



بیوسنتز سریع و ارزان نانوذرات اکسید مس و کاربرد آن به عنوان کاتالیزور مؤثر برای حذف رنگ در نمونه‌های آبی

فاطمه صداقتی^{۱*}، فائزه ثمری^۲، مژگان کمالی^۲^۱گروه شیمی، مرکز آموزش عالی استهبان، استهبان، فارس، ایران^۲گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، هرمزگان، ایران

چکیده در دهه گذشته، موارد فراوانی از روش‌های شیمیایی اصلاح شده، برای سنتز سبز نانومواد، گزارش شده است. در این مطالعه، نظر به خواص قابل توجه نانومواد و مباحث زیست محیطی، روشی سریع و زیست سازگار، به صورت گزینه‌ای جدید، برای سنتز نانوذرات اکسید مس، با استفاده از عصاره گیاه سلمک، به عنوان یک عامل احیاکننده قابل تجدیدپذیر و غیرسمی و پایدارکننده‌ای مؤثر، معرفی شد. قابل ذکر است که روش کنونی سنتز، می‌تواند امکان تولید سریع، ارزان و با راندمان بالای نانوذرات اکسید مس را با ریخت‌شناسی کروی (۱۳۵ نانومتر)، در دما و فشار محیط، فراهم کند. بهینه‌سازی معیارهای مهم در تشکیل نانوذرات اکسید مس، نظیر pH، غلظت یون مس، مقدار عصاره، زمان و دما، بررسی شد. تشکیل نانوذرات اکسید مس، با آزمونهای طیف‌سنجی جذبی فرابنفش-مرئی، پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی عبوری، تأیید شد. به دلیل پایداری خوب و فعالیت کاتالیزوری زیاد نانوذرات اکسید مس سنتز شده، از آن‌ها، برای تخریب رنگ‌های متیلن‌بلو و رودامین‌بی، به عنوان آلاینده‌های رنگی آب، در حضور سدیم بوروهیدرید، در دمای اتاق، استفاده شد. فرایند واکنش، از طریق اندازه‌گیری‌های جذب فرابنفش-مرئی، در فواصل منظم زمانی، دنبال شد. کاهش متیلن‌بلو و رودامین‌بی، مطابق شرایط واکنش، به ترتیب در مدت زمان ۸ و ۵۲ دقیقه، انجام شد.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۵/۱۳

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۵/۲۶

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۱/۲۱

کلیدواژه‌ها:

سنتز سبز، نانوذرات اکسید مس، آلاینده‌های رنگی، کاتالیزور، محیط‌زیست

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.240705.1105>URL: http://www.jamt.ir/article_125956.html

JAMT: Vol. 9, No. 4, (Winter 2021), 21-33

Rapid and Cost-Effective Biosynthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Its Application as an Efficient Catalyst for Dye Removal in Aqueous Media

Fatemeh Sedaghati^{1*}, Fayeze Samari², Mojgan Kamali²¹Department of Chemistry, Estahban Higher Education Center, Estahban, Fars, Iran²Department of Chemistry, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Hormozgan, Iran**Paper History:**

Received: 2020-08-03

Revised in revised form: 2020-08-16

Accepted: 2021-02-09

AbstractIn the last decade, many cases of modified chemical processes for the green synthesis of nanomaterials have been reported. Considering the remarkable properties of nanomaterials and environmental issues, a rapid and biocompatible approach as a new option for the synthesis of copper oxide nanoparticles (CuO-NPs) using *Chenopodium album* (*C. album*) leaf extract, as a renewable and non-toxic reducing agent

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، فارس، استهبان، مرکز آموزش عالی استهبان، گروه شیمی، تلفن: ۰۷۱-۵۳۲۳۵۳۲۷، دورنگار: ۰۷۱-۵۳۲۳۵۳۲۷

پیام نگار: fsedaghati2013@gmail.com

Please cite this article as: Sedaghati, F., Samari, F., Kamali, M., "Rapid and cost-effective biosynthesis of copper oxide nanoparticles and its application as an efficient catalyst for dye removal in aqueous media", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 4, (2021), 21-33. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.240705.1105>).

Keywords:

Green Synthesis,
Copper Oxide Nanoparticles,
Dye Pollution,
Catalyst,
Environment

and an effective stabilizer, was presented in this study. It is noteworthy that the current synthesis process can provide the possibility of rapid, cheap, and high efficiency production of CuO nanoparticles with a spherical morphology (135 nm) at ambient temperature and pressure. Optimization of important parameters in the formation of CuO-NPs, such as pH, copper ion concentration, the quantity of leaf extract, and incubation time and temperature was examined. The formation of CuO-NPs was confirmed by UltraViolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform InfraRed (FT-IR) spectroscopy, and Transmission Electron Microscopy (TEM). Owing to the good stability and superior catalytic activity of the synthesized CuO-NPs, they were used to degrade methylene blue (MB) and rhodamine B (RhB) dyes as water colour contaminants in the presence of NaBH₄ at room temperature. The reaction process was monitored using UV-visible measurements at regular intervals. According to the reaction conditions, reduction of MB and RhB occurred at 8 min and 52 min, respectively.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.240705.1105>

URL: http://www.jamt.ir/article_125956.html

۱- مقدمه

نانوفناوری، یکی از پویاترین حوزه‌های پژوهشی در طول دهه گذشته بوده است. ویژگی‌های الکتریکی، نوری و مغناطیسی ظاهر شده از نانوذرات، در توده ماده وجود ندارد. در این میان، نانوذرات فلزی، به دلیل خواص نوری، الکترونیکی و کاتالیزوری ویژه، کاربردهای گسترده‌ای در بخش‌های مختلف علمی و صنعتی دارند. این خواص، به شکل، اندازه و سطح شیمیایی ذرات تولیدی، وابستگی زیادی دارد. بنابراین، نه تنها کنترل اندازه ذرات، بلکه کنترل شکل آن‌ها نیز، ضروری است [۱-۳].

نانوذرات فلزات واسطه غیرگرانها و اکسید فلزات آن‌ها، به دلیل هزینه پایین، سنتز آسان، پایداری خوب، فعالیت کاتالیزوری برجسته و توانایی بهبود واکنش‌های انتقال الکترون، توجه فراوانی را به خود جلب کرده‌اند [۴ و ۵]. در این بین، نانوذرات مس و اکسیدهای آن، به دلیل مقرون به صرفه تر بودن نسبت به نانوذرات طلا و پالادیم، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. نانومواد بر پایه مس، به خاطر خواص و مشخصات ویژه، کاربردهای فراوانی در زمینه کاتالیزورها، فوتوکاتالیزورها، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی و الکتروشیمیایی دارند [۶]. علاوه بر این، نانوذرات اکسید مس، به عنوان آنتی-باکتریال و همچنین، جاذب و کاتالیزور مناسب برای حذف یون‌های فلزات سنگین و آلاینده‌های آلی، استفاده می‌شود [۷-۹]. با توجه به کاربردهای بسیار نانوذرات اکسید مس، آن‌ها به روش‌های گوناگونی، از جمله کاهش شیمیایی، میکروامولسیون، الکتروشیمیایی، تجزیه گرمایی، سونوشیمیایی و بیوسنتزها، ساخته می‌شوند و برای سنتز آن‌ها، ریخت-شناسی‌های گوناگون، مانند نانوذرات کروی، نانولوله‌ها، نانومیله‌ها، نانوبیضوی‌ها و غیره ارائه شده است [۶ و ۱۰-۱۳].

اگرچه روش‌های سنتز شیمیایی، مزایای فراوانی دارد ولی استفاده بیش از حد از حلال‌ها، سورفکتانت‌ها^۱ و دیگر مواد شیمیایی، کاربرد آن‌ها را به ویژه در بخش پزشکی و محیط زیست، محدود می‌کند. برای دستیابی به روشی زیست-سازگار و کم هزینه، از قابلیت مواد بیولوژیکی، برای سنتز نانوذرات فلزی، استفاده شده است. سنتز بیولوژیکی (سبز)،

شامل کاهش (احیاء) یون‌های فلزی، با استفاده از عصاره یا توده بیولوژیکی، به عنوان منبع کاهنده است. کاتالیز کردن واکنش‌ها در محیط آبی در دما و فشار استاندارد و نیز انعطاف پذیری فرایند سنتز در هر مقیاسی، از مزایای دیگر روش‌های سنتز سبز است [۶ و ۱۴]. اجزاء بیولوژیکی، مواد کاهنده و پایدارکننده در این روش هستند و این فرایند، به وسیله گروه‌های موجود، مانند فنول، آمین، کربونیل، آمید، ترکیبات پروتئین، آلکالوئید^۲، ترپنوئید^۳، فلاونون^۴ و سایر عوامل کاهنده، انجام می‌شود. به طور معمول، بیش از یکی از این گروه‌ها و عامل‌ها، می‌تواند مسئول تولید نانوذرات فلزی باشند و ترکیب این گروه‌ها و عامل‌ها، در هر نوع ماده بیولوژیکی، متفاوت است. توضیح دقیق درباره سازوکار سنتز سبز نانوذرات، مشکل بوده و هنوز به طور کامل، درک نشده است [۱۵ و ۱۶].

تاکنون، سنتز بیولوژیکی نانوذرات، با استفاده از مواد زیستی مختلف، مانند باکتری، قارچ، مخمر، ویروس، میکروجلبک‌ها، ماکروجلبک‌ها و عصاره یا توده خود گیاه، انجام شده است. استفاده از عصاره یا توده گیاه، به دلیل دسترسی آسان، فرایند ساده تک مرحله‌ای، حذف مرحله کشت سلولی و مقرون به صرفه بودن، روشی آسان تر، برای سنتز سبز نانوذرات نسبت به سایر روش‌های بیولوژیکی است [۱۷]. برای سنتز سبز نانوذرات، گیاهان می‌توانند به صورت تازه یا خشک شده، مورد استفاده قرار گیرند. به طور کلی، توده یا عصاره گیاه، با محلول نمک فلزی، در دمای مناسب و pH دلخواه، همراه یا بدون تحریک کننده، مخلوط شده و سنتز نانوذرات، در مدت زمان کوتاهی، کامل خواهد شد. بخش‌های مختلف گیاه، مانند ساقه، برگ، گل، میوه، ریشه و دانه، برای سنتز نانوذرات فلزی، استفاده شده‌اند [۹ و ۲۴-۱۸].

هزینه کم و دسترسی آسان به منابع گیاهی، می‌تواند روش سنتز سبز را برای کاربردهای واقعی، عملی کند. در نتیجه، بسیار مهم است که گونه‌های وحشی بومی را بشناسیم و از آن‌ها، برای سنتز کارآمد نانوذرات و کاربردهای صنعتی، استفاده کنیم. علف‌های هرز وحشی، در مقایسه با گیاهان کشت شده

² Alkaloid³ Terpenoid⁴ Flavonon¹ Surfactants

شده، بنابراین، باعث کاهش نفوذ نور، کاهش فتوسنتز در گیاهان آبی، توقف رشد باکتری‌ها و سرانجام، تخریب اکوسیستم آبی می‌شود. حضور مقادیر کم رنگ‌ها، می‌تواند چالش جدی را برای محیط‌زیست، ایجاد کند؛ بنابراین، تلاش‌های زیادی برای کاهش غلظت رنگ‌های آلی در پساب‌ها، انجام شده است. برای تخریب رنگ‌های آلی، روش‌های مختلفی، مثل روش‌های فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی، گزارش شده است [۳۵-۳۱]. در روش کاهش شیمیایی، عمل کاهش، به کمک کاهنده‌هایی مثل سدیم بوروهیدرید (NaBH_4)، انجام می‌شود؛ ولی سرعت فرایند احیاء، بسیار پایین است. نانوذرات فلزی، با فعالیت کاتالیزوری بالا و مساحت سطح ویژه زیاد، می‌توانند سرعت کاهش رنگ را تسریع کنند و بازده فرایند احیاء را افزایش دهند. از طرفی، لایه‌ای از عامل کاهنده، روی سطح نانوذرات، ممکن است جذب مؤثری بین نانوذرات و رنگ‌های آلی، ایجاد کند. در نتیجه، اکسایش-کاهش بین رنگ‌های آلی و سدیم بوروهیدرید، می‌تواند برای ذرات با اندازه کوچک‌تر، بسیار آسان‌تر، مؤثرتر و سریع‌تر، اتفاق بیفتد [۳۶]. در ادامه این مطالعه، با توجه به اهمیت حذف آلاینده‌های رنگی از آب، از نانوذرات اکسید مس سنتز شده، به‌عنوان کاتالیزور، برای کاهش متیلن‌بلو (Methylene Blue, MB) و رودامین بی (Rhodamine B, RhB)، در محیط آبی، استفاده شده است.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد مورد استفاده

برای سنتز نانوذرات، از نمک مس (II) سولفات ۵ آبه ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، استفاده شد. رنگ‌های متیلن‌بلو (MB)، رودامین بی (RhB)، سدیم بوروهیدرید (NaBH_4) و دیگر مواد مورد استفاده، با خلوص بالا، از شرکت مرک آلمان، خریداری شد که به‌طور مستقیم و بدون هیچ خالص‌سازی، مورد استفاده قرار گرفتند. تنظیم pH، با استفاده از محلول‌های اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم، با غلظت‌های ۰/۱ مولار، انجام شد. همچنین، حلال مورد استفاده، برای ساخت همه محلول‌ها، آب دیونیزه بود.

(مثل سبزیجات، میوه‌ها یا گل‌ها)، همیشه در محیط باز و تپه‌ها، سریع و فوری رشد می‌کنند؛ بنابراین، هزینه استفاده از آن‌ها می‌تواند برای سنتز سبز، ارزان‌تر باشد.

از جمله علف‌های هرز وحشی، سلمک^۱ است که به‌طور وسیعی در آسیا، آمریکای شمالی و اروپا یافت می‌شود. این گیاه، از طبقه اسفناجیان^۲، دسته کنوپودیوم^۳ و گونه سلمه‌تره^۴ است. طبقه اسفناجیان، یک خانواده بزرگ، شامل حدود ۱۰۰ دسته و ۱۵۰۰ گونه است. گیاهان دسته کنوپودیوم، خواص درمانی و خوراکی دارند. در مطالعات فیتوشیمیایی این گیاه، اجزای شیمیایی، مثل آلدئید، آلکالوئید، آپوکاروتنوئید و فلاونوئیدها و همچنین، ویژگی‌های آنتی‌اکسیدانی، گزارش شده است. همچنین، در گزارش‌هایی از عصاره این گیاه، برای سنتز نانوذرات نقره و طلا، استفاده شده است [۲۵ و ۲۶].

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی، به‌ویژه در مورد سنتز سبز نانوذرات اکسید مس، از عصاره گیاهان مختلف و کاربردهای آن‌ها، ارائه شده است [۳۰-۲۷]. در این پژوهش، از عصاره گیاه سلمک، برای سنتز نانوذرات اکسید مس، به روش سبز، تحت شرایط بهینه غلظت نمک مس، حجم عصاره گیاه، دما و pH، استفاده شده است.

یکی از مهم‌ترین کاربردهای نانوذرات، در حوزه محیط-زیست است. آب، یکی از با ارزش‌ترین ترکیبات، برای موجودات زنده، محسوب می‌شود. حذف و پاک‌سازی آلاینده‌های زیست‌محیطی که اکثراً ناشی از پساب‌های کارخانه‌ها و صنایع مختلف است، به یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های کنونی بشر، تبدیل شده است. تصفیه مؤثر این نوع آلاینده‌ها، برای حفظ محیط‌زیست، از اهمیت زیادی برخوردار است. رنگ‌ها، دسته بزرگی از ترکیبات آلی مصنوعی هستند که توسط صنایع مختلفی، مثل کاغذسازی، پلاستیک، نساجی و داروسازی، تولید و در محیط‌زیست، رها می‌شوند. بنابراین، حذف رنگ‌ها از فاضلاب، به‌علت زیست‌ناپذیری، سرطان‌زا بودن، حفظ ایمنی حیات آبیان و کاهش مشکلات مربوط به آلودگی آب، اهمیت حیاتی دارد. آلودگی‌های رنگی ناشی از مولکول‌های آلی، مزاحم راهیابی نور خورشید به درون آب

¹ Chenopodium Album

² Chenopodiaceae

³ Chenopodium

⁴ Chenopodium Album

۲-۲- دستگاهها

برای بررسی و شناسایی خواص نانوذرات اکسید مس، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)، مدل X'Pert PRO MPD، ساخت شرکت PANalytical، استفاده شد. آنالیز، با به کارگیری یک منبع تشعشع $Cu-K\alpha$ ، با طول موج $1/05406$ آنگستروم، سرعت اسکن $0/025$ درجه بر دقیقه و در محدوده 2θ ، 25 تا 80 درجه، انجام شد. آنالیز FT-IR عصاره طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، مدل Bruker alpha مجهز به سیستم تضعیف کننده بازتاب های خارجی (Diamond ATR)¹، در محدوده $5000-4000\text{ cm}^{-1}$ در دمای اتاق، انجام شد. ریخت شناسی نمونه ها، توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مدل EM10C-100KV، ساخت شرکت Zeiss آلمان، بررسی شد. همه طیف های جذبی فرابنفش- مرئی (UV/Vis)، با استفاده از طیف سنج مدل 4802 شرکت Unico چین، ثبت شد. برای توزین نمونه ها، از ترازوی الکترونیکی مدل HR-200 ساخت کشور ژاپن با دقت $\pm 0/0001$ گرم و جهت تنظیم pH، از pH متر مدل 691 شرکت Metrohm سوئیس، استفاده شد.

۲-۳- عصاره گیری

در این تحقیق، علف های سلمک، از شهر لار واقع در جنوب استان فارس، جمع آوری شدند. گیاه را به منظور حذف ذرات گردوغبار، با آب شهر، چندین بار، شست و شوی داده، سپس، با آب دیونیزه، آبکشی کرده، در نهایت، در جای خشک و خنک و به دور از نور خورشید، خشک و آسیاب شد. 10 گرم از برگ های پودر شده، توزین و با 150 میلی لیتر آب دیونیزه، مخلوط شد. مخلوط، در دمای 80 درجه سلسیوس، به مدت 30 دقیقه، حرارت داده شد و پس از خنک شدن در دمای اتاق، ابتدا با کاغذ صافی معمولی و سپس، با کاغذ صافی واتمن شماره یک، صاف شد. محلول حاصل، به عنوان عصاره گیاه، برای سنتز نانوذرات اکسید مس، مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴- سنتز نانوذرات اکسید مس به کمک گیاه سلمک

5 میلی لیتر عصاره برگ سلمک، با 5 میلی لیتر از محلول 5 میلی مولار مس (II) سولفات، در دمای اتاق، مخلوط شد. pH مخلوط را به عدد 11 رسانده و مخلوط، به مدت یک ساعت، هم زده شد. با کمک دستگاه طیف سنجی فرابنفش- مرئی (UV/Vis)، طیف محلول سنتزی حاصل، ثبت شد. در ادامه، تشکیل نانوذرات، در شرایط مختلف آزمایش، مانند pH، غلظت محلول مس، مقدار عصاره برگ، دما و زمان واکنش، مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله از بهینه سازی، یک معیار، متغیر و بقیه موارد، ثابت در نظر گرفته شد و سرانجام، از شرایط بهینه به دست آمده، برای سنتز نانوذرات، استفاده شد.

۲-۴-۱- بهینه سازی pH سنتز

عصاره برگ سلمک را با محلول 5 میلی مولار مس (II) سولفات، به نسبت یک به یک، مخلوط کرده و واکنش، پس از تنظیم pH مخلوط واکنش به 5 ، 7 ، 9 ، 11 و 13 ، در دمای اتاق و با هم زدن به مدت 60 دقیقه، صورت گرفت و طیف گیری، با دستگاه UV-Vis، انجام شد.

۲-۴-۲- بهینه سازی مقدار عصاره برگ سلمک

در این مرحله، سنتز در مقادیر متفاوت عصاره (5 ، 10 ، 15 ، 25 و 35 میلی لیتر)، در دمای اتاق، pH بهینه، غلظت 5 میلی مولار نمک مس و مدت زمان 60 دقیقه، انجام شد و طیف محلول سنتزی حاصل، با کمک دستگاه UV-Vis، ثبت شد.

۲-۴-۳- بهینه سازی غلظت نمک فلزی

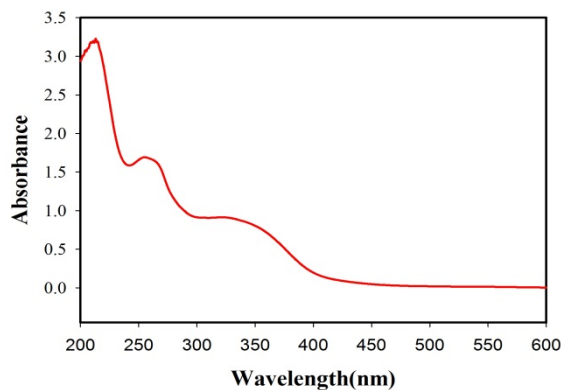
نمک مس (II) سولفات، با غلظت های $0/5$ ، 2 ، 5 ، 7 و 10 میلی مولار، تهیه و 5 میلی لیتر از آن، با مقدار بهینه عصاره، مخلوط شد. در pH بهینه، در دمای اتاق، به مدت 60 دقیقه، نانوذرات اکسید مس، تهیه و طیف محلول های حاصل، به وسیله دستگاه UV-Vis، ثبت شد.

۲-۴-۴- بهینه سازی دمای واکنش

سنتز در چهار دمای مختلف (دمای اتاق، 40 ، 60 و 80 درجه سلسیوس)، در مقادیر بهینه به دست آمده برای pH، حجم عصاره و غلظت نمک، مورد مطالعه قرار گرفت.

¹ Diamond-Attenuated Total Reflection

پیک در محدوده طول موج بیشینه بین ۲۵۷ تا ۳۴۰ نانومتر (باند I)، به علت انتقال از $\pi \rightarrow \pi^*$ ، در پیوندهای دوگانه است که نشان می‌دهد محیط آبی، می‌تواند پلی‌هیدروکسیل‌های بسیار قطبی با پیوندهای دوگانه مزدوج را به عنوان اجزای اصلی سلمک، استخراج کند. همچنین، پیک جذبی با ماکزیمم ۲۱۰ نانومتر (باند II)، مربوط به جذب حلقه سیستم بنزویل و انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ است که حضور ترکیبات فنولی را نشان می‌دهد [۳۸].



شکل ۱. طیف جذبی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) عصاره سلمک

۲-۳- اثر متغیرهای واکنش بر سنتز نانوذرات اکسید مس

عوامل مختلفی، مثل pH محلول، مقدار عصاره، غلظت یون‌های فلزی، دما و زمان واکنش، نقش مهمی را در کنترل اندازه، شکل، پراکندگی، ویژگی نوری و پایداری نانوذرات ایفاء می‌کنند. از این‌رو، در سنتز نانوذرات با برگ سلمک، بهینه‌سازی این معیارها، با بررسی طیف جذبی UV-Vis، مدنظر قرار گرفت.

۳-۲-۱- اثر pH

شکل ۲، اثر pH را بر سنتز نانوذرات اکسید مس، نشان می‌دهد. در این شکل، پیک جذبی در محدوده ۴۰۰ تا ۴۲۰ نانومتر، معرف سنتز نانوذرات اکسید مس است که نشان می‌دهد سنتز نانوذرات، به شدت، به pH وابسته است. در pH برابر با ۵، هیچ‌گونه نانوذراتی، سنتز نشده است؛ اما با افزایش pH از ۷ به ۱۱، شدت جذب، افزایش می‌یابد، طول موج ماکزیمم، به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر، جابه‌جا شده و پهنای پیک، بیشتر می‌شود که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات سنتز شده بیشتر، با ابعاد بزرگ‌تر و پراکندگی بیشتر

۲-۴-۵- بهینه‌سازی زمان واکنش

از مخلوط واکنش، در شرایط بهینه، طیف‌گیری در بازه‌های زمانی مشخص، انجام شد.

۲-۵- کاهش کاتالیزوری همگن رنگ آلی متیلن‌بلو و رودامین بی

برای بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات بیوسنتز شده، تخریب متیلن‌بلو (با غلظت 4×10^{-5} مول بر لیتر)، در محلول آبی، در حضور این نانوذرات، مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا، ۱ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵ مولار سدیم بوروهیدرید، به ۱۰ میلی‌لیتر محلول رنگی، طی هم‌زدن به مدت ۲ دقیقه، اضافه شد. سپس، ۱ میلی‌لیتر محلول نانوذره سنتزی، به آن اضافه شد و هم‌زدن به مدت ۲ دقیقه، ادامه یافت. واکنش با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش - مرئی، در فواصل زمانی منظم اندازه‌گیری شد. غلظت رنگ باقی‌مانده نیز با استفاده از مقدار جذب آن (A) اندازه‌گیری شد. بازده تخریب رنگ (R) توسط نانوذره با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود [۳۷]:

$$R = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100$$

که در آن A_0 و A_t ، به ترتیب، جذب در دقیقه صفرم و t ام در ۶۶۴ نانومتر (طول موج بیشینه) برای متیلن‌بلو است. همچنین، پیشرفت در مخلوط واکنش بدون حضور نانوکاتالیست، به عنوان مرجع (محلول کنترل)، مورد بررسی قرار گرفت.

تمام مراحل و غلظت‌های مواد به کاررفته برای تخریب معرف رنگی رودامین بی، مشابه تخریب متیلن‌بلو است؛ با این تفاوت که حجم سدیم بوروهیدرید و نانوذرات اکسید مس اضافه شده، دو میلی‌لیتر است و اندازه‌گیری‌ها، در طول موج ۵۵۶ نانومتر، انجام شد.

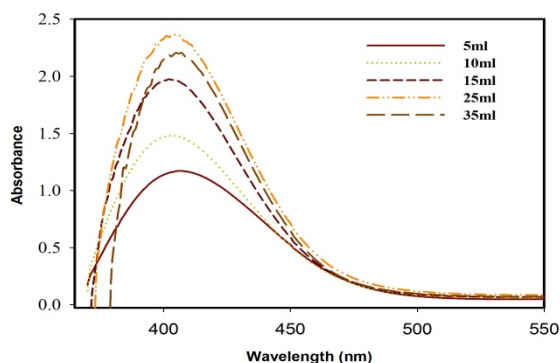
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز طیف جذبی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) عصاره

برگ گیاه سلمک

شکل ۱، طیف جذبی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) عصاره برگ سلمک را نشان می‌دهد. در این طیف، مشاهده

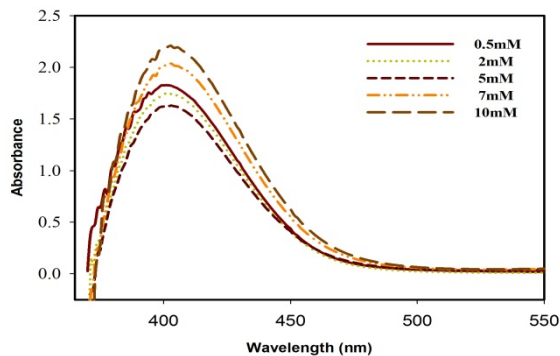
عصاره به ۳۵ میلی‌لیتر، دوباره جذب، کاهش یافته که ناشی از حضور مقدار اضافی ترکیبات گیاهی، در مقایسه با یون‌های پیش‌ماده مس و تشکیل کمتر مراکز هسته‌سازی است. بنابراین، مقدار ۱۵ میلی‌لیتر، به‌عنوان مقدار عصاره بهینه، نسبت به دو مقدار ۲۵ و ۳۵، انتخاب شد؛ زیرا پایداری بیشتر و گستره طیف محدودتری دارد.



شکل ۳. طیف UV-Vis نانوذرات اکسید مس سنتز شده در مقادیر مختلف عصاره برگ سلمک

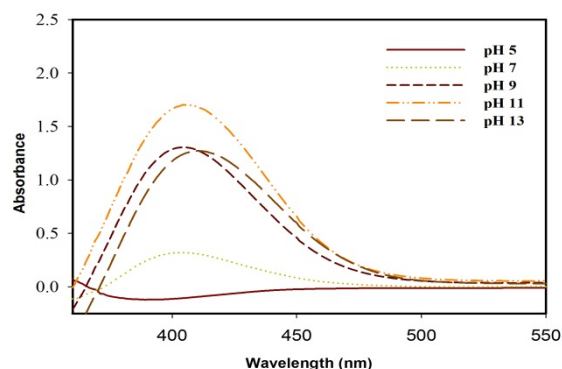
۳-۲-۳- بررسی اثر غلظت نمک

شکل ۴، اثر غلظت نمک مس (II) سولفات را بر سنتز نانوذرات اکسید مس، نشان می‌دهد. با افزایش غلظت نمک از ۰/۵ به ۵ میلی‌مولار، شدت طیف جذبی، کاهش و با افزایش غلظت به ۷ و ۱۰ میلی‌مولار، جذب دوباره، افزایش می‌یابد. هیچ رسوبی، در زمان طولانی‌تر، در غلظت ۰/۵ میلی‌مولار، مشاهده نمی‌شود؛ بنابراین، به‌علت پایداری بیشتر ذرات تشکیل‌شده در غلظت ۰/۵ میلی‌مولار نمک مس، نسبت به غلظت‌های ۷ و ۱۰ میلی‌مولار، این غلظت، به‌عنوان غلظت بهینه، انتخاب شد.



شکل ۴. طیف UV-Vis حاصل از نانوذرات اکسید مس سنتز شده با غلظت‌های مختلف نمک مس

باشد. باتوجه‌به برخی سازوکارهای پیشنهاد شده در مقالات، به ازای هر یون مس برای تشکیل نانوذرات اکسید مس، دو یون هیدروکسید، لازم است که در pH های اسیدی، غلظت یون هیدروکسید، کافی نیست. همچنین، ممکن است تشکیل کمپلکس مس با گروه‌های فنولی و احیای آنها در محیط قلیایی، راحت‌تر از اسیدی باشد. از سوی دیگر، با افزایش pH به ۱۳، طیف جذبی، کاهش یافت و طول موج، به ۴۱۰ نانومتر، جابه‌جا شد که می‌تواند ناشی از این حقیقت باشد که در شرایط بازی، امکان ته‌نشینی و تجمع نانوذرات، بیشتر است و با تشکیل نانوذرات با اندازه بزرگ‌تر، ناپایداری آنها نیز، افزایش می‌یابد. همچنین، پیشنهاد می‌شود در pH های قلیایی زیاد، غلظت یون مس، کاهش یافته و بنابراین، تعداد یون‌های مس در دسترس برای هسته‌زایی، کمتر می‌شود که این امر، موجب کاهش جذب در pH های قلیایی بالا می‌گردد. هرچند با افزایش pH از ۹ به ۱۱، شدت جذب افزایش می‌یابد، ولی پهنای طیف کمتر، به معنای یکنواختی بیشتر در اندازه نانوذرات سنتز شده است؛ بنابراین، pH برابر ۹ به جای ۱۱، به‌عنوان pH بهینه، انتخاب شد.



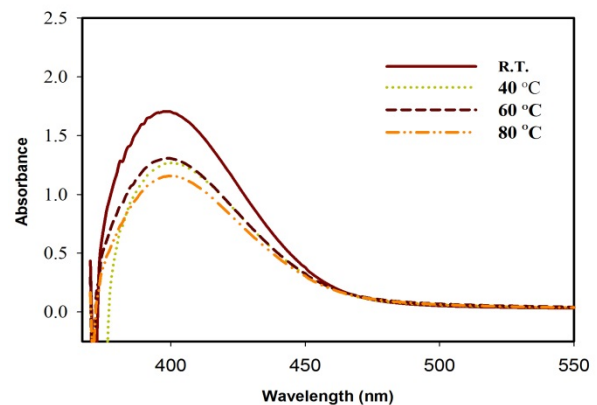
شکل ۵. طیف جذبی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) نانوذرات اکسید مس سنتز شده در pH های مختلف

۳-۲-۳- اثر مقدار عصاره برگ سلمک

همان‌طور که در بخش‌های قبل بحث شد، عصاره گیاه، حاوی ترکیبات زیادی، مثل پلی‌فنول‌ها و آنتی‌اکسیدان‌هاست که می‌توانند هم به‌عنوان عامل پوشاننده و هم به‌عنوان عامل کاهنده، عمل کنند. شکل ۳، اثر مقدار عصاره را بر سنتز نانوذرات اکسید مس سنتز شده، نشان می‌دهد. مقدار جذب، با افزایش مقدار عصاره از ۵ به ۲۵ میلی‌لیتر، به‌علت تشکیل نانوذرات بیشتر، افزایش می‌یابد. به‌دنبال آن، با افزایش مقدار

۳-۲-۴- بررسی اثر دمای واکنش

شکل ۵، اثر دما را بر سنتز نانوذرات اکسید مس، نشان می‌دهد. در این شکل، شدت جذب، با افزایش دما، کاهش می‌یابد؛ به طوری که در دماهای ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سلسیوس، تغییرات کمی در مقدار جذب، مشاهده می‌شود. بنابراین، به علت جذب بیشتر (تشکیل نانوذرات بیشتر) و عدم صرف انرژی در دمای اتاق، این دما، به عنوان دمای بهینه، انتخاب شد.



شکل ۵. طیف UV-Vis حاصل از نانوذرات اکسید مس سنتز شده در دماهای مختلف

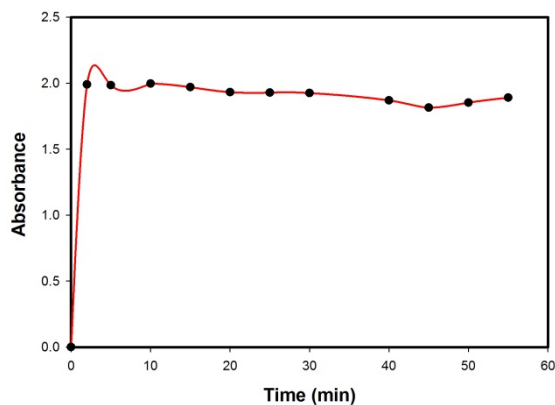
۳-۲-۵- بررسی اثر زمان واکنش

تشکیل نانوذرات اکسید مس در شرایط بهینه، در بازه‌های زمانی ۵ تا ۵۵ دقیقه، بررسی شد. نتایج، با پیشرفت واکنش و جذب در ۴۰۰ نانومتر، به صورت تابعی از زمان، رسم شد (شکل ۶). یافته‌ها، نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید مس، در مدت زمان ۵ دقیقه، تشکیل می‌شوند و بعد از آن، هیچ تغییری در شدت جذب، مشاهده نمی‌شود که تأییدی بر تشکیل کامل نانوذرات اکسید مس، در این بازه زمانی است. بنابراین، مشخص می‌شود که عصاره سلمک، در سنتز و پایدارسازی نانوذرات اکسید مس، توانایی زیادی دارد و نانوذرات، در مدت زمان بسیار کوتاهی، تشکیل می‌شوند [۳۹]. بنابراین، در این پژوهش، روشی جدید برای سنتز نانوذرات اکسید مس، در زمان بسیار کوتاه، دما و فشار اتاق، ارائه شده که می‌تواند سرعت تولید نانوذرات را در مقیاس وسیع، افزایش دهد.

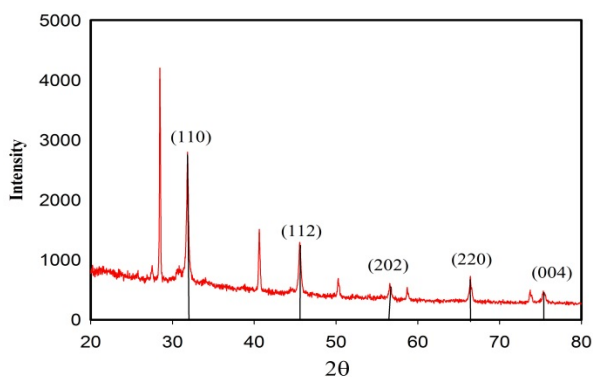
۳-۳- مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید مس سنتز شده

۳-۳-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور شناسایی فاز بلوری نانوذرات اکسید مس سنتز شده، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، انجام شد (شکل ۷). نتایج، نشان می‌دهد که نانوذرات تشکیل شده، ساختار بلوری دارند. حضور پیک‌های پراش در 2θ برابر با $31/8^\circ$ ، $45/5^\circ$ ، $56/5^\circ$ ، $66/4^\circ$ و $75/3^\circ$ ، به ترتیب، متناظر با صفحه‌های (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۰۲)، (۲۲۰) و (۰۰۴) است [۴۰]. پیک‌های اضافی در طیف، شامل 2θ برابر با $28/4^\circ$ ، $40/5^\circ$ ، $50/2^\circ$ و $58/6^\circ$ ، به فاز پتاسیم کلرید (KCl) تعلق دارد که ممکن است روی نمونه اکسید مس، به طور همپوشان، قرار گرفته باشد [۴۱] و [۴۲]. با مقایسه داده‌های فایل JCPD شماره ۱۵۴۸-۴۸ و سایر مقالات، وجود نانوذرات اکسید مس با فاز بلوری مونوکلینیک، تأیید شد.



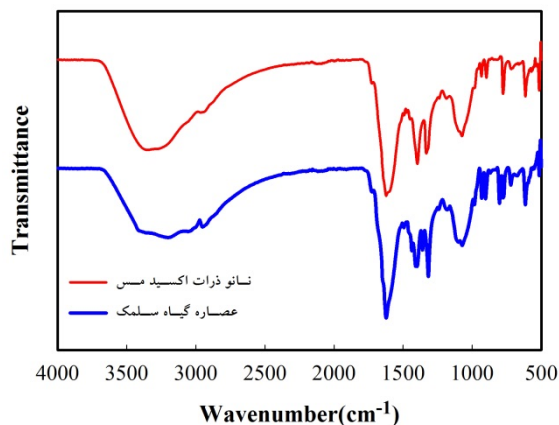
شکل ۶. تغییرات جذب طیف UV-Vis حاصل از نانوذرات اکسید مس سنتز شده در زمان‌های مختلف در طول موج ۴۰۰ نانومتر



شکل ۷. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات اکسید مس سنتز شده با برگ سلمک

۳-۳-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

برای تشخیص ریخت‌شناسی و توزیع اندازه نانوذرات اکسید مس سنتز شده، از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری،

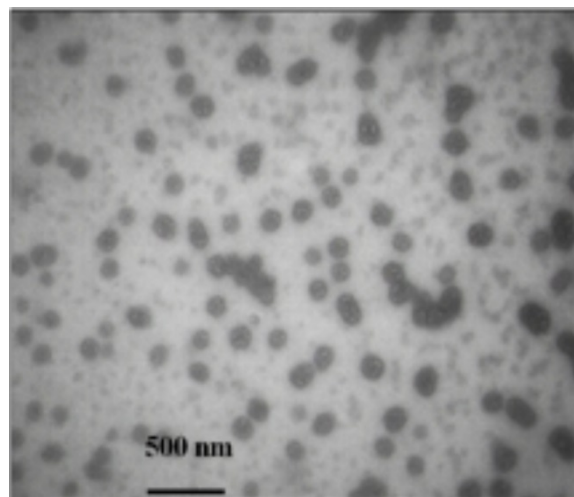


شکل ۹. طیف مادون قرمز (FT-IR) عصاره و نانوساختارهای اکسید مس سنتز شده

۳-۵- اثر نانوذرات اکسید مس بر واکنش احیاء رنگ متیلن بلو

شکل ۱۰، تغییر طیفی فرایند کاهش کاتالیزوری متیلن بلو را توسط نانوذرات اکسید مس، در حضور سدیم بوروهیدرید، نشان می‌دهد. متیلن بلو (تترا متیل تیونین کلراید، $C_{16}H_{18}ClN_3S$)، یک رنگ هتروسیکل آروماتیک و جزء رنگ‌های تیازین^۱ است؛ رنگی درخشان، با طول موج‌های بیشینه ۶۶۴، ۶۱۴ و ۲۹۲ نانومتر که از رایج‌ترین رنگ‌های ردوکس^۲ است. متیلن بلو، زمانی که در محیط اکسیدکننده قرار می‌گیرد، آبی، اما در معرض عامل کاهنده، بی‌رنگ می‌شود که نتیجه کاهش متیلن بلو، به لوکومتیلن بلو^۳ است. فرایند کاهش متیلن بلو به لوکومتیلن بلو، در شکل ۱۱، نشان داده شده است [۴۳]. با اضافه کردن محلول نانوذرات اکسید مس به محلول متیلن بلو و سدیم بوروهیدرید، شدت جذب بیشینه در ۶۶۴ نانومتر، با زمان کاهش یافت. پیک‌های مشخصه متیلن بلو، بعد از ۸ دقیقه، به طور کامل، ناپدید شد که تأییدی بر تخریب تقریباً کامل متیلن بلو است. فعالیت کاتالیزوری را می‌توان ناشی از نفوذ گروه الکترون‌دهنده (BH_4^-) و الکترون‌گیرنده (متیلن-بلو)، به سطح نانوکریستال و یا نقش واسط الکترونی نانوذرات اکسید مس، در طی فرایند انتقال الکترون دانست [۳۶]. در این مطالعه، درصد تخریب رنگ (R)، محاسبه و نتایج، به صورت تابعی از زمان، در شکل ۱۰ (ب) ارائه شده است. درصد

استفاده شد. تصویر TEM، در شکل ۸، نشان می‌دهد که ذرات سنتزی، یکنواخت و کروی شکل بوده و به خوبی، پراکنده شده‌اند. متوسط اندازه نانوذرات، ۱۳۵ نانومتر، تخمین زده شد.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری در حالت میدان روشن (BF-TEM) مربوط به نانوذرات اکسید مس سنتز شده با برگ سلمک

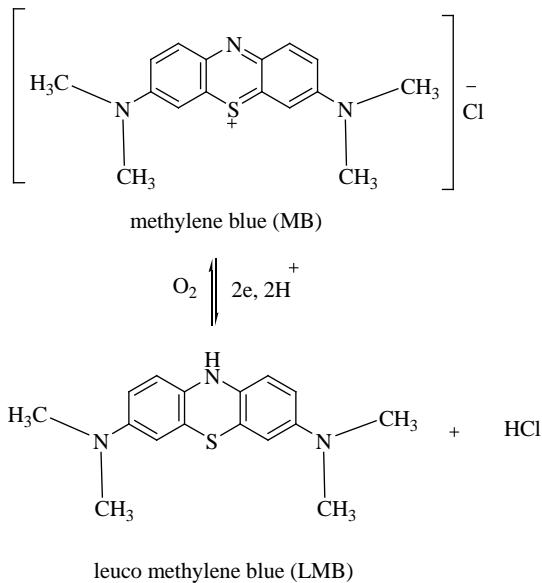
۳-۳-۳- طیف مادون قرمز (FT-IR) عصاره برگ سلمک و نانوذرات اکسید مس سنتز شده

داده های طیف‌سنجی FT-IR، جهت بررسی حضور ترکیبات فنولی گیاه و اثر آن بر سنتز سبز نانوذرات، همچنین شناسایی گروه‌های عاملی عصاره گیاه که در فرایند احیاء و پوشاندگی نانوذره مؤثر هستند، مورد مطالعه قرار گرفت. طیف مادون قرمز عصاره و نانوذره سنتز شده، در شکل ۹، نشان داده شده است. وجود نوار ارتعاشی در ناحیه $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ ، نشان‌دهنده حضور گروه O-H در الکل‌ها، فنول‌ها و کربوکسیلیک اسیدها است. نوارهای ظاهر شده در ۱۶۲۳، ۱۴۰۹ و $1300-1100\text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب، مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل ($C=O$)، حلقه آروماتیک و $C-O$ الکل‌ها است. در طیف FT-IR نانوذرات اکسید مس، تفاوت‌هایی در شدت، پهنا و مکان سیگنال‌ها، نسبت به طیف عصاره، وجود دارد که می‌توان آن را ناشی از برهم‌کنش یون‌های مس و ترکیبات گیاهی موجود در عصاره دانست [۱۵ و ۳۳].

¹ Thiazine

² Redox

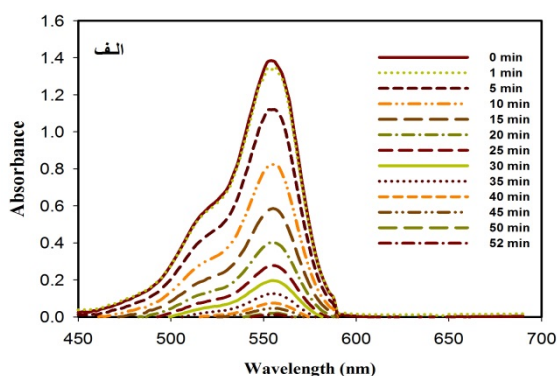
³ Leucomethylene Blue-LMB



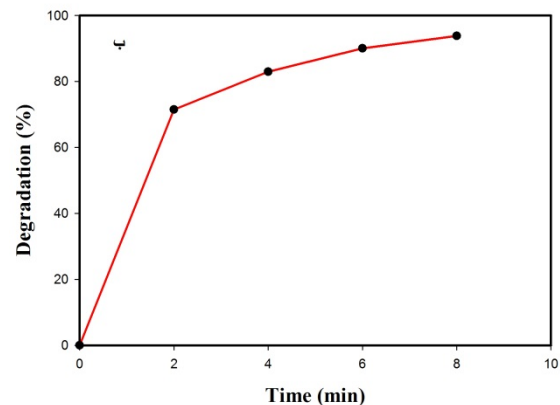
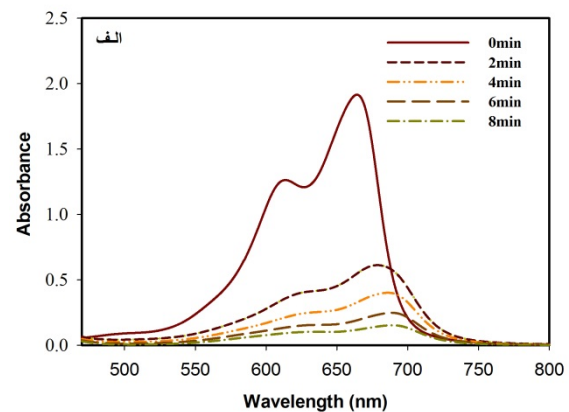
شکل ۱۱. سازوکار کاهش متیلن بلو به لوکومتیلن بلو [۴۳]

۳-۶- اثر نانوذرات اکسید مس بر واکنش احیاء رنگ رودامین بی

شکل ۱۲، کاهش کاتالیزوری رودامین بی را به وسیله نانوذرات اکسید مس، در حضور سدیم بوروهیدرید، نشان می‌دهد. با افزودن نانوذرات اکسید مس، به محلول رودامین بی و سدیم بوروهیدرید، شدت جذب بیشینه در طول موج ۵۵۶ نانومتر، با زمان، کاهش می‌یابد و بعد از ۵۲ دقیقه، پیک‌های مشخصه رودامین بی، به طور کامل، ناپدید می‌شود که می‌تواند تأییدی بر تخریب تقریباً کامل رودامین بی باشد. سازوکار کاهش رودامین بی، توسط نانوذرات سنتزی، مشابه سازوکار کاهش کاتالیزوری متیلن بلو است. در این مطالعه، درصد تخریب رنگ، محاسبه و نتایج، به صورت تابعی از زمان، در شکل ۱۲ (ب)، ارائه شده است. درصد تخریب رنگ، بدون حضور کاتالیزور و با گذشت بیش از یک ساعت، ۷/۶ درصد گزارش شده است [۴۴].



تخریب رنگ متیلن بلو، بدون حضور کاتالیزور، بعد از یک-ساعت، بسیار کم و مقدار آن، ۵/۳ درصد بود. پژوهش‌های متعددی، در مورد احیای شیمیایی متیلن بلو، در حضور نانوکاتالیزورها، گزارش شده است. اخیراً، مقاله مروری بسیار خوبی، در این زمینه، چاپ شده است که در آن، شرایط استفاده شده جهت احیای متیلن بلو، توسط نانو-کاتالیزورهای مختلف، مقایسه شده است [۳۶]. با توجه به این که دمای واکنش، غلظت واکنش دهنده‌ها، مقدار کاتالیزور و هم‌زدن محلول، روی گزارش زمان تخریب، مؤثر است، به طور کلی، می‌توان از مقایسه کاهش کاتالیزوری همگن متیلن بلو توسط سدیم بوروهیدرید در حضور نانوذرات اکسید مس (سنتز شده توسط گیاه سلمک)، با سایر نانوکاتالیزورها، کارایی این کاتالیزور را خوب ارزیابی کرد [۲۸، ۳۳ و ۳۶]. شایان ذکر است تخمین زمان تخریب متیلن بلو در برخی پژوهش‌ها، کمتر از هشت دقیقه نیز، گزارش شده است [۳۸].



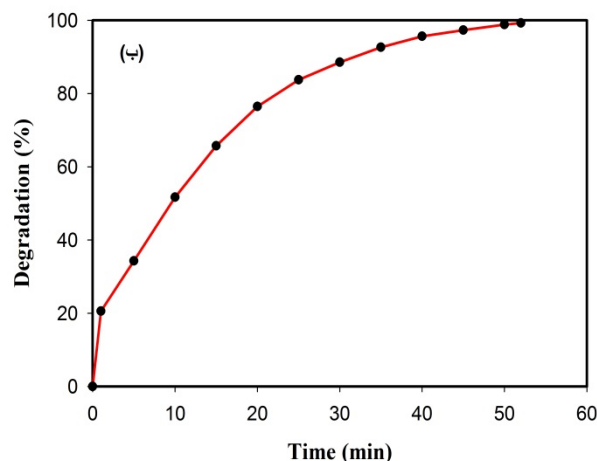
شکل ۱۰. الف) کاهش کاتالیزوری متیلن بلو توسط نانوذرات اکسید مس در حضور سدیم بوروهیدرید و ب) بازده تخریب (R) رنگ متیلن بلو بعد از افزودن نانوذرات به عنوان تابعی از زمان

۵- سپاسگزاری

از حوزه معاونت محترم پژوهشی و فناوری دانشگاه هرمزگان و مرکز آموزش عالی استهبان، به دلیل تأمین هزینه‌های تحقیق، سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- Ekrami-Kakhki, M. -S., Farzaneh, N., Abbasi, S., "Improved electrocatalytic activity of Pt-SrCoO₃- δ nanoparticles supported on reduced graphene oxide for methanol electrooxidation", *Journal of Advanced Materials and Technology (JAMT)*, Vol. 8, No. 3, (2019), 49-58. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2019.93884>
- He, D., Xing, S., Sun, B., Cai, H., Suo, H., Zhao, C., "Design and construction of three-dimensional flower-like CuO hierarchical nanostructures on copper foam for high performance supercapacitor", *Electrochimica Acta*, Vol. 210, (2016), 639-645. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.196>
- Kalakonda, P., Banne, S., "Synthesis and optical properties of highly stabilized peptide-coated silver nanoparticles", *Silver Nanoparticles-Fabrication, Characterization and Applications*, Vol. 39, No. 1, (2018), 109-117. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76829>
- Pourgolmohammad, B., Masoudpanah, M., Aboutalebi, M. R., "Removal of cadmium (II) using CoFe₂O₄ powders synthesized by solution combustion method", *Journal of Advanced Materials and Technology (JAMT)*, Vol. 7, No. 1, (2019), 11-17. <https://doi.org/10.30501/jamt.2018.91619>
- Wang, T., Su, W., Fu, Y., Hu, J., "Controllably annealed CuO-nanoparticle modified ITO electrodes: Characterisation and electrochemical studies", *Applied Surface Science*, Vol. 390, (2016), 795-803. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.159>
- Gawande, M. B., Goswami, A., Felipin, F. X., Asefa, T., Huang, X., Silva, R., Zou, X., Zboril, R., Varma, R. S., "Cu and Cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis", *Chemical Reviews*, Vol. 116, No. 6, (2016), 3722-3811. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482>
- Beevi, M. H., Vignesh, S., Pandiyarajan, T., Jegatheesan, P., James, R. A., Giridharan, N. V., Karthikeyan, B., "Synthesis and antifungal studies on CuO nanostructures", *Advanced Materials Research*, Vol. 488-489, (2012), 666-670. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489.666>
- Gupta, V. K., Chandra, R., Tyagi, I., Verma, M., "Removal of hexavalent chromium ions using CuO nanoparticles for water purification applications", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 478, (2016), 54-62. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.064>
- Buazar, F., Sweidi, S., Badri, M., Kroushawi, F., "Biofabrication of highly pure copper oxide nanoparticles using wheat seed extract and their catalytic activity: A mechanistic approach", *Green Processing and Synthesis*, Vol. 8, No. 1, (2019), 691-702. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0040>
- Zhou, K., Wang, R., Xu, B., Li, Y., "Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes", *Nanotechnology*, Vol. 17, No. 15, (2006), 3939-3943. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/055>
- Bagherzadeh, M., Mousavi, N., Amini, M., Gautam, S., Singh, J. P., Chae, K. H., "Cu₂O nanocrystals with various morphology: Synthesis, characterization and catalytic properties", *Chinese Chemical Letters*, Vol. 28, No. 5, (2017), 1125-1130. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2017.01.022>
- Wu, H. -Q., Wei, X. -W., Shao, M. -W., Gu, J. -S., Qu, M. -Z., "Synthesis of copper oxide nanoparticles using carbon nanotubes as templates", *Chemical Physics Letters*, Vol. 364, No. 1-2, (2002), 152-156. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01301-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01301-5)
- Jisen, W., Jinkai, Y., Jinquan, S., Ying, B., "Synthesis of copper oxide nanomaterials and the growth mechanism of copper oxide



شکل ۱۲. الف) کاهش کاتالیزوری رودامین بی توسط

نانوساختارهای اکسید مس در حضور سدیم بوروهیدرید و (ب) بازده تخریب رنگ رودامین بی بعد از افزودن نانوساختارها به عنوان تابعی از زمان

۴- نتیجه گیری

در این کار پژوهشی، از روشی زیست‌سازگار، برای سنتز نانوذرات اکسید مس، به کمک عصاره گیاه سلمک (*C. album*)، به عنوان عامل کاهنده و پوشاننده، استفاده شد. تأثیر متغیرهای واکنش، مانند pH، غلظت یون مس، مقدار عصاره، دما و زمان واکنش، در شکل‌گیری نانوذرات اکسید مس، مورد مطالعه قرار گرفت. داده‌های حاصل از روش‌های طیف‌سنجی جذبی فرابنفش- مرئی، آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، حضور طیف جذبی در محدوده ۴۰۰ تا ۴۲۰ نانومتر، ساختار بلوری و ریخت‌شناسی کروی نانوذرات اکسید مس با اندازه متوسط ۱۳۵ نانومتر را تأیید کرد. همچنین، نتایج FT-IR عصاره گیاه، تأیید کرد که ترکیبات موجود در عصاره، توانایی انجام عمل کاهندگی برای سنتز نانوذرات را دارا هستند. نانوذرات اکسید مس سنتز شده، فعالیت کاتالیزوری خوبی را در کاهش دو مدل از رنگ‌های آلی، در حضور سدیم بوروهیدرید در آب و در دمای اتاق، از خود نشان دادند. داده‌های بدست‌آمده، زمان تقریبی تخریب ۸ دقیقه برای متیلن‌بلو و ۵۲ دقیقه را برای رودامین بی، تأیید نمودند. با توجه به تولید سریع، آسان و ارزان نانوذرات سنتزی سبز اکسید مس، می‌توان از آنها، به عنوان کاتالیزوری مؤثر، برای حل چالش حذف رنگ از نمونه‌های آبی، استفاده کرد.

28. Shah, R., Pathan, A., Vaghela, H., Ameta, S. C., Parmar, K., "Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using mixture (Zingiber Officinale, Piper Nigrum and Piper Longum) extract and its antimicrobial activity", *Chemical Science Transactions*, Vol. 8, No. 1, (2019), 63-69. <https://doi.org/10.7598/cst2019.1517>
29. Kamali, M., Samari, F., Sedaghati, F., "Low-temperature phyto-synthesis of copper oxide nanosheets: Its catalytic effect and application for colorimetric sensing", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 103, (2019), 109744-109753. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109744>
30. Mohan, D. A. C., "Synthesis of copper nanoparticles using bio method in Cassia Auriculata leaves extract", *World Journal of Pharmaceutical Research*, Vol. 6, No. 4, (2017), 1058-1065. <https://doi.org/10.20959/wjpr20174-8138>
31. Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit, A. B., "A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches", *Journal of Environmental Management*, Vol. 182, (2016), 351-366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
32. Endashaw, M., "Review on the removal of dyes by photodegradation using metal-organic frameworks under light irradiation", *Chemistry and Materials Research*, Vol. 12, No. 1, (2020), 14-21. <https://doi.org/10.7176/CMR/12-1-03>
33. Sreeju, N., Rufus, A., Philip, D., "Studies on catalytic degradation of organic pollutants and anti-bacterial property using biosynthesized CuO nanostructures", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 242, (2017), 690-700. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.077>
34. David, L., Moldovan, B., "Green synthesis of biogenic silver nanoparticles for efficient catalytic removal of harmful organic dyes", *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 2, (2020), 202. <https://doi.org/10.3390/nano10020202>
35. Abbasi, S., Farahbod, F., Imani, M., Koroushavi, A., "The study of kinetic reaction of the photocatalytic elimination of methyl orange in the presence of magnetic composite of Fe₃O₄-ZnO based on graphene oxide", *Journal of Advanced Materials and Technology (JAMT)*, Vol. 9, No. 1, (2020), 39-48. <https://doi.org/10.30501/JAMT.2020.105744>
36. Begum, R., Najeeb, J., Sattar, A., Naseem, K., Irfan, A., Al-Sehemi, A. G., Farooqi, Z. H., "Chemical reduction of methylene blue in the presence of nanocatalysts: A critical review", *Reviews in Chemical Engineering*, Vol. 36, No. 6, (2019), 749-770. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0047>
37. Sreeju, N., Rufus, A., Philip, D., "Microwave-assisted rapid synthesis of copper nanoparticles with exceptional stability and their multifaceted applications", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 221, (2016), 1008-1021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.080>
38. Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Mohammad Sajadi, S., "Biosynthesis of copper nanoparticles supported on manganese dioxide nanoparticles using Centella Asiatica L. leaf extract for the efficient catalytic reduction of organic dyes and nitroarenes", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 39, No. 1, (2018), 109-117. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62915-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62915-2)
39. Abdel-Aziz, M. S., Shaheen, M. S., El-Nekeety, A. A., Abdel-Wahhab, M. A., "Antioxidant and antibacterial activity of silver nanoparticles biosynthesized using Chenopodium Murale leaf extract", *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 18, No. 4, (2014), 356-363. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.09.011>
40. Singh, S., Kumar, N., Kumar, M., Jyoti, Agarwal, A., Mizaikoff, B., "Electrochemical sensing and remediation of 4-nitrophenol using bio-synthesized copper oxide nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 313, (2017), 283-292. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.049>
41. Dubey, S. P., Lahtinen, M., Särkkä, H., Sillanpää, M., "Bioprospective of Sorbus Aucuparia leaf extract in development of silver and gold nanocolloids", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 80, No. 1, (2010), 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.05.024>
42. Singh, J., Dhaliwal, A. S., "Water retention and controlled release of KCl by using microwave-assisted green synthesis of Xanthan gum-Cl-poly (acrylic acid)/AgNPs hydrogel nanocomposite", *Polymer Bulletin*, (2019). <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02990-x>
- nanorods", *Materials and Design*, Vol. 25, No. 7, (2004), 625-629. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.03.004>
14. Devi, A. B., Moirangthem, D. S., Talukdar, N. C., Devi, M. D., Singh, N. R., Luwang, M. N., "Novel synthesis and characterization of CuO nanomaterials: Biological applications", *Chinese Chemical Letters*, Vol. 25, No. 12, (2014), 1615-1619. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2014.07.014>
15. Vijayaraghavan, K., Ashokkumar, T., "Plant-mediated biosynthesis of metallic nanoparticles: A review of literature, factors affecting synthesis, characterization techniques and applications", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, No. 5, (2017), 4866-4883. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.026>
16. Hu, J., Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B. L., Ikram, S., "A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 10, No. 12, (2016), 10668-10676. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2015.02.007>
17. Singh, J., Dutta, T., Kim, K. -H., Rawat, M., Samddar, P., Kumar, P., "Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation", *Journal of Nanobiotechnology*, Vol. 16, No. 1, (2018), 84-107. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4>
18. Chowdhury, R., Khan, A., Rashid, M. H., "Green synthesis of CuO nanoparticles using Lantana Camara flower extract and their potential catalytic activity towards the Aza-Michael reaction", *RSC Advances*, Vol. 10, No. 24, (2020), 14374-14385. <https://doi.org/10.1039/D0RA01479F>
19. Prathna, T. C., Chandrasekaran, N., Raichur, A. M., Mukherjee, A., "Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 82, No. 1, (2011), 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.08.036>
20. Mehdizadeh, P., Orooji, Y., Amiri, O., Salavati-Niasari, M., Moayedi, H., "Green synthesis using cherry and orange juice and characterization of TbFeO₃ ceramic nanostructures and their application as photocatalysts under UV light for removal of organic dyes in water", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 252, No. 12, (2020), 119765-119772. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119765>
21. Alinezhad, H., Pakzad, K., "Green synthesis of copper oxide nanoparticles with an extract of Euphorbia Maculata and their use in the Biginelli reaction", *Organic Preparations and Procedures International*, Vol. 52, No. 4, (2020), 319-327. <https://doi.org/10.1080/00304948.2020.1764819>
22. Gour, A., Jain, N. K., "Advances in green synthesis of nanoparticles", *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, Vol. 47, No. 1, (2019), 844-851. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878>
23. Singh, J., Mehta, A., Rawat, M., Basu, S., "Green synthesis of silver nanoparticles using sun dried Tulsi leaves and its catalytic application for 4-Nitrophenol reduction", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, No. 1, (2018), 1468-1474. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.054>
24. Haverkamp, R. G., Marshall, A. T., "The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: Limits on accumulation", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 11, No. 6, (2009), 1453-1463. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9533-6>
25. Ibrahim, L. F., Kawashty, S. A., Baiuomy, A. R., Shabana, M. M., El-Eraky, W. I., El-Negoumy, S. I., "A comparative study of the flavonoids and some biological activities of two Chenopodium species", *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 43, No. 1, (2007), 24-28. <https://doi.org/10.1007/s10600-007-0056-7>
26. Dwivedi, A. D., Gopal, K., "Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using Chenopodium Album leaf extract", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 369, No. 1-3, (2010), 27-33. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.07.020>
27. Fatima, B., Siddiqui, S. I., Ahmed, R., Chaudhry, S. A., "Preparation of functionalized-CuO nanoparticles using Brassica Rapa leave extract for water purification", *Desalination and Water Treatment*, Vol. 164, (2019), 192-205. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24393>

for enhanced catalytic degradation of rhodamine B - A kinetic study", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 259, (2015), 266-276. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.121>

43. Galagan, Y., Hsu, S. -H., Su, W. -F., "Monitoring time and temperature by methylene blue containing polyacrylate film", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 144, No. 1, (2010), 49-55. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.011>
44. Murugan, E., Jebaranjitham, J. N., "Dendrimer grafted core-shell Fe₃O₄-polymer magnetic nanocomposites stabilized with AuNPs