



Semnan University



## Research Article

## Eco-friendly Synthesis of Cu Nanoparticles from Garlic Extract: Catalytic Reduction of Methylene blue

Nazanine Ghazzali, Esmail Soleimani\*

Inorganic Chemistry Research Laboratory, Faculty of Chemistry, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

## PAPER INFO

**Article history:**

Received: 02/Mar/2023

Revised: 06/Sep/2023

Accepted: 12/Sep/2023

**Keywords:**copper nanoparticles,  
catalytic reduction MB,  
garlic extract, blue alum,  
sodium borohydride

## ABSTRACT

Eco-friendly copper nanoparticles (NPs) were prepared from the interaction of a cheap and accessible precursor, blue alum with biomolecules (polyphenols, flavonoids, proteins, terpenoids and organic sulfur compounds) in the garlic extract as the reducing of copper(II) ions, and its protector and stabilizer. As-synthesized Cu NPs were characterized by conventional methods such as XRD, UV-Vis, FT-IR, SEM, TEM, TGA and EDX. Observing the absorption maximum at the wavelength of 580 nm in the UV-Vis spectrum of the suspension solution indicated the formation of copper nanoparticles due to its surface plasma resonance. The results of the XRD diffraction pattern showed that the average size of copper crystallite was 65 nm. The morphology of the synthesized sample by scanning electron microscope (SEM) showed that copper NPs were irregular spherical. Transmission electron microscopy (TEM) estimated the average size of copper particles to be 70 nm. The as-synthesized copper NPs were used as a nano-catalyst in the reduction process of methylene blue (MB) by sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>). The results showed that by increasing the amount of copper NPs, the rate of methylene blue reduction reaction increased. By adding 0.0010 g of as-synthesized copper NPs to a solution containing 25 mL of methylene blue 20 ppm and 25 mL of sodium borohydride 200 ppm, it reduced time of the reaction from 4 hours to 2 minutes and its efficiency was 77%. The complete reaction time of 25 mL of methylene blue solution with concentrations of 30, 40 and 50 ppm by 25 mL of sodium borohydride 200 ppm in the presence of 0.0010 g of copper NPs took 15, 25 and 28 minutes, respectively. The effect of solution pH showed that in a certain amount of nanoparticles, the reduction rate of methylene blue was higher in an alkaline environment.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.29888.2152>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\* **Corresponding author:** Associate Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: [ssoleimani64@gmail.com](mailto:ssoleimani64@gmail.com); [essoleimani@shahroodut.ac.ir](mailto:essoleimani@shahroodut.ac.ir)  
**How to cite this article:** Ghazzali, N., & Soleimani, E. (2024). Eco-friendly synthesis of Cu nanoparticles from garlic extract: Catalytic reduction of methylene blue. *Applied Chemistry Today*, 19(71), 23-48. (in Persian)

## سنتز سازگار با محیط زیست نانوذرات مس از عصاره سیر: احیای کاتالیزوری متیلن

## آبی

نازنین غزالی، اسماعیل سلیمانی\*

آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، سمنان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۱۱	<p>نانوذرات مس سازگار با محیط زیست از اندرکنش پیش‌ماده ارزان و قابل دسترس کات کبود با بیومولکولهای موجود در عصاره سیر مانند پلی فنول‌ها، فلاونوئیدها، پروتئین‌ها، ترپن‌نوئیدها و ترکیبات آلی گوگردی در نقش کاهنده یونهای مس(II)، محافظ و پایدارکننده آن تهیه شدند. نانوذرات مس سنتزی به‌وسیله روش‌های متداول مانند <i>EDX</i> و <i>TGA TEM</i>، <i>SEM</i>، <i>FT-IR</i>، <i>UV-Vis</i>، <i>XRD</i> شناسایی شدند. مشاهده ماکزیمم جذب در طول موج ۵۸۰ نانومتر در طیف <i>UV-Vis</i>، نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات مس بواسطه رزونانس پلاسمون سطحی بود. نتایج حاصل از الگوی پراش <i>XRD</i>، نشان داد که اندازه متوسط بلورکهای مس ۶۵ نانومتر بود. مورفولوژی نمونه سنتزی به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که نانوذرات مس، کروی نامنظم بودند. میکروسکوپ الکترونی عبوری اندازه متوسط ذرات مس را ۷۰ نانومتر تخمین زد. نانوذرات مس در نقش نانو کاتالیزور در احیای متیلن آبی به‌وسیله <i>NaBH4</i> بکار گرفته شدند. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار نانوذرات، سرعت احیای متیلن آبی زیاد شد. با افزودن ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس، به ۲۵ میلی لیتر متیلن آبی <i>ppm</i> ۲۰ و ۲۵ میلی لیتر سدیم بورهیدرید <i>ppm</i> ۲۰۰، باعث کاهش زمان احیای واکنش از ۴ ساعت به ۲ دقیقه و راندمان ۷۷ درصدی بود. زمان احیای ۲۵ میلی لیتر متیلن آبی با غلظت‌های ۳۰، ۴۰ و <i>ppm</i> ۵۰ به‌وسیله ۲۵ میلی لیتر سدیم بورهیدرید <i>ppm</i> ۲۰۰ در حضور ۰/۰۰۱۰ گرم از نانوذرات مس به ترتیب ۱۵، ۲۵ و ۲۸ دقیقه طول کشید. اثر <i>pH</i> محلول نشان داد که در مقدار معینی از نانوذرات، میزان کاهش متیلن بلو در محیط قلیایی بیشتر بود.</p>
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۱۵	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۶/۲۱	
<b>کلمات کلیدی:</b>	
نانوذرات مس، احیاء کاتالیزوری متیلن آبی، عصاره سیر، کات کبود و سدیم بورهیدرید.	
	DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.29888.2152">https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.29888.2152</a>
	This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )

## ۱- مقدمه

در میان ذرات فلزی، مس به دلیل داشتن خواص نوری، الکتریکی، کاتالیزوری و ارزانی در مقایسه با طلا و نقره، بیش‌تر مورد توجه واقع می‌شود. با این حال، دشواری بکارگیری مس در اکسایش آسان نانوذرات مس در هوا، نسبت به Au و Ag، از معایب آن است که باید بر آن غلبه کرد [۱ و ۲]. نانوذرات مس را می‌توان به روش‌های مختلفی نظیر روش شیمیایی، تجزیه حرارتی، بکارگیری پلی‌آلها و روش سبز تهیه کرد [۳-۶]. روش سبز با استفاده از عصاره اندام‌های گیاهان انجام می‌گیرد که به خاطر استفاده از آب به عنوان حلال پاک و حذف شرایط سخت (درجه حرارت بالا و فشار) و سادگی نسبت به سایر روش‌ها مطلوب می‌باشد. از عصاره حبه‌های سیر می‌توان به روش سبز در تهیه نانوذرات استفاده کرد. حبه‌های سیر منبع غنی از ترکیبات آلی گوگردی، که مزه و بوی آن ناشی از همان ترکیبات است. حبه‌های سیر همچنین خاصیت ضد باکتریایی بالایی دارند. حبه‌های

سیر دارای کربوهیدرات‌ها، ترکیبات فنلی و گوگردی (s-آلیل سیستئین، s-آلیل-ال-سیستئین، آلوسین و آلیینو) و نیز آمینو اسیدها و فلاونوئیدها هستند [۷ و ۸].

رنگ‌های آلی ترکیبات آروماتیک و پایداری هستند که یک یا چند حلقه بنزنی هم دارند. رنگها به دلیل تشکیل پیوندهای قوی و ایجاد ترکیبات غیر قابل تجزیه، می‌توانند به ترکیبات سمی یا سرطان‌زا تبدیل شوند. رنگها همچنین می‌توانند به محیط زیست آسیب برسانند؛ زیرا مانع از نفوذ نور به داخل آب می‌شوند. همچنین باعث تسریع در سرعت رشد بعضی از جلبک‌ها می‌شوند که در پی آن، اکسیژن محلول در آب کاهش می‌یابد [۹ و ۱۰].

احیای بیولوژیکی برای بسیاری از رنگ‌های آلی مخصوصاً رنگ‌های آزو (-N=N-) کند انجام می‌گیرد و از طرفی این روش برای همه ترکیبات رنگی نمی‌تواند بکار رود. روش‌های متعدد و مختلفی برای حذف آلاینده‌های رنگی موجود در پساب‌های صنعتی بکار می‌روند که می‌توان به جذب بر روی کربن فعال، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، روش‌های احیای کاتالیزوری و رنگبری فتوکاتالیزوری اشاره کرد [۱۱-۱۶]. در میان روش‌های مختلف، احیای کاتالیزوری و رنگبری فتوکاتالیزوری آنها با استفاده از نانوذرات مخصوصاً نانوذرات فلزی به دلیل صرفه جویی در انرژی و تسریع در سرعت واکنش، بیش‌تر از سایر روش‌ها مورد توجه واقع شده‌اند [۱۷-۲۳].

دانگ و همکارانش در روش شیمیایی، از افزودن کاهنده شیمیایی سدیم بور هیدرید به محلول نمک مس(II) یعنی  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ، نانوذرات مس را سنتز کردند [۲۴]. در پژوهشی که در سال ۲۰۱۰ انجام شد، با افزودن عامل کاهنده دیگر یعنی  $\text{KBH}_4$  به محلول نمک مس(II) تحت شرایط بهینه (دمای واکنش  $30^\circ\text{C}$  و pH قلیایی)، نانوذرات مس را سنتز کردند. استفاده از شرایط بهینه نقش مهمی در کنترل اندازه و عدم کلوخه‌شدن ذرات مس ایفا کرد [۲۵]. در پژوهش دیگری که در سال ۲۰۱۰ انجام شد، با استفاده از روش تجزیه حرارتی نانوذرات مس را سنتز کردند. افزایش دما سبب بزرگ شدن اندازه و تراکم ذرات مس شد [۲۶].

در روش بکارگیری پلی‌آلها، از الکل‌های چندبنیانی با دمای جوش بالا برای سنتز نانوذرات مس استفاده می‌کنند. پارک و همکارانش، پس از اختلاط سه محلول پلی n-وینیل پیرولیدون، دی‌اتیلن گلیکول و سدیم فسفات مونوهیدرات، محلول مس(II) سولفات را به مخلوط افزوده و در دمای  $200^\circ\text{C}$  حرارت دادند. غلظت کاهنده، سرعت افزودن نمک مس(II) به مخلوط و دمای واکنش از عوامل تأثیرگذار در کنترل اندازه نانوذرات مس به این روش بود [۲۷]. در پژوهشی که در سال ۲۰۱۴ انجام شد، از افزودن عصاره برگ درخت صنوبر به محلول مس(II) استات در دمای اتاق، نانوذرات مس تهیه شد. از این نانوذرات به عنوان کاتالیزور در فرآیند اکسایش غیر آنزیمی o-دی‌آنیسیدین (ODC) با  $\text{H}_2\text{O}_2$  در محیط آبی استفاده شد [۲۸].

در پژوهشی که در سال ۲۰۱۷ انجام شد، عصاره برگ گیاه تولاسی را به محلول نمک مس(II) اضافه و در دمای  $31^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت داخل انکوباتور حرارت دادند [۲۹]. در پژوهش دیگری که در سال ۲۰۱۴ انجام شد، محلول نمک  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  را

در حضور عصاره گیاه افوربیا اسلا در pH برابر ۹/۰ و در دمای ۸۰°C حرارت دادند. از این نانوذرات مس به عنوان کاتالیزور، در واکنش جفت شدن بدون لیگاند یولمان و نیز واکنش احیای ۴-نیتروفنول استفاده شد [۳۰]. در پژوهشی که در سال ۲۰۱۵ توسط گروه قبلی انجام شد، با افزودن محلول نمک  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  به عصاره گیاه گینگو بیلوبا نانوذرات مس تهیه شد. بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات مس در واکنش حلقه زایی هیوسجن (۲+۳) از آزید و آلکین در دمای اتاق نشان داد که نانوذرات مس کاتالیزورهای بسیار پایداری هستند و می توان مجدداً از آن در واکنش جفت شدن استفاده کرد [۳۱].

بیوسنتز نانوذرات مس بسیار پراکنده و پایدار بر روی ژئولیت NaY با استفاده از عصاره های گیاهی *Tinospora cordifolia* و *Andrographis paniculata* انجام شد [۳۲]. سنتز نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهان چشم انداز زیادی دارد. زیرا در مقایسه با سنتز فیزیکی یا شیمیایی روشی سازگار با محیط زیست، مقرون به صرفه، تکرارپذیر و کارآمد انرژی است. سنتز سبز نانوذرات مس با استفاده از عصاره برگ *Azadirachta indica* انجام شد. شرایط بهینه برای سنتز نانوذرات مس شامل: ۲۰٪ عصاره، ۷/۵ میلی مولار نمک مس (II) کلرید، pH برابر ۶/۶ و دمای ۷۵ °C بوده است [۳۳].

در پژوهشی که در سال ۲۰۱۳ انجام شد، با افزودن عصاره سیر به محلول طلا یعنی  $HAuCl_4$  در دمای ۹۵ °C و pH برابر ۱۰/۰ به مدت ۲ ساعت، نانوذرات طلا سنتز شد. نتایج نشان داد دو عامل غلظت عصاره سیر و pH محیط نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات فلزی داشت [۳۴]. در پژوهش دیگری که در سال ۲۰۱۰ انجام شد، از نانوذرات طلا به همراه کاهنده  $SnCl_2$ ، به منظور احیای متیلن آبی در دماهای متفاوت ۲۰ تا ۵۰°C استفاده شد. حضور مقدار کمی از نانوذرات طلا، باعث کاهش انرژی فعال سازی واکنش شده و می توانست با سرعت بیش تری فرآیند احیای رنگ را به اتمام برساند [۳۵].

در پژوهشی که اخیراً انجام شد، نانوذرات مس سازگار با محیط زیست با استفاده از عصاره میوه های *Fragaria ananassa* و *Capparis spinosa* سنتز شدند. نانوذرات مس سنتزی با استفاده از آزمون مهار رادیکال آزاد ۲،۲-دی فنیل-۱-پیکریل-هیدرازیل هیدرات (DPPH) خواص آنتی اکسیدانی هم از خود نشان دادند [۳۶ و ۳۷]. نانوذرات مس با استفاده از عصاره برگ *Centella asiatica* و *Moringa oleifera* سنتز شدند و فعالیت کاتالیزوری و فتوکاتالیزوری آنها مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات مس همچنین فعالیت ضد قارچی در برابر *A. flavus* و *C. glabrata* داشتند [۳۸ و ۳۹]. یون های مس (II) توسط فلاونوئیدها و گروه های فنلی در عصاره برگ *Eryngium caucasicum Trautv* به نانوذرات مس کاهش یافتند [۴۰]. همچنین مطالعات فراوانی بر روی سنتز نانوذرات مس با استفاده از عصاره برگ های *Commersonia bartramia*، *Cassia occidentalis* و *Alchornea laxiflora* انجام شد [۴۱-۴۳].

علاوه بر روش سنتزی جدید در تهیه نانوذرات مس با استفاده از عصاره سیر در این پژوهش، برای اولین بار از نانوذرات مس در احیای کاتالیزوری متیلن آبی هم بکار گرفته شد. در اغلب موارد، در احیای متیلن آبی از نانوذرات نقره و طلا استفاده شدند. یک مورد از مس گزارش شده که آنهم به فرم اکسید مس بود.

نانوذرات نقره با استفاده از نقره نیترات و عصاره آبی برگ *Azadirachta indica* سنتز شدند. نانوذرات سنتزی در نقش کاتالیزور جهت احیای متیلن آبی به وسیله سدیم بورهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) استفاده شد. متیلن آبی تنها طی ۸ دقیقه، ۹۶٪ احیا شد که نشان دهنده فعالیت کاتالیزوری کارآمد نانوذرات نقره بود [۴۴]. از عصاره آبی برگ (*Peltophorum pterocarpum* (PPL)) به عنوان عوامل کاهنده و تثبیت کننده نسبتاً ارزان و در دسترس برای بیوسنتز نانوذرات نقره استفاده شد. نانوذرات نقره فعالیت کاتالیزوری خوبی در احیای ۸۲٪ رنگ متیلن آبی طی ۶ دقیقه با ثابت سرعت شبه مرتبه اول  $0.338 \text{ min}^{-1}$  نشان دادند [۴۵]. از شیر عسل جهت کاهش و تثبیت عوامل محیطی برای تهیه نانوذرات نقره استفاده شد. نانوذرات نقره فعالیت کاتالیزوری عالی در احیای رنگ متیلن آبی نشان دادند. از طیف سنجی UV-Vis و HPLC برای مطالعه و تجزیه و تحلیل عملکرد تخریبی نانوذرات نقره بر محلول متیلن آبی استفاده شد [۴۶].

ساخت آسان نانوذرات نقره با استفاده از اسید تانیک در حضور هیدروکسید سدیم در محیط آبی انجام شد. این روش تهیه کاملاً یک رویکرد سبز بود. زیرا عاری از مواد شیمیایی خطرناک و تنها از حلال‌های زیست محیطی و مواد شیمیایی غیر سمی استفاده شد. نانوذرات نقره نقش مهمی در تصفیه آلاینده‌های آلی مانند کلریپرفوس و متیلن آبی دارند. از این نانوذرات نقره به عنوان کاتالیزور در تجزیه متیلن آبی در حضور بوروهیدرید سدیم بکار گرفته شد. واکنش تخریب کاتالیزوری از نوع شبه مرتبه اول با ثابت سرعت  $0.149 \text{ min}^{-1}$  که حدود ۷۵ برابر سریعتر از واکنش کاتالیز نشده بود [۴۷].

نانوذرات طلا با استفاده از صمغ *salmalia malabarica* به عنوان عوامل کاهنده و تثبیت کننده سنتز شدند. نانوذرات طلا فعالیت کاتالیزوری خوبی در احیای ۹۲٪ رنگ متیلن آبی طی ۹ دقیقه در حضور سدیم بورهیدرید با ثابت سرعت شبه مرتبه اول  $0.241 \text{ min}^{-1}$  از خود نشان دادند [۴۸]. همراه با افزایش نیاز به احیای ترکیبات آلی با استفاده از شیمی سبز، نیاز به توسعه سیستم‌های واکنش کاتالیزوری بسیار کارآمد و سازگار با محیط زیست وجود دارد. نانوکاتالیزورهای مبتنی بر نانوذرات طلا، انتخاب مناسبی بر کاهش آلاینده‌های محیطی مانند نیتروآروماتیک و رنگ‌ها هستند. نانوذرات طلا با استفاده از عصاره آبی میوه *Carpobrotus edulis* سنتز شدند. افزودن نانوذرات طلا در حضور  $\text{NaBH}_4$  به پارا-نیتروفنول و متیلن آبی طی ۱۰ دقیقه باعث احیای آنها به ترتیب به پارا-آمینوفنول و لوکو متیلن آبی شد. این واکنش‌های احیا، از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کنند [۴۹].

در یک کار پژوهشی از روش رسوبگیری برای سنتز نانوذرات CuO استفاده شد. سدیم دودسیل سولفات (SDS) و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) به عنوان یک سورفکتانت برای اصلاح مورفولوژی سطح نانوذرات CuO استفاده شدند. فعالیت کاتالیزوری نانوذرات سنتزی CuO بر احیای رنگ متیلن آبی در حضور  $\text{NaBH}_4$  به عنوان عامل کاهنده مورد ارزیابی قرار گرفتند. تاثیر مقدار کاتالیزور، غلظت  $\text{NaBH}_4$  و غلظت اولیه رنگ متیلن آبی هم بررسی شد. بهترین نتایج برای احیای رنگ متیلن آبی توسط کاتالیزور CuO-SDS به دست آمد. نتایج نشان داد که ۱۰ دقیقه، زمان کافی برای تجزیه کامل رنگ بود [۵۰].

در این پژوهش، نانوذرات مس به روش سبز از پیش ماده ارزان و قابل دسترس مس یعنی کات کبود با استفاده از عصاره سیر در نقش کاهنده و پایدارکننده تهیه شد. همچنین فعالیت کاتالیزوری نانوذرات مس، برای اولین بار در احیاء رنگ متیلن آبی به وسیله  $\text{NaBH}_4$  و عوامل موثر بر فرآیند احیاء مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

تمام مواد شیمیایی شامل متیلن آبی، اتانول، کات کبود، سدیم بور هیدرید، اسید کلریدریک و سود از نمایندگی شرکت مرک آلمان در ایران، شعبه تهران بدون هیچ‌گونه عملیات خالص‌سازی، به همان صورت خریداری شده استفاده گردید.

در روش عصاره‌گیری از تکان‌دهنده شرکت هیدولف مدل Unimax 1010 DT ساخت کشور آلمان، جهت جداکردن رسوبات و ذرات سوسپانسیونی موجود در محلول، از سانتریفوژ شرکت Hastaran Teb، به منظور همزدن و گرم‌کردن محلول‌ها، از هیترمغناطیس شرکت هیدولف مدل MR Hei-Standard ساخت کشور آلمان استفاده شدند.

جهت ثبت طیف‌های مرئی-ماوراء بنفش از اسپکتروفتومتر مرئی-ماوراء بنفش شیمادزو مدل UV-160 ساخت کشور ژاپن و ثبت طیف‌های مادون قرمز از دستگاه طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز مدل WQF- 510A FT-IR از شرکت Rayleigh ساخت کشور چین، استفاده شدند.

از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل S4160 ساخت شرکت Hitachi ژاپن، الگوی پراش پرتو اشعه ایکس نمونه‌های پودری توسط دستگاه D8-Bruker با تابش سری  $K_\alpha$  مس ساخت کشور آمریکا، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری شرکت Philips مدل CM 200 ساخت هلند و آنالیز حرارتی هم‌زمان TGA شرکت TA مدل SDTQ 600 ساخت آمریکا هم در این پژوهش استفاده شدند.

## ۲-۱ تهیه عصاره

چندین حبه سیر بعد از شستشو با آب دو بار تقطیرشده، خشک و سپس کاملاً پودر شد. پودر سیر و حلال به نسبت ۱ به ۵ (۲۰ گرم پودر سیر به ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال اتانول-آب (۱:۱)) با هم مخلوط شده و به دور از نور خورشید، به مدت ۴۸ ساعت بر روی تکان‌دهنده شدید با سرعت ۱۵۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. مخلوط حاصل، سه مرحله سانتریفوژ شد. هر بار، ۱۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) و در هر مرحله فاز آبی (فاز روئی) جمع‌آوری شد، تا دیگر رسوبی در لوله سانتریفوژ دیده نشد. فازهای آبی جمع‌آوری شده با کاغذ واتمن شماره ۱ صاف شد. سپس حلال توسط حرارت (حداکثر دما  $50^\circ\text{C}$ ) تبخیر شده و عصاره غلیظ بدست آمد و تا زمان انجام آزمایش در دمای  $18^\circ\text{C}$  - نگهداری می‌شد.

## ۲-۲ سنتز سبز نانوذرات مس

نانوذرات مس طی فرآیند زیر سنتز شدند: یک گرم عصاره غلیظ سیر در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و به صورت قطره قطره به ۵۰ میلی لیتر محلول کات کیود ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ۰/۰۵ مولار، بر روی تکان دهنده با سرعت ۱۶۰ rpm طی ۵ دقیقه اضافه شد. مخلوط، درون حمام بن ماری در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت سه ساعت حرارت داده شد. تغییر رنگ محلول از آبی روشن به سبز تیره همراه با رسوب قهوه‌ای، نشان دهنده تشکیل نانوذرات مس بود. مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفوژ شد. در انتها، رسوبات جمع آوری شده و به ترتیب با ۵ میلی لیتر اتانول و ۵ میلی لیتر آب شسته و طی ۲۴ ساعت در  $50^\circ\text{C}$  خشک شد.

## ۲-۳ فرآیند احیای متیلن آبی

از کار پژوهشی قبلی گروه ما، با اندکی اصلاح مخصوصاً با تغییر در غلظت محلول‌ها، در فرایند احیای متیلن آبی استفاده شد [۵۱]. ۲۵ میلی لیتر محلول ۲۰۰ ppm از  $\text{NaBH}_4$  به ۲۵ میلی لیتر محلول متیلن آبی ۲۰ ppm افزوده شد. سپس ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس به محلول قبلی اضافه و بعد از گذشت ۲ دقیقه رنگ متیلن آبی ناپدید شد. در صورتی که این فرآیند بی رنگ شدن (فرآیند احیاء) در غیاب نانوذرات مس طی ۴ ساعت اتفاق افتاد. این موضوع اشاره به رفتار کاتالیزوری نانوذرات مس در فرآیند احیای متیلن آبی دارد.

## ۲-۳-۱ تأثیر pH در احیای متیلن آبی

محلول متیلن آبی از نظر pH یک ترکیب تقریباً خنثی است (pH نزدیک به ۷). در سه بشر جداگانه به طور هم‌زمان، مقدار ۲۵ میلی لیتر محلول متیلن آبی ۳۰ ppm، ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس به همراه ۲۵ میلی لیتر محلول سدیم بورهیدرید ۲۰۰ ppm اضافه شد. در یکی از بشرها، یک میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار NaOH و در بشر دیگر ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار HCl اضافه شد و زمان بی رنگ شدن (احیای متیلن آبی) و تغییرات جذبی متیلن آبی به ترتیب در سه محیط اسیدی، خنثی و قلیایی با pH برابر ۴/۰، ۷/۰ و ۱۲/۰ مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲-۳-۲ تأثیر غلظت متیلن آبی

زمانی که به ۲۵ میلی لیتر محلول متیلن آبی ۲۰ ppm، ۲۵ میلی لیتر محلول سدیم بورهیدرید ۲۰۰ ppm به همراه ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس اضافه شد، رنگ محلول متیلن آبی طی ۲ دقیقه بی رنگ شد. قبل از اضافه کردن سدیم بورهیدرید و نانوذرات مس، طیف UV-Vis محلول متیلن آبی ثبت شد. در طیف جذبی محلول متیلن آبی، ماکزیمم جذب در طول موج ۶۵۵ نانومتر به میزان ۰/۶۵ واحد، جذب را نشان داد؛ در صورتیکه در حضور نانوذرات مس بعد از گذشت ۲ دقیقه، میزان جذب به حدود ۰/۱۵ کاهش یافت.

با ثابت نگه داشتن مقادیر نانوذرات و نیز  $\text{NaBH}_4$  (۲۵ میلی لیتر محلول ppm ۲۰۰ از  $\text{NaBH}_4$  به همراه ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس) و افزایش غلظت رنگ متیلن آبی (۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm)، زمان رنگبری (احیای متیلن آبی) و تغییرات جذب مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۳-۳ تأثیر مقدار نانوذرات مس در احیای متیلن آبی

زمانی که به ۲۵ میلی لیتر محلول متیلن آبی ppm ۳۰، ۲۵ میلی لیتر محلول سدیم بورهیدرید ppm ۲۰۰ به همراه ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس اضافه شد، رنگ آبی محلول متیلن آبی طی ۱۵ دقیقه بی رنگ شد. در غلظت ثابت ppm ۳۰ از متیلن آبی و ۲۵ میلی لیتر محلول سدیم بورهیدرید ppm ۲۰۰، مقدار نانو کاتالیزور مس در محیط واکنش بیشتر شد (۰/۰۰۱۰، ۰/۰۰۵۰، ۰/۰۱۰۰، ۰/۰۱۵۰ و ۰/۰۲۵۰ گرم) و زمان فرآیند رنگبری (احیاء) و همچنین تغییرات جذب در غلظت ppm ۳۰ از متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفت. این آزمایش در دو غلظت ۴۰ و ۵۰ ppm از رنگ متیلن آبی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن ثبت شد.

### ۳-۳-۳ بحث و نتیجه گیری

از واکنش یون های مس (II) موجود در نمک کات کبود با فرمول شیمیایی  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  با عوامل کاهنده موجود در عصاره سیر مانند پلی فنولها، فلاونوئیدها و ترکیبات گوگردی، فلز مس در مقیاس نانو بدست آمد. در این روش سبز (بکارگیری عصاره سیر)، نیازی به استفاده از عوامل کاهنده شیمیایی و خطرناک نیست. جهت اثبات وجود نانوذرات مس در نمونه های سنتزی و بررسی مورفولوژی و عناصر سازنده آن، نمونه ها تحت آنالیزهای مختلف قرار گرفتند. همچنین درستی فرآیند کاتالیزوری نانوذرات مس در احیای متیلن آبی بوسیله سدیم بورهیدرید تحت شرایط و عوامل تاثیرگذار مختلف بررسی شد.

### ۳-۱-۳ الگوی پراش پرتو ایکس

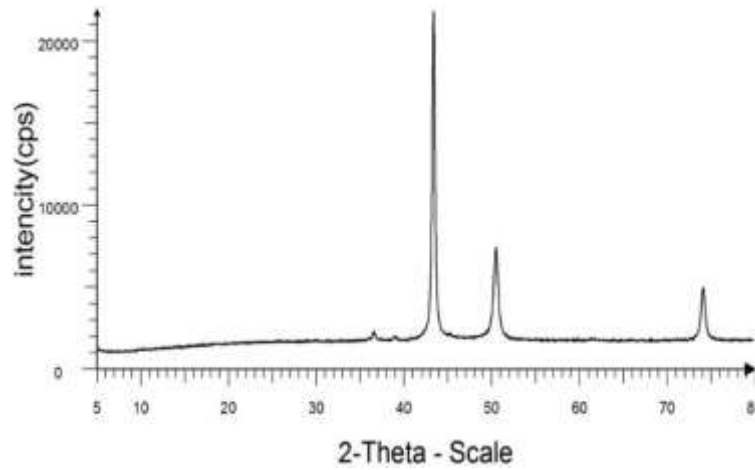
به منظور تایید سنتز نانوذرات مس، تعیین اندازه و ساختار آن به روش سبز با بکارگیری عصاره سیر، پراش پرتو ایکس از نمونه های سنتزی ثبت شد. اندازه بلورکها با استفاده از رابطه دبای-شرر (معادله ۱) محاسبه گردید:

$$D = K\lambda/\beta \cos\theta \quad (1)$$

در این رابطه، D اندازه بلورک، K مقدار ثابت برابر (۰/۸۹)،  $\lambda$  طول موج تابش برابر ۱/۵۴ آنگستروم،  $\beta$  پهنای نصف بلندترین پیک بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه تابش براگ است. مقدار  $\beta$  برای نانوذرات مس سنتزی برابر ۰/۳۸ بدست آمد [۲۵]. الگوی XRD نمونه سنتزی در شکل ۱ نشان داده شده است. سه پیک در زوایای ۴۳/۴، ۵۰/۵ و ۷۴/۱ مشاهده شده که با کارت استاندارد JCPDS-04-0836 مربوط به مس مطابقت دارد [۵۲]. پیکهای واضح و بلند الگوی XRD، نشان دهنده ماهیت بلوری نانوذرات مس است. همچنین عدم وجود پیکهای دیگر، نشان دهنده خلوص بالای نانوذرات مس است. با استفاده از معادله دبای-شرر،



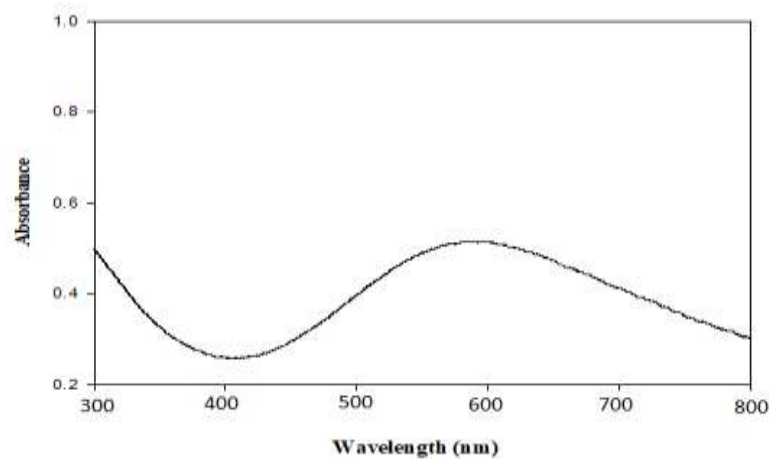
اندازه متوسط بلورکهای مس حدود ۶۵ nm محاسبه شد. این پیکها به ترتیب با خطوط تفرق (پراش) صفحات [۱۱۱]، [۲۰۰] و [۲۲۰] بلور مس مکعبی با ساختار FCC مطابقت دارند [۳۰، ۵۲].



شکل ۱ الگوی XRD نانوذرات مس

### ۲-۳ طیف جذبی UV-Vis

طیف جذبی UV-Vis نانوذرات مس در شکل ۲ آورده شده است. در طیف UV-Vis محلول حاصل از اندرکنش مولکولهای زیستی موجود در عصاره سیر با محلول کات کبود ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )، ماکزیمم جذب در طول موج ۵۸۰ نانومتر دیده شد که می توان آن را به رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات مس ایجاد شده در اثر واکنش کات کبود با عصاره سیر، نسبت داد [۳۰].

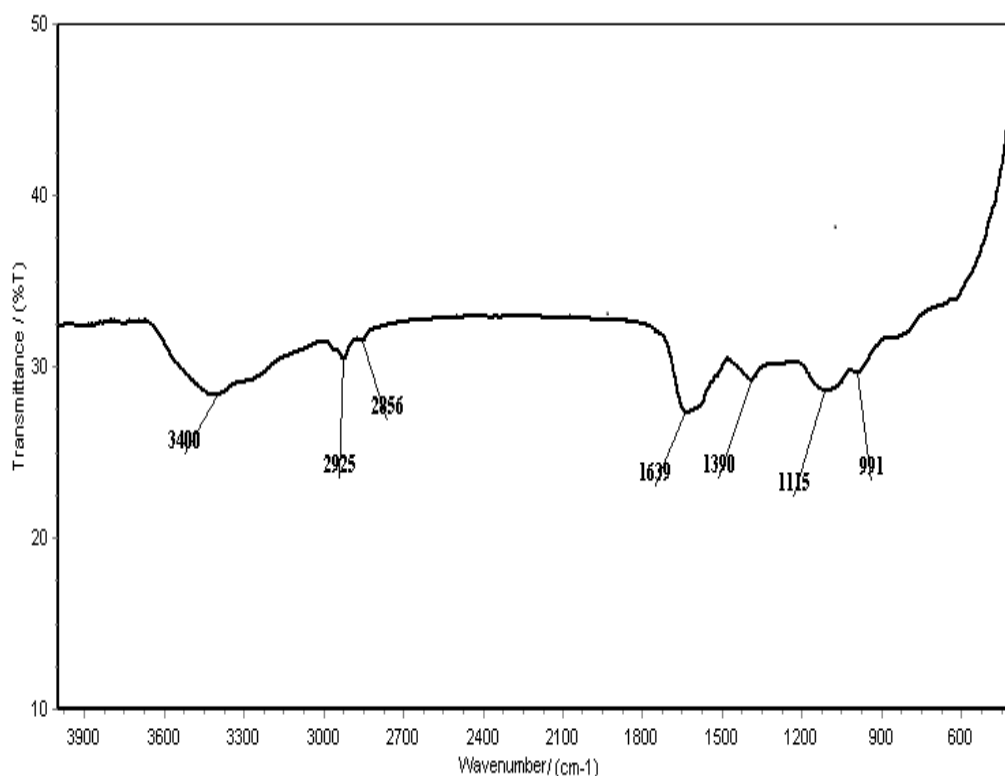


شکل ۲ طیف UV-Vis نانوذرات مس

شرایط سنتز: ۱/۰۰ g عصاره غلیظ سیر در ۳۰ mL آب، ۵۰ mL محلول کات کبود ۰/۰۵ مولار و دمای ۸۰ °C در حضور حلال آب.

## ۳-۳ طیف FT-IR

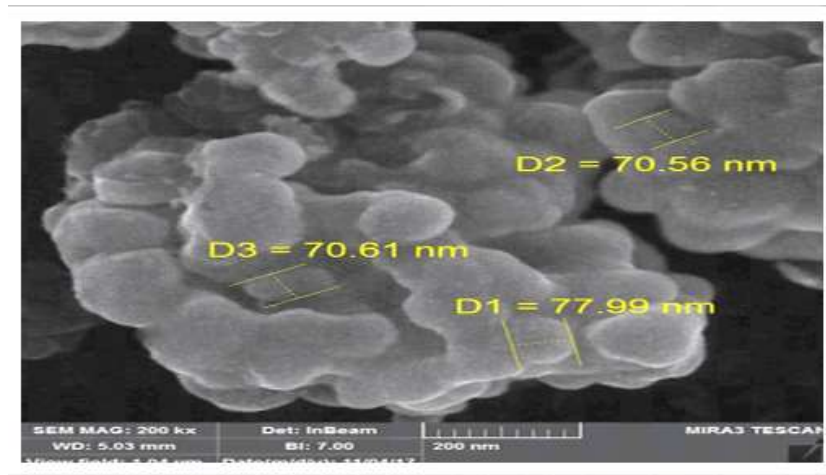
طیف FT-IR نانوذرات مس در شکل ۳ آورده شده است. وجود نوار پهن در ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به وجود گروه‌های هیدروکسیل ناشی از الکل‌ها، فنول‌ها و نیز گروه‌های OH- تشکیل‌دهنده پیوند هیدروژنی موجود بر سطح نانوذرات مس است [۵۳]. نوارها در نواحی  $1639$ ،  $1390$ ،  $1115$  و  $991\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به فرکانس‌های کششی گروه کربونیل (C=O)، پیوند دوگانه C=C در حلقه آروماتیک و گروه C-OH فنولی است [۵۴]. دو نوار در  $2925$  و  $2856\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به فرکانس کششی گروه‌های اشباع  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  نسبت داد [۵۵]. سرانجام نوار در ناحیه  $991\text{ cm}^{-1}$  متعلق به فرکانس کششی پیوند C-S است [۳۲]. وجود این گروه‌های عاملی، نشان‌دهنده حضور ترکیبات فنولی و گوگردی موجود در عصاره سیر است که مسئولیت احیاء یون مس (II) به فلز مس در مقیاس نانو را دارند [۵۶ و ۵۷].



شکل ۳ طیف FT-IR نانوذرات مس

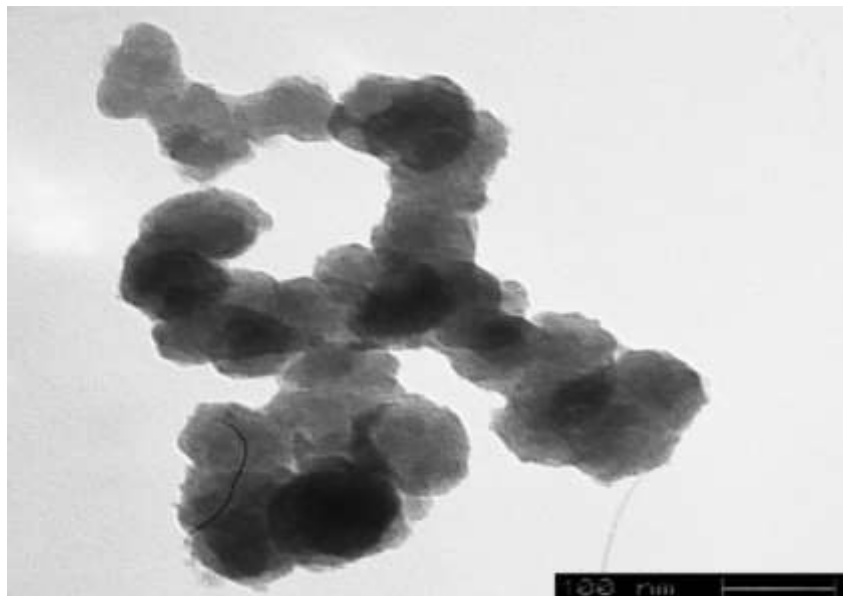
## ۳-۴ تصاویر SEM و TEM

مورفولوژی و اندازه نانوذرات مس با استفاده از تصاویر SEM مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). همانطوری که در شکل ۴ دیده می‌شود نانوذرات مس، شبه کروی غیر یکنواخت هستند و اندازه متوسط آن‌ها برابر ۷۰ نانومتر است.



شکل ۴ تصاویر SEM نانوذرات مس.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات مس در شکل ۵ نشان داده شده است. تصاویر TEM نشان می‌دهد که این ذرات شبه کروی شکل هستند و قطر بسیار کوچکی حدود ۷۰ nm دارند که به نتایج حاصل از تصاویر SEM ذرات همخوانی دارند. ذرات بزرگ‌تر از تجمع ذرات کوچک‌تر ایجاد شده‌اند.

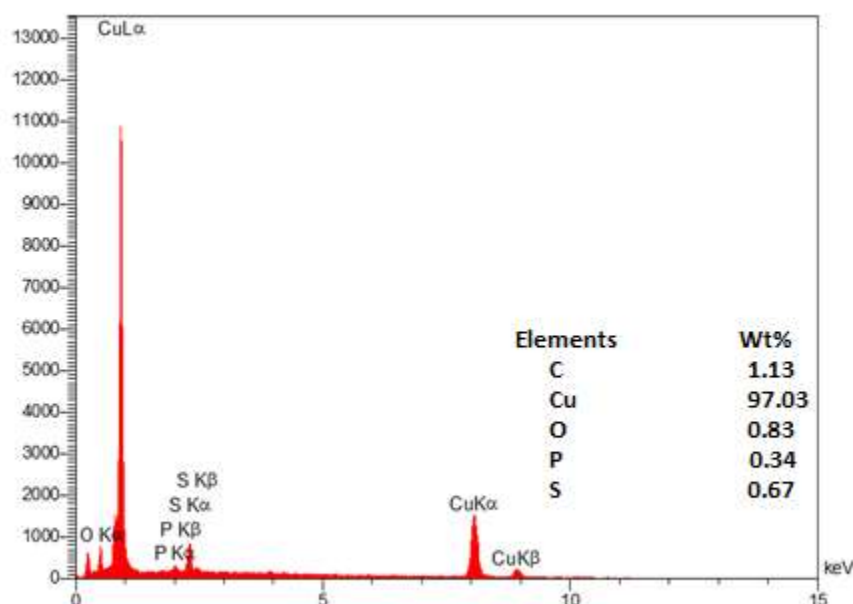


شکل ۵ تصاویر TEM نانوذرات مس

### ۳-۵ طیف EDX

طیف EDX نانوذرات مس در شکل ۶ نشان داده شده است. طیف EDX نشان می‌دهد که نمونه‌های سنتزی دارای عنصر مس است. این طیف همچنین به طور واضح نشان می‌دهد که علاوه بر مس، مقادیر کمی از عناصر کربن (۱/۱۳٪)، اکسیژن (۰/۸۳٪)

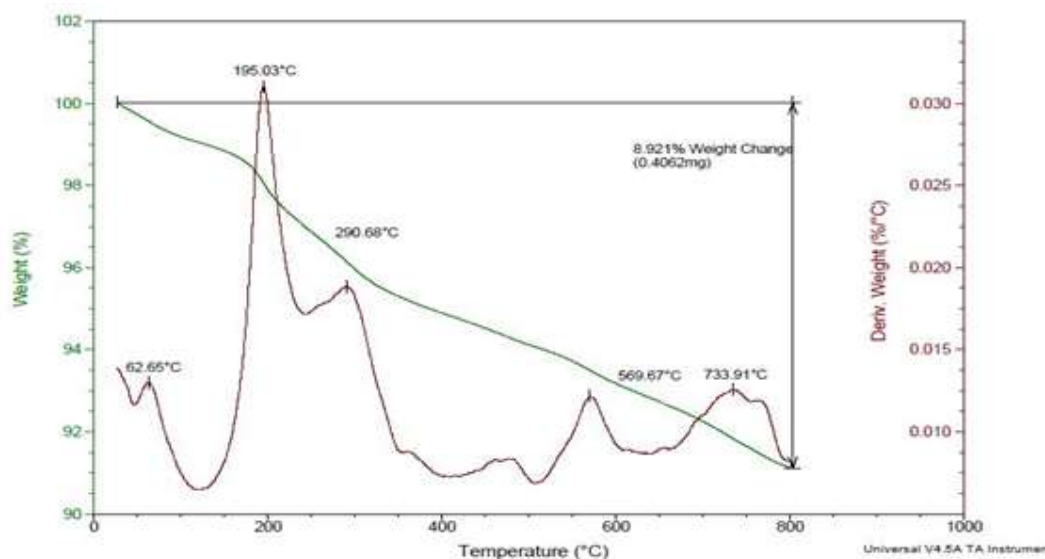
(/، گوگرد (۰/۶۷) و فسفر (۰/۳۴) نیز در نمونه سنتزی وجود دارند. این عناصر مربوط به ترکیبات گوگردی و فنولی موجود در عصاره سیر هستند، که مسئولیت احیاء یون مس(II) به فلز مس در مقیاس نانو به روش سبز را دارند [۳۱].



شکل ۶ طیف EDX نانوذرات مس.

### ۳-۶ آنالیز حرارتی TGA/DTA مربوط به نانوذرات مس

شکل ۷ منحنی ترموگرام TGA/DTA نانوذرات مس سنتزی را نشان می‌دهد. تغییرات دمایی در این منحنی، مربوط به کاهش وزنی نمونه سنتزی از دمای محیط (۲۵ °C) تا دمای ۸۰۰ °C تحت اتمسفر خنثی با سرعت افزایش دما  $10 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  انجام یافته است. در این محدوده دمایی، مقدار ۸/۹ درصد از وزن نمونه کاهش یافت. نمودار نشان می‌دهد که جدا شدن ترکیبات در دماهای متفاوت اتفاق می‌افتد. در اثر حرارت، گوگردی که از ترکیبات سولفوردار موجود در عصاره سیر (s-آلیل سیستین، s-آلیل-ال-سیستین، آلپسین و آلپین)، باعث احیاء قسمت اعظمی از یونهای مس(II) به نانوذرات مس شده بود از ترکیب خارج و در نهایت، مس باقی ماند که تایید می‌کند ۹۱/۱ درصد نمونه سنتزی، حاوی مس است [۷ و ۸].

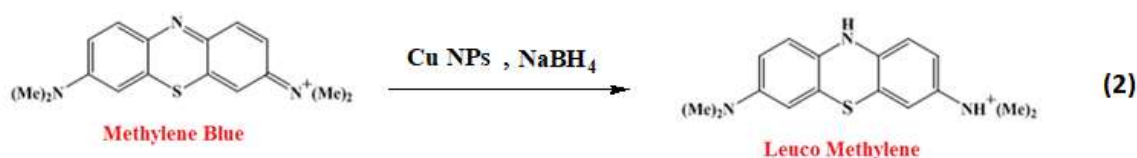


شکل ۷ نمودار ترموگرام آنالیز حرارتی TGA نانوذرات مس.

همانطوری که در شکل مشاهده می‌شود، پنج مرحله کاهش وزن برای نمونه‌های سنتزی در این گستره دمایی رخ داده که مجموع مقدار کاهش وزن برابر ۸/۹ درصد است. طبق منحنی ترموگراف آنالیز حرارتی DTA، شدت کاهش وزنی این پنج مرحله به ترتیب در دماهای ۶۲/۶، ۱۹۵/۰، ۲۹۰/۷، ۵۶۹/۷ و ۷۳۳/۹ °C رخ داد. یک درصد کاهش وزنی مرحله اول مربوط به خروج آب از سطح نانوذرات مس است. ۸ درصد کاهش وزنی باقیمانده از مراحل دوم تا پنجم مربوط به تخریب و خروج ترکیبات فنولی و گوگردی در عصاره سیر موجود بر سطح نانوذرات مس است.

### ۳-۷ فرآیند کاتالیزوری نانوذرات مس در احیای متیلن آبی

متیلن آبی، دو جذب ماکزیمم در طول موج‌های ۶۰۱ و ۶۵۵ nm در طیف جذبی الکترونی خود نشان داد که به ترتیب مربوط به جهش‌های الکترونی  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  هستند. این ترکیب آبی رنگ در واکنش با عامل کاهنده سدیم بورهیدرید،  $\text{NaBH}_4$  طبق رابطه ۲ احیاء شده و به ترکیب لوکو متیلن بی‌رنگ تبدیل می‌شود و به دنبال آن جذب در همان طول موج به صفر می‌رسد [۵۸]. به عبارت دیگر، در واکنش متیلن آبی با عامل کاهنده  $\text{NaBH}_4$ ، ابتدا یکی از حلقه‌های آروماتیک پروتوندار شده و به دنبال آن ارتباط پیوندهای دوگانه مزدوج مربوط به سه حلقه آروماتیک از بین رفته و باعث بی‌رنگ شدن آن می‌شود. نقش نانوکاتالیزور مس در این فرآیند، تسریع در سرعت واکنش احیاء است.



به منظور بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات مس در احیای متیلن آبی، دو بشر جداگانه حاوی محلول‌های متیلن آبی (۲۵ میلی‌لیتر محلول ۲۰ ppm) و  $\text{NaBH}_4$  (۲۵ میلی‌لیتر محلول ۲۰۰ ppm) یکی در غیاب نانوذرات مس و دیگری با حضور آن باهم در تماس بودند. حضور ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس، باعث افزایش سرعت واکنش و کاهش زمان احیاء، از ۴ ساعت به ۲ دقیقه شد. ماکزیمم جذب محلول متیلن آبی با غلظت ۲۰ ppm، در طول موج ۶۵۵ nm برابر ۰/۶۵ بوده است؛ در صورتی که در حضور نانوذرات مس بعد از گذشت دو دقیقه، مقدار جذب به ۰/۱۵ کاهش یافت. بازده احیای متیلن آبی طی این ۲ دقیقه در حضور نانوذرات مس، برابر ۷۷ درصد است. بازده طبق رابطه ۳ محاسبه می‌گردد:

$$\text{بازده احیاء} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

در این رابطه،  $A_0$  جذب اولیه و  $A$  جذب محلول در زمان  $t$  است.

### ۳-۷-۱ تأثیر pH در احیای کاتالیزوری متیلن آبی

جهت تأثیر pH در فرآیند کاتالیزوری به وسیله نانوذرات مس، زمان احیای کامل متیلن آبی در سه محیط قلیایی، خنثی و اسیدی مورد بررسی قرار گرفت. با افزودن یک میلی‌لیتر محلول NaOH ۰/۱ مولار به مخلوط متیلن آبی، سدیم بورهیدرید و نانوذرات مس ( $\text{pH}=12.0$ )، در کسری از ثانیه رنگ متیلن آبی به‌طور کامل ناپدید شد؛ در صورتی که با اضافه کردن ۲۵ میلی‌لیتر HCl ۰/۱ مولار ( $\text{pH}=4.0$ ) تغییر رنگ اندکی در طی ۵ ساعت اولیه مشاهده شد. با گذشت زمان بیشتر، دیگر تغییر رنگی رخ نداد و رنگ آبی محلول حتی بعد از گذشت ۷ روز به‌طور کامل ناپدید نشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت: در حضور مقادیر معینی از نانوذرات، سرعت واکنش احیای متیلن آبی در محیط قلیایی بیشتر از محیط خنثی و آن هم بیش‌تر از محیط اسیدی است. در واقع نانوذرات مس در محیط قلیایی فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهد و واکنش احیاء را در زمان کوتاه‌تری به اتمام می‌رساند.

علت این رفتار را می‌توان به صورت زیر توجیه کرد: وجود یون  $\text{H}^+$  اضافی در محیط اسیدی، می‌تواند برهمکنش رنگ کاتیونی مثل متیلن آبی را در سطح نانوذرات مس محدود کند. از آن سو، وجود یون  $\text{OH}^-$  اضافی در محیط قلیایی، موجب افزایش بار منفی بر سطح نانوذرات و متعاقب آن، رنگ کاتیونی مثل متیلن آبی بیشتری بر سطح نانوذرات جذب و میزان انتقال الکترونی بیشتری انجام یافته و سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

## ۳-۷-۲ تأثیر غلظت اولیه محلول متیلن آبی

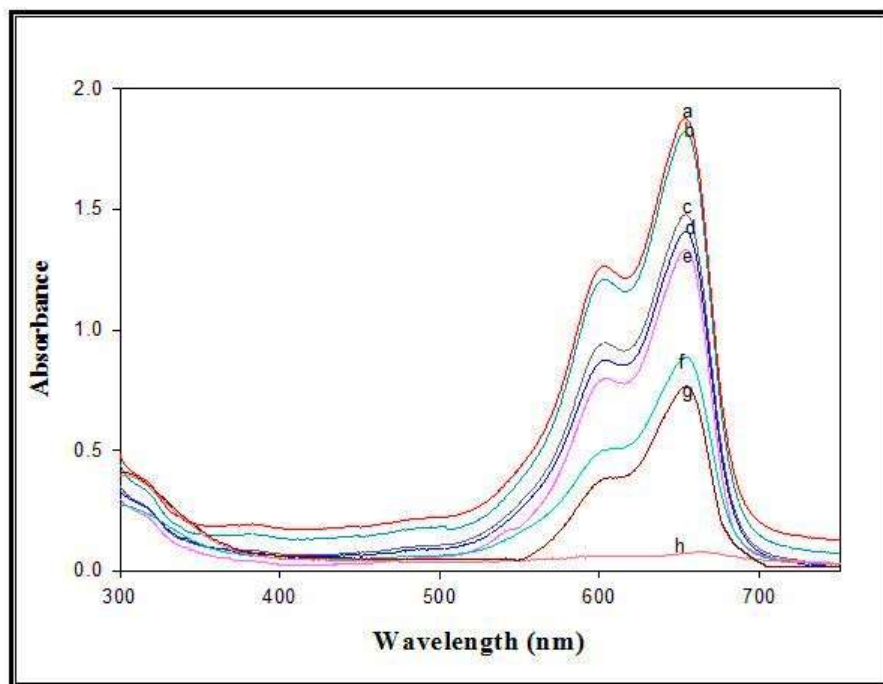
جهت بررسی تأثیر مقدار غلظت محلول متیلن آبی نسبت به زمان احیای آن، غلظت‌های متفاوتی از محلول متیلن آبی (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm) در واکنش احیاء بکار گرفته و زمان احیای کامل آن اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است. زمان احیای کامل در غلظت‌های ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm از محلول متیلن آبی در حضور ۰/۰۰۱۰ گرم از نانوذرات مس به همراه ۲۵ میلی‌لیتر محلول سدیم بور هیدرید ۲۰۰ ppm به ترتیب ۱۵، ۲۵ و ۲۸ دقیقه طول کشید. نتایج نشان داد در مقادیر معینی از نانوذرات مس و سدیم بور هیدرید، با افزایش غلظت رنگ متیلن آبی، زمان بیشتری برای احیای کامل آن، لازم است. از طرفی، در این سه غلظت از محلول متیلن آبی، به دلیل کنترل بهتر زمان واکنش نسبت به دو غلظت ۱۰ و ۲۰ ppm، نتایج مطلوب‌تری برای بررسی سینتیکی می‌توان انتظار داشت.

جدول ۱ تأثیر غلظت متیلن آبی در فرآیند کاتالیزوری به وسیله نانوذرات مس\*

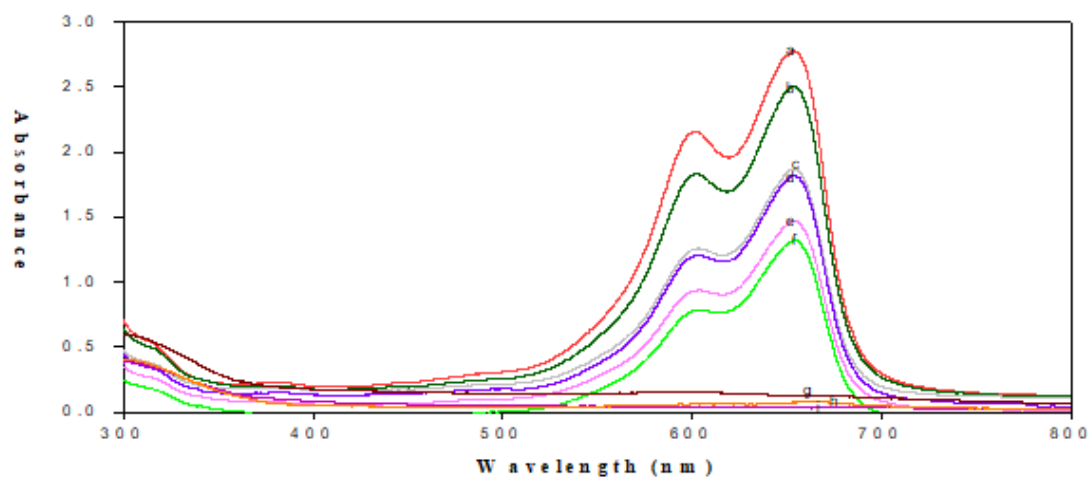
غلظت متیلن آبی / ppm	دقیقه/زمان
۱۰	۰/۵
۲۰	۲
۳۰	۱۵
۴۰	۲۵
۵۰	۲۸

\* مقادیر نانو کاتالیزور و  $\text{NaBH}_4$  به ترتیب ۰/۰۰۱۰ گرم و ۲۵ میلی‌لیتر ۲۰۰ ppm است.

همچنین تغییرات جذب محلول متیلن آبی در گستره طول موج ۳۰۰ الی ۷۰۰ نانومتر در زمان‌های متفاوت از شروع واکنش احیاء در شرایط: ۲۵ میلی‌لیتر محلول  $\text{NaBH}_4$  ۲۰۰ ppm، ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس و ۲۵ میلی‌لیتر محلول متیلن آبی با غلظت‌های متفاوت: ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm، ثبت و به ترتیب در شکل‌های ۸ الی ۱۰ نشان داده شده است.

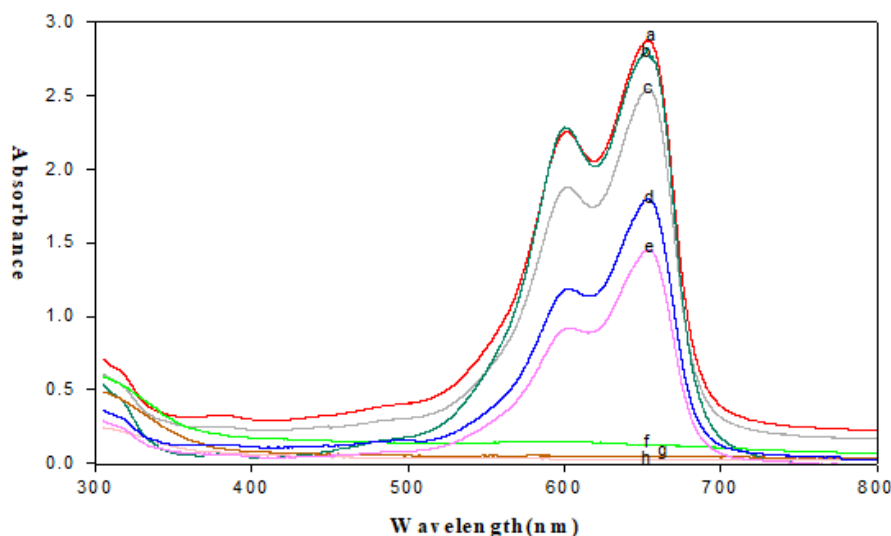


شکل ۸ طیف جذب محلول متیلن آبی ۳۰ ppm، در زمان‌های متفاوت: (a) شروع واکنش، (b) ۲ دقیقه، (c) ۴ دقیقه، (d) ۶ دقیقه، (e) ۸ دقیقه، (f) ۱۰ دقیقه، (g) ۱۲ دقیقه و (h) ۱۵ دقیقه. شرایط واکنش: ۲۵ mL محلول متیلن آبی ۳۰ ppm، ۲۵ mL محلول  $\text{NaBH}_4$  با غلظت ۲۰۰ ppm و ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس.



شکل ۹ طیف جذب الکترونی محلول متیلن آبی ۴۰ ppm، در زمان‌های متفاوت: (a) شروع واکنش، (b) ۳ دقیقه، (c) ۶ دقیقه، (d) ۹ دقیقه، (e) ۱۲ دقیقه، (f) ۱۵ دقیقه، (g) ۱۸ دقیقه، (h) ۲۱ دقیقه و (i) ۲۵ دقیقه. شرایط واکنش: ۲۵ mL محلول متیلن آبی ۴۰ ppm، ۲۵ mL محلول  $\text{NaBH}_4$  با غلظت ۲۰۰ ppm و ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس.



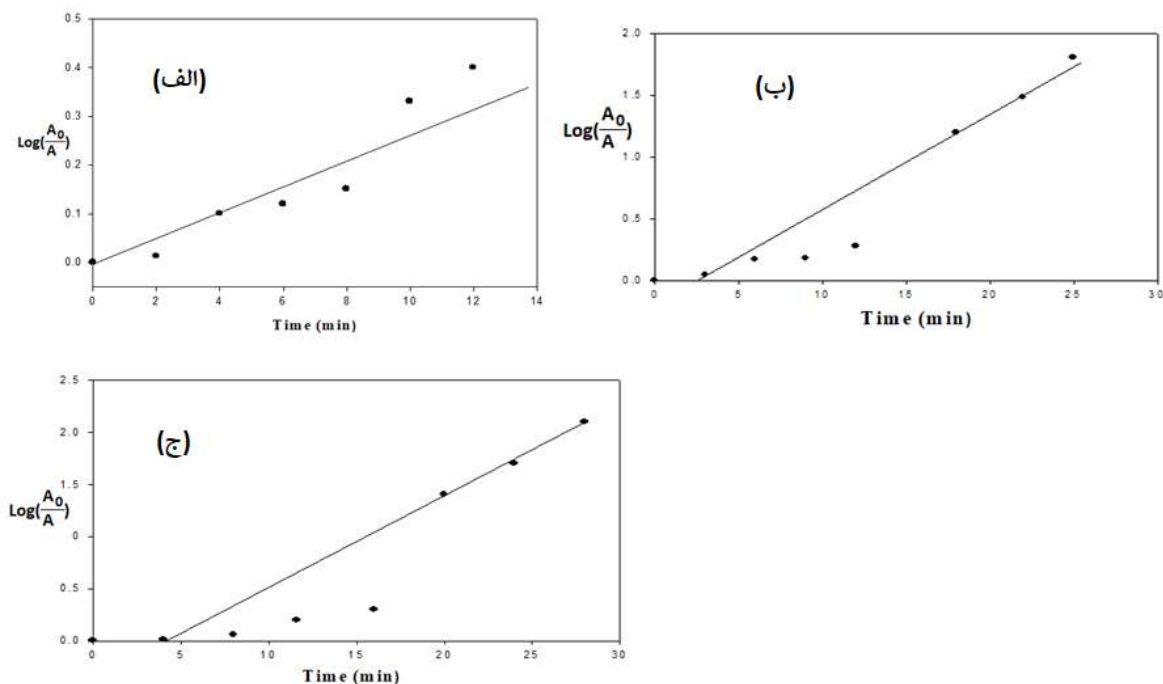


شکل ۱۰ طیف جذب الکترونی محلول متیلن آبی ۵۰ ppm، در زمان‌های متفاوت: (a) شروع واکنش، (b) ۴ دقیقه، (c) ۸ دقیقه، (d) ۱۲ دقیقه، (e) ۱۶ دقیقه، (f) ۲۰ دقیقه، (g) ۲۴ دقیقه و (h) ۲۸ دقیقه.

شرایط واکنش: ۲۵ mL محلول متیلن آبی ۵۰ ppm، ۲۵ mL محلول  $\text{NaBH}_4$  با غلظت ۲۰۰ ppm و ۰/۰۰۱۰ گرم نانوذرات مس.

همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود با گذشت زمان واکنش، مقدار جذب محلول رنگی به واسطه واکنش متیلن آبی با  $\text{NaBH}_4$  در حضور نانوذرات مس، کاهش می‌یابد و متعاقب آن مقدار زیادتری از متیلن آبی احیاء یا تخریب می‌شود و سرانجام به ترتیب طی ۱۵، ۲۵ و ۲۸ دقیقه، مقدار جذب محلول رنگی به صفر می‌رسد. یعنی متیلن آبی به ترتیب طی ۱۵، ۲۵ و ۲۸ دقیقه در غلظت‌های ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm به‌طور کامل احیاء شده و در اثر احیای آن، رنگ محلول از بین می‌رود. این داده‌ها حاکی از آن است که سرعت واکنش احیاء با زیاد شدن غلظت رنگ، کاهش می‌یابد. چون زمان تخریب طولانی‌تر می‌شود. این رفتار به دلیل آن است که با ثابت ماندن مقدار کاتالیزور و زیاد شدن غلظت رنگ، سطح نانوذرات (کاتالیزور) از مولکول‌های متیلن آبی اشباع می‌شود و عامل کاهنده یعنی  $\text{NaBH}_4$  ممکن است نتواند تماس خوبی با سطح نانوذرات مس داشته باشد.

همچنین جهت بررسی سینیتیک واکنش احیاء، تغییرات  $\log\left(\frac{A_0}{A}\right)$  محلول متیلن آبی برحسب زمان احیاء در غلظت‌های مختلف ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm متیلن آبی بررسی و نتایج آنها در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند. در این رابطه  $A_0$ ، جذب اولیه محلول متیلن آبی در غیاب نانوذرات مس و  $A$  جذب محلول متیلن آبی در حضور نانوذرات مس در زمان مورد بررسی است.



شکل ۱۱ تغییرات  $\log\left(\frac{A_0}{A}\right)$  محلول برحسب زمان احیاء در غلظت‌های مختلفی از: (الف) ۳۰ ppm، (ب) ۴۰ ppm و (ج) ۵۰ ppm از محلول متیلن آبی. همانطوری که در هر یک از شکل‌های ۱۱ مشاهده می‌شود با افزایش زمان واکنش احیاء، مقدار  $\log\left(\frac{A_0}{A}\right)$  محلول متیلن آبی برای هر سه غلظت آن: ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm، زیاد شده و نمودار خطی با شیب مثبت بدست می‌آید. یعنی با گذشت زمان تماس واکنش، سرعت احیای متیلن آبی در حضور کاتالیزور (نانوذرات مس) افزایش می‌یابد. نمودار خطی نشان می‌دهد که سینیتیک واکنش احیای متیلن آبی در این غلظت‌ها، از قانون سرعت شبه مرتبه اول پیروی ( $R = K [MB]$ ) و مقدار ثابت سرعت آنها به ترتیب برابر ۰/۰۹۲، ۰/۰۸۳ و ۰/۰۷۶  $\frac{1}{\text{min}}$  است. یعنی در حضور مقادیر معینی از نانوذرات مس و سدیم بورهیدرید، هرچه غلظت متیلن آبی زیادتر گردد؛ ثابت سرعت احیای آن کوچک‌تر و متعاقب آن سرعت واکنش احیای متیلن آبی هم کاهش می‌یابد.

### ۳-۷-۳ تأثیر مقدار نانوذرات مس

جهت بررسی تأثیر مقدار نانوکاتالیزور (نانوذرات مس) در احیای محلول متیلن آبی، مقادیر متفاوتی از نانوذرات مس (۰/۰۱۰، ۰/۰۵۰، ۰/۱۰۰ و ۰/۱۵۰ گرم) به مخلوطی از ۲۵ میلی‌لیتر محلول  $\text{NaBH}_4$  ۲۰۰ ppm و ۲۵ میلی‌لیتر محلول متیلن آبی با غلظت‌های مختلف: ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm افزوده و زمان احیای کامل محلول متیلن آبی در حضور این مقادیر از نانوذرات اندازه‌گیری و نتایج آنها در جدول ۲ آورده شده است. نتایج جدول نشان می‌دهد در غلظت ۴۰ ppm از محلول متیلن آبی و مقدار معینی  $\text{NaBH}_4$ ، با افزایش مقدار نانوذرات مس، از ۰/۰۱۰ گرم به ۰/۰۲۵۰ گرم، زمان واکنش احیاء از ۲۵ دقیقه به ۵ ثانیه کاهش می‌یابد. یعنی با افزایش نانو ذرات مس، واکنش احیاء در زمان کوتاه‌تر و با سرعت زیادتری انجام می‌گیرد. چنین

افزایش سرعت واکنش با زیاد شدن نانوذرات مس برای محلول متیلن آبی با غلظت‌های ۳۰ و ۵۰ ppm هم رخ می‌دهد. باور بر این است که نانوذرات Cu در نقش رله الکترونی عمل می‌کنند. یعنی الکترون را از  $\text{BH}_4^-$  (دهنده) به متیلن آبی (گیرنده) انتقال می‌دهند. یون  $\text{BH}_4^-$  هسته دوست نسبت به نانوذرات Cu است؛ در حالی که متیلن آبی نسبت به آن الکترون دوست است [۵۸].

جدول ۲ تأثیر مقدار نانوذرات مس در احیای کاتالیزوری محلول متیلن آبی با غلظت‌های ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm.

گرم/مقدار نانوذرات مس	محلول متیلن آبی با غلظت‌های مختلف		
	۳۰ ppm	۴۰ ppm	۵۰ ppm
	دقیقه/زمان احیاء	دقیقه/زمان احیاء	دقیقه/زمان احیاء
۰/۰۰۱۰	۱۵	۲۵	۲۸
۰/۰۰۵۰	۷	۱۷	۱۹
۰/۰۱۰۰	۲	۱۴	۱۲
۰/۰۱۵۰	۲ ثانیه	۲	۴
۰/۰۲۵۰	-	۵ ثانیه	۴۰ ثانیه

شرایط واکنش: ۲۵ میلی‌لیتر محلول  $\text{NaBH}_4$  ۲۰۰ ppm و ۲۵ میلی‌لیتر محلول متیلن آبی با غلظت‌های ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ppm و مقادیر متفاوتی از نانوذرات مس.

همچنین نتایج جدول نشان می‌دهد اگر متناسب با افزایش مقدار نانوذرات مس، همزمان غلظت محلول متیلن آبی هم در واکنش احیاء افزایش یابد، فرآیند احیاء در زمان طولانی‌تری و با سرعت کمتری انجام می‌گیرد. مقایسه فعالیت کاتالیزوری برخی از نانوذرات فلزی که با استفاده از عصاره گیاهان سنتز شدند و در واکنش احیای متیلن آمین به وسیله کاهنده سدیم بورهیدرید شرکت کردند، در **جدول ۳** نشان داده شده است.

جدول ۳ مقایسه زمان احیاء، ثابت سرعت و درصد احیای متیلن آبی به وسیله سدیم بورهیدرید در حضور نانوذرات فلزی سنتزی با استفاده از عصاره گیاهان مختلف و در نقش کاتالیزور.

مرجع	درصد احیای متیلن آبی	ثابت سرعت شبه مرتبه اول $\text{min}^{-1}$	زمان احیاء دقیقه	اندازه ذرات nm	نانوذرات فلزی	عصاره گیاهی در سنتز نانوذرات فلزی
[۳۹]	۹۶	۰/۶۴۴	۸	۳۲	نقره	<i>Azadirachta indica</i>
[۴۰]	۸۲	۰/۳۳۸	۶	۱۹	نقره	<i>Peltophorum pterocarpum</i>
[۴۲]	۹۴	۰/۱۴۹	۶	۱۵	نقره	<i>Tannic acid</i>
[۴۳]	۹۲	۰/۲۴۱	۹	۱۲	طلا	<i>salmalia malabarica gun</i>
[۴۴]	۸۶	۰/۰۸۰	۱۰	۳۲	طلا	<i>Carpobrotus edulis</i>
کار حاضر	۱۰۰	۰/۰۹۲	۲	۷۰	مس	<i>garlic</i>

نتایج پژوهش حاضر، در مقایسه با ۵ پژوهش دیگر، نشان می‌دهد که زمان احیای محلول متیلن آبی به وسیله کاهنده  $\text{NaBH}_4$  و در حضور نانوذرات مس، برابر ۲ دقیقه، خیلی کوتاه و سرعت واکنش سریع تر است. همچنین در پژوهش حاضر، احیای محلول

متیلن آبی توسط نانوذرات مس بطور کامل (۱۰۰ درصد) انجام می‌گیرد، در حالیکه در سایر پژوهش میزان احیای محلول متیلن کامل انجام نمی‌گیرد.

#### ۴- نتیجه گیری نهایی

در این پژوهش برای اولین بار از یک روش کارآمد، آسان و اقتصادی از یک پیش ماده ارزان و قابل دسترس (کات کبود) و محلول آبکی عصاره سیر، نانوذرات مس تهیه شدند. در برخی موارد از سورفکتانت (یک ماده شیمیایی) در نقش محافظ و پایدارکننده در تهیه نانوذرات استفاده می‌شود، در حالی که در این کار از سورفکتانت استفاده نشد. ما در این روش تلاش کردیم به جای استفاده از مواد شیمیایی متداول تا حد امکان ترکیبات طبیعی موجود در عصاره سیر را جایگزین کنیم. در این روش سبز در مقایسه با روش‌های سنتی (فیزیکی و شیمیایی)، محصول فاقد آلودگی است و آسیب بالقوه زیست‌محیطی ندارد. همچنین استفاده از گیاهان قابل دسترس و ارزان در این تحقیق مانند سیر، از دیگر مزایای کار در مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام شده در سنتز نانوذرات مس، به‌روشنی سبز بود. نانوذرات مس حاصل، نیز از خلوص بالایی برخوردار بوده و اندازه متوسط آنها ۷۰ نانومتر بودند.

همچنین، برای اولین بار از نانوذرات مس سنتزی از عصاره گیاهان (سیر) در نقش کاتالیزور در فرآیند احیای محلول متیلن آبی توسط سدیم بورهیدرید استفاده شد که قانون سرعت آن از نوع شبه مرتبه اول با ثابت سرعت  $0.092 \text{ min}^{-1}$  است. نتایج نشان داد در مقادیر معینی از نانوذرات مس و  $\text{NaBH}_4$ ، با افزایش غلظت رنگ متیلن آبی، زمان احیای آن، طولانی‌تر و ثابت سرعت کوچکتر می‌شود. در نتیجه سرعت واکنش احیاء با زیاد شدن غلظت رنگ، کاهش می‌یابد. همچنین متناسب با افزایش مقدار نانوذرات مس، همزمان غلظت محلول متیلن آبی هم در واکنش احیاء افزایش یابد، فرآیند احیاء در زمان طولانی‌تری و با سرعت کمتری انجام می‌گیرد. در حضور مقادیر معینی از نانوذرات، سرعت واکنش احیای متیلن آبی در محیط قلیایی بیش‌تر از محیط خنثی و آن‌هم بیش‌تر از محیط اسیدی بوده است.

#### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی شاهرود در انجام پژوهش حاضر، تقدیر و تشکر به عمل می‌آورند.

#### ۶- فهرست منابع و مأخذ

- [1] Dang, T.M.D., Le, T.T.T., Fribourg-Blanc, E., & Dang, M.C. (2011). The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method. *Advances in Natural Sciences: Nanosciences and Nanotechnology*, 2(2), 025004 (7 pages).
- [2] Mali, S.C., Dhaka, A., Githala, C.K., & Trivedi, R. (2020). Green synthesis of copper nanoparticles using *Celastrus paniculatus* Willd. leaf extract and their photocatalytic and antifungal properties. *Biotechnology Reports*, 27, e00518 (9 pages).

- [3] Solanki, J.N., Sengupta, R., & Murthy, Z.V.P. (2010). Synthesis of copper sulphide and copper nanoparticles with microemulsion method. *Solid State Sciences*, 12(9), 1560-1566.
- [4] Salavati-Niasari, M., Mir, N. & Davar, F. (2010). A novel precursor for synthesis of metallic copper nanocrystals by thermal decomposition approach. *Applied Surface Science*, 256(12), 4003-4008.
- [5] Kawasaki, H., Kosaka, Y., Myoujin, Y., Narushima, T., Yonezawa, T. & Arakawa, R. (2011). Microwave-assisted polyol synthesis of copper nanocrystals without using additional protective agents. *Chemical Communications*, 47 (27), 7740-7742.
- [6] Davarnejad, R., Azizi, A., Asadi, S., & Mohammadi, M. (2022). Green synthesis of copper nanoparticles using *Centaurea cyanus* plant extract: A cationic dye adsorption application, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(1), 1-14.
- [7] Imai, J., Ide, N., Nagae, S., Moriguchi, T., Matsuura, H. & Itakura, Y. (1994). Antioxidant and radical scavenging effects of aged garlic extract and its constituents. *Planta Medica*, 60(5), 417-420.
- [8] Colin-Gonzalez, A.L., Santana, R.A., Silva-Islas, C.A., Chanez-Cardenas, M.E., Santamaria, A. & Maldonado, P.D. (2012). The antioxidant mechanisms underlying the aged garlic extract and s-allyl-cysteine-induced protection. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2012, 907162 (16 pages).
- [9] Anwar, D.I. & Mulyadi, D. (2015). Synthesis of Fe-TiO<sub>2</sub> composite as a photocatalyst for degradation of methylene blue. *Procedia Chemistry*, 17, 49-54.
- [10] Vasantharaj, S., Sathiyavimal, S., Saravanan, M., Senthilkumar, P., Gnanasekaran, K., Shanmugavel, M., Manikandan, E., & Pugazhendhi, A. (2019). Synthesis of ecofriendly copper oxide nanoparticles for fabrication over textile fabrics: Characterization of antibacterial activity and dye degradation potential. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 191, 143-149.
- [11] Altaf, A., Noor, S., Sharif, Q.M., & Najeebullah, M. (2010). Different techniques recently used for the treatment of textile dyeing effluents: A review. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 32(1), 115-116.
- [12] Poursaberi, T., Ghanbarnejad, H., Shoja, M., & Yamchelu, M.B. (2013). Synthesis of copper nanoparticle-decorated graphene oxide nanocomposite and its application in azo dye degradation. *Journal of Applied Chemistry*, 8(26), 9-20. (in persion)
- [13] Masti, L., Bezaatpour, A., Bozari, N., & Azizian-Kalandaragh, Y. (2021). Photocatalytic reduction of nitro aromatic compounds to their corresponding amino aromatic compounds by rGO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Journal of Applied Chemistry*, 16(60), 109-122. (in persion)
- [14] Matin, A.A., Keshtmand, F., Khosrowshahi, E.M., Seyed-Ahmadian, S.M., Beheshti-Kovij, A., & Salamat-Ahangari, R. (2021). Synthesis of activated carbon from the waste of raisin production companies and evaluation of its use in the removal of methylene blue in comparison with commercial sorbents. *Journal of Applied Chemistry*, 17(62), 83-98. (in persion)
- [15] Erfani, M., Ansari, R., & Mousavi, H.Z. (2022). Application of medlar core powder to remove methylene blue from aqueous solution, *Journal of Applied Chemistry*, 17(64), 149-168. (in persion)

- [16] Khavidaki, H.D., Sarlak, F., & Fekri, M.H. (2023). Adsorption characteristics of amoxicillin on activated carbon from *Eucalyptus leave* and *Wheat Straw*, *Journal of Applied Chemistry*, 18(67), 9-30. (in persion)
- [17] Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zaroni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P. & Krishnan-Ayer, R. (2008). Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(4), 171-192.
- [18] Nasrollahzadeh, M., & Sajadi, S.M. (2015). Preparation of Au nanoparticles by *Anthemis xylopoda* flowers aqueous extract and their application for alkyne/aldehyde/amine A<sup>3</sup>-type coupling reactions. *RSC Advances*, 5(57), 46240-46246.
- [19] Issaabadi, Z., Nasrollahzadeh, M., & Sajadi, S.M. (2017). Green synthesis of the copper nanoparticles supported on bentonite and investigation of its catalytic activity. *Journal of Cleaner Production*, 142(4) 3584-3591.
- [20] Khodadadi, B., Bordbar, M. & Nasrollahzadeh, M. (2017). *Achillea millefolium* L. extract mediated green synthesis of waste peach kernel shell supported silver nanoparticles: Application of the nanoparticles for catalytic reduction of a variety of dyes in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 85-93.
- [21] Kumar, P.V., Jelastin-Kala, S.M., & Prakash, K.S. (2019). Green synthesis derived Pt-nanoparticles using *Xanthium strumarium* leaf extract and their biological studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103146 (8 pages).
- [22] Olajire, A.A. & Mohammed, A.A. (2019). Green synthesis of palladium nanoparticles using *Ananas comosus* leaf extract for solid-phase photocatalytic degradation of low-density polyethylene film. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103270 (9 pages).
- [23] Behravan, M., Panahi, A.H., Naghizadeh, A., Ziaee, M., Mahdavi, R., & Mirzapour, A. (2019). Facile green synthesis of silver nanoparticles using *Berberis vulgaris* leaf and root aqueous extract and its antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 148-154.
- [24] Dang, T.M.D., Le, T.T.T., Fribourg-Blanc, E., & Dang, M.C. (2011). Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method. *Advances in Natural Sciences: Nanosciences and Nanotechnology*, 2(1), 015009 (6 pages).
- [25] Zhang, Q.-L., Yang, Z.-M., Ding, B.-J., Lan, X.-Z., & Guo, Y.-J. (2010). Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20(s1), s240-s244.
- [26] Salavati-Niasari, M., Mir, N., & Davar, F. (2010). A novel precursor for synthesis of metallic copper nanocrystals by thermal decomposition approach. *Applied Surface Science*, 256(12) 4003-4008.

- [27] Park, B.K., Jeong, S., Kim, D., Moon, J., Lim, S., & Kim, J.S. (2007). Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2), 417-424.
- [28] Singh, H.P, Gupta, N., & Sharma, R.K. (2014). Ethnopharmacological Damdei plant extract assisted synthesis of copper nanoparticles and evaluation in non-enzymatic kinetics of o-dianisidine oxidation. *Journal of Biomedical and Therapeutic Sciences*, 1(1), 34-40.
- [29] Usha, S., Ramappa, K.T., Hiregoudar, Sh., Vasanthkumar, G.D., & Aswathanarayana, D.S. (2017). Biosynthesis and characterization of copper nanoparticles from tulasi (*ocimum sanctum*) leaves. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 6(11), 2219-2228.
- [30] Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S.M., & Khalaj, M. (2014). Green synthesis of copper nanoparticles using aqueous extract of the leaves of *Euphorbia esula L* and their catalytic activity for ligand-free Ullmann-coupling reaction and reduction of 4-nitrophenol. *RSC Advances*, 4(88) 47313-47318.
- [31] Nasrollahzadeh, M., & Sajadi, S.M. (2015). Green synthesis of copper nanoparticles using *Ginkgo biloba L*. leaf extract and their catalytic activity for the Huisgen [3+2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 457(2015) 141-147.
- [32] Nagpure, A.S., Mohture, V.M., & Kayarkar, A. (2022). Green synthesis of highly dispersed Cu metal nanoparticles catalysts. *Inorganic Chemistry Communications*, 146, 110118 (13 pages)
- [33] Nagar, N., & Devra, V. (2018). Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using *Azadirachta indica* leaves. *Materials Chemistry and Physics*, 213, 44-51.
- [34] Rastogi, L., & Arunachalam, J. (2013). Green synthesis route for the size controlled synthesis of biocompatible gold nanoparticles using aqueous extract of garlic (*Allium sativum*), *Advanced Materials Letters*, 4(7), 548-555.
- [35] Gupta, N., Singh, H.P., & Sharma, R.K. (2010). Single-pot synthesis: Plant mediated gold nanoparticles catalyzed reduction of methylene blue in presence of stannous chloride, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 367(1-3), 102-107.
- [36] Hemmati, S., Ahmeda, A., Salehabadi, Y., Zangeneh, A. & Zangeneh, M.M. (2020). Synthesis, characterization, and evaluation of cytotoxicity, antioxidant, antifungal, antibacterial, and cutaneous wound healing effects of copper nanoparticles using the aqueous extract of *Strawberry* fruit and L-Ascorbic acid. *Polyhedron*, 180, 114425 (12 pages).
- [37] Mahmoudvand, M., Khaksarian, M., Ebrahimi, K., Shiravand, S., Jahanbakhsh, S., Niazi, M., & Nadri, S. (2020). Antinociceptive effects of green synthesized copper nanoparticles alone or in combination with morphine. *Annals of Medicine & Surgery*, 51, 31-36.
- [38] Raina, S., Roy, A. & Bharadvaja, N. (2020). Degradation of dyes using biologically synthesized silver and copper nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13, 100278 (5 pages).

- [39] Das, P.E., Abu-Yousef, I.A., Majdalawieh, A.F., Narasimhan, S. & Poltronieri, P. (2020). Green synthesis of encapsulated copper nanoparticles using a hydroalcoholic extract of *Moringa oleifera* leaves and assessment of their antioxidant and antimicrobial activities. *Molecules* 25(3) 555-571.
- [40] Hasheminya, S.-M., & Dehghannya, J. (2020). Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using *Eryngium caucasicum* Trautv aqueous extracts and its antioxidant and antimicrobial properties. *Particulate Science and Technology*, 38(8), 1019-1026.
- [41] Ahmed, A., Usman, M., Liu, Q.-Y. Shen, Y.-Q., Yu, B. & Cong, H.-L. (2019). Plant mediated synthesis of copper nanoparticles by using *Camelia sinensis* leaves extract and their applications in dye degradation. *Ferroelectrics*, 549(1), 61-69.
- [42] Gondwal, M. & Pant, G.J.N. (2018) Synthesis and catalytic and biological activities of silver and copper nanoparticles using *Cassia occidentalis*. *International Journal of Biomaterials*, 2018, 6735426 (10 pages).
- [43] Olajire, A.A., Ifediora, N.F., Bello, M.D., & Benson, N.U. (2018). Green synthesis of copper nanoparticles using *Alchornea laxiflora* leaf extract and their catalytic application for oxidative desulphurization of model oil. *Iranian Journal of Science and Technology. Transaction A Science*, 42(2) 1935-1946.
- [44] Khansole, S.V. (2020). Study on catalytic reduction of methylene blue using silver nanoparticles synthesized via green route. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*, 10(11) 417-422.
- [45] Ogundare, S.A., Adesetan, T.O., Muungani, G., Moodley, V., Amaku, J.F., Atewolara-Odule, O.C., Yussuf, S.T., Sanyaolu, N.O., Ibikunle, A.A., Balogun, M.-S., & Van-Zyl, W.E. (2023). Catalytic degradation of methylene blue dye and antibacterial activity of biosynthesized silver nanoparticles using *Peltophorum pterocarpum* (DC.) leaves. *Environmental Science: Advances*, 2023(2), 247-256.
- [46] Al-Zaban, M.I., Mahmoud, M.A. & AlHarbi, M.A. (2021). Catalytic degradation of methylene blue using silver nanoparticles synthesized by honey. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(3), 2007-2013.
- [47] Devi, H.S., Singh, N.R. & Singh, Th.D. (2016). A benign approach for synthesis of silver nanoparticles and their application in treatment of organic pollutant. *Arabian Journal of Science and Engineering*, 41, 2249-2256.
- [48] Ganapuram, B.R., Alle, M., Dadigala, R., Dasari, A., Maragoni, V., & Guttena, V. (2015). Catalytic reduction of methylene blue and Congo red dyes using green synthesized gold nanoparticles capped by *salmalia malabarica* gum. *International Nano Letters*, 5, 215-222.
- [49] Madiehe, A.M., Moabelo, K.L., Modise, K., Sibuyi, N.R.S., Meyer, S., Dube, A., Onani, M.O. & Meyer, M. (2022). Catalytic reduction of 4-nitrophenol and methylene blue by biogenic gold



nanoparticles synthesized using *Carpobrotus edulis fruit* (sour fig) extract. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 12, 1-14.

[50] Benhadria, N., Hachemaoui, M., Zaoui, F., Mokhtar, A., Boukris, S., Attar, T., Belarbi, L., & Boukoussa, B. (2022). Catalytic reduction of methylene blue dye by copper oxide nanoparticles.

*Journal of Cluster Science*, 33(2), 1-12.

[51] Adyani, S.H., & Soleimani, E. (2019). Green synthesis of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO nanocomposites by *Punica Granatum* peel extract: Catalytic activity for reduction of organic pollutants. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(5), 2711-2730.

[52] Huaman, J.L.C., Sato, K., Kurita, S., Matsumoto, T., & Jeyadevan, B. (2011). Copper nanoparticles synthesized by hydroxyl ion assisted alcohol reduction for conducting ink. *Journal of Materials Chemistry*, 21(20), 7062-7069.

[53] Raja, S., Ramesh, V., & Thivaharan, V. (2017). Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Calliandra haematocephala* leaf extract, their antibacterial activity and hydrogen peroxide sensing capability, *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2), 253-261.

[54] Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M. & Naidu, R. (2014). Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Science of the Total Environment*, 466-467, 210-213.

[55] Soleimani, E., & Taheri, R. (2017). Synthesis and surface modification of CuO nanoparticles: Evaluation of dispersion and lipophilic properties. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 10, 167-175.

[56] Rastogi, L., & Arunachalam, J. (2011). Sunlight based irradiation strategy for rapid green synthesis of highly stable silver nanoparticles using aqueous *garlic (Allium sativum)* extract and their antibacterial potential. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1-2), 558-563.

[57] Von White, G., Kerscher, P., Brown, R.M., Morella, J.D., McAllister, W., Dean, D., & Kitchens, C.L. (2012). Green synthesis of robust, biocompatible silver nanoparticles using garlic extract, *Journal of Nanomaterials*, 2012, 730746 (21 pages).

[58] Mignani, A., Fazzini, S., Ballarin, B., Boanini, E., Cassani, M.C., Maccato, C., Barreca, D., & Nanni, D. (2015). Mild fabrication of silica-silver nanocomposites as active platforms for environmental remediation, *RSC Advances*, 5(13), 9600-9606.

