

## Removal of 4-Nitrophenol and Organic Dyes from Aqueous Solution Using Ag/ZnO Nanocomposite Prepared by *Euphorbia peplus* L. Extract

Maham M<sup>\*1</sup>, Nasrollahzadeh M<sup>2</sup>, Farjaminezhad M<sup>3</sup>

1. Assistant Professor of Chemistry, Aliabad Katoul Branch, Islamic Azad University, Aliabad Katoul, Iran

2. Associate Professor of Chemistry, Faculty of Science, University of Qom, Qom 37185-359, Iran

3. Assistant Professor of Chemistry, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran

\* **Corresponding author.** Tel: +981734224500, Fax: +981734225673, E-mail: mehdimaham@gmail.com

Received: Jul 13, 2018

Accepted: Nov 26, 2018

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Nitroanene compounds and toxic dyes are considered major pollutants in sewage of various industries. These synthetic organic compounds are highly toxic and one of the most resistant pollutants in the environment. Developing a simple and effective method to destroy non-biodegradable pollutants into non-hazardous products is one of the major challenges in environmental studies.

**Methods:** In this study, Ag/ZnO nanocatalyst was synthesized using *Euphorbia peplus* L. extract through a green and simple reduction method. The catalytic activity of the biosynthesized Ag/ZnO nanocomposite was evaluated by reducing 4-nitrophenol (4-NP) and organic dyes such as Methyl orange, Congo red and Methylene blue.

**Results:** The *Euphorbia peplus* L. extract was used as a reducing and stabilizing agent in green synthesis of nanocomposite. The diameter of the Ag/ZnO nanoparticles was less than 24 nm. Biosynthesized Ag/ZnO nanocatalyst demonstrated effective catalytic activity in reducing 4-nitrophenol, Methyl orange, Congo red and Methylene blue during 330, 300, 39 and 2 s in environmental conditions, respectively. Comparison of the catalytic activity in the reduction of target analytes between Ag/ZnO nanocomposite and other catalysts reported in the literature showed better performance of biosynthesized nanocatalyst.

**Conclusion:** In this study, a simple, green, economical, non-toxic and efficient method was presented to remove biodegradation-resistant pollutants using biosynthesized Ag/ZnO nanocomposite.

**Keywords:** Removal; 4-Nitrophenol; Organic Dyes; Biosynthesis; Ag/ZnO Nanocomposite

## حذف ۴- نیترو فنول و رنگ‌های آلی از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت نقره- اکسید روی تهیه شده با استفاده از عصاره گیاه فرفیون پیلوس

مهدی مهام<sup>۱\*</sup>، محمود نصراله زاده<sup>۲</sup>، منوچهر فرجامی نژاد<sup>۳</sup>

۱. استادیار گروه شیمی، واحد علی آباد کتول، دانشگاه آزاد اسلامی، علی آباد کتول، ایران

۲. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

۳. استادیار گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۱۷۳۴۲۲۴۵۰۰ فکس: ۰۱۷۳۴۲۲۵۶۷۳ ایمیل: mehdimaham@gmail.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** رنگ‌های سمی و ترکیبات نیتروآرن به عنوان عمده ترین آلاینده ها در فاضلاب‌های صنایع مختلف به شمار می‌روند. این ترکیبات آلی سنتزی بسیار سمی و یکی از مقاوم ترین آلاینده ها در محیط زیست می‌باشند. توسعه یک روش ساده و موثر برای تخریب آلاینده های زیست تخریب ناپذیر به محصولات غیرخطرناک یکی از چالش‌های جدی در مطالعات زیست محیطی می‌باشد.

**روش کار:** در تحقیق ارائه شده، نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی با استفاده از عصاره برگ گیاه *Euphorbia peplus* L. از طریق روش احیای ساده و سبز سنتز شد. فعالیت کاتالیتیکی نانو کامپوزیت بیوسنتز شده نقره- اکسید روی در احیای ۴- نیترو فنول و رنگ‌های آلی متیل اورانژ، سرخ کنگو و متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** عصاره برگ گیاه *Euphorbia peplus* L. به عنوان عامل احیا کننده و پایدار کننده در سنتز سبز نانو کامپوزیت استفاده شد. قطر نانوذرات نقره- اکسید روی بیوسنتز شده کمتر از ۲۴ نانومتر بود. نانو کاتالیست بیوسنتز شده فعالیت کاتالیتیکی بسیار موثر در احیای ۴- نیترو فنول، متیل اورانژ، سرخ کنگو و متیلن بلو به ترتیب در مدت زمان ۳۰، ۳۰۰، ۳۹ و ۲ ثانیه در شرایط محیطی نشان داد. مقایسه فعالیت کاتالیتیکی با سایر کاتالیست‌ها نشان داد که نانو کاتالیست بیوسنتز شده در تحقیق حاضر دارای کارایی بهتری در احیای ترکیبات مورد نظر می‌باشد.

**نتیجه گیری:** یک روش ساده، اقتصادی، سبز، غیرسمی و موثر برای حذف آلاینده های مقاوم در برابر تخریب زیست محیطی با استفاده از نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی بیوسنتز شده، ارائه شده است.

**واژه های کلیدی:** حذف، ۴- نیترو فنول، رنگ‌های آلی، بیوسنتز، نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی

پذیرش: ۹۷/۹/۵

دریافت: ۹۷/۳/۲۳

### مقدمه

غذایی، صنایع داروسازی، کاغذسازی به شمار می‌روند (۱-۳). این ترکیبات آلی سنتزی بسیار سمی و یکی از مقاوم ترین آلاینده ها در محیط زیست بوده و دارای اثرات نامطلوب بر روی سیستم عصبی مرکزی، کبد و خون انسان‌ها و حیوانات می‌باشند

رنگ‌های سمی و ترکیبات نیتروآرن به عنوان عمده ترین آلاینده ها در فاضلاب‌های صنایع مختلف از جمله صنایع نساجی و رنگرزی، صنایع تولید مواد منفجره، تولید مواد آرایشی و بهداشتی، صنایع

(۵،۴). توسعه یک روش ساده و موثر برای تخریب آلایندہ‌های زیست تخریب ناپذیر به محصولات غیرخطرناک یکی از چالش‌های جدی در مطالعات زیست محیطی می‌باشد. در میان روش‌های مختلف، احیای شیمیایی در حضور یک عامل کاهنده یک روش اقتصادی و موثر برای حذف رنگ‌ها می‌باشد. به عنوان مثال، محصول احیای ۴- نیترو فنول، ۴- آمینو فنول یک ترکیب مفید و مهم می‌باشد که به طور گسترده ای به عنوان یک ماده حدواسط کلیدی در صنایع داروسازی و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۶). هر چند احیای شیمیایی رنگ‌ها یک فرایند بسیار آهسته است و بکارگیری کاتالیست مناسب یک نیاز جدی برای توسعه روش می‌باشد.

اخیراً نانوذرات فلزی به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن در فرایندهای کاتالیتیکی فاز- مایع مختلفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۸،۷). با توجه به اینکه انباشتگی نانوذرات فلزی اجتناب ناپذیر است، در نتیجه استفاده از یک نگهدارنده ایده آل برای کاهش انباشتگی نانوذرات لازم است. برای جلوگیری از انباشتگی نانوذرات فلزی و در نتیجه غلبه بر مشکلات پایداری و جداسازی و بازیابی نانوذرات فلزی، مواد معدنی گوناگونی از قبیل زئولیت، گرافن اکسید،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{TiO}_2$  و اکسید روی به عنوان نگهدارنده برای نانوذرات فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۹-۱۱، ۶، ۵). در این میان، نانوذرات اکسید روی، به دلیل قیمت کم سنتز، سازگاری با محیط زیست، خواص الکترونیکی- نوری استثنایی به طور گسترده‌ای به عنوان نگهدارنده موثر برای غیرمتحرک نمودن نانوذرات فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۲). روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی برای تهیه نانوکامپوزیت فلز/ اکسید روی استفاده شده‌اند که بسیار پرهزینه‌اند. این روش‌ها شامل استفاده از حلال‌های آلی سمی و واکنشگرهای خطرناک بوده. نیازمند دما و فشار بالا هستند و به دلیل خطرات بیولوژیکی، کاربرد آنها در مصارف

پزشکی محدود شده است (۷). نانوذرات نقره/ اکسید روی، به دلیل کاربردهای فراوان در زمینه‌های مختلف، توجه محققان را به خود جلب نموده است. در نتیجه نیاز به استفاده از روش‌های جدید و ساده برای سنتز سبز نانوذرات نقره/ اکسید روی به طور فزاینده‌ای در حال افزایش است (۱۲).

در سال‌های اخیر سنتز سبز نانوذرات با استفاده از روش‌های بیولوژیک از جمله استفاده از میکروارگانیسم‌ها یا عصاره‌های گیاهی کانون توجه محققان قرار گرفته است (۱۵-۱۳). سرعت سنتز نانوذرات با استفاده میکروارگانیسم‌ها، کندتر از سنتز با استفاده از عصاره‌های گیاهی است و همچنین سنتز با استفاده از میکروارگانیسم‌ها نیازمند تجهیزات و انجام واکنش در شرایط ویژه است (۱۶). سنتز سبز نانوذرات با استفاده از عصاره‌های گیاهی سازگار با محیط زیست، به آسانی قابل انجام بوده و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه می‌باشد. عصاره‌های گیاهی، دارای مواد پایدار کننده و کاهنده می‌باشند (۱۷، ۱۸) و شکل و اندازه نانوذرات بیوسنتز شده اساساً به ماهیت عوامل کاهنده موجود در عصاره‌های گیاهی بستگی دارد.

جنس گیاه فرفیون (*spurges, Euphorbiaceae*) سومین تیره بزرگ از گیاهان گلدار با تقریباً ۲۰۰۰ گونه است که دارای تنوع رشد استثنایی بوده و توزیع تقریباً بین المللی آن، نشان‌دهنده علاقه انسان‌ها به این تیره گیاهی از زمان‌های قدیم می‌باشد (۲۱-۱۹). مطالعات بسیاری در مورد محتوای مواد شیمیایی خانواده افوربیاسه انجام شده است که نشان‌دهنده وجود منابع غنی از انواع مواد شیمیایی دارویی از قبیل تانن‌ها، آلکالوئیدها، فلاونوئیدها و دیگر ترکیبات فنولی است. وجود فنول‌ها در بخش‌های مختلف از گیاهان فرفیون از قبیل برگ، ساقه، ریشه و گل تایید شده است.

گیاه فرفیون پیلوس (*Euphorbia peplus L.*) از خانواده افوربیاسه در اصل به اروپا، شمال آفریقا و

فرابنفش (UV-Vis) با استفاده از یک طیف سنج دوپرتوی مدل Hitachi, U-2900 گرفته شد. اندازه گیری‌های طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) با یک طیف سنج مدل Nicolet 370 FTIR انجام شد. به منظور تعیین ابعاد نانوذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل MV2300 استفاده گردید. ترکیب شیمیایی نانوکامپوزیت بیوسنتز شده با استفاده از طیف سنجی پرتو X پاشنده انرژی (EDX) انجام شد.

#### تهیه عصاره برگ گیاه *Euphorbia peplus* L.

به منظور تهیه عصاره برگ گیاه *Euphorbia peplus* L. در یک ارلن یک لیتری، ۱۰۰ گرم از برگ خشک و قطعه قطعه شده گیاه به ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه و مخلوط واکنش طی مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  گرمادهی شد (۶). پس از انجام فرایند و سرد شدن، مستخرجه آبی در ۷۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ و مایع رویی صاف شد.

#### تهیه نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی با استفاده از

##### عصاره آبی برگ گیاه *Euphorbia peplus* L.

در یک بالن مخروطی شکل، یک گرم نانوذرات اکسید روی با  $0.3$  گرم  $\text{AgNO}_3$  و ۵۰ میلی لیتر عصاره آبی گیاه مخلوط و سپس در  $75^{\circ}\text{C}$  تحت هم زدن شدید، گرمادهی شد. تقریباً بعد از ۲ ساعت، محصول جامد با سانتریفیوژ، جمع آوری و سپس با آب و اتانول چندین مرتبه شسته شد.

#### احیای کاتالیتیکی ۴- نیترو فنول با استفاده از

##### نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی

به ۲۵ میلی لیتر محلول آبی ۴- نیترو فنول با غلظت  $2/5$  میلی مولار، ۲۵ میلی لیتر محلول تازه تهیه شده  $\text{NaBH}_4$  با غلظت  $0.25$  مولار و  $10/0$  میلی گرم نانوکاتالیست بیوسنتز شده اضافه و مخلوط واکنش در دمای محیط هم زده شد. نظارت بر پیشرفت واکنش از طریق رقیق سازی ۱ میلی لیتر مخلوط واکنش به ۲۵ میلی لیتر در فواصل زمانی معین و

غرب آسیا تعلق دارد، که شیرۀ آن سمی بوده و در صورت استفاده طولانی مدت به عنوان یک درمان سنتی برای ضایعات شایع پوستی شناخته می‌شود. بررسی کتب در مورد گیاه فریون نشان‌دهنده حضور طیف وسیعی از مواد شیمیایی از جمله دی‌ترین‌ها، استرول‌ها، الکل‌های تریپنی، سربروزیدها و همچنین آنتی‌اکسیدان‌های قوی فنولی از قبیل C- گلوکوزید، O- گلوکوزید، دی هیدروفلانول، ۳-O- مونو گلیکوزید، روتین، کورستین، کامفرول و میریستین در عصاره می‌باشد (۲۴-۲۲)، که توجه محققین مطالعه حاضر را به عصاره گیاه *Euphorbia peplus* L. به عنوان یک منبع مناسب از آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی جهت بیوسنتز نانوساختارها با استفاده از قابلیت مواد شیمیایی کاهنده موجود در عصاره این گیاه جلب نمود (۲۵).

در مقاله ارائه شده، نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی بیوسنتز شده به عنوان یک کاتالیست قابل بازیافت و موثر در احیای ۴- نیترو فنول و رنگ‌های آلی شامل متیل اورانژ، سرخ کنگو و متیلن بلو استفاده شد. در این تحقیق، نانوکامپوزیت با استفاده از عصاره آبی برگ گیاه *Euphorbia peplus* L. به عنوان منبعی از عوامل کاهنده و پایدار کننده، بدون استفاده از واکنشگرهای خطرناک و سمی، مواد افزودنی/پیش‌برنده‌ها و حلال آلی یا احیا کننده مضر تهیه شد. فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت بیوسنتز شده در احیای آنالیت‌های مورد نظر در مقایسه با کاتالیست‌های دیگر گزارش شده در مقالات، بررسی شد.

## روش کار

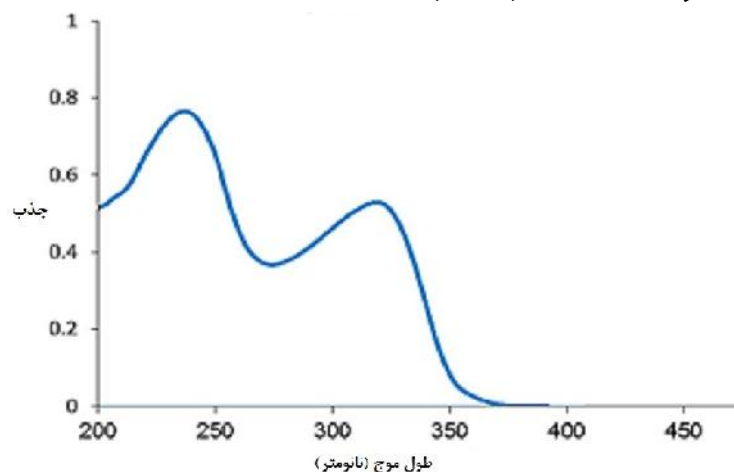
### مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

معرف‌های شیمیایی مورده استفاده از شرکت‌های سیگما آلد ریچ و مرک تهیه شدند. نانوپودر اکسید روی ( $>99\%$  و ۳۰-۱۰ نانومتر) از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان تهیه شد. طیف‌های جذبی مرئی-

نانو کاتالیست بازیافت شده در ۵ چرخه متوالی احیاء بدون کاهش قابل ملاحظه در کارایی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین احیای کاتالیتیکی متیل اورانژ و متیلن بلو تحت روش کار مشابهی انجام شد. به ۲۵ میلی لیتر محلول آبی متیل اورانژ و متیلن بلو با غلظت های  $3 \times 10^{-5}$  و  $3/1 \times 10^{-5}$  میلی مولار، به طور جداگانه ۷ و ۳ میلی گرم نانو کاتالیست بیوسنتز شده و ۲۵ میلی لیتر محلول تازه تهیه شده  $\text{NaBH}_4$  با غلظت ۵/۳ میلی مولار اضافه و مخلوط های واکنش در دمای محیط هم زده شدند.

### یافته ها

**تعیین مشخصات عصاره برگ گیاه *Euphorbia peplus* L.**  
در مقاله ارائه شده، نانو کامپوزیت نقره/ اکسید روی با استفاده از عصاره برگ گیاه *Euphorbia peplus* L. به عنوان حلال جایگزین حلال های آلی سنتز شد. طیف UV-Vis عصاره آبی برگ گیاه (شکل ۱) نشان دهنده نوارهایی اطراف  $322\lambda_{\text{max}}$  و  $240$  نانومتر مربوط به حلقه سینامول و بنزول می باشد.



شکل ۱. طیف UV-Vis از مستخرجه آبی برگ گیاه *Euphorbia peplus* L.

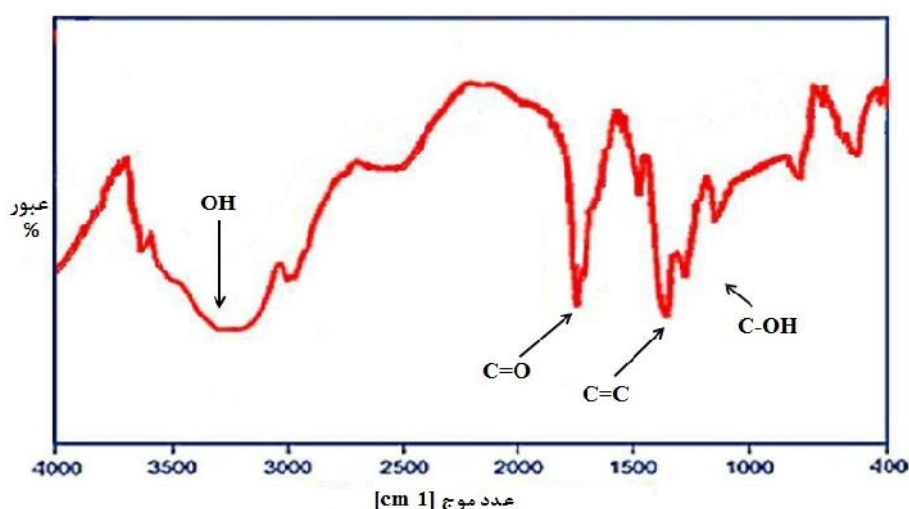
هیدروژنی، گروه کربونیل ( $\text{C}=\text{O}$ )، ارتعاشات کششی  $\text{C}=\text{C}$  حلقه آروماتیک و ارتعاشات کششی  $\text{C}-\text{OH}$  نشان می دهد.

بررسی تغییر در طیف UV-Vis مربوط به ۴- نیترو فنول  $\lambda_{\text{max}}$  (400 nm) انجام شد. نانو کاتالیست بازیافت شده در ۵ چرخه متوالی احیاء بدون کاهش قابل ملاحظه در کارایی مورد استفاده قرار گرفت.

### احیای کاتالیتیکی رنگ های آلی با استفاده از نانو کامپوزیت نقره/ اکسید روی

به ۲۵ میلی لیتر محلول آبی سرخ کنگو با غلظت  $1/44 \times 10^{-5}$  میلی مولار، ۲۵ میلی لیتر محلول تازه تهیه شده  $\text{NaBH}_4$  با غلظت ۵/۳ میلی مولار و ۵ میلی گرم نانو کاتالیست بیوسنتز شده اضافه و مخلوط واکنش در دمای محیط هم زده شد. سرعت واکنش از طریق گرفتن یک میلی لیتر محلول، سپس خارج کردن کاتالیست با سانتریفیوژ، رقیق سازی مخلوط واکنش به ۲۵ میلی لیتر و ثبت طیف UV-Vis در فواصل معین بررسی شد. برای بازیافت نانو کاتالیست و استفاده مجدد، کاتالیست با سانتریفیوژ جداسازی شد و سپس با آب دو بار تقطیر شسته و در  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت خشک شد تا برای آزمایش بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

آنالیز FT-IR عصاره گیاه *Euphorbia peplus* L. (شکل ۲)، پیک های قابل ملاحظه ای در  $1690$ ،  $1455$ ،  $1300$  تا  $1000 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب برای  $\text{OH}$  آزاد در مولکول و گروه  $\text{OH}$  شرکت کرده در پیوند



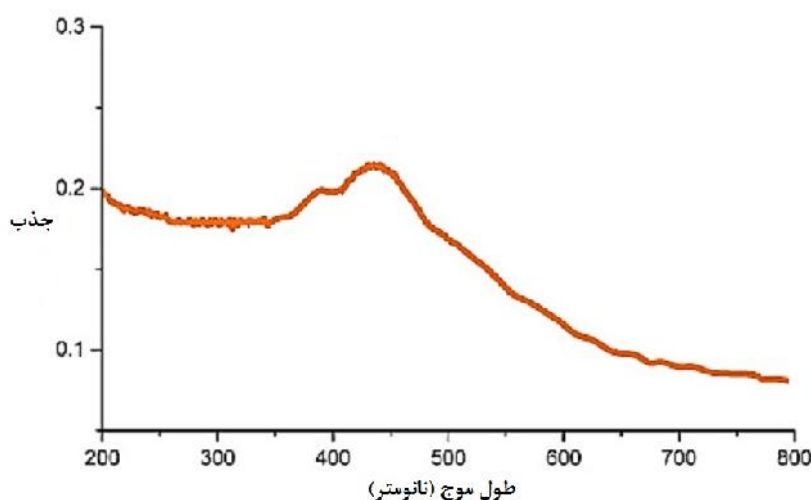
شکل ۲. طیف FT-IR عصاره برگ گیاه *Euphorbia peplus* L.

به گروه‌های عاملی OH، گروه کربونیل (C=O)، ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک و ارتعاشات کششی C-OH می‌باشد. هرچند پیک‌های مربوط به جذب CO<sub>2</sub> اتمسفر بر روی کاتیون فلزی در ۲۳۰۳ ظاهر می‌شوند. علاوه بر این، پیک پهن در محدوده ۵۶۰-۴۶۰ cm<sup>-1</sup>، ترکیبی از ارتعاشات Zn-O می‌باشد.

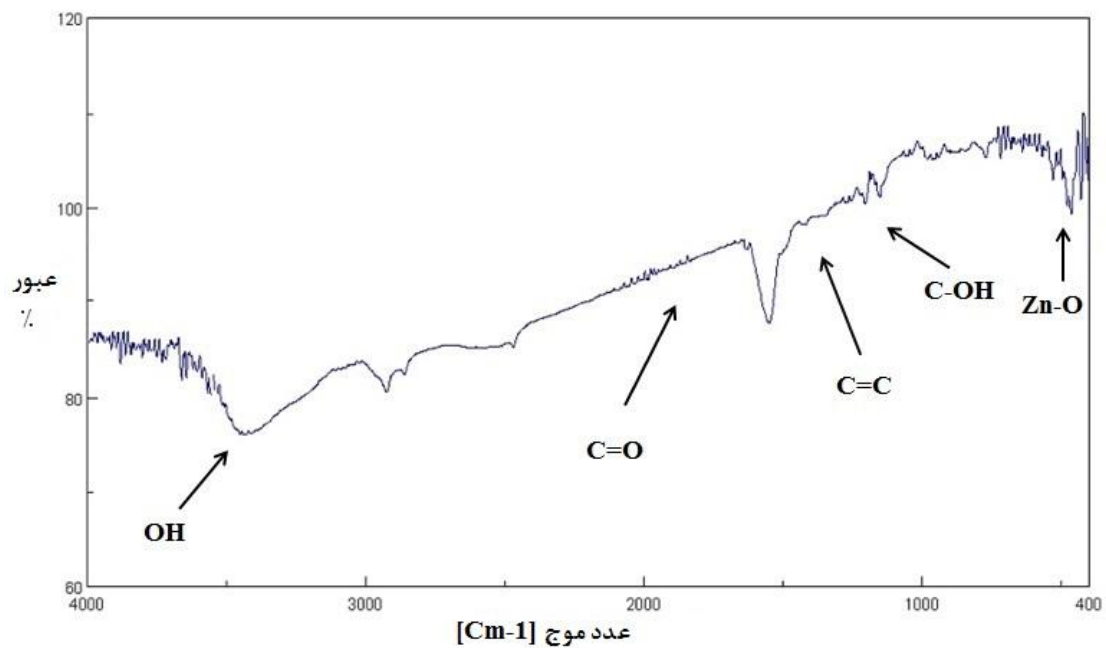
#### تعیین مشخصات نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی بیوستنز شده

طیف جذبی نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی مربوط به رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات فلزی، در شکل ۳ نشان داده شده است.

طیف FT-IR نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی در شکل ۴ نشان داده شده است. سیگنال‌ها در ۳۵۰۰ تا ۳۱۰۰، ۱۷۲۰، ۱۶۲۲، ۱۳۰۰ و ۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> به ترتیب



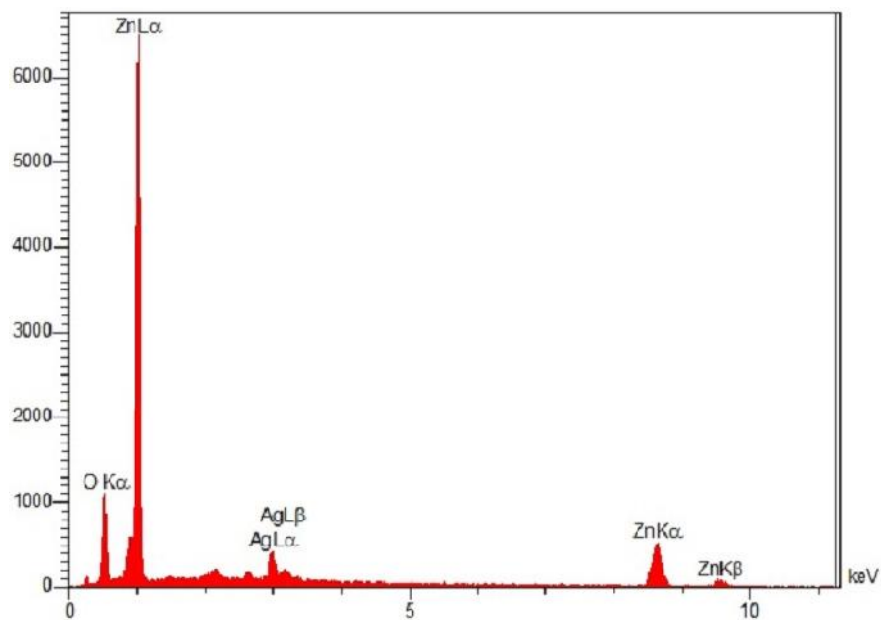
شکل ۳. طیف UV-Vis از نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی بیوستنز شده



شکل ۴. طیف FT-IR نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی

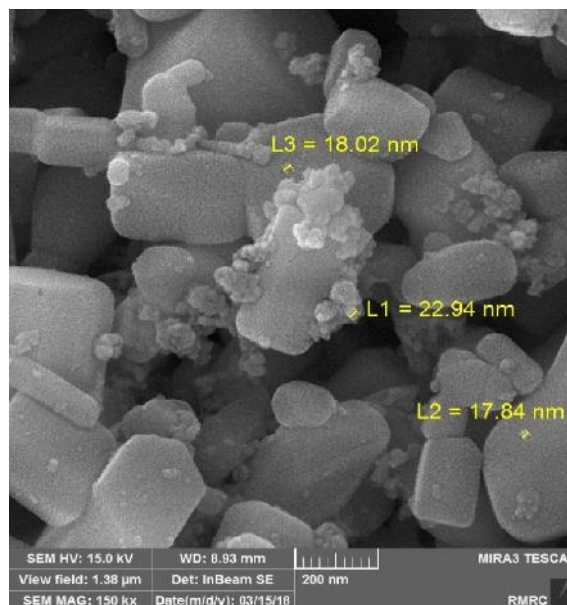
اکسید روی جهت بررسی اندازه ذرات و مورفولوژی نانوکامپوزیت بیوسنتز شده در شکل ۶ آورده شد.

ترکیب عنصری نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی بوسیله آنالیز EDS انجام شد و نتایج در شکل ۵ نشان داده شد. آنالیز FE-SEM نانوکامپوزیت نقره/



شکل ۵. طیف EDS نانوذرات نقره/اکسید روی

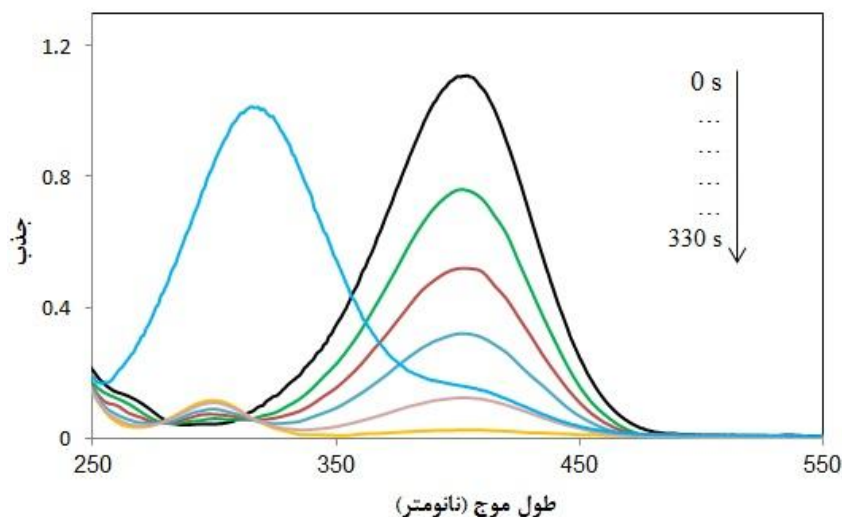
عامل کاهنده، انجام شد. بررسی روند واکنش با استفاده از طیف سنجی جذبی مرئی-فرابنفش انجام شد. بدون استفاده از نانو کاتالیست نقره-اکسید روی، تغییری در طول موج جذبی  $\epsilon$ -نیتروفنول حتی پس از گذشت مدت زمان طولانی (۱۰۰ دقیقه) مشاهده نشد (جدول ۱، ورودی ۱). پس از اضافه کردن نانو کاتالیست بیوسنتز شده، طول موج جذبی در ۴۰۰ نانومتر به تدریج محو و یک پیک جدید در ۲۹۷ نانومتر مربوط به  $\epsilon$ -آمینوفنول ظاهر شد (شکل ۷). مقادیر مختلف  $\text{NaBH}_4$  و نانو کاتالیست در یکسری از آزمایشات استفاده شدند که بهترین زمان واکنش با ۱۰/۰ میلی گرم نانو کاتالیست و ۲۵۰ میلی مولار  $\text{NaBH}_4$  به دست آمد (جدول ۱، ورودی ۱۳). همچنین، فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت نقره-اکسید روی بیوسنتز شده به طور جداگانه با نانوذرات اکسید روی و نقره مقایسه شد (جدول ۱، ورودی‌های ۱۴ و ۱۵).



شکل ۶. تصویر FE-SEM نانوذرات نقره/اکسید روی

#### احیای کاتالیتیکی $\epsilon$ -نیتروفنول و رنگ‌های آبی در محلول آبی توسط نانوکامپوزیت نقره-اکسید روی بیوسنتز شده در حضور $\text{NaBH}_4$

در این تحقیق احیای کاتالیتیکی  $\epsilon$ -نیتروفنول به  $\epsilon$ -آمینوفنول با استفاده از نانو کاتالیست نقره-اکسید روی بیوسنتز شده در حضور  $\text{NaBH}_4$ ، به عنوان



شکل ۷. طیف UV-Vis از محلول آبی  $\epsilon$ -نیتروفنول در حضور ۲۵۰ میلی مولار  $\text{NaBH}_4$  و ۱۰/۰ میلی گرم نانوکامپوزیت نقره-اکسید روی بیوسنتز شده (منحنی‌های رنگی در طول موج ۴۰۰ نانومتر، کاهش پیک جذبی مربوط به  $\epsilon$ -نیتروفنول را در طی واکنش حذف نشان می‌دهند).



جدول ۱. مدت زمان لازم برای احیای ۴- نیترو فنول (۲/۵ میلی مولار) در حضور مقادیر متفاوت نانو کاتالیست و  $\text{NaBH}_4$ 

ورودی	کاتالیست (میلی گرم)	$\text{NaBH}_4$ میلی مولار	زمان دقیقه
۱	-	۲۵۰	۱۰۰ <sup>۱</sup>
۲	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۳/۰)	۱۲۵	۲۵ <sup>۲</sup>
۳	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۳/۰)	۱۸۷/۵	۱۱
۴	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۳/۰)	۲۵۰	۸
۵	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۵/۰)	۱۲۵	۱۲
۶	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۵/۰)	۱۸۷/۵	۸/۵
۷	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۵/۰)	۲۵۰	۷/۵
۸	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۷/۰)	۱۲۵	۹/۵
۹	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۷/۰)	۱۸۷/۵	۷
۱۰	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۷/۰)	۲۵۰	۶
۱۱	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۱۰/۰)	۱۲۵	۷
۱۲	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۱۰/۰)	۱۸۷/۵	۶
۱۳	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی (۱۰/۰)	۲۵۰	۵/۵
۱۴	نانوذرات اکسید روی	۲۵۰	۲۵ <sup>۲</sup>
۱۵	نانوذرات نقره	۲۵۰	۱۵/۵

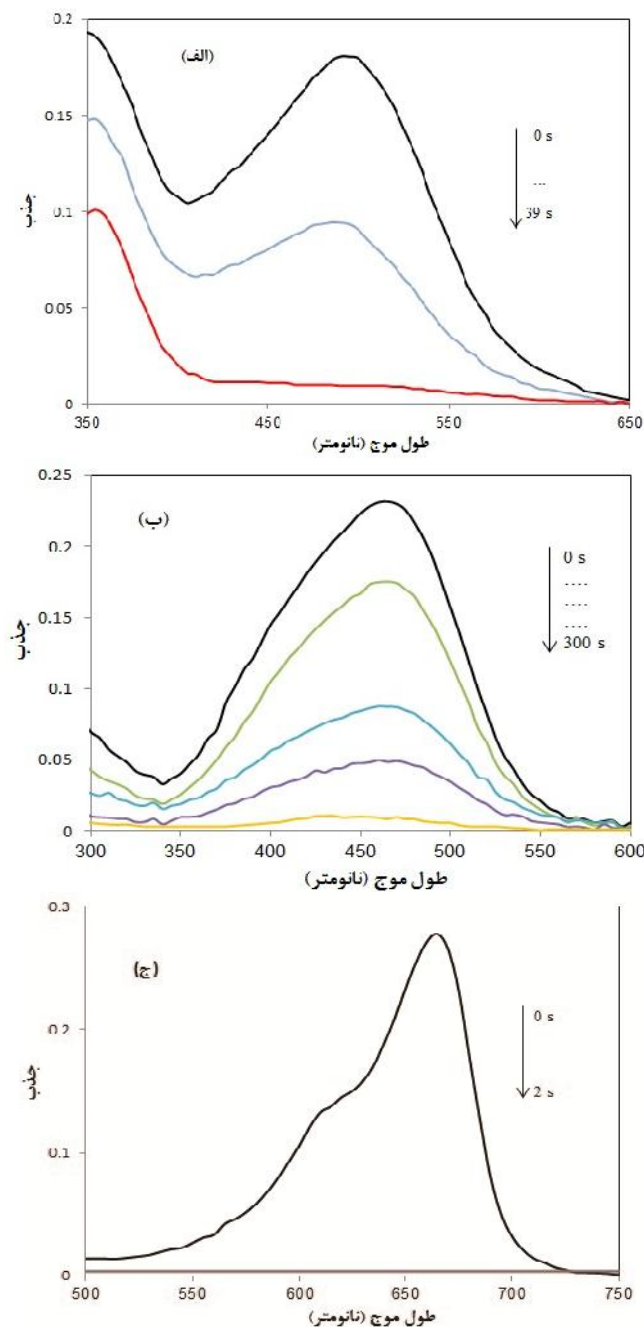
<sup>۱</sup> واکنش انجام نشد<sup>۲</sup> واکنش تکمیل نشد

همچنین، فعالیت کاتالیتیکی نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی بیوستنز شده در احیای رنگ های آلی شامل سرخ کنگو، متیل اورانژ و متیلن بلو در حضور  $\text{NaBH}_4$  بررسی شد. مقادیر بهینه نانو کاتالیست و زمان لازم برای تکمیل واکنش احیا در حضور  $\text{NaBH}_4$

(۵/۳ میلی مولار) در جدول ۲ آورده شده است. شدت پیک جذبی در طول موج ۴۹۳ (سرخ کنگو)، ۴۶۵ (متیل اورانژ) و ۶۶۳ نانومتر (متیلن بلو) بتدریج در حین واکنش کاهش یافت (شکل ۸).

جدول ۲. تاثیر مقدار نانو کاتالیست نقره- اکسید روی بیوستنز شده بر روی احیای رنگ های آلی سرخ کنگو، متیل اورانژ و متیلن بلو

ورودی	رنگ آلی	$\text{NaBH}_4$ (میلی مولار)	کاتالیست (میلی گرم)	زمان
۱	سرخ کنگو	۵/۳	۳	۲/۵ دقیقه
۲	سرخ کنگو	۵/۳	۵	۳۹ ثانیه
۳	متیل اورانژ	۵/۳	۳	۸ دقیقه
۴	متیل اورانژ	۵/۳	۵	۵ دقیقه
۵	متیل اورانژ	۵/۳	۷	۵ دقیقه
۶	متیلن بلو	۵/۳	۳	۲ ثانیه



شکل ۸. طیف UV-Vis محلول آبی مربوط به الف) سرخ کنگو ب) متیل اورانژ و ج) متیلن بلو در حضور ۲۵۰ میلی مولار  $\text{NaBH}_4$  و مقدار پپینه نانوکامپوزیت نقره- اکسید روی بیوسنتز شده (منحنی‌های رنگی در طول موج‌های ۴۹۳، ۴۶۵ و ۶۶۳ نانومتر، به ترتیب کاهش پیک جذبی مربوط به سرخ کنگو، متیل اورانژ و متیلن بلو را در طی واکنش حذف نشان می‌دهند)

## بحث

### تعیین مشخصات عصاره برگ گیاه

#### *Euphorbia peplus* L.

گیاه *Euphorbia peplus* L. از خانواده افوربیاسه در اصل به اروپا، شمال آفریقا و غرب آسیا تعلق دارد، که شیره آن سمی بوده و در صورت استفاده طولانی

مدت به عنوان یک درمان سنتی برای ضایعات شایع پوستی استفاده می‌شود. در سنتز نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی، عصاره برگ گیاه *Euphorbia peplus* L. به عنوان عوامل کاهنده و پوشاننده عمل می‌نماید. طیف UV-Vis عصاره گیاه (شکل ۱) نوارهای جذبی مربوط به انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  را نشان می‌دهد که از

جمله مشخصات ترکیبات فنولیک گیاه می باشد (۲۶).  
آنالیز FT-IR عصاره گیاه *Euphorbia peplus* L. (شکل ۲) تایید کننده حضور ترکیبات فنولی در عصاره گیاه است که باعث کاهش یون های فلزی می شوند.

#### تعیین مشخصات نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی بیوسنتز شده

طیف جذبی UV-Vis نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی (شکل ۳)، لبه جذب تیز اطراف ۳۷۰ و پیک جذبی اطراف ۴۳۰ نانومتر را نشان داد که به ترتیب احتمالاً مربوط به جذب گاف نواری ذاتی ناشی از ساختار شش ضلعی اکسید روی و جذب نانوذرات نقره می باشد. طیف FT-IR نانوکامپوزیت بیوسنتز شده (شکل ۴)، جذب ترکیبات موجود در عصاره برگ گیاه *Euphorbia peplus* L. بر روی سطح نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی را تایید نمود. آنالیز عنصری EDS از نانوکامپوزیت نقره/اکسید روی، وجود نقره، روی و اکسیژن را اثبات نمود (شکل ۵). آنالیز FE-SEM از سطح نانوکامپوزیت نشان داد که سطح نگهدارنده اکسید روی با نانوذرات نقره پوشیده شده است و قطر نانوذرات نقره کمتر از ۲۴ نانومتر می باشد (شکل ۶).

#### احیای کاتالیتیکی ۴- نیترو فنول و رنگ های آلی از محلول آبی توسط نانوکامپوزیت نقره- اکسید روی بیوسنتز شده در حضور $\text{NaBH}_4$

بررسی طیف UV-Vis مربوط به ۴- نیترو فنول نشان می دهد که پیک جذبی مربوط به آن در ۳۱۷ نانومتر ظاهر می شود، این پیک جذبی بلافاصله پس از افزودن  $\text{NaBH}_4$  به سمت طول موج های بلندتر جابه جا شده و پیک جدیدی در ۴۰۰ نانومتر به دلیل تشکیل آنیون ۴- نیترو فنولات ظاهر می گردد. همچنین رنگ محلول در محیط بازی بواسطه تشکیل آنیون ۴- نیترو فنولات از زرد روشن به رنگ زرد تیره تغییر پیدا می کند. بدون استفاده از نانوکاتالیست نقره- اکسید روی، واکنش احیای ۴- نیترو فنول حتی پس از گذشت مدت زمان طولانی انجام نشد (جدول ۱، ورودی ۱)، که

نشان دهنده نقش اساسی کاتالیست در فرایند احیای کاتالیتیکی ۴- نیترو فنول می باشد. طول موج جذبی ۴- نیترو فنول در ۴۰۰ نانومتر، پس از اضافه کردن نانوکاتالیست بیوسنتز شده، به تدریج محو و یک پیک جدید در ۲۹۷ نانومتر مربوط به ۴- آمینو فنول ظاهر شد که نشان دهنده احیای ترکیب مورد نظر بود (شکل ۷). بهترین شرایط واکنش با ۱۰/۰ میلی گرم نانوکاتالیست و ۲۵۰ میلی مولار  $\text{NaBH}_4$  در مدت زمان ۳۳۰ ثانیه به دست آمد (جدول ۱، ورودی ۱۳). بررسی جداگانه فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت نقره- اکسید روی با نانوذرات اکسید روی (جدول ۱، ورودی ۱۴) نشان داد که مدت زمان لازم برای تکمیل واکنش با نانوکاتالیست اکسید روی طولانی تر از نانوکاتالیست بیوسنتز شده در این تحقیق بود. زیرا نانوذرات نقره به دلیل ایجاد مساحت سطح بزرگ منجر به اثرات مثبتی در فرایند احیای کاتالیتیکی می شدند. همچنین، فعالیت کاتالیتیکی بهتر نانوکامپوزیت نقره- اکسید روی بیوسنتز شده در مقایسه با نانوذرات نقره سنتز شده با عصاره گیاه (جدول ۱، ورودی ۱۵) مربوط به اثر هم افزایی اکسید روی به عنوان نگهدارنده کاتالیست بود که نقش مهمی در ساختار کاتالیست از طریق جلوگیری از تجمع نانوذرات نقره دارد. مکانیسم احیای ۴- نیترو فنول شامل دو مرحله زیر است: (۱): جذب  $\text{NaBH}_4$  و ۴- نیترو فنولات بر روی سطح نانوکامپوزیت نقره- اکسید روی بیوسنتز شده و (۲) انتقال الکترون از  $\text{BH}_4^-$  به ۴- نیترو فنولات از طریق واکنش های کاتالیز شده و سپس جدا شدن ۴- آمینو فنول از سطح کاتالیست.

مقایسه فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت نقره- اکسید روی با کاتالیست های دیگر گزارش شده در مقالات (جدول ۳) نشان داد که نانوکاتالیست بیوسنتز شده با عصاره برگ گیاه *Euphorbia peplus* L. دارای کارایی بهتری در کاهش ۴- نیترو فنول در محلول های آبی می باشد.

جدول ۳. مقایسه فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت نقره- اکسید روی بیوسنتز شده با کاتالیست‌های دیگر گزارش شده در مقالات در کاهش ۴-

نیتروفنول			
ورودی	کاتالیست	زمان	منبع
۱	Pd/FG	۱۲ دقیقه	۲۷
۲	Resin-Au NPs	۲۰ دقیقه	۲۸
۳	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C@Pt	۶۰ دقیقه	۲۹
۴	Ag/PAN	۵۰ دقیقه	۳۰
۵	Ag/TiO <sub>2</sub> -Cu	۲۵ دقیقه	۳۱
۶	Ag-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @chitin	۱۰ دقیقه	۳۲
۷	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی	۳۳۰ ثانیه	تحقیق حاضر

ساختار نانو کاتالیست نقره- اکسید روی می‌باشد. فعالیت کاتالیتیکی نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی در احیای رنگ‌های آلی با کاتالیست‌های دیگر مقایسه و نتایج در جدول ۴ آورده شد. تکمیل واکنش در مدت زمان‌های کوتاه تر با استفاده از نانو کاتالیست بیوسنتز شده در تحقیق حاضر، نشان‌دهنده کارایی بهتر آن در مقایسه با سایر کاتالیست‌های گزارش شده در مقالات می‌باشد.

همچنین، فعالیت کاتالیتیکی نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی بیوسنتز شده در احیای رنگ‌های آلی شامل سرخ کنگو، متیل اورانژ و متیلن بلو در حضور NaBH<sub>4</sub> بررسی شد که به ترتیب بهترین نتایج احیا در مدت زمان‌های ۳۹، ۳۰۰ و ۲ ثانیه به دست آمد (جدول ۲). مکانیسم پیشنهادی برای احیای ترکیبات فوق انتقال هیدروژن تولید شده، در نتیجه واکنش مابین BH<sub>4</sub><sup>-</sup> و H<sub>2</sub>O، به رنگ‌های آلی از طریق

جدول ۴. مقایسه فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت نقره- اکسید روی بیوسنتز شده با کاتالیست‌های دیگر گزارش شده در مقالات در کاهش رنگ‌های

آلی شامل سرخ کنگو، متیل اورانژ و متیلن بلو

رنگ آلی	کاتالیست	زمان	منبع
سرخ کنگو	Cu@SBA-15	۷ دقیقه	۳۳
	copper nanocrystals	۵۰۰ ثانیه	۳۴
	Ag NPs/seashell	۳ دقیقه	۳۵
	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی	۳۹ ثانیه	تحقیق حاضر
متیل اورانژ	Ag NPs/seashell	۱۱ دقیقه	۳۵
	Ag/TiO <sub>2</sub> nanocomposite	۹ دقیقه	۳۶
	Pd/perlite nanocomposite	۱۰ دقیقه	۳۷
	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی	۵ دقیقه	تحقیق حاضر
متیلن بلو	Au/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C	۱۰ دقیقه	۳۸
	Ag NPs/seashell	۲/۵ دقیقه	۳۵
	Ag/TiO <sub>2</sub> nanocomposite	۷۰ ثانیه	۳۶
	نانو کامپوزیت نقره- اکسید روی	۲ ثانیه	تحقیق حاضر

## نتیجه گیری

اکسید روی بیوسنتز شده با عصاره آبی برگ گیاه *Euphorbia peplus* L. به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده، ارائه شده است. نتایج به دست آمده نشان داد که نانو کاتالیست نقره- اکسید روی

در این تحقیق، یک روش اقتصادی و سازگار با محیط زیست برای حذف آلاینده‌های مقاوم در برابر تخریب زیست محیطی با استفاده از نانو کامپوزیت نقره-

نمود. مقایسه فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت بیوستز شده با کاتالیست های دیگر گزارش شده در مقالات نشان داد که نانوکاتالیست قابل بازیافت تهیه شده در تحقیق حاضر دارای کارایی بالاتر در حذف آلاینده های آلی می باشد.

### تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی مورد حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد علی آباد کتول می باشد.

بیوستز شده دارای کارایی بالا در حذف آلاینده های آلی در حضور  $\text{NaBH}_4$ ، به عنوان عامل احیا کننده، می باشد. به دلیل وجود مشکلات اساسی در روش های فیزیکی و شیمیایی برای تولید نانوکامپوزیت ها، استفاده از روش های ساده، کم هزینه و دوستدار محیط زیست از اهمیت ویژه ای برخوردار است. آنالیزهای UV-Vis و FT-IR، EDS، FESEM تشکیل نانوذرات نقره بیوستز شده را بر روی بستر اکسید روی با قطر متوسط کمتر از ۲۴ نانومتر تایید

### References

- 1- Zhang W, Xiao X, An T, Song Z, Fu J, Sheng G, et al. Kinetics, degradation pathway and reaction mechanism of advanced oxidation of 4-nitrophenol in water by a UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2003; 78(7): 788-94.
- 2- Zazouli MA, Azari A, Dehghan S, Salmani Malekkolae R. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto activated carbons developed from eucalyptus bark and *Crataegus oxyacantha* core. *Water Science & Technology*. 2016; 74(9): 2021-35.
- 3- Afsharnia M, Biglari H, Javid A, Zabihi F. Removal of reactive black 5 dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon of grape seed. *Iranian Journal of Health Sciences*. 2017; 5(4): 48-61.
- 4- Martínez-Huitle CA, Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009; 87(3-4): 105-45.
- 5- Deepak Kumar K, Praveen Kumar G, Srinivasulu Reddy K. Rapid microwave synthesis of reduced graphene oxide-supported  $\text{TiO}_2$  nanostructures as high performance photocatalyst. *Materials Today*. 2015; 2(4-5): 3736-42.
- 6- Maham M, Nasrollahzadeh M, Sajadi SM, Nekoei M. Biosynthesis of Ag/reduced graphene oxide/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  using *Lotus garcinii* leaf extract and its application as a recyclable nanocatalyst for the reduction of 4-nitrophenol and organic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017; 497: 33-42.
- 7- Pradhan N, Pal A, Pal T. Catalytic reduction of aromatic nitro compounds by coinage metal nanoparticles. *Langmuir*. 2001; 17(5): 1800-2.
- 8- Sinha AK, Basu M, Sarkar S, Pradhan M, Pal T. Synthesis of gold nanochains via photoactivation technique and their catalytic applications. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013; 398: 13-21.
- 9- Lee DS, Chen YW. Nano Ag/ $\text{TiO}_2$  catalyst prepared by chemical deposition and its photocatalytic activity. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014; 45: 705-12.
- 10- Huamin S, Shulong Z, Yaguang M, Jiafeng W, Peng L, Dongjiang Y. Effective and regenerable Ag/4A zeolite nanocomposite for  $\text{Hg}^0$  removal from natural gas. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 762: 520-7.
- 11- Lim JY, Mubarak NM, Abdullah EC, Nizamuddin S, Khalid M. Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018; 66: 29-44.
- 12- Saleh R, Djaja NF. Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV light. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*. 2014; 130: 581-90.

- 13-Duman F, Ocsoy I, Ozturk Kup F. Chamomile flower extract-directed CuO nanoparticle formation for its antioxidant and DNA cleavage properties. *Materials Science and Engineering: C*. 2016; 60: 333-8.
- 14-Zhang X, Yan S, Tyagi RD, Surampalli RY. Synthesis of nanoparticles by microorganisms and their application in enhancing microbiological reaction rates. *Chemosphere*. 2011; 82: 489-94.
- 15-Ramesh M, Anbuvaran M, Viruthagiri G. Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Solanum nigrum* leaf extract and their antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*. 2015; 136: 864-70.
- 16-Ahmed S, Ikram S. Chitosan & its derivatives: A review in recent innovations. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 2015; 6(1): 14-30.
- 17-Mukunthan KS, Balaji S. Cashew Apple Juice (*Anacardium occidentale* L.) Speeds Up the Synthesis of Silver Nanoparticles. *International Journal of Green Nanotechnology*. 2012; 4(2): 71-9.
- 18-Monica RC, Roberto C. Nanoparticles and higher plants. *Caryologia*. 2009; 62(2): 161-5.
- 19-Nasrollahzadeh M, Sajadi SM, Maham M, Salaryan P, Enayati A, Sajjadi SA, et al. Optimal extraction of flavonoids from the root of the *Euphorbia condylocarpa*. *Chemistry of Natural Compounds*. 2011; 47: 434-5.
- 20-Ernst M, Grace OM, Saslis-Lagoudakis CH, Nilsson N, Simonsen HT, Rønsted N. Global medicinal uses of *Euphorbia* L. (Euphorbiaceae). *Journal of Ethnopharmacology*. 2015; 176: 90-101.
- 21-Noori M, Chehreghani A, Kaveh M. Flavonoids of 17 species of *Euphorbia* (Euphorbiaceae) in Iran. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2009; 91(4): 631-41.
- 22-Jassbi AR. Chemistry and biological activity of secondary metabolites in *Euphorbia* from Iran. *Phytochemistry*. 2006; 67(18): 1977-84.
- 23-Khafagy SM, Gharbo SA, Abdel Salam NA. Phytochemical study of *Euphorbia peplus*. *Planta Medica*. 1975; 27(4): 387-94.
- 24-Ahamed AA, Hanaa MS, Sabrin RMI, Ahamed MZ. Chemical constituents, antimicrobial, analgesic, antipyretic, and anti-inflammatory activities of *Euphorbia peplus* L. *Phytopharmacology*. 2013; 4(1): 69-80.
- 25-Sajjadi M, Nasrollahzadeh M, Mohammad Sajadi S. Green synthesis of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite using *Euphorbia peplus* Linn leaf extract and evaluation of its catalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017; 497:1-13.
- 26-Bhat SV, Nagasampagi BA, Sivakumar M. *Chemistry of Natural Products*; Narosa Publishing House: New Delhi, 2005, p. 585.
- 27-Wang Z, Xu C, Gao G, Li X. Facile synthesis of well-dispersed Pd-graphene nanohybrids and their catalytic properties in 4-nitrophenol reduction. *RSC Advances*. 2014; 4: 13644-51.
- 28-Shah D, Kaur HJ. Resin-trapped gold nanoparticles: An efficient catalyst for reduction of nitro compounds and Suzuki-Miyaura coupling. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014; 381: 70-4.
- 29-Xie M, Zhang F, Long Y, Ma J. Pt nanoparticles supported on carbon coated magnetic microparticles: an efficient recyclable catalyst for hydrogenation of aromatic nitro-compounds. *RSC Advances*. 2013; 3: 10329-34.
- 30-Gao S, Zhang Z, Liu K, Dong B. Direct evidence of plasmonic enhancement on catalytic reduction of 4-nitrophenol over silver nanoparticles supported on flexible fibrous networks. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016; 188: 245-52.
- 31-Agileo HG, González VR. Silver nanoparticles loaded on Cu-doped TiO<sub>2</sub> for the effective reduction of nitro-aromatic contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 2015; 261: 53-9.
- 32-Duan B, Liu F, He M, Zhang L. Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites@chitin microspheres constructed by in situ one-pot synthesis for rapid hydrogenation catalysis. *Green Chemistry*. 2014; 16: 2835-45.
- 33-Ghosh BK, Hazra S, Nak B, Ghosh NN. Preparation of Cu nanoparticle loaded SBA-15 and their excellent catalytic activity in reduction of variety of dyes. *Powder Technology*. 2015; 269: 371-8.
- 34-Zhang P, Sui Y, Wang C, Wang Y, Cui G, Wang C, et al. A one-step green route to synthesize copper nanocrystals and their applications in catalysis and surface enhanced Raman scattering. *Nanoscale*. 2014; 6: 5343-54.

- 35-Sajjadi M, Nasrollahzadeh M, Sajadi SM. Green synthesis of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite using *Euphorbia peplus* Linn leaf extract and evaluation of its catalytic activity. Journal of Colloid and Interface Science. 2017; 497: 1-13.
- 36-Atarod M, Nasrollahzadeh M, Sajadi SM. *Euphorbia heterophylla* leaf extract mediated green synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite and investigation of its excellent catalytic activity for reduction of variety of dyes in water. Journal of Colloid and Interface Science. 2016; 462: 272-9.
- 37-Maryami M, Nasrollahzadeh M, Mehdipour E, Sajadi SM. Green synthesis of the Pd/perlite nanocomposite using *Euphorbia neriifolia* L. leaf extract and evaluation of its catalytic activity. Separation and Purification Technology. 2017; 184: 298-307.
- 38-Gan Z, Zhao A, Zhang M, Tao W, Guo H, Gao Q, et al. Controlled synthesis of Au-loaded Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C composite microspheres with superior SERS detection and catalytic degradation abilities for organic dyes. Dalton Transactions. 2013; 42: 8597-605.