

سنتز نانوذرات کبالت روی بستر اکسید گرافن مغناطیسی و کاربرد آنها به عنوان کاتالیست قابل بازیافت و سنجش ظرفیت آنتی‌اکسیدانی

نازنین خادمی^۱ و زهرا کرمی^{۱ و ۲*}

۱- ایران، کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده علوم، گروه زیست‌شناسی

۲- ایران، کرمان، دانشگاه شهید باهنر کرمان، پژوهشکده فناوری تولیدات گیاهی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۰۱

چکیده

نانوکامپوزیت $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ از طریق یک روش سبز در دمای اتاق با استفاده از عصاره گیاه مور تلخ به عنوان یک عامل کاهش دهنده و تثبیت‌کننده سنتز شد. نانوذرات سنتز شده توسط عصاره گیاهی با روش‌های SEM ، EDX ، UV-Visible و FTIR تجزیه و تحلیل شدند و اندازه کریستالی، گروه‌های عملکردی، ریخت‌شناسی و خصوصیات مغناطیسی آنها مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا، کبالت، آهن و هیبرید نانوذرات آهن، کبالت-آهن توسط عصاره گیاهی سنتز شدند. آنالیز UV-Visible محلول نانوذرات حداکثر جذب را به ترتیب در ۳۷۰، ۴۲۲ و ۴۳۰ نانومتر نشان داد و توانایی عصاره در سنتز نانوذرات را تایید کرد. نانوذرات سنتز شده، پتانسیل بالقوه‌ایی برای تخریب آلاینده‌های رنگی به عنوان یک کاتالیزور و با استفاده از NaBH_4 به عنوان عامل کاهش‌دهنده را نشان دادند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت های $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ از توانایی بالاتری در کاهش فنل‌رد و بروموتیمول بلو نسبت به Co-Fe و Co برخوردار می‌باشند و به ترتیب با ۹۷ و ۹۷/۵ درصد باعث کاهش حداکثر جذب رنگ‌ها شدند. علاوه بر این، توانایی بالقوه آنتی‌اکسیدانی نانوذرات با استفاده از سیستم‌های مختلف آزمایشگاهی مانند شلاته‌کنندگی فلزات (FRAP)، فسفومولیدن و فعالیت‌های آنتی‌اکسیدانی ۲،۲-آزینوبیس- (۳- ایتیل بنزوتیازولین-۶-سولفونیک اسید) (ABTS) انجام شد. فعالیت رادیکال ABTS با مقادیر IC_{50} ۵۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر برای نانوکامپوزیت $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ و ۵۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر برای عصاره گیاه در مقایسه با آسکوربیک اسید به عنوان استاندارد بود. این نتایج قابلیت قابل توجه نانوذرات سنتز شده را در سنجش ظرفیت آنتی‌اکسیدانی گیاهان دارویی را نشان می‌دهد.

واژه های کلیدی: نانوذرات فلزی، کاتالیزور، آنتی‌اکسیدان، ظرفیت آنتی‌اکسیدانی

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: Karami@uk.ac.ir

مقدمه

نانوذرات دو فلزی شامل ترکیب دوفلز مختلف می‌باشند که با ایجاد خواص برتر و اثرات هم افزایی نسبت به نانوذرات تک فلزی اهمیت بیشتری دارند (۴۰ و ۳۵). اضافه کردن فلز دوم، علاوه بر اینکه منجر به تغییراتی در شکل، سطح، ریخت‌شناسی، خواص شیمیایی و فیزیکی ذره مربوط می‌شود، فعالیت کاتالیزوری را نیز افزایش داده و گزینش پذیری شیمیایی مواد را نیز تنظیم می‌کند (۲). از طرف دیگر، انرژی سطحی بالای نانوساختارها باعث تجمع نانوذرات شده و این تراکم و انباشتگی، در طی واکنش‌های کاتالیزوری مانع از کاربرد موثر آنها می‌شود. به همین دلیل استفاده از روشی مناسب برای تثبیت، به منظور دستیابی به نانوذرات فلزی با اندازه‌ی کنترل شده و توزیع یکنواخت، حائز اهمیت است. در نتیجه تثبیت آنها بر نگهدارنده‌های سخت مثل TiO_2 ، صمغ، کربن، Fe_3O_4 و پرلیت، انباشتگی ایجاد شده توسط انرژی سطحی و نیروی واندروالس بین نانوذرات را برطرف می‌کند و مشکلات پایداری، جداسازی و بازیابی را رفع می‌کند (۵-۷، ۱۷ و ۱۴). یکی از انواع مهم نگهدارنده‌ها مشتقات گرافنی هستند. گرافن یک تک لایه مسطح کربنی است که به دلیل ناحیه‌ی سطحی خاص بزرگ، هدایت الکتریکی،

پایداری شیمیایی، قیمت پایین و خواص عالی ترمودینامیکی و مکانیکی، به طور موفقیت آمیزی برای تشکیل هیبریدهای گرافن/نانوذرات به کار گرفته شده است (۶، ۷ و ۴۰).

همچنین، ادغام اکسید گرافن (GO) یا اکسید گرافن یافته (rGO) با نانوذرات آهن موجب تشکیل نانو ترکیبات مغناطیسی شده که آن‌ها را هیبرید مغناطیسی مبتنی بر اکسید گرافن آهن می‌نامند (۵). این ترکیبات خواصی مانند نسبت سطح به حجم بالا و پراکندگی در محیط واکنش دارند و امکان جداسازی آسان از مخلوط واکنش با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی وجود دارد به طوری که کاتالیزورهای جدا شده به طور مکرر استفاده شده و برای چرخه‌های بعدی واکنش بازیابی می‌شوند که منجر به ایجاد کاتالیزورهای اقتصادی‌تر در مقایسه با نوع غیربازیابی شونده شده‌اند (۳۸).

نانوذرات کبالت به عنوان کاتالیزور واکنش‌های کاهش فوتوکاتالیزوری Cr، واکنش‌های استخراج اکسیژن و هم‌چنین در واکنش‌های الکتروشیمیایی به منظور تولید الکتروود کاربرد دارند. نانوذرات اکسید کبالت به علت مقاومت بالا در برابر خوردگی و اکسید شدن در زندگی روزمره کاربردهای متنوعی دارند (۸، ۹ و ۳۸). روش‌های سنتز شیمیایی و فیزیکی برای سنتز نانوذرات فلزی موثرند، اما محدودیت‌های زیادی، مانند: ۱. استفاده از مواد شیمیایی گران، سمی و حلال‌های آبی قابل اشتغال. ۲. به کار-گیری عوامل پایدارکننده ای مثل، پلیمرهای طبیعی و مصنوعی به علت ناپایداری و تمایل به ته‌نشینی و انباشتگی نانوذرات. ۳. افزایش هزینه ساخت و هدر رفتن انرژی به منظور حذف باقی‌مانده‌ها و ضایعات تولیدی (۲۸).

به دلیل معایب متعدد روش‌های سنتزی ذکر شده، امروزه استفاده از روش‌های زیستی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. روش‌های بیولوژیکی مبتنی بر استفاده از عصاره گیاه، باکتری، قارچ، جلبک، سیانو باکتری‌ها، دیاتوم و آنزیم‌ها هستند. بیوسنتز نانوذرات روش سنتز اقتصادی و زیست محیطی است که شامل مواد غیرسمی و ارزان است. هم‌چنین، امکان برخورداری از فرآیند مهم، تولید اندازه‌ی کنترل شده نانوذرات اکسید فلزی، با استفاده از عصاره گیاه به عنوان عامل کاهش‌دهنده و پوشش‌دهنده‌ی اکسید فلزات وجود دارد. ترکیبات فنولی موجود در عصاره گیاه خواص آنتی‌اکسیدانی دارند که در روند کاهش یون‌های فلزی موثر است. محتوای پروتئینی، لیپیدی و آمینواسیدی باعث پایدارسازی نانوذرات و جلوگیری از تجمع می‌شود (۶، ۷ و ۹). تاکنون سنتز سبز نانوذرات کبالت با استفاده از عصاره گیاهانی مثل *Calotropis procera*، *Calotropis gigantea*، *Aspalathus linearis* و *Punica granatum* صورت گرفته است (۹، ۱۳ و ۳۴). هم‌چنین سنتز چندین نانو ذره دوفلزی مبتنی بر آهن از جمله Fe/Pd، Fe-Cu، Fe-Ni و Fe/Zn گزارش شده است (۱۱، ۲۲، ۳۳ و ۳۶). ولی تاکنون گزارشی مبنی بر سنتز سبز نانوذرات دوفلزی کبالت-آهن ارائه نشده است.

مورتلخ با نام علمی *Salvia mirzayanii* از خانواده نعنائیان، یکی از گونه‌های بومی کشور است که در استان‌های بوشهر، خوزستان، سیستان و بلوچستان، فارس، کرمان و هرمزگان رویش دارد. جنس *salvia* تقریباً ۹۰۰ گونه را شامل می‌شود که در سراسر جهان گسترش یافته است که ۱۷ مورد آن در ایران بومی هستند. این گونه‌ها به طور وحشی در صخره‌ها و دامنه‌ها در منطقه‌ی هرمزگان و جنوب استان فارس رشد می‌کنند (شکل ۱). ترکیبات اصلی حاوی محتوای فنولی شامل تریپل استات، لینالول استات، ۱ و ۸ سیننول است. آنالیز شیمیایی گیاهی این گونه‌ها بسیاری از ترکیبات پلی‌ساکاریدی، استرول‌ها، روغن‌های ضروری و کومارین فلاونوئیدها و گلیکوزیدها را نشان می‌دهد. خواص آنتی‌اکسیدانی ترکیبات ثانویه گیاهان، زمینه‌ی بسیاری از کاربردها را تشکیل داد. بسیاری از مطالعات، فعالیت آنتی‌اکسیدانی، ضد میکروبی و ضد ویروسی بعضی گونه‌های *salvia* را نشان داده است (۴ و ۲۴).

در این پروژه، با توجه به ویژگی‌های قابل توجه نانوذرات کبالت از جمله قابلیت کاتالیستی آنها، سنتز سبز آنها با استفاده از عصاره گیاه مور تلخ انجام شده است. علاوه بر این، به منظور جلوگیری از تجمع و انباشتگی نانوذرات از نگره دارنده اکسید

گرافن استفاده شده است. استفاده از نانوذرات آهن، علاوه بر اثر سینرژیستی در ویژگی کاتالیستی نانوذرات کبالت، بازیافت آنها را از محیط واکنش آسانتر می‌کند. نانوذرات سنتز شده تحت آنالیزهای ریخت‌شناسی قرار گرفته و قابلیت‌های آنها بعنوان کاتالیست نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

تهیه عصاره‌ی سلولی گیاه مورتلخ

ابتدا برگ‌های تازه تهیه‌شده‌ی گیاه مورتلخ از مناطق جنوب استان فارس جمع‌آوری و توسط آسیاب برقی به قطعات خیلی کوچک تبدیل شد. ۲ گرم از پودر گیاه به ۸۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر در یک ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری اضافه و به مدت نیم ساعت روی همزن قرار داده شد تا به خوبی هم زده شود.



شکل ۱) گیاه مورتلخ در مناطق جنوب استان فارس، این گونه به طور وحشی در صخره‌ها و دامنه‌ها در منطقه‌ی جنوب استان فارس رشد می‌کند و در فصل بهار گل‌هایی به رنگ بنفش تا صورتی می‌دهند.

سپس در بن ماری با دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شد تا سرد شود. عصاره‌ی آبی تهیه شده با سرعت ۸۰۰۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس از طریق کاغذ واتمن فیلتر شد و محلول به دست‌آمده را در یک ظرف شیشه‌ای سربسته قرار داده و در یخچال برای محافظت بیشتر نانوذرات و مطالعات بعدی نگهداری شد.

سنتز نانوذرات

۰/۱ گرم $FeCl_3$ با ۱۵ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری مخلوط شده و روی استیرر قرار داده شد تا به خوبی هم زده شود. سپس ۱۵ میلی‌لیتر از عصاره تازه تهیه‌شده‌ی گیاه مورتلخ به صورت تدریجی و قطره قطره به محلول یونی فلز اضافه شد. رنگ آن در ابتدا قهوه‌ای و به تدریج با تشکیل نانوذرات و کاهش یون‌های فلزی به نانوذرات، محلول سیاه رنگی به دست آمد. سپس چند قطره از محلول $NaOH$ به آن اضافه شد و هم زدن به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق ادامه یافت. پیشروی واکنش توسط اسپکتروسکوپی UV-Vis بررسی شد. پس از تکمیل کاهش و سنتز نانوذره، محصول سیاه به دست آمده با سرعت ۸۰۰۰ rpm به مدت بیست دقیقه سانتریفیوژ شد. پس از شستشو رسوب، محصول نهایی در پلیت‌های شیشه‌ای ریخته شد و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در آن قرار داده شد و پس از ۲۴ ساعت، نانوذرات خشک شدند که منجر به تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 شده‌اند. برای سنتز نانوذرات اکسید کبالت، ۰/۲۵ گرم کلرید کبالت به ۵ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده اضافه شد. محلول به خوبی هم زده شد تا نمک‌های صورتی رنگ آن کاملاً حل شوند. بقیه مراحل به روشی مشابه با سنتز نانوذرات آهن انجام شد. برای سنتز نانوذره دوفلزی اکسید آهن و اکسید کبالت نیز به روشی مشابه، ابتدا نانوذرات اکسید آهن سنتز شد و سپس مراحل سنتز نانوذرات اکسید کبالت طبق روش توضیح داده شده، انجام شد.

سنتز نانوکامپوزیت اکسید آهن و کبالت به همراه اکسید گرافن کاهش یافته نیز به روش مشابهی صورت گرفت. با این تفاوت که در مرحله اول پس از حل شدن ۰/۱ گرم نمک کلرید کبالت در ۱۵ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده، ۰/۱۲ میلی‌گرم گرافن را در ۱۵ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده حل و به آن اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه اجازه داده شد تا به صورت یکنواخت در محلول پراکنده شود. سایر مراحل نیز طبق روش توضیح داده شده، انجام شد.

سنتز گرافن اکسید

۰/۵ گرم گرافیت با حجم ۳:۱ با H_2SO_4 و HNO_3 تغلیظ شد. پس از ۲۴ ساعت، ۱۲۰ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده به محلول نهایی اضافه شده و سانتریفیوژ شد. بعد از خشک شدن آن، ۰/۵ گرم از محصول را با ۱۱۰ میلی‌لیتر H_2SO_4 مخلوط کرده و ۱/۳ گرم پتاسیم پرمنگنات را به صورت تدریجی به مدت یک ساعت به آن اضافه شد. محصول نهایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد (۲۶). سپس ۳۰۰ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده به صورت تدریجی به واکنش اضافه کرده و واکنش با اضافه شدن نسبت حجمی ۳:۱ محلول آبی H_2O_2 پایان یافت. سپس مخلوط واکنش ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شده و سپس ۳ مرتبه با HCl و سپس ۳ بار با آب یون زدایی شده شست و شو داده شد. پس از آن محلول نهایی در پلیت قرار داده و در دمای ۶۰ درجه به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد.

بررسی خصوصیات ریخت‌شناسی نانوذرات

به منظور آنالیز خصوصیات ریخت‌شناسی نانوذرات سنتز شده و عناصر تشکیل دهنده آن‌ها، نانوذرات سنتز شده در آون خشک شده و خصوصیات ریخت‌شناسی آنها توسط SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت.

کاهش رنگ‌های فنول رد و بروموتیمول بلو

برای کاهش رنگ فنول رد، ۳/۵ میلی‌گرم رنگ فنول رد همراه با ۲ میلی‌لیتر آب یون زدایی شده به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی به خوبی هم زده شد. سپس ۵/۶ میلی‌گرم $NaBH_4$ به یک میلی‌لیتر آب یون زدایی شده اضافه شد. هم چنین یک میلی‌گرم نانوذره در یک میلی‌لیتر آب یون زدایی شده حل شد. محلول حاوی $NaBH_4$ به محلول رنگ فنول رد اضافه شده و حداکثر جذب رنگ و محلول $NaBH_4$ با استفاده از دستگاه UV-Vis در طول موج ۵۶۰ نانومتر سنجش شد. سپس کامپوزیت نانوذره کبالت-آهن/اکسید گرافن کاهش یافته به صورت قطره قطره روی رنگ فنول رد ریخته شد و به صورت متوالی هر ۵ دقیقه یک بار جذب آن به مدت ۵۰ دقیقه سنجش شد. با همین مقادیر رنگ و $NaBH_4$ ، این تست برای نانوذره تک فلزی کبالت و دو فلزی کبالت-آهن نیز بررسی شد. برای کاهش رنگ بروموتیمول بلو توسط نانوذرات، مقدار یک میلی‌گرم رنگ بروموتیمول بلو را با یک میلی‌لیتر آب یون زدایی شده مخلوط کرده و به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس ۱/۸ میلی‌گرم $NaBH_4$ را در یک میلی‌لیتر آب یون زدایی شده حل کرده و روی محلول رنگ بروموتیمول بلو ریخته شد. سایر مراحل طبق روش فوق انجام شد.

بررسی فعالیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات

ظرفیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات سنتز شده با استفاده از روش‌های فسفومولیدنیوم یا ظرفیت آنتی‌اکسیدانی کل TAC و قدرت کاهش‌دهی یون فریک و نیز روش ABTS مورد بررسی قرار گرفت.

روش کلی آنتی‌اکسیدانی (TAC)

۰/۳ میلی‌لیتر از عصاره با ۳ میلی‌لیتر محلول واکنشگر (۴ میلی‌مولار آمونیوم مولیبدات، ۲ میلی‌مولار سدیم فسفات و ۰/۶ مولار سولفوریک اسید) مخلوط شد و در ۹۵ درجه به مدت ۹۰ دقیقه انکوبه گردید. پس از سرد شدن، جذب در ۶۹۵ نانومتر بررسی شد.

قدرت کاهندگی (FRAP)

غلظت‌های مختلف نانوذره در مقدار ۰/۷۵ میلی‌لیتر با حجم مساوی بافر فسفات ۰/۲ مولار، pH 6.6 و محلول یک درصد $K_3[Fe(CN)_6]$ مخلوط شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه قرار داده شد. محلول ۱۰ درصد تری کلرواستیک اسید (TCA) برای توقف واکنش اضافه گردید و سپس با سرعت ۱۲۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. بعد از اضافه شدن $FeCl_3$ (0.1%) به مایع رویی رقیق شده به مدت ۱۰ دقیقه، جذب در ۷۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. افزایش جذب واکنش نشان‌دهنده‌ی کاهندگی عصاره است.

آماده سازی محلول ABTS

ابتدا محلول ABTS ۷ میلی‌مولار و محلول پتاسیم پرسولفات ۲/۴۵ میلی‌مولار با نسبت ۲:۱ (v/v) ترکیب شد. سپس به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۳۰ درجه در محیط تاریکی قرار داده شد. محلول جدید ABTS تشکیل شده با اتانول رقیق شده و جذب در طول موج ۷۳۴ نانومتر، خوانده شد. ۵۰ میکرولیتر از نانوذرات با غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۴۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۲۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۴۰۰ میکرولیتر محلول ABTS مخلوط گردید. واکنش در دمای ۲۵ درجه به مدت ۱۰ دقیقه در تاریکی قرار داده و جذب آن در ۷۳۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. محلول ABTS بدون هیچ آنتی‌اکسیدانی به‌عنوان ۱۰۰ درصد استفاده شد و درصد مهارکنندگی محاسبه گردید.

نتایج

اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری UV-Vis

روند کاهش زیستی نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها در محلول‌های آبی در مقایسه با آب یون زدایی شده به عنوان نمونه‌ی خالی در محدوده‌ی طول موج ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر توسط طیف UV-Vis انجام شد (شکل ۲).

آنالیز UV-Vis عصاره‌ی گیاه مور تلخ

طیف UV-Vis عصاره‌ی گیاه در بخش (A) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که این گیاه در محدوده‌ی ۲۲۰ تا ۵۸۰ نانومتر جذب دارد. بالاترین جذب در ناحیه‌ی ۴۰۵ نانومتر مشخص شد.

خصوصیات نانوذرات کبالت

طیف UV-Vis نانوذره‌ی کبالت سنتز شده با استفاده از عصاره‌ی گیاه در بخش (B) نشان داده شده است. تشکیل نانوذرات کبالت مبتنی بر تغییر رنگ مخلوط واکنش از صورتی $CoCl_2$ به قهوه‌ای در دمای اتاق در مدت زمان ۲۰ دقیقه است. این فرآیند توسط اسپکتروفوتومتری UV-Vis دنبال می‌شود که به‌صورت متداول برای توصیف نانوذرات فلزی سنتز شده به کار می‌رود. تغییر رنگ مخلوط دلالت بر تشکیل نانوذرات کبالت دارد. بالاترین پیک جذب در ۳۷۰ نانومتر مشاهده شد.

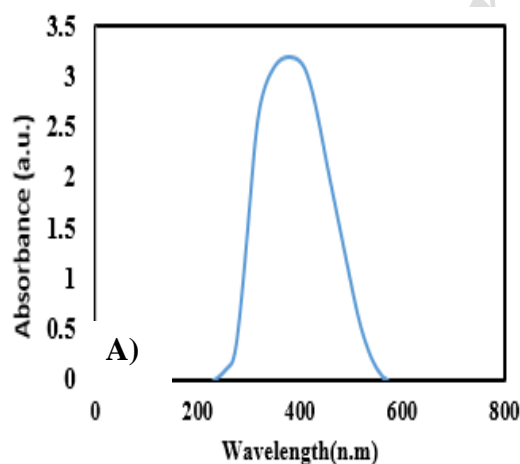
خصوصیات نانوذره‌ی آهن

پس از اضافه کردن عصاره‌ی گیاه به محلول زرد رنگ $FeCl_3$ محیط واکنش، تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 با تغییر رنگ تدریجی مخلوط واکنش مشاهده شد. سنتز نانوذرات را از رنگ قرمز پررنگ به قهوه‌ای تیره نشان داد. مولکول‌های زیست فعال مانند

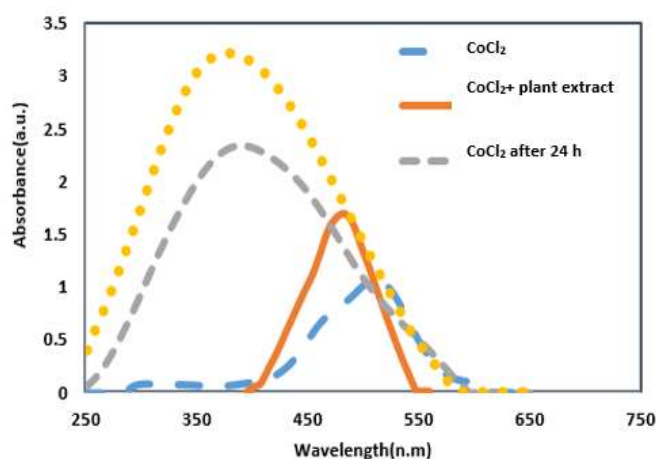
گروه‌های فنولی و فنولیک اسید موجود در عصاره گیاه به‌عنوان عوامل کاهش‌دهنده و عملکردسازی سطحی عمل می‌کنند. مولکول‌های زیست‌فعال مانند گروه‌های هیدروکسیل و آمین در عصاره گیاه تمایل به پیوستن به یون‌های Fe^{3+} و تشکیل هیدروکسید فریک را دارند که بعضی هم توسط سایر مواد زیست‌فعال دیگر به‌منظور تشکیل نانوذرات Fe_3O_4 کاهش می‌یابند. علاوه بر این، توصیف نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده توسط اسپکتروسکوپی UV-Vis انجام شد که پیک مشخص در ۴۴۲ نانومتر در بخش C) نشان داده شد.

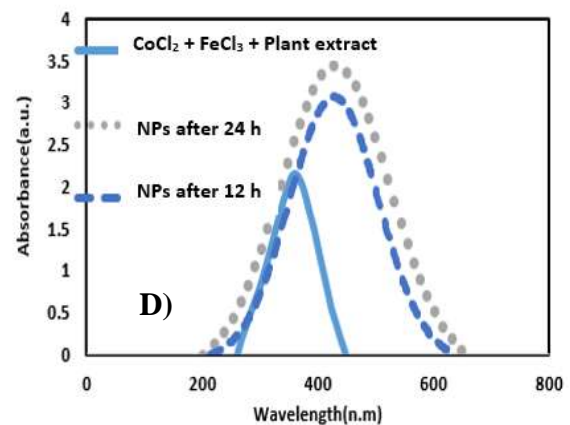
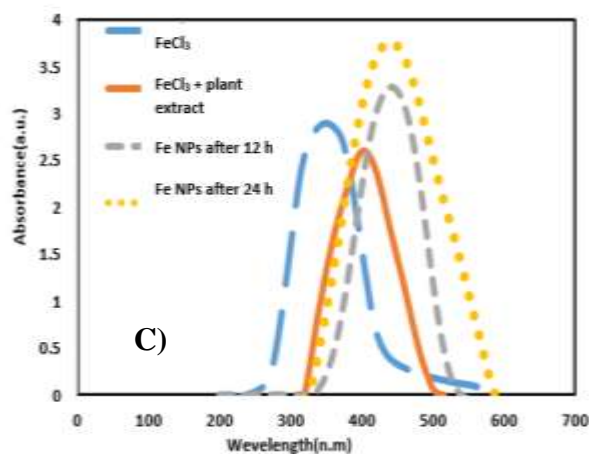
خصوصیات ناذرات دو فلزی Co-Fe

محلول نانوذرات حاوی Co-Fe و هم‌چنین محلول‌های نمکی آن‌ها در طول‌موج‌های ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفومتر تجزیه و تحلیل شدند. پس از مخلوط عصاره و یون‌های فلزی در محیط قلیایی نانوذرات سنتز شدند و به قهوه‌ای پر رنگ تبدیل شدند. رسوب قهوه‌ای رنگ پس از سانتریفیوژ و شست و شو از رنگ قهوه‌ای به مشکی تبدیل می‌شود. نتایج آنالیز UV-Vis در بخش D) بالاترین جذب را در ناحیه‌ی ۴۲۸ نانومتر نشان دادند. شیف‌ت ایجاد شده در نمودارها به علت برهمکنش نانوذرات با عصاره و تغییر رنگ و در نتیجه تغییر طول‌موج بیشینه ترکیبات می‌باشد.



B)





شکل ۲) (A) طیف UV-Vis گیاه مور تلخ، (B) طیف UV-Vis نانوذرات کبالت بلافاصله بعد از مخلوط شدن با عصاره گیاه و بعد از ۲۴ ساعت پس از انکوباسیون در دمای اتاق، (C) طیف UV-Vis نانوذرات آهن بلافاصله بعد از مخلوط شدن با عصاره گیاه، بعد از ۱۲ و ۲۴ ساعت پس از انکوباسیون در دمای اتاق، (D) طیف UV-Vis نانوذرات دو فلزی کبالت-آهن بلافاصله بعد از مخلوط شدن با عصاره گیاه، بعد از ۱۲ و ۲۴ ساعت پس از انکوباسیون در دمای اتاق. نتایج در بخش‌های C و D) بالاترین جذب را در ناحیه ۴۲۸ نانومتر نشان می‌دهند. در مقایسه با نتایج بخش‌های A و B) شیفیت ایجاد شده در نمودارها به علت برهمکنش نانوذرات با عصاره و تغییر رنگ و در نتیجه تغییر طول موج بیشینه ترکیبات می‌باشد.

خصوصیات نانوکامپوزیت Co/Fe₂O₃/rGO

پیشروی تشکیل و پایداری نانوذرات توسط اسپکتروفوتومتری UV-Vis بررسی شد که در سه مرحله انجام می‌شود. در ابتدا با اضافه کردن عصاره گیاه مور تلخ به درون یون‌های FeCl₃ نانوذرات Fe₃O₄ با تبدیل رنگ محلول از زرد به مشکی تشکیل می‌شوند که نشان دهنده فعالیت بالای کاهشی عصاره است. در مرحله دوم سنتز Fe₃O₄ توسط روش هم رسوبی است که بعد از اضافه کردن محلول NaOH به درون محلول نمکی Fe₃O₄ انجام شد. در نتیجه‌ی تشکیل Fe₃O₄/rGO توسط ترکیبات فنولی عصاره گیاه پوشش‌دهی می‌شود و در مرحله آخر یون‌های کبالت روی سطح Fe₃O₄/rGO از طریق برهمکنش با ترکیبات فنولی جذب می‌شوند و توسط آن‌ها کاهش می‌یابند و به نانوذرات کبالت تبدیل می‌شوند.

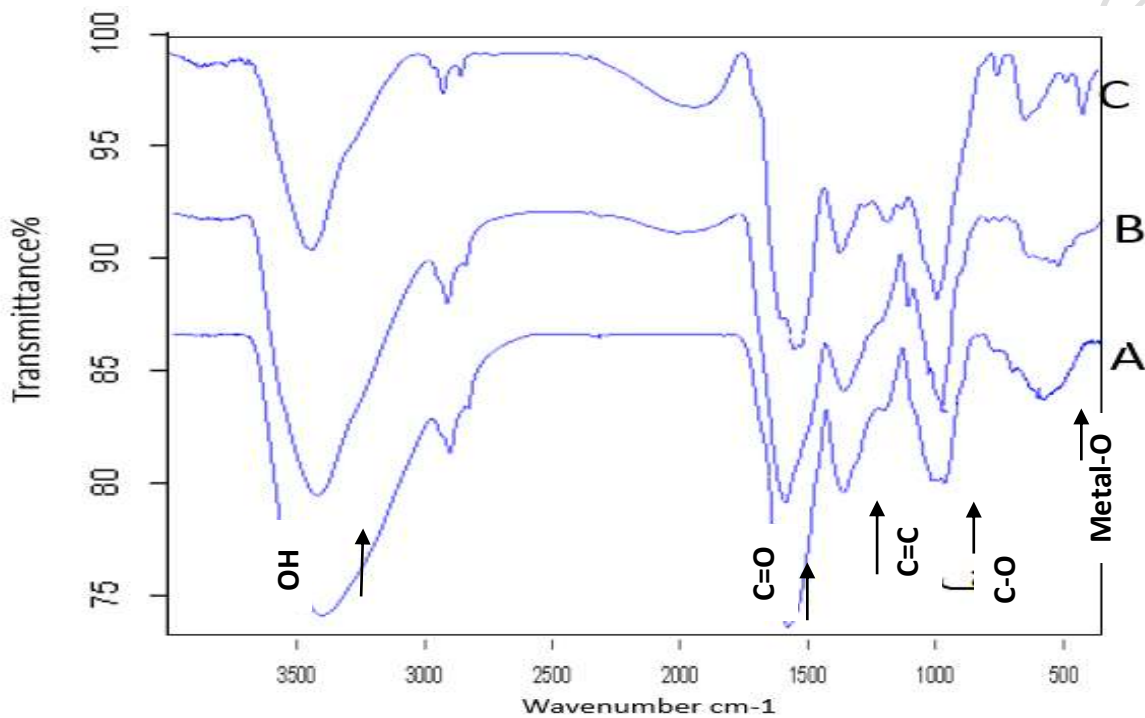
بررسی ویژگی‌های ریخت‌شناسی

ویژگی‌های ریخت‌شناسی نانوذرات با استفاده از آنالیز FTIR، SEM و EDX صورت گرفت.

اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری FTIR

ماهیت شیمیایی نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها و اکسید گرافن با استفاده از FTIR بررسی شد و نتایج در شکل ۳ مشخص شده است. اطلاعات پیوند شیمیایی نانوذرات با استفاده از اندازه‌گیری اسپکتروفوتومتری مادون قرمز تبدیل فوریه با روش عبور (گسیل) در پلیت‌های پتاسیم برومید (KBr) با محدوده‌ی امواج ۴۰۰۰-۵۰۰ cm⁻¹ اندازه‌گیری شدند. طیف FTIR نانوذرات سنتز شده در شکل ۳، نشان داده شده است. این آنالیز اطلاعات مهمی را درباره‌ی حضور آنیون‌های میانه در سنتز نانوذرات نشان داد. در طیف FTIR بخش A نانوذره کبالت پیک‌های جذبی در ناحیه ۳۴۱۷، ۲۹۲۳، ۱۶۲۷، ۱۰۲۵ و ۶۴۶ را نشان می‌دهد که به

ترتیب نشان دهنده‌ی ارتعاش اتصال دهنده در Co^{2+} که به صورت چهار وجهی هماهنگ شده است، گروه‌های $\text{C}=\text{C}$ آلکن‌ها، ارتعاش کششی آلکن‌ها ($\text{C}-\text{H}$)، $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ اتری و نیز گروه‌های $\text{O}-\text{H}$ هیدروکسیل است. هم‌چنین در طیف آنالیز FTIR بخش B نانوذره دو فلزی کبالت-آهن در پیک ۵۷۹ مربوط به جذب باندهای $\text{Fe}-\text{O}$ و $\text{Co}-\text{O}$ است و نواحی ۶۰۰ تا ۷۰۰ مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن $\text{Fe}-\text{O}$ است. باند در ناحیه ۱۶۳۰ مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) است. باند در ناحیه ۱۰۲۸ نشان دهنده‌ی تشکیل آهن است. باند در ناحیه ۲۰۳۱ و ۲۹۲۲ ارتعاش کششی $\text{C}=\text{N}$ و $\text{C}-\text{H}$ آلکن‌ها را نشان می‌دهد.

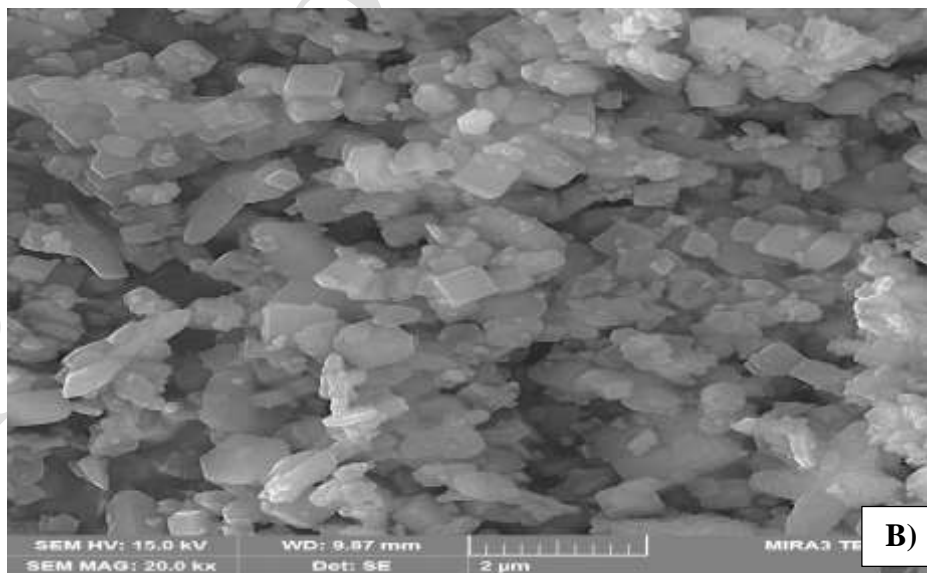
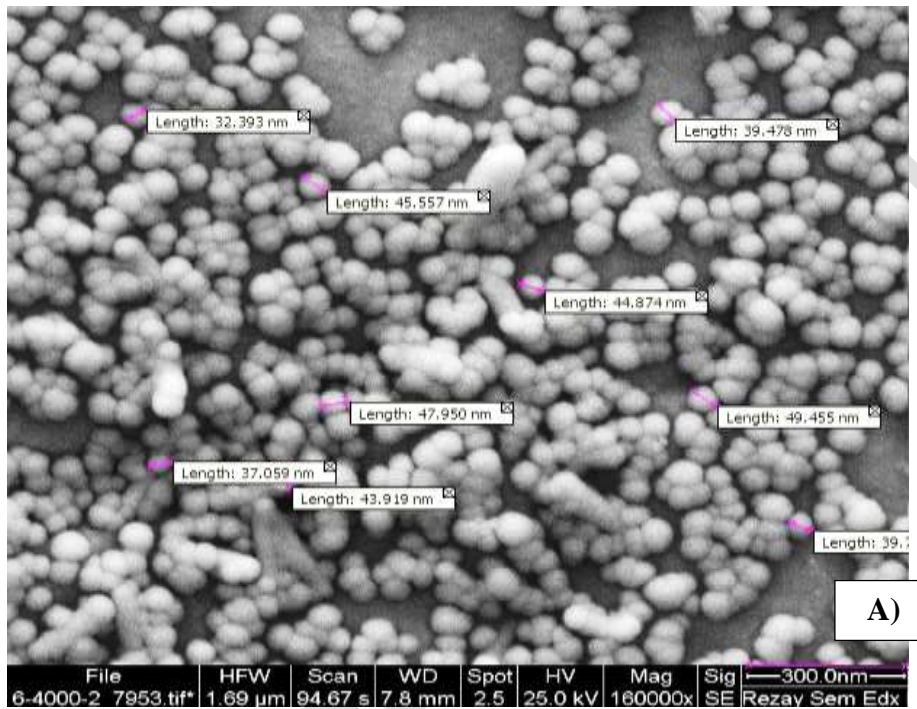


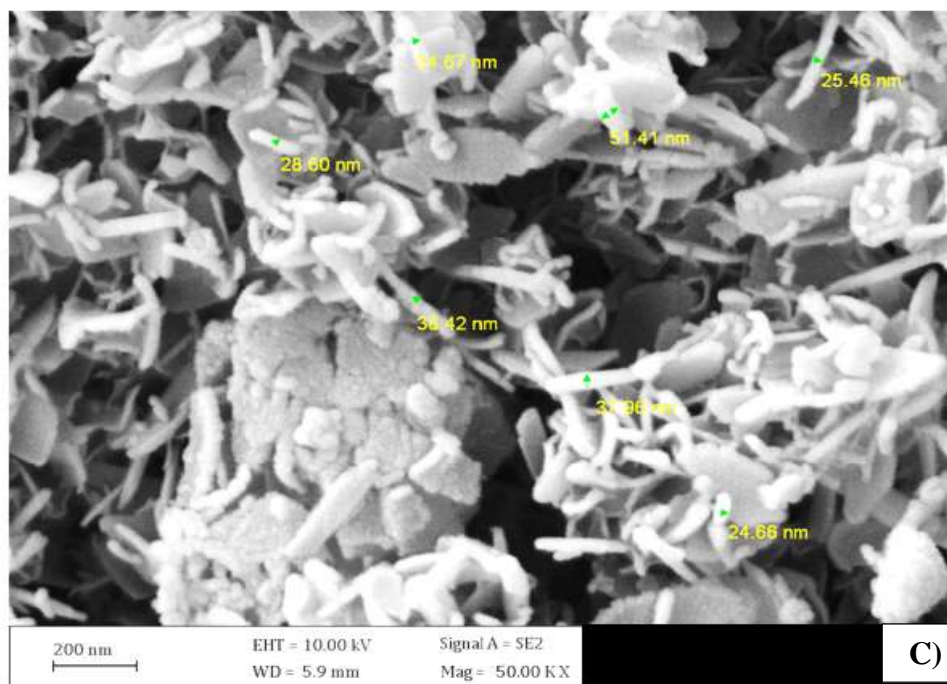
شکل ۳) آنالیز FTIR، نانوذرات کبالت (A)، نانوذرات کبالت-آهن (B)، نانوکامپوزیت $\text{C, Co/Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$. گروه‌های عملکردی با پیکان نشان داده شده است. اطلاعات پیوند شیمیایی نانوذرات با استفاده از اندازه‌گیری اسپکترومتری مادون قرمز تبدیل فوری به روش عبور (گسیل) در پلیت‌های پتاسیم برومید با محدوده‌ی امواج $4000-500\text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری شدند. در طیف FTIR بخش A نانوذره کبالت پیک‌های جذبی شاخصی را در ناحیه ۳۴۱۷، ۱۶۲۷ و ۱۰۲۵ را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده‌ی ارتعاشات پیوندی Co^{2+} با گروه‌های $\text{C}=\text{C}$ آلکن‌ها، $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ اتری و نیز گروه‌های $\text{O}-\text{H}$ هیدروکسیل است. هم‌چنین در طیف آنالیز FTIR بخش B و C نانوذره دو فلزی کبالت-آهن در پیک ۵۷۹ مربوط به جذب باندهای $\text{Fe}-\text{O}$ و $\text{Co}-\text{O}$ است و نواحی ۶۰۰ تا ۷۰۰ مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن $\text{Fe}-\text{O}$ است. ارتعاشات هر گروه در نمودارها به صورت پیکان نشان داده شده است.

خصوصیت‌یابی با میکروسکوپ الکترونی روبشی

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، عکس‌هایی از نانوذره کبالت، هیبرید کبالت-آهن و کامپوزیت کبالت-آهن/اکسید گرافن تهیه گردید که در شکل ۴ نشان داده شده است. در بخش A ریخت‌شناسی نانوذرات کبالت نشان داده شده که کروی می‌باشند و اندازه‌های آن ۳۲-۴۹ نانومتر می‌باشد. در بخش B نانوذرات دو فلزی مکعبی شکل نشان داده شد و اندازه‌ی نانوذرات ۳۲

نانومتر گزارش شد. در بخش C) نانوکامپوزیت سنتز شده متشکل از کبالت-آهن/اکسید گرافن کاهش یافته مکعبی نشان داده شده که در ابعاد ۲۴ تا ۵۱ نانومتر مشاهده شدند.





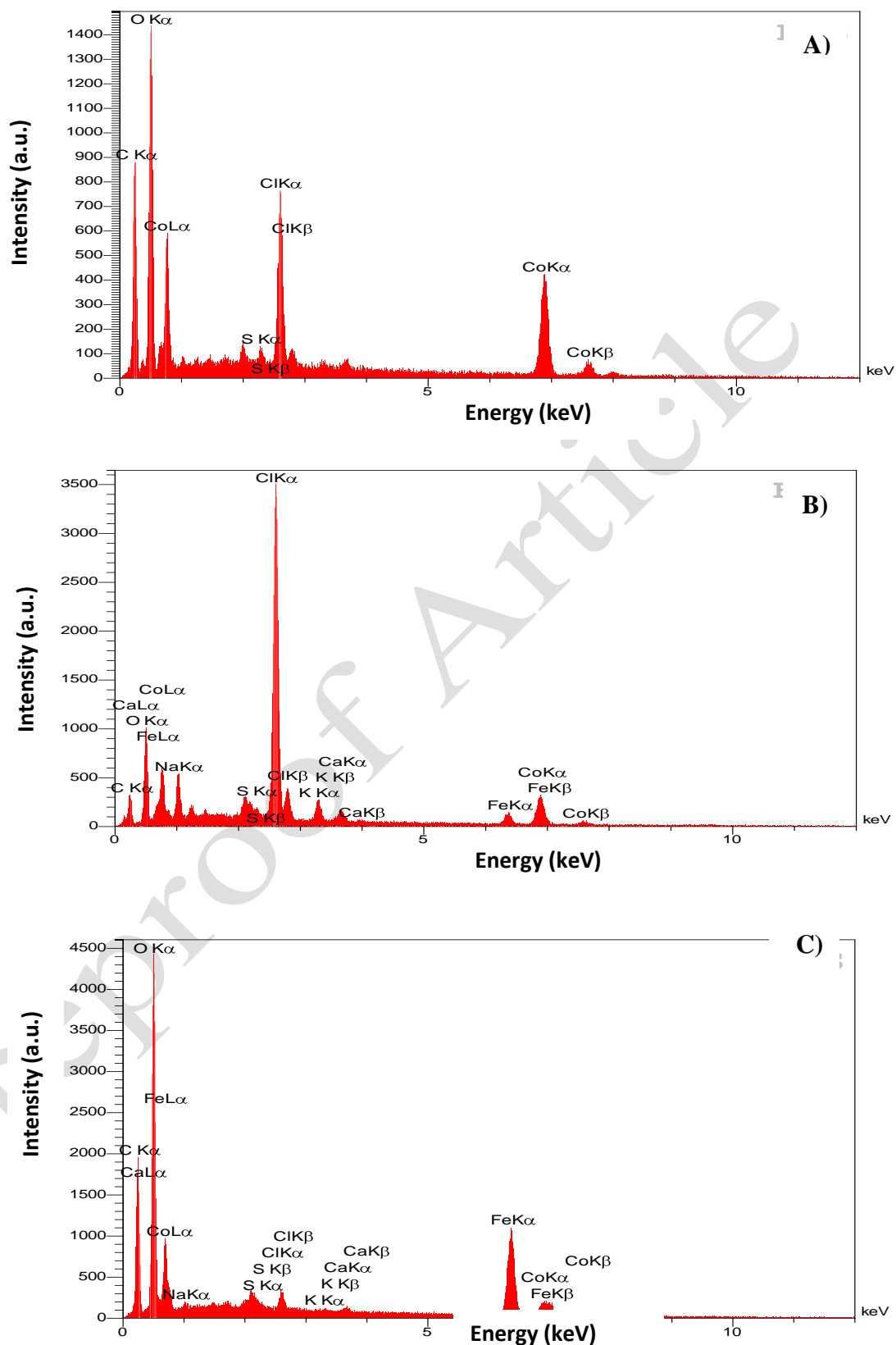
شکل ۴) تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات. در بخش A) ریخت‌شناسی نانوذرات کبالت نشان داده شده که کروی بوده و اندازه‌های آنها ۳۲-۴۹ نانومتر می‌باشد. در بخش B) نانوذرات دو فلزی مکعبی شکل نشان داده شد و اندازه‌ی نانوذرات ۳۲ نانومتر مشاهده شدند. در بخش C) نانوکامپوزیت سنتز شده متشکل از کبالت-آهن/اکسید گرافن کاهش یافته مکعبی نشان داده شده که در ابعاد ۲۴ تا ۵۱ نانومتر مشاهده شدند.

خصوصیت یابی طیف سنجی پراش پرتو ایکس

آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس نانوذرات کبالت، کبالت-آهن و کامپوزیت آهن/کبالت/اکسید گرافت کاهش یافته در شکل ۵ مشخص شده است. در بخش A، پیک اتم Co را نشان می‌دهد که نشان دهنده‌ی تشکیل نانوذرات کبالت است. پیک Cl از باقی‌مانده نمک CoCl_2 نشات می‌گیرد که در سنتز نانوذره استفاده شده است. سیگنال‌های C، O و S مربوط به بیومولکول‌های موجود در عصاره گیاه می‌باشد. در بخش B، آنالیز EDX نانوذره دو فلزی کبالت-آهن نشان داده شده است. سیگنال‌های Co و Fe تاییدکننده‌ی سنتز نانوذرات دو فلزی کبالت-آهن است. هم‌چنین سیگنال Na مربوط به NaOH مصرف شده در طی سنتز نانوذره و پیک Cl مربوط به باقی‌مانده‌ی نمک FeCl_3 و نمک CoCl_2 مورد استفاده می‌باشد. در بخش C، طیف سنجی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت کبالت-آهن/اکسید گرافن، سیگنال‌های Fe و Co نشان دهنده هیبرید این نانوذرات است. هم‌چنین سیگنال‌های C و O به دلیل اکسیدگرافن در سنتز نانوکامپوزیت می‌باشد.

کاهش رنگ‌های آلی

رنگ‌های آلی فنول رد و بروموتیمول بلو توسط نانوذرات تک فلزی کبالت، نانوذرات دو فلزی کبالت-آهن و کامپوزیت کبالت/آهن/اکسید گرافت کاهش یافته انجام شد.

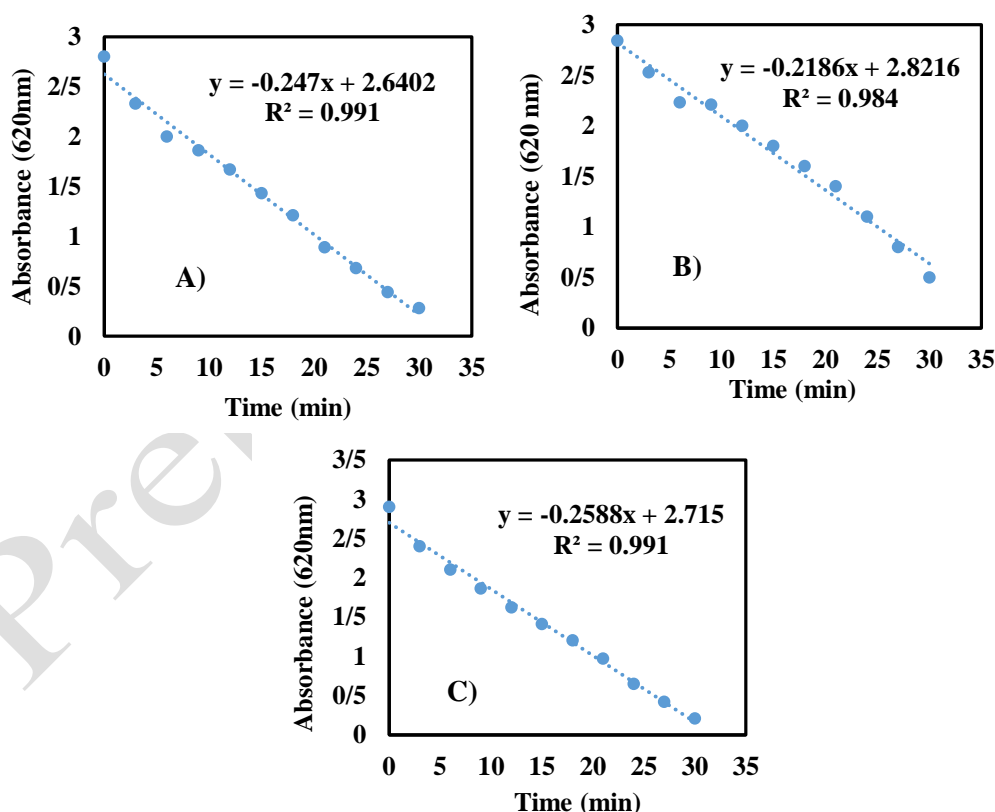


شکل ۵) آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس نانوذرات، (A) نانوذره کبالت، (B) نانوذره دوفلزی کبالت-آهن، (C)

نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}/\text{rGO}$. در بخش A، پیک اتم کبالت نشان داده شده است. پیک Cl با باقی مانده نمک CoCl_2 مربوط می باشد که در سنتز نانوذره استفاده شده است. در بخش B، آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس نانوذره دو فلزی کبالت-آهن نشان داده شده است. سیگنال های Fe و Co تاییدکننده سنتز نانوذرات دو فلزی کبالت-آهن است. در بخش C، طیف سنجی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت کبالت-آهن/اکسید گرافن می باشد، سیگنال های Fe و Co نشان دهنده هیبرید این نانوذرات است.

کاهش رنگ برومو تیمول بلو

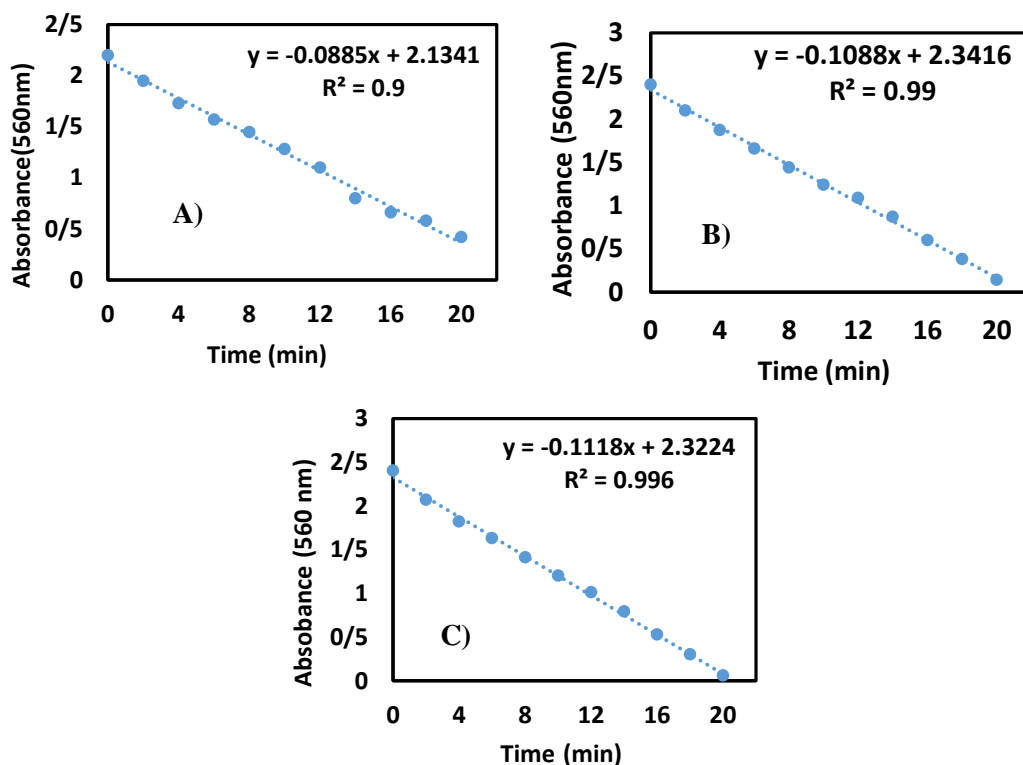
یکی از کاربردهای نانومواد، فعالیت کاتالیتیکی در کاهش/تجزیه رنگدانه های آلایندهی محیطی می باشد. شکل ۶، رنگ بروموتیمول بلو را نشان می دهد. بروموتیمول بلو با استفاده از نانوذرات تک فلزی، دوفلزی و کامپوزیت سنتز شدهی سبز کاهش یافت. فعالیت کاتالیتیکی رنگها مبتنی بر انتقال الکترون بین گیرنده ها و پذیرنده است. پتانسیل اکسایش-کاهش متفاوت بین دهنده و گیرنده باعث عبور این الکترون ها در میان آنها می شود. بالاترین جذب UV-Vis در ۶۲۰ نانومتر بدست آمد که پس از اضافه شدن نانوذرات به همراه NaBH_4 ، کاهش در شدت جذب در مدت زمان ۳۰ دقیقه تکمیل شد. کاهش رنگ در حضور کامپوزیت کبالت/آهن/اکسید گرافن یافته، نانوذره دو فلزی کبالت-آهن و کبالت به ترتیب با سرعت و درصد تجزیهی بیشتری صورت گرفت (شکل ۶).



شکل ۶) نمودار جذب رنگ بروموتیمول بلو (0.35 mg/ml) برحسب زمان واکنش در حضور نانوذرات در دمای اتاق. (A) کاهش رنگ بروموتیمول بلو در حضور نانوذره کبالت (1mg/ml)، (B) کاهش رنگ بروموتیمول بلو در حضور نانوذره دوفلزی کبالت/آهن، (C) کاهش رنگ بروموتیمول بلو در حضور نانوکامپوزیت کبالت-آهن/اکسید گرافن (1mg/ml). پس از اضافه شدن نانوذرات به همراه NaBH_4 ، کاهش در شدت جذب در مدت زمان ۳۰ دقیقه بررسی شد.

کاهش رنگ فنول رد

خواص کاتالیزوری نانوذرات در کاهش رنگ سمی فنول رد نیز نشان داده شده است. فنول رد یکی دیگر از رنگ‌های آزار دهنده پوست، چشم و مجاری گوارشی است (شکل ۷). جذب UV-Vis نشان دهنده‌ی بالاترین جذب فنول رد در ۵۶۰ نانومتر است. در حضور نانوذرت تک فلزی، دوفلزی و کمپلکس در حلال NaBH_4 کاهش در شدت جذب در مدت زمان ۲۲ دقیقه مشاهده شد. کاهش رنگ در حضور کامپوزیت کبالت/آهن/اکسید گرافن کاهش یافته، نانوذره دو فلزی کبالت-آهن و کبالت به ترتیب با سرعت و درصد تجزیه‌ی بیشتری صورت گرفت (شکل ۷).



شکل ۷) نمودار جذب رنگ فنول رد (۱/۱۷ mg/ml) برحسب زمان واکنش در حضور نانوذرات در دمای اتاق (A) کاهش رنگ فنول رد در حضور نانوذره کبالت (1 mg/ml)، (B) کاهش رنگ فنول رد در حضور نانوذره دوفلزی کبالت/آهن (1 mg/ml)، (C) کاهش رنگ فنول رد در حضور نانوکامپوزیت کبالت-آهن/اکسید گرافن کاهش یافته (1 mg/ml). پس از اضافه شدن نانوذرات به همراه NaBH_4 ، کاهش در شدت جذب در مدت زمان ۳۰ دقیقه بررسی شد.

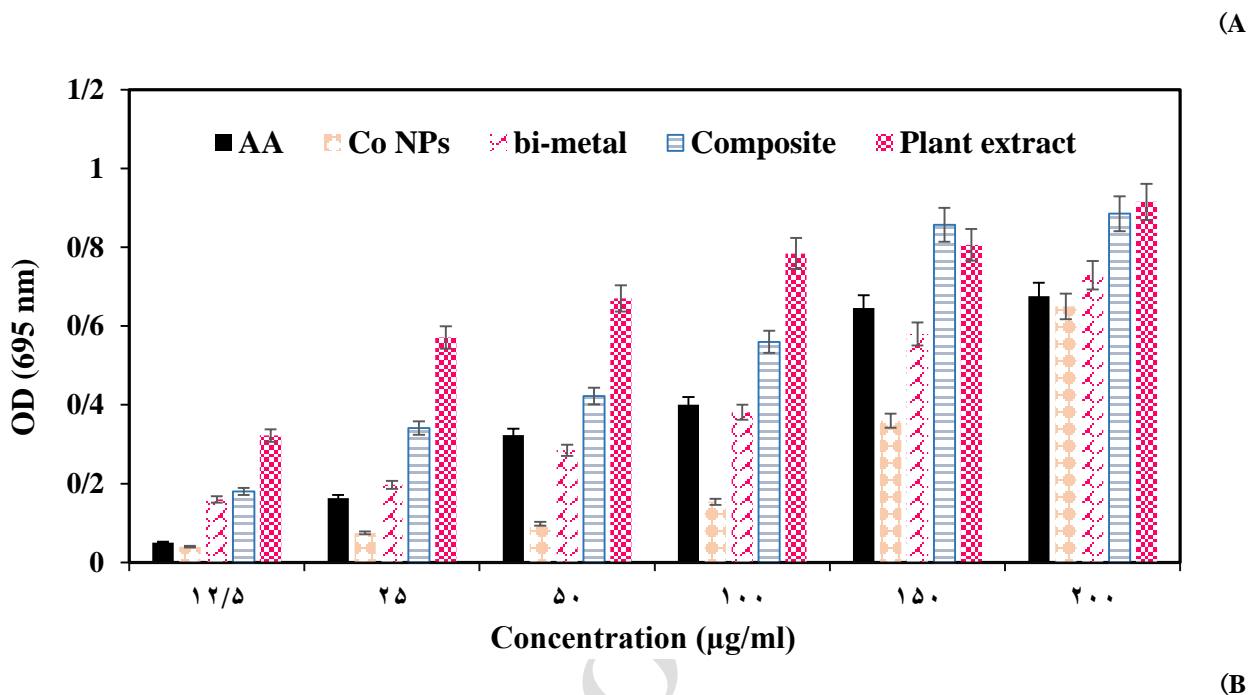
سنجش ظرفیت آنتی‌اکسیدانی

ظرفیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات با استفاده از روش‌های مولیبدنیوم، FRAP و ABTS ارزیابی شد.

سنجش ظرفیت آنتی‌اکسیدانی کل (روش مولیبدنیوم)

این روش به‌طور معمول برای سنجش ظرفیت آنتی‌اکسیدانی استفاده می‌شود. کاهش MO(VI) به MO(V) پس از تشکیل MO(V) /فسفات سبز در pH اسیدی به‌عنوان شاخص ظرفیت آنتی‌اکسیدانی محسوب می‌شود. از نانوذرات سنتزی، عصاره‌ی گیاه مورتلخ و نیز آسکوربیک اسید به‌عنوان استاندارد در غلظت‌های ۱۲.۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر استفاده شد. ظرفیت آنتی‌اکسیدانی وابسته غلظت است به طوری که با افزایش غلظت، جذب محلول و شدت رنگ آن

بیشتر شد. نتایج نشان داد که عصاره‌ی گیاه و کامپوزیت کبالت-آهن/اکسیدگرافن کاهش یافته نسبت به استاندارد آسکوربیک اسید ظرفیت آنتی‌اکسیدانی بیشتری دارند. هم‌چنین کامپوزیت سنتز شده ظرفیت آنتی‌اکسیدانی بیشتری را نسبت به نانوذرات دو فلزی نشان می‌دهد (شکل ۸).



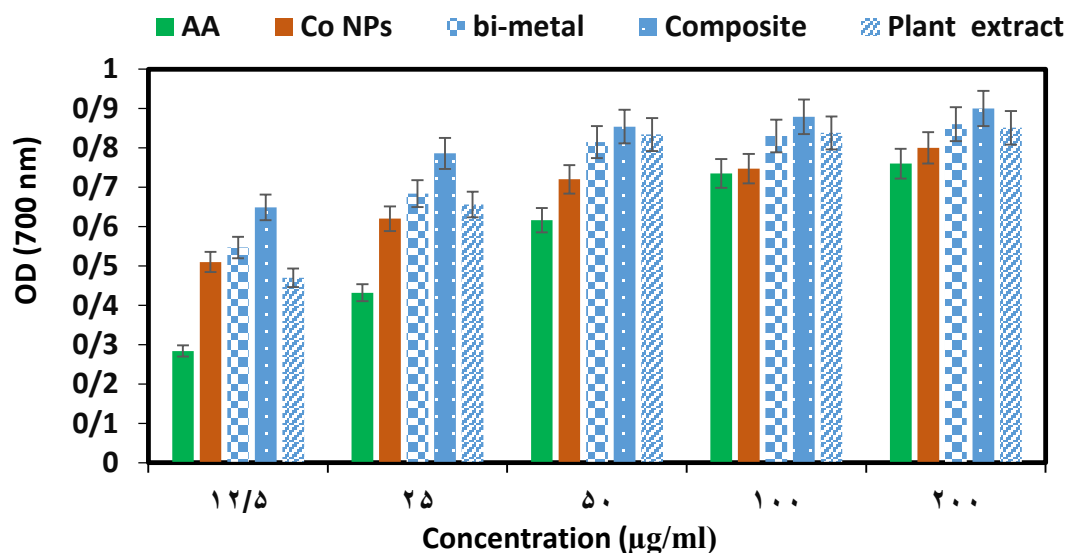
شکل ۸)، (A) نمودار ظرفیت کل آنتی‌اکسیدانی در غلظت‌های مختلف در ۹۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه. در هر مورد به ترتیب از چپ به راست آسکوربیک اسید بعنوان استاندارد، نانوذرات کبالت، نانوذرات دو فلزی، نانوکامپوزیت و عصاره گیاه نشان داده شده است. ۰/۳ میلی‌لیتر از نمونه با ۳ میلی‌لیتر محلول واکنشگر (۴ میلی‌مولار آمونیوم مولیبدات، ۲ میلی‌مولار سدیم فسفات و ۰/۶ مولار سولفوریک اسید) مخلوط شد و در ۹۵ درجه به مدت ۹۰ دقیقه انکوبه گردید. پس از سرد شدن، جذب در ۶۹۵ نانومتر بررسی شد. (B) تصاویر مربوط به نمونه‌های بخش A، نشان داده شده است. آسکوربیک اسید (a)، عصاره گیاه (b) و نانوکامپوزیت (c).

سنجش قدرت کاهندگی

قدرت کاهندگی با افزایش غلظت نانوذرات افزایش می‌یابد. تبدیل کمپلکس فری سیانید Fe^{3+} به Fe^{2+} در حضور غلظت‌های متفاوت نانوذرات (۱۲،۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ g/ml) بررسی شد. با افزایش غلظت نانوذره‌ها قدرت کاهندگی و شدت رنگ

ایجاد شده افزایش یافت. همچنین نمونه و استاندارد، حداکثر توان کاهندگی را در غلظت‌های بالای ۱۰۰ و ۲۰۰ میکروگرم نشان دادند. حضور کاهنده‌ها در نانوذرات موجب کاهش کمپلکس Fe^{3+} / فری سیانید به شکل فروس می‌شود. نتایج مشخص کرد که عصاره گیاهی و کامپوزیت سنتز شده قدرت کاهندگی بیشتری نسبت به آسکوربیک اسید در غلظت‌های مربوطه دارد (شکل ۹).

(A)



(B)

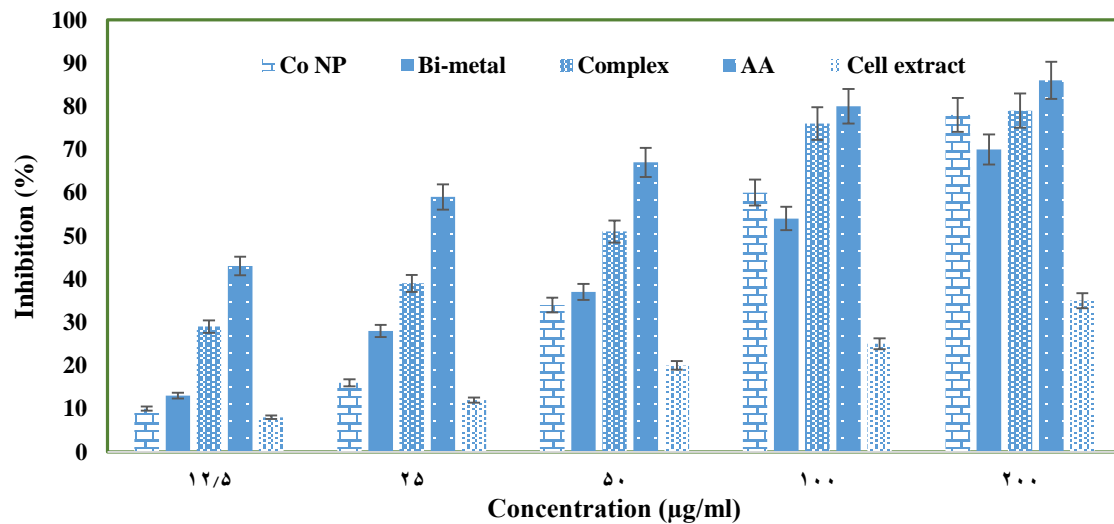


شکل ۹)، (A) نمودار قدرت کاهندگی (FRAP) نانوذرات در غلظت‌های مختلف به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی-گراد. در هر مورد به ترتیب از چپ به راست آسکوربیک اسید بعنوان استاندارد، نانوذرات کبالت، نانوذرات دو فلزی، نانوکامپوزیت و عصاره گیاه نشان داده شده است. ابتدا غلظت‌های مختلف نانوذره در مقدار ۰/۷۵ میلی‌لیتر با حجم مساوی بافر فسفات ۰/۲ مولار، pH 6.6 و محلول یک درصد $K_3[Fe(CN)_6]$ مخلوط شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه قرار داده شد. محلول ۱۰ درصد تری کلرو استیمیک اسید برای توقف واکنش اضافه گردید و سپس در ۱۲۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. بعد از اضافه شدن (0.1%) $FeCl_3$ به مایع رویی رقیق شده به مدت ۱۰ دقیقه، جذب در ۷۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. (B) تصاویر مربوط به نمونه‌های بخش A، نشان داده شده است. آسکوربیک اسید (a)، عصاره گیاه (b) و نانوکامپوزیت (c).

ظرفیت آنتی‌اکسیدانی به روش ABTS

فعالیت مهار رادیکال ABTS به عنوان نصف حداکثر غلظت مهار (IC₅₀) بیان می‌شود. مقدار IC₅₀ به عنوان غلظتی از آنتی-

اکسیدان نشان داده می‌شود که توانایی کاهش ۵۰ درصد رادیکال‌ها را برای هر یک از ترکیبات استفاده از آنالیز خطی رگرسیون نشان داده می‌شود. فعالیت مهار رادیکال کاتیون ABTS در محدوده‌ی غلظت ۱۲/۵ تا ۲۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر عصاره و نانوذره گزارش شد که نشان دهنده‌ی ۲۰ تا ۸۰ درصد مهار می‌باشد. افزایش پی‌درپی فعالیت مهار رادیکالی کاتیونی ABTS با افزایش غلظت نانوذره افزایش یافت (شکل ۱۰).



شکل ۱۰ بررسی ظرفیت آنتی‌اکسیدانی نانوذرات در غلظت‌های مختلف به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی-گراد. منظور از AA، اسید آسکوربیک می‌باشد. در هر مورد به ترتیب از چپ به راست نانوذرات کبالت، نانوذرات دو فلزی، نانوکامپوزیت، آسکوربیک اسید و عصاره گیاه نشان داده شده است. ۵۰ میکرولیتر از نانوذرات با غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۴۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۲۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۴۰۰ میکرولیتر محلول ۷ میلی‌مولار ABTS مخلوط گردید. واکنش در دمای ۲۵ درجه به مدت ۱۰ دقیقه در تاریکی قرار داده و جذب آن در ۷۳۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. محلول ABTS بدون هیچ آنتی‌اکسیدانی به‌عنوان ۱۰۰ درصد استفاده شد و درصد مهارکنندگی محاسبه گردید.

بحث

سنتز نانوذرات

روش‌های گوناگونی برای سنتز سبز نانوذرات با استفاده از مخمر، باکتری‌ها، قارچ‌ها و گیاهان گزارش شده است. اما در میان روش‌های بیولوژیکی سنتز سبز، استفاده از عصاره گیاه، یک رویکرد ساده، اقتصادی و سازگار با محیط زیست تحت شرایط ملایم است. هم‌چنین، نبود فشار بالا، انرژی و دمای بالا، عدم استفاده از حلال‌های سمی، عوامل پوشش دهنده و پایدارکننده از مزایای این روش است (۴۱ و ۴۲). بدین منظور، نانوذرات سنتز شده در دمای اتاق و در شرایط مناسبی سنتز شدند. ابتدا نانوذرات آهن سنتز شده با استفاده از عصاره گیاه، بالاترین جذب نوری را در ۴۴۲ نانومتر نشان داد. نتایج مشابهی توسط Xin و همکاران در سال ۲۰۱۶ مشاهده شد که نانوذرات آهن را با استفاده از عصاره چای در دمای اتاق سنتز کردند. بالاترین جذب نوری در ۴۹۰ نانومتر گزارش شد (۴۳). در بررسی مشابهی، Rasheed و همکاران نانوذرات اکسید کبالت را در دمای اتاق سنتز کردند و بالاترین جذب ۳۱۹ نانومتر گزارش شد (۳۱). نصرالله زاده و همکاران با استفاده از عصاره گیاه *Euphorbia bungei* Boiss نانوذرات Cu/rGO/Fe₃O₄ را در دمای ۶۰ درجه سنتز کردند. هم‌چنین آیدانی و همکاران با

استفاده از عصاره انار نانوذرات Ag/Fe₃O₄/rGO را در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد (۲۷).

تعیین خصوصیات ریخت‌شناسی نانوذرات

آنالیز FTIR

طیف FTIR نشان‌دهنده‌ی حضور گروه‌های عملکردی متشکل در تشکیل نانوذرات هستند. پیک‌های کوتاهی در نواحی ۷۹۰ و ۸۸۵ مشاهده شد که نشان‌دهنده‌ی حضور گروه‌های C-H است. در مطالعه‌ای که توسط Igwe و همکاران در سال ۲۰۱۸ برای سنتز نانوذره کبالت با استفاده از عصاره‌ی گیاه *Chromolaena odorata* صورت گرفت پیک‌هایی در نواحی ۷۹۳ و ۸۸۳ را نشان دادند که پیشنهاد حضور C-H خارج از سطح می‌دهد که گروه‌های آروماتیکی را مرتعش می‌کند (۱۹). بنابراین نانوذرات با سایر مولکول‌ها مرتبط هستند. هم‌چنین پیک‌های جذبی در ناحیه ۱۴۱۴، ۲۹۲۳، ۳۴۱۷ و ۱۰۲۵ را نشان می‌دهد که منطبق بر بررسی Rasheed و همکاران در سنتز نانوذره اکسید کبالت است. با توجه به گزارش‌های موجود پیک در محدوده‌ی ۳۳۱۱ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل یا گروه‌های OH آزاد است و جذب در محدوده طول‌موج ۲۹۱۹ ارتعاش کششی C-H و گروه‌های آمینی C=O- را نشان می‌دهد که نقش بسیار حیاتی را در تشکیل نانوذرات کبالت نشان می‌دهند. هم‌چنین باندهای جذب در ۱۴۳۳ و ۱۰۲۷ به دلیل ارتعاش کششی C-N و C-O آمینواسیدها است. مشخصه باندهای جذب گروه‌های عملکردی متفاوت (مانند فنول‌ها، اسیدها، پروتئین‌ها و پلی‌پپتیدها) نشان‌دهنده بیوسنتز اکسیدکبالت از طریق کاهش بیولوژیکی عصاره سلولی است. هم‌چنین پیوند پلی‌پپتید و پروتئین‌ها در نانوذره از طریق بار منفی گروه‌های کربوکسیلیک اسید، باقی‌مانده‌ی سیستمین و گروه‌های آمین آزاد گزارش شده است. بنابراین این گونه استنباط می‌شود که پلی‌پپتید و پروتئین‌ها مسئول کاهش و پایداری نانوذره بودند و مولکول‌های زیست‌فعال مهمی را در عصاره نشان می‌دهد (۳۱).

آنالیز FTIR نانوذره دوفلزی کبالت-آهن پیک‌های جذبی در نواحی ۵۷۹ و ۷۰۰-۶۰۰ را نشان داد که نسبت به نانوذره تک‌فلزی کبالت پیک‌های جدیدی ظهور پیدا کرده و تایید می‌کند نانوذره آهن با نانوذره کبالت هیبرید شده است. در مطالعه‌ای که فرجی و همکاران در سنتز کبالت تثبیت شده روی مگنتیت انجام دادند پیک‌هایی در نواحی ۵۸۲-۶۵۶ که به ترتیب مربوط به جذب Fe-O، Co-O و ارتعاش کششی Fe-O را تایید می‌کند. هم‌چنین باند در نواحی ۱۱۵۵ بیانگر اتصال کبالت-آهن در مقایسه با نانوذره کبالت است (۱۶). آنالیز FTIR نانوذره کبالت فریت سنتز شده توسط پرهیزکار و همکاران پیک در محدوده-ی ۱۱۱۳ را مشخصه سیستم CoFe₂O₄ گزارش دادند که احتمالاً به دلیل باقی‌مانده‌ی FeOOH است (۳۰). پیک در نواحی ۳۴۲۴ و ۲۹۲۲ نشان‌دهنده‌ی گروه‌های OH و C-H موجود در نمونه است که نسبت به نانوذره تک‌فلزی کبالت را افزایش ۷ درصد باند در این نواحی مشاهده شد که نشان‌دهنده اتصال هر دو نانوذره است. آنالیز FTIR Kombaiah و همکاران در سنتز نانوذره CoFe₂O₄ با استفاده از عصاره *rosa-sinensis* صورت گرفت، در نتایج پیک در محدوده ۲۹۱۷ و ۲۹۳۷ به ترتیب اتصال از طریق گروه‌های OH و ارتعاش کششی C-H موجود در نمونه گزارش شد (۱۸). آنالیز FTIR اکسید گرافن سنتز شده به روش هامر نشان‌دهنده‌ی پیک‌های جذبی در نواحی ۳۴۲۵ و ۱۷۱۹ مربوطه به ارتعاش کششی به-ترتیب مربوط به گروه‌های OH و C=O است. نتایج مشابه‌ای در گزارش‌های آیدانی و همکاران در سنتز نانوکامپوزیت نقره/آهن/اکسیدگرافن کاهش یافت و مشاهده شد که پیک‌های جذبی در نواحی ۳۴۳۹ و ۱۷۳۲ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل را تایید کردند. هم‌چنین پیک‌های مشخص دیگری در نواحی ۱۶۱۶ و ۱۰۳۲ به ترتیب بیانگر مولکول‌های آب و آلوکسی گروه C-O است (۳۴). در مطالعه‌ای که توسط Cheong و همکاران برای سنتز rGO با استفاده از

عصاره گیاه صورت گرفت، باندهایی در نواحی ۱۶۱۲ و ۱۰۵۰ گزارش شد که نشان‌دهنده‌ی مولکول H_2O و $C-O$ بود (۱۲). در طی سنتز کامپوزیت کبالت-آهن/اکسید گرافن یافته با استفاده از عصاره‌ی گیاه مورتلخ، گرافن اکسید به گرافن اکسید کاهش یافته تبدیل می‌شود و پیک‌های جذب GO ناپدید می‌شوند که نشان می‌دهد گیاه توانایی کاهش اکسیدگرافن به اکسید گرافن کاهش یافته داشته است. هم چنین تغییری در بعضی پیک‌های جذب در مقایسه با نانوذره دوفلزی کبالت-آهن را داشته است. جذب باند در ناحیه ی ۱۶۱۶ و ۱۷۱۹ طیف GO ناپدید شده است و پیک ۳۴۲۴ در نواحی نانوذره دوفلزی باریک‌تر و بیشتر شده‌اند. آنالیز FTIR، Thu و همکاران در سنتز نانوکامپوزیت نقره/آهن/اکسید گرافن کاهش یافته نشان دهنده‌ی از بین رفتن پیک در ناحیه‌ی ۱۷۲۵ مربوط به ارتعاش کششی GO بود و جذب باند OH در نانوذره نسبت به GO باریک بود که نشان دهنده‌ی حذف هیدروکسیل‌ها در طی واکنش کاهش است (۳۸). با این حال به علت محتوای بالای گروه‌های OH اکسیدگرافن، کامپوزیت سنتز شده ۱۴ درصد گروه‌های OH بیشتری را نسبت به نانوذره دوفلزی آهن-کبالت نشان می‌دهند که بیانگر هیبرید اکسید گرافن کاهش یافته به نانوذره دوفلزی است.

بررسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

اندازه و شکل نانوذرات با استفاده از بزرگ‌نمایی دستگاه SEM آنالیز شد. ریخت‌شناسی نانوذرات کبالت سنتز شده، کروی و در اندازه‌های ۳۲ تا ۴۹ نانومتر نشان داده شد. Han و همکاران با استفاده از عصاره گیاه، نانوذرات کبالت را سنتز کردند. آنالیز SEM اندازه‌ی ۳۰-۱۰۰ نانومتر را با اشکال نامنظم گزارش دادند (۱۸). SEM نانوذرات دو فلزی کبالت-آهن، ریخت‌شناسی مکعبی آن‌ها را نشان داد که در اندازه‌های ۳۱ نانومتر بودند. Karontkova و همکاران هیبرید نانوذرات کبالت-آهن را با استفاده از عصاره گیاه سنتز کردند. در بررسی SEM نانوذرات سنتز شده آن‌ها، ریخت‌شناسی مکعبی و در ابعاد ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر گزارش شدند (۲۱). هم چنین کامپوزیت سنتز شده کبالت-آهن/اکسید گرافن کاهش یافته مکعبی و حداکثر ۴۹ نانومتر نشان داده شدند.

بررسی طیف سنجی پراش پرتو ایکس (EDX)

آنالیز پراش پرتو ایکس حضور سیگنال‌های عناصر را تایید می‌کند. آنالیز EDX در نانوذرات کبالت، سیگنال‌های Co را نشان می‌دهد که تاییدکننده سنتز نانوذرات هستند. هم چنین سیگنال‌های کربن، اکسیژن مربوط به بیومولکول‌های موجود در عصاره گیاه و Cl باقی‌مانده نمک کبالت کلرید مورد استفاده در سنتز نانوذره می‌باشد. در مقالات گزارش شده است که نانوذرات سنتزی از گیاه می‌توانند توسط لایه‌ای از مولکول‌های آلی محتوی کربن و اکسیژن پوشانده شوند. این مولکول‌های آلی عمدتاً باعث پایداری نانوذرات سنتز شده سبز تا مدت ۶ ماه هستند. شهزادی و همکاران با استفاده از عصاره گیاه نانوذرات کبالت سنتز کردند. در آنالیز پراش پرتو ایکس، سیگنال‌های C، O، P ناشی از بیومولکول‌های گیاه و هم چنین Cl به دلیل باقی‌مانده نمک $CoCl_2$ و S گزارش داده شد. هم چنین در آنالیز پراش پرتو ایکس نانوذره دو فلزی کبالت-آهن، سیگنال‌های Fe و Co تایید کننده‌ی تشکیل هیبرید نانوذرات است (۳۷). در مطالعه‌ای که توسط Gingasu و همکاران، در سنتز نانوذره دو فلزی کبالت-آهن صورت گرفت، سیگنال‌های Co و Fe نشان دهنده‌ی تشکیل نانوذره دو فلزی کبالت-آهن و نیز حضور C، Si، P و S به عنوان عناصر جزئی که در عصاره گیاه موجود بود گزارش داده شد (۱۷). در آنالیز کامپوزیت آهن-کبالت/اکسید گرافن کاهش یافته سیگنال‌های Fe، Co به دلیل تشکیل این نانوذرات هستند و پیک‌های کربن و اکسیژن به دلیل برهمکنش اکسید گرافن کاهش یافته به نانوذرات می‌باشد.

کاهش رنگ های آلی

یکی از کاربردهای نانومواد، فعالیت کاتالیتیکی در بسیاری از زمینه‌هاست. نانوذرات کبالت، آهن، اکسید گرافن کاهش یافته به دلیل فعالیت کاتالیتیکی به خوبی شناخته شده‌اند و گزارش‌هایی مبتنی بر استفاده از این نانوذرات به عنوان کاتالیزور برای کاهش/تجزیه آلاینده‌های زیستی مانند متیلن بلو و متیل نارنجی، فنول رد، بروموتیمول بلو و غیره وجود دارند. از میان این رنگ‌های آلی، بعضی از این رنگ‌ها بدون حضور کامپوزیت کبالت/آهن/اکسید گرافن کاهش یافته مانند فنول رد و بروموتیمول بلو تجزیه شده‌اند. پتانسیل کاتالستی رنگ‌های سمی فنول رد و بروموتیمول بلو در حضور نانوذرات در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت.

بدون مقادیر کاتالیزوری نانوذره پیک جذب با اضافه شدن NaBH_4 تغییر نکرد که احتمالاً به دلیل حضور سینتیک بالای حائل بین یون‌های منفی متقابل بازدارنده BH_4^- و رنگ‌های آلی است (۲۵). به دلیل غلظت بسیار زیاد NaBH_4 سینتیک مرتبه اول برای بدست آوردن K استنباط می‌شود. NaBH_4 دارای عملکرد دوگانه ای هم به‌عنوان دهنده‌ی الکترونی و هم تامین‌کننده‌ی هیدروژن است (۱۵). هم چنین منجر به تغییر pH محلول در روند کاهش رنگ می‌شود. در نتیجه بار سطحی نانوذرات تبدیل به مثبت می‌شود که منجر به تمایل جذب رنگ‌ها می‌شود و BH_4^- به صورت هم زمان روی سطح نانوذره قرار می‌گیرند. کاهش کاتالیتیکی با انتقال الکترون‌ها از دهنده‌ی BH_4^- به رنگ شروع می‌شود که نانوذرات، الکترون‌ها را از BH_4^- دریافت می‌کنند و به مولکول‌های رنگی می‌رسانند. از این طریق حجم زیادی از هیدروژن از NaBH_4 آزاد شده منجر به تجزیه مولکول‌های رنگی می‌شود (۳۹). با استفاده از نمودار لانگمویر به منظور دریافت ارتباط ثابت تجزیه نانوذره به همراه رابطه زمانی استفاده شد. با توجه به اینکه واکنش شبه مرتبه‌ی اول فرض شده است، غلظت مقدار زیاد NaBH_4 در مقایسه با نانوذرات است. ثابت سرعت واکنش K_a با فرمول زیر محاسبه می‌شود.

$$\ln(c/c_0) = -kt$$

که در آن C_0 ، غلظت و جذب واکنشگر در زمان $T=0$ و C_t غلظت و جذب واکنشگرها در هر زمانی است. تجزیه نسبی هر رنگ را می‌توان از فرمول زیر محاسبه کرد که در آن C_0 و C_t غلظت رنگ در زمان اول و بعد از مدت زمان واکنش t (دقیقه) به ترتیب است.

$$\text{درصد تجزیه نسبی} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100$$

حذف رنگ بروموتیمول بلو

با توجه به جدول ۱، درصد حذف رنگ بروموفنول بلو و سرعت واکنش در بازه‌ی زمانی ۳۰ دقیقه، با اضافه شدن نانوذره آهن به کبالت به ترتیب ۷ درصد و ۳/۰ بیشتر شده است. هم چنین تثبیت نانوذره دوفلزی کبالت-آهن روی گرافن اکسید کاهش یافته منجر به افزایش ۳ درصد حذف بیشتر رنگ و ۱/۰۱ سرعت بیشتر واکنش در مقایسه با نانوذره دو فلزی کبالت/آهن شده است. با مقایسه کاهش رنگ فنول رد توسط نانوذرات سنتز شده سبز سایر محققان استنباط می‌شود که کامپوزیت $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ نسبت به نانوذره طلا سنتز شده در حضور کاهنده NaBH_4 ، ۵ درصد حذف بیشتر رنگ صورت گرفته و نیز ثابت سرعت ۵/۰ افزایش پیدا کرده است. هم چنین Al-Afsar و همکاران در سال ۲۰۱۸ با استفاده از نانوذرات نقره/آهن توسط عصاره خرما کاهش رنگ بروموتیمول بلو در حضور NaBH_4 را با ثابت سرعت ۴۴/۰ گزارش دادند (۳). با این حال نانوکامپوزیت سنتز شده در این پروژه حدود پنج برابر ثابت سرعت بیشتری برای تجزیه رنگ مشاهده شد. همچنین در بررسی دیگری نانوذره‌ی سنتز شده آهن در کاهش این رنگ در حضور H_2O_2 به‌عنوان عامل کاهش دهنده با سرعت ۱۶/۰

و ۹۰ درصد توانایی حذف رنگ در مدت ۱۵ دقیقه گزارش شد که افزایش ۳ درصد حذف رنگ ۰/۹ سرعت بیشتر در مدت زمان کمتری نسبت به آن با استفاده از نانوکامپوزیت کبالت-آهن/اکسیدگرافن کاهش یافته دریافت شد.

جدول ۱) مقایسه پتانسیل نانوذرات در حذف برموتیمول بلو

پژوهش	گیاه	نانوذره	غلظت	ثابت سرعت	درصد حذف	حلال
Kumar et al.,2019 (20)	<i>Sansevieria roxburghiana</i>	Gold	1mM	0.20	88.16±0.93	NABH ₄
Njagi et al.,2010 (26)	<i>Sorghum Bran</i>	Iron	0.66 mM	-	90±1.2	H ₂ O ₂
Xin et al.,2016 (36)	<i>Guanyin Tea</i>	Iron	0.66 mM	0.16	90±0.78	H ₂ O ₂
This work	<i>Salvia mirzayanii</i>	Fe/Co/rGO	1mM	0.25	93±0.86	NaBH ₄

حذف رنگ فنول رد

فنول رد یکی دیگر از رنگ‌های آزار دهنده پوست، چشم و مجاری گوارشی است. نتایج حاصل از کاهش رنگ فنول رد در حضور نانوذرات تک فلزی کبالت، کبالت-آهن و نانوکامپوزیت کبالت-آهن/اکسیدگرافن کاهش یافته در جدول ۲، ذکر شده است. با توجه به نتایج حاصل از کاهش کاتالیزوری این نانوذرات در حضور NaBH₄ به عنوان کاهنده، ادغام نانوذره دو فلزی کبالت-آهن نسبت به نانوذره تک فلزی کبالت ۵ درصد حذف بیشتر تجزیه رنگ فنول رد در مدت زمان ۲۰ دقیقه صورت گرفت. هم چنین نگهداری نانوذره دو فلزی کبالت-آهن روی اکسیدگرافن کاهش یافته منجر به افزایش ۴/۵ درصد حذف بیشتر رنگ و سرعت بیشتر واکنش در مقایسه با کاهش رنگ در حضور نانوذره دو فلزی کبالت-آهن به تنهایی شد. نتایج مشابهی از بیوکاتالیزورهای مبتنی بر تجزیه رنگ فنول رد در جدول ۲، از طریق استراتژی تجزیه بیولوژیکی با استفاده از نانوذرات گزارش شده است. Kumar و همکاران پتانسیل کاتالیزوری نانوذرات سنتز شده‌ی طلا را با استفاده از عصاره‌ی گیاه *S. roxburghiana* به منظور تجزیه آلاینده محیطی رنگ فنول رد گزارش دادند و در نهایت فعالیت کاهش دهندگی با کاهش غلظت رنگ در مدت زمان ۲۵ دقیقه با استفاده از دستگاه UV-Vis اسپکتروفوتومتر گزارش دادند. نتایج حاصل از تحقیق آن‌ها ۸۵ درصد حذف رنگ با سرعت ۰/۱۲ نشان می‌دهد در صورتی که نانوکامپوزیت سنتز شده‌ی کبالت-آهن/اکسیدگرافت کاهش یافته در این پروژه افزایش ۲ درصدی حذف رنگ در مدت زمان کمتری را نسبت به نانوذره طلا نشان می‌دهد.

جدول ۲) مقایسه نانوذرات در حذف فنول رد

پژوهش	سنتز سبز	نانوذره	غلظت	زمان	ثابت سرعت	درصد حذف	کاهنده
Bogireddy et al.,2015 (10)	<i>S. acuminata</i>	Ag	10 ⁻⁴ N	6	0.92	84±0.8	NaBH ₄
Nakkala et al.,2018 (23)	<i>Acorus calamus</i>	Ag	10 mM	18	0.07	75±0.83	NaBH ₄
Kumar et al2019 (20)	<i>S. roxburghiana</i>	Gold	1 mM	25	0.12	85±1.3	NaBH ₄
This work	<i>Salvia mirzayanii</i>	Fe/Co/rGO	1mM	20	0.111	87±0.65	NaBH ₄

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه شهید باهنر کرمان و پژوهشکده فناوری تولیدات گیاهی دانشگاه شهید باهنر کرمان به خاطر حمایت مالی این پروژه (شماره طرح ۹۸/۳۶۴۴) تشکر و قدردانی می‌کنند.

منابع

1. Adyani SH, Soleimani E. 2019. Green synthesis of Ag/Fe₃O₄/RGO nanocomposites by Punica Granatum peel extract: Catalytic activity for reduction of organic pollutants. *International Journal of Hydrogen Energy*. 44(5):2711-30.
2. Akinsiku AA, Dare EO, Ajani OO, Ayo-Ajayi J, Ademosun OT, Ajayi SO, editors. 2018. Room temperature Phytosynthesis of Ag/Co bimetallic nanoparticles using aqueous leaf extract of Canna indica. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*; IOP Publishing.
3. Al-Asfar A, Zaheer Z, Aazam ES. 2018. Eco-friendly green synthesis of Ag@ Fe bimetallic nanoparticles: Antioxidant, antimicrobial and photocatalytic degradation of bromothymol blue. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 185:143-52.
4. Asadi S, Khodaghohi F, Esmaeili MA, Tusi SK, Ansari N, Shaerzadeh F, et al. 2011. Chemical composition analysis, antioxidant, antiglycating activities and neuroprotective effects of S. choleroleuca, S. mirzayanii and S. santolinifolia from Iran. *The American journal of Chinese medicine*. 39(03):615-38.
5. Atarod M, Nasrollahzadeh M, Sajadi SM. 2015. Green synthesis of a Cu/reduced graphene oxide/Fe₃O₄ nanocomposite using Euphorbia wallichii leaf extract and its application as a recyclable and heterogeneous catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and rhodamine B. *RSC Advances*. 5(111):91532-43.
6. Atarod M, Nasrollahzadeh M, Sajadi SM. 2016. Green synthesis of Pd/RGO/Fe₃O₄ nanocomposite using Withania coagulans leaf extract and its application as magnetically separable and reusable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of colloid and interface science*. 465:249-58.
7. Barman B, Nanda K. 2015. Rapid reduction of GO by hydrogen spill-over mechanism by in situ generated nanoparticles at room temperature and their catalytic performance towards 4-nitrophenol reduction and ethanol oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 491:45-51.
8. Bhattacharya P, Joo T, Kota M, Park HS. 2018. CoO nanoparticles deposited on 3D macroporous ozonized RGO networks for high rate capability and ultralong cyclability of pseudocapacitors. *Ceramics International*. 44(1):980-7.
9. Bibi I, Nazar N, Iqbal M, Kamal S, Nawaz H, Nouren S, et al. 2017. Green and eco-friendly synthesis of cobalt-oxide nanoparticle: characterization and photo-catalytic activity. *Advanced Powder Technology*. 28(9):2035-43.
10. Bogireddy NKR, Kumar HAK, Mandal BK. 2016. Biofabricated silver nanoparticles as green catalyst in the degradation of different textile dyes. *Journal of environmental chemical engineering*. 4(1):56-64.
11. Bokare AD, Chikate RC, Rode CV, Paknikar KM. 2007. Effect of Surface Chemistry of Fe-Ni Nanoparticles on Mechanistic Pathways of Azo Dye Degradation. *Environmental Science & Technology*. 41:7437.
12. Cheong M-F, Liu W-W, Khe C-S, Hidayah N, Lee HC, Teoh Y-P, et al., editors. Green synthesis of reduced graphene oxide decorated with iron oxide nanoparticles using Oolong Tea extract. *AIP Conference Proceedings*; 2018: AIP Publishing.
13. Diallo A, Beye AC, Doyle TB, Park E, Maaza M. 2015. Green synthesis of Co₃O₄ nanoparticles via Aspalathus linearis: physical properties. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 8: 30-36.
14. Dong W, Cheng S, Feng C, Shang N, Gao S, Wang C. 2017. Fabrication of highly dispersed Pd nanoparticles supported on reduced graphene oxide for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Catalysis Communications*. 90:70-4.
15. Edison TNJI, Lee YR, Sethuraman MG. 2016. Green synthesis of silver nanoparticles using Terminalia cuneata and its catalytic action in reduction of direct yellow-12 dye. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 161:122-9.
16. Faraji AR, Mosazadeh S, Ashouri F. 2017. Synthesis and characterization of cobalt-supported catalysts on modified magnetic nanoparticle: Green and highly efficient heterogeneous nanocatalyst for selective oxidation of ethylbenzene, cyclohexene and oximes with molecular oxygen. *Journal of colloid and interface science*. 506:10-26.
17. Gingasu D, Mindru I, Patron L, Calderon-Moreno JM, Mocioiu OC, Preda S, et al. 2016. Green synthesis methods of CoFe₂O₄ and Ag-CoFe₂O₄ nanoparticles using hibiscus extracts and their antimicrobial potential. *Journal of Nanomaterials*. 2016: 1-10.
18. Han L, Yang D-P, Liu A. 2015. Leaf-templated synthesis of 3D hierarchical porous cobalt oxide nanostructure as direct electrochemical biosensing interface with enhanced electrocatalysis. *Biosensors and Bioelectronics*. 63:145-52.
19. Igwe O, Ekebo E. 2018. Biofabrication of cobalt nanoparticle odorata and their potentia. *Res J Chem Sci*. 1:11-7.
20. Kombaiiah K, Vijaya JJ, Kennedy LJ, Bououdina M, Ramalingam RJ, Al-Lohedan HA. 2017. Comparative investigation on the structural, morphological, optical, and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. *Ceramics International*. 43(10):7682-9. Korotkova A, Polivanova O, Gavriish I, Lebedev S, editors. Biological

- synthesis of bimetallic nanoparticles of cobalt ferrate CoFe_2O_4 in an aqueous extract of *Petroselinum crispum*. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*; 2019: IOP Publishing.
21. Kumar I, Mondal M, Meyappan V, Sakthivel N. 2019. Green one-pot synthesis of gold nanoparticles using *Sansevieria roxburghiana* leaf extract for the catalytic degradation of toxic organic pollutants. *Materials Research Bulletin*. 117:18-27.
 22. Ma LM, Ding ZG, Gao TY, Zhou RF, Xu WY, Liu J. 2004. Discoloration of methylene blue and wastewater from a plant by a Fe/Cu bimetallic system. *Chemosphere*. 55: 1207-1212.
 23. Moein M, Moein S, Ahmadizadeh S. 2008. Radical scavenging and reducing power of *Salvia mirzayanii* subfractions. *Molecules*. 13(11):2804-13.
 24. Nakkala JR, Mata R, Raja K, Chandra VK, Sadras SR. 2018. Green synthesized silver nanoparticles: Catalytic dye degradation, in vitro anticancer activity and in vivo toxicity in rats. *Materials Science and Engineering: C*. 91:372-81.
 25. Nakkala JR, Mata R, Raja K, Chandra VK, Sadras SR. 2018. Green synthesized silver nanoparticles: Catalytic dye degradation, in vitro anticancer activity and in vivo toxicity in rats. *Materials Science and Engineering: C*. 91:372-81.
 26. Nasrollahzadeh M, Atarod M, Sajadi SM. 2017. Biosynthesis, characterization and catalytic activity of Cu/RGO/Fe₃O₄ for direct cyanation of aldehydes with K₄[Fe(CN)₆]. *Journal of colloid and interface science*. 486:153-62.
 27. Nasrollahzadeh M, Sajadi SM, Rostami-Vartooni A, Bagherzadeh M. 2015. Green synthesis of Pd/CuO nanoparticles by *Theobroma cacao* L. seeds extract and their catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol and phosphine-free Heck coupling reaction under aerobic conditions. *Journal of colloid and interface science*. 448:106-13.
 28. Njagi EC, Huang H, Stafford L, Genuino H, Galindo HM, Collins JB, et al. 2010. Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. *Langmuir*. 27(1):264-71.
 29. Parhizkar J, Habibi MH. 2019. Investigation and Comparison of Cobalt ferrite composite nanoparticles with individual Iron oxide and Cobalt oxide nanoparticles in azo dyes removal. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*. 4(1):17-30.
 30. Rasheed T, Nabeel F, Bilal M, Iqbal HM. 2019. Biogenic synthesis and characterization of cobalt oxide nanoparticles for catalytic reduction of direct yellow-142 and methyl orange dyes. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 19:101154.
 31. Sadeghi F, Alizadeh A. 2013. Phytochemical composition of the essential oil, total phenolic content and antioxidant activity in *Salvia mirzayanii* Rech. & Esfand. grown wild and cultivated in Iran. *Int Res J Appl Basic Sci*. 6(7):977-82.
 32. Schröfel A, Kratošová G, Šafařík I, Šafaříková M, Raška I, Šor LM. 2014. Applications of biosynthesized metallic nanoparticles—a review. *Acta biomaterialia*. 10(10):4023-42.
 33. Sathya K, Saravanathamizhan R, Baskar G. 2018. Ultrasonic assisted green synthesis of Fe and Fe/Zn bimetallic nanoparticles for invitro cytotoxicity study against HeLa cancer cell line. *Molecular Biology Reports*. 1397: 45-52.
 34. Sharma JK, Srivastava P, Singh G, Akhtar MS, Ameen S. 2015. Green synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their applications in thermal decomposition of ammonium perchlorate and dye-sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering B*. 193:181-188.
 35. Shahzadi T, Zaib M, Riaz T, Shehzadi S, Abbasi MA, Shahid M. 2019. Synthesis of Eco-friendly Cobalt Nanoparticles Using *Celosia argentea* Plant Extract and Their Efficacy Studies as Antioxidant, Antibacterial, Hemolytic and Catalytic Agent. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 1-10.
 36. Smuleac V, Varma R, Sikdar S, Bhattacharyya, D. 2011. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *Journal of Membrane Science*. 379: 131.
 37. Thu TV, Ko PJ, Nguyen TV, Vinh NT, Khai DM, Lu LT. 2017. Green synthesis of reduced graphene oxide/Fe₃O₄/Ag ternary nanohybrid and its application as magnetically recoverable catalyst in the reduction of 4-nitrophenol. *Applied Organometallic Chemistry*. 31(11):e3781.
 38. Vidhu V, Philip D. 2014. Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver nanoparticles. *Micron*. 56:54-62.
 39. Wang C, Ciganda R, Yate L, Moya S, Salmon L, Ruiz J, et al. 2017. RhAg/rGO nanocatalyst: ligand-controlled synthesis and superior catalytic performances for the reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Science*. 52(16):9465-76.
 40. Xin H, Yang X, Liu X, Tang X, Weng L, Han Y. 2016. Biosynthesis of iron nanoparticles using tie guanyin tea extract for degradation of bromothymol blue. *Journal of Nanotechnology*. 2016: 1-8
 41. Nabati souha L, Alebrahim MT, Habibi Yangjeh A, Feizpoor S. 2022. Green synthesis of iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) by extract of aerial organs of *Russian knapweed* (*Acroptilon repens* L.), Cellular and Molecular Research (Iranian Journal of Biology), 35 (4): 1-15.
 42. Kavooosi S. and Yaghoobi H. 2017. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Green Method of Plant Extract *European Marjoram* (*Origanum majorana*) and Their Antibacterial Effects. Cellular and Molecular Research (Iranian Journal of Biology). 30 (2): 161-173.
 43. Zomorodian K, Moein M, Pakshir K, Karami F, Sabahi Z. 2017. Chemical composition and antimicrobial activities of the essential oil from *Salvia mirzayanii* leaves. *Journal of evidence-based complementary & alternative medicine*. 22(4):770-6.

Fabrication of Co Nanoparticles Supported on Magnetic Graphene Oxide and Their Application as a Recoverable Catalyst and their Antioxidant Capacity Assessment

Nazanin khademi¹, Zahra Karami^{1, 2*},

1-Departement of Biology, Faculty of Sciences, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

2-Research and Technology Institute of Plant Production, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

Karami@uk.ac.ir

Abstract

In the present study, the magnetically separable Co/Fe₃O₄/rGO nanocomposite was synthesized through a green route at the room temperature using *salvia mirzayanii* peel extract as a reducing and stabilizing agent. These nanoparticles were analyzed by techniques, such as FTIR, SEM, EDX, and UV-Visible which carried out to investigate their crystallite sizes, functional groups, morphologies, optical, and magnetic properties. Initially, cobalt, iron, and hybrid of iron-cobalt nanoparticles were synthesized by plant extracts. UV-Visible spectroscopy of these nanoparticles showed an maximum absorption at 370, 442, and 430 nm, respectively, which confirmed the ability of the plant extract for the synthesis of these nanoparticles. The obtained nanoparticles displayed potential efficiency for the degradation of dye pollutants as catalysts with using of NaBH₄ as a reducing agent. The result showed that Co/Fe₃O₄/rGO nanocomposites have higher ability for the reduction of phenol red and boromothymol blue higher than Co and Co-Fe which presents 97 and 97.5 % decrease the maximum absorbtion of these dyes, respectively. Furthermore, the antioxidant potential of these nanoparticles using various in vitro systems such as metal chelating, phosphomolybdenum, and ferric reducing antioxidant power (FRAP) activities and 2,2-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) were performed. Radical scavenging activity of ABTS showed the (IC₅₀) values 50 and 75 mg/ml for Co/Fe₃O₄/rGO and plant extract, respectively, as compared with ascorbic acid as a refrence. These results presented the high potential of these nanoparticles on the antioxidant capacity assay of the medicinal plants.

Keywords: Metal nanoparticles, Catalyst, Antioxidant, Antioxidant capacity