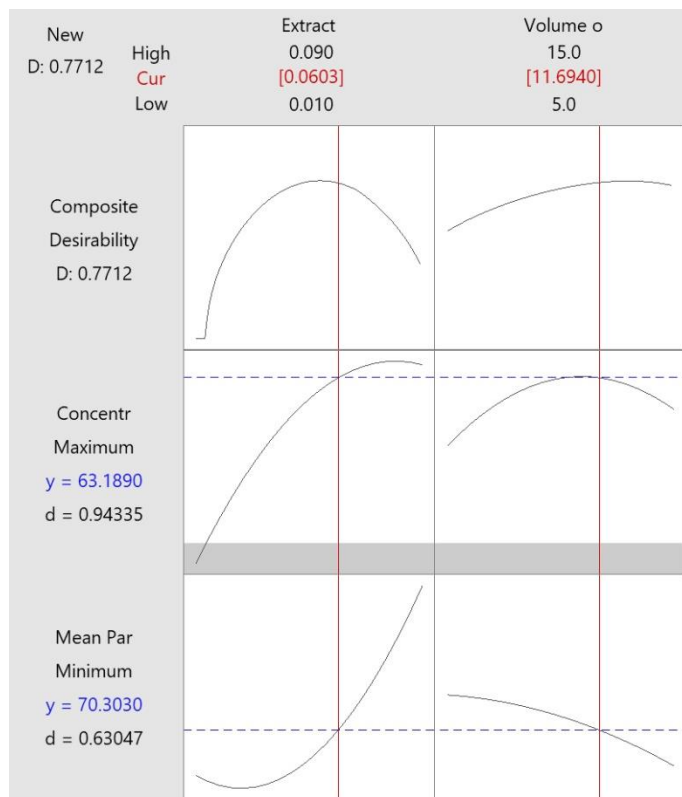
شکل ۳ - نمودار سطح پاسخ میانگین اندازه نانوذرات نقره سنتز گردیده بر اساس تغییرات غلظت عصاره برگ درخت توت و مقدار حجمی محلول نیترات نقره

Figure 3 -Response surface diagram of the average size of synthesized silver nanoparticles based on changes in the concentration of mulberry leaf extract and the volume of silver nitrate solution

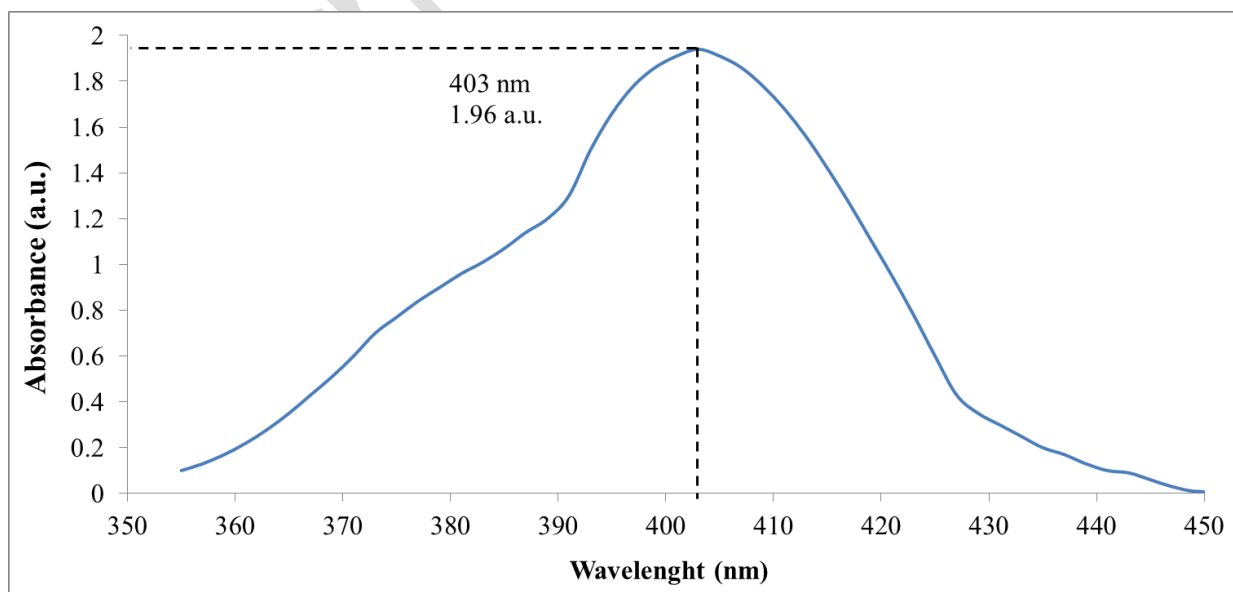


شکل ۴ - نمودار نواحی بهینه در طراحی آزمایش جهت بهینه سازی مقادیر غلظت عصاره و حجم محلول نیترات نقره

Figure 4 - Diagram of optimal regions in experimental design for optimizing the values of extract concentration and silver nitrate solution volume

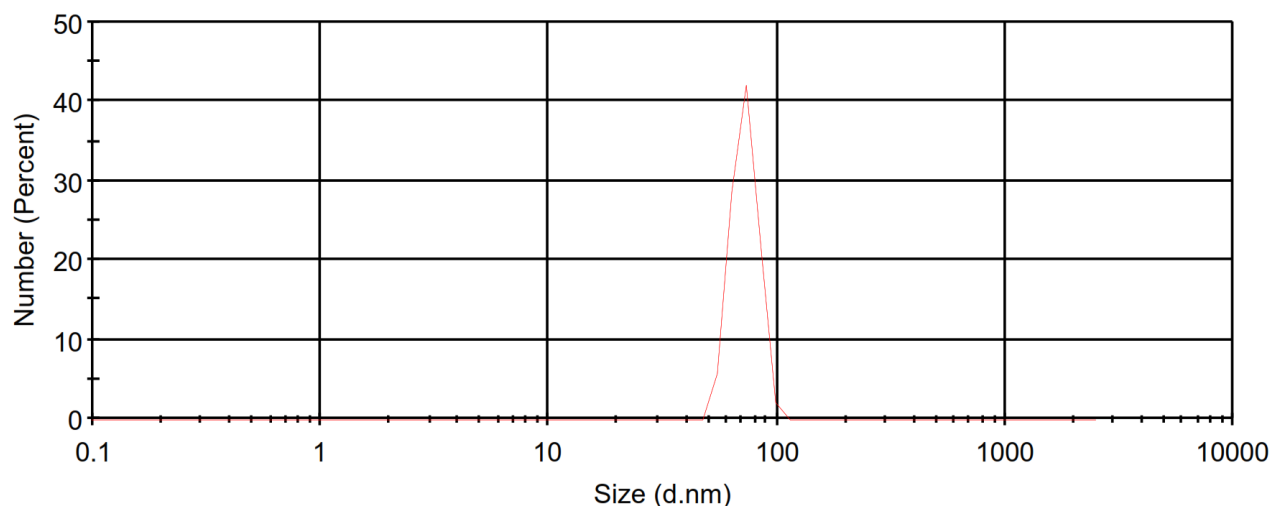


شکل ۵- مقادیر بهینه (بهینه سازی عددی) شرایط سنتز سبز نانوذرات نقره با روش حرارت دهی مایکروویو  
 Figure 5- Optimal values (numerical optimization) of conditions for green synthesis of silver nanoparticles using microwave heating method



شکل ۶- طیف سنجی نور مرئی-فرابنفش نانوذرات نقره در شرایط بهینه

Figure 6- UV-Vis of silver nanoparticles under optimal conditions



شکل ۷- توزیع اندازه نانوذرات نقره سنتز شده در شرایط بهینه

Figure 7- Size distribution of synthesized silver nanoparticles under optimal conditions

جدول ۱- شرایط عملیاتی انواع روش های مختلف سنتز نانوذرات نقره

Table 1 – Operating conditions of different methods for synthesizing silver nanoparticles

توضیحات Description	زمان (دقیقه) Time (min)	دما (درجه سانتیگراد) Temperature (°C)	روش Method
250 rpm	15	70	گرمکن همزن دار Stirring heater
Frequency 200 Hz	15	70	اولتراسوند Ultrasound
Power 800 Watts	5	-	مایکروویو Microwave
Power 200 Watts – Distance 10 cm	15	-	لامپ UV UV lamp
Pressure 1.5 Bar	15	121	اتوکلاو Autoclave
-	15	70	آون Oven
-	15	70	بن ماری Bain-marie
Dark Environment	یک شبانه روز	70	دمای محیط Ambient

جدول ۲ - غلظت و میانگین اندازه نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از روش های مختلف  
 Table 2 – Concentration and average size of silver nanoparticles synthesized using different methods

میانگین اندازه ذرات (nm) Average particle size (nm)	غلظت نانوذرات نقره (ppm) Concentration of silver nanoparticles (ppm)	روش Method
89	58.1	Stirring heater گرمکن همزن دار
83	50.9	Ultrasound اولتراسوند
79	56.4	Microwave مایکروویو
82	45.9	UV lamp لامپ UV
86	52.7	Autoclave اتوکلاو
91	53.9	Oven آون
96	39.7	Bain-marie بن ماری
108	31.6	Ambient temperature دمای محیط

جدول ۳ - نتایج مربوط به هر کدام از متغیرهای مستقل به همراه نتایج پیش بینی شده توسط مدل  
 Table 3 - Results for each of the independent variables along with the results predicted by the model

متغیرهای وابسته Dependent variables				متغیرهای مستقل Independent variables			
میانگین اندازه ذرات (nm) Average particle size (nm)	غلظت نانوذرات نقره (ppm) Concentration of silver nanoparticles (ppm)	حجم محلول ۱ میلی مولار نیترات نقره (میلی لیتر) Volume of 1 mM silver nitrate solution (mL)	درخت توت (گرم/میلی لیتر) Concentration of mulberry leaf extract (g/mL)	مدل Model	آزمایشگاهی Laboratory	مدل Model	آزمایشگاهی Laboratory
70.95	73	32.75	32.7	10	0.01	1	
76.19	78	48.74	48.2	5	0.05	2	
75.6	76	58.18	58.3	10	0.05	3	
84.19	83	63.29	62.9	13.5	0.078	4	
75.6	76	58.18	58.2	10	0.05	5	
71.79	70	34.64	34.3	13.5	0.021	6	

## Journal Pre-proofs

67.06	65	41.89	42.3	6.5	0.021	7
71.56	73	50.58	51.1	15	0.05	8
75.6	75	58.18	58.4	10	0.05	9
95.46	94	53.44	53.8	6.5	0.078	10
75.6	76	58.18	57.9	10	0.05	11
99.8	101	61.18	61.2	10	0.09	12
75.6	75	58.18	58.1	10	0.05	13

---

Journal Pre-proofs

جدول ۴- مقادیر p-value مربوط به سنتز سبز نانوذرات نقره (اثرات خطی، درجه دوم و برهم کنش)

Table 4 - p-values related to green synthesis of silver nanoparticles (linear, quadratic and interaction effects)

میانگین اندازه ذرات (nm) Average particle size (nm)	غلظت نانوذرات نقره (ppm) Concentration of silver nanoparticles (ppm)	متغیرهای مستقل Independent variables	اثرات Effects
$Y_2$	$Y_1$		
p-value	p-value		
0.000	0.000	غلظت عصاره ( $X_1$ ) Extract concentration ( $X_1$ )	اثرات درجه اول (خطی) First-order (linear) effects
0.039	0.004	حجم محلول نمک فلزی ( $X_2$ ) Volume of metal salt solution ( $X_2$ )	
0.000	0.000	$X_1^2$	اثرات درجه دوم Second-order effects
0.252	0.000	$X_2^2$	
0.003	0.000	$X_1X_2$	اثرات متقابل (برهمکنش) Interaction effects

جدول ۵- ضرایب چندجمله‌ای درجه دوم همراه با ضرایب برازشی برای هر متغیر وابسته در سنتز نانوذرات نقره  
 Table 5 - Quadratic polynomial coefficients along with fitting coefficients for each dependent variable in the synthesis of silver nanoparticles

میانگین اندازه ذرات (nm) Average particle size (nm)	غلظت نانوذرات نقره (ppm) Concentration of silver nanoparticles (ppm)	ضرایب Coefficients
$Y_2$	$Y_1$	
83.05	304.18	ثابت ( $\beta_0$ ) Constants
15.85	66.47	اثرات درجه اول خطی ( $\beta_1, \beta_2$ ) First-order effects Linear
-2.54	4.30	
7.08	-34.59	درجه دوم ( $\beta_{11}, \beta_{22}$ ) Second-order
-1.25	-26.26	
-4.40	19.99	اثرات متقابل (برهمکنش) ( $\beta_{12}$ ) Interaction
97.93%	99.89%	R-square