https://www.sarj.iauk.ac.ir

سنتز سبز نانو کامپوزیت زیست سازگار حاوی اکسید آهن با استفاده از عصاره گیاه درمنه و کاربرد آن در حذف سموم اورگانوفسفره از آب‌های کشاورزی

رویا بهروز[۱]، ناهید رستاخیز*[۲]، دادخدا غضنفری[۳]، عنایت‌اله شیخ حسینی[۳]، سیدعلی احمدی[۲]

۱-دانشجوی دکتری گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۲- استادیار گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۳-دانشیار گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

* ایمیل نویسنده مسئول: n.rastakhiz@iauk.ac.ir

(تاریخ دریافت :۱٤۰۱/٦/۲۳- تاریخ پذیرش: ۱٤۰۱/۹/۳۰)

چکیده

امروزه استفاده گسترده از حشره‌کش‌های ارگانو فسفره مانند کلرپیریفوس در کشاورزی سبب بروز مشکلات جدی زیست محیطی شده و ارایه راهکاری جهت حذف این مواد ضروری به نظر می‌رسد. یکی از این راهکارها استفاده از تکنولوژی نانو می‌باشد. نانوذرات اکسید آهن یکی از انواع نانوذرات هستند که به دلیل خواص مغناطیسی خوب و قابلیت جذب آلاینده‌ها کاربرد زیادی در حوزه محیط زیست دارند. نانو ذرات به روش‌های مختلفی تهیه می‌شوند. اخیراً استفاده از روش‌های سنتز سبز نانوذرات با استفاده از عصاره‌های گیاهی به دلیل سازگاری با محیط زیست مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این طرح پژوهشی سنتز سبز نانو ذرات اکسید آهن در بافت نانو الیاف پلی لاکتیک اسید با عصاره گیاهی درمنه به عنوان سوپر جاذب موثر و ارزان جهت تصفیه آب‌های کشاورزی تهیه شد. سپس تأثیر این جاذب در حذف سم کلرپیریفوس و اثر متغیر های موثر برجذب مانند: زمان تماس، مقدار جاذب و pH در این فرایند مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز ساختار ترکیب نشان داد نانوذرات اکسید آهن به خوبی در بستر نانو الیاف پلی لاکتیک اسید تثبیت شده‌اند و میانگین قطر نانوالیاف ۸۰ نانومتر می‌باشد. همچنین نتایج آزمایش جذب توسط نانو جاذب نشان داد بیشترین میزان جذب برای حذف کلرپیریفوس در pH= ۷ و با مقدار ۰/۷ گرم جاذب انجام می‌شود و جاذب تهیه شده قابلیت استفاده مجدد بعد از ۵ بار بازیافت را دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانو کامپوزیت ساخته شده به دلیل وجود نانوذرات اکسید آهن و سطح زیادتر می‌تواند ظرفیت جذب سموم کشاورزی را افزایش دهد.

واژه‌های کلیدی: اکسید آهن، عصاره گیاهی، کلرپیریفوس، نانو الیاف، نانو کامپوزیت

مقدمه

امروزه آلودگی محیط زیست به صورت یک مسئله جهانی در آمده و توجه همه دولتمردان را به خود جلب کرده است. (Inobeme *et al.*, 2022; Xu *et al.*, 2022). آب یکی از اجزاء تشکیل دهنده مهم در چرخه محیط زیست محسوب می‌شود و کیفیت، نگهداری و سلامت آن از اهمیت زیادی برخوردار است.

آفت‌کشها موادی هستند که در کشاورزی به عنوان حشره‌کش برای از بین بردن حشرات و بندپایان، یا به عنوان علفکش برای مبارزه با گیاهان هرز به کار میروند. این ترکیبات یکی از اصلی‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی به حساب می‌آیند که حضور آنها در اجزای محیط زیست به ویژه آب نگرانی زیادی را ایجاد کرده است. منابع آب از راه‌های مختلف از جمله شست وشوی مستقیم و یا آبیاری از محل های مصرف می‌تواند به این سموم آلوده گردد. از آنجا که اغلب آفت‌کش‌ها طی فصل بهار مورد استفاده قرار می‌گیرند، با توجه به بارندگی زیاد در این فصل به وسیله باران شسته می‌شوند. علاوه بر آن آفت‌کش‌ها می‌توانند از طریق نفوذ آب در لایه‌های خاک به سفره های آب زیر زمینی راه پیدا کنند و موجب آلودگی منابع آب زیرزمینی شوند. اکثر آفت‌کش‌های کشاورزی از نوع فسفردار و کلردار می‌باشند که هر کدام دارای ویژگی‌هایی هستند و می‌توانند تأثیری زیادی بر مواد غذایی و جانداران زنده از نوع انسان و حیوان داشته باشند. سم کلرپیریفوس از نوع سموم اورگانو فسفره است که در بسیاری از کشورها در مزارع مختلف اعم از مرکبات، صیفی جات، درختان میوه و برگ‌های سویا و گل‌های زینتی مورد استفاده قرار می‌گیرد و تأثیر خوبی نیز بر آنها دارد. با این وجود کلرپیریفوس برای انسان نسبتاً سمی است. مسمومیت با آن ممکن است سیستم عصبی مرکزی، سیستم قلبی عروقی و دستگاه تنفسی را تحت تأثیر قرار دهد. سم آفت‌کش کلرپیریفوس برای پرندگان و ماهی‌های آب شیرین و موجودات دریایی و رودخانه ها نیز بسیار سمی می‌باشد. به همین جهت ارائه تدابیری جهت حذف این ترکیب از منابع آبی در برنامه های سازمان های زیست محیطی قرار دارد (Foong *et al.*, 2020).

با توجه به مقاوم بودن این ترکیبات به تجزیه شدن در طبیعت و نیز سمیت زیاد آن، امروزه فرآیندهای مختلفی برای تصفیه آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی استفاده می‌شود که شامل جذب، انعقاد شیمیایی و فرایندهای غشایی می‌باشد. با این حال برخی روش‌های ذکر شده منجر به حذف کامل آلاینده‌ها به ویژه در مقادیر کم نمی‌شوند. همچنین برخی سیستم‌های تصفیه آب پرهزینه بوده و غشاها به سادگی دچار گرفتگی و تخریب می‌شوند. لذا نیاز به ارائه روش‌های جدید در حذف آلاینده‌های کشاورزی ضروری به نظر می‌رسد.

امروزه نانو تکنولوژی به عنوان یکی از روش‌های حذف آلاینده‌ها کمک فراوانی به جداسازی سموم از آب، هوا، خاک و کرده است. نانو فناوری علم تولید کارآمد مواد و ابزارها با کنترل ابعاد آنها در مقیاس نانومتر و بهره‌برداری از ویژگی‌ها و پدیده‌های جدیدی است که در این مقیاس کوچک ظاهر

می‌شوند. محققین مختلف از فناوری نانو جهت تصفیه آب و حذف آلاینده‌ها استفاده کرده‌اند و به نتایج خوبی دست یافته‌اند.

نانو الیاف رشته های بسیار باریکی هستند که دارای طول بلندی نسبت به قطر خود هستند و به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می‌شوند. نانوالیاف به صورت الیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر تعریف می‌شوند. از جمله ویژگی‌های آنها می‌توان به تخلخل بالا و نسبت سطح به حجم زیاد اشاره کرد (Han *et al.*, 2022).

الکتروریسی یکی از روش‌های ممکن در تولید نانو الیاف پیوسته می‌باشد. نانو الیاف الکتروریسی شده، ویژگی‌های منحصر به فردی را به نمایش می‌گذارند که امکان استفاده از آنها را در بسیاری از کاربردها از جمله پزشکی، سامانه رهایش دارو، پوشش‌های زخم و به ویژه فیلتراسیون جذاب می‌سازد. فیلتراسیون و تصفیه فاضلاب ها با استفاده از نانو الیاف مزایای زیادی نسبت به فیلترهای معمولی دارد. غشاهای بی‌بافت تولید شده از نانوالیاف، حفره‌های خیلی کوچک دارای تخلخل زیاد دارند که راندمان فیلتراسیون آنها را افزایش می‌دهد. این ویژگی باعث شده که محققین مختلف از این مواد برای کاربردهای متنوع فیلتراسیون در زمینه‌های مختلف زیست محیطی و یا صنعتی استفاده کنند (Chen *et al.*, 2022).

نانو ذره اکسید آهن یکی از انواع نانوذرات است که به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود در مقایسه با دیگر نانوذرات، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است؛ این ماده کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های مختلف دارد. (Jabbar *et al.*, 2022) اکسید آهن در ابعاد نانو دارای خاصیت پارامغناطیسی بالا، نسبت سطح به حجم زیاد و زیست سازگاری مناسب است. به دلیل این ویژگی‌های ممتاز، نانوذرات اکسید آهن توسط محققین در حوزه تصفیه ی آب و پساب از آلاینده‌هایی همچون فلزات سنگین، رنگ‌ها و سموم مورد استفاده قرار گرفته‌اند(Babacan *et al.*, 2022) .

روش‌های فیزیکی و شیمیایی متعددی برای تهیه نانوذرات اکسید آهن وجود دارد.(Sachdeva *et al.*, 2022) در سالهای اخیر، توسعه روش‌های سنتز سبز برای سنتز نانو ذرات فلزی به یکی از موضوعات اصلی مطالعه محققان تبدیل شده است. استفاده از ارگانیسم‌های بیولوژیکی مانند میکروارگانیسم‌ها، عصاره‌های گیاهی یا زیست توده گیاهی می‌تواند جایگزین روش‌های شیمیایی و فیزیکی برای تولید نانو ذرات به شیوه سازگار با محیط زیست باشد.(Begum *et al.*, 2020; Ying *et al.*, 2022)

در میان روش‌های رایج، استفاده از عصاره گیاهان مختلف نتایج مثبتی در شکل‌گیری نانو ذرات نشان داد (Hekmati *et al.*, 2020; Safavinia *et al.*, 2021). به طور کلی عصاره گیاهان از متابولیت‌های مختلفی مانند ترپنوئیدها، فنلها، یا کربو هیدرات‌ها تشکیل شده‌اند که به عنوان پایدارکننده و عامل‌های پوشاننده در تهیه نانوذرات عمل می‌کنند، کنترل رشد بلورها می‌باشد، که این ترکیب‌ها مسئول مستقیم انجام واکنش‌های اکسایش کاهش نانو ذرات هستند و به عنوان عوامل پایدار کننده و پوشاننده عمل می‌کنند. برخلاف روش‌های شیمیایی و فیزیکی وقت‌گیر که پیچیدگی‌های مربوط به خود را دارند، استفاده از روش سبز بسیار ساده‌تر و ایمن‌تر است. در واقع روش سنتز سبز بهره گرفتن از اصول و

قواعدی است که بتواند تولید ترکیب‌های مخاطره آمیز را در ساخت ترکیبات و محصول‌های شیمیایی کاهش داده و یا حذف کند (Nair *et al.*, 2022).

یکی از گیاهانی که می‌توان از آن جهت عصاره‌گیری و سنتز سبز نانو ذرات استفاده نمود گیاه درمنه می‌باشد. درمنه با نام علمی ارتمزیا، گیاهی است بوته‌ای و خودرو از خانواده کاسنی‌ها که دارای برگ و گلی معطر و خاصیت دارویی است. شکل آن بوته‌ای و ساقه‌های سخت و چوبی آن، محصور در برگ‌های کوچک پوشیده از کرک سفید می‌باشد. بلندی آن یک یا یک ونیم متر در گونه‌های مختلف متفاوت است، معمولاً گل‌های آن خوشبو و طعم آن تلخ می‌باشد.

جنس درمنه در ایران ۳٤ گونه شناخته شده دارد که از نظر پراکنش وسیع از شاخص‌ترین و با اهمیت‌ترین جنس‌های گیاهی در فلور ایران محسوب می‌شود و در بسیاری از مناطق کشور به ویژه مناطق مرکزی از جمله استان‌های یزد، اصفهان کهکیلویه بویر احمد، خراسان و کرمان یافت می‌شود. برخی از گونه‌های آن از جمله دو گونه درمنه دشتی و کوهی از مهمترین گیاهان علوفه‌ای مراتع محسوب می‌شوند و قابلیت‌ها و کاربردهای صنعتی و دارویی گونه‌های مختلف آن علاوه بر ارزش علوفه‌ای، آنها را مورد توجه ویژه قرار داده است (Ghazaleh Shojaei *et al.*, 2019; Rezaei *et al.*, 2013).

در این تحقیق، از عصاره الکلی گیاه دارویی درمنه جهت تهیه نانو ذرات اکسید آهن به روش سبز با ویژگی سوپر مغناطیسی استفاده شد. سپس این نانوذرات در بافت نانو الیاف تهیه شده به روش الکتروریسی جا داده شد تا نانوالیاف کامپوزیتی حاوی نانوذرات به دست آید. سپس از این ساختار نانو کامپوزیتی جهت حذف سموم کشاورزی اورگانوفسفره از جمله کلرپیریفوس استفاده شده است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد نیاز شامل پلیمر پلی‌لاکتیک اسید با وزن مولکولی ۱۵۰۰۰۰، حلال دی کلرو متان، حلال متانول، نمک کلرید آهن ۲ و کلرید آهن ۳ و اسید کلریدریک با درجه خلوص بالای ۹۵ درصد از شرکت مرک آلمان تهیه شد و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. محلول سم کلرپیریفوس از شرکت سپاهان سم خریداری شد.

تهیه عصاره گیاهی

گیاه درمنه دشتی(ارتمزیا اوشری) پس از جمع‌آوری از مناطق کوهستانی اطراف شهرستان جیرفت، توسط متخصصان گیاه‌شناس دانشگاه شهید باهنر کرمان شناسایی و مورد تأیید قرار گرفت. (Nedialkov, 2019). سپس برگ‌های تازه گیاه با آب مقطر به خوبی شستشو داده شدند و به مدت یک هفته در دمای اتاق بـه دور از نور مستقیم خورشید خشک شدند. برگ‌های خشک شده، در شرایط استریل توسط آسیاب برقی به صورت پودر درآمدند. عصاره‌گیری از برگ‌های گیاه، به وسیله حلال متانول ۸۰٪ با روش خیساندن انجام گرفت. سپس محلول در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت یک ساعت بر روی شیکر به هم زده شد. پس از خنک شدن و انجام عمل فیلتراسیون توسط کاغذ صافی واتمن ٤۲، جهت از بین بردن تمامی ذرات معلق به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله دستگاه سانتریفیوژ با سرعت ۱۰۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. در نهایت، عصاره به دست آمده در ویال‌های استریل و برای استفاده‌های

بعدی در یخچال با دمای تقریبی ۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد (Zai, 2019).

تهیه نانوذرات اکسید آهن

ابتدا مقدار ۲ گرم از نمک کلرید آهن (II) در ۵ میلی‌لیتر اسید کلریدریک حل شد تا محلولی به رنگ زرد مایل به سبز به دست آید. سپس مقدار ۱/۳۵ گرم نمک آهن ۳ در ۵ میلی‌لیتر اسید حل شد تا محلول قهوه‌ای رنگی به دست آید. سپس ٤ میلی‌لیتر از محلول کلرید آهن ۳ و یک میلی‌لیتر از محلول کلرید آهن (II) باهم مخلوط شده و ۵ میلی‌لیتر از عصاره گیاهی درمنه به محیط اضافه شد. به منظور ایجاد محیط قلیایی چند قطره محلول آمونیاک به محیط اضافه شد. بعد از اتمام واکنش مایع روی نمونه صاف شد و نمونه خشک شد تا نانوذرات اکسید آهن به دست آید (Azizi, 2020).

تولید لایه نانوالیاف به روش الکتروریسی

اولین مرحله در تهیه نانوالیاف، تهیه محلول پلیمری از پلیمر پلی لاکتیک اسید و نانوذره است. در این آزمایش، محلول پلیمری با درصد وزنی/وزنی ۱۰ درصد از حل کردن ۱ گرم پلیمر پلی لاکتیک اسید در ۱۰ میلی لیتر حلال دی کلرو متان با گرم کردن روی هیتر تهیه شد. در مرحله بعد مقدار ۰/۱ گرم، از نانوذرات اکسید آهن به ۱۰ میلی‌لیتر از محلول پلیمری افزوده و مخلوط به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی و در دمای محیط قرار گرفت تا محلول کاملاً یکنواختی حاصل گردد.

جهت تهیه نانوالیاف از دستگاه الکتروریسی شرکت نانو آزما، ساخت کشور ایران استفاده شد. این دستگاه مجهز به سامانه تامین کننده ولتاژ بالا به میزان ۳۰ کیلوولت و پمپ الکتروریسی با سرنگ ۵ سی‌سی و یک جمع‌کننده می‌باشد. در این تحقیق، محلول پلیمری داخل یک سرنگ ریخته شد و فاصله سوزن تا جمع‌کننده ۷ سانتی‌متر، ولتاژ دستگاه ۱۷ کیلو ولت، نرخ تزریق ۳ میلی‌لیتر بر ساعت و سرعت چرخش جمع‌کننده ۱۰۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. بعد از یک ساعت کار دستگاه، لایه نازکی از نانوالیاف پلیمری حاوی نانوذرات اکسید آهن بر روی جمع‌کننده تشکیل شد. مورفولوژی و قطر نانوالیاف حاصل از فرایند الکتروریسی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد.

بررسی جذبی نانوالیاف کامپوزیتی

جهت انجام مطالعات جذبی نانوالیاف کامپوزیتی ،ابتدا طول موج بیشترین جذب مربوط به کلرپیریفوس مشخص شد. بدین منظور محلولی با غلظت ppm ۲۰۰ از کلرپیریفوس تهیه شد و جذب آن توسط دستگاه طیف سنج ماورا بنفش/ مرئی قرائت شد. بیشترین جذب محلول در طول موج ۲۹۰ نانومتر مشاهده شد که با اطلاعات مندرج در مقالات مطابقت دارد.

مطالعات جذبی جهت بررسی کارایی نانوالیاف کامپوزیتی با استفاده از مقدار مشخصی از نانو کامپوزیت تهیه شده که در تماس با محلول سم کلرپیریفوس قرار داشت، انجام شد و برای بدست آوردن پارامترهای بهینه جذب ترکیب کلرپیریفوس، از قبیل pH، مقدار جاذب و زمان تماس هر بار یکی از این عوامل مؤثر در جذب را تغییر داده و با ثابت نگه داشتن بقیه فاکتورها، مقدار بهینه تعیین شد. جهت محاسبه درصد جذب از رابطه زیر استفاده شد:

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

در این رابطه، C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی سم کلرپیریفوس را بعد از مدت زمان معین t نشان می‌دهد.

برای مطالعه اثر pH بر میزان جذب کلرپیریفوس توسط نانو کامپوزیت، محلول هایی از کلرپیریفوس با غلظت ppm ۱۰۰در pH های مختلف (۲ تا ١٤) تهیه شد. برای تنظیم pH از محلول های رقیق سود و کلریدریک اسید استفاده شد. به ۵۰ میلی‌لیتر از هر یک از این محلول ها g ۱ جاذب اضافه و به مدت یک ساعت توسط همزن در دمای محیط همزده شد. سپس جاذب واکنش توسط یک آهنربای قوی جدا و محلول بالای آن جهت رسوبگیری کامل در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۳۰۰۰ در مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شد. سپس جذب محلول جهت تعیین غلظت کلرپیریفوس با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۲۹۰ نانومتر مطالعه شد.

به منظور بهینه‌سازی مقدار جاذب، ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول سم کلرپیریفوس با غلظت ppm ۱۰۰ در ۱۰ بشر ریخته شد و مقادیر مختلف از جاذب (به ترتیب ۰/۱ تا ۱ گرم) به محلول اضافه شد و به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس جاذب واکنش توسط سانتریفیوژ جداشد و جذب محلول باقی مانده جهت تعیین غلظت کلرپیریفوس با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۲۹۰ نانومتر مطالعه شد.

به منظور بررسی زمان بهینه جذب سم کلرپیریفوس بر روی جاذب، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ppm ۱۰۰ کلرپیریفوس به مقدار مشخصی از جاذب (۰/۷گرم) در pH= ۸ اضافه شد و پس از قرار گرفتن روی همزن مغناطیسی در زمان های متفاوت (۱۵ تا ۹۰ دقیقه) جاذب واکنش توسط سانتریفیوژ جدا شد و جذب محلول باقی مانده جهت تعیین غلظت کلرپیریفوس با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج بیشینه ۲۹۰ نانومتر مطالعه شد.

تمام مراحل آزمایش بهینه‌سازی پارامترهای جذب یک بار دیگر با نانوالیاف تنها انجام شد و جذب نمونه‌ها قرائت شد تا تفاوت جذب توسط دو نمونه مقایسه شود.

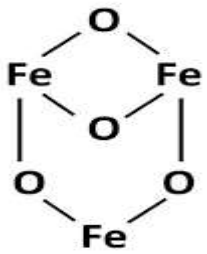
به منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه کلرپیریفوس بر میزان جذب توسط جاذب، محلول‌هایی با غلظت های ppm ۵۰ تا ۱۵۰ نسبت به سم کلرپیریفوس در۷ =pH تهیه شد. به ۱۰۰mL از این محلول‌ها به طور جداگانه مقدار ۰/۷ گرم از هریک از دو جاذب نانو کامپوزیتی و نانو الیاف اضافه و به مدت نود دقیقه بوسیله هم زن مکانیکی هم زده شد. سپس جاذب‌ها از محلول جدا و محلول صاف شده برای تعیین مقدار سم کلرپیریفوس باقیمانده مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج بدست آمده در شکل‌های ٤ تا ٦ خلاصه شده‌اند.

بازیابی نانوکامپوزیت

در این تحقیق به منظور بررسی کارایی نانوالیاف کامپوزیتی، امکان بازیابی و استفاده مجدد آن پس از ۵ نوبت آزمایش بررسی شد. بدین منظور جهت واجذب سم جذب شده بر روی نانو کامپوزیت پس از هر نوبت استفاده، نمونه جاذب در محلول سود ۰,۰۱ مولار به مدت ۲ ساعت در دمای محیط قرار داده شد. سپس جاذب جداسازی شد و پس از شستشو با استن و آب مقطر و خشک کردن مجدداً جهت حذف کلرپیریفوس مورد استفاده قرار گرفت.

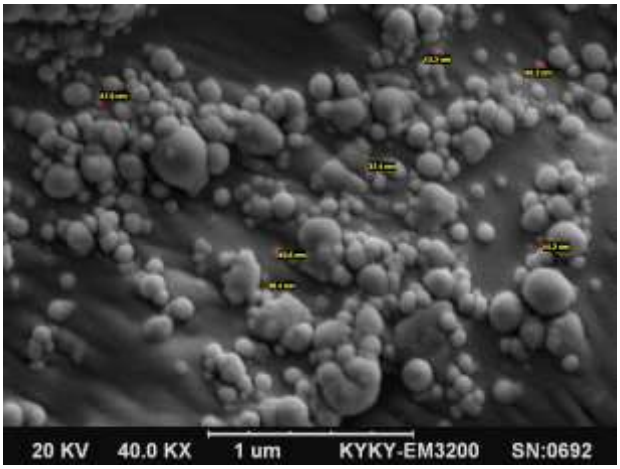
نتایج و بحث

استفاده از ساختارهای نانومتری از جمله نانوالیاف کامپوزیتی به عنوان جاذب میتواند درکاهش آلودگی زیست محیطی به ویژه در مقادیر کم موثر باشد.(de Almeida *et al.*, 2022). در این تحقیق به منظور کاهش مصرف مواد شیمیایی، سنتز سبز نانوذرات اکسید آهن به وسیله عصاره گیاه درمنه انجام شد. تشکیل نانوذرات اکسید آهن در محیط با تغییر رنگ محلول از زرد به قهوه ای و سیاه قابل تشخیص است. عصاره گیاه درمنه شامل طیف زیادی از ترکیبات آلی است که به عنوان عوامل احیا کننده و پایدار کننده باعث تشکیل نانوذرات در محیط می‌شوند (Amjad *et al.*, 2014). مزیت تولید نانو ذرات به روش سبز در این تحقیق، زیست سازگاری، ایمنی، هزینه پایین و نیز کنترل اندازه ذرات است که در مقالات دیگر نیز به آن اشاره شده است (Parveen *et al.*, 2016). تولید نانوذرات اکسید آهن از طریق واکنش زیر انجام میشود که منجر به تشکیل ساختار کمپلکس اکسید مغناطیسی آهن در محیط می‌شود:



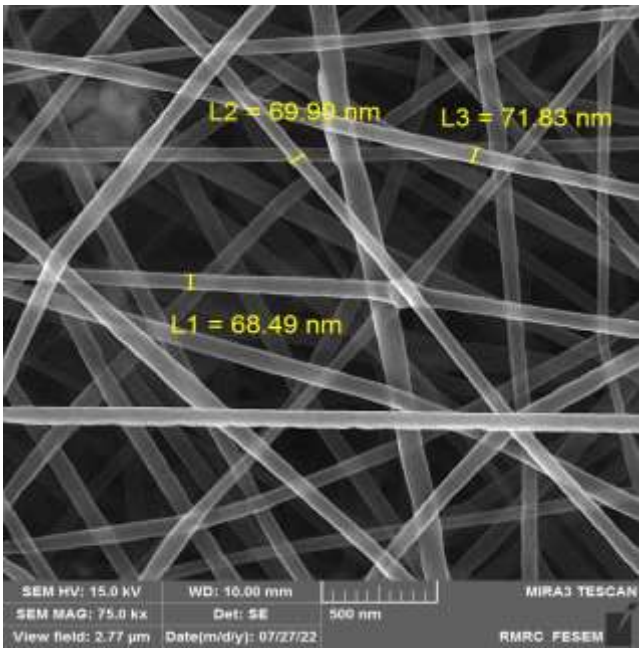
$$FeCl_2+FeCl_3+OH^- \longrightarrow Fe_3O_4$$

مکانیسم تشکیل ترکیب Fe_3O_4 به این صورت است که ابتدا از واکنش نمک های کلرید آهن ۲ و کلرید آهن ۳ در محیط قلیایی هیدروکسید آهن ۲ $Fe(OH)_2$ و هیدروکسید آهن ۳ $Fe(OH)_3$ تشکیل میشود.از واکنش این دوترکیب و با حذف یک مولکول آب ترکیب نهایی Fe_3O_4 به دست می‌آید. به منظور تأیید ساختار نانومتری نانوذرات اکسید آهن تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه تهیه شد. بررسی مورفولوژی نانوذرات اکسید آهن تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM با بزرگنمایی ۴۰ هزار برابر انجام شد. تصاویر SEM نشان می‌دهد میانگین اندازه نانوذرات در این ساختار ۴۰ نانومتر می‌باشد (شکل ۱).



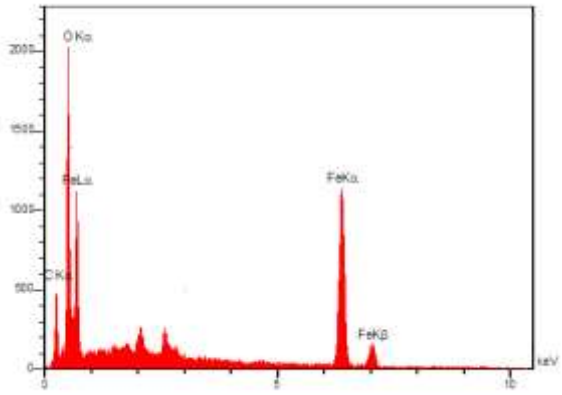
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات اکسید آهن

بررسی مورفولوژی سطح نانو کامپوزیت تهیه شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM با بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر انجام شد. تصاویر SEM نشان دهنده ساختار متخلخل نانو الیاف و نیز وجود نانوذرات در بافت آن می‌باشد. میانگین قطر نانو الیاف در این ساختار ۸۰ نانومتر می‌باشد (شکل ۲).



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوالیاف

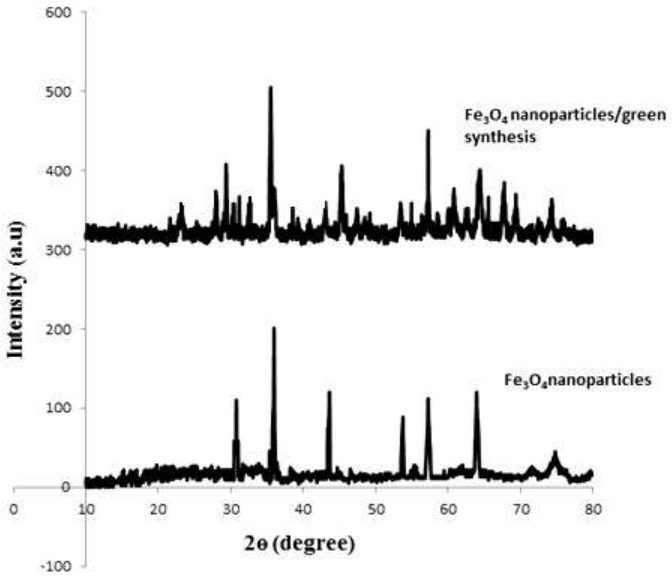
جهت تعیین عناصر موجود در ساختار نانو کامپوزیت آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDS انجام شد. نتایج آنالیز نمونه علاوه بر تایید وجود عنصر آهن، وجود عناصر کربن و اکسیژن را در نمونه نانو جاذب ساخته شده نشان می‌دهد و تثبیت نانوذرات اکسید آهن درون نانو الیاف جاذب را تأیید می‌کند (شکل ۳).



Elt	W%	A%
C	27.39	31.83
O	37.61	49.14
Fe	35.00	19.03

شکل ۳- آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه نانو الیاف کامپوزیتی

همچنین بررسی الگوی به دست آمده از پراش اشعه ایکس XRD در نمونه نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با عصاره گیاهی با نمونه نانوذرات اکسید آهن تجاری نشان می‌دهد پیک‌های نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با عصاره گیاه درمنه با پیک‌های نانوذرات اکسید آهن سنتز شده به روش شیمیایی مطابقت دارند. لذا می‌توان از این روش برای تهیه نانوذرات اکسید آهن استفاده کرد (شکل ٤).

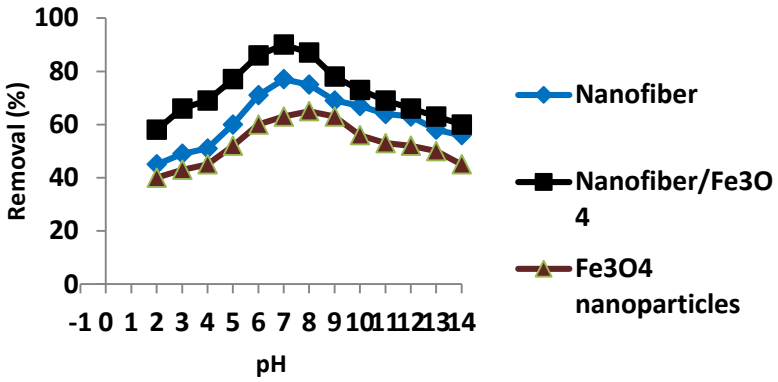


شکل ٤- الگوی پراش اشعه ایکس XRD از نمونه نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با عصاره گیاهی

مطالعات جذبی

به منظور بررسی کارایی این نانو جاذب در حذف سم کلرپیریفوس ، نمونه هایی از نانو کامپوزیت تهیه شده در تماس با سم کلرپیریفوس قرار گرفت و اثرات دما ، pH و زمان و مقدار جاذب برجذب کلرپیریفوس بررسی شد.

شکل ٤ تغییرات pH را در جذب کلرپیریفوس نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین ظرفیت جاذب برای جذب سم کلرپیریفوس در pH خنثی و در محدوده ٦ تا ۸ اتفاق می‌افتد و در pH های پایین و بالا توانایی جاذب برای حذف آلاینده کاهش می‌یابد. لذا با توجه به نتایج آزمایش pH = 7 به عنوان pH بهینه انتخاب شد (شکل۵).

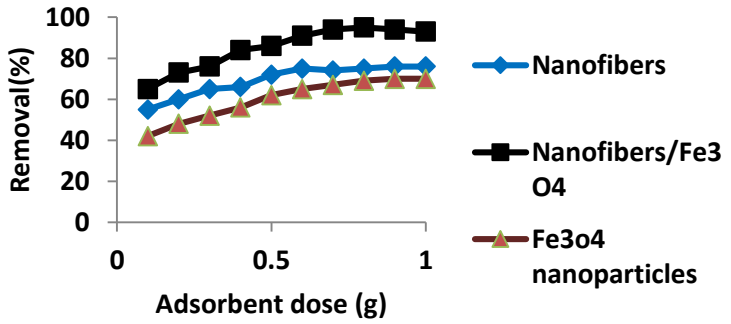


شکل ۵- نمودار تغییرات pH در جذب کلرپیریفوس توسط جاذب نانوکامپوزیتی

بررسی این نتایج نشان می‌دهد در محیط خنثی بیشترین جذب آلاینده توسط جاذب انجام می‌شود. زیرا در محیط اسیدی امکان برهمکنش یون‌های هیدرونیوم با سم کلرپیریفوس وجود دارد و این پدیده باعث در گیر شدن جفت الکترون‌های آزاد ترکیب کلرپیریفوس شده و امکان جذب آن را کمتر میکند. همچنین در محیط قلیایی و pH بالا به دلیل غلظت بالای یونهای OH امکان هیدرولیز سم کلرپیریفوس در محیط بیشتر است و غلظت کلرپیریفوس در محیط کاهش می‌یابد. مشابه این نتایج در مقالات دیگر نیز با بررسی تغییرات pH به دست آمده است. (Vojnović *et al.*, 2022).

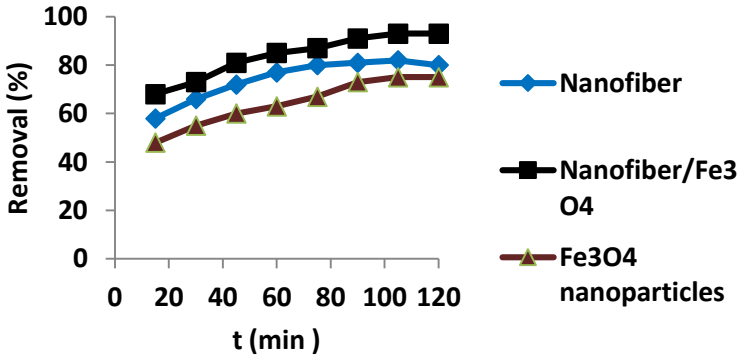
شکل ۵ اثر میزان جاذب را در حذف کلرپیریفوس از محیط آبی نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده میشود با افزایش مقدار جاذب از، ۰/۱ گرم به ۱ گرم میزان جذب سم کلرپیریفوس افزایش پیدا کرد. با افزایش میزان جاذب از ۰/۷ گرم به ۱ گرم تغییر محسوسی در میزان جذب مشاهده نمی‌شود. به همین دلیل میزان ۰/۷ گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد (شکل ٦).

افزایش درصد جذب در این حالت به دلیل افزایش سطح جاذب و به دنبال آن افزایش دسترسی مولکول های ماده جذب شونده به مکان‌های جذب روی سطح جاذب است. نتایج این آزمایش نشان داد با افزایش مدت زمان تماس، درصد جذب افزایش و مقدار کلرپیریفوس موجود در محیط کاهش میابد. بیشترین میزان حذف سم کلرپیریفوس پس از گذشت ۹۰ دقیقه به دست آمد. پس از گذشت این زمان درصد حذف آلاینده تغییر چندانی نمی‌کند که می‌توان آن را نتیجه ایجاد تعادل بین سطح جاذب و مولکول‌های جاذب دانست. این موضوع می‌تواند ناشی از پر شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و ثابت شدن ظرفیت جذب جاذب باشد.



شکل ٦- بررسی اثر میزان جاذب در حذف سم کلرپیریفوس

شکل ٦ اثر زمان تماس جاذب برمیزان حذف کلرپیریفوس را نشان می‌دهد همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، حذف کلرپیریفوس با افزایش زمان تماس افزایش پیدا کرده است. زیرا با افزایش زمان تماس فرصت کافی برای جذب آلاینده بر سطح جاذب وجود خواهد داشت. با این حال با افزایش زمان شیب نمودار به تدریج کم شده و در نهایت مقدار جذب بعد از زمان ۹۰ دقیقه به طور تقریبی ثابت و به تعادل رسیده است. به همین دلیل زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای حذف کلرپیریفوس در نظر گرفته شد (شکل ۷).

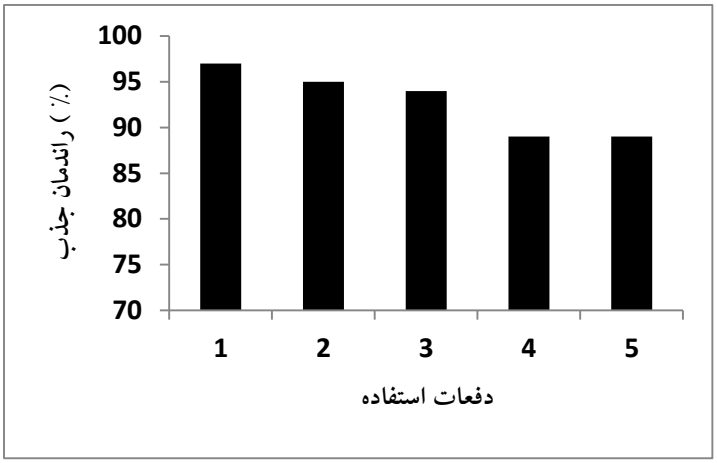


شکل ۷- بررسی اثر زمان تماس جاذب برمیزان حذف کلرپیریفوس

با توجه به نمودار جذب بر حسب زمان (شکل ۷) حداکثر کارایی نانو جاذب در حذف آلاینده بعد از ۱۲۰ دقیقه ۹۳ درصد می‌باشد و نشان می‌دهد این جاذب تا حداکثر غلظت ۱۸٦ را می‌تواند جذب کند و حداقل غلظت باقیمانده ۱٤ ppm می‌باشد.

بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست

شکل ۸ ظرفیت جذب سم کلرپیریفوس توسط جاذب را پس از ۵ بار استفاده نشان می‌دهد.



شکل ۸ - بازیابی نانو کامپوزیت و استفاده مجدد از آن

یکی از ویژگی های جاذب خوب امکان بازیافت و احیای آن می‌باشد. نتایج آزمایشات بازیابی نانوکامپوزیت حاکی از راندمان جذب بالای ۹۳ درصد بعد از سه بار استفاده و جذب حدود ۸۹ درصد بعد از ۵ بار استفاده است. بنابراین این جاذب می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر، ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست جهت حذف سم کلرپیریفوس از منابع آبی استفاده شود.

به منظور تایید ساختار نانو کامپوزیت تهیه شده، آنالیزهای SEM، EDX و XRD انجام شد. هر سه آنالیز انجام شده تثبیت و پایداری نانوذرات اکسید آهن درون بافت نانوالیاف را تایید می‌کند. نتایج نشان داد نانوذرات اکسید آهن به صورت توده های غیر یکنواختی روی سطح نانوالیاف قرار گرفته‌اند و میانگین اندازه ذرات ۲۹ نانومتر می‌باشد. در ادامه به منظور بررسی کارایی این نانو جاذب در حذف سم کلرپیریفوس، نمونه هایی از نانوالیاف به تنهایی و نانوالیاف کامپوزیتی حاوی نانوذرات اکسید آهن در تماس با سم کلرپیریفوس قرار گرفت و اثرات مقدار جاذب، pH و زمان تماس بر جذب کلرپیریفوس بررسی شد. با مقایسه ظرفیت جذب دو جاذب میتوان به وضوح استنباط کرد که با بارگذاری نانوذرات اکسید آهن درون بافت نانوالیاف توانایی جذب کلرپیریفوس به طور چشمگیری افزایش یافته است. این امر نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت ساخته شده علاوه بر داشتن خواص نانوالیاف مانند تخلخل و سطح وسیعی از خلل و فرج و جذب بالا، به دلیل وجود نانوذرات اکسید آهن دارای نسبت سطح به حجم زیادتر میتواند ظرفیت جذب را افزایش دهد.این حالت در ساختارهای دیگر نانوالیاف با تخلخل بالا نیز مشاهده شده است (Mousavi *et al.*, 2018).

نتایج نشان داد بیشترین میزان جذب در pH=7 انجام می‌شود. زیرا در محیط اسیدی امکان برهمکنش یونهای هیدرونیوم با سم کلرپیریفوس وجود دارد و این پدیده باعث در گیر شدن جفت الکترونهای آزاد ترکیب کلرپیریفوس شده و امکان جذب آن را کمتر میکند. همچنین در محیط قلیایی و pH بالا به دلیل غلظت بالای یونهای OH امکان هیدرولیز سم کلرپیریفوس در محیط بیشتر است و غلظت کلرپیریفوس در محیط کاهش می‌یابد. مشابه این نتایج در مقالات دیگر نیز با بررسی تغییرات pH به‌دست آمده است (Vojnović *et al.*, 2022). همچنین با افزایش مقدار جاذب میزان حذف

کلرپیریفوس از محیط افزایش میابد. افزایش درصد جذب در این حالت به دلیل افزایش سطح جاذب و به دنبال آن افزایش دسترسی مولکول های ماده جذب شونده به مکان های جذب روی سطح جاذب است. نتایج این آزمایش نشان داد با افزایش مدت زمان تماس، درصد جذب افزایش و مقدار کلرپیریفوس موجود در محیط کاهش می‌یابد. بیشترین میزان حذف سم کلرپیریفوس پس از گذشت ۹۰ دقیقه به دست آمد. پس از گذشت این زمان درصد حذف آلاینده تغییر چندانی نمیکند که می‌توان آن را نتیجه ایجاد تعادل بین سطح جاذب و مولکول‌های جاذب دانست. این موضوع می‌تواند ناشی از پر شدن مکان‌های فعال روی سطح جاذب و ثابت شدن ظرفیت جذب جاذب باشد. یکی از ویژگی‌های جاذب خوب امکان بازیافت و احیای آن می‌باشد. نتایج آزمایشات بازیابی نانوکامپوزیت حاکی از راندمان جذب بالای ۹۳ درصد بعد از سه بار استفاده و جذب حدود ۸۹ درصد بعد از ۵ بار استفاده است. بنابراین این جاذب می‌تواند به عنوان یک جاذب موثر، ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست جهت حذف سم کلرپیریفوس از منابع آبی استفاده شود.

نتیجه‌گیری

سنتز سبز نانو ذرات اکسید آهن با عصاره گیاهی درمنه می‌تواند به عنوان یک روش موثر جهت تهیه نانوذرات استفاده شود. همچنین قرار دادن این نانوذرات در بافت نانوالیاف پلی لاکتیک اسید منجر به تولید نانو کامپوزیت زیست سازگاری می‌شود که می‌تواند به عنوان سوپر جاذب موثر و ارزان جهت حذف سموم و تصفیه آب های کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد.

REFRENCES

Amjad, L., Boghozian, A. and Shahanipour, K. 2014. Chemical constituents and identification of the essential oil of Artemisia aucheri Boiss. in Iran. *Advances in Environmental Biology*. 8, 2339-2343.

Babacan, T., Doğan, D., Erdem, Ü. and Metin, A.Ü. 2022 .Magnetically responsive chitosan-based nanoparticles for remediation of anionic dyes: Adsorption and magnetically triggered desorption. *Materials Chemistry and Physics*. 284, 126032.

Begum, Q., Kalam, M., Kamal, M. and Mahboob, T. 2020. Biosynthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Derived from Aloe barbadensis Miller Leaf Extract. *Iranian Journal of Biotechnology*. 18(2), 74-81.

Chen, K., Hu, H., Zeng, Y., Pan, H., Wang, S., Zhang, Y., Shi, L., Tan, G., Pan, W. and Liu, H. 2022. Recent advances in electrospun nanofibers for wound dressing. *European Polymer Journal*. 178, 111490.

de Almeida, D.S., Martins, L.D. and Aguiar, M.L. 2022. Air pollution control for indoor environments using nanofiber filters: A brief review and post-pandemic perspectives. *Chemical Engineering Journal Advances*. 11, 100330, 52-66.

Foong, S.Y., Ma, N.L., Lam, S.S., Peng, W., Low, F., Lee, B.H.K., Alstrup, A.K.O. and Sonne, C. 2020. A recent global review of hazardous chlorpyrifos pesticide in fruit and vegetables:

Prevalence, remediation and actions needed. *Journal of Hazardous Materials*. 400, 123006, 121-130.

Ghazaleh Shojaei, B., Abbas Akhavan, S., Robab Rafiei, T. and Kambiz, T. 2019. The combined effects of ethanolic extract of Artemisia aucheri and Artemisia oliveriana on biofilm genes expression of methicillin resistant Staphylococcus aureus. *Iranian Journal of Microbiology*. 10, 6, 32-39.

Han, W.-H., Wang, M.-Q., Yuan, J.-X., Hao, C.-C., Li, C.-J., Long, Y.-Z. and Ramakrishna, S. 2022. Electrospun aligned nanofibers: A review. *Arabian Journal of Chemistry*. 15(11), 1041931-1041940.

Hekmati, M., Hasanirad, S., Khaledi, A. and Esmaeili, D. 2020. Green synthesis of silver nanoparticles using extracts of Allium rotundum l, Falcaria vulgaris Bernh, and Ferulago angulate Boiss, and their antimicrobial effects in vitro. *Gene Reports.* 19, 100589.

Inobeme, A., Nayak, V., Mathew, T.J., Okonkwo, S., Ekwoba, L., Ajai, A.I., Bernard, E., Inobeme, J., Mariam Agbugui, M. and Singh, K.R.B. 2022. Chemometric approach in environmental pollution analysis: A critical review. *Journal of Environmental Management.* 309, 114653-114660.

Jabbar, K.Q., Barzinjy, A.A. and Hamad, S.M. 2022. Iron oxide nanoparticles: Preparation methods, functions, adsorption and coagulation/flocculation in wastewater treatment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.* 17, 100661.

Mousavi, S., Deuber, F., Petrozzi, S., Federer, L., Aliabadi, M., Shahraki, F. and Adlhart, C. 2018. Efficient dye adsorption by highly porous nanofiber aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 547, 117-125.

Nair, G.M., Sajini, T. and Mathew, B. 2022. Advanced green approaches for metal and metal oxide nanoparticles synthesis and their environmental applications. *Talanta Open.* 5, 100080.

Parveen, K., Banse, V. and Ledwani, L. 2016. Green synthesis of nanoparticles: Their advantages and disadvantages. *AIP Conference Proceedings.* 1724(1), 020048, 445-453.

Rezaei, A., ShekarForoush, S., Changizi Ashtiyani, S., Aqababa, H., Zarei, A., Azizi, M. and Yarmahmodi, H. 2013. The effects of Artemisia aucheri extract on hepatotoxicity induced by thioacetamide in male rats. *Avicenna J Phytomed.* 3(4), 293-301.

Sachdeva, V., Monga, A., Vashisht, R., Singh, D., Singh, A. and Bedi, N. 2022. Iron Oxide Nanoparticles: The precise strategy for targeted delivery of genes, oligonucleotides and peptides in cancer therapy. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* . 74, 103585.

Safavinia, L., Akhgar, M.R., Tahamipour, B. and Ahmadi, S.A. 2021. Green Synthesis of Highly Dispersed Zinc Oxide Nanoparticles Supported on Silica Gel Matrix by Daphne oleoides Extract and their Antibacterial Activity. *Iranian Journal of Biotechnology.* 19(1), 86-95.

Vojnović, B., Cetina, M., Franjković, P. and Sutlović, A. 2022. Influence of Initial pH Value on the Adsorption of Reactive Black 5 Dye on Powdered Activated Carbon: Kinetics, *Mechanisms, and Thermodynamics. Molecules*. 27(4), 302-311.

Xu, H., Jia, Y., Sun, Z., Su, J., Liu, Q.S., Zhou, Q. and Jiang, G. 2022. Environmental Pollution, A Hidden Culprit for Health Issues. *Eco-Environment & Health*.12, 110-119.

Ying, S., Guan, Z., Ofoegbu, P.C., Clubb, P., Rico, C., He, F. and Hong, J. 2022. Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations. *Environmental Technology & Innovation* .102336, 26, 250-262.

Sustainable Agricultural Science Research /Vol. 2/No. 3/Fall 2022/P: 30-44

https://www.sarj.iauk.ac.ir

Green Synthesis of Biocompatible Nanocomposite Containing Iron Oxide Using the Extract of the Artemisia Plant and Its Application in the Removal of Organophosphorus Toxins from Agricultural Waters

Roya Behrooz[1], Nahid Rastakhiz[*2], Dadkhoda Ghazanfari[3], Enayatollah Sheikhhosseini[3] and Sayed Ali Ahmadi[2]

[1] Ph.D. Student, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran
2 Assistant Professor, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran
[3] Associate Professor, Department of Chemistry, Kerman Branch, Islamic Azad University, Kerman, Iran
* Corresponding Author's Email: n.rastakhiz@iauk.ac.ir
(Received: September. 14, 2022 – Accepted: December. 21, 2022)

ABSTRACT

Today, the widespread use of organophosphorus insecticides such as chlorpyrifos in agriculture has caused serious environmental problems, and it seems necessary to provide a solution to eliminating these substances. Iron oxide nanoparticles are one of the types of nanoparticles that are widely used in the environment due to their good magnetic properties and ability to absorb pollutants. Nanoparticles are prepared in different ways. Recently, the use of green synthesis methods of nanoparticles using plant extracts has attracted the attention of researchers due to its compatibility with the environment. In this research project, the green synthesis of iron oxide nanoparticles in the matrix of polylactic acid nanofibers was prepared with the plant extract of Artemisia as an effective and cheap super absorbent for agricultural water treatment. Then, the effect of this adsorbent in the removal of chlorpyrifos poison and the effect of variables affecting absorption such as contact time, amount of adsorbent, temperature and pH in this process were investigated. Analysis of the structure of the composition showed that iron oxide nanoparticles are well stabilized in polylactic acid nanofibers and the average size of nanoparticles is 29 nanometers. Also, the results of the absorption test by nano adsorbent showed that the maximum amount of absorption to remove chlorpyrifos is done at pH=7 and with an amount of 0.7 grams of adsorbent, and the prepared adsorbent can be reused after 5 times of recycling. Therefore, it can be concluded that due to the presence of iron oxide nanoparticles, the nanocomposite made can increase the absorption capacity of agricultural toxins.

Keywords: Iron oxide, Plant extract, Chlorpyrifos, Nanofibers, Nanocomposite