بسم الله الرحمن الرحیم

تهیه نانوپیگمنت‌های طبیعی از انار

پژوهشگران: سبا فرحزادی – مهدیسا زمانی

مجتمع آموزشی امام صادق (ع)

پشتیبان علمی: مجموعه فن تیوب

چکیده: مواد رنگی به طور کلی به دو گروه رنگ‌ها و رنگ‌دانه‌ها یا پیگمنت‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. پیگمنت‌ها با رنگ‌ها متفاوت هستند. رنگ‌دانه‌ها فقط سطح اجسام را رنگی می‌کنند و در آب حل نمی‌شوند، در حالی که رنگ‌ها باید جذب ماده مورد رنگرزی شوند. رنگ‌دانه‌ها به‌صورت جامد هستند و اشکال و اندازه‌های گوناگونی دارند. رنگ‌های مختلف آنها شامل رنگ‌های سیاه، سفید و چندرنگ هستند. رنگ‌دانه‌ها در رنگرزی انبوه، رویه زدن و دیسپرسیون در هوا مورد استفاده قرار می‌گیرند.

چکیده

مواد رنگی به طور کلی به دو گروه رنگ‌ها و رنگ‌دانه‌ها یا پیگمنت‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. پیگمنت‌ها با رنگ‌ها متفاوت هستند. رنگ‌دانه‌ها فقط سطح اجسام را رنگی می‌کنند و در آب حل نمی‌شوند، در حالی که رنگ‌ها باید جذب ماده مورد رنگرزی شوند. رنگ‌دانه‌ها به‌صورت جامد هستند و اشکال و اندازه‌های گوناگونی دارند. رنگ‌های مختلف آنها شامل رنگ‌های سیاه، سفید و چندرنگ هستند. رنگ‌دانه‌ها در رنگرزی انبوه، رویه زدن و دیسپرسیون در هوا مورد استفاده قرار می‌گیرند.

به طور کلی، پیگمنت‌ها یا همان رنگ‌دانه‌ها دارای کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف مانند ماشین‌سازی، نساجی، آرایشی و بهداشتی و... دارند. تنوع این محصولات بسیار فراوان است و البته قیمت تمام شده آن نیز بسیار زیاد برآورد می‌شود. با توجه به نیاز فراوان صنایع مختلف درصدد برآمدیم تا با روشی ساده و ارزان‌قیمت و در دسترس، نانوپیگمنت‌هایی را سنتز کنیم که میزان کارایی و خاصیت رنگ‌دهی آن از پیگمنت‌های متداول بیشتر است. در این پروژه با کمک پوست انار که دارای پیگمنت آنتوسیانین می‌باشد، نانوذرات آنتوسیانین را سنتز کردیم و سپس مراحل شناسایی XRD ونیز FESEM را انجام دادیم. پس از حصول اطمینان از سنتز و شکل‌گیری نانوذرات، میزان رنگ‌دهی و کارایی فرآورده‌های به‌دست‌آمده را مورد بررسی قرار دادیم.

نتایج نشان می‌داد که نانوپیگمنت‌های به‌دست‌آمده از خلوص بالای برخوردار هستند و میزان رنگ‌دهی آنها نیز بیشتر از پیگمنت‌های متداول می‌باشد.

مقدمه

معمولاً مواد رنگی را به دو دسته پیگمان‌ها (رنگ‌دانه‌ها) و رنگ‌ها طبقه‌بندی می‌کنند. رنگ‌دانه با رنگ متفاوت می‌باشد. تفاوت آنها در این است که رنگ بایستی توسط ماده مورد رنگرزی جذب شود در حالی که رنگ‌دانه فقط سطح جسم را رنگی می‌کند. رنگ‌دانه‌ها در آب نامحلول هستند. رنگ‌دانه‌ها یا پیگمان‌ها، مواد جامد تزیینی هستند که در شکل و اندازه‌های مختلف در حلال‌های مربوط به حالت معلق تهیه و بکار می‌روند و مشتمل بر مواد سیاه – سفید و رنگی بوده، موارد استفاده زیادی در رویه زدن، رنگرزی انبوه و دیسپرسیون در هوا دارند. معمولاً رنگ‌دانه‌ها را بر اساس انواع شیمیایی به رنگ‌دانه‌های معدنی یا آلی طبقه‌بندی می‌کنند، اما این رنگ‌دانه‌های آلی یا معدنی می‌توانند طبیعی یا سنتزی باشند.دو دسته پیگمان‌ها (رنگ‌دانه‌ها) و رنگ‌ها طبقه‌بندی می‌کنند. رنگ‌دانه با رنگ متفاوت می‌باشد. تفاوت آنها در این است که رنگ بایستی توسط ماده مورد رنگرزی جذب شود[۱] . رنگ‌دانه‌های معدنی طبیعی از پوسته زمین استخراج می‌شوند، خرد شده، شسته شده، از لحاظ اندازه درجه‌بندی می‌شوند. غالباً برای این رنگ‌دانه‌های طبیعی، معادل مصنوعی هم وجود دارد، یعنی رنگ‌دانه از اجزاء دیگری در اثر یک فرآیند شیمیایی ساخته می‌شود. ظاهراً از نظر شیمیایی با نمونه طبیعی یکسان است، ولی اغلب خواص متفاوتی دارد و معمولاً به خاطر شکل بلوری مطلوب‌تر هستند. امروزه رنگ‌دانه‌های آلی به‌مراتب بیشتر از رنگ‌دانه‌های معدنی می‌باشند. بعضی از جدیدترین رنگ‌دانه‌ها ساختمان آلی فلزی دارند. بیشتر رنگ‌دانه‌های آلی، مواد شیمیایی آلی هستند که روی یک هسته معدنی هیدروکسید آلومینیوم رسوب داده شده‌اند. از مهم‌ترین رنگ‌دانه‌های آلی می‌توان به گروه فتالوسیانین‌ها اشاره کرد که طیف رنگ‌های آبی و سبز را در بر می‌گیرند و فتالوسیانین مس، رنگ‌دانه آبی می‌باشد که به علت خواص مقاومتی خوب در برابر عوامل مختلف، یک رنگ‌دانه باارزش به شمار می‌رود خلوص بیشتر و دانه‌بندی مطلوب‌تر، مرغوب‌تر از نوع طبیعی می‌باشد در حالی که رنگ‌دانه فقط سطح جسم را رنگی می‌کند[۲] . رنگ‌دانه‌ها در آب نامحلول هستند. کاربرد عمده پیگمان‌ها

موارد استعمال عمده پیگمان‌ها در لاک‌ها، رنگ‌های روغنی، ورنی‌ها، رنگ‌های سلولزی، رنگ‌های پلاستیکی، مرکب‌های چاپ و رنگرزی کاغذ و تأسیسات آهنی می‌باشد. صنایع پوششی عمده‌ترین موارد استعمال پیگمان‌ها می‌باشد. امروزه پوشش سطح وسایل فلزی و چوبی بناها، وسایل نقلیه و ... اهمیت فراوانی دارد زیرا این وسایل توسط رنگ از عوامل مختلف مثل هوا، رطوبت و ترکیبات شیمیایی محافظت می‌شوند. در رنگ‌زدن اشیا به زیباتر شدن آنها کمک می‌کند[۳] .

ویژگی‌های پیگمنت

طبیعت شیمیایی، ساختار کریستالی، شکل ذرات، ابعاد ذرات و توزیع آن، ضریب شکست، مشخصات پخش‌شدگی، رنگ‌بندی، مقاومت در برابر اسیدها و بازها، مقاومت در برابر شرایط مختلف جوی، مقاومت در برابر حرارت و ماندگاری از ویژگی‌های پیگمنت‌هاست. اندازه ذرات یک رنگ‌دانه به نوع رنگ‌دانه بستگی دارد. اندازه ذرات یک رنگ‌دانه تأثیر زیادی در ویژگی‌های رنگ مانند قدرت پوشش، جلوگیری از ته‌نشین شدن، درخشندگی و براقیت رنگ دارد. رنگ‌دانه‌ها نه تنها در اندازه ذراتشان بلکه در شکل ذرات هم متفاوت‌اند. این اشکال ممکن است مکعبی، کروی، گره گره، سوزنی یا ورقه‌ای باشد. به عنوان مثال ذرات رنگ‌دانه کربن کروی شکل هستند. رنگ‌دانه آلومینیوم و میکا ورقه‌ای هستند. پاره‌ای از رنگ‌دانه یارها شکل تیغ‌های یا سوزنی دارند[٦-٤] . استفاده از این رنگ‌دانه یارها برای لایه‌های زیرین رنگ مفید است زیرا به قدرت چسبندگی لایه‌های بعدی کمک می‌کند. وزن مخصوص رنگ‌دانه نیز مهم است، وقتی یک‌رنگ را فرموله می‌کنیم از میان رنگ‌دانه‌هایی که در اختیار داریم باید رنگ‌دانه‌ای را انتخاب کنیم که وزن مخصوص کمتری دارد زیرا این رنگ‌دانه حجم بیشتری را اشغال می‌کند و رنگ ساخته شده از نظر قیمت اقتصادی‌تر خواهد بود.

آنتوسیانین

آنتوسیانین‌ها رنگ‌دانه‌های طبیعی با منشأ گیاهی انار هستند که به عنوان ترکیبات آنتی‌اکسیدان شناخته شده‌اند. با توجه به علاقه روزافزون به مصرف فراورده‌های غذایی بر پایه مواد طبیعی، آنتوسیانین‌ها به عنوان رنگ‌دانه‌های طبیعی دارای جاذبه‌های مصرفی خاص خود در صنایع غذایی هستند. علاوه بر این به دلیل افزایش مصرف گیاهان دارویی در درمان بیماری‌ها و اینکه آنتوسیانین‌ها دارای خواص مفید درمانی همچون کاهش بیماری‌های کرونری قلب، پیشگیری از چاقی، پیشگیری از آلزایمر، ضدسرطان و بهبوددهنده رفتارهای روان‌شناختی هستند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیبات در گروه متابولیت‌های ثانویه قرار داشته و متعلق به خانواده فلاونوئیدها هستند. آنتوسیانین‌ها رنگ‌دانه‌های محلول در آب هستند[٧,٨] . آنتوسیانین‌ها بسته به pH محیطی که در آن قرار دارند رنگ‌های متفاوتی از قرمز، بنفش و آبی را در بسیاری از میوه‌ها، سبزی‌ها و گل‌ها ایجاد می‌کنند. آنتوسیانین‌ها انواع مختلفی دارند که با یکدیگر از نظر موقعیت گروه‌های هیدروکسیل یا متیل و یا به‌وسیله تعداد، موقعیت و آسیله شدن قندهای موجود در ساختارهایشان تفاوت دارند. این رنگ‌دانه‌های جذاب و مفید به شدت به عوامل محیطی از جمله pH محیط، نور، دما، غلظت و حتی حضور دیگر ترکیبات شیمیایی موجود در محیط مانند اکسیژن، یون‌های فلزی و آنزیم‌ها حساس

بوده و دچار تغییرات می‌شوند. از این رو در حال حاضر تحقیقات و پژوهش‌های گسترده‌ای با موضوع پایدارسازی این ترکیبات در حال بررسی و انجام است.

نانومواد

نانو در زبان یونانی به معنی کوتوله است. در مجامع علمی نیز به عنوان یک مقیاس بسیار کوچک برای اندازه‌گیری به کار می‌رود. در واقع اگر یک متر را به یک میلیارد قسمت مساوی تقسیم کنیم، یکی از آن قسمت‌ها، یک نانومتر است؛ بنابراین یک نانومتر، یعنی یک میلیاردم متر یا 10^{-9} متر. موادی که یکی از ابعاد آن‌ها در محدودهٔ ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد را نانومواد می‌نامیم. شاید درک عبارت «یکی از ابعاد» کمی سخت باشد. برای توضیح این مفهوم یک نانولوله را مثال می‌زنیم. نانولوله، یک ساختار لوله‌ای شکل است که قطر آن در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است؛ اما لزومی ندارد طول آن نیز در این مقیاس باشد[۱۱-۹] .

کاربرد نانومواد

کوچک‌شدن اندازه ذرات در حد نانومتر سبب تغییراتی در خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها می‌شود. مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از: افزایش نسبت سطح به حجم(surface area) و ورود اندازه ذره به قلمرو آثار کوانتمی. موارد زیر از کاربردهای نانومواد هستند

صفحات خورشیدی و کیهانی:

دی‌اکسید تیتانیم و اکسید روی در اندازه‌های نانو در صفحات خورشیدی برای جذب و یا انکسار پرتوهای ماورای‌بنفش که شفافیت لازم را برای عبور نور قابل رویت دارند، کاربرد بسیاری پیدا کرده است.

ترکیبات پیچیده:

یکی از موارد مهم کاربرد نانوتکنولوژی ساخت ترکیبات پیچیده از چند ماده مختلف است. برای مثال با استفاده از لوله، سیم و ذرات نانو محصولات چندمنظوره‌ای تولید می‌شود که هم دارای خواص هر یک از عناصر تشکیل‌دهنده است و هم ساختار جدیدی با کاربردهای پیشرفته دارد. این مواد در علوم پزشکی، در وسایل بصری، الکترونیک و مغناطیسی به کار می‌روند. همچنین کربن سیاه

که اندازه آن به چند ده نانو می‌رسد برای تقویت لاستیک وسایط نقلیه مورد استفاده قرار می‌گیرد. از یک نوع خاک رس در ابعاد نانو نیز برای ساختن سپرهای مقاوم وسایط نقلیه استفاده می‌شود.

پوشش سطوح:

استفاده از پوشش‌هایی در اندازه نانو و یا چند اتم، امکانات ویژه‌ای را به وجود آورده است. به‌تازگی شیشه‌هایی ساخته شده که با دی‌اکسید تیتانیم بسیار فعال پوشش داده شده است. این شیشه‌ها ضدباکتری، دفع‌کننده آب و ازبین‌برنده مواد شیمیایی بوده و به طور خودکار خود را تمیز می‌کنند. کاربرد دیگر مواد نانو ساختن پوشش‌های بسیار مقاوم در مقابل خش، به صورت یک یا چندلایه بر روی لایه اصلی است. گروه بی‌شماری پارچه‌های قابل‌تنفس، ضد آب و لکه با کنترل منافذ و ناهمواری‌های سطح آن در حد اندازه‌های نانو از مواد پلیمری و غیرآلی ساخته شده‌اند.

ابزار برش کاری بسیار سخت:

ابزار ساخته شده از کریستال‌های تنگستن، تانتانیم و تیتانیم در اندازه‌های نانو، منجر به ساخت ابزار برش بسیار سخت‌تر در مقایسه با همان ماده در اندازه ذرات بزرگ‌تر شده است. کاربرد این ابزار در سوراخ‌کاری، برش فلزات در ماشین تراش، قالب‌سازی، سنگ‌بری و نظایر آن بسیار وسیع است.

رنگ‌ها و محلول‌ها:

استفاده از رنگ‌ها در اندازه نانو می‌تواند قابلیت‌ها و توانایی‌های بسیار خوبی را به رنگ بدهد. برای مثال ساختن رنگ‌های سبک می‌تواند وزن هواپیماها را کاهش داده و باعث صرفه‌جویی در سوخت آن‌ها شود. کاهش حلال‌ها مورد دیگری است که از آلودگی محیط‌زیست جلوگیری می‌کند. محلول‌های ضدباکتری موارد استفاده بسیاری در تأسیسات تصفیه آب دارد و دیگر نیازی به استفاده از ضدباکتری مانند کلر نخواهد بود. نانوتکنولوژی در مبدل‌های حرارتی با جذب امواج قرمز باعث صرفه‌جویی در انرژی شده و با تغییرات دما و یا محیط شیمیایی اطراف آن، موجب تغییر رنگ می‌شود. عمده‌ترین هدف از اجرای این پژوهش‌ها در مورد رنگ‌ها اهداف زیست‌محیطی است.

در این پژوهش ابتدا با روشی ساده، پیگمنت‌های آنتوسیانین از انار استخراج شد و سپس با روش کپسوله‌کردن این ماده به ابعاد نانو در آمد و با این کار خواص رنگ‌دهی آن بهبود بخشیده شد [۱۲-۱۵].

روش کار

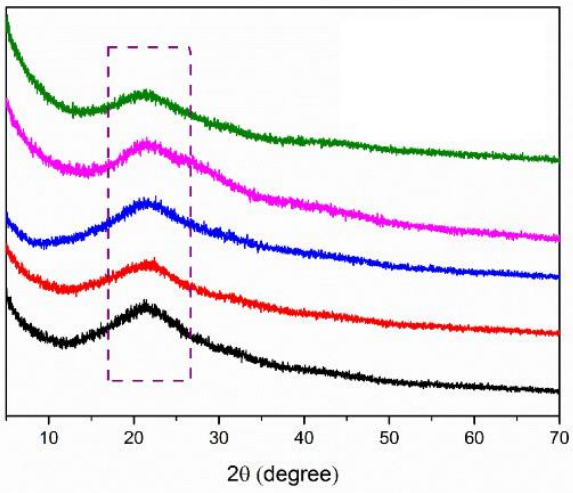
ابتدا مقدار ۱۰۰ گرم از پوست انار درون محلول ۵۰ درصد حجمی آب و اتانول به مدت ۲۴ ساعت غوطه ور گردید. سپس پوست انار از محلول صاف شد. در این مرحله محلول حاصل شده به مدت ۱ ساعت حرارات داده شد و سپس به آرامی در دمای اتاق سرد شد. کیتوسان را درون محلول ٤ درصد حجمی استیک اسید حل می‌کنیم و به مدت ۸ ساعت هم می‌زنیم. دو محلول را به هم اضافه کرده و به مدت ۲ ساعت در دستگاه فراصوت قرار می‌دهیم. محلول را صاف می‌کنیم و رسوبات را در دمای اتاق خشک می‌کنیم. در نهایت نمونه برای شناسایی در دستگاه XRD ونیز FESEM قرار می‌گیرد. کیتوسان مانند یک کپسول به راحتی نانورنگدانه های آنتوسیانین را در برمیگیرد و در اصطلاح فرآیند کپسوله شدن انجام می‌شود.

برای بررسی اثرگذاری و رنگ‌دهی بیشتر نمونه، غلظت‌های متفاوت از آنتوسیانین را درست می‌کنیم و طی زمان‌های مختلف، غلظت آنتوسیانین را بررسی می‌کنیم و نتایج را بررسی و تفسیر می‌نماییم.

شکل ۱) استخراج آنتوسیانین از پوست انار

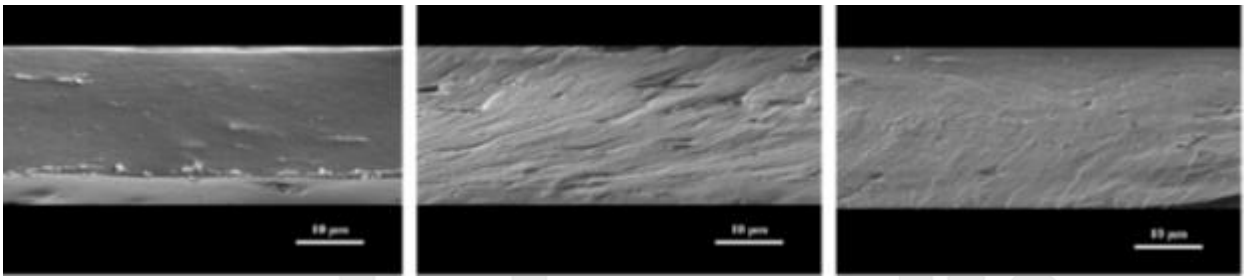
بحث و نتیجه‌گیری

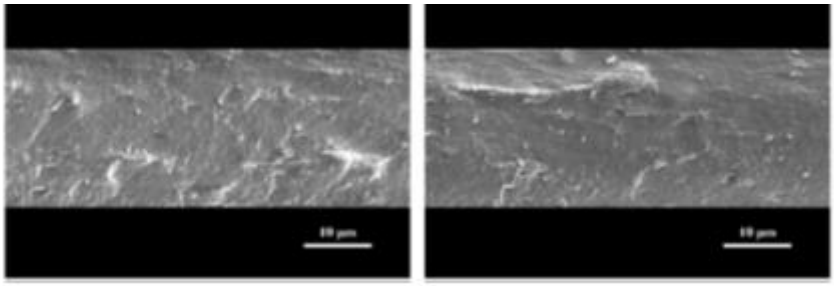
نمونه‌ها که به مدت ۲۴،۴۸،۷۲، ۹۸ و نیز ۱۲۲ ساعت خشک شده اند به ترتیب مورد بررسی قرار می‌گیرند. داده‌های XRD نشان می‌دهد که پیک‌های آمورف و بی شکلی به وجو آمده اند که ناشی از تشکیل کپسول کیتوسان می‌باشند. از طرف دیگر، تشکیل پیک شارپ در محدوده ۱۵ تا ۲۵ درجه نشان دهنده تشکیل ذرات آنتوسیانین است. اندازه ذرات در حدود ۵۳ نانومتر تخمین زده شده است.



شکل ۲) نتایج XRD مشکی۲۴، قرمز ۴۸، آبی ۷۲، صورتی ۹۸ و سبز ۱۲۲

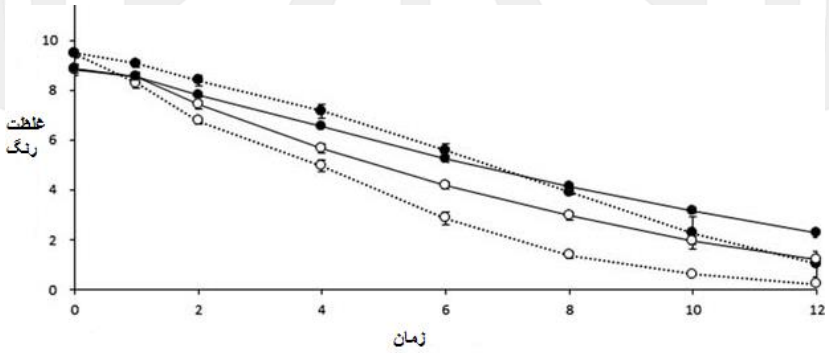
نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی، سطح کپسول را نشان می‌دهد که رنگ‌دانه آنتوسیانین را دربرگرفته است. اندازه ذرات آنتوسیانین نیز به طور تقریبی ۶۰ نانومتر محاسبه می‌شود.





شکل ۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های مختلف

در مرحله بعدی میزان تأثیرپذیری و کاربرد رنگ‌دهی نمونه‌های حاصل شده را مورد بررسی قرار می‌دهیم. ابتدا نمونه‌ای را که ۲۴ ساعت خشک کردیم، با درصد حجمی۲۰، ۳۰ و ۴۰ رقیق می‌نماییم و طی ۱۲ ساعت مورد بررسی قرار داده و غلظت آنتوسیانین را حساب می‌کنیم. یک نمونه شاهد آنتوسیانین کپسوله نشده را نیز به همین نحو مورد بررسی قرار می‌دهیم. نتایج نشان می‌دهد که در نمونه‌های کپسوله شده، غلظت رنگ بر حسب زمان به آرامی کاهش یافته است در حالی که در نمونه معمولی، غلظت رنگ بر حسب زمان به شدت کاهش یافته است.



شکل۴) بررسی میزان و خاصیت رنگ‌دهی نمونه خشک شده در ۲۴ ساعت

نتیجه‌گیری

نتایج XRD نشان می‌دهد که عمل کپسوله‌شدن به خوبی انجام شده است. در محدوده ۱۵ تا ۲۵ درجه پیک مربوط به آنتوسیانین شکل‌گرفته است. از طرفی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی اندازه ذرات را در حدود ۵۰ نانومتر تخمین زده است. بررسی خاصیت رنگ‌بری نشان می‌دهد که نمونه‌های کپسوله شده ماندگاری رنگ بیشتری را بر حسب زمان نشان می‌دهد.

منابع و مراجع

[۱] Robinson, T. G. McMullan G, R. Marchant, P. Nigam, *Journal of Bioresource Technology*, ۲۰۰۱, ۳٦, ۳۱.

[۲] Mittal, A., Malviya, A., Kaur, D., *Mittal*, J., Kurup, L., *J. Hazard. Mater,* ۲۰۰۷, ۱٤۸, ۲۲۹.

[۳] Augugliaro, V., Baiocchi, C., Bianco-Prevot, A., Garcia-Lopez, E., Loddo, V., Malato, S., Marci, G., *Carbohydrate Polymers, ۲۰۰٦,* ٤۲, ۷۱.

[٤] Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Ghanbary, F., *J. Hazard. Mater*, ۲۰۰۷, ۱٤۸, ۹۸.

[٥] Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, *M.*, Kettrup, A., *J. dyes pigments,* ۲۰۰٤, ٦۰, ٦۱.

[٦] Gong, Y., *Zhang*, X., Bai, L., Deng, N., *React Kinet Catal Lett,* ۲۰۰۹, ۹۸, ۲٤۹.

[۷] Gubin, S., Magnetic Nanoparticles, WILEY-VCH, ۲۰۰۹, chapter ٥.

[۸] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., *Nature,* ۲۰۰٥, ٤۳۸, ۱۹۷.

[۹] Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., et al, *Science*, ۲۰۰۸, ۳۲۰, ۱۳۰۸.

[۱۰] Geim, A. K., and Kim, P., *Scientific American*, ۲۰۰۸, ۲۹۸, ۹۰.

[۱۱] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dobonos, S. V., *Science*, ۲۰۰٤, ۳۰٦, ٦٦٦.

[۱۲] Hu, W., Peng, C., Luo, W., Lu, M., Li, D., Fan, C., *ACS Nano.*, ۲۰۱۰, ٤, ٤۳۱۷.

[۱۳] Dan, Y., *Nano Letters*, ۲۰۰۹, ۹, ۱٤۷۲.

[۱٤] http://hitna.ir/fa/news, ۱۰۰۷٥.

[۱٥] Sundaram, R. S., Balasubramanian, K., *Advanced Materials*, ۲۰۰۸, ۲۰, ۳۰٥۰.