



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

فاطمه صداقتی<sup>۱\*</sup>، فائزه ثمری<sup>۲</sup>، مژگان کمالی<sup>۲</sup><sup>۱</sup>گروه شیمی، مرکز آموزش عالی استهبان، استهبان، فارس، ایران<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، هرمزگان، ایران

### 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،  
محیط زیست

**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.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.240705.1105>URL: [http://www.jamt.ir/article\\_125956.html](http://www.jamt.ir/article_125956.html)

JAMT: Vol. 9, No. 4, (Winter 2021), 23-34

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

Fatemeh Sedaghati<sup>1\*</sup>, Fayeze Samari<sup>2</sup>, Mojgan Kamali<sup>2</sup><sup>1</sup>Department of Chemistry, Estahban Higher Education Center, Estahban, Fars, Iran<sup>2</sup>Department 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

### Abstract

In 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), 23-34. (<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 NaBH<sub>4</sub> 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](http://www.jamt.ir/article_125956.html)

**۱- مقدمه**

اگرچه روش‌های سنتز شیمیایی، مزایای فراوانی دارد

ولی استفاده بیش از حد از حلال‌ها، سورفکتانت‌ها<sup>۱</sup> و دیگر مواد شیمیایی، کاربرد آن‌ها را به‌ویژه در بخش پزشکی و محیط‌زیست، محدود می‌کند. برای دستیابی به روشی زیست-سازگار و کم‌هزینه، 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، به‌عنوان منبع کاهنده است. کاتالیزکردن واکنش‌ها در محیط آبی در دما و فشار استاندارد و نیز انعطاف‌پذیری 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، به‌وسیله گروه‌های موجود، مانند فنول، آمین، کربونیل، آمید، ترکیبات پروتئین، آلکالوئید<sup>۲</sup>، ترپنوئید<sup>۳</sup>، فلاونون<sup>۴</sup> و سایر عوامل کاهنده، انجام می‌شود. به‌طور 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 به‌طور 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، به‌دلیل دسترسی آسان، فرایند ساده تک‌مرحله‌ای، حذف مرحله کشت سلولی و مقرون به‌صرفه‌بودن، روشی آسان‌تر، برای سنتز سبز نانوذرات نسبت به سایر روش‌های بیولوژیکی است [۱۷].

نانوفناوری، یکی از پویاترین حوزه‌های پژوهشی در طول دهه گذشته بوده است. ویژگی‌های الکتریکی، نوری و مغناطیسی ظاهرشده از نانوذرات، در توده ماده وجود ندارد. در این میان، نانوذرات فلزی، به‌دلیل 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 غیرگرانبها و اکسید فلزات آن‌ها، به‌دلیل 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، به‌دلیل مقرون به‌صرفه‌تر بودن نسبت به نانوذرات طلا و پالادیم، موردتوجه زیادی قرار گرفته‌اند. نانومواد بر پایه مس، به‌خاطر خواص و مشخصات ویژه، کاربردهای فراوانی در زمینه کاتالیزورها، فوتوکاتالیزورها، سلول‌های خورشیدی، حسگرهای گازی و الکتروشیمیایی دارند [۶]. علاوه بر این، نانوذرات اکسید مس، به‌عنوان 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، نانویضوی‌ها و غیره ارائه شده است [۶ و ۱۰-۱۳].

<sup>1</sup> Surfactants

<sup>2</sup> Alkaloid

<sup>3</sup> Terpenoid

<sup>4</sup> Flavonon

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 آبریان و کاهش مشکلات مربوط به آلودگی آب، اهمیت حیاتی دارد. آلودگی‌های رنگی ناشی از مولکول‌های آلی، مزاحم راهیابی نور خورشید به درون آب 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 [۳۱-۳۵]. در روش کاهش شیمیایی، عمل کاهش، به کمک کاهنده‌هایی مثل سدیم بوروهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ )، 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 رودامین‌بی (Rhodamine B, RhB)، در محیط آبی، استفاده شده است.

برای سنتز سبز نانوذرات، گیاهان می‌توانند به‌صورت تازه یا خشک‌شده، مورد استفاده قرار گیرند. به‌طور کلی، توده یا عصاره گیاه، با محلول نمک فلزی، در دمای مناسب و pH دلخواه، همراه یا بدون تحریک‌کننده، مخلوط شده و سنتز نانوذرات، در مدت‌زمان 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 کشت‌شده (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<sup>۱</sup> است که به‌طور وسیعی در آسیا، آمریکای شمالی و اروپا یافت می‌شود. این گیاه، از طبقه اسفناجیان<sup>۲</sup>، دسته کنوپودیوم<sup>۳</sup> و گونه سلمه‌تره<sup>۴</sup> 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 [۲۷-۳۰]. 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 ارزش‌ترین ترکیبات، برای

<sup>1</sup> Chenopodium Album

<sup>2</sup> Chenopodiaceae

<sup>3</sup> Chenopodium

<sup>4</sup> Chenopodium Album

## ۲- روش تحقیق

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

ذرات گردوغبار، با آب شهر، چندین بار، شست‌وشوی داده، سپس، با آب دیونیزه، آبکشی کرده، در نهایت، در جای خشک و خنک و به دور از نور خورشید، خشک و آسیاب شد. ۱۰ گرم از برگهای پودر شده، توزین و با ۱۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه، مخلوط شد. مخلوط، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس، به مدت ۳۰ دقیقه، حرارت داده شد و پس از خنک‌شدن در دمای اتاق، ابتدا با کاغذ صافی معمولی و سپس، با کاغذ صافی واتمن شماره یک، صاف شد. محلول حاصل، به‌عنوان عصاره گیاه، برای سنتز نانوذرات اکسید مس، مورد استفاده قرار گرفت.

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

۵ میلی‌لیتر عصاره برگ سلمک، با ۵ میلی‌لیتر از محلول ۵ میلی‌مولار مس (II) سولفات، در دمای اتاق، مخلوط شد. pH مخلوط را به عدد ۱۱ رسانده و مخلوط، به مدت یک ساعت، هم‌زده شد. با کمک دستگاه طیف‌سنجی 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 بهینه‌سازی، یک معیار، متغیر و بقیه موارد، ثابت در نظر گرفته شد و سرانجام، از شرایط بهینه به‌دست آمده، برای سنتز نانوذرات، استفاده شد.

### ۲-۲-۱- بهینه‌سازی pH سنتز

عصاره برگ سلمک را با محلول ۵ میلی‌مولار مس (II) سولفات، به نسبت یک‌به‌یک، مخلوط کرده و واکنش، پس از تنظیم pH مخلوط واکنش به ۵، ۷، ۹، ۱۱ و ۱۳، در دمای اتاق و با هم‌زدن به مدت ۶۰ دقیقه، صورت گرفت و طیف‌گیری، با دستگاه UV-Vis، انجام شد.

### ۲-۲-۲- بهینه‌سازی مقدار عصاره برگ سلمک

در این مرحله، سنتز در مقادیر متفاوت عصاره (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵ و ۳۵ میلی‌لیتر)، در دمای اتاق، pH بهینه، غلظت ۵ میلی‌مولار نمک مس و مدت زمان ۶۰ دقیقه، انجام شد و طیف محلول سنتزی حاصل، با کمک دستگاه UV-Vis، ثبت شد.

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 ( $\text{NaBH}_4$ ) 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.

### ۲-۲-۲- 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 به‌کارگیری یک منبع تشعشع Cu-K $\alpha$ ، با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم، سرعت اسکن ۰/۲۵ درجه بر دقیقه و در محدوده ۲۵ تا ۸۰ درجه، انجام شد. آنالیز FT-IR عصاره استخراجی برگ‌ها و نانوذرات سنتز شده، توسط دستگاه طیف‌سنج مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، مدل Bruker alpha مجهز به سیستم تضعیف‌کننده بازتاب‌های خارجی (Diamond ATR)<sup>۱</sup>، در محدوده  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  در دمای اتاق، انجام شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها، توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مدل EM10C-100KV، ساخت شرکت Zeiss آلمان، بررسی شد. همه طیف‌های جذبی فرابنفش - مرئی (UV/Vis)، با استفاده از طیف‌سنج مدل ۴۸۰۲ شرکت Unico چین، ثبت شد. برای توزین نمونه‌ها، از ترازوی الکترونیکی مدل HR-200 ساخت کشور ژاپن با دقت  $\pm 0.0001$  گرم و جهت تنظیم pH، از pH متر مدل ۶۹۱ شرکت Metrohm سوئیس، استفاده شد.

### ۲-۳- عصاره‌گیری

در این تحقیق، علف‌های سلمک، از شهر لار واقع در جنوب استان فارس، جمع‌آوری شدند. گیاه را به‌منظور حذف

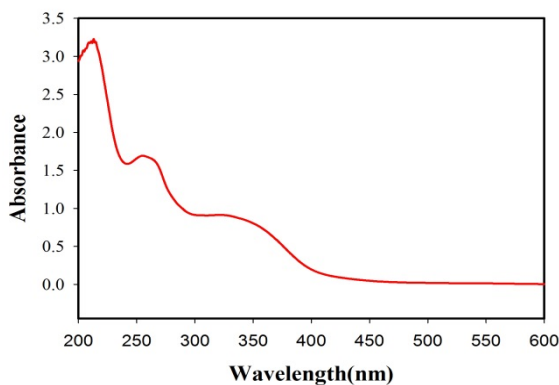
<sup>1</sup> Diamond-Attenuated Total Reflection

تمام مراحل و غلظت‌های مواد به‌کاررفته برای تخریب معرف رنگی رودامین بی، مشابه تخریب متیلن‌بلو است؛ با این تفاوت که حجم سدیم بوروهیدرید و نانوذرات اکسید مس اضافه‌شده، 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 پیک در محدوده طول موج بیشینه بین ۲۵۷ تا ۳۴۰ نانومتر (باند I)، به‌علت انتقال از  $\pi^* \rightarrow \pi$ ، در پیوندهای دوگانه است که نشان می‌دهد محیط آبی، می‌تواند پلی‌هیدروکسیل‌های بسیارقطبی با پیوندهای دوگانه مزدوج را به‌عنوان 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

#### ۳-۲- 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.

#### ۲-۳- بهینه‌سازی غلظت نمک فلزی

نمک مس (II) سولفات، با غلظت‌های ۰/۵، ۲، ۵، ۷ و ۱۰ میلی‌مولار، تهیه و ۵ میلی‌لیتر از آن، با مقدار بهینه عصاره، مخلوط شد. در pH بهینه، در دمای اتاق، به مدت ۶۰ دقیقه، نانوذرات اکسید مس، تهیه و طیف محلول‌های حاصل، به‌وسیله دستگاه UV-Vis، ثبت شد.

#### ۲-۴-۴- بهینه‌سازی دمای واکنش

سنتز در چهار دمای مختلف (دمای اتاق، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درجه سلسیوس)، در مقادیر بهینه به‌دست‌آمده برای pH، حجم عصاره و غلظت نمک، مورد مطالعه قرار گرفت.

#### ۲-۴-۵- بهینه‌سازی زمان واکنش

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

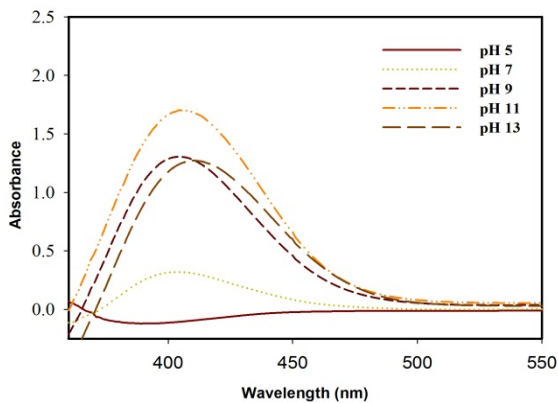
#### ۲-۵- کاهش کاتالیزوری همگن رنگ آلی متیلن‌بلو و رودامین بی

برای بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات بیوسنتز شده، تخریب متیلن‌بلو (با غلظت  $4 \times 10^{-5}$  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]:

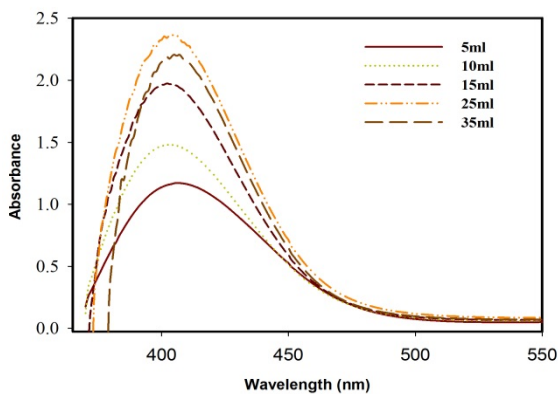
$$R = \left( \frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100$$

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

نانوذرات بیشتر، افزایش می‌یابد. به دنبال آن، با افزایش مقدار 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 ۲. طیف جذبی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) نانوذرات اکسید مس سنتز شده در pH های مختلف



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

### 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، به‌شدت، 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 باشد. با توجه به 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.

### ۳-۲-۲- اثر مقدار عصاره برگ سلمک

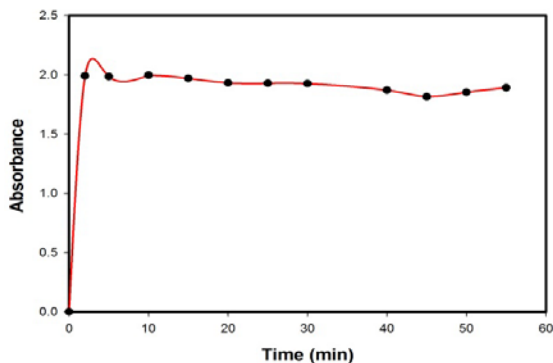
همان‌طور که در بخش‌های قبل بحث شد، عصاره گیاه، حاوی ترکیبات زیادی، مثل پلی‌فنول‌ها و آنتی‌اکسیدان‌هاست که می‌توانند هم به‌عنوان عامل پوشاننده و هم به‌عنوان عامل کاهنده، عمل کنند. شکل ۳، اثر مقدار عصاره را بر سنتز نانوذرات اکسید مس سنتز شده، نشان می‌دهد. مقدار جذب، با افزایش مقدار عصاره از ۵ به ۲۵ میلی‌لیتر،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

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.

### ۳-۳-۳- مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید مس سنتز شده

#### ۳-۳-۳-۱- پراش پرتو ایکس (XRD)

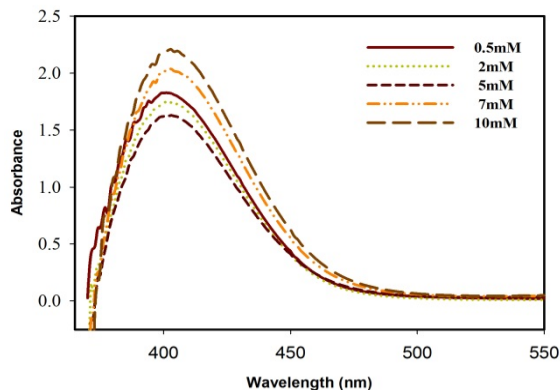
به منظور شناسایی فاز بلوری نانوذرات اکسید مس سنتز شده، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، انجام شد (شکل ۷). نتایج، نشان می‌دهد که نانوذرات تشکیل شده، ساختار بلوری دارند. حضور پیک‌های پراش در ۲θ برابر با ۳۱/۸، ۴۵/۵، ۵۶/۵، ۶۶/۴ و ۷۵/۳، به ترتیب، متناظر با صفحه‌های (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۰۲)، (۲۲۰) و (۰۰۴) است [۴۰]. پیک‌های اضافی در طیف، شامل ۲θ برابر با ۲۸/۴، ۴۰/۵، ۵۰/۲، ۵۸/۶ و ۶۶/۴، 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

تشکیل شده در غلظت ۰/۵ میلی‌مولار نمک مس، نسبت به غلظت‌های ۷ و ۱۰ میلی‌مولار، این غلظت، به عنوان غلظت بهینه، انتخاب شد.

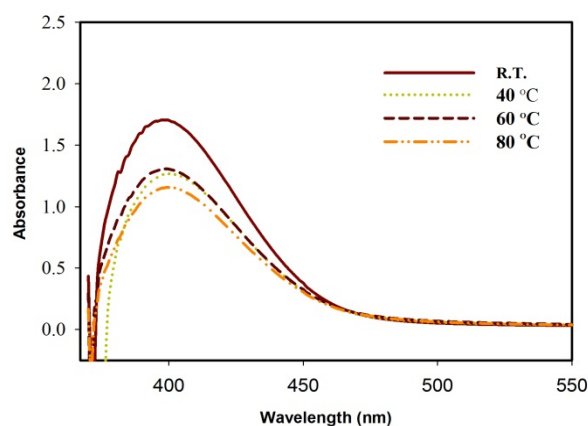


شکل ۴. طیف UV-Vis حاصل از نانوذرات اکسید مس سنتز شده با

غلظت‌های مختلف نمک مس

#### 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.



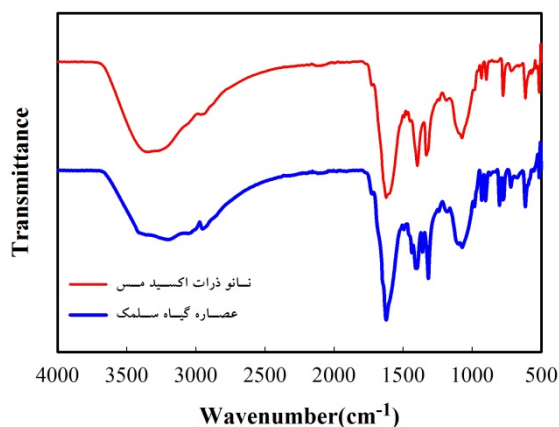
شکل ۵. طیف UV-Vis حاصل از نانوذرات اکسید مس سنتز شده در

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

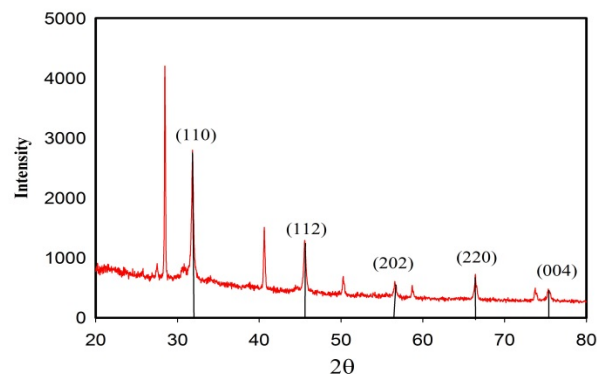
شده است. وجود نوار ارتعاشی در ناحیه  $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حضور گروه O-H در الکل‌ها، فنول‌ها و کربوکسیلیک اسیدها است. نوارهای ظاهر شده در  $1623$ ،  $1409$  و  $1300-1100 \text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب، مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل (C=O)، حلقه آروماتیک و C-O الکل‌ها است. در طیف 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].



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

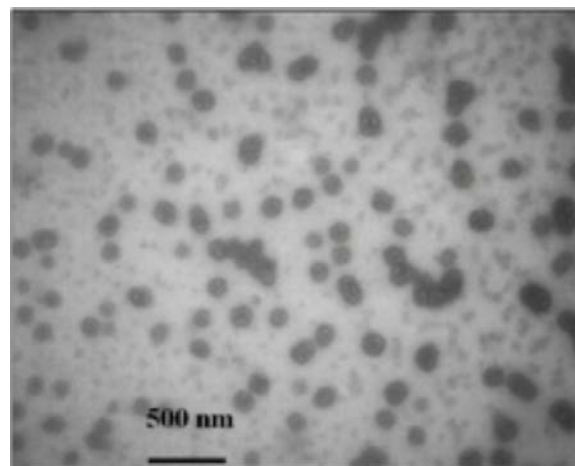
شکل ۱۰، تغییر طیفی فرایند کاهش کاتالیزوری متیلن‌بلو را توسط نانوذرات اکسید مس، در حضور سدیم بوروهیدرید، نشان می‌دهد. متیلن‌بلو (ترا متیل تیونین کلراید  $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S})$ )، یک رنگ هتروسیکل آروماتیک و جزء رنگ‌های تیازین<sup>۱</sup> است؛ رنگی درخشان، با طول موج‌های بیشینه  $664$ ،  $614$  و  $292$  نانومتر که از رایج‌ترین رنگ‌های ردوکس<sup>۲</sup> است. متیلن‌بلو، زمانی که در محیط اکسیدکننده قرار می‌گیرد، آبی، اما در معرض عامل کاهنده، بی‌رنگ می‌شود که نتیجه کاهش متیلن‌بلو، به لوکومتیلن‌بلو<sup>۳</sup> است. فرایند کاهش



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، 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،  $135$  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

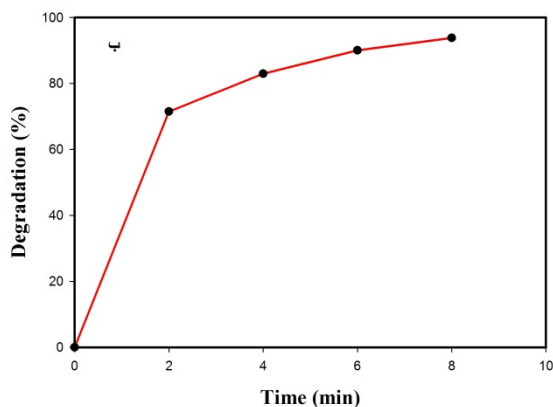
داده‌های طیف‌سنجی FT-IR، جهت بررسی حضور ترکیبات فنولی گیاه و اثر آن بر سنتز سبز نانوذرات، همچنین شناسایی گروه‌های عاملی عصاره گیاه که در فرایند احیاء و پوشاندگی نانوذره مؤثر هستند، مورد مطالعه قرار گرفت. طیف مادون قرمز عصاره و نانوذره سنتز شده، در شکل ۹، نشان داده

<sup>1</sup> Thiazine

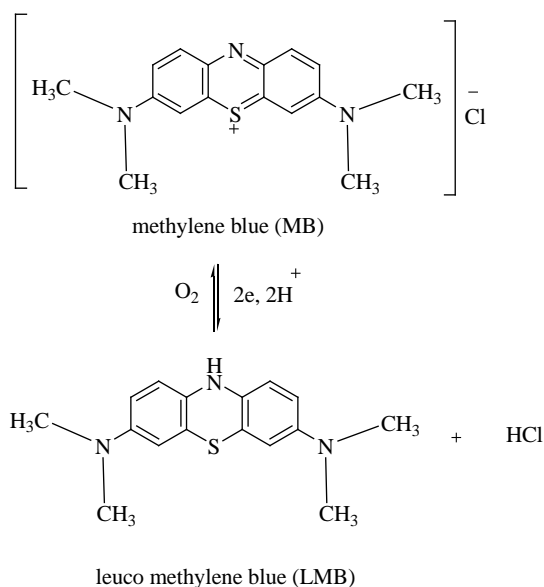
<sup>2</sup> Redox

<sup>3</sup> Leucomethylene Blue-LMB





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



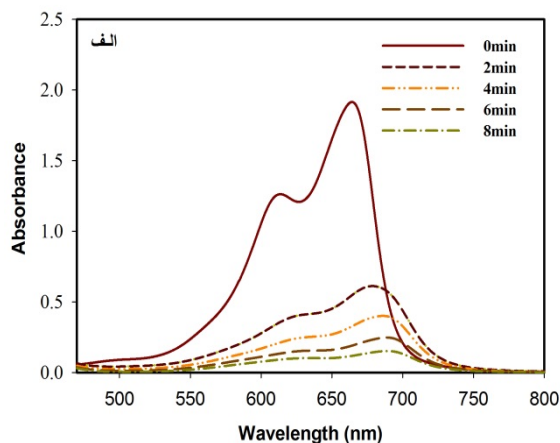
شکل ۱۱. سازوکار کاهش متیلن بلو به لوکومتیلن بلو [۴۳]

### 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

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 ( $\text{BH}_4^-$ ) 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 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 استفاده‌شده جهت احیای متیلن بلو، توسط نانو-کاتالیزورهای مختلف، مقایسه شده است [۳۶]. با توجه به این‌که دمای واکنش، غلظت واکنش‌دهنده‌ها، 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].



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 رودامین‌بی، تأیید نمودند. باتوجه به تولید سریع، آسان و ارزان نانوذرات سنتزی سبز اکسید مس، می‌توان از آنها، به‌عنوان کاتالیزوری مؤثر، برای حل چالش حذف رنگ از نمونه‌های آبی، استفاده کرد.

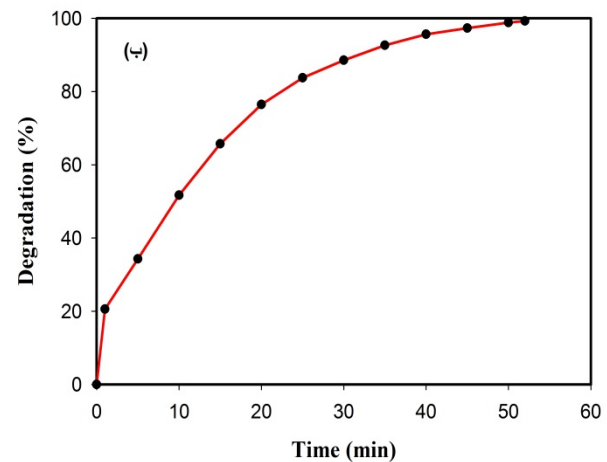
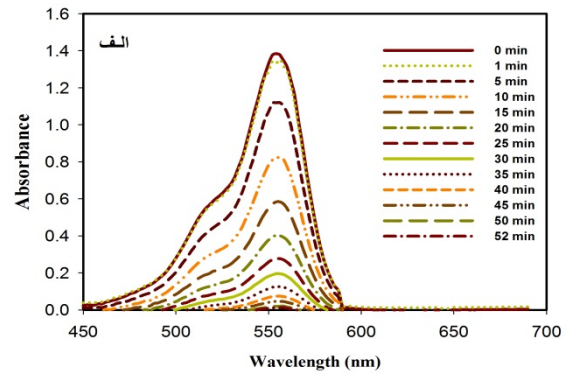
## ۵- سپاسگزاری

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

## مراجع

- Ekrami-Kakhki, M. -S., Farzaneh, N., Abbasi, S., "Improved electrocatalytic activity of Pt-SrCoO<sub>3</sub>- $\delta$  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 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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/jam.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*

تخریب رنگ، محاسبه و نتایج، به‌صورت تابعی از زمان، در شکل ۱۲ (ب)، ارائه شده است. درصد تخریب رنگ، بدون حضور کاتالیزور و با گذشت بیش از یک‌ساعت، ۷/۶ درصد گزارش شده است [۴۴].



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 به‌عنوان تابعی از زمان

## ۴- نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، از روشی زیست‌سازگار، برای سنتز نانوذرات اکسید مس، به‌کمک عصاره گیاه سلمک (*C. album*)، به‌عنوان 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 فوری مادون‌قرمز، حضور طیف جذبی در محدوده ۴۰۰ تا ۴۲۰

- 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>
  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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-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*, *Research*, Vol. 488-489, (2012), 666-670. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.488-489.666>
  8. 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>
  9. 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>
  10. 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>
  11. Bagherzadeh, M., Mousavi, N., Amini, M., Gautam, S., Singh, J. P., Chae, K. H., "Cu<sub>2</sub>O 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.ccllet.2017.01.022>
  12. 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)
  13. Jisen, W., Jinkai, Y., Jinquan, S., Ying, B., "Synthesis of copper oxide nanomaterials and the growth mechanism of copper oxide 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.ccllet.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 TbFeO<sub>3</sub> 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*

- 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>
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 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polymer magnetic nanocomposites stabilized with AuNPs 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>
- 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