

مروری جامع بر منابع زیستی، مکانیسم‌ها و چالش‌های سنتز سبز نانومواد

فروغ قاسمی*

بخش نانوتکنولوژی، پژوهشگاه بیوتکنولوژی کشاورزی، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، کرج، ایران

چکیده

سنتز سبز نانومواد به‌عنوان یک رویکرد پایدار، ایمن و کم‌هزینه، جایگزینی هوشمند برای روش‌های شیمیایی و فیزیکی سنتز نانوذرات محسوب می‌شود. برخلاف بسیاری از مقالات مروری که تنها بر یک دسته از منابع زیستی متمرکز هستند، این مقاله نخستین مرور یکپارچه‌ای ارائه می‌دهد که طیف کامل منابع زیستی — شامل میکروارگانیسم‌ها (باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و مخمرها)، عصاره‌های گیاهی، مولکول‌های زیستی خالص (مانند پروتئین‌ها، آمینواسیدها، کربوهیدرات‌ها و لیپیدها) و منابع حیوانی (مانند کیتوسان، عسل، ابریشم و تخم‌مرغ) — را تحت یک چارچوب تحلیلی واحد بررسی می‌کند. در این راستا، مکانیسم‌های درون‌سلولی و برون‌سلولی سنتز، نقش گروه‌های عاملی کلیدی (هیدروکسیل، کربوکسیل، آمین و تیول) و پارامترهای مؤثر بر کارایی فرآیند — از جمله pH، دما، غلظت عصاره، نوع نمک فلزی و زمان واکنش — به‌صورت جامع تبیین شده‌اند. این مرور همچنین تفاوت‌های ساختاری و عملکردی بین روش‌های مختلف سنتز را ارزیابی کرده و چالش‌های جدی پیش‌روی تجاری‌سازی — از جمله ناهمگونی اندازه و شکل نانوذرات، بازده پایین تبدیل یون‌های فلزی، وابستگی فصلی و جغرافیایی به منابع گیاهی و مصرف انرژی در برخی پروتکل‌های گرمایی — را به‌صورت انتقادی تحلیل می‌نماید. این مقاله نه‌تنها با اصول شیمی سبز همخوانی دارد، بلکه با ارائه یک نقشه راه جامع و استراتژیک، زمینه‌ساز توسعه فناوری‌های نانوزیستی آینده‌نگر و سازگار با محیط‌زیست در طیف گسترده‌ای از کاربردها می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سنتز سبز، نانومواد، منابع زیستی، میکروارگانیسم‌ها، عصاره گیاهی، نانوزیست فناوری

ایمیل نویسنده مسئول: forough.ghasemi@abrii.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۲۷

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۱/۴

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۰/۱۰

۱- مقدمه

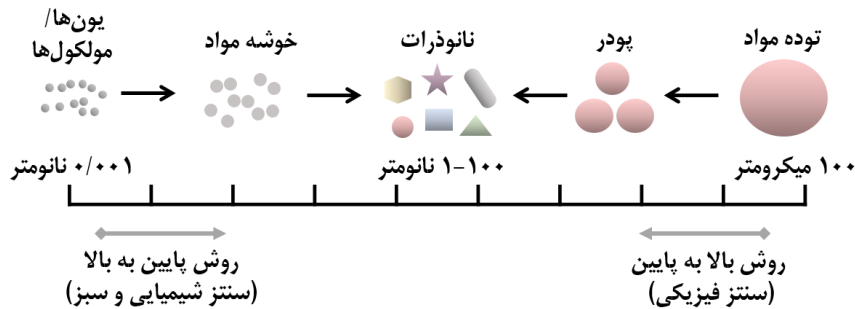
پایین به بالا (روش‌های شیمیایی) با استفاده از اتم‌ها و مولکول‌ها، ذرات بزرگتر در ابعاد نانو تشکیل می‌شوند. روش‌های فیزیکی انرژی‌بر هستند و به سیستم‌ها یا تجهیزات خلاء پرهزینه برای آماده‌سازی نانوذرات، علاوه بر داشتن محدودیت‌هایی مانند استفاده از دماهای بالا نیاز دارند. به طور کلی روش‌های شیمیایی واکنش‌پذیری و سمیت ذرات را افزایش می‌دهند و ممکن است به سلامت انسان و محیط زیست آسیب بزنند. مواد شیمیایی سمی روی سطح نانوذرات تجمع می‌یابند و استفاده از حلال‌های غیرقطبی اغلب کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند.

نانوذرات^۱ ترکیبات میکروسکوپی با حداقل یک بعد کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند و بدلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد در علوم مختلف توجه روزافزونی را به خود جلب کرده‌اند. سنتز نانوذرات از طریق دو رویکرد بالا به پایین^۲ و پایین به بالا^۳ انجام می‌شود (شکل ۱). در رویکرد بالا به پایین (روش‌های فیزیکی) یک جزء بزرگ به اجزای کوچکتر با اندازه دلخواه شکسته می‌شود، در حالی که در رویکرد

¹ Nanoparticles

² Top-down approaches

³ Bottom-up approaches



شکل ۱- نمایش روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا برای سنتز نانوذرات

ویژگی‌های آن تأثیر می‌گذارد [۱، ۲]. نانوذرات زیستی تولیدشده به دلیل وجود مولکول‌های زیستی روی سطح خود، زیست‌سازگار هستند. زیست‌سازگاری آن‌ها را کاندیدای ایده‌آلی برای کاربردهای گسترده در زیست‌پزشکی و کشاورزی می‌کند. به طور کلی سنتز زیستی نانومواد به چهار نوع شامل (۱) سنتز زیستی با استفاده از میکروارگانیسم‌ها، (۲) سنتز زیستی با استفاده از مولکول‌های زیستی، (۳) سنتز زیستی با استفاده از گیاهان و عصاره‌های آن‌ها و (۴) سنتز زیستی با استفاده از سیستم‌های حیوانی تقسیم می‌شوند (شکل ۲)؛ که در بخش‌های مختلف این فصل به شرح آن‌ها پرداخته می‌شود.

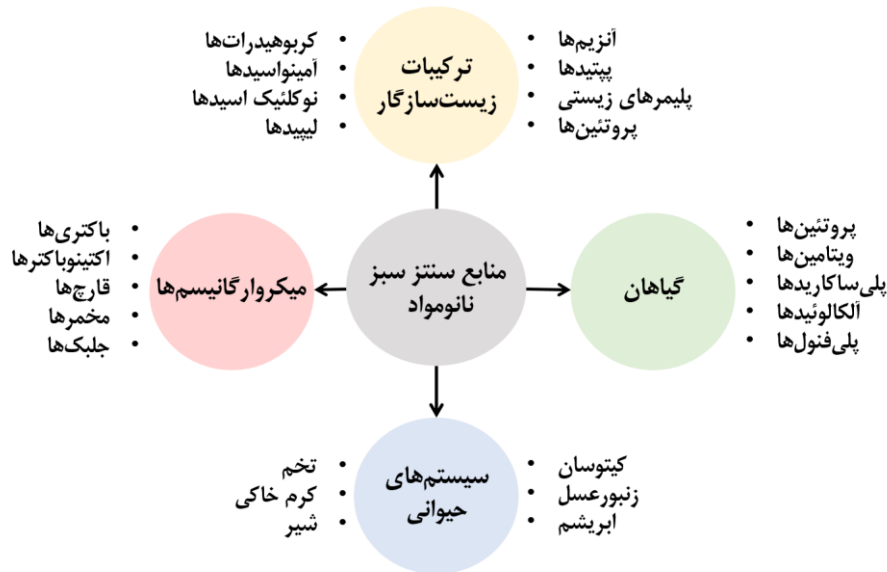
۲- سنتز سبز نانومواد با میکروارگانیسم‌ها

سنتز زیستی با استفاده از میکروارگانیسم‌ها شامل استفاده از میکروارگانیسم‌های مختلف مانند باکتری‌ها، اکتینومیست‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و مخمرها به عنوان منابع سازگار با محیط زیست و به‌صرفه برای سنتز سبز نانوساختارهای مختلف است. در ادامه ابتدا در بخش ۲-۱ مکانیسم سنتز سبز نانوذرات با استفاده از میکروارگانیسم‌های مختلف و سپس در بخش ۲-۲ سنتز زیستی نانومواد بر اساس نوع میکروارگانیسم مورد استفاده به عنوان منبع اولیه سنتز شرح داده می‌شود.

روش‌های فیزیکی و شیمیایی برای به دست آوردن نانوساختارهای با اندازه یکنواخت برتر هستند، اما اهداف پایداری^۱ بلندمدت را تأمین نمی‌کنند. این روش‌های تولید پرهزینه به طور بالقوه برای محیط زیست و به ویژه موجودات زنده خطرناک هستند. بنابراین، نیاز به توسعه روش‌های سازگار با محیط زیست برای سنتز نانومواد وجود دارد. در قلمرو نانوفناوری سبز، سنتز زیستی نانوذرات توجه محققان را از منظر اهداف بلندمدت پایداری به خود جلب کرده است. استفاده از موجودات زنده یا زیست‌توده آن‌ها می‌تواند جایگزینی برای روش‌های شیمیایی و فیزیکی مرسوم سنتز نانوذرات باشد. با توجه به پتانسیل گسترده میکروب‌ها و گیاهان به عنوان منابع سنتز؛ سنتز زیستی می‌تواند به عنوان یک تکنیک سبز برای سنتز نانوذرات به عنوان جایگزینی برای روش‌های مرسوم عمل کند [۱].

سنتز زیستی نانوذرات، ارزان و سازگار با محیط زیست است و امکان جداسازی آسان نانوذرات از محیط را فراهم می‌کند. اشکال زنده به‌عنوان نانوکارخانه‌های زیستی^۲ یا آزمایشگاه‌های زیستی^۳ عمل می‌کنند و به دلیل توزیع جهانی، دسترسی، مدیریت ایمن و وجود طیف وسیعی از متابولیت‌ها، پتانسیل بسیار زیادی در تولید نانوذرات دارند. ابعاد و خواص نانوذراتی که به صورت زیستی به دست می‌آیند به نوع موجود زیستی مورد استفاده، غلظت آن، نوع عامل کاهنده، pH، دما و فشار محیط و همچنین زمان سنتز بستگی دارد. گروه‌های عاملی مختلف پایدارکننده مورد نیاز برای کاهش تجمع و تنظیم رشد نانوذره نیز بر

¹ Sustainability
² Biological nanofactories
³ Biological laboratories



شکل ۲- منابع زیستی مورد استفاده برای سنتز سبز نانومواد [۳]

۲-۱- مکانسیم سنتز

روش ساخت زیستی نانوذرات از ارگانیسمی به ارگانیسمی دیگر متفاوت است. علاوه بر این، تفاوت‌هایی در میان سویه‌های مختلف یک گونه یافت می‌شود. با اشاره به تشکیل نانوذرات فلزی، مشاهده شده است که میکروارگانیسم‌ها از آنزیم‌های متابولیکی خود برای تبدیل یون‌های موجود در محیط به عنصر فلزی استفاده می‌کنند و در نتیجه نانوذرات را تشکیل می‌دهند. تشکیل نانو ساختارهای درون سلولی^۱ (یون‌ها به داخل سلول‌های میکروبی منتقل می‌شوند که منجر به ساخت نانوذرات می‌شود) یا خارج سلولی^۲ (شامل به دام انداختن یون‌های فلزی در سطح سلول‌های میکروبی و کاهش متعاقب آن) است که هر دو نیاز به حضور آنزیم‌ها دارند. مکانسیم درون سلولی شامل مراحل به دام‌اندازی، احیاشدن و پایدارسازی است. ابتدا یون‌ها به علت برهمکنش‌های الکترواستاتیکی وارد دیواره سلولی میکروارگانیسم می‌شوند. سپس آنزیم‌ها با احیا کردن یون‌ها، آن‌ها را به نانوذرات تبدیل می‌کنند. در مکانسیم برون سلولی، یون‌های فلزی توسط آنزیم‌های سطح میکروارگانیسم تبدیل به نانوذرات می‌شوند. در روش درون سلولی مراحل شکستن دیواره سلولی، شستن،

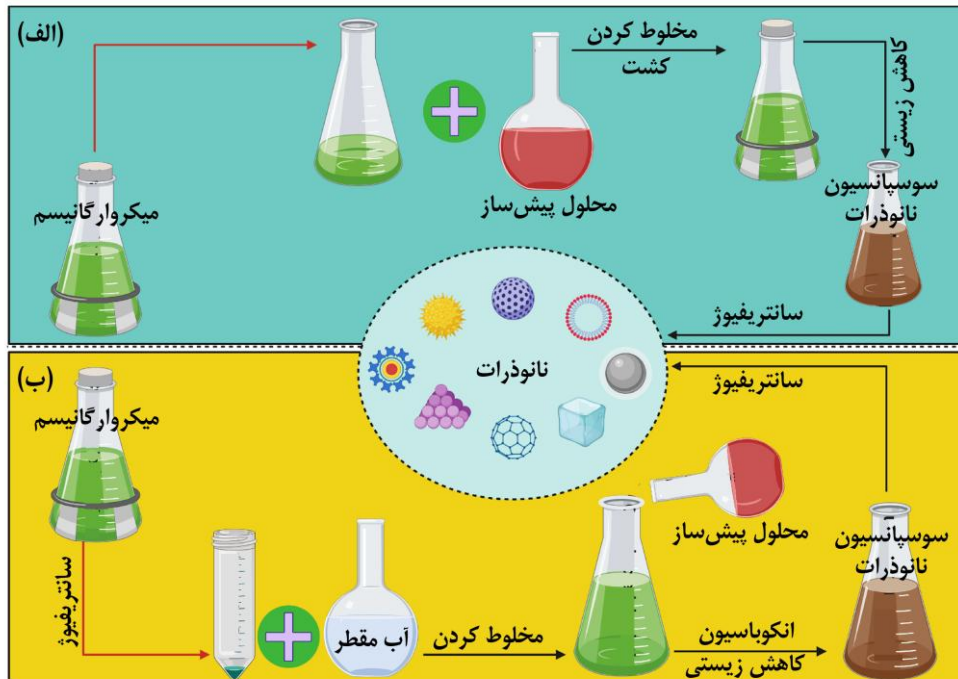
خالص‌سازی و غیره برای بازیابی نانوذرات از سلول‌ها وجود دارد. در حالی که در روش برون سلولی نیازی به این مراحل نیست. بنابراین، روش برون سلولی به درون سلولی ترجیح داده می‌شود. در ادامه مکانسیم سنتز نانوذرات با استفاده از میکروارگانیسم‌ها با طبقه‌بندی سنتز برون سلولی و درون سلولی با جزئیات بیشتر توضیح داده می‌شود.

۲-۱-۱- سنتز درون سلولی

تشکیل درون سلولی نانوذرات به مواردی اطلاق می‌شود که تشکیل نانوذرات در داخل سلول‌های میزبان تحت کنترل عوامل بیولوژیکی مختلف انجام می‌شود. روش‌های سنتز نانوذرات در داخل سلول در آزمایشگاه شامل سه مرحله کلی است: الف) کشت میکروارگانیسم هدف، ب) برهمکنش بین محلول پیش‌ساز و سلول‌های زنده و ج) جداسازی و خالص‌سازی نانوذرات از سلول‌ها. در مرحله آخر، مخلوط میکروارگانیسم‌های زنده و نانوذرات سانتی‌فیوژ می‌شود. سپس رسوب سانتی‌فیوژ چندین بار با آب مقطر شسته می‌شود و یا سلول‌ها با استفاده از روش‌هایی مانند فراصوت برای استخراج نانوذرات برای آنالیز کافت (لیز) می‌شوند. فعل و انفعالات درون سلولی بین مواد پیش‌ساز و میکروارگانیسم‌ها را می‌توان با دو پروتکل مختلف به دست آورد (شکل ۳).

¹ Intracellular

² Extracellular



شکل ۳- پروتکل‌های بالقوه روش‌های سنتز درون سلولی: (الف) میکروارگانیسم‌ها به صورت جداگانه همراه با محلول پیش‌ساز کشت می‌شوند و در شرایط کشت نگهداری می‌شوند. (ب) سنتز نانوذرات با استفاده از زیست‌توده میکروارگانیسم [۴].

نانوذرات را می‌توان با استفاده از محیط کشت میکروارگانیسم‌ها پس از حذف زیست‌توده توسط سانتریفیوژ سنتز کرد. محیط‌های کشت خارج سلولی فیلترشده با محلول‌های پیش‌ساز تحت شرایط خاصی برای سنتز نانوذرات مخلوط می‌شوند. در تحقیقی پنج سویه سیانوباکتری آزمایش شدند و نشان داده شد که محیط کشت بدون سلول سینکوکوکوس^۱ قادر به سنتز نانوذرات نقره در شرایط نور بودند [۸]. نانوذرات نقره نیز با استفاده از مایع رویی سویه سودوموناس^۲ به صورت خارج سلولی سنتز شدند [۹]. بسیاری از مطالعات نقش حیاتی محتویات زیستی مانند آنزیم‌ها، آنتی‌اکسیدان‌ها، ترکیبات فنلی و آلکالوئیدی موجود در کشت بدون سلول را در کنترل فرآیند کاهش زیستی نانوذرات نشان داده‌اند. شیواجی و همکاران پیشنهاد کردند که مولکول‌های زیستی مانند نیکوتین‌آمید آدنین دی‌نوکلئوتید ردوکتازها و پروتئین‌های حاوی گوگرد در مایع رویی بدون سلول در سنتز زیستی نانوذرات فلزی نقش دارند [۱۰].

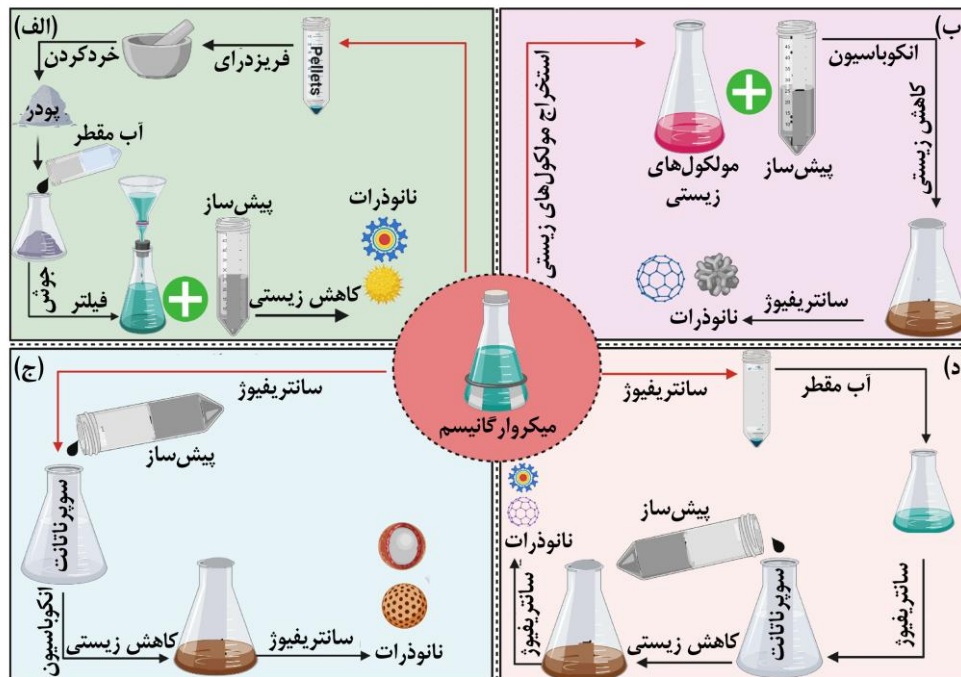
در روش اول میکروارگانیسم‌ها به صورت جداگانه همراه با محلول پیش‌ساز کشت شده و به مدت مشخصی در شرایط کشت نگهداری می‌شوند [۵]. دومین مورد شامل جمع‌آوری زیست‌توده سلولی میکروارگانیسم‌های هدف در فاز لگاریتمی توسط سانتریفیوژ، سپس شستن این زیست‌توده برای حذف هرگونه اثر نمک از محیط است. زیست‌توده تمیزشده در آب حل شده و با غلظت مناسبی از محلول مواد پیش‌ساز مخلوط می‌شود [۶].

۲-۱-۲- سنتز برون سلولی

سنتز برون سلولی در خارج از سلول اتفاق می‌افتد و مولکول‌های بیولوژیکی تراوش شده مانند رنگدانه‌ها، یون‌ها، پروتئین‌ها، آنزیم‌ها، هورمون‌ها و آنتی‌اکسیدان‌ها نقش مهمی در فرآیند کاهش نانوذرات دارند [۷]. این زیست‌مولکول‌ها به عنوان عوامل کاهش‌دهنده و پایدارکننده در طول فرآیند سنتز عمل می‌کنند. روش‌های مختلفی برای سنتز خارج سلولی نانوذرات از جمله استفاده از محیط‌های کشت بدون سلول، عصاره‌های زیست‌توده سلولی و زیست‌مولکول‌ها؛ وجود دارد (شکل ۴).

¹ *Synechococcus* sp.

² *Pseudomonas* sp. (THG-LS1.4.73)



شکل ۴- پروتکل‌های مختلف سنتز خارج سلولی نانوذرات: (الف) سنتز نانوذرات با واسطه زیست‌توده سلولی، (ب) سنتز نانوذرات با واسطه مولکول‌های زیستی، (ج) سنتز نانوذرات با واسطه محیط بدون سلول و (د) سنتز نانوذرات با واسطه فیلتراسیون سلولی [۴].

مختلف بدن، به ویژه دستگاه گوارش ساکن هستند. باکتری‌ها به صورت تکی یا زنجیره‌ای ظاهر می‌شوند و تنوع گسترده‌ای از اشکال و اندازه‌ها را نشان می‌دهند. آن‌ها می‌توانند تخم‌مرغی یا کروی (کوکسی^۱)، میله‌ای شکل (باسیلی^۲)، میله‌های خمیده یا کاما شکل (ویبریو^۳)، مارپیچی شکل (اسپیریلا^۴) یا مارپیچ فشرده (اسپیروکت^۵) باشند. اکثر باکتری‌ها کوچک هستند و قطر آن‌ها در حدود ۱۵ میکرومتر است. با این حال، طول برخی از باکتری‌ها به ۵۰۰ میکرومتر نیز می‌رسد. اکثر باکتری‌ها تک‌سلولی هستند، اما برخی از آن‌ها در الگوی مشخصی به هم می‌پیوندند، در حالی که برخی دیگر می‌توانند گروه‌های چندسلولی پیچیده را در طول چرخه زندگی خود تشکیل دهند [۱۱]. باکتری‌ها دارای ویژگی‌های خاص زیر هستند:

۱- عدم وجود اندامک‌های متصل به غشاء.

چندین گزارش رویکرد سنتز فیلتر زیست‌توده سلولی را توصیف می‌کنند که در آن کشت‌های میکروارگانیسم‌ها سانتریفیوژ شده و رسوب بدست آمده خشک و خرد می‌شود. پودر ریز به دست آمده با آب مقطر مخلوط می‌شود و سپس با استفاده از کاغذ صافی واتمن فیلتر می‌شود. در نهایت، فیلتر با محلول پیش‌ساز فلزی مخلوط شده و در شرایط مناسب آنکوبه می‌شود. در این روش، زیست‌توده‌های فعال مانند پروتئین‌ها و آنزیم‌های موجود در فیلتراسیون سلول‌ها نقش مهمی در سنتز زیستی و پایدار کردن نانوذرات دارند [۴].

۲-۲- انواع میکروارگانیسم‌ها برای سنتز

۲-۲-۱- باکتری‌ها

باکتری‌ها گروه بزرگی از میکروارگانیسم‌های پروکاریوتی هستند که در گوشه و کنار جهان از اعماق دریا تا قله‌های پوشیده از برف و از چشمه‌های آب گرم تا دریچه‌های عمیق دریا زندگی می‌کنند. در واقع فلور طبیعی انسان حاوی باکتری‌های غیربیماری‌زا است که در سیستم‌های

¹ Cocci
² Bacilli
³ Vibrio
⁴ Spirilla
⁵ Spirochaetes

باکتریایی و اجزای محیط رشد با شستشوی مکرر حذف می‌شوند. در نتیجه، تنها مولکول‌های زیستی آزاد شده توسط سلول‌های باکتریایی در محلول باقی می‌مانند و برای سنتز نانوذرات استفاده می‌شوند. بازیابی نانوذرات معمولاً بوسیله سانتریفیوژ با سرعت بالا انجام می‌شود که منجر به تشکیل رسوبی حاوی نانوذرات می‌شود. این رسوب باید دوباره در حلال مورد نظر برای جمع‌آوری نانوذرات پراکنده شود. سنتز درون سلولی نانوذرات شامل افزودن سلول‌های باکتریایی به محیط رشد حامل نمک و انکوباسیون بیشتر در شرایطی است که با توجه به طراحی آزمایشی متفاوت است. تعدادی از باکتری‌ها مانند *Idiomarina*، *Bacillus licheniformis*، *Pseudomonas aeruginosa* و *Pediococcus pentosaceus*، *Brevibacterium casei* و *Halococcus salifodinae* به تولید نانوذرات درون سلولی معروف هستند. برخی از باکتری‌ها مانند *Lactobacillus*، *Vibrio alginolyticus*، *Aeromonas sp.* SH10 و گونه‌های سیانوباکتری مانند *Plectonema boryanum* و UTEX 485 منحصربه‌فرد هستند؛ زیرا نانوذرات خارج و داخل سلولی را به طور همزمان تولید می‌کنند [۱۷].

سورفکتانت‌های زیستی (بیوسورفکتانت‌ها) میکروبی نقش مهمی در تجمع و تثبیت نانومواد دارند. بیوسورفکتانت‌ها مولکول‌های فعال سطحی با منشأ میکروبی هستند که به صورت خارج سلولی آزاد می‌شوند یا به سطح سلول متصل می‌شوند. این عوامل آمفی‌فیلیک^۵ دارای هر دو بخش آبگریز (دارای میل ترکیبی کم برای آب) و آبدوست (دارای میل ترکیبی بالا برای آب) هستند که به آن‌ها اجازه می‌دهد کشش سطحی محیط رشد را کاهش دهند [۱۱]. بیوسورفکتانت‌های میکروبی به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند:

(۱) اسیدهای چرب هیدروکسیله: یک مثال شامل اسیدهای مایکولیک (اسیدهای چرب با زنجیره بلند به دست آمده از مایکوباکتریوم توبرکلوزیس^۶) است.

(۲) گلیکولیپیدها: ترکیبات کربوهیدراتی هستند که دارای یک نیمه گلیکان و یک نیمه لیپیدی هستند که توسط یک

۲- یک دی‌ان‌ای دو رشته‌ای که دارای جایگاهی برای شروع همانندسازی است.

۳- دیواره سلولی حاوی پپتیدوگلیکان (یک پلیمر سفت و سخت از قندهای اصلاح شده است که توسط پپتیدها به هم متصل شده‌اند).

استفاده از پروکاریوت‌ها مانند باکتری‌ها در سنتز نانوذرات، مزایای زیادی نسبت به سیستم‌های یوکاریوتی دارد. این مزایا شامل نرخ رشد سریع و سازگاری مناسب برای شرایط نامطلوب ایجاد شده در محیط نانوذرات است. مکانیسم سنتز شامل کاهش فلز و تولید نانوذرات فلزی غیرسمی یا کمتر سمی است. باکتری‌ها به دلایل زیر در بین نانوزیست‌فناوران برای ساخت زیستی نانومواد محبوب هستند: (۱) حضور فراوان در محیط، (۲) رشد سریع، (۳) هزینه پایین کشت، (۴) سازگاری آسان با شرایط سخت و (۵) دستکاری آسان شرایط رشد. نانوذرات با استفاده از اجزای مختلف باکتری مانند اسپورها^۱ [۱۲]، فلاژلین^۲ [۱۳]، اگزوپلی‌ساکاریدها^۳ [۱۴]، رامنولیپیدها^۴ [۱۵] و سورفکتانت‌های باکتریایی [۱۶] سنتز شده‌اند.

هم تولیدات درون سلولی و هم خارج سلولی نانوذرات توسط باکتری‌ها توسط محققان مختلف گزارش شده است. سنتز خارج سلولی در خارج از سلول باکتری با استفاده از سلول‌های باکتریایی، مایع رویی کشت یا عصاره بدون سلول اتفاق می‌افتد. زیست‌توده زنده و مرده سلول‌های باکتریایی از چند طریق نانوذرات را تولید می‌کند. اولین مورد شامل آزادسازی زیست‌مولکول‌های باکتری در محیط کشت یا با ترشح نانوذرات تشکیل شده در داخل سلول‌های باکتری به محیط کشت است. روش دوم شامل جمع‌آوری مایع رویی سلول‌های باکتریایی و انکوباسیون در دمای مناسب؛ پس از قرار گرفتن در معرض نمک فلز است. روش سوم از جمع‌آوری عصاره بدون سلول باکتری پس از سانتریفیوژ یا فیلتراسیون غشایی، ترکیب آن با نمک فلز و انکوباسیون در دمای خاص استفاده می‌کند. زیست‌توده

⁵ Amphiphilic

⁶ *Mycobacterium tuberculosis*

¹ Spores

² Flagellin

³ Exopolysaccharides

⁴ Rhamnolipids

تولید می‌شوند. نمونه‌های معمولی عبارتند از لیپیدهای ترهالوز^{۲۰} تولیدشده توسط رودوکوکوس اریتروپلیس^{۲۱} و آسینتوباکتر^{۲۲}.

۶) بیوسورفکتانت‌های پلیمری: از پلیمرهایی مانند پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، لیپوپلی‌ساکاریدها و لیپوپروتئین‌ها تشکیل شده است. بهترین نمونه‌های شناخته‌شده عبارتند از لیپوزان^{۲۳} (سنتز شده توسط کاندیدا لیپولیتیکا^{۲۴}، حاوی حدود ۸۰ درصد کربوهیدرات و ۲۰ درصد پروتئین)، امولسان^{۲۵} (پلی‌آنیونیک لیپوهتروپلی‌ساکارید^{۲۶} تولیدشده توسط آسینتوباکتر کالکواستیکوس^{۲۷}) و آلاسان^{۲۸} (سنتز شده توسط آسینتوباکتر رادیوسیتنس^{۲۹}).

سلول‌های باکتری باید یون‌های فلزی را به دام ببندازند و در عین حال از خود در برابر سمیت آن‌ها محافظت کنند. این امر به کمک برهمکنش الکترواستاتیکی و یا ترشح مواد پلیمری خارج سلولی که یون‌ها را به سلول‌های باکتریایی می‌چسباند، انجام می‌شود. برهمکنش‌های الکترواستاتیکی بین گروه‌های دارای بار منفی موجود در سلول‌های میکروبی و بار مثبت روی یون‌های فلزی رخ می‌دهد. گروه‌های عاملی موجود در سلول‌های میکروبی شامل آمین ($-NH_2$)، هیدروکسیل ($-OH$)، تیول ($-SH$) و کربوکسیل ($-COOH$) هستند که نقش دوگانه‌ای در کاهش و همچنین تثبیت نانوساختارها دارند. به دنبال آن، تثبیت یون‌ها در سلول‌های باکتری به دلیل چسبندگی ناشی از ترشح مواد چسبنده توسط سلول‌ها انجام می‌شود. آسیب سلول‌های باکتری توسط فلزات به طور قابل توجهی با تولید الکترون‌ها و آنزیم‌های خاصی کاهش می‌یابد که سمیت فلز را کاهش می‌دهد. سپس نانوذرات به صورت خارج سلولی یا درون سلولی تشکیل می‌شوند. عملکرد

گروه استر به هم می‌پیوندند. نمونه‌هایی از گلیکولیپیدها عبارتند از رامنولیپیدها (تولیدشده توسط سودوموناس آئروژینوزا^۱ و گونه‌های مختلف بورخولدریا^۲)، سوفورولیپیدها^۳ (تولیدشده توسط چندین گونه مخمر از جنس کاندیدا^۴، رودوتورولا^۵ و استارمرلا^۶)، لیپیدهای مانوزیل اریتریتول^۷ (تولیدشده توسط مخمر سودوزیما^۸) و ترهالولیپیدها (تولیدشده توسط مایکوباکتریوم^۹، نوکاردیا^{۱۰}، آرتروباکتر^{۱۱}، رودوکوکوس^{۱۲} و کورینه باکتریوم^{۱۳}).

۳) لیپوپلی‌ساکاریدها: ترکیبات با وزن مولکولی بالا از لیپیدها و پلی‌ساکاریدها هستند که در غشای سلولی خارجی باکتری‌های گرم منفی یافت می‌شوند.

۴) لیپوپروتئین-لیپوپتیدها: لیپوپتیدهای حلقوی عمدتاً توسط گونه‌های باسیلوس تولید می‌شوند. این گروه به چهار خانواده، یعنی سورفاکتین‌ها^{۱۴} (لیپوهپتاپتید حلقوی تولیدشده توسط باسیلوس سوبتیلیس^{۱۵})، ایتورین‌ها^{۱۶} (هپتاپتیدهای آمفی‌دوست، حلقوی با جرم مولکولی کوچک استخراج شده از باسیلوس سوبتیلیس)، فنژیسین‌ها^{۱۷} (لیپودکاپتیدهای ضدقارچی تولیدشده توسط باسیلوس سوبتیلیس) و کورستاکین‌ها^{۱۸} (لیپوهپتاپتیدهای ضدقارچی استخراج شده از باسیلوس تورینگینسیس^{۱۹}) دسته‌بندی می‌شوند.

۵) اسیدهای چرب، فسفولیپیدها و لیپیدهای خنثی: توسط میکروارگانیسم‌هایی که روی آن-آلکان‌ها رشد می‌کنند؛

¹ *Pseudomonas aeruginosa*

² *Burkholderia*

³ *Sphorolipids*

⁴ *Candida*

⁵ *Rhodotorula*

⁶ *Starmerella*

⁷ *Mannosylerythritol*

⁸ *Pseudozyma*

⁹ *Mycobacterium*

¹⁰ *Nocardia*

¹¹ *Arthrobacter*

¹² *Rhodococcus*

¹³ *Corynebacterium*

¹⁴ *Surfactins*

¹⁵ *Bacillus subtilis*

¹⁶ *Iturins*

¹⁷ *Fengycins*

¹⁸ *Kurstakins*

¹⁹ *Bacillus thuringiensis*

²⁰ Trehalose lipids

²¹ *Rhodococcus erythropolis*

²² *Acinetobacter sp*

²³ *Liposan*

²⁴ *Candida lipolytica*

²⁵ *Emulsan*

²⁶ Polyanionic lipoheteropolysaccharide

²⁷ *Acinetobacter calcoaceticus*

²⁸ *Alasan*

²⁹ *Acinetobacter radioresistens*

جنبه‌های مکانیسمی تشکیل نانوذرات سخت است. ۳) کنترل مؤثر بر ابعاد نانوذرات وجود ندارد. ۴) دستیابی به یکنواختی در شکل و اندازه نانومواد در فاز محلول سخت است. ۵) افزایش مقیاس در سطح تولید چالش برانگیز است. ۶) هزینه کشت باکتری بالا است.

۲-۲-۲- قارچ‌ها

قارچ‌ها متعلق به پادشاهی ارگانسیم‌های چند سلولی و یوکاریوتی هستند که فاقد کلروفیل و همچنین سیستم بافت عروقی هستند. قارچ‌ها هتروتروف هستند و برای بقای خود به ترکیبات کربن آلی از پیش ساخته‌شده نیاز دارند. بنابراین با تجزیه و جذب مواد آلی از منابع مرده یا زنده با ترشح آنزیم‌ها زندگی می‌کنند. اعضای این گروه دارای دیواره سلولی متشکل از ترکیبات پیچیده‌ای مانند کیتین، گلوکان، کیتوسان، مانان و گلیکوپروتئین‌ها در ترکیبات مختلف هستند. سلولز یا کیتین قارچی از نظر ساختار کاملاً شبیه اسکلت بیرونی حشرات و عنکبوتیان است. قارچ‌ها می‌توانند در pH بین ۲/۰ تا ۸/۵ رشد کنند و برای رشد به اکسیژن آزاد نیاز دارند. بیشتر قارچ‌ها مزوفیل هستند، در دمای بین ۲۵ تا ۳۱ درجه سانتیگراد رشد می‌کنند و برای رشد مناسب به رطوبت کمتری نسبت به مخمرها و باکتری‌ها نیاز دارند. اعضای این پادشاهی از غذاهای ساده تا پیچیده استفاده می‌کنند؛ زیرا آنزیم‌های هیدرولیتیک مختلفی مانند آمیلازها، پکتیناز، پروتئیناز و لیپاز دارند. قارچ‌ها نقش اساسی در چرخه مواد مغذی و کربن در بیوسفر دارند (عمدتاً به عنوان دفع‌کننده و بازیافت‌کننده بسترهای آلی). آن‌ها به عنوان عوامل بیماری‌زا (انسان، گیاهان و حیوانات)، هم‌زیست‌های متقابل و هتروتروف‌های فرصت‌طلب عمل می‌کنند. قارچ‌ها منبع طیف وسیعی از آنزیم‌های خارج سلولی هستند که از آن‌ها برای تجزیه مواد آلی و اجزای خاک استفاده می‌کنند و در نتیجه عناصر ضروری را برای جذب توسط گیاهان و باکتری‌ها در دسترس قرار می‌دهند [۱۱].

مایکونانوفناوری^۶ یک فناوری است که در آن قارچ‌ها برای سنتز سبز نانومواد کاوش می‌شوند. قارچ‌ها امیدوارکننده‌ترین نامزدها برای توسعه داروهای جدید،

محافظتی آنزیم‌ها در این فرآیند بسیار مهم است؛ زیرا آن‌ها به عنوان کاتالیزور در پیشبرد واکنش‌های کاهش در سطح سلول و همچنین در داخل سلول‌های میکروبی عمل می‌کنند. در سنتز خارج سلولی، آنزیم‌ها و ترکیباتی مانند نفتوکینون‌ها، آنتراکینون‌ها و هیدروکینون‌ها در تولید نانوذرات فلزی نقش دارند. چندین مطالعه به نقش آنزیم‌های وابسته به نیکوتین آمید آدنین دی‌نوکلئوتید^۱ و نیکوتین آمید آدنین دی‌نوکلئوتید فسفات^۲ در فرآیند کاهش زیستی از طریق جابجایی الکترون‌ها از NADH توسط آنزیم‌های متکی به NADH که به عنوان حامل الکترون عمل می‌کنند، اشاره کرده‌اند. این روش بهترین نمونه در ساخت زیستی نانومواد طلا با استفاده از رودوسودوموناس کپسولاتا^۳ است [۱۸].

برخی از باکتری‌های اسید لاکتیک کلاس‌های متنوعی از آگزوبیلی‌ساکاریدهای حاوی مونومرهای مختلف مانند گلوکز، گالاکتوز، مانوز و فروکتوز تولید می‌کنند. این ترکیبات نقش مهمی در واکنش‌های ردوکس دارند که در سنتز نانوذرات فلزی به اوج خود می‌رسند. باکتری خنثی دوست باسیلوس مگاتریوم^۴ و لاکتوباسیلوس بی‌هوازی^۵ (خانواده: Lactobacillaceae) نانوذرات را با کاهش یون‌های فلزی از طریق یک فرآیند غیرآنزیمی با استفاده از گروه‌های عاملی موجود در دیواره سلولی باکتری تولید می‌کنند. کاهش یون‌ها یا تشکیل کمپلکس‌های نامحلول در آب سازگاری با شرایط نامساعد است که در این مورد سمیت ناشی از یون‌های فلزی است [۱۱].

اگرچه باکتری‌ها به طور موفقیت‌آمیزی در سنتز زیستی طیف گسترده‌ای از نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند، کاستی‌های متعددی وجود دارد که بایستی قبل از اینکه از نظر اقتصادی و فنی در برابر روش‌های فیزیکی و شیمیایی تولید نانوذرات رقابتی شوند، برطرف شوند. معایب زیر نیاز به توجه دارند: ۱) خلص‌سازی نانوذرات زمان‌بر و خسته‌کننده است. ۲) دریافت اطلاعات قابل اعتماد در مورد

¹ NADH

² NADPH

³ *Rhodospseudomonas capsulata*

⁴ *Bacillus megaterium*

⁵ *Anaerobic lactobacillus*

⁶ Myconanotechnology

متابولیت‌ها و مواد ضد میکروبی هستند که در درجه اول به دلیل تولید تعداد زیادی از مواد فعال زیستی است که توسط گونه‌های مختلف قارچی تولید می‌شوند. قارچ‌ها نیز به عنوان عوامل جذاب برای سنتز زیستی نانوذرات، هم در داخل و هم به صورت خارج سلولی در نظر گرفته می‌شوند. سنتز درون سلولی شامل افزودن نمک فلز به کشت قارچ است که منجر به تولید و درونی‌شدن نانوذرات در زیست‌توده می‌شود. روش‌های متعددی مانند تصفیه شیمیایی، سانتریفیوژ و فیلتراسیون برای ایجاد اختلال در زیست‌توده قارچی که منجر به استخراج نانو ساختارها می‌شود، استفاده می‌شود. روش خارج سلولی ارجح‌تر شامل مخلوط کردن پیش‌ساز فلز با فیلتر قارچی حاوی مولکول‌های زیستی است که منجر به تولید نانوذرات به شکل غیرتجمعی در محیط می‌شود. روش‌های مختلفی مانند فیلتراسیون، فیلتراسیون غشایی، فیلتراسیون ژل، دیالیز و سانتریفیوژ با دور بالا برای از بین بردن باقی‌مانده‌های قارچی و سایر ناخالصی‌ها استفاده می‌شود تا نانوذرات خالص به دست آید.

اگرچه روش سنتز زیستی نانوذرات ساده به نظر می‌رسد، چندین پارامتر تجربی مانند همزدن، دما، نور و زمان واکنش نیاز به بهینه‌سازی مناسب برای دستیابی به توزیع یکنواخت، پایداری و زیست‌سازگاری نانوذرات دارند. استانداردهای پارامترهایی مانند دما، غلظت مواد معدنی/آلی، pH، نوع محیط و مقدار زیست‌توده منجر به سنتز نانو ساختارهایی با ویژگی‌های مطلوب می‌شود. دما یک فاکتور حیاتی در برخی مطالعات است؛ زیرا زمان لازم برای سنتز نانوذرات را کنترل می‌کند. به طور کلی، سرعت تشکیل نانوذرات با افزایش دما افزایش می‌یابد و گزارش شده است که در مورد تریکودرما هارزیانوم^۱ تا ۴۰ درجه سانتیگراد، در مورد اسپریژیلوس اورایزا^۲ تا ۹۰ درجه سانتیگراد و در مورد فوزاریوم اکسیسپورم^۳ حداکثر بین ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. دما همچنین تأثیر فوق‌العاده‌ای بر اندازه و پایداری نانوذرات دارد و گزارش‌های متعددی حاکی از افزایش اندازه با افزایش دما است.

عبدالرحیم و همکاران این روند را در مورد ریزوپوس استولونیفر^۴ با نانوذرات نقره ۲۵ و ۴۸ نانومتری مشاهده کردند که در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد و ۶۰ درجه سانتیگراد به دست آمده بودند [۱۹]. به طور مشابه، شهزاد و همکاران با استفاده از اسپریژیلوس فومیگاتوس^۵، نانوذرات نقره با ابعاد ۳۲۲ نانومتر و ۱۰۷۳ نانومتر را به ترتیب در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و ۵۵ درجه سانتیگراد به دست آوردند. اما کاهش اندازه نانوذرات با افزایش دما در فوزاریوم اکسیسپورم و تریکودرما ویرید^۶ مشاهده شده است [۲۰].

پارامتر دیگری که بر ویژگی‌های نانوذرات تأثیر کنترلی دارد، pH محیط واکنش است. pH بالاتر برای افزایش سنتز نانوذرات فلزی، به ویژه نقره در مورد فوزاریوم اکسیسپورم، پنی سیلیوم اگزالیکوم^۷، اپی کوکوم نیگروم^۸ و کولتوتریکوم^۹ شناخته شده است. این موضوع به افزایش رقابت بین پروتون‌ها و یون‌های فلزی برای شروع تشکیل پیوند با حوزه‌های دارای بار منفی نسبت داده شده است. با این حال، سنتز موفقیت‌آمیز در pH خنثی یا کمی قلیایی در مورد *Isaria fumosorosea* و *Guignardia mangiferae* گزارش شده است. ترکیب محیطی که حاوی سوبستراهایی است که باعث سنتز و آزادسازی آنزیم‌های مورد استفاده در احیای فلز می‌شود، تأثیر متوسطی بر تشکیل نانوذرات دارد. مقدار زیست‌توده قارچی مورد استفاده تأثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های نانوذرات دارد، زیرا مطالعات متعددی سرعت سنتز نانوذرات را در استفاده از غلظت کم زیست‌توده گزارش کرده‌اند، در حالی که سایرین نرخ سنتز بالاتری را با غلظت‌های بالاتر نشان می‌دهند. بنابراین، تعادل مناسب بین مقدار زیست‌توده قارچی و مقدار نمک فلز، پیش‌نیاز سنتز بهینه نانومواد است.

مقادیر زیادی پروتئین خارج سلولی توسط چندین گونه قارچ ترشح می‌شود که به نانوذرات پایداری می‌بخشد. سکرتموم^{۱۰} از تمام پروتئین‌های ترشح‌شده قارچ در فضای

⁴ *Rhizopus stolonifer*
⁵ *Aspergillus fumigatus*
⁶ *Trichoderma viride*
⁷ *Penicillium oxalicum*
⁸ *Epicoccum nigrum*
⁹ *Colletotrichum sp*
¹⁰ Secretome

¹ *Trichoderma harzianum*
² *Aspergillus oryzae*
³ *Fusarium oxysporum*

مقایسه کاربرد آن‌ها در نانوذرات در مقابل گیاهان، مشاهده شده است که توده میسلیموم در برابر تلاطم و تنش مکانیکی مقاوم‌تر و بنابراین برای سنتز در مقیاس بزرگ مناسب‌تر است. جدا از این، متابولیسم قارچ را می‌توان به راحتی با تنظیم شرایط واکنش مانند دما، pH، مقدار زیست‌توده، نوع محیط کشت و زمان واکنش دستکاری کرد که منجر به تولید نانوذرات با اندازه و مورفولوژی خاص می‌شود. در میان فلزات مختلف، بیشتر مطالعات مربوط به تولید نقره و سپس طلا، تیتانیوم و روی می‌باشد. با این حال، نانوذرات اکسید فلز نیز به آرامی توسط تعداد زیادی قارچ تولید می‌شوند. قارچ‌های رشته‌ای با اشغال پنج موقعیت اول بر سایر اشکال قارچی در تولید نانوذرات پیشی گرفته‌اند [۱۷].

در مقایسه با سایر میکروارگانیسم‌ها، قارچ‌ها در تولید سبز نانوذرات پیش‌تاز هستند؛ زیرا استفاده از آن‌ها از نظر تحمل فلزات، توانایی تجمع زیستی بالا، مکانیسم‌های افزایش مقیاس کارآمد، حمل آسان، رشد سریع و بهره‌وری بالاتر، ایمن و سودمندتر است. در مقایسه با سایر موجودات پروکاریوتی و حتی گیاهان، میسلیموم قارچی^۵ در تحمل شرایط نامطلوب در طول کشت در بیوراکتورها یا اتاق‌های دیگر در طول فرآیند نانساخت کاملاً مقاوم است. ترشح خارج سلولی پروتئین‌ها و سایر متابولیت‌ها توسط زیست‌توده قارچی به میزان قابل توجهی بالاتر است که یک مزیت اضافی است. مزیت دیگر مربوط به رسوب نانوذرات زیست‌سنتز شده توسط قارچ‌های خارج از سلول است که امکان استفاده از آن‌ها را در مناطق مختلف فراهم می‌کند.

قارچ‌ها کاملاً همه‌کاره هستند و نانوذرات را در طیف وسیعی از شرایط کشت متفاوت در دما، pH، زیست‌توده قارچی و غلظت فلز تولید می‌کنند که منجر به تولید نانوذرات با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت می‌شود. علاوه بر این، پوشش‌دار کردن (کپینگ^۶) باعث ثبات و همچنین فعالیت بیولوژیکی می‌شود که برای مصارف دارویی مورد نیاز است. علی‌رغم چندین مزیت در استفاده از گونه‌های قارچی برای ساخت زیستی نانساختارها، یک

خارج سلولی تشکیل شده است. بیومولکول‌های قارچی شامل پلی‌ساکاریدها، پپتیدها، اسیدهای آمینه، ویتامین‌ها، آنزیم‌ها، آلکالوئیدها، فلاونوئیدها، ساپونین‌ها، استروئیدها، تانن‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک، کینون‌ها و سایر متابولیت‌های ثانویه هستند. چندین آنزیم مانند نیترات ردوکتاز وابسته به α -NADPH^۱، سیتوکروم ردوکتاز^۲، فیتوکلاتین‌ها^۳ و گلوکاتینون ردوکتاز^۴ در کاهش زیستی فلزات نقش دارند. سنتز نانوذرات به مرحله مهمی نیاز دارد که شامل پوشش سطح آن‌ها با پلیمرها و سورفکتانت‌ها با استفاده از مولکول‌های زیستی مشتق شده از خود ارگانیسم است. پوشاندن نانوذرات باعث پایداری و جلوگیری از تجمع آن‌ها می‌شود. اتصال پروتئین‌ها در سطح نانوذرات و در نتیجه تثبیت آن‌ها معمولاً شامل موارد زیر است:

(۱) گروه‌های آمین آزاد یا باقی‌مانده‌های سیستئین،

(۲) آنزیم‌های دیواره سلولی میسلیموم دارای گروه کربوکسیل منفی و

(۳) یون‌های هیدروکسید نوکلئوفیل که بر روی سطوح جذب می‌شوند.

تحقیقات گسترده‌ای برای استفاده از قارچ‌ها برای تولید نانوذرات (به‌ویژه نانوذرات فلزی) با اشکال و اندازه‌های مختلف انجام شده است، زیرا تحمل بالایی نسبت به فلزات نشان می‌دهند [۲۱]. در مقایسه با باکتری‌ها، استفاده از قارچ مزیت بیشتری دارد؛ زیرا آن‌ها زیست‌توده خوب و بازیابی آسان را فراهم می‌کنند و نیازی به مراحل اضافی برای استخراج فیلتر ندارند. قارچ‌ها همچنین در جذب بیولوژیکی یون‌های فلزی در pH پایین کارآمدتر از باکتری‌ها هستند. مقایسه بین دو گروه برای تثبیت یون‌های طلا (Au^{3+}) نشان داده است که برخی از باکتری‌ها توانایی تثبیت سلول‌های خشک تا ۰/۳۵ میلی‌مول بر گرم را دارند، در حالی که گونه‌های قارچی مانند *Aspergillus* sp. می‌تواند سلول‌های خشک را تا ۱/۰ میلی‌مول بر گرم، هر دو در pH پایین (۵/۲-۰/۳) بی‌حرکت کند. هنگام

¹ α -NADPH-dependent nitrate reductase

² Cytochrome b5 reductase

³ Phytochelatin

⁴ Glutathione reductase (FAD-dependent)

⁵ Fungal mycelium

⁶ Capping

واقع کلب‌های^{۱۰} غول‌پیکر، به صورت جلبک‌های دریایی بزرگ ساحلی در آب‌های سرد و کم عمق رشد می‌کنند و جنگل‌های کلب زیر آب وسیعی را تشکیل می‌دهند. جلبک‌ها مجموعه‌ای از اشکال گیاهی هستند که گاهی ارتباط نزدیکی با هم ندارند. یکی از نمونه‌های خوب این مورد سیانوفیسه است که در مقایسه با بقیه جلبک‌ها از نظر تکاملی به باکتری‌ها نزدیک‌تر است. جلبک‌ها از نظر اقتصادی (منابع غذا، علوفه، کود، دارو و محصولات مهم صنعتی) و از نظر زیست‌محیطی بسیار مهم هستند که منبع بیش از نیمی از اکسیژن جهان از طریق فتوسنتز هستند [۱۱].

اگرچه جلبک‌ها در چند سال اخیر برای تولید سبز نانوذرات استفاده شده‌اند، اما استفاده از آن‌ها در مقایسه با سایر اشکال زنده مانند قارچ‌ها، باکتری‌ها و گیاهان کمتر بوده است. اعتقاد بر این است که گروه‌های مختلفی مختلف موجود در اجزای دیواره سلولی جلبک به عنوان عوامل کاهنده کارآمد برای ساخت انواع مختلف نانومواد عمل می‌کنند. گزارش شده است که اکثر گروه‌های جلبکی به طور مؤثر نانوذرات را سنتز می‌کنند. سنتز زیستی نانوذرات با اندازه‌های مختلف به عوامل زیر بستگی دارد: (۱) نوع جلبک مورد استفاده، (۲) غلظت عصاره جلبک/زیست‌توده، (۳) pH محیط، (۴) دما، (۵) زمان انکوباسیون، (۶) وجود و عدم وجود نور و (۷) نوع نمک مورد استفاده. موارد فوق را می‌توان تغییر داد تا از تجمع آن‌ها جلوگیری شود و نانوذره به ابعاد دلخواه به دست آید. به عنوان مثال، سرعت واکنش با افزایش دما در طول تشکیل نانوذرات در نتیجه استفاده سریع از واکنش‌دهنده‌ها افزایش می‌یابد که منجر به سنتز نانوذرات با اندازه کوچک می‌شود.

تولید بیولوژیکی با استفاده از جلبک بسته به محل محصولات تشکیل‌شده می‌تواند درون سلولی یا خارج سلولی باشد. تولید داخل سلولی در سلول جلبک اتفاق می‌افتد و یک فرآیند وابسته به دوز است که در آن NADPH یا ردوکتاز وابسته به NADPH آزاد شده در طی فرآیندهای متابولیک جلبکی به عنوان عامل کاهش‌دهنده عمل می‌کند. سنتز سبز نانوذرات طلا به صورت درون

محدودیت جدی استفاده از قارچ‌های بیماری‌زا به عنوان منبع بیولوژیکی است. مشاهده شده است که بسیاری از گونه‌های قارچی که برای تولید نانوذرات استفاده می‌شوند، پاتوژن‌های گیاهی یا انسانی هستند. این موضوع یک مانع بزرگ در استفاده از آن‌ها برای سنتز زیستی نانوذرات بوده است. بنابراین، مدیریت زیست‌توده قارچی یک امر نگران‌کننده است و باید قبل از تجاری‌سازی فرآیند مورد توجه قرار گیرد. با این حال، اخیراً چندین قارچ غیربیماری‌زا مانند *تریکودرما ریسی*^۱ به کمک آمده‌اند و توجه را برای تولید نانوذرات در مقیاس بالا به خود جلب کرده‌اند. جدای از این، محدودیت‌های دیگر شامل دانش فنی در مورد انتخاب گونه قارچ، معیار رشد، حفظ شرایط آسپتیک^۲، سرعت رشد قارچ و زمان لازم برای تکمیل تشکیل نانوذرات می‌باشد. همچنین، مشکلات مربوط به افزایش مقیاس و اطلاعات ناکافی در مورد فرآیندهای درگیر بر روی مولکول‌های زیستی و مکانیسم درگیر در تشکیل لایه‌های کپینگ وجود دارد.

۲-۲-۳- جلبک‌ها

جلبک‌ها یک کنسرسيوم چندتبار^۳ و غیرمنسجم از گیاهان باستانی را تشکیل می‌دهند که قادر به انجام فتوسنتز با استفاده از اکسیژن هستند. آن‌ها تالوفیت‌هایی هستند که بر خلاف گیاهان فاقد ریشه، ساقه و برگ هستند. اعضای این گروه فاقد سیستم عروقی و همچنین پوشش استریل اطراف سلول‌های تولیدمثلی هستند و اکثر اعضا دارای کلروفیل ای (a) به عنوان رنگدانه اصلی فتوسنتزی هستند. تنوع جلبک‌ها از اشکال تک‌سلولی مانند *کلامیدوموناس*^۴، *استابولاریا*^۵ و *دیاتومه‌هایی* مانند *پینولاریا*^۶ و *ناویکولا*^۷ تا جلبک‌های قهوه‌ای پیچیده و چند سلولی مانند *لامیناریا*^۸ و *ماکروسیستیس*^۹ که صدها متر طول دارند؛ متغیر است. در

¹ *Trichoderma reesei*

² Aseptic

³ Polyphyletic

⁴ *Chlamydomonas*

⁵ *Acetabularia*

⁶ *Pinnularia*

⁷ *Navicula*

⁸ *Laminaria*

⁹ *Macrocystis*

¹⁰ kelp

سولفید عمل کنند. با این حال، علی‌رغم تنوع بیومولکولی بسیار زیاد در چندین گروه جلبکی، فیکوسنتز^۱ نانوذرات هنوز در مراحل اولیه است. ریزجلبک‌های دریایی به دلیل قرار گرفتن در معرض غلظت بالای نمک موجود در آب دریا، در تولید نانوذرات فلزی سودمندتر هستند. با این حال، علی‌رغم وجود مولکول‌های سورفکتانت با زنجیره بلند، سنتز زیستی نانوذرات با توزیع سایز مناسب با استفاده از جلبک‌های دریایی هنوز یک کار سخت است. موارد زیر باید در زمینه استفاده از جلبک‌ها در سنتز زیستی مورد توجه قرار گیرند:

- مکانیسم سنتز نانوذرات به توضیح کامل به خصوص نقش پروتئین‌ها و آنزیم‌های مختلف درگیر نیاز دارد.
- توسعه تکنیک‌های ساده مقرون به صرفه با در نظر گرفتن جنبه تجاری.
- استانداردسازی پروتکل‌ها برای کنترل اندازه و شکل نانوساختارها که به نوع جلبک مورد استفاده، مرحله رشد بهینه، محیط کشت و محیط واکنش بستگی دارد.

۳- سنتز سبز نانومواد با استفاده از گیاهان

۳-۱- تهیه عصاره‌های گیاهی

بخش‌های مختلف گیاه مانند برگ [۲۲]، پوست [۲۳]، میوه [۲۴]، دانه [۲۵]، گلبرگ، ریزوم [۲۶]، قسمت‌های هوایی [۲۷] یا حتی کل گیاه [۲۸] را می‌توان برای تولید عصاره گیاهی استفاده کرد. تولید عصاره از یک پروتکل کلی پیروی می‌کند که می‌تواند تغییرات جزئی داشته باشد [۲۶]. قسمت‌های گیاه را می‌توان به صورت خشک [۲۹] یا تازه [۲۲] استفاده کرد. اگر گیاه تازه باشد، نیاز به یک پیش‌تیمار شستشو وجود دارد که معمولاً به دنبال آن خشک می‌شود. پس از شستن و خشک‌شدن گیاه، با آسیاب‌کردن، برش ریز یا پودرکردن آن قسمت‌ها کوچک می‌شوند. سپس، استخراج با جوشاندن قسمت‌های کوچک‌شده گیاه با حجم معینی از آب مقطر یا آب دیونیزه انجام می‌شود. گاهی اوقات به جای جوشیدن، استخراج در دستگاه سوکسله انجام می‌شود [۳۰]. در نهایت،

سولوی با استفاده از *Rhizoclonium*، *Ulva intestinalis*، *Plectonema*، *Klebsormidium flaccidum fontinale* و *Desmodesmus boryanum*، *Spirogyra submaxima*، *Tetraselmis kochinensis* انجام شده است. سنتز خارج سلولی نانوذرات زمانی اتفاق می‌افتد که یون‌های فلزی به سطح سلول‌های جلبک متصل می‌شوند و متابولیت‌های مختلف به عنوان عوامل کاهنده در سطح عمل می‌کنند [۱۷]. عوامل متابولیک ممکن است مانند اسیدهای نوکلئیک، پروتئین‌ها، روغن، لیپیدها، کربوهیدرات‌ها، رنگدانه‌ها و یا آنزیم‌ها باشند. سه مرحله در فرآیند کاهش زیستی با استفاده از سلول‌های جلبکی وجود دارد: مرحله اول- فعال‌سازی: شامل کاهش یون‌های فلزی و هسته‌سازی در نتیجه ترشح سلول‌های جلبکی است. تغییر رنگ محلول مشخصه این مرحله است. مرحله دوم- رشد: عناصر فلزی هسته‌دار به هم می‌پیوندند و نانوذرات پایدار ترمودینامیکی با اندازه‌ها و اشکال مختلف را تشکیل می‌دهند. مرحله سوم- پایان: نانوذرات در این مرحله شکل نهایی را به خود می‌گیرند.

علی‌رغم این واقعیت که تکنیک‌های پیش‌تصفیه مانند شستشو و اختلاط کامل یک پیش‌نیاز هستند، سنتز خارج سلولی بسیار راحت‌تر است؛ زیرا نانوذرات را می‌توان به راحتی در حالت خالص به دست آورد. شرایط فیزیکی و شیمیایی مختلف مانند pH، دما، نمک فلز مورد استفاده و غلظت اولیه فلز و همچنین بستر بر اندازه، مورفولوژی و تجمع نانوذرات تأثیر می‌گذارد. pH بالا باعث تسهیل پوشش‌دهی و تثبیت نانومواد در نتیجه برهمکنش بین گروه آمین پروتئین‌ها و اسیدهای آمینه باقی‌مانده آن‌ها می‌شود. در عین حال، از طریق افزایش قدرت کاهشی گروه‌های عاملی، تمایل نانوذرات به تجمع را کاهش می‌دهد.

جلبک‌ها به عنوان نانوکارخانه‌های بیولوژیکی مزایای متعددی دارند. آن‌ها از نظر محیط‌زیستی پاک، ایمن و مقرون‌به‌صرفه هستند و نیاز به انرژی کمتر در مقایسه با روش‌های سنتز فیزیکی و شیمیایی دارند. جلبک‌ها می‌توانند به عنوان نانوکارخانه‌های طبیعی برای فلزات، اکسیدهای فلزی، نیتريد‌ها، کاربیدها و نانوذرات مبتنی بر

¹ Phycosynthesis



باقی مانده‌ها با فیلتراسیون حذف می‌شوند، اما عصاره را می‌توان با استفاده از یک تبخیرکننده چرخشی نیز تغلیظ کرد. معمولاً حلال عصاره برای بی‌ضرر بودن، آب است تا عصاره‌های آبی تولید شود. با این حال، می‌توان از حلال‌های دیگر مانند متانول یا اتانول استفاده کرد که نیاز به یک مرحله اضافی برای حذف حلال دارد. به عنوان مثال، با تقطیر در خلاء (تبخیر تحت فشار کاهش یافته) یا خشک کردن با استفاده از حمام حلال آلی حذف می‌شود. سپس، عصاره خشک شده در آب حل می‌شود و در نتیجه تولید عصاره آبی تولید می‌شود [۲۷، ۳۱].

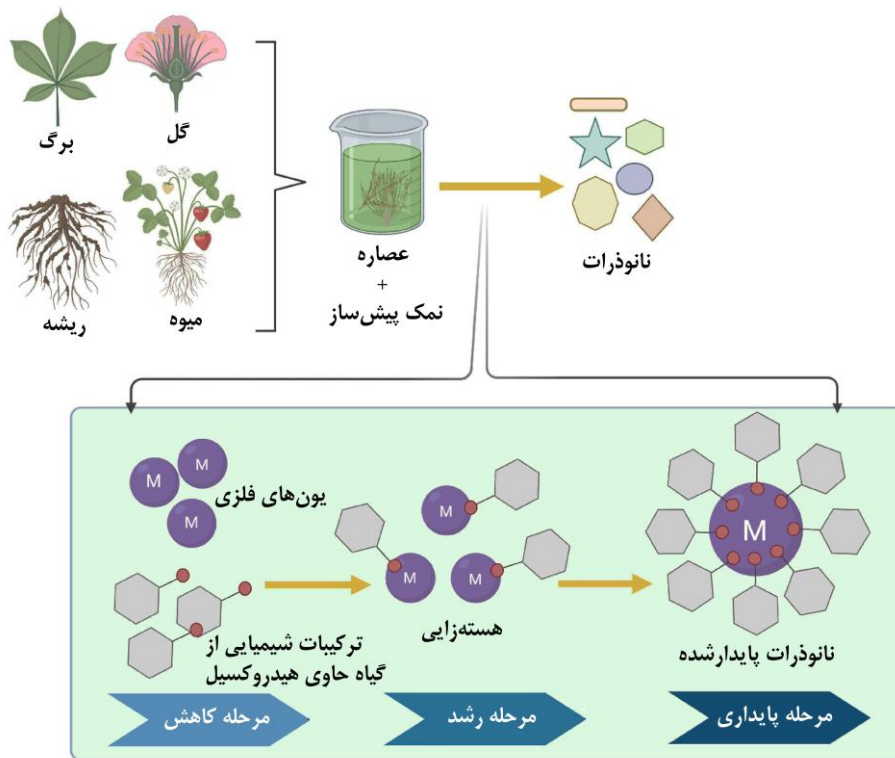
عصاره‌های گیاهی مجموعه پیچیده‌ای از مولکول‌های زیستی را تشکیل می‌دهند، بنابراین انتظار می‌رود فرآیند تشکیل نانوذرات، اثر متقابل اجزای فعال مختلف و مکانیسم‌های هم‌افزایی آن‌ها باشد. توجه به این نکته ضروری است که این مواد فعال زیستی به طور مساوی در طول ساختار گیاه توزیع نمی‌شوند، بنابراین محتوای آن‌ها بین قسمت‌های مختلف متفاوت است [۲۲، ۲۵]. گیاهان حاوی فیتوترکیبات فعال مختلفی هستند که می‌توانند به متابولیت‌های اولیه و ثانویه تقسیم شوند. متابولیت‌های اولیه ویتامین‌ها، پروتئین‌ها، اسیدهای آمینه، اسیدهای نوکلئیک، پلی‌ساکاریدها و قندهای احیاکننده هستند. تمام مولکول‌های زیستی دیگر موجود در عصاره مانند آلکالوئیدها (مانند کوئینون‌ها^۱)، ترپن‌ها (مانند تری‌ترین‌ها^۲، ترپنوئیدها^۳ و کاروتنوئیدها^۴)، گلیکوزیدها^۵ (مانند ساپونین‌ها^۶ و کومارین‌ها^۷) و ترکیبات فنولی (فلاونوئیدها^۸، تانین‌ها^۹ و فنولیک اسیدها) متابولیت‌های ثانویه هستند [۲۵، ۳۲]. متابولیت‌های ثانویه دارای خواص بیولوژیکی کلیدی زیادی مانند خواص ضدباکتریایی، ضدقارچی، ضدالتهابی، آنتی‌اکسیدانی و ضدسرطانی هستند. علاوه بر این، فعالیت‌های دیگری مانند افزایش

عملکرد ایمنی/تعدیل ایمنی، تولید کلاژن، محافظت از پوست در برابر آسیب‌های ناشی از اشعه ماوراء بنفش، مبارزه با پیری و درمان پسوریازیس مشاهده می‌شود. بنابراین، هم‌افزایی بین متابولیت‌های ثانویه و نانوذرات قابلیت‌های زیست‌سازگاری را برای کاربردهای متنوع به نانوذرات ارائه می‌کند [۳۳، ۳۴]. متابولیت‌های ثانویه ترکیبات آلی هستند که مستقیماً در رشد و تکامل سلولی گیاهان شرکت نمی‌کنند. آن‌ها برای مقابله با هر شرایط تنشی که بر گیاه تأثیر می‌گذارد تولید می‌شوند و ثابت شده است که توانایی کاهش یون‌های فلزی را دارند [۳۲]. اگرچه متابولیت‌های اولیه نقش کلیدی در تولید دارند، اما متابولیت‌های ثانویه به عنوان عوامل اصلی در سنتز نانوذرات ظاهر می‌شوند که به عنوان عوامل کاهش‌دهنده، تثبیت‌کننده و پوشاننده عمل می‌کنند و یون فلزی را در یک مرحله به نانوذرات با ظرفیت صفر کاهش می‌دهند.

۳-۲- سنتز نانوذرات

تولید نانوذرات با واسطه گیاهی شامل دو مرحله اصلی کاهش پیش‌ساز فلز و تثبیت نانوذرات سنتز شده است. سنتز نانوذرات با (الف) تشکیل کلات بین یون‌های فلز و گروه‌های هیدروکسیل (OH) از اجزای گیاهی آغاز می‌شود و به دنبال آن اکسیداسیون گروه‌های هیدروکسیل به گروه‌های کربونیل (CO) مشابه که به کاهش یون‌های فلزی منجر می‌شود (مرحله هسته‌زایی). مرحله بعد، مرحله رشد است که در آن عصاره به عنوان یک عامل پایدارکننده عمل می‌کند و همچنین از بزرگ‌تر شدن اندازه آن‌ها جلوگیری می‌کند (شکل ۵).

- ¹ Quinines
- ² Triterpenes
- ³ Terpenoids
- ⁴ Carotenoids
- ⁵ Glycosides
- ⁶ Saponins
- ⁷ Coumarins
- ⁸ Flavonoids
- ⁹ Tannins



شکل ۵- مکانسیم سنتز سبز نانوذرات با استفاده از عصاره‌های گیاهی (Singh et al., 2023: 4727)

هستند. گروه‌های کربوکسیلیک همچنین توانایی اتصال با یون‌های فلزی را دارند، بنابراین ممکن است به عنوان عوامل کاهنده و به عنوان سورفکتانت‌هایی عمل کنند که نانوذرات را با چسبیدن به سطح آن‌ها می‌پوشاند و منجر به تثبیت آن‌ها می‌شود. گروه‌های آمینه آزاد و گروه‌های کربونیل دارای قابلیت اتصال قوی برای فلز هستند، بنابراین به عنوان عوامل کاهنده عمل می‌کنند. از آنجایی که اکثر ترکیبات گیاهی غیرقطبی هستند و در طول سنتز، آب حلال اصلی است، گروه‌های آمین آزاد هستند و می‌توانند به اتم‌های فلزی متصل شوند. در نتیجه آن‌ها را کاهش می‌دهد و عامل پوشاننده به تشکیل یک پوشش کمک می‌کند و از تجمع و پایداری جلوگیری می‌کند [۳۴، ۳۱]. کلاس‌های اصلی و گروه‌های عاملی مسئول سنتز گیاهی نانوذرات در شکل ۶ نشان داده شده‌اند.

۳-۳- پارامترهای مؤثر بر سنتز

بدون بهینه‌سازی نانوذرات سنتز شده ناهمگن هستند و بازده سنتز پایینی را ارائه می‌دهند. بنابراین، بهینه‌سازی کلیدی برای دستیابی به عملکرد بالا و تولید نانوذرات

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)^۱ تکنیکی است که برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در بیومولکول‌های عصاره و همچنین در سطح نانوذرات سنتز شده استفاده می‌شود و اطلاعات مفیدی را برای درک نقش هر گروه عاملی در سنتز نانوذرات فراهم می‌کند. ترکیبات فنلی مانند فلاونوئیدها، تانن‌ها و اسیدهای فنولیک نقش اصلی در کاهش زیستی دارند و همچنین می‌توانند به عنوان عوامل پوشاننده و تثبیت‌کننده عمل کنند. پروتئین‌ها و اسیدهای آمینه قویاً به نانوذرات متصل می‌شوند، آن‌ها را پوشش می‌دهند و از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کنند و در نتیجه نانوذرات سنتز شده را پایدار می‌کنند. آلکالوئیدها عوامل کاهش‌دهنده قوی هستند. گروه‌های عاملی اصلی مسئول سنتز نانوذرات گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیلیک، کربونیل و آمین هستند.

گروه‌های هیدروکسیل مستقیماً در سنتز نقش دارند و عمده‌تاً مسئول کاهش زیستی هستند، زیرا آن‌ها به عنوان لیگاند عمل می‌کنند و قادر به اتصال با یون‌های فلزی

¹ Fourier-transform infrared spectroscopy

پایدار ضروری است. تحقیقات مختلف نشان داده‌اند که عوامل زیر بر عملکرد، وضعیت تجمع و ویژگی‌های نانوذرات سنتز شده بر پایه گیاهی (شامل شدت جذب و طول موج، رنگ، اندازه، شکل، پایداری، پتانسیل زتا، زبری، سطح بار و بلورینگی) تأثیر می‌گذارند و باید برای رسیدن به یک سنتز بهینه در نظر گرفته شوند: غلظت عصاره گیاهی [۳۵]، ترکیب عصاره [۳۶]، وزن مولکولی زیست‌مولکول‌ها [۳۲]، عامل پوشش سطحی [۳۰، ۳۷]، شرایط نگهداری عصاره گیاه (مانند عمر عصاره و دما) [۲۵]، نوع نمک فلز [۳۶] و نسبت عصاره گیاهی و محلول نمک فلزی [۲۲]. علاوه بر این، برخی از عوامل خارجی وجود دارد که برای دستیابی به تولید مناسب باید از آن‌ها اطمینان حاصل شود، مانند غلظت مواد ناخالص اضافه شده [۳۰]، دما [۳۸]، حلال‌های مختلف [۳۹]، زمان واکنش [۲۲]، نور و اکسیژن محلول [۲۵].

۳-۴- محدودیت‌های سنتز سبز بر اساس گیاهان

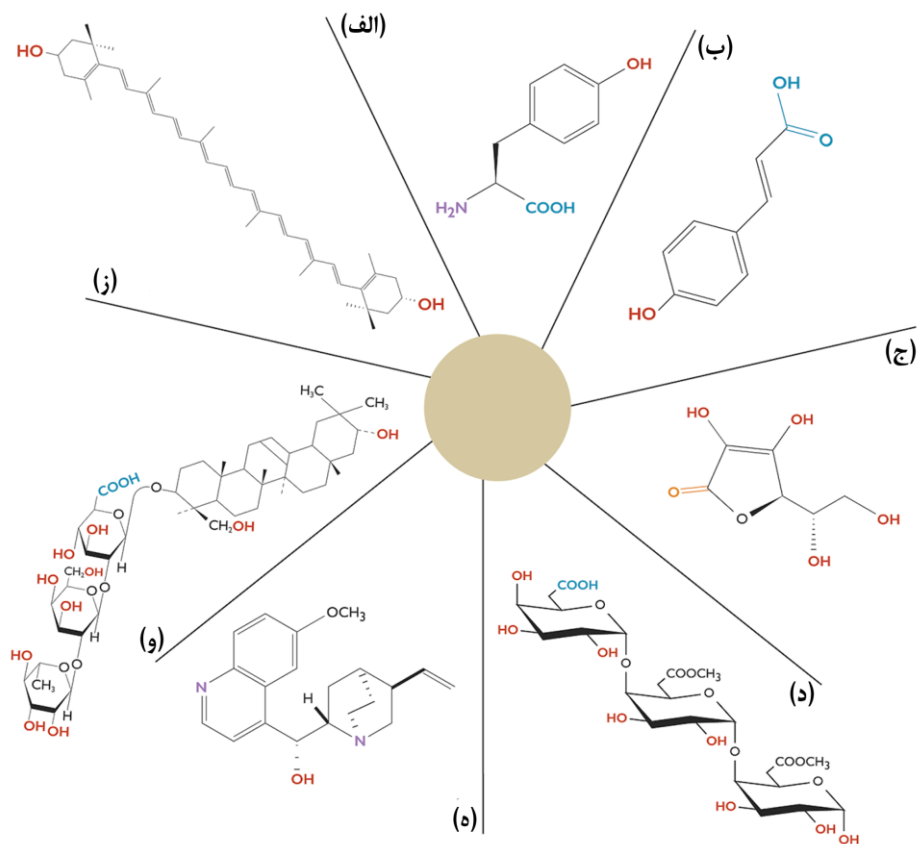
سنتز سبز نانوذرات پتانسیل بالایی دارد. با این حال، از نظر انتخاب مواد، شرایط سنتز و کیفیت محصول با مشکلاتی مواجه است. این پارامترها چالش‌هایی را برای پذیرش تولید صنعتی و کاربرد در مقیاس بزرگ نانوذرات سنتز شده به صورت سبز ایجاد می‌کند. این محدودیت‌ها در ادامه به تفصیل بیان می‌شوند.

۳-۴-۱- مواد

مواد گیاهی زیادی برای سنتز سبز نانوذرات وجود دارد و چندین محقق گیاهانی را که به صورت محلی در دسترس هستند؛ مورد مطالعه قرار داده‌اند. این مطالعات امکان استفاده کامل از گیاهان محلی را فراهم می‌کند، اما دستیابی به تولید جهانی در مقیاس بزرگ نانوذرات سنتز شده سبز دشوار است. به عنوان مثال، نانوذرات پالادیوم از برگ *Lithodora hispidula* (Sm.) Griseb سنتز شده است که فقط در در سیرنه لیبی، قبرس، جنوب دریای اژه و جنوب ترکیه یافت می‌شود [۴۰]. سایر مواد مورد استفاده برای سنتز نانوذرات پالادیوم، مانند گیاهان *Sapium sebiferum* و *Euphorbia*، عمدتاً در مناطق نیمه گرمسیری توزیع شده‌اند [۴۱]. در گزارشاتی گیاهانی که برای سنتز نانوذرات نقره استفاده شدند، شامل نارگیل بود

که عمدتاً در فیلیپین، هند، مالزی، سریلانکا و جنوب چین یافت می‌شود [۴۲] و یا اقاویا که عمدتاً در عربستان، آفریقا و سرزمین اصلی توزیع شده است [۴۳].

در سنتز سبز نانوذرات طلا، نانوذرات اکسید آهن و نانوذرات مس نیز سعی شده است تا از گیاهان محلی استفاده شود. شنبلیله که در سنتز نانوذرات طلا استفاده شده، به طور گسترده در چین و سواحل شرقی مدیترانه توزیع شده است و نعنای فلفلی بومی اروپای مرکزی و غرب آسیا است [۴۴]. گالکساورا طویل و آکوروس کالاموس در برخی از مناطق چین پراکنده شده‌اند، اما آکوروس کالاموس در سواحل دریا در ارتفاع ۲۶۰۰ متری رشد می‌کند [۴۵]. جای اولانگ، نوع منحصربه‌فرد چای در چین که در تولید نانومتري آهن صفر ظرفیتی استفاده می‌شود، عمدتاً در استان فوجیان تولید می‌شود و پایه‌های تولید اکسید آهن با اندازه نانو در تایوان و هاینان متمرکز شده است [۴۶]. مواد دیگری مانند پسرالین^۱ نیز برای سنتز نانوذرات اکسید آهن استفاده می‌شوند، اما این مواد عمدتاً در هند، میانمار و سریلانکا توزیع شده‌اند [۴۷]. برای سنتز نانوذرات مس، توت سیاه آند که عمدتاً در اکوادور، کلمبیا و منطقه آند آمریکای مرکزی و جنوبی توزیع شده است؛ استفاده شده است [۴۸]. بنابراین، در انتخاب مواد اولیه سنتز باید امکان استفاده از گیاهان محلی به‌منظور تولید نانوذرات در مقیاس بزرگ بررسی شود.



شکل ۶- کلاس‌های مرتبط از ترکیبات گیاهی در سنتز سبز نانوذرات. مهم‌ترین کلاس‌ها عبارتند از: (الف) تایروزین (اسید آمینه)، (ب) اسید کوماریک (فنولیک‌ها)، (ج) ویتامین C (ویتامین‌ها)، (د) پکتین (پلی ساکاریدها)، (ه) کینین (آلکالوئیدها)، (و) ساپونین (گلیکوزیدها) و (ز) روتنوئید (ترپن‌ها). رنگ‌ها نشان‌دهنده گروه‌های عامل اصلی مسئول سنتز هستند (گروه هیدروکسیل قرمز، گروه کربوکسیل آبی، گروه کربونیل نارنجی و گروه آمین بنفش است) [۴۹].

می‌شود، اما این بذرها را فقط می‌توان در زمان باردهی که از جولای تا سپتامبر است؛ جمع‌آوری کرد. زمان گلدهی و باردهی بید سفید نیز نسبتاً کوتاه است (دو ماه)؛ در نتیجه محدودیت زمانی برای به دست آوردن برگ جدی‌تر است. همین امر در مورد گل شمعدانی (*Pelargonium*) و یک نوع علف دریایی (*Cymodocea serrulate*) نیز صادق است [۵۳، ۵۴].

برخی از مواد خام متعلق به محصولات ثانویه هستند و نیاز به پردازش بیشتری دارند که پیچیدگی و هزینه را به فناوری اضافه می‌کند، قبل از اینکه بتوان از آن‌ها در سنتز سبز استفاده کرد. بنابراین، عملی بودن، امکان‌سنجی و مقرون به صرفه بودن این مواد نیاز به تأیید دارد. این امر به ویژه درباره پودر قهوه مورد استفاده برای سنتز نانوذرات

محدودیت‌های زمانی نیز مانع استفاده از مواد خام در تولید واقعی می‌شود. مواد مورد استفاده برای سنتز نانوذرات نقره باید از برگ‌های پنبه در طول فصل گلدهی [۵۰] یا از جلبک سارگاسوم^۱ که فصل رشد آن در مناطق مختلف به طور گسترده‌ای متفاوت است؛ جمع‌آوری شود [۵۱]. برای سنتز سبز نانوذرات، قهوه عربیکا نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵۲]، اما حدود هفت سال طول می‌کشد تا درختان عربیکا به طور کامل بالغ شوند و معمولاً در ارتفاع ۱۵۰۰ متری رشد می‌کنند. در مورد شکوفه‌های هلو، آن‌ها باید در طول دوره گلدهی با دقت جمع‌آوری شوند که در دسترس بودن آن‌ها را محدود می‌کند. برای سنتز نانوذرات طلا از دانه‌های شنبلیله (*trifoliate Trigonella*) استفاده

¹ *Sargassum fusiforme*

خشک نیز در دمای ۴ درجه سانتیگراد نگهداری شود [۶۳]. این دماهای سرد مستلزم استفاده از تجهیزات پراثری مانند فریزر است.

زمان واکنش به بازده و هزینه تولید مربوط می‌شود و زمان واکنش ایده‌آل باید کوتاه باشد. با این حال، بسیاری از مطالعات نیاز به زمان واکنش طولانی داشتند. به عنوان مثال، محلول عصاره برگ نعناع و یون آهن باید روی یک شیکر چرخشی قرار داده شود و به مدت ۷۲ ساعت در شرایط تاریک با ۲۰۰ دور در دقیقه در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد بچرخد [۶۴]. مخلوط چای سیاه و یون آهن قبل از خشک‌شدن در کوره در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به ۲۴ ساعت زمان برای سنتز نانوذرات آهن نیاز دارد [۶۵].

سنتز نانوذرات اکسید مس توسط عصاره پودر قهوه به تشعشعات میکروویو نیاز دارد که سه ساعت برای جوشاندن و چهار تا پنج ساعت طول می‌کشد تا در اجاق گرم خشک شود [۶۲]. با این حال، روش سل-ژل برای سنتز اکسیدهای فلزی در مقیاس نانو فقط به حرارت دادن مداوم به مدت یک ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، هم‌زدن به مدت نیم ساعت و سانتریفیوژ نیاز دارد [۶۶]. فرآیند استخراج طولانی مدت نیز مناسب نیست. به عنوان مثال، پوست انبه برای استخراج باید به مدت ۱۲ ساعت بجوشد [۶۷]. عصاره برگ‌های گیلاس، توت و بلوط باید به مدت ۴۸ ساعت در فر با دمای ۵۰ درجه سانتیگراد از قبل خشک شوند [۶۸].

هوا می‌تواند به راحتی نانوذرات فلزی را اکسید کند. لازم به ذکر است که به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، علاوه بر شکستن تقارن سه بعدی، هماهنگی سطح می‌تواند به طور قابل توجهی تحت تأثیر قرار گیرد. در نتیجه حتی فلز بی‌اثر شیمیایی نیز در شرایط ملایم اکسید می‌شود [۶۹]. بنابراین، برخی گزارش‌ها در مقالات سنتز را در شرایط بی‌اثر برای جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات فلزی ارائه می‌کنند. به عنوان مثال، فرآیند جداسازی سانتریفیوژی نانوذرات پالادیوم با استفاده از عصاره برگ فریون (*Euphorbia granulate*) در اتمسفر بی‌اثر آرگون انجام شد [۷۰]. در مطالعه‌ای دیگر، سنتز نانوذرات آهن تحت

اکسید مس صادق است [۵۵]. عصاره چای نمونه دیگری است. وانگ و همکاران به طور مستقیم پلی‌فنول‌های چای خالص را برای سنتز نانوذرات آهن معرفی کردند، اما روش‌های استخراج و خالص‌سازی مقرون به صرفه نبودند [۵۶]. مثال دیگر کربوکسی متیل سلولز است که برای سنتز نانوذرات پالادیوم استفاده می‌شود [۵۷]. اگرچه سلولز یک ماده خام سازگار با محیط زیست است، کربوکسی متیل سلولز باید از طریق فرآیند کربوکسی متیلاسیون به دست آید که از مواد استخراج شده از سایر گیاهان طبیعی (مانند خمیر ساگو) استفاده می‌کند. برای بهبود فرآیند، از سدیم مونوکلرواستات، هیدروکسید سدیم و دیگر معرف‌ها استفاده می‌شود، اما این مواد شیمیایی ممکن است با سنتز سبز ناسازگار باشند.

۳-۴-۲- فرآیند سنتز

نگرانی‌های اصلی در فرآیند سنتز، مصرف بیش از حد انرژی، زمان واکنش طولانی و استفاده از سایر معرف‌های شیمیایی صنعتی است. عصاره ریشه و برگ سکبینه (*Persica Ferula*) برای سنتز نانوذرات نقره در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت سه ساعت [۵۸] و عصاره میوه گواوا برای سنتز نانوذرات مس در ۸۰۰ درجه سانتیگراد استفاده شد [۵۹]. در مقایسه با روش سنتز شیمیایی، نانوذرات اکسید مس را می‌توان با هم‌زدن اولتراسونیک در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت سنتز کرد [۶۰]. بنابراین، دمای مورد نیاز برای برخی از فرآیندهای سنتز سبز بسیار بالا و زمان سنتز بسیار طولانی است که نیاز به انرژی زیاد دارد. بنابراین، اگرچه از مواد اولیه سازگار با محیط زیست استفاده می‌شود، اما این فرآیند لزوماً با مفهوم سنتز سبز مطابقت ندارد. مورد دیگر حفظ عصاره‌های گیاهی تا زمان استفاده است. گونزالس-بالستروس و همکاران [۶۱] از جلبک قهوه‌ای سیستم‌سیرا باکاتا^۱ برای سنتز نانوذرات طلا در دمای ۲۴- درجه سانتیگراد استفاده کردند که مقدار زیادی انرژی مصرف می‌کند. سایر عصاره‌های گیاهی نیز باید در دمای پایین نگهداری شوند؛ عصاره برگ چریش (*Azadirachta indica*) باید در دمای ۴ درجه سانتیگراد [۶۲] و عصاره علف‌های

¹ *Cystoseira baccata*

گاز نیتروژن انجام شد [۷۱]. این شرایط پیچیدگی و هزینه فرآیند سنتز را افزایش می‌دهد.

یکی دیگر از عوامل محدودکننده مهم بیوسنتز سبز عدم درک مکانیسم بیوسنتز است و بنابراین، بدست آوردن واکنش‌های شیمیایی دقیق برای توضیح فرآیند سنتز دشوار است. به عنوان مثال، عصاره پوست انار می‌تواند در سنتز نانوساختارهای Cu/Cu₂O/CuO/ZnO استفاده شود (Fuku et al., 2016: 1). عصاره ریشه زنجبیل (*Zingiber officinale*)، به عنوان یک عامل کاهش‌دهنده و پوشاننده، می‌تواند نانوذرات نقره را سنتز کند [۷۲] و گونه درختچه‌ای بستل *Sageretia thea* (Osbeck) که به عنوان یک عامل کیلیت عمل می‌کند، می‌تواند در سنتز نانوذرات اکسید آهن استفاده شود [۷۳]. به عبارت دیگر، تحقیقات کنونی تنها می‌توانند نقش عصاره سبز را در سنتز نتیجه‌گیری کنند، اما مشخص کردن مکانیسم‌های دقیق واکنش هنوز دشوار است. ارزیابی چرخه زندگی برای مقایسه سنتز سبز و سنتز غیرسبز استفاده می‌شود. فرآیند تولید با روش سنتز غیرسبز بدون شک یک فرآیند مصرف انرژی بالا است که در آن برق سهم زیادی را به خود اختصاص می‌دهد. علاوه بر این، بار بیشتری بر محیط زیست، به ویژه در مقوله‌های منابع انرژی و گلخانه‌ای ایجاد می‌کند [۷۴].

نرخ تبدیل و بازده نانوذرات تهیه‌شده از مواد سبز کم است. در تمام شرایط مورد بررسی، کاهش محدود آهن با استفاده از عصاره نعناع (*Menthaspicata*)، میخک (*Syzygium aromaticum*) و چای سبز (*Camellia sinensis*) وجود داشت. نتایج نشان داد که نرخ تبدیل آهن به نانوذرات آهن از ۵۰ درصد تجاوز نمی‌کند [۸۰]. به طور مشابه، میزان آهن موجود در نانوذرات Fe-P با استفاده از اکالیپتوس (*Eucalyptus tereticornis*)، میرتل عسلی (*Melaleuca nesophila*) و رزماری (*Rosemarinus officinalis*) به ترتیب ۰/۲۴، ۸/۵۸ و ۰/۵۳ درصد بود [۸۱]. این موضوع نشان‌دهنده نرخ تبدیل پایین و نرخ استفاده کم از یون‌های فلزی است، به این معنی که تنها تعداد کمی از نانوذرات را می‌توان از غلظت زیادی از یون‌های فلزی سنتز کرد، بنابراین سود اقتصادی پایین است.

۳-۴-۳- کیفیت نانوذرات

اندازه و شکل نانوذرات سنتز شده توسط عصاره‌های مختلف بسیار متغیر است. گزارش‌های کنونی تفاوت‌های بزرگی را در اندازه ذرات نشان می‌دهند که باعث می‌شود فناوری سبز برای تولید در مقیاس وسیع یا کنترل اندازه ذرات در طول تولید مناسب نباشد. اندازه نانوذرات آهن سنتز شده از دانه‌های انگور از ۶۳ تا ۳۸۱ نانومتر متغیر بود [۷۵]. اندازه نانوذرات طلای سنتز شده از *Pistacia integerrimagall* از تیره پسته‌ایان، نخل روغنی (*Elaise guineensis*) و جلبک قرمز (*Galaxaura*) نیز بسیار متفاوت است که در آن اندازه ذرات به ترتیب از ۲۰ تا ۲۰۰ نانومتر، ۱۳ تا ۹۷ نانومتر و ۲ تا ۱۰۰ نانومتر مشخص شده است [۶۲].

۳-۵-۱- مواد اولیه ایده‌آل

راکارهای زیر برای غلبه بر محدودیت‌ها و کاستی‌های مطالعات کنونی جهت بکارگیری نانوذرات سنتز سبز شده با استفاده از گیاهان در کاربردهای عملی ارائه می‌شوند.

گیاهان همیشه سبز مانند سرخس (*Filicium decipiens*) که می‌توانند از محدودیت‌های زمانی فصلی جلوگیری کنند؛ به طور بالقوه یک ماده جایگزین خوب هستند. *Filicium decipiens* اغلب به عنوان درختان سایه استفاده می‌شود و شرایط خاک معمولاً رشد آن‌ها را محدود نمی‌کند [۸۲]. گیاهان دیگری مانند سرو مدیترانه‌ای (*Murraya Cupressus sempervirens*)، درخت کاری (*Murraya*)

برای *koenigii* و چای کوهی (*Stachys lavandulifolia*) سنتز نانوذرات اکسید آهن استفاده شده‌اند [۸۳، ۸۴]. مجموعه این مواد گیاهی محدود به زمان یا فصل نبودند، بنابراین از نظر در دسترس بودن، قابلیت عملی بالایی برای سنتز سبز دارند. گزینه برای سنتز نانوذرات آهن نیز به طور گسترده در شمال آفریقا، آسیا، آمریکا و اروپا توزیع شده است. برای سنتز نانوذرات مس، اکالیپتوس و برگ انگور نیز رایج است [۸۵]. پنیرک (*Malva sylvestris*) مورد استفاده برای سنتز نانوذرات اکسید مس به طور گسترده در اروپا، آسیا و آمریکا در دسترس است [۸۶].

یکی دیگر از مواد ایده‌آل ضایعات کشاورزی است. به عنوان مثال، سنبل آبی (*Eichhornia crassipes*) گونه‌ای از علف‌های هرز مهاجم است و سرعت رشد و باروری فوق‌العاده‌ای دارد که مشکلات زیست‌محیطی جدی ایجاد کرده است. استفاده از آن برای سنتز نانوذرات آهن می‌تواند جمعیت آن را در محیط کاهش دهد. این موضوع نه تنها به کاهش ضایعات کمک می‌کند، بلکه آسیب‌های زیست‌محیطی جدی را نیز محدود می‌کند [۷۹]. دانه انگور ضایعات تولید شراب برای استفاده در سنتز سبز رایج است [۷۵]. ضایعات پوست پسته، نارنگی، پرتقال و لیمو همگی در سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی استفاده شده‌اند. این مواد تقاضای بازیافت منابع را با مزایای عملی برآورده می‌کنند [۸۷]. علاوه بر این، فرآیند به دست آوردن آب مرکبات ساده‌تر از عصاره‌های گیاهی است [۸۸]. بنابراین، در تحقیقات آتی، امکان‌سنجی و سادگی فرآیند استخراج مواد نیز باید با هدف ساده‌سازی هر چه بیشتر فرآیند استخراج، مورد توجه قرار گیرد. به طور خلاصه، موادی که با در دسترس بودن فصلی و جغرافیایی محدود نمی‌شوند، باید تمرکز اصلی پژوهش باشند. هنگام انتخاب مواد، محققان باید ابتدا در دسترس بودن فصلی و جغرافیایی برای دستیابی به مواد و سپس سادگی فرآیند استخراج را در نظر بگیرند.

۳-۵-۲- کاهش مصرف انرژی

به منظور حل مشکل مصرف بالای انرژی در برخی از فرآیندهای سنتز، محققین باید فرآیندهایی را بررسی کنند که می‌توانند بدون گرم کردن انجام شوند. این موضوع را

می‌توان بر اساس آزمایش‌های موجود در زمینه صرفه‌جویی در انرژی انجام داد. به عنوان مثال، استفاده از عصاره برگ هیپوفا رامنوتید، گاردنیا و حنا برای سنتز نانوذرات آهن نیازی به معرف‌های شیمیایی سمی و انرژی و دمای واکنش بالا ندارد [۸۹]. در حال حاضر، برخی از روش‌های استخراج وجود دارد که با انرژی کم انجام می‌شوند؛ مانند دمای واکنش کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد برای سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره هسته انگور [۹۰] و یا دمای ۲۲ و ۲۵ درجه سانتی‌گراد در سنتز نانوذرات طلا با استفاده از عصاره میوه جنیپاپو (*Genipa Americana*) [۹۱]. در مقایسه با روش‌هایی که به دمای ≤ 600 درجه سانتی‌گراد نیاز دارند، روش‌هایی با مصرف انرژی نسبتاً کم باید در نظر گرفته شوند.

۳-۵-۳- بهینه‌سازی محصول

تحقیقات آینده باید بر روی سنتز ذرات یکنواخت با اندازه کوچک که دارای سطح بزرگی هستند تمرکز کند. برای نانوذرات اکسید مس، عصاره سوسن آتش (*Gloriosa superba L.*) ترجیح داده می‌شود؛ زیرا ذراتی را تولید می‌کند که اندازه یکنواختی از ۵ تا ۱۰ نانومتر دارند [۹۲]. در مورد نانوذرات اکسید آهن صفر ظرفیتی، عصاره برگ نعناع (*Mentha spicata L.*) ذرات نسبتاً کوچک و پراکنده یکنواختی را سنتز کرد که تجمع نکردند [۹۳]. با استفاده از عصاره برگ سرو (*Cupressus sempervirens*)، ذرات با قطر تقریباً ۱/۵ نانومتر سنتز شد [۸۴]. برخی از مواد سبز می‌توانند نانوذرات پالادیوم با اندازه ذرات بسیار کوچک سنتز کنند. به عنوان مثال، متوسط اندازه ذرات سنتز شده توسط عصاره برگ ساپیندوس (*Sapindus mukorossi*) ۵ نانومتر بود [۷۷].

پایداری محصول نیز عامل اصلی کیفیت نانوذرات است. نانوذرات پالادیوم سنتز شده توسط کربوکسی متیل سلولز برای بیش از یک سال پایدار بودند [۵۷]. نانوذرات مس می‌توانند به راحتی به اکسید مس تبدیل شوند. بنابراین پلی‌اتیلن گلیکول اغلب به عنوان عامل پوشش‌دهنده برای تثبیت کلئید فلزی استفاده می‌شود که در زمان نگهداری به مدت ۱۵ روز علائمی از تجمع یا ته‌نشینی نشان نمی‌دهد [۵۹]. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی سنتز شده

استفاده از عصاره آبی گواوا در دمای اتاق به مدت ۱۵ روز پایدار ماندند. نانوذرات مس می‌توانند به راحتی به اکسید مس تبدیل شوند، بنابراین پلی‌اتیلن گلیکول به عنوان یک عامل پایدارکننده برای تثبیت کلئید فلزی در انبار به مدت ۱۵ روز استفاده شد [۵۹]. مواد و روش‌های مختلف سنتز می‌توانند بر پایداری محصولات تأثیر بگذارد. بنابراین، محققان باید مواد و روش‌های مناسب را برای سنتز محصولات پایدارتر انتخاب کنند. نانوذرات آهن صفر ظرفیتی معمولی مستعد اکسیداسیون و تجمع است؛ اما یک مطالعه نشان داد که با استفاده از عامل پایدارکننده، نانوذرات خشک‌شده را می‌توان مستقیماً در دمای محیط بدون از دست دادن فعالیت ذخیره کرد [۵۲]. همچنین، بارگذاری آن‌ها روی سپیولیت^۱ احتمال واکنش‌پذیری آن‌ها را کمتر می‌کند [۱۰۰]. بنابراین، به نانوذرات آهن صفر ظرفیتی اجازه می‌دهد برای مدت زمان طولانی‌تری پایدار باشند.

۴- سنتز سبز نانومواد با ترکیبات زیست‌سازگار

در سنتز زیستی تلاش‌های فزاینده‌ای برای شناسایی مولکول‌های زیستی مسئول (یا فعال) صورت گرفته است. زیرا خود سیستم بیولوژیکی حاوی مخلوطی از مولکول‌های زیستی فراوان است که منجر به تولید محصولات نامطلوب با اشکال مختلف می‌شود. مشکلات در کنترل اندازه و شکل محصولات، فرضیه‌های متعددی را در مورد مکانیسم‌های سنتز آن‌ها ایجاد کرده است که امکان‌پذیری و عملی بودن روش‌های سنتز بیولوژیکی را برای تولید مقیاس‌پذیر نانوذرات با اندازه و شکل به خوبی کنترل‌شده کاهش می‌دهد. بنابراین، با سنتز زیست‌تقلید^۲، یک روش سنتز سبز قابل کنترل را می‌توان به خوبی توسعه داد؛ زیرا نوع، غلظت و خلوص زیست‌مولکول‌ها مشخص است. بنابراین، توسعه یک روش سنتز با مکانیسم کاملاً درک‌شده، از منظر کنترل اندازه و شکل بهتر و همچنین تکرارپذیری مناسب‌تر، مهم است. از آنجایی که بیشتر مولکول‌های زیستی در آب محلول هستند، این روش سنتز استفاده از حلال سبز یعنی آب را نیز ترویج می‌کند. علاوه بر این، سنتز زیست‌تقلید بستر خوبی برای درک فرآیندهای

توسط عصاره هسته انگور را می‌توان به طور مستقیم در شرایط محیطی بدون از دست دادن فعالیت ذخیره کرد که برای تولید عملی مطلوب است [۷۵]. علاوه بر این، قابلیت استفاده مجدد از مواد سبز باید در نظر گرفته شود. یکی از مزایای استفاده از چای سیاه در سنتز نانوذرات پالادیوم این است که چای سیاه را می‌توان به راحتی از واکنش جدا کرد، بازیافت کرد و برای پنج بار دیگر بدون از دست دادن فعالیت مجدد استفاده کرد [۹۴]. به طور مشابه، نانوذرات پالادیوم سنتز شده با استفاده از عصاره برگ گرانول فریفون (*Euphorbia*) می‌توانند چهار بار به عنوان کاتالیزور مورد استفاده مجدد قرار گیرند [۷۰]. نانوذرات پالادیوم سنتز شده توسط عصاره میوه نسترن (*Rosa canina*) را می‌توان هفت بار بدون از دست دادن فعالیت قابل توجه استفاده کرد [۹۵]. نانوذرات مس سنتز شده با استفاده از عصاره برگ ژینگو (*Ginkgo biloba*) توانستند حداقل چهار بار مورد استفاده مجدد قرار گیرند [۹۶]. همچنین نانوذرات آهن عامل‌دار سنتز شده با استفاده از چای سیاه هفت بار برای حذف آمتین از آب با ظرفیت حذف ۸۰ تا ۸۸ درصد بازسازی شدند [۶۵]. نانوذرات اکسید آهن سنتز شده توسط عصاره میوه گل ساعتی (*Passiflora mollissima*) *tripartita var* را می‌توان به راحتی توسط آهن‌ربا جدا کرد و فعالیت کاتالیزوری آن برای سنتز ۲-آریل بنزیمیدازول در دمای اتاق به طور قابل توجهی کاهش پیدا نکرد، زیرا آن‌ها برای چهار بار قابل بازیافت بودند [۹۷].

۳-۵-۴- ذخیره‌سازی محصول

ذخیره‌سازی نانوذرات نیز باید در نظر گرفته شود. اگر بتوان نانوذرات را در شرایط محیطی نگهداری کرد، هزینه نگهداری بسیار کاهش می‌یابد. ذخیره‌سازی نانوذرات به پایداری آن‌ها مرتبط است. هرچه نانوذرات پایدارتر باشند، ذخیره آن‌ها از نظر اقتصادی بصره‌تر است. نانوذرات نقره سنتز شده توسط میوه‌های آلو کارانداس (*Carissa carandas*) حداکثر جذب مرئی فرابنفش را تنها تا ۴ ساعت نشان دادند که در زمان طولانی‌تر کاهش یافت. این امر نشان داد که پس از ۴ ساعت ناپایدار می‌شوند [۹۸]. نانوذرات مس سنتز شده توسط عصاره برگ آویشن معمولی (*Thymus vulgaris L.*) را می‌توان به مدت ۲۰ روز در یک اتمسفر بی‌اثر نگه داشت [۹۹]. نانوذرات مس سنتز شده با

¹ Sepiolite

² Biomimetic synthesis

۴-۳- پروتئین‌ها

پروتئین نسخه تاشده پپتیدها با اسیدهای آمینه بیشتر است. زیست‌کانی‌سازی با استفاده از پروتئین‌ها می‌تواند بستر مناسبی برای سنتز نانو ساختارهای مختلف در شرایط واکنش ملایم فراهم کند، زیرا پروتئین‌ها زیست‌سازگاری خوب و گروه‌های عاملی متنوعی را مانند کربوکسیل (COOH)، آمین (NH₂) و تیول (SH) ارائه می‌کنند. علاوه بر این، نانوذرات پایدار شده با پروتئین، حلالیت خوبی در آب، زیست‌سازگاری و شیمی سطح خوب دارند که باعث افزایش پذیرش آن‌ها در کاربردهای مختلف می‌شود. برای مثال آلبومین سرم گاوی، انسولین، فیبروئین ابریشم، آنزیم آمیلاز و لیزوزیم حاوی تعداد زیادی باقی‌مانده سیستئین و یا تیروزین هستند که برای سنتز نانوذرات طلا استفاده می‌شوند [۱۰۳].

۴-۴- نوکلئیک اسیدها

اسیدهای نوکلئیک مولکول‌های زیستی کوچکی هستند که در تمام موجودات زنده به وفور یافت می‌شوند و شکلی از حیات محسوب می‌شوند. چهار نوکلئوتید گوانین (G)، سیتوزین (C)، آدنین (A) و تیمین (T) وجود دارد که به عنوان نوکلئوباز برای تشکیل اسید دئوکسی ریبونوکلئیک و اسید ریبونوکلئیک (RNA) عمل می‌کنند. DNA از دو زنجیره پلیمری تشکیل شده است که یک ساختار مارپیچ دوگانه را تشکیل می‌دهد، در حالی که RNA از یک زنجیره پلیمری منفرد تشکیل شده است. اطلاعات رمزگذاری شده در DNA و RNA از طریق توالی اسید نوکلئیک منتقل می‌شود و برای تشکیل مولکول‌های زیستی کاربردی (مانند پروتئین‌ها) برای عملکرد و متابولیسم سلول‌های زنده منتقل و بیان می‌شود. ویژگی توالی‌های نوکلئوتیدی و انتخاب‌پذیری جفت‌های نوکلئوباز مکمل آن‌ها برای سنتز و عامل‌دار کردن نانوذرات، به‌ویژه برای تشخیص مولکول‌های زیستی آن‌ها در کاربردهای مختلف (به عنوان مثال، سنجش، تصویربرداری و ایمونوتراپی) جذاب است. علاوه بر این، دی‌ان‌ای امکان قراردادن گروه‌های عاملی، مکان‌ها و حفره‌های اتصال خاص را برای رشد و تشکیل نانوذرات فراهم می‌کند، بنابراین مورفولوژی، اندازه و شکل نانوذرات را کنترل می‌کند [۱۰۴].

بیولوژیکی درگیر و تداخل مولکول‌های زیستی با مواد معدنی فراهم می‌کند و نانوذرات زیست‌سازگار را برای کاربردهای مختلف تولید می‌کند [۱۷]. در ادامه مهم‌ترین مولکول‌های زیستی مورد استفاده در سنتز سبز نانوذرات معرفی می‌شوند.

۴-۱- آمینواسیدها

آمینواسید یک مولکول آلی متشکل از یک گروه آمین پایه (NH₂)، یک زنجیره جانبی آلی (R) و یک گروه کربوکسیل اسیدی (COOH) است. در سنتز نانوذرات، خواص فیزیکی و شیمیایی گروه‌های جانبی می‌تواند بر کاهش و تثبیت نانوذرات تأثیر بگذارد [۱۰۱]. اسیدهای آمینه همچنان می‌توانند گروه‌های عاملی را به نانوذرات سنتز شده اضافه کنند. به عنوان مثال، پروتئین‌های دارای بار مثبت از طریق برهمکنش‌های آبگریز و الکترواستاتیک میل ترکیبی بالایی به نانوذرات پایدار شده با اسیدهای آمینه دارند که در کاربردهای مختلف نانوذرات دارای اهمیت است.

۴-۲- پپتیدها

پپتیدها از دو تا چند اسید آمینه تشکیل می‌شوند و مولکول‌های زیستی ساده‌تری نسبت به پروتئین‌ها هستند. در مقایسه با اسیدهای آمینه، پپتیدها ممکن است زیست‌سازگاری بهتری را ارائه دهند. پپتیدها همچنان می‌توانند گروه‌های عاملی را به نانوذرات سنتز شده طلا اضافه کنند. پپتیدها را می‌توان به طور طبیعی از موجودات زنده یا با ترکیب مصنوعی از اسیدهای آمینه خاص به دست آورد. به طور خاص، قابلیت کئوردیناسیون پپتیدها توسط اسید آمینه‌های آن‌ها تعیین می‌شود. به طور مثال، اتم‌های طلا برهمکنش قوی با گروه‌های غنی از الکترون در پپتیدها دارند. پپتیدهای حاوی سیستئین و لیزین می‌توانند محافظت خوبی برای نانوذرات طلا ایجاد کنند؛ زیرا گروه‌های تیول و آمین در سیستئین و لیزین برهمکنش قوی با اتم‌های Au(I) یا Au(0) دارند. در مقابل، پپتیدهایی با آمینواسیدهای لوسین، سرین و ترئونین قابلیت کبلیت بسیار پایین‌تری دارند؛ زیرا هیدروکسیل برهمکنش بسیار ضعیف‌تری با اتم‌های Au(I) یا Au(0) دارد [۱۰۲].

۴-۵- کربوهیدرات‌ها

به غیر از پپتیدها و پروتئین‌های مبتنی بر اسید آمینه، مولکول‌های زیستی دیگری مانند کربوهیدرات‌ها که در سیستم‌های بیولوژیکی وجود دارند نیز برای سنتز زیست‌تقلید نانوذرات گزارش شده‌اند. کربوهیدرات‌ها، بیومولکول‌های مهم در همه موجودات زنده هستند. به عنوان مثال، گلوکز برای تولید انرژی در حفظ فرآیندهای زیستی و متابولیسم سلولی ضروری است. همچنین پایه و اساس همه حیات است و نقشی بی‌بدیل در انواع رویدادهای سلولی از جمله تکثیر، تشخیص، ارتباطات بین سلولی و تنظیم ایمنی ایفا می‌کند [۱۰۵]. گلوکز و دکستروز نمونه‌هایی از مولکول‌های مختلف پلی‌هیدروکسیله با ظرفیت کاهش‌دهنده هستند. اگرچه قدرت کاهش‌دهنده آن‌ها نسبتاً کم است، اما چندین مطالعه توانایی آن‌ها را برای تشکیل ساختارهای فوق مولکولی دینامیکی در هنگام حل شدن در محیط آبی نشان داده‌اند و می‌توان از آن‌ها به عنوان الگویی برای کاهش و پایداری نانوذرات استفاده کرد.

۴-۶- لیپیدها

لیپیدها، مولکول‌های حاوی هیدروکربن و همچنین بلوک‌های سازنده ساختار و عملکرد سلول‌های زنده هستند. لیپیدها از مولکول‌های زیستی مانند اسیدهای چرب (و مشتقات آن‌ها از جمله تری، دی و مونوگلیسریدها و فسفولیپیدها) و سایر متابولیت‌های حاوی استرول (به عنوان مثال، کلسترول) تشکیل شده‌اند. به دلیل کسر بالاتر هیدروکربن، بیشتر لیپیدها در آب نامحلول هستند. لیپیدها می‌توانند برای سنتز نانوذرات نیز استفاده شوند. اگرچه لیپیدها به دلیل آبگریزی نمی‌توانند در آب حل شوند، اما زیست‌سازگاری و طبیعت ایمن آن‌ها برای کاربران و محیط زیست همچنان برای سنتز سبز نانوذرات مفید است. در حضور یون‌های فلزی، لیپیدها می‌توانند باعث کاهش یون‌ها شوند. مشابه پروتئین‌ها، لیپیدها می‌توانند زیست‌سازگاری نانوذرات را افزایش دهند که می‌تواند جذب سلولی نانوذرات را برای کاربردهای زیست‌پزشکی تسهیل کند [۱۰۶]. علاوه بر این، از آنجایی که لیپیدها جزء اصلی غشاهای بیولوژیکی هستند، نانوذرات پایدار شده توسط لیپیدها می‌توانند برای مطالعه پدیده‌های انتقال نانوذرات

معدنی در سراسر غشاهای بیولوژیکی مورد استفاده قرار گیرند [۱۰۷].

سنتز آبی نانوذرات با استفاده از لیپیدها می‌تواند چالش‌برانگیز باشد؛ زیرا لیپیدها در آب نامحلول هستند. با این حال، لیپیدها می‌توانند در یک سیستم حلال دوگانه با کسرهای مختلف آب به حالت‌های مختلف خود جمع شوند. در یک کسر آب کم، لیپیدها می‌توانند میسل‌های^۱ معکوس را تشکیل دهند؛ اما وقتی کسر آب افزایش می‌یابد، مونومرها، میسل‌ها و وزیکول‌ها را تشکیل می‌دهند [۱۰۸]. دولایه لیپیدی (یا دولایه فسفولیپیدی) یک غشای قطبی نازک است که از دو لایه مولکول چربی تشکیل شده است. این غشاها ورقه‌های مسطحی هستند که می‌توانند یک مانع پیوسته در اطراف سلول‌ها ایجاد کنند. ترکیب دولایه لیپیدی (لیپوزوم) با گلیسرول، نانوراکتورهایی را فراهم می‌کند که می‌توانند برای سنتز نانوذرات استفاده شوند. به عنوان مثال، لیپوزوم‌هایی با اندازه ۲۴ نانومتر برای سنتز نانوذرات طلای همگن ۲ تا ۸ نانومتر استفاده شده است. در این تحقیق گلیسرول هم به عنوان عامل کاهش‌دهنده و هم عامل پایدارکننده عمل کرده است [۱۰۹]. لیپوزوم‌ها کاندیدهای امیدوارکننده‌ای برای سنتز نانوذرات فلزی هستند؛ زیرا محیطی قابل کنترل را نه تنها در هسته بلکه در داخل دولایه لیپیدی فراهم می‌کنند [۱۰۳].

۵- سنتز سبز نانومواد با سیستم‌های حیوانی

چندین بخش از حیوانات و یا عصاره آن‌ها می‌توانند به عنوان عوامل کاهنده و پایدارکننده خوبی برای تولید نانوذرات عمل کنند. مشتقات حیوانی مانند بال‌های حشرات، عسل و موم از زنبورهای عسل، ابریشم عنکبوت، لانه زنبورهای کاغذی، زهر زنبور، فیبروئین ابریشم و سربسین ابریشم^۲ از کرم‌های ابریشم به طور فزاینده‌ای در دهه گذشته مورد کاوش قرار گرفته‌اند. اجزای مختلف تخم مانند زرده، سفیده و پوسته تخم نیز نتایج امیدوارکننده‌ای را نشان داده‌اند. تعدادی از مطالعات انجام شده است که از گونه‌های مختلف کرم خاکی در فرآیند نوساخت استفاده

¹ Micelle

² Silk sericin

کرده است. این حوزه نیاز به تلاش‌های زیادی دارد؛ زیرا اکثر اعضای قلمرو حیوانات تاکنون بررسی نشده‌اند. از میان سیستم‌های مختلف جانوری، بندپایان (*Arthropoda*)، بزرگترین شاخه از همه موجودات زنده با حدود ۲ تا ۶ میلیون گونه، برای سنتز زیستی نانوذرات بیشتر بررسی شده‌اند. این گروه شامل حشرات، عنکبوتیان و سخت‌پوستان است که دارای بدن‌های تقسیم‌بندی شده، زائده‌های مفصلی و کوتیکول‌های متشکل از کیتین و پروتئین هستند. در ادامه مهم‌ترین سیستم‌های حیوانی (کیتوسان، زنبور عسل، ابریشم، تخم، کرم خاکی و شیر) که در سنتز سبز نانوذرات مورد مطالعه قرار گرفته‌اند؛ معرفی خواهند شد.

۵-۱- کیتوسان

کیتوسان یک پلی‌ساکارید خطی پلی‌کاتیونی طبیعی است که از دآستیل‌سیون^۱ کیتین به دست می‌آید. کیتوسان یک بیوپلیمر بسیار منظم است و به عنوان دومین پلی‌ساکارید طبیعی فراوان روی زمین در نظر گرفته می‌شود. کیتین به وفور در اسکلت بیرونی اعضای شاخه بندپایان یافت می‌شود، جدا از اینکه توسط قارچ‌ها و باکتری‌ها تولید می‌شود. کیتوسان زیست‌تخریب‌پذیر است و خواص منحصر به فردی مانند زیست‌سازگاری و غیرسمی بودن را نشان می‌دهد که آن را برای کاربردهای بالینی مختلف به ویژه به عنوان یک عامل ضد میکروبی، آنتی‌اکسیدان، حامل برای تحویل دارو و ماده حسگر برای نظارت بر مولکول‌های زیستی و در مهندسی بافت مناسب می‌کند. بنابراین، نانوذرات تولیدشده از کیتوسان برای کاربردهای مختلف مفید هستند [۱۱].

۵-۲- زنبور عسل

دو ماده مرتبط با زنبور عسل، یعنی عسل و بره‌موم، در فرآیند نانوساخت زیستی استفاده شده است. عسل یک مایع چسبناک شیرین است که شامل ۸۰ تا ۸۵ درصد کربوهیدرات، ویتامین‌ها به ویژه ویتامین C و مواد معدنی به ویژه پتاسیم و منیزیم، همراه با چندین ترکیب فعال مانند فلاونوئیدها، اسیدهای فنولیک، توکوفرول‌ها، کاتالاز، سوپراکسید دیسموتاز، گلوکاتینون کاهش‌یافته و انواع

آنزیم‌ها است. مشخصات آنتی‌اکسیدانی غنی عسل آن را برای حفظ سرطان و حمایت از طول عمر مناسب می‌کند. وو و همکاران اولین مطالعه را در مورد سنتز زیستی نانوذرات کربن با تعلیق عسل غذایی با یک عامل ماکرومولکولی آلی، تحت گاز آرگون و گرمایش انجام دادند. بیشتر نانوذرات کربنی پوشش داده‌شده با پلی‌سوربات^۲ و نانوذرات کربنی پوشش داده‌شده با پلی‌اتیلن گلیکول^۳ به ترتیب دارای قطر ۷ نانومتر و ۸ نانومتر بودند [۱۱۰].

بره‌موم که همچنین به عنوان چسب زنبور عسل شناخته می‌شود یک ماده چسبنده است که توسط زنبورهای عسل از مواد انباشته‌شده از قسمت‌های مختلف گیاه و مخلوط با ترشحات بزاق تولید می‌شود. بره‌موم دارای خواص دارویی متعددی مانند اثرات ضدالتهابی، آنتی‌اکسیدانی، ضد میکروبی و سیتواستاتیک است که عمدتاً به تعداد زیادی از ترکیبات فعال نسبت داده می‌شود. ایلک و همکاران روشی سازگار با محیط زیست برای تولید نانوذرات نقره با بررسی حجم‌های مختلف عصاره اتانولی بره‌موم با محلول نیترات نقره در سدیم بوروهیدرید توسعه دادند. مشاهده شد که ابعاد نانوذرات تا حد زیادی به حجم عصاره اتانولی بره‌موم وابسته است و افزایش حجم عصاره اتانولی بره‌موم منجر به کاهش اندازه ذرات می‌شود [۱۱۱].

۵-۳- ابریشم عنکبوت

ابریشم عنکبوت یک بیوپلیمر پروتئینی نیمه بلوری است که توسط عنکبوت‌ها ریسیده می‌شود و شامل پلیمرهای پروتئینی است که دارای خواصی مانند استحکام کششی بالا، قابلیت کشش خوب مشابه لاستیک و زیست‌سازگاری بالا است. ابریشم عنکبوت دارای قطر ۱/۰-۲/۰ میلی‌متر است و از پروتئین‌های بسیار مرتب تشکیل شده است. پروتئین‌ها دارای مقادیر بالایی از اسیدهای آمینه غیرقطبی و آبگریز هستند و حدود ۹۰ درصد پروتئین‌ها از توالی اسیدهای آمینه بسیار تکراری تشکیل شده‌اند. استحکام و انعطاف‌پذیری ابریشم عنکبوت به حدی است که آن را برتر از ابریشم کرم ابریشم می‌دانند. ابریشم عنکبوت ماده انتخابی برای کاربردهای صنعتی متنوعی مانند آپتیک،

¹ Deacetylation

² Polysorbate-coated carbon nanoparticles

³ Polyethylene glycol

تغییر داد. تعداد نانوکلوئید طلا با افزایش غلظت نانوذرات فیبروئین افزایش یافت. نتیجه‌گیری شد که نانوذرات فیبروئین با اندازه ۴۰ نانومتر ظرفیت آنتی‌اکسیدانی و قدرت کاهش‌دهنده بیشتری را برای ساختن زیستی نانوکلوئید طلا از خود نشان می‌دهند [۱۱۳].

۵-۵- تخم مرغ

رویکرد اخیر در نانوزیست‌فناوری با استفاده از سیستم‌های حیوانی، استفاده از تخم مرغ را در تولید نانوذرات نیز پیش‌بینی می‌کند. تخم مرغ یک جزء تغذیه‌ای مبتنی بر پروتئین کم‌هزینه است که میلیون‌ها نفر در سراسر جهان دریافت می‌کنند. ساختار تخم مرغ به اجزای پوسته، غشای پوسته، زرده و سفیده تقسیم می‌شود. سفیده که حدود دو سوم از اجزای آن را تشکیل می‌دهد، منبع فراوانی از حدود ۴۰ پروتئین مختلف است که مهم‌ترین آن‌ها اووالبومین^۲ و لیزوزیم است. زرده حاوی لیپیدها، ویتامین‌ها، مواد معدنی و رنگدانه‌های کاروتنوئیدی است و تنها منبع لوتئین و زاگزانتین^۳ است. هم از سفیده و هم زرده تخم مرغ در تولید نانوذرات استفاده شده است. سفیده تخم با موفقیت برای سنتز طیف وسیعی از نانوذرات فلزی و همچنین نانومواد مبتنی بر کربن مانند نقاط کربن استفاده شده است. بیوسنتز نقاط کربنی فلورسنت توسط فو و همکاران گزارش شد. با استفاده از کربنیزاسیون هیدروترمال اووالبومین، پروتئین اصلی در تخم مرغ و دمای ۲۳۰ درجه سانتیگراد ذرات کروی یکنواخت با کیفیت بالا با اندازه ۲/۵ نانومتر بدست آمد [۱۱۴]. از زرده تخم مرغ (اما به میزان کمتری نسبت به سفیده) نیز برای تولید نانو ساختارها استفاده شده است. با استفاده از زرده تخم بلدرچین که سرشار از ویتامین و پروتئین است، سنتز زیستی یک مرحله‌ای نانوذرات پلاتین با موفقیت انجام شد. بیشینه طیف مرئی فرابنفش در ۳۲۹ نانومتر بود که مشخصه پلاتین است [۱۱۵].

۵-۶- کرم خاکی

کرم‌های خاکی که به عنوان کرم‌های زاویه‌ای نیز شناخته می‌شوند، گروهی از کرم‌های آزمایشی ریزه‌خوار از کلاس

فوتونیک و علوم زیست‌پزشکی بوده است. ابریشم عنکبوت به طور فزاینده‌ای برای سنتز نانوذرات سازگار با محیط زیست مورد بررسی قرار می‌گیرد. ژو و همکاران یک روش زیستی ارزان را برای سنتز نانوالیاف کربنی دوپ‌شده از طریق پیرولیز ابریشم عنکبوت توسعه دادند. نانوالیاف کربن متخلخل دوپ‌شده با هترواتم، فعالیت واکنش کاهش اکسیژن خوبی را در هر دو شرایط خنثی و قلیایی از خود نشان دادند [۱۱۲].

۵-۴- ابریشم پروانه

ابریشم پروانه (*Bombyx mori* از خانواده Bombycidae) تولیدکننده اصلی ابریشم تجاری در جهان است. ابریشم که معمولاً به عنوان ملکه تمام پارچه‌ها شناخته می‌شود، برای اولین بار در چین کشف شد که بزرگترین تولیدکننده ابریشم پس از هند است. ابریشم رشته‌ای پیوسته در پيله کرم پيله‌ساز (کاترپیلار^۱) کرم ابریشم است. کرم پيله‌ساز با تولید یک فیبر پیوسته به عنوان ترشحات مایع از غدد تخصصی که در معرض هوا سخت می‌شوند، پيله را می‌سازد. این رشته‌ها از فیبروئین، یک ماده پروتئینی تشکیل شده‌اند. یک جفت غدد دیگر سریسین (۱۰ تا ۳۰۰ کیلو دالتون) ترشح می‌کنند، یک پروتئین چسب مانند ماکرومولکولی محلول در آب طبیعی که رشته‌های فیبروئین را برای ساخت الیاف ابریشم سیمانی می‌کند. سریسین حاوی حدود ۱۸ اسید آمینه است که آمینو اسیدهای قطبی اجزای اصلی آن را تشکیل می‌دهند. وجود اسیدهای آمینه قطبی خواص استثنایی مانند آب‌دوستی و واکنش‌پذیری را به الیاف ابریشم می‌دهد. سریسین پلیمری ماکرومولکولی که در طی فراوری ابریشم به عنوان یک محصول زائد در نظر گرفته می‌شود، زیست‌سازگاری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. همچنین، خواص دارویی متعددی مانند آنتی‌اکسیدان و آنتی‌باکتریال، فرمولاسیون کرم‌ها و حامل دارو از خود نشان می‌دهد و کاربردهای گسترده‌ای در پزشکی احیاکننده دارد. نانوذرات فیبروئین ابریشم محلول در آب و فیبروئین ابریشم برای بیوسنتز نانوذرات طلا استفاده شد. محلول واکنش با افزودن نانوذرات فیبروئین رنگ خود را از زرد روشن به بنفش تیره

² Ovalbumin

³ Zeaxanthin

¹ Caterpillar

بلکه با استفاده از عوامل کاهنده و پایدارکننده طبیعی، امکان طراحی نانوذرات زیست‌سازگار با خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قابل تنظیم را فراهم می‌آورد.

مکانیسم‌های درون‌سلولی و برون‌سلولی سنتز در سامانه‌های مختلف زیستی به‌خوبی بررسی شده‌اند. نقش کلیدی گروه‌های عاملی مانند هیدروکسیل، کربوکسیل، آمین و تیول در کاهش یون‌های فلزی، هسته‌زایی، رشد و پایدارسازی نانوذرات مستند شده است. همچنین، پارامترهای فرآیندی — از جمله pH، دما، غلظت عصاره یا مولکول زیستی، نوع نمک فلزی و زمان واکنش — به‌عنوان عوامل تعیین‌کننده در کنترل اندازه، شکل، توزیع اندازه، پایداری و عملکرد نانوذرات شناخته شده‌اند.

با وجود پیشرفت‌های چشمگیر، چالش‌هایی همچون ناهمگونی اندازه و مورفولوژی ذرات، بازده پایین تبدیل یون‌های فلزی، وابستگی فصلی و جغرافیایی به منابع گیاهی، عدم تکرارپذیری در مقیاس آزمایشگاهی، مصرف انرژی در برخی پروتکل‌های حرارتی و محدودیت‌های مقیاس‌پذیری صنعتی همچنان موانعی جدی در مسیر تجاری‌سازی این فناوری محسوب می‌شوند. این موانع، به‌ویژه در مورد منابع گیاهی و میکروبی، نیازمند راهکارهای نوین و چندساحتی هستند. در این راستا، چندین استراتژی پیشنهادی می‌تواند افق‌های جدیدی را در سنتز سبز گشود:

- استفاده از ضایعات کشاورزی و صنعتی (مانند پوست میوه، دانه‌های باطله، علف‌های هرز، ساقه‌های بعد از برداشت و آب‌میوه‌های صنعتی) به‌عنوان جایگزین‌های پایدار و قابل دسترس برای کاهش وابستگی به گونه‌های گیاهی فصلی یا جغرافیایی.

- توسعه سنتز زیست‌تقلیدی (biomimetic synthesis) با استفاده از مولکول‌های خالص زیستی، که امکان کنترل دقیق‌تر بر مکانیسم‌های واکنش، اندازه و شکل ذرات و همچنین افزایش تکرارپذیری را فراهم می‌کند.

- بهینه‌سازی فرآیندهای کم‌انرژی مانند سنتز در دمای محیط، استفاده از نور خورشید به‌عنوان منبع انرژی یا

کم‌تاران (*Oligochaeta*) هستند که در سراسر جهان در خاک‌هایی با رطوبت و محتوای آلی کافی یافت می‌شوند. کرم‌های خاکی در گردش مواد آلی در طبیعت و تغییر ساختار خاک شرکت می‌کنند و رشد گیاه را تسریع می‌کنند. در واقع کرم‌های خاکی برای تجزیه مواد آلی توسط یک فرآیند مهم سازگار با محیط زیست به نام ورمی کمپوست^۱ مورد استفاده قرار می‌گیرند. در مطالعات از گونه‌های مختلف کرم خاکی در سنتز سبز نانو ساختارها استفاده شده است. طلائی‌شعار و همکاران بیوسنتز و تأثیر غلظت پیش ماده فلزی را بر سنتز نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید^۲ با استفاده از کرم خاکی *Eisenia fetida*، که با نام‌های دیگری مانند کرم کود دامی و کرم قرمز نیز شناخته می‌شود، بررسی کردند. پیک در حدود ۶۰۵ نانومتر، به‌دست‌آمده از طریق مطالعه فوتولومینسانس، نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز نقاط کوانتومی کادمیوم سلنید است [۱۱۶].

۵-۷- شیر

شیر منبع اصلی غذایی غنی از مواد مغذی است که توسط غدد پستانی پستانداران تولید می‌شود. شیر گاو، گوسفند و بز برای سنتز زیستی نانوذرات مورد بهره‌برداری قرار گرفته است. ایهوم و همکاران سنتز نانوذرات نقره را با استفاده از شیر بز انجام دادند و طیف مرئی فرابنفش نانوذرات سنتز شده حداکثر جذب را در ۴۱۷ نانومتر نشان داد [۱۱۷].

۶- نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

سنتز سبز نانومواد با بهره‌گیری از طیف گسترده‌ای از منابع زیستی — از میکروارگانیسم‌ها (باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و مخمرها) و عصاره‌های گیاهی گرفته تا مولکول‌های زیستی خالص (پروتئین‌ها، آمینواسیدها، کربوهیدرات‌ها، لیپیدها و اسیدهای نوکلئیک) و سیستم‌های حیوانی (کیتوسان، عسل، ابریشم، تخم‌مرغ، کرم خاکی و شیر) — رویکردی پایدار، ایمن، اقتصادی و سازگار با محیط‌زیست برای تولید نانوذرات محسوب می‌شود. این روش نه تنها با اصول شیمی سبز همسو است،

¹ Vermicomposting

² CdSe QDs

Characterization and Applications in Biotechnology. Journal of Biosafety, 2023. 16(2): 31-62.

[4] Hamida, R.S., et al., Cyanobacteria—a promising platform in green nanotechnology: a review on nanoparticles fabrication and their prospective applications. International Journal of Nanomedicine, 2020: 6033-6066.

[5] Merin, D.D., S. Prakash, and B.V. Bhimba, Antibacterial screening of silver nanoparticles synthesized by marine micro algae. Asian Pacific journal of tropical Medicine, 2010. 3(10): 797-799.

[6] Jena, J., et al., Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using microalga Chlorococcum humicola and its antibacterial activity. Int J Nanomater Biostruct, 2013. 3(1): 1-8.

[7] Vijayan, S.R., et al., Synthesis and characterization of silver and gold nanoparticles using aqueous extract of seaweed, Turbinaria conoides, and their antimicrofouling activity. The Scientific World Journal, 2014. 2014(1): 938272.

[8] San Keskin, N.O., et al., Green synthesis of silver nanoparticles using cyanobacteria and evaluation of their photocatalytic and antimicrobial activity. Journal of Nano Research, 2016. 40: 120.

[9] Singh, H., et al., Extracellular synthesis of silver nanoparticles by Pseudomonas sp. THG-LS1. 4 and their antimicrobial application. Journal of pharmaceutical analysis, 2018. 8(4): 258-264.

[10] Ashmore, D.A., et al., Evaluation of E. coli inhibition by plain and polymer-coated silver nanoparticles. Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo, 2018. 60: p. e18.

[11] Srivastava, S. and A. Bhargava, Green nanoparticles: the future of nanobiotechnology. 2022: Springer.

[12] Hosseini-Abari, A., G. Emtiazi, and S.M. Ghasemi, Development of an eco-friendly approach for biogenesis of silver nanoparticles using spores of Bacillus athrophaeus. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2013. 29(12): 2359-2364.

[13] Gopinathan, P., A.M. Ashok, and R. Selvakumar, Bacterial flagella as biotemplate for the synthesis of silver nanoparticle impregnated bionanomaterial. Applied Surface Science, 2013. 276: 717-722.

[14] Kanmani, P. and S.T. Lim, Synthesis and structural characterization of silver nanoparticles using bacterial exopolysaccharide and its antimicrobial activity against food and multidrug resistant pathogens. Process Biochemistry, 2013. 48(7): 1099-1106.

[15] Kumar, C.G., et al., Synthesis of biosurfactant-based silver nanoparticles with purified rhamnolipids isolated from Pseudomonas aeruginosa BS-161R. Journal of microbiology and biotechnology, 2010. 20(7): 1061-1068.

فعال‌سازی فوتوشیمیایی، جهت کاهش ردپای کربن فناوری.

- طراحی سامانه‌های ترکیبی (hybrid systems) که از هم‌افزایی چند منبع زیستی یا تلفیق سنتز سبز با روش‌های فیزیکی ملایم (مانند اولتراسونیک یا میکروویو کنترل‌شده) استفاده کنند.

- استانداردسازی پروتکل‌های آزمایشگاهی بر اساس شاخص‌های کمی (مانند پتانسیل زتا، اندازه ذرات، بازده احیا و پایداری بلندمدت) برای ایجاد هماهنگی بین مطالعات و تسهیل انتقال فناوری به مقیاس صنعتی.

چشم‌انداز آینده سنتز سبز فراتر از یک روش جایگزین در آزمایشگاه است. این رویکرد می‌تواند پلی استراتژیک بین زیست‌فناوری، نانوفناوری و اقتصاد چرخشی باشد؛ جایی که منابع زیستی — حتی ضایعات — به ارزش‌آفرینی علمی و صنعتی تبدیل شوند. با توسعه‌ی یک چارچوب منسجم از دانش مکانیسمی، مهندسی فرآیند و ارزیابی چرخه حیات (LCA)، سنتز سبز می‌تواند زمینه‌ساز ظهور فناوری‌های نوینی شود که همزمان: از اصول پایداری و ایمنی پیروی کنند، قابلیت تطبیق در طیف گسترده‌ای از حوزه‌ها (از پزشکی و دارورسانی گرفته تا محیط‌زیست، الکترونیک، انرژی و فناوری‌های غذایی) را داشته باشند، و در عین حال، زنجیره تولیدی کم‌هزینه، کم‌مصرف و کم‌خطری را برای جوامع جهانی فراهم آورند. بنابراین، این حوزه نه تنها به‌عنوان یک رشته تحقیقاتی جذاب، بلکه به‌عنوان یک راهبرد علمی-فنی برای تحول سبز در صنایع آینده مطرح است — تحولی که در آن، طبیعت نه تنها الهام‌بخش، بلکه بستری فعال برای نوآوری فناورانه خواهد بود.

۷- منابع

[1] Ghasemi, F., A. Naseri, and M. Sepahvand, Green plasmonic nanoparticles, in Encyclopedia of Green Materials. 2022, Springer. 1-10.

[2] Miryousefi, N., M. Varmazyad, and F. Ghasemi, Synthesis of Au@Ag core-shell nanorods with tunable optical properties. Nanotechnology, 2024. 35(39): 395605.

[3] Ghasemalipour, A. and F. Ghasemi, Gold and Silver Nanoparticles: Green Synthesis,



- [28] Appapalam, S.T. and R. Panchamoorthy, Aerva lanata mediated phytofabrication of silver nanoparticles and evaluation of their antibacterial activity against wound associated bacteria. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. 78: 539-551.
- [29] Lin, Q., et al., Biosynthesis of size-controlled gold nanoparticles using *M. lucida* leaf extract and their penetration studies on human skin for plastic surgery applications. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2019. 199: 111591.
- [30] Khan, S.A., et al., Green synthesis of ZnO and Cu-doped ZnO nanoparticles from leaf extracts of *Abutilon indicum*, *Clerodendrum infortunatum*, *Clerodendrum inerme* and investigation of their biological and photocatalytic activities. Materials Science and Engineering: C, 2018. 82: p. 46-59.
- [31] Ahn, E.-Y., H. Jin, and Y. Park, Assessing the antioxidant, cytotoxic, apoptotic and wound healing properties of silver nanoparticles green-synthesized by plant extracts. Materials Science and Engineering: C, 2019. 101: 204-216.
- [32] Khan, M.A., T. Khan, and A. Nadhman, Applications of plant terpenoids in the synthesis of colloidal silver nanoparticles. Advances in colloid and interface science, 2016. 234: 132-141.
- [33] Mukherjee, S., et al., Potential theranostics application of bio-synthesized silver nanoparticles (4-in-1 system). Theranostics, 2014. 4(3): 316.
- [34] Sonia, S., K. Ruckmani, and M. Sivakumar, Antimicrobial and antioxidant potentials of biosynthesized colloidal zinc oxide nanoparticles for a fortified cold cream formulation: a potent nanocosmeceutical application. Materials Science and Engineering: C, 2017. 79: 581-589.
- [35] Gubitosa, J., et al., One pot environmental friendly synthesis of gold nanoparticles using *Punica Granatum* Juice: A novel antioxidant agent for future dermatological and cosmetic applications. Journal of colloid and interface science, 2018. 521: 50-61.
- [36] Nadeem, A., et al., Synthesis, characterization and biological activities of monometallic and bimetallic nanoparticles using *Mirabilis jalapa* leaf extract. Biotechnology Reports, 2019. 22: e00338.
- [37] Rolim, W.R., et al., Green tea extract mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles: Characterization, cytotoxicity evaluation and antibacterial activity. Applied Surface Science, 2019. 463 : 66-74.
- [38] Kumar, P.V., S.M.J. Kala, and K. Prakash, Green synthesis derived Pt-nanoparticles using *Xanthium strumarium* leaf extract and their biological studies. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. 7(3): 103146.
- [39] Alavi, M., N. Karimi, and I. Salimikia, Phytosynthesis of zinc oxide nanoparticles and its antibacterial, antiquorum sensing, antimotility, and
- [16] Sathiyarayanan, G., G.S. Kiran, and J. Selvin, Synthesis of silver nanoparticles by polysaccharide bioflocculant produced from marine *Bacillus subtilis* MSBN17. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013. 102: 13-20.
- [17] Nasaruddin, R.R., et al., Toward greener synthesis of gold nanomaterials: From biological to biomimetic synthesis. Coordination Chemistry Reviews, 2021. 426: 213540.
- [18] He, S., et al., Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodospseudomonas capsulata*. Materials Letters, 2007. 61(18): 3984-3987.
- [19] AbdelRahim, K., et al., Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using *Rhizopus stolonifer*. Saudi journal of biological sciences, 2017. 24(1): 208-216.
- [20] Shahzad, A., et al., Size-controlled production of silver nanoparticles by *Aspergillus fumigatus* BTCB10: Likely antibacterial and cytotoxic effects. Journal of nanomaterials, 2019. 2019(1): 5168698.
- [21] Huang, J., et al., Bio-inspired synthesis of metal nanomaterials and applications. Chemical Society Reviews, 2015. 44(17): 6330-6374.
- [22] Arya, G., et al., Catalytic, antibacterial and antibiofilm efficacy of biosynthesised silver nanoparticles using *Prosopis juliflora* leaf extract along with their wound healing potential. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2019. 190: 50-58.
- [23] Konwarh, R., et al., Biomimetic preparation of polymer-supported free radical scavenging, cytocompatible and antimicrobial "green" silver nanoparticles using aqueous extract of *Citrus sinensis* peel. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011. 84(2): 338-345.
- [24] Jiménez Pérez, Z.E., et al., Ginseng-berry-mediated gold and silver nanoparticle synthesis and evaluation of their in vitro antioxidant, antimicrobial, and cytotoxicity effects on human dermal fibroblast and murine melanoma skin cell lines. International journal of nanomedicine, 2017: 709-723-
- [25] Hernández-Morales, L., et al., Study of the green synthesis of silver nanoparticles using a natural extract of dark or white *Salvia hispanica* L. seeds and their antibacterial application. Applied Surface Science, 2019. 489: 952-961.
- [26] Nayak, D., et al., Biologically synthesised silver nanoparticles from three diverse family of plant extracts and their anticancer activity against epidermoid A431 carcinoma. Journal of colloid and interface science, 2015. 457: 329-338.
- [27] Benedec, D., et al., *Origanum vulgare* mediated green synthesis of biocompatible gold nanoparticles simultaneously possessing plasmonic, antioxidant and antimicrobial properties. International Journal of Nanomedicine, 2018: 1041-1058.



- [51] Ghaemi, M. and S. Gholamipoor, Controllable synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Sargassum angostifolium*. 2017.
- [52] Dhand, V., et al., Green synthesis of silver nanoparticles using *Coffea arabica* seed extract and its antibacterial activity. *Materials Science and Engineering: C*, 2016. 58: 36-43.
- [53] Jafarizad, A., et al., Biosynthesis and in-vitro study of gold nanoparticles using *Mentha* and *Pelargonium* extracts. *Procedia Materials Science*, 2015. 11: 224-230.
- [54] Swain, S., et al., Green synthesis of gold nanoparticles using root and leaf extracts of *Vetiveria zizanioides* and *Cannabis sativa* and its antifungal activities. *BioNanoScience*, 2016. 6(3): 205-213.
- [55] Sutradhar, P., M. Saha, and D. Maiti, Microwave synthesis of copper oxide nanoparticles using tea leaf and coffee powder extracts and its antibacterial activity. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2014. 4: 86.
- [56] Wang, X., et al., Facile green synthesis of functional nanoscale zero-valent iron and studies of its activity toward ultrasound-enhanced decolorization of cationic dyes. *Chemosphere*, 2017. 166: 80-88.
- [57] Li, G., et al., Green synthesis of palladium nanoparticles with carboxymethyl cellulose for degradation of azo-dyes. *Materials Chemistry and Physics*, 2017. 187: 133-140.
- [58] Nasiri, J., et al., Fulfillment of green chemistry for synthesis of silver nanoparticles using root and leaf extracts of *Ferula persica*: Solid-state route vs. solution-phase method. *Journal of Cleaner Production*, 2018. 192: 514-530.
- [59] Caroling, G., et al., Biosynthesis of copper nanoparticles using aqueous guava extract-characterisation and study of antibacterial effects. *Int J Pharm Biol Sci*, 2015. 5(2): 25-43.
- [60] Muthuvel, A., M. Jothibas, and C. Manoharan, Synthesis of copper oxide nanoparticles by chemical and biogenic methods: photocatalytic degradation and in vitro antioxidant activity. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 2020. 5(2): 14.
- [61] González-Ballesteros, N., et al., Green synthesis of gold nanoparticles using brown algae *Cystoseira baccata*: Its activity in colon cancer cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017. 153: 190-198.
- [62] Ahmed, S., et al., Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract. *Journal of radiation research and applied sciences*, 2016. 9(1): 1-7.
- [63] Khatami, M., et al., Waste-grass-mediated green synthesis of silver nanoparticles and evaluation of their anticancer, antifungal and antibacterial activity. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2018. 11(2): 125-134.
- antioxidant capacities against multidrug resistant bacteria. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019. 72: 457-473.
- [40] Turunc, E., et al., Green synthesis of silver and palladium nanoparticles using *Lithodora hispidula* (Sm.) Griseb. (Boraginaceae) and application to the electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide. *Materials Chemistry and Physics*. 2017. 202: 310-319.
- [41] Tahir, K., et al., *Sapium sebiferum* leaf extract mediated synthesis of palladium nanoparticles and in vitro investigation of their bacterial and photocatalytic activities. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2016. 164: 164-173.
- [42] Roopan, S.M., et al., Low-cost and eco-friendly phyto-synthesis of silver nanoparticles using *Cocos nucifera* coir extract and its larvicidal activity. *Industrial Crops and Products*, 2013. 43: 631-635.
- [43] Jebakumar Immanuel Edison, T.N. and M.G. Sethuraman, Electrocatalytic reduction of benzyl chloride by green synthesized silver nanoparticles using pod extract of *Acacia nilotica*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013. 1(10): 1326-1332.
- [44] Aromal, S.A. and D. Philip, Green synthesis of gold nanoparticles using *Trigonella foenum-graecum* and its size-dependent catalytic activity. *Spectrochimica acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, 2012. 97: 1-5.
- [45] Abdel-Raouf, N., N.M. Al-Enazi, and I.B. Ibraheem, Green biosynthesis of gold nanoparticles using *Galaxaura elongata* and characterization of their antibacterial activity. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017. 10: S3029-S3039.
- [46] Balamurugan, M., et al., *Ocimum sanctum* leaf extract mediated green synthesis of iron oxide nanoparticles: spectroscopic and microscopic studies. *J. Chem. Pharm. Sci*, 2014. 4: 201-204.
- [47] Nagajyothi, P., et al., Green synthesis of iron oxide nanoparticles and their catalytic and in vitro anticancer activities. *Journal of Cluster Science*, 2017. 28(1): 245-257.
- [48] Kumar, B., et al., Green synthesis of silver nanoparticles using Andean blackberry fruit extract. *Saudi journal of biological sciences*, 2017. 24(1): 45-50.
- [49] Paiva-Santos, A.C., et al., Plant-mediated green synthesis of metal-based nanoparticles for dermatopharmaceutical and cosmetic applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 2021. 597: 120311.
- [50] Sana, S.S. and L.K. Dogiparthi, Green synthesis of silver nanoparticles using *Givotia moluccana* leaf extract and evaluation of their antimicrobial activity. *Materials Letters*, 2018. 226: 47-51.



- decolorization of azo and anthraquinone dyes. RSC advances, 2016. 6(27): 22526-22537.
- [76] Borah, R.K., et al., Biosynthesis of poly (ethylene glycol)-supported palladium nanoparticles using *Colocasia esculenta* leaf extract and their catalytic activity for Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions. RSC advances, 2015. 5(89): 72453-72457.
- [77] Nagajyothi, P., et al., Green synthesis: in-vitro anticancer activity of copper oxide nanoparticles against human cervical carcinoma cells. Arabian journal of chemistry, 2017. 10(2): 215-225.
- [78] Manquían-Cerda, K., et al., Preparation of nanoscale iron (oxide, oxyhydroxides and zero-valent) particles derived from blueberries: Reactivity, characterization and removal mechanism of arsenate. Ecotoxicology and environmental safety, 2017. 145: 69-77.
- [79] Wei, Y., et al., Biosynthesized iron nanoparticles in aqueous extracts of *Eichhornia crassipes* and its mechanism in the hexavalent chromium removal. Applied Surface Science, 2017. 399: 322-329.
- [80] Wang, T., et al., Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. Science of the total environment, 2014. 466: 210-213.
- [81] Arsiya, F., M.H. Sayadi, and S. Sobhani, Green synthesis of palladium nanoparticles using *Chlorella vulgaris*. Materials Letters, 2017. 186: 113-115.
- [82] Sharmila, G., et al., Green synthesis, characterization and antibacterial efficacy of palladium nanoparticles synthesized using *Filicium decipiens* leaf extract. Journal of Molecular Structure, 2017. 1138: 35-40.
- [83] Mohanraj, S., et al., Green synthesized iron oxide nanoparticles effect on fermentative hydrogen production by *Clostridium acetobutylicum*. Applied biochemistry and biotechnology, 2014. 173(1): 318-331.
- [84] Ebrahiminezhad, A., et al., Green synthesized nanoclusters of ultra-small zero valent iron nanoparticles as a novel dye removing material. Science of the Total Environment, 2018. 621: 1527-1532.
- [85] Edison, T.N.J.I., Y.R. Lee, and M.G. Sethuraman, 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, 2016. 161: 122-129.
- [86] Kuppasamy, P., et al., Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications—An updated report. Saudi Pharmaceutical Journal, 2016. 24(4): 473-484.
- [87] Machado, S., et al., Utilization of food industry wastes for the production of zero-valent iron
- [64] Huang, L., et al., Synthesis of iron-based nanoparticles using oolong tea extract for the degradation of malachite green. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014. 117: 801-804.
- [65] Ali, I., Z.A. Al-Othman, and A. Alwarthan, Green synthesis of functionalized iron nano particles and molecular liquid phase adsorption of ametryn from water. Journal of Molecular Liquids, 2016. 221: 1168-1174.
- [66] Perveen, R., et al., Green versus sol-gel synthesis of ZnO nanoparticles and antimicrobial activity evaluation against panel of pathogens. Journal of Materials Research and Technology, 2020. 9(4): 7817-7827.
- [67] Yirsaw, B.D., et al., Reduction of hexavalent chromium by green synthesized nano zero valent iron and process optimization using response surface methodology. Environmental Technology & Innovation, 2016. 5 :136-147.
- [68] Poguberović, S.S., et al., Removal of As (III) and Cr (VI) from aqueous solutions using “green” zero-valent iron nanoparticles produced by oak, mulberry and cherry leaf extracts. Ecological Engineering, 2016. 90: 42-49.
- [69] Ngom, B., et al., ZnO nano-discs by lyophilization process: size effects on their intrinsic luminescence. Journal of Alloys and Compounds, 2016. 656: 758-763.
- [70] Nasrollahzadeh, M. and S.M. Sajadi, Pd nanoparticles synthesized in situ with the use of *Euphorbia granulate* leaf extract: Catalytic properties of the resulting particles. Journal of colloid and interface science, 2016. 462: 243-251.
- [71] Leili, M., M. Fazlzadeh, and A. Bhatnagar, Green synthesis of nano-zero-valent iron from Nettle and Thyme leaf extracts and their application for the removal of cephalexin antibiotic from aqueous solutions. Environmental technology, 2018. 39(9): 1158-1172.
- [72] Kora, A.J. and L. Rastogi, Catalytic degradation of anthropogenic dye pollutants using palladium nanoparticles synthesized by gum olibanum, a glucuronoarabinogalactan biopolymer. Industrial Crops and Products, 2016. 81: 1-10.
- [73] Singh, J., et al., Therapeutic analysis of *Terminalia arjuna* plant extracts in combinations with different metal nanoparticles. Journal of Materials NanoScience, 2015. 2(1): 1-7.
- [74] Zhang, H., et al., Selection of nanomaterial-based active agents for packaging application: using life cycle assessment (LCA) as a tool. Packaging Technology and Science, 2017. 30(9): 575-586.
- [75] Gao, J.-F., et al., Green synthesis of nanoscale zero-valent iron using a grape seed extract as a stabilizing agent and the application for quick



- [99] Taghavi Fardood, S. and A. Ramazani, Green synthesis and characterization of copper oxide nanoparticles using coffee powder extract. *Journal of Nanostructures*, 2016. 6(2): 167-171.
- [100] Fu, R., et al., The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI). *Chemosphere*, 2015. 138: 726-734.
- [101] Annadhasan, M., et al., Green synthesized silver and gold nanoparticles for colorimetric detection of Hg^{2+} , Pb^{2+} , and Mn^{2+} in aqueous medium. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014. 4: p. 887-896.
- [102] Choi, S., Y. Jeong, and J. Yu, Temperature and Viscosity Dependence of Gold Nanodot Luminescence. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017. 2017(40): 4696-4701.
- [103] Xing, R., et al., Colloidal gold-collagen protein core-shell nanoconjugate: one-step biomimetic synthesis, layer-by-layer assembled film, and controlled cell growth. *ACS applied materials & interfaces*, 2015. 7(44): 24733-24740.
- [104] Samanta, A. and I.L. Medintz, Nanoparticles and DNA—a powerful and growing functional combination in bionanotechnology. *Nanoscale*, 2016. 8(17): 9037-9095.
- [105] Li, X. and G. Chen, Glycopolymers-based nanoparticles: synthesis and application. *Polymer Chemistry*, 2015. 6(9): 1417-1430.
- [106] Zeng, Y., et al., Lipid-AuNPs@PDA nano hybrid for MRI/CT imaging and photothermal therapy of hepatocellular carcinoma. *ACS applied materials & interfaces*, 2014. 6(16): 14266-14277.
- [107] Vallee, A., V. Humblot, and C.-M. Pradier, Peptide interactions with metal and oxide surfaces. *Accounts of Chemical Research*, 2010. 43(10): p. 1297-1306.
- [108] Tabaei, S.R., et al., Solvent-assisted lipid bilayer formation on silicon dioxide and gold. *Langmuir*, 2014. 30(34): 10363-10373.
- [109] Genç, R.k., et al., Green synthesis of gold nanoparticles using glycerol-incorporated nanosized liposomes. *Langmuir*, 2011. 27(17): 10894-10900.
- [110] Wu, L., et al., A green synthesis of carbon nanoparticles from honey and their use in real-time photoacoustic imaging. *Nano research*, 2013. 6(5): 312-325.
- [111] Ilk, S., et al., Investigation the potential use of silver nanoparticles synthesized by propolis extract as N-acetyl-homoserine lactone-mediated quorum sensing systems inhibitor. *Turkish Journal of Medical Sciences*, 2020. 50(4): 1147-1156.
- [112] Zhou, L., et al., Naturally derived carbon nanofibers as sustainable electrocatalysts for microbial energy harvesting: A new application of spider silk. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016. 188: 31-38.
- [88] Shende, S., et al., Green synthesis of copper nanoparticles by Citrus medica Linn. (Idilimbu) juice and its antimicrobial activity. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2015. 31(6): 865-873.
- [89] Naseem, T. and M.A. Farrukh, Antibacterial activity of green synthesis of iron nanoparticles using Lawsonia inermis and Gardenia jasminoides leaves extract. *Journal of Chemistry*, 2015. 2015(1): 912342.
- [90] Ping, Y., et al., Green synthesis of silver nanoparticles using grape seed extract and their application for reductive catalysis of Direct Orange 26. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2018. 58: 74-79.
- [91] Kumar, B., et al., One pot phytosynthesis of gold nanoparticles using Genipa americana fruit extract and its biological applications. *Materials Science and Engineering: C*, 2016. 62: 725-731.
- [92] Naika, H.R., et al., Green synthesis of CuO nanoparticles using Gloriosa superba L. extract and their antibacterial activity. *Journal of Taibah University for Science*, 2015. 9(1): 7-12.
- [93] Prasad, K.S., P. Gandhi, and K. Selvaraj, Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As (III) and As (V) from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 2014. 317: 1052-1059.
- [94] Lebaschi, S., M. Hekmati, and H. Veisi, Green synthesis of palladium nanoparticles mediated by black tea leaves (Camellia sinensis) extract: Catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol and Suzuki-Miyaura coupling reaction under ligand-free conditions. *Journal of colloid and interface science*, 2017. 485: 223-231.
- [95] Veisi, H., A. Rashtiani, and V. Barjasteh, Biosynthesis of palladium nanoparticles using Rosa canina fruit extract and their use as a heterogeneous and recyclable catalyst for Suzuki-Miyaura coupling reactions in water. *Applied Organometallic Chemistry*, 2016. 30(4): 231-235.
- [96] Nasrollahzadeh, M., S.M. Sajadi, and M. Maham, Green synthesis of palladium nanoparticles using Hippophae rhamnoides Linn leaf extract and their catalytic activity for the Suzuki-Miyaura coupling in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015. 396: 297-303.
- [97] Kumar, B., et al., Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles for 2-arylbenzimidazole fabrication. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014. 18(4): 364-369.
- [98] Anupama, N. and G. Madhumitha, Green synthesis and catalytic application of silver nanoparticles using Carissa carandas fruits. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2017. 47(1): 116-120.



- [113] Wongkrongsak, S., T. Tangthong, and W. Pasanphan, Electron beam induced water-soluble silk fibroin nanoparticles as a natural antioxidant and reducing agent for a green synthesis of gold nanocolloid. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016. 118: 27-34.
- [114] Fu, X., et al., Ovalbumin as a precursor for green synthesis of highly fluorescent carbon dots for cell imaging. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2019. 15(6): 1232-1240.
- [115] Nadaroglu, H., et al., Green synthesis and characterisation of platinum nanoparticles using quail egg yolk. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017. 172: 43-47.
- [116] Talaeshoar, F., H. Delavari H, and R. Poursalehi, Can earthworms biosynthesize highly luminescent quantum dots? *Luminescence*, 2018. 33(5): 850-854.
- [117] Ihum, T., et al., Antimicrobial activity of silver nanoparticles synthesized using goat milk against pathogens of selected vegetables. *Int. J. Biochem. Res. Rev*, 2019. 25(4): 1-9.



A Comprehensive Review on Biological Resources, Mechanisms, and Challenges in Green Synthesis of Nanomaterials

Forough Ghasemi*

Department of Nanotechnology, Agricultural Biotechnology Research Institute of Iran (ABRII),
Agricultural Research, Education, and Extension Organization (AREEO), Karaj, Iran

*forough.ghasemi@abrii.ac.ir

Abstract

Green synthesis of nanomaterials represents a sustainable, safe, and cost-effective alternative to conventional chemical and physical approaches for nanoparticle fabrication. In contrast to many existing review articles that focus exclusively on a single category of biological resources, this work presents the first truly integrated and comprehensive review that systematically examines the full spectrum of biological sources—encompassing microorganisms (bacteria, fungi, algae, and yeasts), plant extracts, purified biomolecules (including proteins, amino acids, carbohydrates, and lipids), and animal-derived materials (such as chitosan, honey, silk, and egg components)—within a unified analytical framework. The review thoroughly elucidates intracellular and extracellular synthesis mechanisms, the critical roles of key functional groups (e.g., hydroxyl, carboxyl, amine, and thiol), and the process parameters governing synthesis efficiency—including pH, temperature, extract concentration, type of metal salt, and reaction time. Furthermore, it critically evaluates structural and functional differences among various green synthesis strategies and addresses the major challenges hindering industrial-scale commercialization. These include nanoparticle size and morphology heterogeneity, low conversion yields of metal ions, seasonal and geographical dependencies on plant-based resources, and excessive energy consumption in certain thermal protocols. By aligning closely with the principles of green chemistry and offering a strategic, holistic roadmap, this review lays the groundwork for the development of next-generation, environmentally compatible nanobiotechnologies with broad applicability across diverse fields—without being restricted to any single application domain such as agriculture.

Keywords: Green synthesis, Nanomaterials, Biological resources, Microorganisms, Plant extracts, Nanobiotechnology