

مقاله پژوهشی

سنتز سبز و مشخصه‌یابی نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از عصاره آبی تفاله چای و کاربرد آن در تهیه نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/Cellulose$

امیر عزیزی*^۱ و کاوه خسروی^۲

۱- شیمی کاربردی، گروه آموزشی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

۲- شیمی آلی، گروه آموزشی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۶/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۸/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۹/۲۸

چکیده

در این مطالعه، نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی به روش سبز و با استفاده از عصاره آبی تفاله‌های چای به عنوان عامل کاهنده تولید و در ادامه از آن‌ها به منظور تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی و زیست تخریب‌پذیر $Fe_3O_4/Cellulose$ استفاده شد. نانوساختارهای تهیه شده با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis، FTIR، XRD، SEM، TEM، TGA و VSM مشخصه‌یابی و باهم مقایسه شدند. داده‌های حاصل از آنالیزهای صورت گرفته نشان دادند که نانوکامپوزیت سنتز شده دارای ساختاری کروی با میانگین اندازه ذرات ۱۵/۵ nm می‌باشد که در مقایسه با اندازه نانوذرات Fe_3O_4 خالص از میانگین کمتری ۲۸ nm، برخوردار هستند. این نتایج همچنین نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده دارای مقاومت حرارتی بالاتری (۸۰۰-۴۵۰ °C) در مقایسه با سلولز خالص می‌باشد. خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت ۲۵ emu/g تعیین شد که کمتر از مقدار بدست آمده در نانوذرات Fe_3O_4 خالص (۴۵ emu/g) بود. در ادامه ظرفیت تورمی مورد مطالعه قرار گرفت و ۱۳۹/۳ g/g تعیین گردید، که بیشتر از ظرفیت تورمی محاسبه شده برای سلولز خالص (۶۶/۸ g/g) بود. با توجه به نتایج بدست آمده در این مطالعه، نانوکامپوزیت تهیه شده به دلیل برخورداری از ویژگی‌های مناسب و قابل قبولی از قبیل ظرفیت جذب بالای آب، قابلیت انتقال کنترل شده به صورت مغناطیسی و زیست تخریب‌پذیری برای استفاده در فناوری‌های مختلف از قبیل دارورسانی و تصفیه آب پیشنهاد شد.

واژه‌های کلیدی: سنتز سبز، تفاله چای، نانوکامپوزیت، $Fe_3O_4/Cellulose$.

۱- مقدمه

به شکل، اندازه و توزیع آن‌ها، دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفرد و مطلوب تری از جمله سطح ویژه، رفتار مکانیکی، مغناطیسی، حرارتی، الکتریکی و نوری، در مقایسه با مواد مشابه در ابعاد توده‌ای هستند [۲-۵]. این خواص ویژه،

نانومواد ذراتی هستند که حداقل در یک بعد دارای اندازه‌ای کمتر از ۱۰۰ nm می‌باشند [۱]. این ساختارهای ویژه با توجه

* عهده‌دار مکاتبات: امیر عزیزی

نشانی: گروه آموزشی شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک

تلفن: ۰۸۶-۳۲۶۲۷۵۲۸، دورنگار: ۰۸۶-۳۲۶۲۷۵۲۸، پست الکترونیکی: a-azizi@araku.ac.ir

گیاهی در تولید نانوذرات بدلیل توانایی کنترل اندازه و شکل نانوذرات و همچنین امکان تولید در حجم بالا در مقایسه با سایر عوامل بیولوژیکی مناسب تر ارزیابی شده‌اند [۱۷].

سنتز نانوذرات با استفاده از عصاره‌های گیاهی یک فرآیند خارج سلولی است که در آن عصاره استخراجی از گیاهان بطور مستقیم برای سنتز نانوذرات استفاده می‌شوند [۶]. در بیوسنتز نانوذرات فلزی با استفاده از عصاره گیاه، سه پارامتر مهم، (۱) نمک فلزی، (۲) یک عامل کاهش دهنده و (۳) ثبات یا محدود کردن عامل برای کنترل اندازه از نانوذرات جلوگیری از تجمع آن‌ها مهم است [۱۸]. بسیاری از زیست مولکول‌ها در گیاهان مانند پروتئین‌ها، آنزیم‌ها، اسیدهای آمینه، کربوهیدرات‌ها، آلکالوئیدها، ترپنوئیدها، تانن‌ها، ساپونین‌ها، ترکیبات فنل، عامل کاهنده قند و ویتامین‌ها می‌تواند در کاهش زیستی، تشکیل و تثبیت نانوذرات فلزی دخیل باشد. یون‌های فلزی به متابولیت‌های کاهش و عوامل ثبات دهنده متصل می‌شوند و به اتم‌های فلزی کاهش می‌یابند، و نهایتاً با توجه به ویژگی‌های منحصربفردشان برای مقاصد مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۹،۲۰].

امروزه استفاده از نانوذرات علیرغم وجود ویژگی‌ها ممتاز در آن‌ها با محدودیت‌هایی نیز مواجه است. از جمله این محدودیت‌ها دشواری جداسازی و جمع‌آوری آن‌ها بدلیل اندازه کوچک و پراکنندگی بالای آن‌ها در محیط‌های مورد استفاده می‌باشد. برای غلبه بر این محدودیت‌ها پژوهش‌های بسیاری در سراسر دنیا انجام شده است. تلاش برای ساخت نانوذرات و نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی یکی از راهکارهای رفع عیوب استفاده از نانوذرات است. اخیراً نانوذرات مغناطیسی مبتنی بر اکسید آهن بطور گسترده‌ای در برنامه‌های کاربردی زیست محیطی و پزشکی از قبیل جداسازی و تصفیه آلاینده‌های رنگی، دارویی و فلزات سنگین، همچنین برجسب دار کردن و سامانه‌های دارورسانی استفاده می‌شوند. از میان تمام نانو ساختارهای اکسید آهن، مگنتیت (Fe_3O_4) با توجه به خواص مغناطیسی و الکترونیک فوق‌العاده آن بیشتر

باعث گردیده تا از آن‌ها در علوم مختلف از قبیل پزشکی، زیست محیطی، اپتیک و الکترونیک و غیره بطور گسترده استفاده گردد [۶،۷]. کاربردهای نانوذرات در علوم مختلف به ویژگی‌های آن‌ها مانند اندازه، شکل، ساختار، بار سطحی، تخلخل سطح و ترکیب آن‌ها بستگی دارد [۸]. بنابراین، خواص آن‌ها را می‌توان با تغییر در سطح، اندازه و ساختار آن‌ها از طریق به کارگیری گروه‌های عملکردی مختلف تغییر داد [۹،۱۰]. روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی برای سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات وجود دارد، که به کارگیری هر کدام از این روش‌ها می‌تواند منجر به ایجاد ویژگی خاصی در نانوذرات تولیدی جهت کاربردی ویژه گردد [۱۱،۱۲]. در دهه‌های اخیر علاقه به تولید نانومواد به روش‌های شیمیایی بدلیل سادگی بیشتر از روش‌های فیزیکی است، اما توجه به این نکته اهمیت دارد که روش‌های یاد شده عمدتاً گران، نیازمند به مصرف بالای انرژی و مواد شیمیایی گاه‌سَمی و خطرناک هستند؛ که ورود باقیمانده آن‌ها برای محیط زیست قطعاً مضر و خطرناک است. ضمن اینکه استفاده از این روش‌های شیمیایی در تولید نانوذرات می‌تواند موجب تولید چندین محصول جانبی و مواد زائد شود که استفاده از آن‌ها را در زمینه زیست پزشکی، با محدودیت روبرو می‌سازد [۱۳]. در سال‌های اخیر محققین با ارائه روش‌های بیولوژیکی (سبز)، برای سنتز نانومواد خصوصاً نانوذرات فلزی و اکسیدهای آن‌ها به برخی از محدودیت‌ها و معایب سایر روش‌های سنتز نانوذرات بخصوص روش‌های شیمیایی فائق آمده‌اند. روش‌های بیولوژیکی که از آن به عنوان راهکاری سازگار با محیط زیست، اقتصادی، بدون نیاز به صرف وقت و انرژی زیاد یاد می‌شود، با بکارگیری برخی ارگانیسم‌های طبیعی (باکتری‌ها، جلبک‌ها، ویروس‌ها و ...) و یا ترکیبات استخراجی از گیاهان به عنوان عوامل کاهنده و پایدارساز که جایگزین ترکیبات شیمیایی سمی و خطرناک می‌شوند، روند تولید نانوذرات را ساده، کم هزینه و سلامت نموده است [۱۴-۱۶]. امروزه مشخص گردیده که استفاده از عوامل

جدول ۱: تازه ترین گزارشات موجود در خصوص سنتز سبز نانوذرات اکسید آهن با استفاده از عصاره های گیاهی.

ردیف	تکنیک های شناسایی	مغناطیسی (emu/g)	اندازه (nm)	شکل	ساختار	گیاه	ردیف
[۳۰]	XRD, FTIR, SEM, VSM, RAMAN	۲۴	۱۳	کروی	Fe ₃ O ₄	Gram bean	۱
[۳۱]	UV-Vis, VSM, XRD, FTIR, SEM, DSL	۵۳	<۵۰	کروی	Fe ₃ O ₄	Quince seed	۲
[۳۲]	UV-Vis, XRD, FTIR, SEM, RAMAN	-	۱۳/۵	نیمه کروی	Fe ₃ O ₄	cynara cardunculus	۳
[۳۳]	UV-Vis, XRD, FTIR, BET, TEM, EDS	-	۸۵	کروی	Fe ₃ O ₄	Calliandra haematocep hala	۴
[۳۴]	XRD, FTIR, SEM, TEM, VSM, EDS	۵۳/۳	۵/۸	مکعبی	Fe ₃ O ₄	Juglans regia green husk	۵

نوشیدنی سالم شناخته شده است.

تفاله های چای پس از تهیه و مصرف چای، از آن باقی می ماند که در نهایت به عنوان زباله محسوب می شود. دفع تفاله های چای نه تنها باعث آلودگی محیط می شود، بلکه به نوعی از دست دادن منابع با ارزش محسوب می شود [۳۵]. برای مقابله با این مشکل، طی چند دهه گذشته، برخی محققان امکان استفاده مجدد از این تفاله ها را مورد بررسی قرار داده اند [۳۶، ۳۷].

استخراج و کاربرد ترکیبات طبیعی باقیمانده در این تفاله ها که عمدتاً دارای ساختارهای پلی هیدروکسی (فلاونوئیدی و تریپنی)، هستند و به عنوان عوامل کاهنده و پایدارساز غیرسمی و دوستدار محیط زیست در سنتز سبز مناسب ارزیابی شده اند شاید یکی از اقدامات مناسب در جهت استفاده از این زباله خانگی باشد.

علاوه بر این پیش تر اشاره شد که اکسیدهای آهن از طریق اصلاح سطح توسط مواد معدنی یا پلیمری در تولید نانو کامپوزیت های مغناطیسی کاربرد دارند. تا آنجائیکه نانو کامپوزیت های فراوانی با بکارگیری نانوذرات اکسید آهن

مورد توجه قرار گرفته است [۲۱]. بیشتر مطالعات تحقیقاتی روی سنتز نانوذرات اکسید آهن متمرکز بر روش های ساخت با بهره گیری از مواد شیمیایی با خلوص آزمایشگاهی به عنوان عوامل کاهش دهنده می باشد، که اغلب سمی، گران قیمت و خطرناک برای محیط زیست هستند. امروزه محققین زیادی، سنتز زیستی یا سبز این نانوذرات را به عنوان یک رویکرد جایگزین و دوستدار محیط زیست مطرح نموده اند. با انتخاب و بکارگیری پوشش دهنده های مناسب با ظرفیت جذب بالا می توان نانو کامپوزیت های مغناطیسی برای مقاصد متنوعی تولید نمود [۲۹-۲۲]. استفاده از عصاره های گیاهان مختلفی در سنتز سبز نانوذرات از جمله اکسیدهای مغناطیسی آهن گزارش شده است که برخی از آخرین تحقیقات صورت گرفته و نتایج آن ها در جدول ۱ ارائه شده است.

علی رغم وجود تحقیقات فراوان در این خصوص تولید نانوذرات مشخص شد که تابحال گزارشی که در آن از پسماند و تفاله های چای مصرف شده برای تهیه نانوذرات مغناطیسی آهن استفاده شده باشد، وجود ندارد. چای یکی از محبوب ترین نوشیدنی ها در جهان است و به عنوان یک

بهداشتی و تفاله‌های چای خانگی به عنوان مواد اولیه طبیعی که سالانه مقادیر بالایی از آن‌ها به عنوان دورریز دفع و منجر به از بین رفتن سرمایه‌های ملی می‌شود بود، ضمن اینکه شناخت و کنترل بهتر پارامترهای موثر بر خواص حاصل در نانو کامپوزیت‌های بستر سلولزی تقویت شده با نانوذرات مغناطیسی آهن (سنتز شده به روش سبز توسط عصاره آبی تفاله‌های چای) و پیشنهاد آن برای مصرف در فناوری‌های مختلف از دیگر اهداف مهم طراحی و اجرای این پژوهش بود.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

با توجه به اهداف مدنظر در این پژوهش از مواد شیمیایی زیر استفاده شد. سولفات آهن (III) سه آبه $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ، هیدروکسید لیتیم (LiOH) ، اوره $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})$ ، اتانل $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ که همگی دارای خلوص تجزیه‌ای و از شرکت شیمیایی مرک تهیه شده بودند. پسماند پنبه بهداشتی به عنوان منبع سلولزی، تفاله‌های چای خانگی و آب مقطر دوبار تقطیر با هدایت کمتر از ۰/۰۱ میکرو زیمنس که جهت تهیه کلیه محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- آماده‌سازی عصاره

تفاله‌های چای جمع‌آوری شده از آشپزخانه‌های خانگی پس از خشک شدن تا حد ممکن خورد و سپس ۱۰ g از آن با ۱۰۰ mL آب مقطر دوبار تقطیر در داخل یک بشر برای مدت ۶۰ min تا دمای 80°C حرارت داده شد، مشابه با روش آماده‌سازی گزارش شده برای دیگر عصاره‌های گیاهی [۳۰، ۳۱]. عصاره استخراج شده به منظور حذف اجزای درشت و معلق از کاغذ صافی واتمن شماره یک عبور داده شد. مایع جمع‌آوری شده در زیر صافی، به درون شیشه‌ای تیره منتقل و در دمای 4°C برای استفاده در مراحل بعدی نگه‌داری شد.

و اصلاح‌کننده‌های معدنی یا پلیمری جهت مصارف مختلف تهیه شده است. برخی از تازه‌ترین تحقیقات صورت گرفته در این خصوص به شرح زیر است:

ساخت نانو کامپوزیت $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$ با استفاده از عصاره گیاه *Centaurea cyanus* و استفاده از آن به عنوان کاتالیزور برای حذف ترکیبات آلی [۳۸]، سنتز سبز نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}$ با استفاده از عصاره *Carum Carvi L. Seeds* با هدف تولید یک ترکیب آنتی‌باکتریال [۳۹]، تهیه نانو کامپوزیت $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ با استفاده از عصاره *Punica Granatum peel* و مصرف آن به عنوان کاتالیزوری برای حذف ترکیبات آلی از پساب‌ها [۴۰] و همچنین تولید نانو کامپوزیت پلیمری $\text{LDH}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVA}$ و مصرف آن جهت حذف رنگزای متیل اورنژ [۴۱] از جمله این مطالعات است.

با این وجود پس از بررسی در منابع مشخص گردید که گزارشات محدودی در خصوص سنتز سبز و پاک نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ در منابع موجود است. سنتز هیدروژل $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ به روش هیدروترمال و کاربرد آن در فرآیند شبه فتون جهت تخریب رنگزای رودامین B [۴۲]، سنتز یک مرحله‌ای نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ به منظور تخریب کاتالیزوری رنگزای متیلن بلو [۴۳]، سنتز نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ به روش سونوشیمیایی در غیاب گازهای خنثی [۴۴] و همچنین تولید نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}/\text{Polyvinyl Alcohol}$ و کاربرد آن به عنوان یک جاذب و کاتالیزور کارآمد برای حذف متیلن بلو در یک فرآیند شبه فتون [۴۵]، از مهمترین مطالعات انجام شده در این خصوص هستند، که در تمامی مطالعات ذکر شده سنتز نانو کامپوزیت با روشی به غیر روش سبز و بکارگیری عوامل کاهنده طبیعی بوده است.

فلذا هدف از این مطالعه امکان‌سنجی ساخت آسان، اقتصادی، و سبز نانو کامپوزیت زیست تخریب‌پذیر و مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ با استفاده از پسماند‌های سلولزی

۲-۳- انحلال سلولز

برای انحلال پنبه به عنوان منبع تامین سلولز، ابتدا ۵ g هیدروکسید لیتیم و سپس ۱۵ g اوره به ۸۰ mL آب دوبار تقطیر اضافه و دمای مخلوط تهیه شده تا ۱۲/۵ °C - پایین آورده شد. در ادامه ۵ g پنبه به آن اضافه و بعد از ۱۰ min دقیقه همزدن، اجزای حل نشده از محلول توسط سانتریفیوژ جدا شد و محلول شفاف جدا شده در این مرحله در دمای ۴ °C جهت استفاده های بعدی ذخیره شد [۴۶].

۲-۴- سنتز نانوذرات Fe₃O₄

برای سنتز نانوذرات اکسید آهن مگنتیت (Fe₃O₄) از روش Venkateswarlu و همکاران، با کمی تغییرات و بهینه سازی در غلظت های اولیه از مواد، استفاده شد [۲۵]. برای این منظور سنتز نانوذرات، ابتدا مقدار ۲۰ mL از محلول ۰/۱ M مولار سولفات آهن (III) به داخل یک ارلن ۱۰۰ mL منتقل و سپس به آن ۲۰ mL عصاره آبی استخراج شده از تفاله های چای به صورت قطره قطره اضافه و محلول برای مدت زمان ۵ min تا دمای ۸۰ °C حرارت داده شد.

رنگ محلول اولیه به سرعت شروع به تیره شدن نمود که این تغییر رنگ به نوعی نشان دهنده تشکیل نانوذرات آهن بود، در ادامه نانوذرات تشکیل شده که دارای رنگ سیاه بودند توسط یک آهنربای خارجی قوی از محیط واکنش خارج و دو مرتبه به ترتیب با آب مقطر دوبار تقطیر و اتانل شستشو شدند. نانوذرات شستشو داده شده سپس در داخل آونی با دما ۷۰ °C برای مدت ۱ h خشک شدند.

۲-۵- سنتز نانوکامپوزیت Fe₃O₄/Cellulose

برای تهیه نانوکامپوزیت Fe₃O₄/Cellulose از روش Duan و همکاران با اعمال کمی تغییرات، که شامل بهینه سازی در برخی از پارامترهای فیزیکی و یا شیمیایی بود، استفاده شد [۴۷]. برای این منظور ابتدا نانوذرات Fe₃O₄ حداکثر به نسبت ۵ w/w % به داخل محلول شفاف سلولز تهیه شده در مراحل قبلی اضافه و سعی شد تا با استفاده از یک همزن

مکانیکی بطور یکنواخت در آن پراکنده شوند.

سپس مخلوط تهیه شده بر روی سطح یک صفحه شیشه ای اجرا شد. جداسازی از طریق غوطه وری آن ها در حمامی از اتانل صورت گرفت. نانوکامپوزیت جدا شده توسط آب مقطر شستشو و جهت آزمایشات بعدی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۶- تعیین مشخصات

به منظور رهگیری، تایید سنتز و مشخصه یابی نانوذرات از Fe₃O₄ و نانوکامپوزیت Fe₃O₄/Cellulose، از دستگاه های مختلفی از قبیل طیف سنج اسپکتروفوتومتر (UV-Vis مدل Bruker XB20) و تبدیل فوریه مادون قرمز FTIR شرکت Bruker مدل ALPHA)، پراش پرتو ایکس (XRD شرکت Malvern-Panalytical مدل X'Pert PRO MPD)، میکروسکوپ های الکترونی روبشی (TESCAN SEM مدل MIRA III) و عبوری (TEM شرکت PHILIPS، مدل CM 120TEM)، آنالیز حرارتی (TGA-DSC مدل ZF-DSC-D2) و آزمایش های مرتبط با سنجش خاصیت مغناطیسی (VSM) شرکت دانش پژوه کاشان مدل MDK بهره گرفته شد.

۲-۷- اندازه گیری میزان تورم

مقدار ۰/۱ g از نانوکامپوزیت در داخل یک کیسه چای لپتون ریخته و سپس کیسه حاوی نانوکامپوزیت در داخل ظرفی حاوی ۲۰۰ mL آب دوبار تقطیر برای مدت ۳ h قرار داده شد. پس از گذشت زمان تعیین شده کیسه از داخل ظرف خارج و بعد از ۵ min آویزان شدن و حذف آب اضافی و ثابت شدن وزن، توزین شد؛ و در ادامه میزان تورم تعادلی نانوکامپوزیت، بر اساس رابطه (۱) محاسبه گردید.

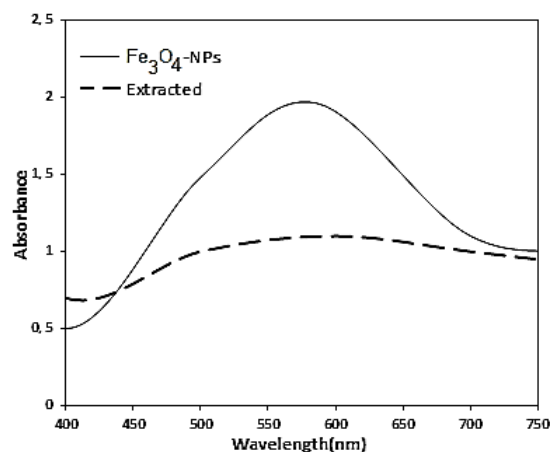
$$\text{میزان تورم } \left(\frac{g}{g}\right) = \frac{W_d - W_s}{W_d} \quad (1)$$

در این رابطه W_d و W_s به ترتیب وزن نانوکامپوزیت خشک و مرطوب می باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز و طیف‌سنجی اسپکتروفوتومتری ماوری
بنفش (UV-Vis)

بررسی در این مرحله پس از افزودن عصاره استخراجی تفاله‌های چای به محلول مایی سولفات آهن (III)، مشاهده شد که رنگ محلول اولیه همزمان با تشکیل نانوذرات نامحلول در آن بلافاصله شروع به تغییر نمود و در نهایت از زرد به سیاه تغییر یافت، که نشان دهنده سنتز موفق نانوذرات اکسید آهن بود، که این تغییرات با نتایج فعالیت‌های صورت گرفته توسط Latha و همکاران [۲۳]، Makarov و همکاران [۲۴] و دیگر مطالعات انجام شده در این راستا مشابهت دارد [۲۵]. با این حال در حین فرآیند سنتز از محلول‌های حاصل طیف‌سنجی اسپکتروفوتومتری UV-Vis به عمل آمد (شکل ۱)، و ماکزیمم جذبی در محدوده طول موج ۵۰۰-۷۰۰ nm که نشان دهنده وجود نانوذرات اکسید آهن بود (به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی) مشاهده و ثبت شد [۲۶، ۲۷].

شکل ۱: طیف UV-Vis عصاره و نانوذرات Fe₃O₄.

بی تردید ثبت و مشاهده خطوط جذبی قوی در این مطالعه که از نظر موقعیت مکانی مشابه با خطوط جذبی ثبت و گزارش شده توسط دیگر محققین از جمله Prasad و همکاران [۲۶] و Niraimathee و همکاران [۲۷] است، که سنتز سبز نانوذرات اکسید آهن را مورد بررسی قرار داده‌اند، نشان

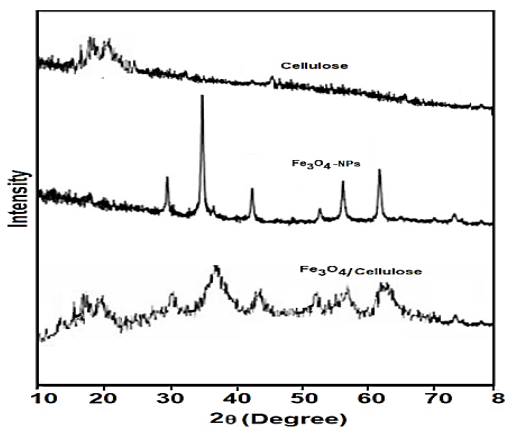
دهنده سنتز و تولید موفق نانوذرات اکسید آهن و توانایی عصاره تفاله‌های چای بواسطه حضور ترکیبات پلی فنلی، در این تحقیق می‌باشد.

۳-۲- نتایج و تحلیل طیف‌های مادون قرمز (FTIR)

در شکل (۲) طیف مادون قرمز سلولز خالص ارائه شده است. تعداد نوارهای جذبی مشخص در عدد موج‌های ۱۰۴۴/۷۵ cm⁻¹ و ۱۳۷۸/۶۶، ۱۴۳۶/۴۵، ۲۹۲۱/۳۴۲۸-۴۲/۶۵، به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های O-H و C-H، ارتعاشات خمشی و تغییر یافته C-H و ارتعاشات خمشی گروه C-O می‌باشند [۴۸، ۴۹]. نوارهای جذبی معرفی شده برای سلولز خالص در الگوی طیف FTIR نانوکامپوزیت تهیه شده نیز مشاهده شدند. در این شکل همچنین نوارهای جذبی در محدوده عدد موج‌های ۵۵۰-۶۵۰ cm⁻¹ بدلیل ارتعاشات خمشی گروه Fe-O در طیف FTIR تهیه شده از نانوذره Fe₃O₄ قابل مشاهده است. این نکته قابل اشاره است که نوار جذبی ذکر شده در ناحیه ۵۷۰ cm⁻¹ در الگوی طیف FTIR نانوکامپوزیت Fe₃O₄/Cellulose نیز ظاهر شده و قابل تشخیص می‌باشد [۴۸، ۴۹]. در الگوهای طیفی ارائه شده پهن شدن نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات گروه هیدروکسیل و جابجایی آن به طرف طول موج‌های کمتر در طیف FTIR نانوکامپوزیت سنتز شده در مقایسه با سلولز خالص را می‌توان به ایجاد پیوند و برهمکنش‌های بین گروه O-H و نانوذرات Fe₃O₄ نسبت داد [۴۸]. در گزارشی که توسط Khodaei و همکاران [۴۸] و Lu و همکاران [۴۹] ارائه شده و در آن‌ها به ترتیب به بررسی ساختار انواع نانوکامپوزیت‌های Cellulose/Fe₃O₄/Co₃O₄ و Fe₃O₄/Cellulose پرداخته شده است وجود نوارهای جذبی مشابه برای سلولز و اکسید آهن مطابق با آنچه در این مطالعه مشاهده شد، cm⁻¹ ۲۹۲۱/۴۲-۳۴۲۸/۶۵ گزارش شده است. اشاره به این نکته حایز اهمیت است که وجود نوار جذبی نسبتاً پهن مشاهده شده در ناحیه در طیف نانوذرات اکسید آهن خالص عمدتاً به دلیل گروه‌های هیدروکسیل است که بواسطه

عصاره های گیاهان *Mimosa pudica root* و *Watermelon rinds* گزارش داده اند، مشابهت دارد. در ادامه با تهیه الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ سنتز شده در این پژوهش و مقایسه آن با الگوهای مربوط به مواد اولیه بکار رفته در ساخت این نانو کامپوزیت مشاهده شد که نوارهای جذبی قابل تشخیص در آن کاملاً مشابه (ولی با شدتی ضعیف تر) با نوارهای جذبی مشاهده شده در الگوهای سلولز خالص و نانوذرات Fe_3O_4 می باشد. اندازه بلورها در نانو مواد $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ و Fe_3O_4 توسط رابطه دبی-شرر (رابطه ۲)، محاسبه و مشاهده شد که میانگین اندازه نانو کامپوزیت (۱۷ nm) در مقایسه با نانوذرات Fe_3O_4 کوچکتر (۲۸ nm) شده اند، که این رفتار را می توان به کاهش کریستالیتی نانوذرات Fe_3O_4 در ساختار نانو کامپوزیت نسبت داد.

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (2)$$



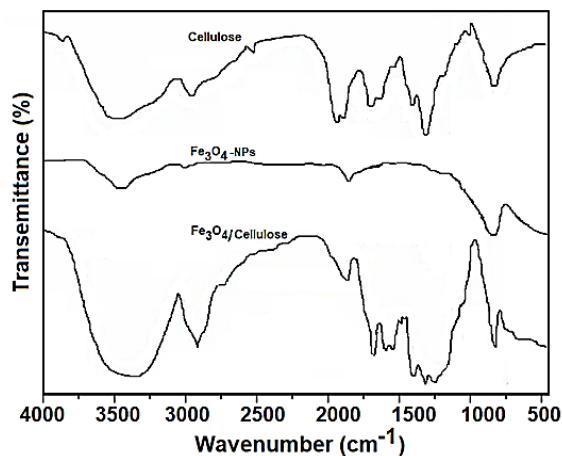
شکل ۳: آنالیز پراش اشعه ایکس Cellulose خالص، نانوذرات Fe_3O_4 و نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$

۳-۴- تحلیل تصاویر تهیه شده توسط

میکروسکوپ های الکترونی روبشی و عبوری

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، نانو مواد $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ و Fe_3O_4 در شکل (۴) ارائه شده است. با توجه به تصاویر ارائه شده مشاهده می شود که نانوذرات Fe_3O_4 دارای شکل کروی می باشند. در این

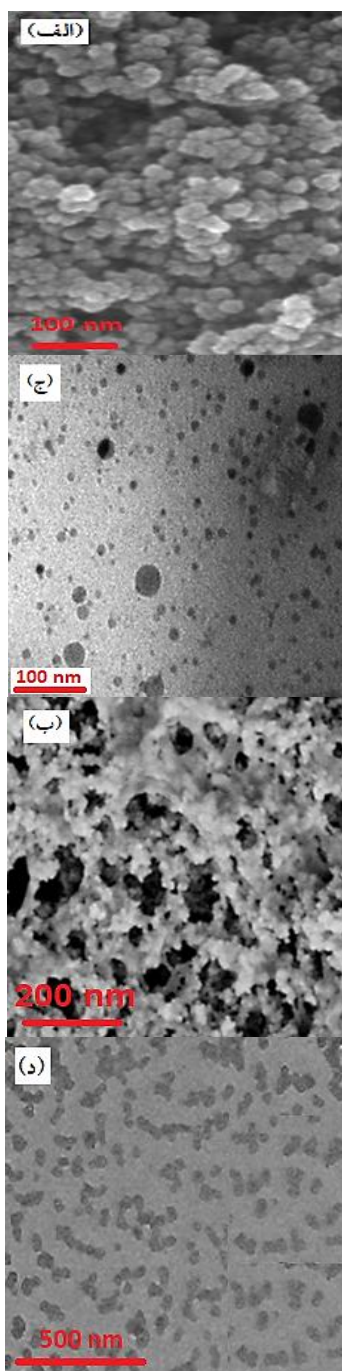
حضور ترکیبات پلی فنلی از جمله فلاونوئیدها در سطح نانوذرات قابل توجه است که در دیگر مطالعاتی که از روش های سنتز زیستی برای تولید نانوذرات مختلف برای مثال پژوهش انجام شده توسط Niraimathee و همکاران که در آن سنتز سبز انواع اکسیدهای آهن را توسط عصاره *Mimosa pudica root* نیز گزارش شده است [۲۷].



شکل ۲: طیف های FTIR نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ ، نانوذرات Fe_3O_4 و Cellulose خالص.

۳-۳- تحلیل الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

برای تعیین ساختار کریستالی نانو کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ سنتز شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. در شکل (۳) الگوی XRD مربوط به سلولز خالص نشان دهنده وجود دو باند جذبی پهن در مقادیر 2θ : ۱۶/۶ و ۲۱/۲۰ می باشد. پهن بودن پیک های موجود در ساختار سلولز نشان از عدم وجود ساختار کریستالی در این ترکیب است [۴۹]. در همین شکل همچنین الگوی XRD نانوذرات اکسید آهن نیز ارائه شده است. وجود ۶ نوار جذبی قابل تشخیص در الگوی ارائه شده به ترتیب در مقادیر 2θ : ۳۰/۲، ۳۵/۶، ۴۳/۳، ۵۳/۷، ۵۷/۲ و ۶۲/۸ که به مقدار زیادی منطبق با الگوهای استاندارد اکسید آهن با ساختار Fe_3O_4 می باشد، که با نوارهای جذبی مشاهده و ثبت شده در فعالیت هایی که در آن ها به ترتیب توسط Prasad و همکاران [۲۶] و همچنین Niraimathee و همکاران [۲۷] انجام و سنتز سبز نانوذرات مغناطیسی اکسیدهای آهن را به ترتیب با



شکل ۴: الف و ب) به ترتیب تصاویر SEM نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/Cellulose$ ، ج و د) به ترتیب تصاویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/Cellulose$.

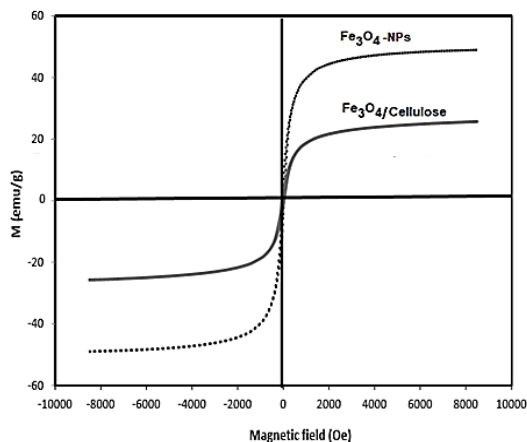
تصاویر همچنین مشاهده می‌شود که نانوذرات Fe_3O_4 در برخی نقاط تجمع یافته و کلوخه‌ای شده‌اند. تصاویر تهیه شده از نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/Cellulose$ در مقایسه با نانوذرات Fe_3O_4 نشان دهنده وجود حفرات زیاد و کاهش تجمع و توزیع بهتر نانوذرات Fe_3O_4 در ساختار نانوکامپوزیت است. در شکل (۴) همچنین تصاویر مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/Cellulose$ تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، نشان داده شده است.

بر اساس این تصاویر میانگین اندازه‌ای نانومواد سنتز شده به ترتیب در حدود ۲۸ nm و ۱۵/۵ nm تخمین زده شده‌اند که تا حدود زیادی با اندازه‌های محاسبه شده از طریق الگوی‌های XRD (۳۰ nm و ۱۷ nm) انطباق دارد. با بررسی در تازه‌ترین منابعی که در خصوص سنتز سبز نانوذرات مغناطیسی آهن (Fe_3O_4) با استفاده از عصاره گیاهان و یا میوه‌ها منتشر شده است (جدول ۱)، دریافتیم که شکل و میانگین اندازه نانوذرات Fe_3O_4 تولید شده در مطالعه حاضر با اکثر این تحقیقات مشابه است، که این تطابق حکایت از قابلیت خوب عصاره آبی تهیه شده از تفاله‌های چای به عنوان یک کاهنده طبیعی در سنتز موفق نانوذرات Fe_3O_4 دارد. همچنین در گزارش ارائه شده توسط و همکاران [۴۹] کاهش در اندازه ذرات نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/Cellulose$ در مقایسه با اندازه نانوذرات خالص گزارش شده که دلیل آن را احاطه شدن نانوذرات توسط بستر پلیمری و تشکیل پیوندهایی است که مانع از رشد نانوذرات و نهایتاً نانوکامپوزیت می‌شود.

وقوع چنین رفتاری در پژوهش حاضر نیز قابل تصور است که باعث کوچکتر شدن اندازه نانوکامپوزیت تهیه شده در مقایسه با اندازه نانوذرات اکسید آهن خالص شده است.

۳-۶- بررسی و تحلیل نمودارهای مغناطیس‌سنجی (VSM)

یکی از ویژگی‌های مورد انتظار برای نانوکامپوزیت سنتز شده در این تحقیق علاوه بر ظرفیت جذب بالا و زیست تخریب پذیری، خاصیت مغناطیسی آن است. در این راستا سنجش خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت تولید شده تحت میدان ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰- در دمای اتاق انجام شد، شکل (۶) را ببینید.

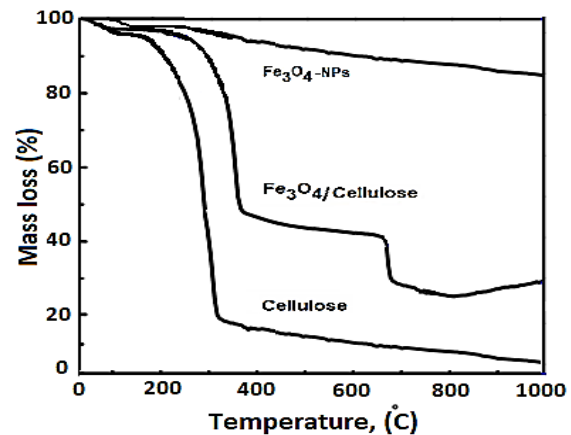


شکل ۶: نمودارهای مگنومتری ارتعاشی نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$.

همان‌طور که در تصویر دیده می‌شود هیچ حلقه پسماند مغناطیسی در منحنی دیده نمی‌شود. این مسئله خاصیت سوپرمغناطیسی با ۲۵ اشباع شدگی مغناطیسی را برای این نانوساختار تایید می‌کند. در مقایسه صورت پذیرفته بین رفتار مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 خالص با نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ مشاهده شد که خاصیت مغناطیسی در نانوکامپوزیت تهیه شده کمتر است. دلیل این رفتار عدم وجود خاصیت مغناطیسی در ماده اولیه سلولزی بکار رفته در ساخت این نانوکامپوزیت می‌باشد که رفتاری مشابه توسط Zhu و همکاران در بررسی خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت گزارش شده است [۵۲]. با این وجود آزمایش‌های صورت پذیرفته نشان دادند که، علی‌رغم کاهش خاصیت مغناطیسی

۳-۵- تحلیل نمودارهای آنالیز حرارتی (TGA)

نمودارهای تجزیه حرارتی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ سنتز شده به روش سبز در این پروژه در شکل (۵) ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که نانوساختار مورد مطالعه حین عملیات حرارت‌دهی در طی چند مرحله دچار شکست پیوند و کاهش وزن شده است.



شکل ۵: نمودار آنالیز حرارتی Cellulose خالص، نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$.

مرحله اول کاهش جرم در محدوده دمایی 60°C - 110°C اتفاق افتاده که بدلیل از دست دادن آب جذب شده در سطح نانوکامپوزیت می‌باشد. دومین مرحله کاهش از دمای 115°C - 640°C آغاز شده که آن را می‌توان مربوط به شکست پیوندها و تخریب در ساختار سلولز دانست و سومین مرحله کاهش وزن که در محدوده دماهای بالاتر از 700°C درجه سانتیگراد به وقوع پیوسته شاید بدلیل شکست پیوندهای مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 باشد، که در تحقیقات متعدد از جمله مطالعات صورت گرفته توسط Yadav و همکاران [۵۰] و همچنین Low و همکاران [۵۱] که بر روی خواص حرارتی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های فیلمی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cellulose}$ انجام داده‌اند، این کاهش وزن در محدوده دمایی ذکر شده را دلیلی بر شکست در پیوند اکسیدهای فلزی موجود در ساختار تهیه شده می‌دانند.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه سنتز سبز نانو کامپوزیت $Fe_3O_4/Cellulos$ از پسماندهای بیمارستانی و خانگی با موفقیت انجام شد. مشخصه‌های ساختاری و ویژگی‌های حرارتی و مغناطیسی نانو ساختارهای تهیه شده به ترتیب توسط تکنیک‌های پیشرفته‌ای از قبیل UV-Vis، FTIR، XRD، SEM، TEM، TGA و VSM تعیین شد. نانو کامپوزیت تهیه شده دارای توزیعی یکنواخت از نانوذرات در زمینه سلولزی و ساختاری شبکه‌ای با میانگین اندازه ذرات در حدود ۱۵/۵ نانومتر بود. همچنین نتایج نشان داد که نانو کامپوزیت تهیه شد در مقایسه با سلولز خالص از مقاومت حرارتی و ظرفیت تورمی بالاتری تقریباً برابر با 139 g/g برخوردار است. اما خاصیت مغناطیسی آن در مقایسه با نانوذرات Fe_3O_4 خالص کمتر و برابر با 25 emu/g است. با توجه به ویژگی‌های قابل قبول تعیین شده از قبیل ظرفیت جذب بالای آب، قابلیت انتقال کنترل شده به صورت مغناطیسی و زیست تخریب پذیری برای نانو کامپوزیت تهیه و مورد بررسی قرار گرفته در این تحقیق استفاده از آن در فناوری‌های زیست محیطی و سامانه‌های دارورسانی پیشنهاد می‌شود.

سپاسگزاری

این مقاله بخشی از نتایج حاصل از طرح پژوهشی شماره ۹۷/۳۸ مصوب ۹۷/۱/۲۹ در دانشگاه اراک می‌باشد. بدینوسیله نویسندگان مقاله از مسئولین دانشگاه به ویژه معاونت محترم پژوهشی و فناوری به جهت تامین هزینه‌های لازم برای اجرای این طرح تشکر و قدردانی به عمل می‌آورند.

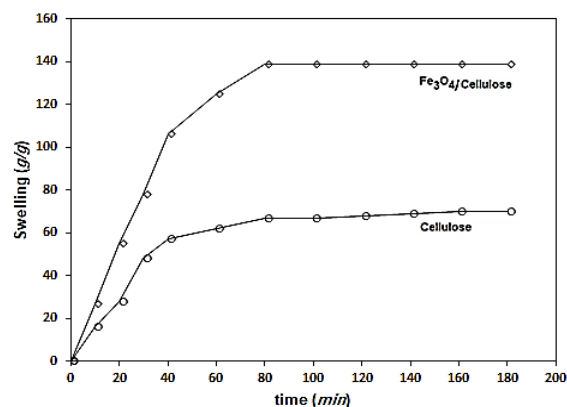
مراجع

- [1] K. Donaldson, L. Tran, L.A. Jimenez, R. Duffin, D.E. Newby, N. Mills, W. MacNee, V. Stone, *Particle and fibre toxicology*, 2, 2005, 1.
- [2] E.J. Guidelli, A.P. Ramos, M.E.D. Zaniquelli, O. Baffa, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 82, 2011, 140.

در نانو کامپوزیت تهیه شده، رفتار مغناطیسی این نانوساختار همچنان در حدی است که بتوان آن را با استفاده از یک آهنربای خارجی از داخل محلول‌ها مورد جداسازی قرار داد.

۳-۷- نتایج و تحلیل میزان تورم

نتایج ارائه شده در شکل (۷) نشان می‌دهد که با افزایش زمان میزان تورم نانو کامپوزیت $Fe_3O_4/Cellulose$ تا ۸۰ دقیقه افزایش سریعی داشته و بعد از این زمان، روند تا رسیدن به بیشترین میزان تورم (139 g/g) آهسته شده است. در این شکل همچنین میزان ظرفیت تورم نانو کامپوزیت در مقایسه با سلولز خالص بالاتر است. دلیل این رفتار شاید وجود نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4)، با اندازه‌های کوچک باشد که به دلیل سطح ویژه بالا منجر به ایجاد سطح ویژه‌ای زیاد در ساختار نانو کامپوزیت می‌گردد.



شکل ۷: میزان تورم در کامپوزیت $Fe_3O_4/Cellulose$ و Cellulose خالص.

علاوه بر این وجود نانوذرات Fe_3O_4 در ماتریس سلولز می‌تواند باعث افزایش بافت شبکه‌ای و تعداد حفرات گشته و امکان ذخیره‌سازی بیشتر آب در فضای بین شبکه‌ای و همچنین حفرات را فراهم سازد، وجود چنین رفتار و تحلیل‌هایی در هنگام بکارگیری نانوذرات به عنوان عامل تقویت کننده در بسترهای پلیمری، توسط دیگر محققین برای مثال Yadollahi و همکاران که به ساخت و بررسی ویژگی‌های نانو کامپوزیت $Chitosan/ZnO$ پرداخته‌اند، نیز گزارش شده است [۵۳].

- [28] R. Lopez-García, J.L. Herrero, M.E. Barriada, S. de Vicente, *Chemical engineering journal*, 2016, 83.
- [29] H. Li, N. Yang, *Materials Letters*, **162**, 2016, 157.
- [30] R.R. Koli, M.R. Phadataré, B.B. Sinha, D.M. Sakate, A.V. Ghule, G.S. Ghodake, N.G. Deshpande, V.J. Fulari, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **95**, 2019, 357.
- [31] R. Rahmani, M. Gharanfoli, M. Gholamin, M. Darroudi, J. Chamani, K. Sadri, *Journal of Molecular Structure*, 1196, 2019, 394.
- [32] A. Ruiz-Baltazar, S. Reyes-Lopez, M. Mondragon-Sanchez, A. Robles-Cortes, R. Perez, *Results in Physics*, **12**, 2019, 989.
- [33] K.D. Sirdeshpande, A. Sridhar, K.M. Cholkar, R. Selvaraj, *Applied Nanoscience*, **8**, 2018, 675.
- [34] Z. Izadiyan, K. Shameili, M. Miyake, H. Hara, S. Eva, B. Mohamad, K. Kalantar, S. Husna, M. Taib, E. Rasouli, *Arabian Journal of Chemistry*, **13**, 2020, 2011.
- [35] G. Xia, K.O. Reddy, C.U. Maheswari, J. Jayaramudu, J. Zhang, J. Zhang, V. Rajulu, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **20**, 2015, 377.
- [36] D. Lin, B. Pan, L. Zhu, B. Xing, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**, 2007, 5718.
- [37] S. Wan, Z. Ma, Y. Xue, M. Ma, S. Xu, L. Qian, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**, 2014, 3629.
- [38] A. Rostami-Vartooni, A. Moradi-Saadatm, M. Bagherzadeh, Mo. Mahdavi, *Iranian Journal of Catalysis*, **9**, 2019, 27.
- [39] R. Heydari, M. Foroutan Koudehi, S.M. Pourmortazavi, *Chemistry Select*, **4**, 2019, 531.
- [40] S.H. Adyani, E. Soleimani, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 2019, 2711.
- [41] S. Mallakpour, M. Hatami, *Applied Clay Science*, **174**, 2019, 127.
- [42] Y. Jiao, C. Wan, W. Bao, H. Gao, D. Liang, J. Li, *Carbohydrate polymers*, **189**, 2018, 371.
- [43] Q. Lu, Y. Zhang, H. Hu, W. Wang, Z. Huang, D. Chen, M. Yang, J. Liang, *Nanomaterials*, **9**, 2019, 275.
- [44] L.E. Low, B.T. Tey, B.H. Ong, S.Y. Tang, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **13**, 2018, 2209.
- [45] D. Shen, J. Liu, L. Gan, N. Huang, M. Long, *Journal of Polymers and the Environment*, **26**, 2018, 2234.
- [46] V. Sadanand, N. Rajini, B. Satyanarayana, A. VaradaRajulu, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **21**, 2016, 408.
- [47] J. Duan, K. Obi Reddy, A.V. Rajulu, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 2016, 440.
- [48] M.M. Khodaei, A. Alizadeh, M. Haghypour, *Organic chemistry research*, **4**, 2018, 159.
- [49] Q. Lu, Y. Zhang, H. Hu, W. Wang, Z. Huang, D. Chen, M. Yang, J. Liang, *Nanomaterials*, **9**, 2019, 275.
- [50] M. Yadav, *Composit communication*, **10**, 2018, 1.
- [51] L.E. Low, B.T. Tey, B.H. Ong, *Carbohydrate Polymers*, **155**, 2017, 391.
- [52] H.Y. Zhu, Y.Q. Fu, R. Jiang, J.H. Jiang, L. Xiao, G.M. Zeng, S.L. Zhao, *Chemical Engineering Journal*, **173**, 2011, 494.
- [53] M. Yadollahi, S. Farhoudian, S. Barkhordari, I. Gholamali, H. Farhadnejad, H. Motasadizade, *International journal of biological macromolecules*, **82**, 2016, 273.
- [3] Y. Li, T.Y. Wu, S.M. Chen, M.A. Ali, F.M.A. AlHemaid, *International Journal of Electrochemical Science*, **7**, 2012, 12742.
- [4] V.K. Sharma, R.A. Yngard, Y. Lin, *Advances in colloid and interface science*, **145**, 2009, 83.
- [5] T. Varadavenkatesan, R. Vinayagam, R. Selvaraj, *Journal of Molecular Structure*, **1147**, 2017, 629.
- [6] S. Irvani, *Green Chemistry*, **13**, 2011, 2638.
- [7] V.V. Makarov, A.J. Love, O.V. Sinitsyna, S.S. Makarova, I.V. Yaminsky, M.E. Taliansky, N.O. Kalinina, *Acta Naturae*, **6**, 2014, 35.
- [8] N. Kumar, S. Kumbhat, "Essentials in nanoscience and nanotechnology", John Wiley & Sons, 2016.
- [9] F.M. Kievit, M. Zhang, *Accounts of chemical research*, **44**, 2011, 853.
- [10] J. Nam, N. Won, J. Bang, H. Jin, J. Park, S. Jung, S. Jung, Y. Park, S. Kim, *Advanced drug delivery reviews*, **65**, 2013, 622.
- [11] S. Ahmed, M. Ahmad, B.L. Swami, S. Ikram, *Journal of advanced research*, **7**, 2016, 17.
- [12] S. Ahmed, S.A. Chaudhry, S. Ikram, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **166**, 2017, 272.
- [13] S. Senapati, "Biosynthesis and immobilization of nanoparticles and their applications", PhD thesis, University of Pune, Mumbai, India, 2005.
- [14] I. Hussain, N.B. Singh, A. Singh, H. Singh, S.C. Singh, *Biotechnology letters*, **38**, 2016, 545.
- [15] S. Baker, B.P. Harini, D. Rakshith, S. Satish, *Journal of Pharmacy Research*, **6**, 2013, 383.
- [16] K. Parveen, V. Banse, L. Ledwani, *AIP Conference Proceedings*, **1724**, 2016, 020048.
- [17] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, S. Tripathy, G. Poinern, *Materials*, **8**, 2015, 7278.
- [18] D. Ledwith, A. Whelan, J. Kelly, *Journal of Materials Chemistry*, **17**, 2007, 2459.
- [19] S.S. Shankar, A. Rai, A. Ahmad, M. Sastry, *Chemistry of Materials*, **17**, 2005, 566.
- [20] M. Sorbiun, E. Shayegan Mehr, A. Ramazani, A. Mashhadi Malekzadeh, *Nanochemistry Research*, **3**, 2018, 1.
- [21] A. Bahadur, S. Iqbal, A. Saeed, M.I. Bashir, M. Shoaib, M. Waqas, G. Shabir, A. Jabbar, *Chemical Papers*, **71**, 2017, 1445.
- [22] Y. Cai, Y. Shen, A. Xie, S. Li, X. Wang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, 2010, 2938.
- [23] N. Latha, M. Gowri, *Synthesis*, **3**, 2014, 1551.
- [24] V.V. Makarov, S.S. Makarova, A.J. Love, O.V. Sinitsyna, A.O. Dudnik, I.V. Yaminsky, M.E. Taliansky, N.O. Kalinina, *Langmuir*, **30**, 2014, 5982.
- [25] S.Venkateswarlu, B.N. Kumara, B. Prathimaa, K. Anithab, N.V.V. Jyothia, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, **457**, 2015, 30.
- [26] C. Prasad, S. Gangadhara, P. Venkateswarlu, *Applied Nanoscience*, **6**, 2015, 797.
- [27] V. Niraimathee, V. Subha, R.E. Ravindran, S. Renganathan, *International Journal of Environment and Sustainable Development*, **15**, 2016, 227.