

## Green synthesis of Copper (II) Oxide Nanoparticles Using Peel Extract of Pistachio and Investigation the Ability of Synthesized Nanoparticles in the Degradation of Organic Dyes

Samira Saednia<sup>\*1</sup>, Hanieh Yosefpour<sup>1</sup>, Parvaneh Iranmanesh<sup>2</sup>, Sobhan Abbasi Razgaleh<sup>1</sup>

1. Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, P. O. Box: 518, Rafsanjan, Iran.

2. Department of Physics, Faculty of Sciences, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, P. O. Box: 518, Rafsanjan, Iran.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 12- 05- 2024

Accepted: 04- 08- 2024

Available online: 14-10-2024

Print ISSN: 2251-7278

Online ISSN: 2383-2223

DOI: 10.30509/jscw.2024.167316.1190

### Keywords:

Green Synthesis

Copper (II) oxide nanoparticles

Photocatalyst

Degradation

Organic dyes

Pistachio's peel

### ABSTRACT

*This research aims to synthesize copper (II) oxide nanoparticles using pistachio peel extract. The chemical compounds in pistachio skin can help as stabilizers in synthesizing copper (II) oxide nanoparticles. Synthesized nanoparticles were identified and characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction pattern (XRD), X-ray energy diffraction spectroscopy (EDAX), ultraviolet-visible spectrometer (UV-Vis), and Fourier transform infrared spectrum (FT-IR). According to the SEM images, the obtained nanoparticles have almost spherical and irregular shapes with variable approximate sizes ranging from 90 to 120 nm. The synthesized copper(II) oxide nanoparticles were used as photocatalysts in the degradation of eosin Y, methylene blue, and rhodamine B dyes under visible and ultraviolet light irradiation, and the investigation of the results of dye degradation using ultraviolet-visible absorption spectra showed significant results. The highest percentage of dye degradation was obtained by 93% under UV radiation related to Eosin Y.*



## سنتر سبز نانوذرات اکسید مس (II) با استفاده از عصاره پوست پسته و بررسی توانایی نانوذرات سنتز شده در تخریب مواد رنگزای آلی

سمیرا سعیدنیا<sup>۱\*</sup>، هانیه یوسف پور<sup>۲</sup>، پروانه ایرانمنش<sup>۲</sup>، سبحان عباسی رزگله<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر رفسنجان، رفسنجان، صندوق پستی: ۵۱۸.

۲- کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر رفسنجان، رفسنجان، صندوق پستی: ۵۱۸.

۳- دانشیار، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر رفسنجان، رفسنجان، صندوق پستی: ۵۱۸.

### چکیده

در این پژوهش با استفاده از عصاره پوست پسته، نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شدند. ترکیبات شیمیایی موجود در پوست پسته می‌توانند به عنوان پایدار کننده در سنتز نانوذرات اکسید مس (II) کمک کنند. نانوذرات سنتز شده با روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی انرژی پراش اشعه ایکس (EDAX)، طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) شناسایی و مشخصه‌یابی شدند. با توجه به تصاویر SEM نانوذرات به دست آمده، تقریباً کروی شکل و نامنظم با اندازه تقریبی متغیر در بازه ۹۰ تا ۱۲۰ نانومتر هستند. نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده به عنوان کاتالیزور نوری در تخریب مواد رنگزای آلی ایوسین Y، متیلن بلو و رودامین B تحت تابش نور مرئی و فرابنفش مورد استفاده قرار گرفتند و بررسی نتایج تخریب مواد رنگزای آلی با استفاده از طیف‌های جذبی فرابنفش-مرئی نتایج قابل توجهی را نشان داد. بیشترین درصد تخریب رنگ مربوط به رنگ ایوسین Y به میزان ۹۳ درصد تحت تابش فرابنفش به دست آمد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۱۴

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۰۷/۲۳

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 10.30509/jscw.2024.167316.1190

### واژه‌های کلیدی:

سنتر سبز

نانوذرات اکسید مس (II)

تخریب

کاتالیزوری نوری

مواد رنگزای آلی

پوست پسته

## ۱- مقدمه

ساختارهایی در مقیاس نانو، نسبت سطح به حجم بالایی دارند، که آنها را برای استفاده در مواد کامپوزیت، واکنش‌های شیمیایی، تهیه دارو و ذخیره انرژی ایده آل می‌سازد (۱). خواص شیمیایی منحصر به فرد نانوذرات این امکان را فراهم می‌آورد تا به طور مستقیم یا پس از اصلاح و عامل دار شدن به صورت اختصاصی و با ظرفیت بالا آلاینده‌ها را از محیط آبی حذف نمایند. حذف آلاینده‌ها و بازیابی آب تصفیه شده با بکار بردن فناوری نانو تاثیر زیادی در کاهش هزینه و زمان در صنعت تصفیه آب داشته و باعث بهبود منابع آبی در محیط زیست می‌گردد (۲). تحقیقات نشان داده که خواص نانوذرات به اندازه آنها وابسته است. به طوری که اندازه ذرات متفاوت سبب تغییر در نقطه ذوب می‌شوند، یا حتی سطح واکنش پذیری نیز با تغییر اندازه نانوذره ارتباط مستقیم دارد (۳). در مطالعات انجام شده، نانوذرات از نظر ماده سازنده آنها به دو دسته آلی و معدنی تقسیم شده‌اند که در دسته آلی، مولکول‌های آلی به عنوان جز اصلی سازنده نانوذره می‌باشند و دسته معدنی فلزات و عناصر معدنی را شامل می‌شود.

اکسید مس (II) یک نیمه هادی است با خواص نوری، الکترونیکی و مغناطیسی منحصر به فرد که از آن برای کاربردهای مختلف از جمله توسعه ابررساناها، حسگرها، کاتالیزورها و نیمه هادی‌ها استفاده می‌شود (۴). همچنین نانو ذرات اکسید مس (II) به دلیل خاصیت ضد میکروبی و ضد قارچی مورد توجه قرار گرفته و دارای کاربردهایی در پزشکی می‌باشند (۴).

خاصیت نانو ذرات اکسید مس (II) به روش سنتز انتخاب شده بستگی دارد. بنابراین انتخاب روش مناسب برای سنتز بسیار مهم است. مهمترین ویژگی، اندازه نانوذرات است تا این امکان را فراهم سازد که مدل سازی متناسب از خصوصیات نوری، کاتالیزوری، الکترونیکی و زیستی آنها انجام شود و آنها را برای کاربردهای مختلف مانند تولید لوازم آرایشی، جایگزین‌های دارویی، رنگ‌ها، روکش‌ها و غیره مناسب سازند (۵). خواص نوری نانو ذرات اکسید مس (II) نیز به طور قابل توجهی تحت تاثیر دما، اندازه و شکل ذرات قرار دارند (۶).

شیمیدان‌ها طی سال‌ها کوشش و پژوهش، مواد خامی را از طبیعت برداشت کرده‌اند که با سلامت بشر و شرایط محیط زیست سازگاری بسیار دارند و آنها را به موادی دگرگونه کرده‌اند که سلامت آدمی را به چالش کشیده‌اند. همچنین، این مواد به سادگی به چرخه‌ی طبیعی مواد باز نمی‌گردند و سال‌های زیادی به صورت زباله‌های بسیار آسیب‌رسان و همیشگی در طبیعت می‌ماند. بارها از آسیب‌های مواد شیمیایی به بدن آدمی و محیط زیست شنیده و خوانده‌ایم. به نظر می‌رسد در کنار راهکارهای پیشگیرانه که تاکنون نتایج چشمگیری از خود نشان نداده‌اند، باید به راه‌های کارآمدتر نیز پرداخته شود که دگرگونی در شیوه ساختن مواد شیمیایی در راستای کاهش آسیب‌های

آنها به انسان و محیط زیست، یکی از این راه‌هاست (۷). امروزه، از این رویکرد نوین با عنوان شیمی سبز یاد می‌شود که عبارت است از طراحی فرآورده‌ها و فرایندهای شیمیایی که به کارگیری و تولید مواد آسیب رسان به سلامت آدمی و محیط زیست را کاهش می‌دهند یا از بین می‌برند. شیمیدان‌های شیمی سبز در پی آن هستند که فرایندهای شیمیایی سالم‌تری را جایگزین فرایندهای کنونی کنند، یا با جایگزین کردن مواد اولیه‌ی سالم‌تر یا انجام دادن واکنش‌ها در شرایط ایمن‌تر، فرآورده‌های سالم‌تری را به جامعه تحویل دهند. برخی از آنها می‌کوشند شیمی را به زیست شیمی نزدیک کنند، زیرا واکنش‌های زیست شیمیایی طی میلیون‌ها سال رخ داده‌اند و برای آدمی و محیط زیست، چالش‌های نگران کننده به وجود نیآورده‌اند. بسیاری از این واکنش‌ها در شرایط طبیعی رخ می‌دهند و به دما و فشار بالا نیاز ندارند. فرآورده‌های آنها نیز به آسانی به چرخه‌ی مواد باز می‌گردند و فرآورده‌های جانبی آنها برای جانداران سودمند هستند. الگوبرداری از این واکنش‌ها می‌تواند چالش‌های بهداشتی و زیست محیطی کنونی را کاهش دهند (۸). در همین راستا در انجام این کار پژوهشی از پوست پسته که در فرایند برداشت و فرآوری پسته یک ماده دورریز و در دسترس می‌باشد، به عنوان یک ماده کاهنده و پایدارکننده برای سنتز نانوذرات اکسید مس استفاده شد. پوست پسته به عنوان یک ماده دورریز فاقد ارزش مالی بوده و همچنین قابلیت بازگشت آسان به چرخه طبیعت را دارد. علاوه بر این به دلیل دارا بودن آنزیم‌ها، آمیدها و ترکیبات استری و فنولی توانایی عملکرد به عنوان عامل کاهنده، پایدارکننده و پوشش‌دهنده در سنتز نانوذرات اکسید مس را دارا است (۹، ۱۰).

هدف از انجام این پژوهش بررسی اثر عصاره پوست پسته برای کاهش نمک استات مس به نانوذرات اکسید مس (II) است. بعد از سنتز نانوذرات و شناسایی آنها با روش‌های مختلف، طیف‌سنجی از فعالیت کاتالیزور نوری نانوذرات ساخته شده در تخریب مواد رنگزای آلی (به عنوان یک آلودگی زیست محیطی) مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

پوست پسته از باغ‌های اطراف شهرستان رفسنجان در استان کرمان جمع‌آوری شد. استات مس، متیلن بلو، ایوسین Y و رودامین B همگی از کمپانی مرک آلمان از طریق شرکت آریاطب با درصد خلوص بالا تهیه شدند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲-۲- دستگاه‌ها

برای درک ریخت‌شناسی، ترکیب و اندازه ذرات از میکروسکوپ

سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شد، تا برای سنتز نانوذرات اکسید مس (II) استفاده شود (شکل ۱).

### ۳-۳-۳- سنتز نانوذرات اکسید مس (II) با استفاده از عصاره پوست پسته

محلول ۰/۱ مولار استات مس در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد. ۱۰۰ میلی‌لیتر از عصاره در یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتر ریخته با استفاده از گرمکن و دماسنج آن را به دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسانده، سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول نمک‌استات مس اضافه کرده و تغییر رنگ محلول از کرم به سبز تیره نشان‌دهنده انجام واکنش می‌باشد (شکل ۱). به منظور تکمیل واکنش حرارت دهی، به مدت ۱ ساعت بیشتر ادامه داده شد و پس از آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق با شرایط هم‌زدن قرار گرفت. مخلوط واکنش چندین بار به مدت ۱۵ دقیقه در ۴۰۰۰ دور در دقیقه با گریزانه جداسازی و با آب مقطر رسوب به دست آمده شستشو داده شد. رسوب حاصل در یک بوتله چینی به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه در آون گذاشته شد تا خشک شود. به منظور بازپخت رسوب را به مدت ۵ ساعت در دمای ۳۰۰ درجه در کوره گذاشته تا فرایند بازپخت انجام شود.

### ۴-۲- بررسی خواص کاتالیزور نوری نانوذره سنتز شده در

#### تخریب مواد رنگزای متیلن بلو، رودامین B و ایوسین Y

در این پژوهش تمامی محلول‌های رنگی با غلظت یکسانی ساخته شدند. بدین منظور ۰/۰۰۱ گرم از هر کدام از مواد رنگزای آلی (متیلن بلو، رودامین B و ایوسین Y) در یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شدند.

الکترونی روبشی مدل XL30ESEM ساخت شرکت Philips همراه با طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مدل MIRA III ساخت شرکت سازنده TESCAN از کشور فرانسه استفاده شد. بلورینگی و فازهای بلوری با پراش پرتو ایکس مدل X'Pert PRO شرکت سازنده Panalytical مشخص شد. طیف فرو سرخ تبدیل فوریه (FT-IR) در دمای اتاق توسط طیف‌سنج مدل Thermo Scientific Nicolet iS10 از ۴۰۰ تا  $4000\text{ cm}^{-1}$  ثبت شد. طیف سنج مرئی و فرابنفش تک پرتو مدل T80 در محدوده طول موج ۸۰۰-۲۵۰ نانومتر برای ثبت و بررسی طیف‌های جذبی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار و شناسایی بهتر اندازه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل ام 100 kV شرکت زیس انجام شد.

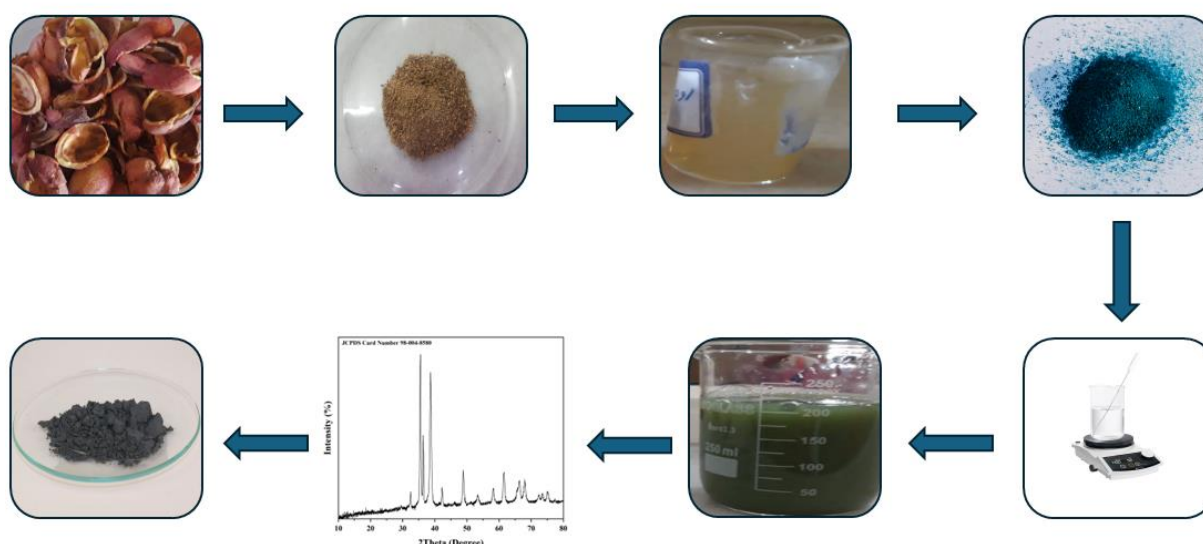
### ۳-۲- روش کار

#### ۱-۳-۲- جمع‌آوری و خشک کردن پوست پسته

در ابتدا پوست پسته از باغ‌های پسته اطراف رفسنجان جمع‌آوری و با آب لوله‌کشی شهری شسته شدند تا هرگونه آلودگی یا گرد و غبار از آن‌ها پاک شود. به مدت چند هفته پوست‌های جمع‌آوری شده در سایه نگهداری شده تا خشک شوند. سپس پوست‌های خشک شده به وسیله آسیاب برقی خانگی پودر و در دمای محیط نگهداری شدند.

#### ۲-۲-۳- استخراج عصاره پوست پسته

در ابتدا ۵ گرم از پوست پسته آسیاب شده به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه و سپس با استفاده از مبرد و گرمکن -همزن مخلوط و به مدت ۱ ساعت جو شونده و هم‌زده شد. بعد از خنک شدن مخلوط تا دمای اتاق برای جدا سازی ذرات از مخلوط و شفاف سازی آن چندین بار با کاغذ صافی صاف گردید. عصاره بدست آمده در دمای ۵ درجه



شکل ۱: نمایی از رویکرد سنتز سبز نانوذرات CuO برای تخریب نوری مواد رنگزای آلی.

Figure 1: The schematic representation for the green synthesized approach of CuO nanoparticles for photocatalytic degradation of organic dyes.

موجود در ترکیب نمونه‌ها و تعیین نوع گروه عاملی از طیف تبدیل فوریه فروسرخ استفاده شد. شکل ۲ (a و b) طیف FT-IR عصاره پوست پسته و نانوذرات اکسید مس (II) را نشان می‌دهد. در طیف پوست پسته نوار پهن مشاهده شده در محدوده  $3300 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه OH می‌باشد. این گروه را می‌توان به آنزیم‌ها، پلی‌ساکاریدها و پروتئین‌های موجود در پوست پسته نسبت داد. نوارهای جذبی در  $2845$  و  $2920 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به زنجیره‌های آلکیل موجود در پوست پسته نسبت داد. نوار  $1612 \text{ cm}^{-1}$  در طیف‌ها مربوط به ارتعاش کششی امید نوع اول می‌باشد. نوارهای موجود در محدوده  $1345$  و  $1384 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حالت‌های کششی O-C-O ارتعاش استرها می‌باشد. نوار موجود در  $1215 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه C-O و نوار موجود در  $1022 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-N آمین می‌باشد (۱۱). نوار پهن بالاتر از  $3300 \text{ cm}^{-1}$  در طیف نانوذرات اکسید مس (II) مربوط به ارتعاشات کششی O-H و نوار مشاهده شده در ناحیه  $1630 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب جذب شده توسط نانوذرات می‌باشد. نوار مشاهده شده در  $1215 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه C-O است که می‌تواند ناشی از باقی ماندن مقداری از ترکیبات پوست پسته در نانوذره سنتز شده باشد یا اینکه به دلیل نسبت سطح به حجم بالای ذرات سنتز شده از محیط جذب شده باشد. نوار جذبی در محدوده  $502 \text{ cm}^{-1}$  در طیف نانوذره مربوط به ارتعاشات خمشی Cu-O می‌باشد. عدم وجود این نوار در طیف عصاره پسته خود دلیلی بر سنتز موفق اکسید مس می‌باشد (۱۲-۱۴).

به منظور ارزیابی خاصیت کاتالیزور نوری نانوذره اکسید مس (II) سنتز شده،  $0.3/0$  گرم از کاتالیست (CuO) به محلول رنگی تهیه شده اضافه شد. برای برقراری تعادل جذب-واجذب بین کاتالیزور نوری و مواد رنگزای آلی، مخلوط تهیه شده به مدت نیم ساعت در اتاق تاریک نگهداری و توسط همزن در دمای اتاق هم‌زده شد. از مخلوط به اندازه‌ی یک سل کوارتز برداشته و از آن طیف مرئی-فرابنفش گرفته که این طیف به عنوان لحظه‌ی  $C_0$  (زمان تاریکی) ثبت شد. بعد از مدت زمان تاریکی مخلوط واکنش در محفظه بسته تحت تابش لامپ فرابنفش قرار داده شد و به فاصله هر ۳۰ دقیقه از مخلوط برداشته و نمونه خارج شده با سرعت  $4000$  دور در دقیقه در گریزانه قرار گرفته و سپس از محلول بعد از جداسازی کاتالیزور با گریزانه طیف جذبی اندازه‌گیری شد. به صورت مشابه همین فرایند با تابش نور مرئی نیز انجام شد. درصد تخریب مواد رنگزای آلی توسط کاتالیزور نوری (CuO) با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد که  $C_t$  نشان دهنده‌ی غلظت زمان آغاز واکنش و  $C_0$  به ترتیب غلظت زمان  $t$  است.

$$\text{درصد تخریب رنگ} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

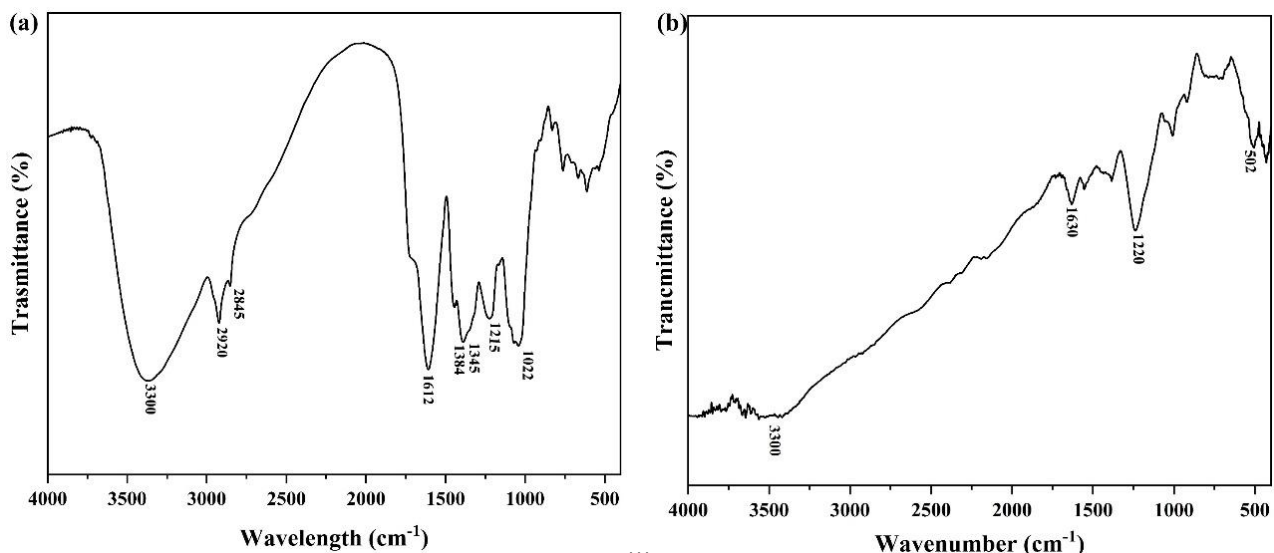
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی نانوذرات مس (II) اکسید سنتز شده با

استفاده از عصاره پوست پسته

##### ۳-۱-۱- تحلیل نتایج طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)

برای شناسایی کیفی و کمی ترکیبات، تشخیص پیوندهای شیمیایی



شکل ۲: طیف FT-IR (a) عصاره پوست پسته و (b) نانوذره اکسید مس (II) سنتز شده با استفاده از عصاره پوست پسته.

Figure 2: FT-IR spectra of (a) peel extract of Pistachio and (b) synthesized CuO (II) nanoparticle using pistachio peel extract.

تشکیل اکسید مس (II) را به صورت خالص تایید می‌کند و نشان می‌دهد که در کنار آن دیگر اکسیدهای مس تشکیل نشده‌اند. نوارهای مشاهده شده در ۲۸ برابر ۶۶/۴ و ۶۶/۳، ۶۱/۵، ۵۸/۲، ۵۳/۳، ۴۸/۸، ۳۸/۶، ۳۵/۴، ۳۲/۵، می‌توانند به ترتیب به صفحات بلورنگاری ۳۱۰-۱ و ۳۱-۳ و ۲۰۲ و ۲۰۲ و ۲۰-۲ و ۱۱۱ و ۰۰۲ و ۱۱۰ سیستم بلوری مونوکلینیک با گروه فضایی C12/c1 نسبت داده شوند. نتایج مطابق با کارت الگوی مرجع با شماره ۸۵۸۰-۰۰۴-۹۸ می‌باشد (۱۷). اندازه متوسط ذرات اکسید مس (II) با استفاده از نصف عرض شدیدترین پیک با استفاده از معادله دبای-شرر (۱۸) ( $D = 0.94\lambda/\beta \cos \theta$ ) محاسبه شد که برابر با ۲۹/۶ نانومتر به دست آمد.

#### ۳-۱-۴- نتایج آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)

شکل ۵ طیف انرژی پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده با استفاده از عصاره پوست پسته را نشان می‌دهد، که این طیف حضور عناصر مس و اکسیژن را تایید می‌کند. در صد وزنی به دست آمده برای مس ۵۷/۷ در صد و برای اکسیژن ۴۲/۲ در صد می‌باشد.

#### ۳-۱-۵- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوذرات اکسید مس (II) به منظور مطالعه ریخت‌شناسی این ذرات بررسی شدند (شکل ۶ a و b). با توجه به تصاویر مشخص می‌شود که نانوذرات بدست آمده دارای ساختارهای گروهی منظم و به هم چسبیده‌اند.

#### ۳-۱-۲- نتایج طیف سنج فرابنفش مرئی (UV-Vis)

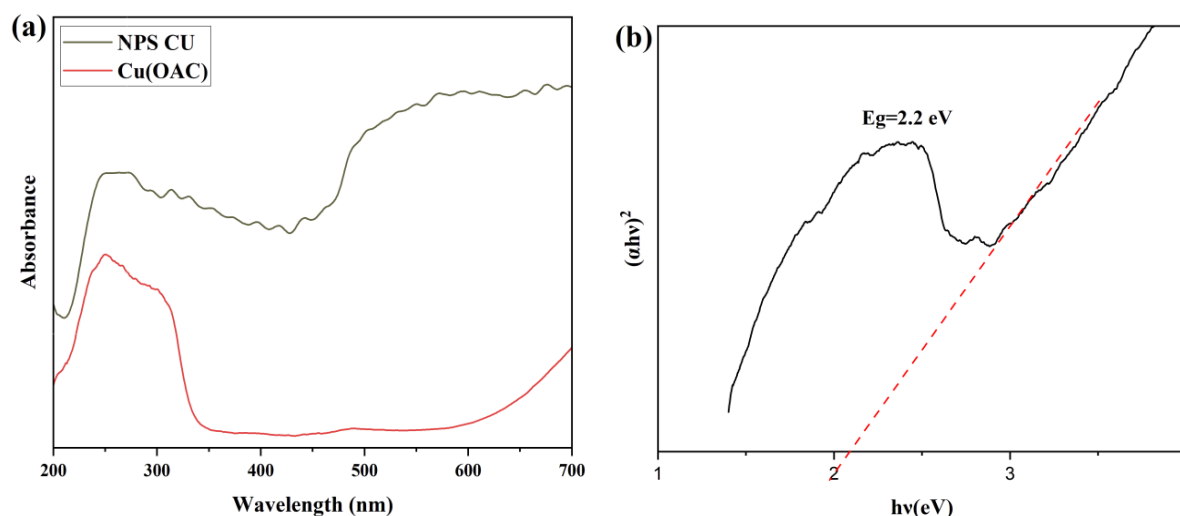
شکل ۳ a طیف جذبی نانوذرات اکسید مس (II) و نمک استات مس را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده در ناحیه بالاتر از ۵۰۰ نانومتر در طیف نانوذرات سنتز شده و عدم وجود آن در طیف نمک استات مس تاییدکننده سنتز موفق نانوذرات اکسید مس (II) می‌باشد. نمودار تائوک نانوذرات اکسید مس (II) در شکل ۳ b نشان داده شده است. از رابطه تائوک (رابطه ۲) و داده های طیفی مرئی - فرابنفش برای محاسبه گاف نوار اکسیدهای فلزی نیمه‌هادی مختلف استفاده شده است (۱۴، ۱۳).

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

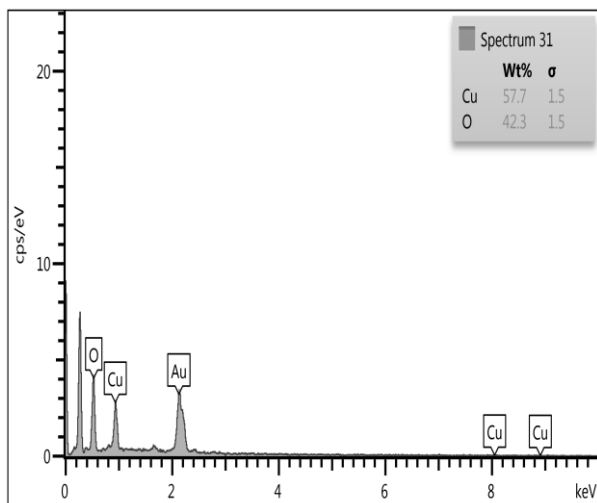
گاف نوار با رسم  $h\nu$  در مقابل  $(\alpha h\nu)^2$  و برون‌یابی مماس روی محور X ارزیابی می‌شود. مقدار n به ماهیت انتقال الکترونیکی بین باندهای والانس و هدایت بستگی دارد: مقدار ۰/۵ و ۲ به ترتیب برای انتقال مستقیم مجاز و غیر مستقیم مجاز است. اکسید مس (II) نیمه‌هادی مستقیم با شکاف باند ۲/۴ الکترون ولت هستند (۱۵). انرژی شکاف باند نوری مس اکسید سنتز شده به این روش حدود ۲/۲ الکترون ولت به دست آمد. کاهش ۰/۲ الکترون ولتی شکاف باند نانوذرات سنتز شده نسبت به حالت توده به اندازه نانومتری آنها نسبت داده می‌شود (۱۶).

#### ۳-۳-۱- تحلیل نتایج الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۴ نتایج XRD سنتز نانوذرات اکسید مس با استفاده از عصاره پوست پسته را نشان می‌دهد. آنالیز XRD یک تکنیک پرکاربرد در بررسی خصوصیات نانوذرات است، در این روش از پراش پرتو X توسط نمونه جهت بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده شده است. نتایج XRD

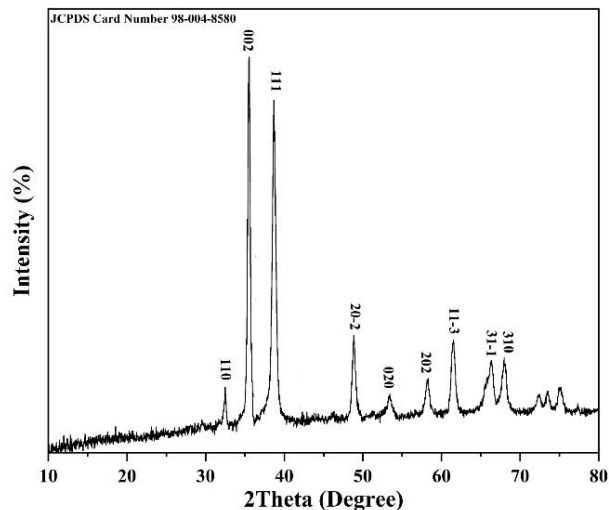


شکل ۳: (a) طیف جذبی مرئی-فرابنفش نانوذرات اکسید مس سنتز شده و (b) نمودار تائوک برای تخمین شکاف باند نوری CuO. Figure 3: (a) The UV-Vis spectra of synthesized CuO, and (b) Tauc plots for estimation of CuO optical band gap.



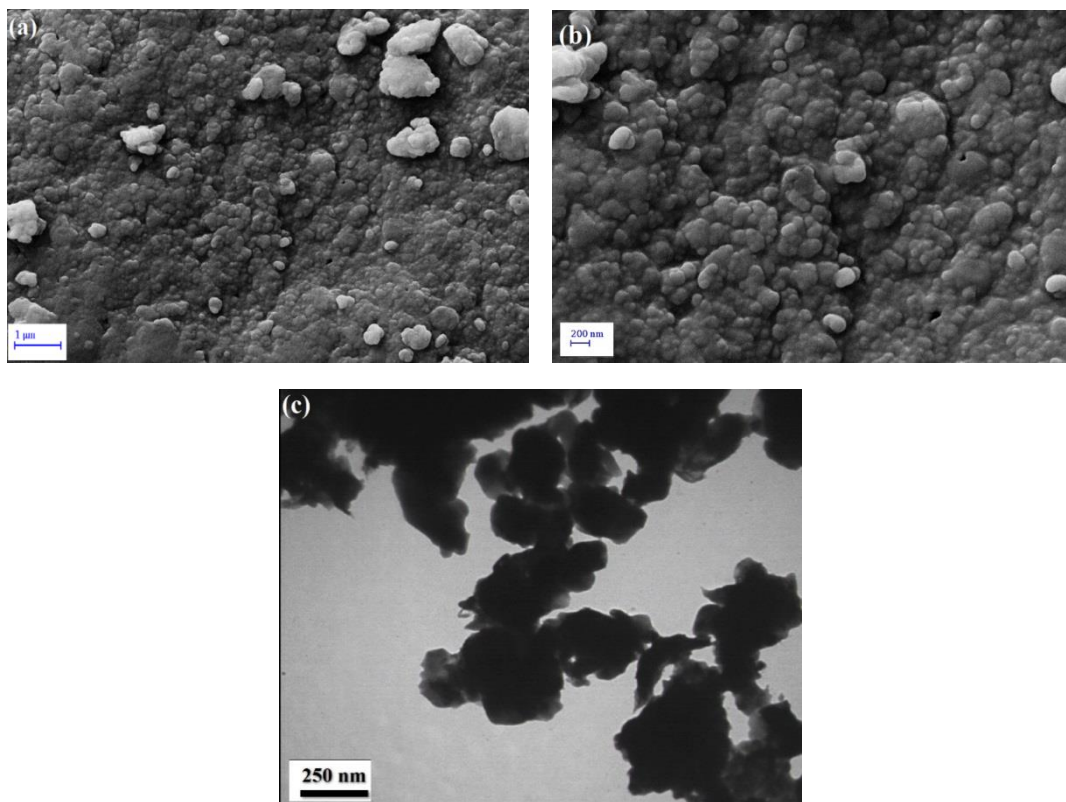
شکل ۵: تعیین درصدهای وزنی عناصر مس و اکسیژن حاصل از نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده با استفاده از عصاره پوست پسته.

Figure 5: Elemental analysis of synthesized CuO using peel of Pistachio.



شکل ۴: طیف XRD نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده با استفاده از عصاره پوست پسته.

Figure 4: XRD pattern of CuO nanoparticles synthesized using pistachio peel extract.

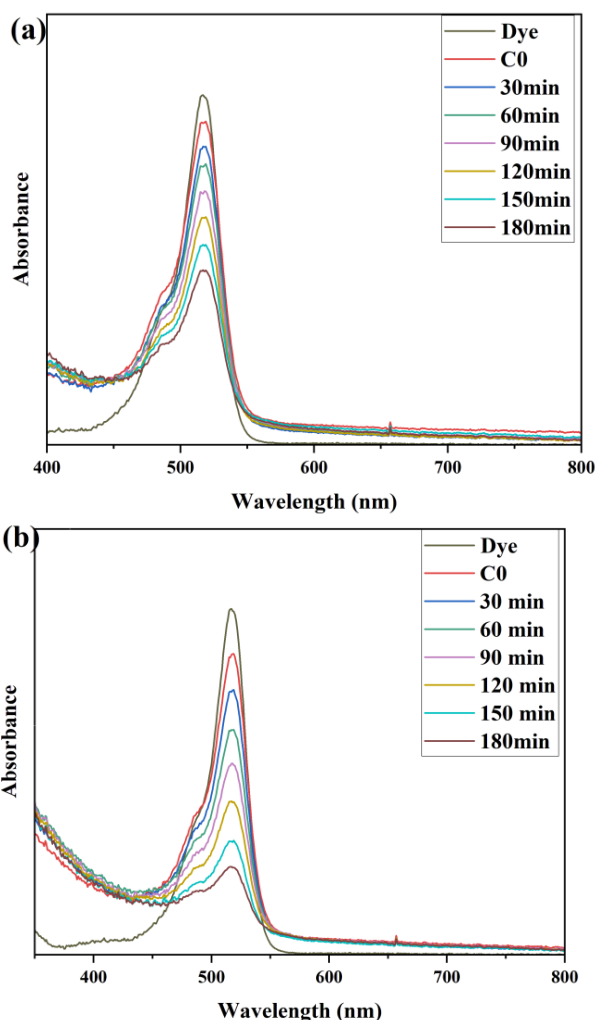


شکل ۶: (a, b) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (c) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده با عصاره پوست پسته.

Figure 6: (a, b) SEM images, and (c) TEM image of synthesized copper oxide using the peel of Pistachio.

واکنش پذیری نانو ذرات را به شدت افزایش می دهد. به گونه ای که این ذرات به شدت تمایل به کلوخه‌ای شدن داشته باشند. در واقع به دلیل وجود نیروی جاذبه و اندروالز میان نانو ساختارها، این مواد تمایل

کاهش سایز ذرات، نسبت سطح به حجم نانو ذرات را افزایش می دهد. این مسئله باعث می شود که اتم‌های واقع در سطح اثر بسیار بیشتری نسبت به اتم های درون حجم ذرات داشته باشند. این ویژگی



شکل ۷: طیف جذبی محلول آبی ایوسین Y (۱۰ میلی گرم در لیتر) تجزیه شده توسط نانوذرات مس (II) اکسید با زمان تابش ۰-۱۸۰ دقیقه (الف) با اشعه فرابنفش و (ب) تابش مرئی.

**Figure 7:** Absorption spectrum of aqueous solution of eosin Y (10 mg/L) degraded by Copper (II) oxide with irradiation time of 0-180 min (a) under UV, and (b) Visible irradiation.

جذب این محلول رنگی با گذشت زمان با قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش و مرئی مورد بررسی قرار گرفت. با گذشت زمان ۱۸۰ دقیقه میزان تخریب برای ماده رنگزای متیلن بلو با تابش فرابنفش ۳۴ درصد (شکل a) و با تابش نور مرئی ۴۱ درصد (شکل b) به دست آمد. اثر مثبت زمان بر فرایند کاتالیزور نوری نانوذرات اکسید مس سنتز شده با استفاده از عصاره پوست پسته قابل مشاهده است.

**۳-۲-۳- تخریب محلول رنگی رودامین B توسط نانوذرات اکسید مس (II) تحت تابش نور فرابنفش و مرئی**  
شکل (a, b) تخریب ماده رنگزای رودامین B را تحت تابش نور فرابنفش و مرئی در فاصله زمانی ۱۸۰ دقیقه در حضور نانوذرات اکسید مس به عنوان کاتالیزور نوری نشان می دهد.

دارند به سمت هم جذب شده، و به هم بچسبند. دلیل کلوخه‌ای شدن نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده انجام فرایند بازپخت به عنوان آخرین مرحله سنتز است، زیرا بسیاری از ترکیباتی که با روش‌های هم‌رسوبی خصوصاً در دماهای پایین ایجاد می‌شوند، حالت بی‌شکل دارند. لذا برای به دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب، انجام فرایندهای حرارتی ثانویه مانند تکلیس شدن یا بازپخت ضروری است. همچنین برای دستیابی به ساختارهای اکسیدی، معمولاً رسوب به دست آمده در مراحل اولیه دچار تخریب حرارتی می‌شود. چنین فرایندهای حرارتی ثانویه‌ای می‌توانند منجر به کلوخه‌ای شدن و کاهش کنترل بر اندازه ذرات محصول شوند (۱۹). اندازه این نانوذرات به هم چسبیده از ۹۰-۱۳۰ نانومتر به صورت متغیر می‌باشد. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوذره به دست آمده در شکل ۶ c نشان داده شده است.

### ۳-۲-۲- بررسی فعالیت کاتالیزور نوری نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده توسط عصاره پوست پسته

خاصیت تخریب نوری نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده با استفاده از عصاره پوست پسته در فرایند تخریب مواد رنگزای آلی (متیلن بلو، رودامین B و ایوسین Y) تحت تابش مستقیم نور فرابنفش و نور مرئی انجام شد.

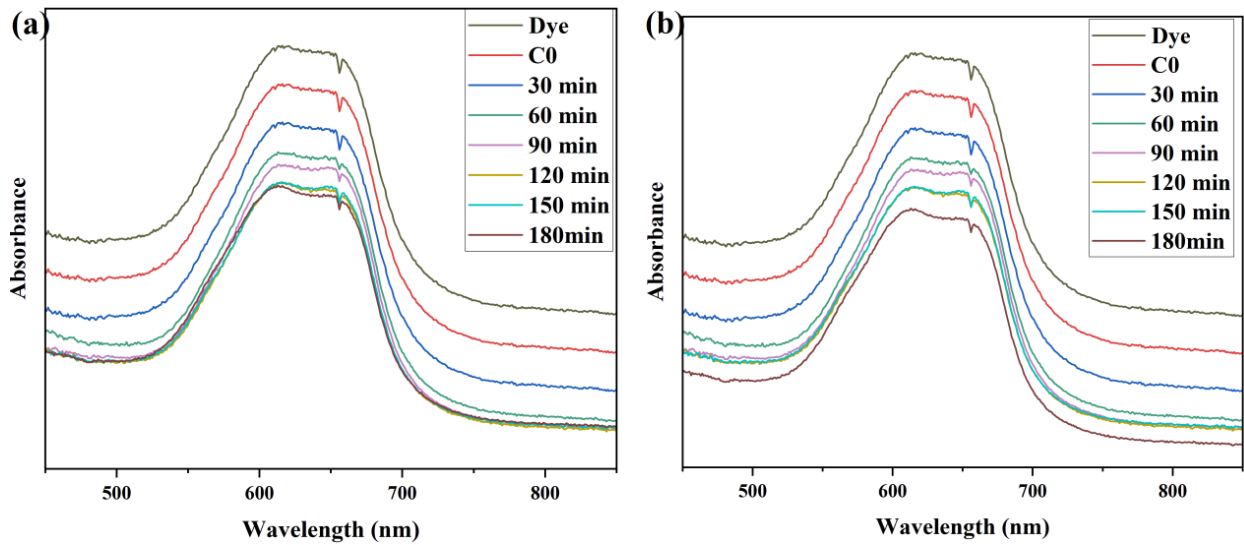
### ۳-۲-۱- تخریب محلول رنگی ایوسین Y توسط نانوذرات اکسید مس (II) تحت تابش نور فرابنفش و مرئی

در شکل ۷ طیف جذبی رنگ ایوسین Y در غیاب نانوذره قبل از قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش و در حضور نانوذره اکسید مس (II) بعد از قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش نمایش داده شده است. در حضور نانوذرات اکسید مس و در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه تابش فرابنفش، جذب رنگ به میزان ۹۳ درصد کاهش یافت. در آزمایشی دیگر بعد از گذر از لحظه تاریکی از نور مرئی به جای نور فرابنفش استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد تحت تابش نور مرئی بیشترین میزان تخریب در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه، ۸۲ درصد است، که نشان دهنده اثر مثبت زمان بر فرایند کاتالیزور نوری نانوذرات اکسید مس سنتز شده با استفاده از عصاره پوست پسته است.

### ۳-۲-۲- تخریب محلول رنگی متیلن بلو توسط نانوذرات اکسید مس (II) تحت تابش نور فرابنفش و مرئی

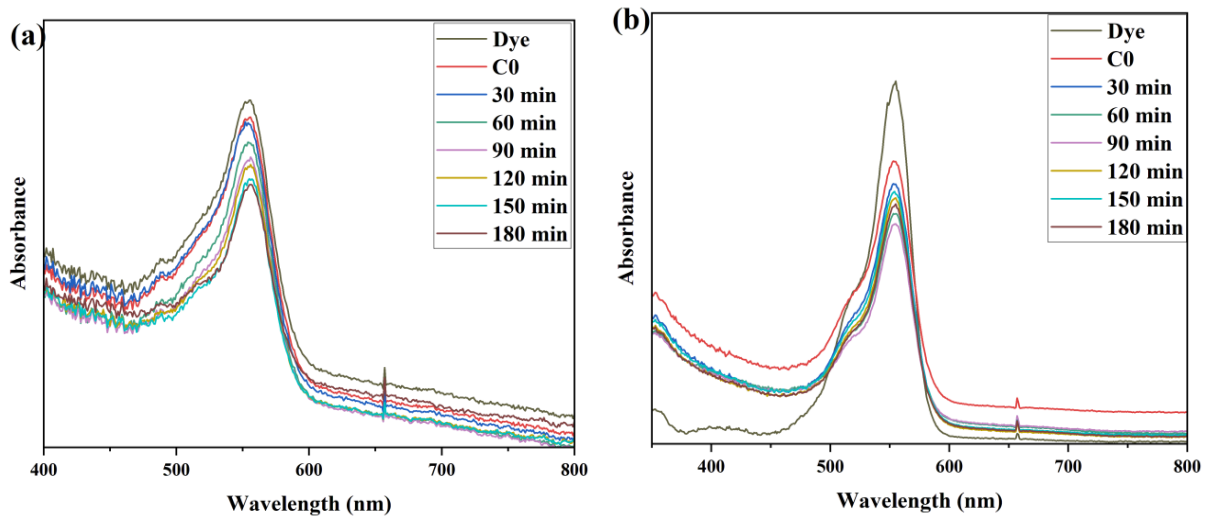
در شکل ۸ تخریب نوری مواد رنگزای آلی متیلن بلو به وسیله‌ی اندازه‌گیری کاهش جذب مواد رنگزا در حضور نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده با استفاده از عصاره پوست پسته مورد بررسی قرار گرفت.





شکل ۸: طیف جذبی محلول آبی متیلن بلو (۱۰ میلی گرم در لیتر) تجزیه شده توسط نانوذرات اکسید مس (II) با زمان تابش ۰-۱۸۰ دقیقه (الف) با پرتو فرابنفش و (ب) تابش مرئی.

Figure 8: Absorption spectrum of aqueous solution of methylene blue (10 mg/L) degraded by Copper (II)oxide with irradiation time of 0-180 min (a) under UV, and (b) Visible irradiation



شکل ۹: طیف جذبی محلول آبی رودامین B (۱۰ میلی گرم در لیتر) تجزیه شده توسط نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده با زمان تابش ۰-۱۸۰ دقیقه (الف) با پرتو فرابنفش و (ب) تابش مرئی.

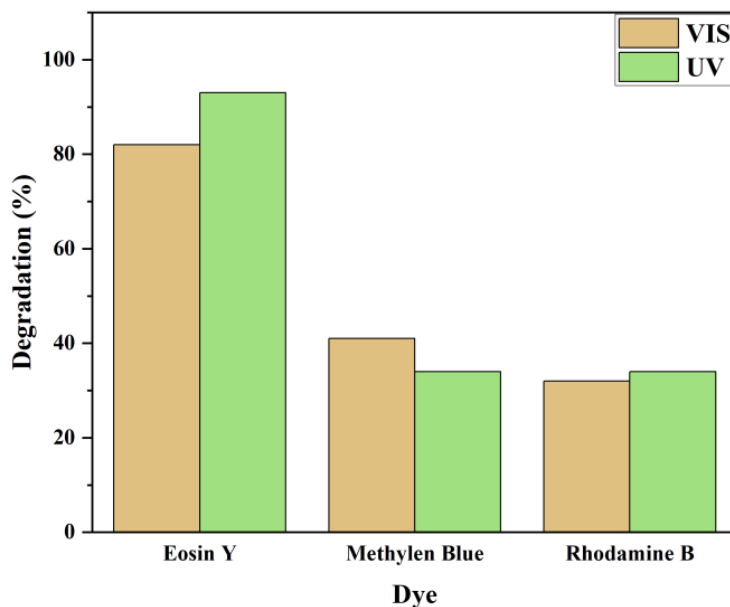
Figure 9: Absorption spectrum of aqueous solution of Rhodamine B (10 mg/L) degraded by Copper (II)oxide with irradiation time of 0-180 min (a) under UV and (b) Visible irradiation.

رنگزای آلی برای ایوسین Y مشاهده می شود.

### ۳-۳- سازوکار تخریب مواد رنگزا

با توجه به بررسی مقالات، قابل درک است که به دلیل تولید جفت الکترون-حفره و گونه های فعال در سطح کاتالیزور نوری، تخریب کاتالیز نوری رخ داده است (۱). در مطالعه حاضر، نمایی از سازوکار احتمالی تخریب نوری در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

بیشترین میزان تخریب با تابش فرابنفش در زمان ۱۸۰ دقیقه به میزان ۳۴ درصد و با تابش مرئی به میزان ۳۲ درصد محاسبه شد، که نشان دهنده اثر مثبت زمان بر فرایند کاتالیز نوری نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده با استفاده از عصاره پوست پسته است. شکل ۱۰ و جدول ۱ به ترتیب مقایسه ای از تخریب سه ماده رنگزای بررسی شده توسط نانوذرات اکسید مس (II) سنتز شده با تابش فرابنفش و مرئی را نشان می دهند و همان طور که دیده می شود بیشترین تخریب مواد



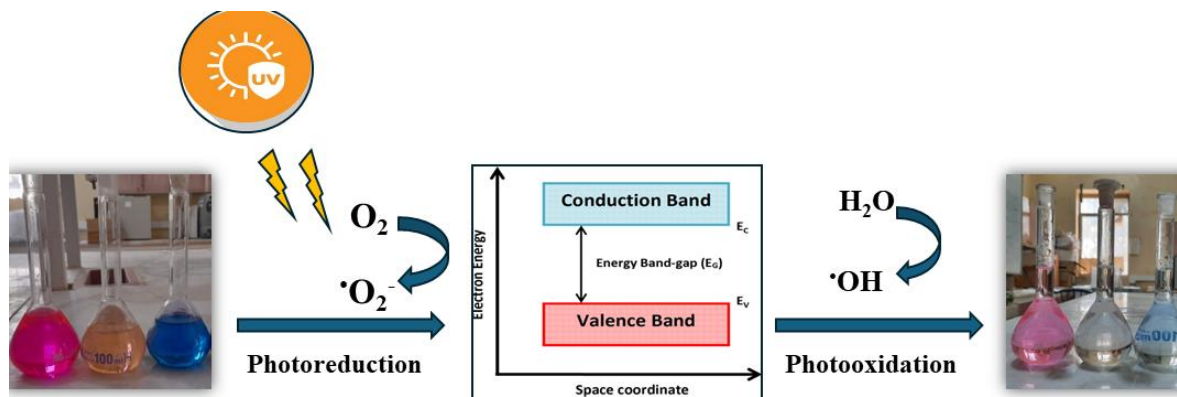
شکل ۱۰: مقایسه درصد تخریب هر ماده رنگزا با تابش نور مرئی و فرابنفش در طول ۱۸۰ دقیقه.

Figure 10: Comparison of degradation efficiency of each dye under visible and ultraviolet light irradiation during 180 minutes.

جدول ۱: بازده تخریب هر ماده رنگزای آلی با تابش نور مرئی و فرابنفش در طول زمان ۱۸۰ دقیقه.

Table 1: Degradation efficiency of each dye under visible and ultraviolet light irradiation during 180 minutes.

Entry	Dye	Dye degradation (Visible radiation) %	Dye degradation (Ultraviolet radiation) %
1	Methylene Blue	41	34
2	Eosin Y	82	93
3	Rhodamine B	32	34



شکل ۱۱: سازوکار پیشنهادی برای تخریب فتوکاتالیستی رودامین B، ایوسین Y و متیلن بلو.

Figure 11: Proposed mechanism for photocatalytic degradation of Rhodamine B, eosin Y, and methylene blue dyes.

می‌کنند تا رادیکال‌های آنیون سوپراکسید ( $O_2^-$ ) را تشکیل دهند. به همین ترتیب، رادیکال‌های هیدروکسیل ( $OH^\bullet$ ) از واکنش یک حفره برانگیخته نوری ( $h^\bullet$ ) با آب به وجود می‌آیند. این رادیکال‌های تولیدشده

هنگامی که نانوذرات CuO در معرض نور قرار می‌گیرند، انرژی فوتون ( $h\nu$ ) بزرگتر یا مساوی با انرژی شکاف نواری می‌شود که منجر به تولید جفت الکترون ( $e^-$ ) - حفره ( $h^\bullet$ ) می‌شود. الکترون‌های تولیدشده به سطح نانوذرات می‌رسند و با مولکول‌های اکسیژن تعامل

است. نتایج نشان دادند که تخریب ماده رنگزای متیلن بلو به میزان ۴۱ درصد (تابش مرئی) و ۳۴ درصد (تابش فرا بنفش)، ایوسین Y به میزان ۸۲ درصد (تابش مرئی) و ۹۳ درصد (تابش فرابنفش) و رودامین B به میزان ۳۲ درصد (تابش مرئی) و ۳۴ درصد (تابش فرا بنفش) به دست آمد که بهترین عملکرد برای نانوذره سنتز شده در تخریب ماده رنگزای ایوسین Y مشاهده شد. سنتز نانوذرات اکسید مس (II) با استفاده از عصاره پوست پسته یک روش آسان، کم هزینه، سازگار با محیط زیست و با استفاده از مواد در دسترس بدون نیاز به مواد گران قیمت و آلوده کننده با راندمان بالا و عملکرد قابل قبول است. نانوذره سنتز شده کاتالیزور نوری ایمن و قابل بازیافت است که می تواند رنگ های صنعتی را از محیط های آبی حتی در معرض تابش مرئی حذف کند.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان کمال تشکر و قدردانی را دارند.

#### تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

به مولکول های رنگ حمله کرده و باعث تجزیه آلاینده های آلی از طریق واکنش های متوالی اکسید شدن و کاهش می شوند.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از عصاره پوست پسته، نانوذرات اکسید مس (II) سنتز و با استفاده از روش های مختلف شناسایی و مشخصه یابی شدند. فعالیت کاتالیزور نوری نانوذره اکسید مس سنتز شده در تخریب مواد رنگزای آلی ایوسین Y، متیلن بلو و رودامین B مورد بررسی قرار گرفت. از آنجا که در فرایند تخریب ماده رنگزا زمان  $C_{60}$  به عنوان زمان بعد از تاریکی و ایجاد تعادل بین کاتالیزور نوری و نمونه مواد رنگزا در نظر گرفته شده است، درصد تخریب مواد رنگزا از زمان  $C_{60}$  تا پایان ۱۸۰ دقیقه زمان واکنش محاسبه شده است. بنابراین در محاسبه درصد تخریب مواد رنگزا عملاً اثر جذب سطحی مواد رنگزا بر روی سطح نانوذرات حذف شده است. همانطور که از طیف های جذبی هر یک از مواد رنگزا مشخص است، زمانی که ماده رنگزا و کاتالیزور نوری در تاریکی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده می شوند، میزان کاهش شدت جذب مواد رنگزا نشان دهنده این است که جذب سطحی نمونه مواد رنگزا بر روی نانوذرات مس (II) اکسید ناچیز و قابل چشم پوشی

#### ۵- مراجع

- Kumar N, Verma S, Park J, Srivastava VC, Naushad M. Evaluation of photocatalytic performances of PEG and PVP capped zinc sulfide nanoparticles towards organic environmental pollutant in presence of sunlight. *Chemosphere*. 2022;298:134281. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134281>
- Salmani M, Abedi M, Mozaffari S, Ehrampoush M. Nanotechnology and water pollutants removal. *Tolooebehdasht*. 2014;12(4):242-55.
- Klabunde KJ, Stark J, Koper O, Mohs C, Park DG, Decker S, et al. Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *The Journal of Physical Chemistry. J Phys Chem*. 1996;100(30):12142-53. <https://doi.org/10.1021/jp960224x>
- Srivastava S. Synthesis and characterisation of copper oxide nanoparticles. *IOSR-JAP*. 2013;5:61-5.
- Khadivi Ayask, H, Vahdati Khaki J, Haddad Sabzevar M. Facile synthesis of copper oxide nanoparticles using copper hydroxide by mechanochemical process. *JUFGNSM*. 2015;48(1):37-44. <https://doi.org/10.7508/jufgns.2015.01.006>
- Al-Hakkani MF. Biogenic copper nanoparticles and their applications: A review. *SN App Sci*. 2020;2(3):505. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2279-1>.
- Vaccaro-luigi L, Luigi Vaccaro. *Beilstein. J Org Chem*. 2016;12:2763-5. <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.273>.
- Ismail DNG. The effect of a proposed unit in green chemistry on developing economic awareness and the trend towards its study amongst student teachers at the faculty of education. *Egypt J Sci Educ*. 2019;22(1):91-147. <https://doi.org/10.21608/MKTM.2019.113798>.
- Azadel S, Hanachi P, Saboora A. Antioxidant Activity and Phenolic Compound Profile of Pistachio Skins (Pistacia vera L., Cultivars Kalleghhuchi and Ohadi). *Hormozgan Med. J*. 2020;25:180-6. <https://doi.org/10.5812/hmj.106093>
- Grace MH, Esposito D, Timmers MA, Xiong J, Yousef G, Komamytsky S, Lila MA. In vitro lipolytic, antioxidant and anti-inflammatory activities of roasted pistachio kernel and skin constituents. *FOOD FUNCT*. 2016;7(10):4285-98. <https://doi.org/10.1039/C6FO00867D>
- Chakraborty N, Banerjee J, Chakraborty P, Banerjee A, Chanda S, Ray K, et al. Green synthesis of copper/copper oxide nanoparticles and their applications: a review. *Green Chem Lett Rev*. 2022;15(1):187-215. <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2025916>.
- Alwan RM, Kadhim QA, Sahan KM, Ali RA, Mahdi RJ, Kassim NA, et al. Synthesis of zinc oxide nanoparticles via sol-gel route and their characterization. *J Nanosci Nanotechnol*. 2015;5(1):1-6. <https://doi.org/10.5923/j.nn.20150501.01>.
- Ao W, Li J, Yang H, Zeng X, Ma X. Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline. *Powder Technol*. 2006;168(3):148-51. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.07.014>.
- Raghunandan D, Mahesh BD, Basavaraja S, Balaji S, Manjunath S, Venkataraman A. Microwave-assisted rapid extracellular synthesis of stable bio-functionalized silver nanoparticles from guava (Psidium guajava) leaf extract. *J Nanoparticle Res*. 2011;13:2021-8. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9956-8>
- Pathania D, Gupta D, Ala'a H, Sharma G, Kumar A, Naushad M, et al. Photocatalytic degradation of highly toxic dyes using chitosan-g-poly (acrylamide)/ZnS in presence of solar irradiation. *J Photochem Photobiol. A* 2016;329:61-8. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.019>.
- Ramesh P, Saravanan K, Manogar P, Johnson J, Vinoth E, Mayakannan M. Green synthesis and characterization of biocompatible zinc oxide nanoparticles and evaluation of its antibacterial potential. *Sens Bio-Sens Res*. 2021;31:100399. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2021.100399>.
- Radhakrishnan AA, Beena BB. Structural and optical absorption analysis of CuO nanoparticles. *Indian J Adv Chem Sci*. 2014;2(2):158-61.

18. Iranmanesh P, Saeednia S, Nourzpoor M. Characterization of ZnS nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Chin Phys B*. 2015;24(4):046104. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/4/046104>
19. Neetzel C, Münch F, Schachtsiek A, Ensinger W. Copper Nanowires, Nanotubes, and Hierarchical Nanopatterns: One-Dimensional Architectures using Ion Track Etched Templates. *Trans Mat Res Soc Japan*. 2012;37(2):213-8. <https://doi.org/10.14723/tmrsj.37.213>.
20. Sonia S, Poongodi S, Kumar PS, Mangalaraj D, Ponpandian N, Viswanathan C. Hydrothermal synthesis of highly stable CuO nanostructures for efficient photocatalytic degradation of organic dyes. *Mater Sci Semicond Process*. 2015;30:585-91. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.10.012>.
21. de Lara LS, Rigo VA, Miranda CR. The stability and interfacial properties of functionalized silica nanoparticles dispersed in brine studied by molecular dynamics. *Eur Phys J B*. 2015;88:1-10. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2015-60543-1>.

**How to cite this article:**

Saeednia S, Iranmanesh P, Yosefpour H, Abbasi Razgaleh S. Green synthesis of copper (ii) oxide nanoparticles using peel extract of pistachio and investigation the ability of synthesized nanoparticles in the degradation of organic dyes. *J Stud Color World*. 2024;14(3):225-236. 10.30509/jscw.2024.167316.1190 [In Persian].