

### مقاله پژوهشی

## غربالگری روش‌های حرارت‌دهی و بهینه‌سازی 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

(تاریخ ارسال: ۱۴۰۴/۰۸/۲۶، تاریخ آخرین بازنگری: ۱۴۰۴/۱۰/۰۷، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۰/۱۷)

### چکیده

روش‌های حرارتی جهت تسریع سنتز سبز نانوذرات به‌منظور کاهش مصرف انرژی و بهبود کارایی محصول سنتز شده دارای اهمیت بالایی می‌باشند، نانوذرات نقره به‌دلیل 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 می‌باشد. در پژوهش حاضر از گیاه برگ درخت توت به‌عنوان ماده اولیه احیاکننده جهت سنتز سبز نانوذرات نقره استفاده گردید، با غربالگری روش‌های مختلف حرارت‌دهی، در نهایت روش استفاده از میکروویو به‌دلیل غلظت بالا (۵۶ ppm) میانگین اندازه ذرات پایین (۷۹ nm) نسبت به سایر روش‌های حرارت‌دهی انتخاب گردید و در ادامه با طراحی آزمایش انجام گرفته با روش پاسخ سطح در بازه غلظت عصاره استخراج شده (w/v) ۰/۰۹ الی ۰/۰۱ و مقدار حجمی محلول نمک نیترات نقره ۱ mM در بازه ۵ mL الی ۱۵ فرآیند سنتز نانوذرات نقره با روش سبز انجام گرفت. پس از بهینه‌سازی انجام گرفته نتایج نشان داد، غلظت عصاره ۰/۰۶ w/v و مقدار حجمی نیترات روی ۱۱/۶۹ mL مناسب‌ترین حالت جهت فرآیند سنتز بود که در این حالت بیشترین غلظت و کمترین میانگین اندازه نانوذرات به ترتیب با مقادیر ۶۲/۴۲ ppm و ۷۲ nm به‌دست آمد.

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

## ۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، نانو فناوری به‌عنوان یکی از فناوری‌های پیشرو در عرصه علوم مواد و زیست‌فناوری، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است [۱]. نانوذرات، به‌دلیل 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، به‌خاطر خاصیت ضد میکروبی قوی، پایداری، و سازگاری زیستی، به‌عنوان 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 به‌عنوان راه‌حلی مناسب برای تولید نانوذرات بدون تاثیر بر محیط زیست، جایگزین روش‌های سنتی شده است. سنتز سبز، به‌عنوان 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، به‌عنوان 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، مایکروویو، بن‌ماری، آون، لامپ UV، اولتراسوند، و گرمکن هم‌زمان 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 مؤثر این روش‌ها و تعیین پارامترهای بهینه در مصرف مقادیر کم از مواد اولیه و انرژی است تا فرآیند سنتز سبز نانوذرات نقره، به‌عنوان 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].

مقطر شست‌وشو داده شد. به دلیل 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 g از برگ خشک شده پودر گردیده و با ۱۰۰ ml آب در حال جوش (۰/۰۵ 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 (۴ °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، میکروویو، 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 ml از عصاره برگ درخت توت استخراج‌شده با ۱۰ ml محلول نمک نیترات نقره ۱ mg مخلوط گردیده و برای هر کدام از روش‌های حرارت‌دهی در جدول (۱) شرایط عملیاتی در نظر گرفته شد.

در این مطالعه، با ارزیابی چندبعدی، 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 به‌سزایی در ترویج مفهوم «تولید سبز» در حوزه نانو فناوری داشته باشد.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱.۲. مواد

در پژوهش انجام گرفته حاضر از گیاه برگ درخت توت به‌عنوان 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-آلدریچ خریداری شد.

### ۲.۲. روش‌ها

#### ۲.۲.۲. تهیه عصاره برگ درخت توت

در این پژوهش، برگ درخت توت جمع‌آوری و با آب

جدول (۱). شرایط عملیاتی انواع روش‌های 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 همزن‌دار 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 temperature

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 تکرارپذیر بودن و دست‌یافتن 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.

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

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 انتخاب‌شده می‌باشد. به‌منظور تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها از روش آنالیز واریانس<sup>۲</sup>

### ۳.۲.۲. 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 به‌عنوان 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 حرارت‌دهی با مایکروویو بوده که به ترتیب ۸۰۰ وات و ۵ دقیقه در نظر گرفته شد. جهت بهینه‌سازی مقادیر مصرفی دو متغیر غلظت عصاره و حجم محلول ۱  $\mu\text{m}$  نیترات نقره با شرایط زیر طراحی آزمایش انجام گرفت.

با توجه به در نظر گرفتن دو متغیر مصرفی، غلظت عصاره استخراجی (محدوده ۰/۰۱ g/ml الی ۰/۰۹ g/ml)، یا به عبارتی ۱ g الی ۹ از پودر گیاه برگ توت در ۱۰۰ ml آب مقطر در حال جوش) و حجم محلول نیترات نقره (محدوده ۵ ml الی ۱۵)، تعداد ۱۳ آزمایش انجام گرفت که هر طرف 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

1. Central Composite Design  
2. Analysis of Variance

سنتز گردیده از آنالیز تجزیه پراکندگی نور پویایی<sup>۳</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- بهینه‌سازی 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.

#### ۱.۳. ارزیابی گروه‌های عاملی موجود در عصاره برگ درخت توت

در نتایج حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) از عصاره برگ توت، پیک‌های شاخص در طول موج‌های  $cm^{-1}$  ۳۴۴۸، ۱۶۳۷، ۱۰۷۷ و ۶۴۰ مشاهده شدند که در شکل (۱) گزارش گردیده است. پیک  $cm^{-1}$  ۳۴۴۸ به‌طور غالب مربوط به گروه‌های O-H و یا آمورف‌های هیدروکسیل مرتبط است که می‌تواند نشان‌دهنده وجود آب یا گروه‌های هیدروکسیل فنولی باشد. پیک  $cm^{-1}$  ۱۶۳۷ بیانگر حضور گروه‌های کربونیل با همبستگی H-بند می‌باشد. پیک  $cm^{-1}$  ۱۰۷۷ 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  $cm^{-1}$  ۶۴۰ مربوط به گروه‌های آروماتیک موجود در عصاره استخراج شده بوده که می‌تواند نشان‌دهنده وجود حلقه‌های آروماتیک باشد.

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

(ANOVA) و از روش آماری متداول t-test جهت مقایسه داده‌ها استفاده گردید. در این مدل  $P < 0.05$  به‌عنوان مقادیر آماری معنی‌دار در نظر گرفته می‌شود و جملاتی که دارای  $P > 0.05$  باشند به‌عنوان نتایج بی‌معنی و غیر اثرگذار تلقی شدند. مقدار  $P < 0.05$  بدین معناست که مدل ارائه‌شده و استخراج‌شده 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 دقیق بودن مدل در پیش‌بینی رفتار متغیرهای مستقل بر روی متغیر وابسته دارد [۱۸]. نتایج حاصل از هرکدام از آزمایش‌ها، تحلیل و همچنین اثر پارامترها و متغیرهای انتخاب‌شده بر روی سنتز نانوذرات نقره در بخش بحث و نتایج گزارش شده است.

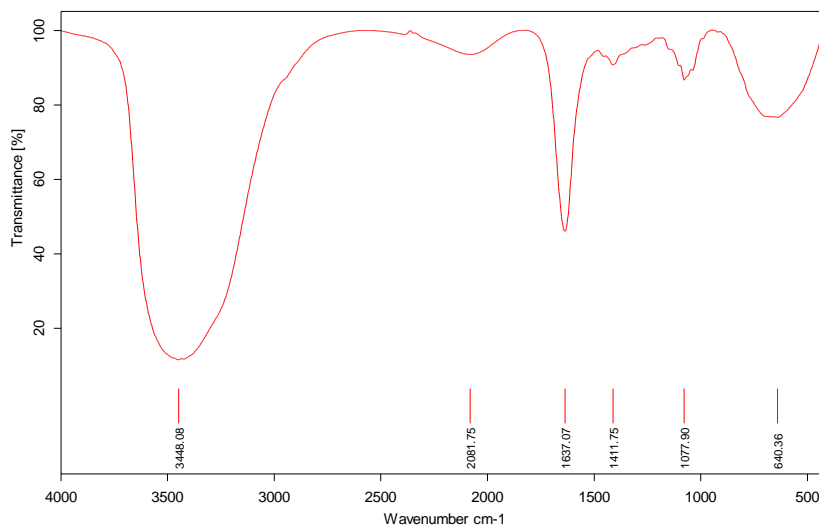
#### ۴.۲.۲. اندازه‌گیری غلظت نانوذرات نقره سنتز شده

جهت ارزیابی و اندازه‌گیری میزان غلظت نانوذرات نقره سنتز شده از نانوذرات نقره استاندارد خریداری شده بدین صورت استفاده گردید که مقدار حجمی ۵ ml از نانوذرات استاندارد با غلظت مشخص ۱۰۰۰ mg/l به روش سریال رقیق‌سازی‌ها تا ۱۰ mg/l انجام گرفت و قرائت جذب هر نمونه با دستگاه UV-Vis در طول موج ۴۲۰ nm میزان جذب به‌دست آمده و با رسم منحنی کالیبراسیون و مقایسه نتایج حاصل از تحقیق حاضر می‌توان به غلظت نمونه‌های استخراج‌شده پی برد.

#### ۳.۲. آنالیزها

برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی موجود در عصاره برگ درخت توت از آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ<sup>(۱)</sup> (FTIR) دستگاه Bruker ساخت کشور آمریکا استفاده شد. میزان جذب نمونه‌های استخراج‌شده با روش طیف‌سنجی نور مرئی-فرابنفش<sup>(۲)</sup> UV-Vis با دستگاه (UV-Vis T80+ شرکت PG) در طول موج ۴۲۰ nm انجام گردید. همچنین برای ارزیابی میانگین اندازه نانوذرات نقره

1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy  
2. Ultraviolet-Visible



شکل (۱). آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز عصاره برگ درخت توت

Fig. 1. FTIR analysis of mulberry leaf extract

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 هسته‌زایی 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 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 کاربردی‌بودن و کنترل بهتر انرژی، اندازه‌های نسبتاً کوچک‌تر و غلظت بالاتری ارائه می‌دهند که در نهایت روش استفاده از میکروویو برای ادامه پژوهش انتخاب گردید.

### ۲.۳. استخراج معادله تبدیل میزان جذب به غلظت نانوذرات نقره سنتز شده

پس از ارزیابی میزان جذب هر کدام از نمونه‌های مربوط به نانوذرات نقره استاندارد با غلظت ۱۰۰۰ mg/l الی ۱۰ توسط آنالیز UV-Vis و استفاده از خطی‌سازی با نرم‌افزار Excel معادله (۱) به‌دست آمد، که C غلظت نانوذرات نقره و A عدد جذب قرائت‌شده از آنالیز طیف‌سنجی 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 به‌دست آوردند [۱۹].

### ۳.۳. نتایج سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از روش‌های مختلف:

در راستای غربالگری روش‌های مختلف سنتز نانوذرات نقره با هدف دستیابی به میانگین اندازه ذرات کوچک و غلظت بالا، چند روش متداول بررسی شد. بر اساس آنالیزهای به‌دست آمده گزارش گردیده در جدول (۲) روش میکروویو با میانگین اندازه ذرات ۷۹ nm و غلظت ۷۹ mg/l ۵۶/۴ 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



جدول (۲). غلظت و میانگین اندازه نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از روش‌های مختلف

Table 2. Concentration and average size of silver nanoparticles synthesized using different methods

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

عصاره برگ درخت توت و ۲- حجم محلول ۱ μm نیترات نقره، ۱۳ آزمایش انجام گرفته به همراه نتایج آن به صورت عملی و مقایسه آن با نتایج به دست آمده از مدل پیش‌بینی 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 می‌باشد، به طور کامل شرح داده خواهد شد.

۴.۳. مدل پاسخ سطح و بهینه‌سازی مقادیر مصرفی  
پس از انتخاب روش حرارت‌دهی با مایکروویو 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

جدول (۳). نتایج مربوط به هر کدام از متغیرهای مستقل به همراه نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل

Table 3. Results for each of the independent variables along with the results predicted by the model

متغیرهای وابسته				متغیرهای مستقل			
Dependent variables				variables Independent			
میانگین اندازه ذرات (nm)		غلظت نانوذرات نقره (ppm)		حجم محلول ۱ میلی مولار نیترات نقره (میلی لیتر)		غلظت عصاره برگ درخت توت (گرم/میلی لیتر)	
Average particle size (nm)		Concentration of silver nanoparticles (ppm)		Volume of 1 mM silver nitrate solution (mL)		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	
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	



۰/۰۳۹ به‌دست آمد، نتایج حاضر نشان می‌دهد متغیرهای در نظر گرفته شده به‌درستی انتخاب شده‌اند که همه آنها اثرگذاری خود را بر روی متغیر وابسته نشان دادند، اثرات درجه دوم در تمامی حالات معنی‌دار و اثرگذار بوده بجز حجم محلول نمک فلزی بر روی متغیر وابسته میانگین اندازه ذرات، که مقدار ۰/۲۵۲ به‌دست آمد. در نهایت اثرات متقابل با مقدار p-value نیز برای هر دو متغیر وابسته کمتر از ۰/۰۵ بوده و این اثر نیز معنی‌دار 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.

جهت اعتبارسنجی متغیرهای مستقل در نظر گرفته شده مورد استفاده در طراحی آزمایش از اصطلاح p-value استفاده خواهد شد که مطابق با توضیحات ارائه‌شده در بخش طراحی آزمایش، این مقدار ۰/۰۵ در نظر گرفته شده که نتایج نشان‌داده‌شده در جدول (۴) نشان می‌دهد، 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

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

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 <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>		
p-value	p-value		
0.000	0.000	غلظت عصاره (X <sub>1</sub> ) Extract concentration (X <sub>1</sub> )	اثرات درجه اول (خطی) First-order (linear) effects
0.039	0.004	حجم محلول نمک فلزی (X <sub>2</sub> ) Volume of metal salt solution (X <sub>2</sub> )	
0.000	0.000	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	اثرات درجه دوم Second-order effects
0.252	0.000	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	
0.003	0.000	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	اثرات متقابل (برهم‌کنش) Interaction effects

دست یافت، اما اطمینان از نتایج به‌دست آمده وابسته به عبارت R<sup>2</sup> داشته که هرچقدر این عبارت نزدیک به ۱ و یا به بیانی دیگر نزدیک به ۱۰۰٪ باشد، نتیجه حاصل‌شده اطمینان بیشتری خواهد داشت [۲۰، ۲۱]. عبارت مربوط به R<sup>2</sup> نیز در جدول (۵) گزارش شده است که برای مدل به‌دست آمده این عبارت عدد مناسبی بوده و برای متغیرهای وابسته غلظت و میانگین اندازه نانوذرات نقره به ترتیب برابر با ۰/۹۹/۸۹ و ۰/۹۷/۹۳ به‌دست آمد است که نشان می‌دهد مدل به‌دست آمده پیش‌بینی تقریباً دقیقی از خروجی خواهد داشت.

یکی از اهداف کلی در بهینه‌سازی انجام گرفته، به‌دست‌آوردن رابطه کلی، جهت ارتباط پاسخ‌های در نظر گرفته‌شده متغیر وابسته با متغیرهای مستقل در نظر گرفته می‌باشد. که تحت ثوابت معادله کلی درجه دوم به‌دست خواهد آمد که نتایج آن در جدول (۵) گزارش شده است.

پس از به‌دست به‌دست‌آوردن ضرایب به‌دست آمده β (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 به‌دست آمده به پیش‌بینی خروجی و اعداد مربوط به متغیر وابسته



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)	غلظت نانوذرات نقره (ppm)	ضرایب
Average particle size (nm)	Concentration of silver nanoparticles (ppm)	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

۱  $\mu\text{m}$  نیترات نقره غلظت نانوذرات نقره سنتز گردیده کاهش می‌یابد که این روند در غلظت‌های بالای عصاره کاملاً برعکس می‌باشد، به عبارتی در غلظت‌های بالا و ثابت عصاره با افزایش مقدار حجمی محلول نیترات نقره، غلظت نانوذرات نقره سنتز شده افزایش می‌یابد، در تحقیق حاضر که دو متغیر مستقل، غلظت عصاره برگ توت و حجم محلول نیترات نقره، تأثیرگذارند، نسبت کاهنده به یون نقره تعیین‌کننده فاز غالب فرایند است. در غلظت کم عصاره با افزایش حجم محلول نمک، نسبت کاهنده به یون‌های  $\text{Ag}^+$  کاهش می‌یابد که می‌تواند 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 هسته‌زایی اولیه نانوذرات نسبت به رشد ذرات غالب می‌شود، که باعث تولید نانوذرات با غلظت بالاتر و نسبتاً متراکم‌تر می‌شود. از سوی دیگر، در حضور غلظت بالای عصاره، ترکیبات کاهنده فراوان هستند و با افزایش حجم نیترات نقره نسبت به ترکیبات کاهنده، نرخ هسته‌زایی و رشد ذرات سریع‌تر می‌شود؛ این شرایط می‌تواند به افزایش غلظت نانوذرات و همچنین تمایل به ذرات با اندازه بزرگ‌تر یا توزیع وسیع‌تر منجر شود. در نتیجه، تغییر همزمان دو عامل با یکدیگر، اثر غیرخطی روی دو پاسخ اندازه‌گیری می‌گذارد: 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 می‌تواند منجر به افزایش

### ۵.۳. تأثیر دوتایی پارامترهای مؤثر و اثرگذار

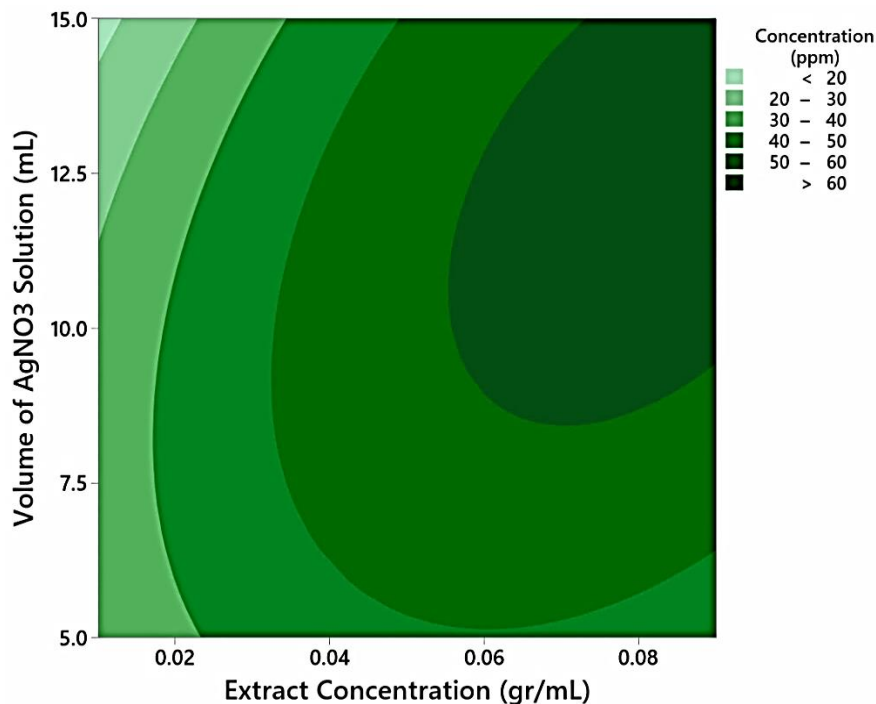
پس از به دست آمدن نقاط و بازه‌های تأثیرگذار و یافتن ضریب تأثیر هر کدام به صورت جداگانه، نمودارهای خروجی مختلف که شامل متغیرهای تعیین شده در طراحی آزمایش به صورت جداگانه رسم شد و در ادامه به توضیحات آنها پرداخته شد.

### ۱.۵.۳. 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 به‌طور 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 مناسب‌تر است، به همین خاطر در تحقیق حاضر به‌عنوان یکی از متغیرهای وابسته در نظر گرفته شد. در بخش حاضر اثرات دو متغیر مستقل به صورت همزمان بر روی متغیر وابسته با روش حرارت‌دهی 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 غلظت‌های پایین و ثابت عصاره برگ درخت توت، با افزایش حجم محلول نمک

مقدار نانوذرات و رشد سریع‌تر ذرات گردد. این تفاوت به دلیل ذرات است که با حضور فازهای کاهنده قوی در عصاره بالاتر، نسبت کاهنده به یون نقره و نیز کینتیک‌های تشکیل و رشد رفتار دینامیک متفاوتی از خود نشان می‌دهد.



شکل (۲). نمودار سطح پاسخ غلظت نانوذرات نقره سنتز گردیده بر اساس تغییرات غلظت عصاره برگ درخت توت و مقدار حجمی محلول نیترات نقره  
**Fig. 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

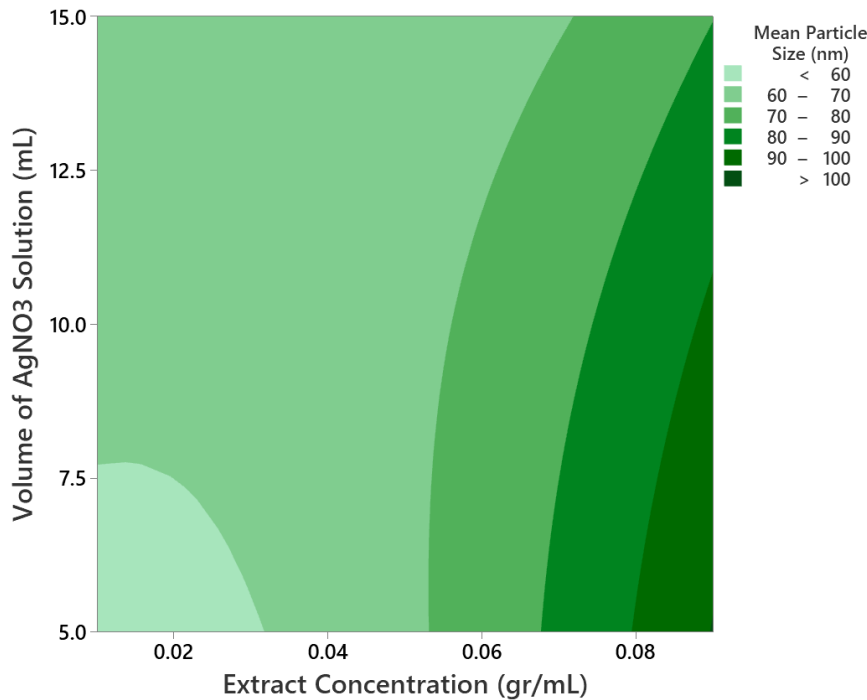
اثر عصاره دیگر چندان تغییر نمی‌کند و غلظت نانوذرات نیز ثابت به نظر می‌رسد. در مقابل، با حجم بالای نیترات نقره، منابع کاهنده فراوان بوده و افزایش عصاره همچنان کاهنده‌های فعال را فراهم می‌کند، که نرخ هسته‌زایی و رشد را به‌طور مداوم افزایش می‌دهد و منجر به افزایش مستمر غلظت نانوذرات و حضور ترکیبات فنولی در عصاره می‌تواند به تفاوت‌های غیرخطی بین دو دامنه حجمی منجر شود.

### ۲.۵.۳. 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 به‌صورت همزمان بر روی متغیر وابسته میانگین اندازه ذرات گزارش شده است که نتایج آن در شکل (۳) نشان داده شده است.

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 به‌طور 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 هسته‌زایی 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 هسته‌زایی افزایش می‌یابد تا جایی که مصرف یون‌های  $Ag^+$  به سطحی می‌رسد که رشد ذرات کمتر اثرگذار باشد؛ نتیجه این است که غلظت نانوذرات افزایش می‌یابد درحالی‌که پس از نقطه‌ای مشخص



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

Fig. 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

با دو میزان مواد کاهنده و یون نقره نشان می‌دهد. در حجم بالای نیترات نقره، منابع کاهنده فراوان‌تر بوده و سرعت‌های هسته‌زایی 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 هسته‌زایی و رشد یا حضور ترکیبات فنولی در عصاره نسبت به نسبت کاهنده و یون نقره مربوط می‌شود.

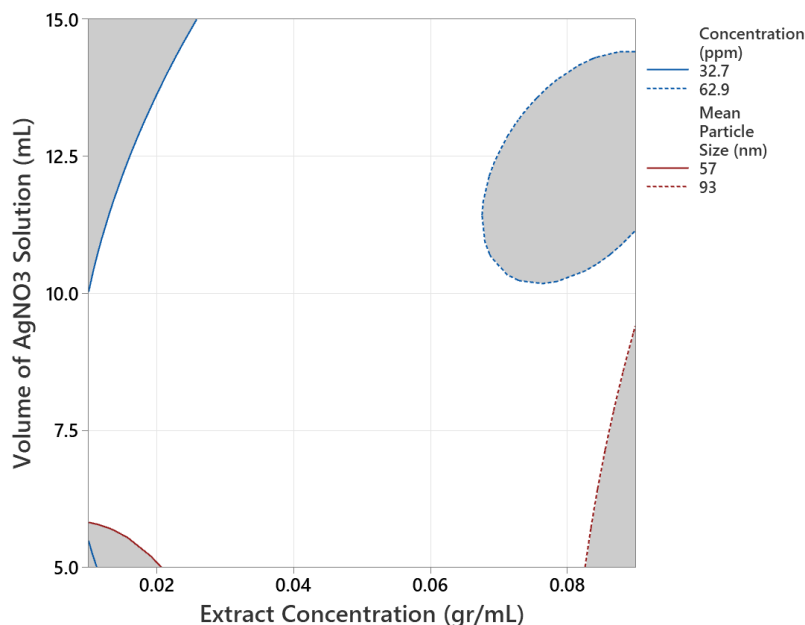
در غلظت‌های ثابت و پایین عصاره استخراجی، با افزایش مقدار حجمی نیترات نقره، میانگین اندازه ذرات به‌طور بسیار جزئی افزایش یافته و تقریباً ثابت می‌باشد، اما در مقادیر ثابت و بالای عصاره توت استخراج‌شده، با افزایش مقدار حجمی محلول نیترات نقره میانگین اندازه ذرات روندی کاهشی دارد. در شرایطی که غلظت عصاره توت ثابت و پایین است، افزایش حجم محلول نیترات نقره منجر به کاهش نسبت کاهنده به یون‌های نقره می‌شود و با وجود منابع کاهنده

در شکل (۳) در مقادیر حجمی پایین و ثابت محلول نیترات نقره، با افزایش غلظت عصاره توت مصرفی، میانگین اندازه ذرات به‌طور پیوسته افزایش خواهد یافت که این روند در مقادیر حجمی ثابت و بالای محلول نیترات نقره نیز به‌طور نسبی مشاهده گردیده اما با این تفاوت که در بازه‌ای از افزایش غلظت عصاره، میانگین اندازه ذرات ثابت و بدون تغییر بوده اما در بازه‌ای 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 سریع‌تر هسته‌زایی نسبت به رشد ذرات می‌شود تا زمانی که یون‌های  $Ag^+$  به‌مقدار نسبتاً زیادی مصرف شوند و در نتیجه اندازه ذرات به‌طور پیوسته بزرگ‌تر می‌شود؛ اما با ادامه افزایش عصاره، نسبت کاهنده به  $Ag^+$  به نقطه‌ای می‌رسد که فرآیند هسته‌زایی 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

### ۶.۳. بهینه‌سازی پارامترهای انتخاب‌شده 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 به دست آوردن مقادیر بهینه‌ای از غلظت عصاره و مقدار حجمی محلول نیترات نقره، به دست 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.

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 هسته‌زایی 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 هسته‌زایی 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.



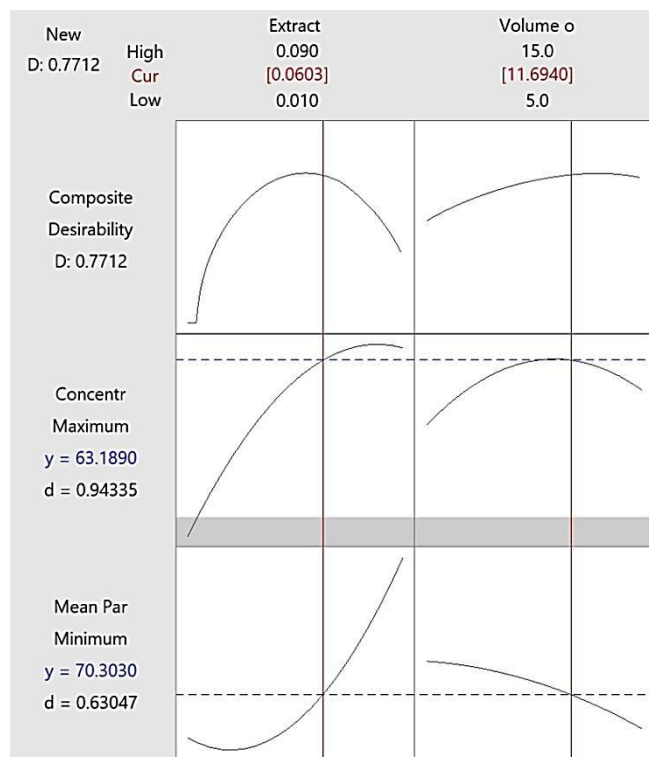
شکل (۴). نمودار نواحی بهینه در طراحی آزمایش جهت بهینه‌سازی مقادیر غلظت عصاره و حجم محلول نیترات نقره  
**Fig. 4.** Diagram of optimal regions in experimental design for optimizing the values of extract concentration and silver nitrate solution volume

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.

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

حاکی از آن بود که با مقایسه نتایج پیش‌بینی‌شده و نتایج به‌دست آمده از انجام آزمایشات، اختلاف معناداری بین داده‌های مدل پیش‌بینی با نتایج آزمایشگاهی وجود نداشت، به‌طوری‌که غلظت نانوذرات سنتز گردیده شده  $62/42 \text{ mg/l}$  و میانگین اندازه ذرات  $72 \text{ m}$  به‌دست آمد که دارای خطای کمتر از  $2\%$  برای غلظت (معادل  $1/2$ ) و خطای کمتر از  $3\%$  برای میانگین اندازه ذرات (معادل  $2/77$ ) با مقدار پیش‌بینی‌شده از طراحی آزمایش داشت. پس، بنابراین مدل‌های به‌دست آمده تأییدشده و به‌درستی توانسته‌اند اثرات متغیرهای مستقل را بر روی متغیر وابسته در محدوده موردنظر مشخص نمایند.

همانطور که در شکل (۵) نشان داده شده است، نقطه بهینه به‌دست آمده از طراحی آزمایش مذکور مربوط به غلظت عصاره تقریبی  $0/06$  وزنی/حجمی با مقدار حجمی  $11/69 \text{ ml}$  می‌باشد که در این حالت اگر فرآیند سنتز نانوذرات نقره با حرارت‌دهی میکروویو انجام شود منجر به غلظت نانوذرات با  $63/18 \text{ mg/l}$  و میانگین اندازه ذرات تقریبی  $70 \text{ nm}$  خواهد شد که بایستی این نتایج راستی‌آزمایی‌شده و صحت‌سنجی شوند. با یافتن نقاط بهینه به‌دست‌آمده 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 صحت‌سنجی طراحی آزمایش، نتایج



شکل (۵). مقادیر بهینه (بهینه‌سازی عددی) شرایط سنتز سبز نانوذرات نقره با روش حرارت‌دهی میکروویو

Fig. 5. Optimal values (numerical optimization) of conditions for green synthesis of silver nanoparticles using microwave heating method

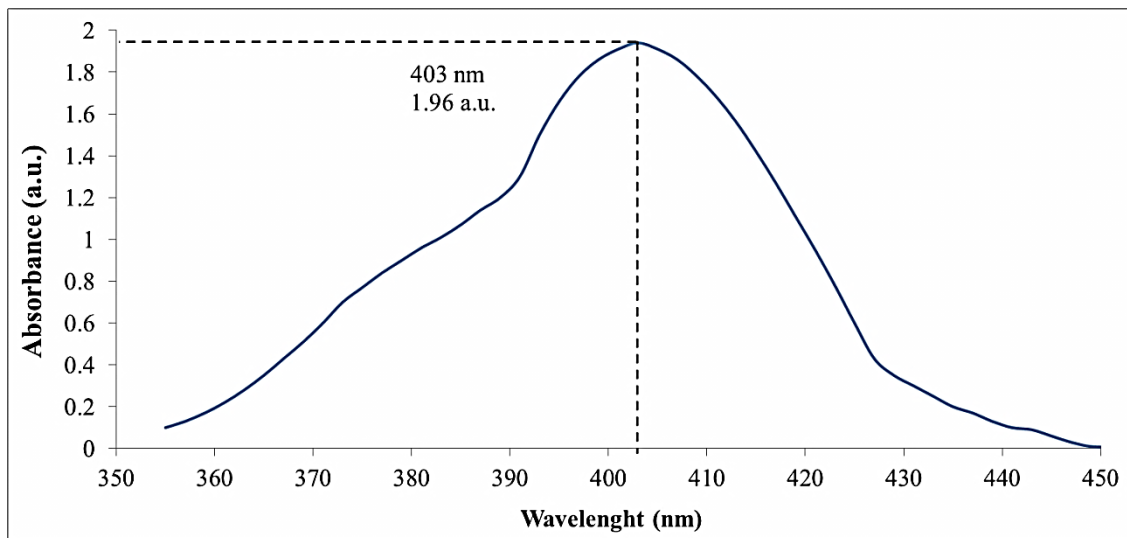
نقره در شرایط بهینه با استفاده از روش حرارت‌دهی میکروویو، آنالیزها و تعیین خواص توسط طیف‌سنجی نور مرئی-فرابنفش و آنالیز تجزیه پراکندگی نور پویایی انجام شد که به ترتیب در شکل‌های (۶) و (۷) گزارش شده است. همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌گردد،

## ۷.۳. خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات نقره سنتز شده در شرایط بهینه

در جهت تأیید نتایج به‌دست آمده از مدل پیش‌بینی‌شده پس از به‌دست‌آوردن نقاط بهینه برای سنتز نانوذرات نقره، جهت صحت‌سنجی این شرایط و تعیین مشخصات نانوذرات

که فرایند سنتز به تولید نانوذرات مطلوب با توزیع اندازه نسبتاً همگن انجامیده است. با مشاهده شکل (۶) نتایج نشان می‌دهد پیک مشخص در  $403 \text{ nm}$  با مقدار جذب تقریباً  $1/94$  به دست 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.

طیف‌سنجی UV-Vis در بازه  $400 \text{ nm}$  تا  $450 \text{ nm}$  نشان می‌دهد که نانوذرات نقره دارای یک پیک مشخص در این بازه است، که به‌طور کلاسیک به تک‌قطبی شدن سطحی و رفتار ارگانیک-کاتالیتیک نانوذرات نسبت داده می‌شود. به‌طور 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

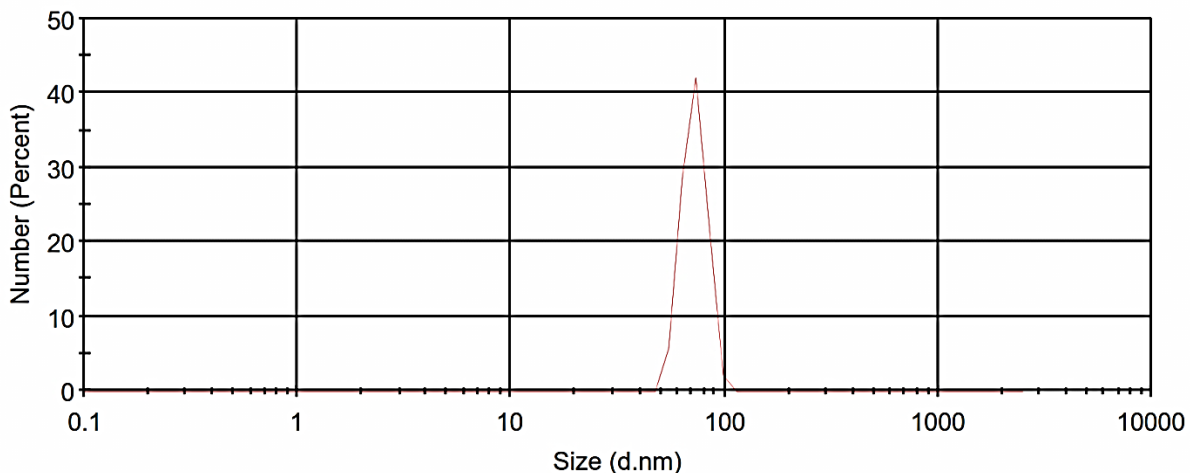


شکل (۶). طیف سنجی نور مرئی-فرابنفش نانوذرات نقره در شرایط بهینه

Fig. 6. UV-Vis of silver nanoparticles under optimal conditions

بهینه‌سازی و به‌دست آمده صحت نتایج مدل‌سازی و همچنین طراحی آزمایش انجام گرفته را نتیجه‌گیری نمودند. در نهایت با توجه به اهمیت پتانسیل زتا در نانوذرات، با انجام این آنالیز نیز، مقدار  $16/3 \text{ mV}$  برای نانوذرات نقره سنتز شده به‌دست 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.

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  $50 \text{ nm}$  الی  $100 \text{ nm}$  می‌باشد و مقدار دقیق آن با  $3$  تکرار،  $71 \pm 1$  نانومتر به‌دست آمد، همچنین شاخص پراکندگی ذرات یا PDI نیز مقدار  $0/12 \pm 0/01$  به‌دست آمد که این نتایج با اختلاف بسیار جزئی با نتایج حاصل از



شکل (۷). توزیع اندازه نانوذرات نقره سنتز شده در شرایط بهینه

Fig. 7. Size distribution of synthesized silver nanoparticles under optimal conditions

#### ۴. نتیجه‌گیری

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 می‌شود.

استنتاج نهایی این مطالعه نشان می‌دهد که استفاده از عصاره برگ توت به‌عنوان کاهنده، فرایند سنتز نانوذرات نقره را به طریقی کارآمد و سازگار با محیط زیست تسهیل می‌کند. نتایج حاصل از آنالیزهای UV-Vis و DLS تأیید می‌کند که ذرات تولیدشده 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 بی‌خطر بودن این سنتز قادر است به طراحی نانوذرات با کارکردهای مختلف محصول سنتز گردیده منجر شود. به‌عبارت دیگر، پژوهش حاضر نشان می‌دهد که می‌توان با استفاده از منابع طبیعی و روش‌های ساده، نانوذراتی تولید

#### منابع

- [1] Hashemilar, H., Jafarizadeh-Malmiri, H., Ahmadi, O., & Jodeiri, N. (2023). Enzymatically preparation of starch nanoparticles using freeze drying technique—gelatinization, optimization and characterization. *Int. J. Biol. Macromol.*, 237, 124137. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124137>
- [2] Esmaili, S., Zinsaz, P., Ahmadi, O., Najian, Y., Vaghari, H., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2022). Screening of four accelerated synthesized techniques in green fabrication of ZnO nanoparticles using Willow leaf extract. *Z. für Phys. Chem.*, 236(11-12), 1567-1581. <https://doi.org/10.1515/zpch-2022-0036>
- [3] Mirzakhani, L., Jafarizadeh-Malmiri, H., & 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-Struct. Nano-Objects*, 38, 101162. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101162>
- [4] Khalilnejad, A., Lashkari, R., Irvani, M., & Ahmadi, O. (2020). Application of synthesized silver nanofluid for reduction of oil-water interfacial tension. In: *Saint Petersburg 2020*.

- European Association of Geoscientists & Engineers.  
<https://doi.org/10.3997/2214-4609.202053046>
- [5] Hamoud Alshahrani, S., Alameri, A.A., Zabibah, R.S., Turki Jalil, A., Ahmadi, O., & Behbudi, G. (2022). Screening method synthesis of AgNPs using *Petroselinum crispum* (parsley) leaf: Spectral analysis of the particles and antibacterial study. *J. Mex. Chem. Soc.*, 66(4), 480-487.  
<https://doi.org/10.29356/jmcs.v66i4.1803>
- [6] Beigzadeh, R. & Ahmadi, O. (2025). Comparison of neural network and factorial design in optimizing red mulberry juice turbidity reduction. *Food Process. Preserv. J.*, 16(4), 95-111. [In Persian]  
<https://doi.org/10.22069/FPPJ.2025.22813.1838>
- [7] Kumkoon, T., Srisaisap, M., & Boonserm, P. (2023). Biosynthesized silver nanoparticles using *Morus alba* (white mulberry) leaf extract as potential antibacterial and anticancer agents. *Molecules*, 28(3), 1213.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28031213>
- [8] Kim, H.-B., You, H.-S., Ryu, S.-j., Lee, H.-Y., & 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 Hydrocoll. Health*, 6, 100184.  
<https://doi.org/10.1016/j.fhfh.2024.100184>
- [9] Gharibshahi, L., Saion, E., Gharibshahi, E., Shaari, A.H., & Matori, K.A. (2017). Structural and optical properties of Ag nanoparticles synthesized by thermal treatment method. *Materials*, 10(4), 402.  
<http://doi.org/10.3390/ma10040402>
- [10] Merin, D.D., Prakash, S., & Bhimba, B.V. (2010). Antibacterial screening of silver nanoparticles synthesized by marine micro algae. *Asian Pac. J. Trop. Med.*, 3(10), 797-799.  
[http://doi.org/10.1016/S1995-7645\(10\)60191-5](http://doi.org/10.1016/S1995-7645(10)60191-5)
- [11] Memarzadeh, E., Jafarizadeh-Malmiri, H., Khoshfetrat, A.B., & Ahmadi, O. (2025). Green lycopene extraction from tomato peels based on enzymatically and ultrasonication pre-treatments, and lyophilization post-treatment: preparation, optimization and characterization. *J. Food Meas. Charact.*, 19(1), 7903-7916.  
<http://doi.org/10.1007/s11694-025-03521-1>
- [12] Ogunsile, O.B., Okoh, O.S., Ejidike, I.P., & Omolaja, O.R. (2024). Biosynthesis and optimization of AgNPs yield from *chromolaena odorata* leaf extract using response surface methodology (RSM). *Phys. Chem. Res.*, 12(1), 21-31.  
<http://doi.org/10.22036/pcr.2023.366212.2226>
- [13] Ibrahim, S., Ahmad, Z., Manzoor, M.Z., Mujahid, M., Faheem, Z., & 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. *Sci Rep.*, 11(1), 770.  
<http://doi.org/10.1038/s41598-020-80805-0>
- [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., & Pham, T.T. (2024). Green synthesis of bioactive graphene oxide-silver nanocomposites optimized by the response surface methodology. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 10, 100827.  
<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100827>
- [15] Murugeswari, S., Rathi, B.S., Kalaiarasi, N., Kumar, R.S., Arunkumar, I., Vasanth, M., Kumar, P.S., & Rangasamy, G. (2025). Green synthesis of silver nanoparticles using *Ocimum sanctum* for efficient Congo red dye removal: a response surface methodology approach. *Environ. Monit. Assess.*, 197(10), 1105.  
<https://doi.org/10.1007/s10661-025-14525-1>
- [16] Shayan, S., Hajihajikolai, D., Ghazale, F., Gharahdaghigharahtappeh, F., Faghieh, A., Ahmadi, O., & Behbudi, G. (2024). Optimization of green synthesis formulation of selenium nanoparticles (SeNPs) using Peach tree leaf extract and investigating its properties and stability. *Iran. J. Biotechnol.*, 22(3), e3786.  
<https://doi.org/10.30498/ijb.2024.413943.3786>
- [17] Ahmadi, O., Sayyar, Z., & 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).  
<https://doi.org/10.30492/ijcce.2023.1971456.5676>
- [18] Eshghi, M., Kamali-Shojaei, A., Vaghari, H., Najian, Y., Mohebian, Z., Ahmadi, O., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2021). *Corylus avellana* leaf extract-mediated green synthesis of antifungal silver nanoparticles using microwave irradiation and assessment of their properties. *Green Process. Synthe.*, 10(1), 606-613.  
<https://doi.org/10.1515/gps-2021-0062>
- [19] Ahmadi, O., Jafarizadeh-Malmiri, H., & 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 Process. Synth.*, 7(3), 231-240.  
<https://doi.org/10.1515/gps-2017-0039>
- [20] Ahmadi, O. (2025). Optimizing the operating



conditions of temperature and time of whey desalination process using cationic resins by response surface method. *Food Eng. Res.*, 24(1), 1-14. [In Persian]

<https://doi.org/10.22092/fooder.2025.366792.140>  
1

[21] Beigzadeh, R. & Ahmadi, O. (2025).

Comparison of modeling with fuzzy logic method and mixture design in predicting the formulation of ziziphora essential oil nanoemulsion production. *Innov. Food Technol.*, 12(2), 114-135. [In Persian]

<https://doi.org/10.22104/IFT.2025.7221.2188>

*Research Article***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

(Received: 17 November 2025, Received in revised form: 28 December 2025, Accepted: 07 January 2025)

**Introduction:** 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 the 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 and discussion:** 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

---

\* Corresponding Author: o.ahmadi@uok.ac.ir

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. Coupled with an energy input modality that provides efficient reduction and stabilization, these conditions 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.

**Conclusions:** 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. 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*