

مقاله پژوهشی

سنتز سبز نانوذرات اکسید آهن با استفاده از عصاره آبی برگ درخت زیتون تلخ (*Melia azedarach L.*) و کاربرد آن در حذف رنگ اسید-رد ۵۸ از محلول‌های آبی

بهار مختاری، مینا جمزاد* و فوژان فلکی

گروه شیمی، واحد شهر قدس، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۰/۰۸/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۰/۱۰/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۱۰/۲۸

چکیده

در این پژوهش، از عصاره آبی برگ درخت زیتون تلخ (*Melia azedarach L.*) و کلرید آهن (III) برای سنتز نانوذرات اکسید آهن به روش سبز استفاده شده است. نانوذرات تشکیل شده با استفاده از تکنیک‌های UV-Vis، FT-IR، XRD، SEM و TEM مورد بررسی قرار گرفتند. تشکیل نانوذرات با توجه به پیک جذب مشاهده شده در ۳۹۳ nm و الگوی بدست آمده از XRD تأیید گردید. با مقایسه طیف‌سنجی FT-IR مربوط به عصاره و نانوذرات، مشخص شد که مقداری از عصاره در اطراف نانوذرات باقیمانده است. علاوه بر این، پیکهای جذب مشاهده شده در محدوده $457-580 \text{ cm}^{-1}$ در طیف مادون قرمز، مربوط به فرکانس کششی پیوند آهن-اکسیژن بوده و بنابراین تشکیل این پیوند تأیید می‌گردد. همچنین با توجه به طیف XRD مشخص شد که نانوذرات تشکیل شده در فازهای مگنتیت (Fe_3O_4) و هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) می‌باشند. تصاویر SEM و TEM، ساختار نانوذرات را شبه کروی و در اندازه نانومتر و نمودار توزیع اندازه ذرات، میانگین حدود ۲۲-۸ nm را برای نانوذرات نشان داد. همچنین میزان حذف رنگ اسید-رد ۵۸ از محلول آبی توسط نانوذرات سنتز شده با استفاده از UV-Vis، بررسی و میزان درصد حذف رنگ اسید-رد ۵۸ توسط نانوذرات پس از ۱۲ min در مرتبه اول استفاده (۶۸/۵۹ درصد) و پس از بازیابی و استفاده مجدد (۴۶/۹۲ درصد) محاسبه گردید. با توجه به نتایج بدست آمده، سنتز سبز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن با استفاده از روش پیشنهاد شده آسان، زیست‌سازگار و مقرون به صرفه بوده و بدون نیاز به اصلاح سطح، توانایی حذف رنگ اسید-رد ۵۸ از محلول آبی را با راندمان مناسبی دارد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اکسید آهن، عصاره برگ زیتون تلخ، حذف اسید-رد ۵۸.

۱- مقدمه

راستای کاهش اثرات ناشی از آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌باشد. از بین آلاینده‌های آب و محیط زیست، می‌توان به رنگ‌ها اشاره کرد که از این میان، رنگ‌های آزو (دارای گروه عاملی -N=N-) از اهمیت زیادی برخوردارند. ورود

امروزه استفاده از فناوری نانو در صنایع مختلف گسترش فوق‌العاده‌ای یافته است. یکی از مهمترین کاربردهای آن در

* عهده‌دار مکاتبات: مینا جمزاد

نشانی: بزرگراه فتح، کیلومتر ۲۰، شهر قدس، انتهای بولوار کلهر دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، کد پستی: ۳۷۵۱۵-۳۷۴

تلفن: ۰۲۱-۴۶۸۹۶۰۰۰، دورنگار: ۰۲۱-۴۶۸۹۶۰۰۰، پست الکترونیکی: m.jamzad@qodsiau.ac.ir

بر اساس گزارشات مذکور، ذرات بدست آمده در مقیاس نانو بوده و اغلب ساختار کروی و شبه کروی داشته‌اند. همچنین دارای پتانسیل حذف رنگ‌های آلی مختلف از جمله متیلن-بلو، متیل اورانژ و مالاشیت سبز از محلول‌های آبی بوده‌اند. یکی از پرکاربردترین نانوذرات اکسید آهن، مگنتیت است که به عنوان مثال در صنعت داروسازی برای انتقال هدفمند داروها و در تکنیک تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI) بکار می‌رود [۲۴]. نانوذرات فوق همچنین در صنایع مربوط به پاک‌سازی محیط زیست و خالص‌سازی آب‌های آلوده مورد استفاده می‌باشند [۱۷، ۲۵].

در این پژوهش، از عصاره آبی برگ درخت زیتون تلخ (*Melia azedarach L.*) برای سنتز نانوذرات اکسید آهن استفاده شده است. درخت زیتون تلخ گیاهی از خانواده زیتون تلخیان (*Meliaceae*) است که بطور طبیعی در جنگل‌های ساحلی دریای خزر رویش دارد و همچنین در باغ‌ها و منازل برخی نقاط دیگر، به عنوان گیاه زینتی کاشته می‌شود. این گیاه در طب سنتی بسیار پرکاربرد بوده و اثرات بیولوژیکی مختلفی از آن گزارش شده است [۲۶-۲۸]. بررسی‌های فیتوشیمیایی عصاره این گیاه، وجود ترکیبات طبیعی از جمله آلکالوئیدها، استروئیدها، گلیکوزیدها، چربی‌ها، ترکیبات فنلی، فلاونوئیدها، تریپنوئیدها، تانین‌ها و ساپونین‌ها را تأیید می‌کند. این دسته از ترکیبات طبیعی نقش مهمی در تشکیل نانوذرات و پایداری آن‌ها ایفا می‌کنند [۲۹، ۳۰].

نانوذرات اکسید آهن تشکیل شده با استفاده از عصاره آبی این گیاه و کلرید آهن (III)، با استفاده از تکنیک‌های ماوراء بنفش-مرئی (UV-Vis)، مادون قرمز (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفته و مشخصه‌یابی شدند. نانوذرات بدست آمده از نظر توانایی حذف رنگ آزو اسید-رد ۵۸ از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین، امکان بازیابی و استفاده مجدد نانوذرات برای حذف رنگ مذکور بررسی گردید.

این رنگ‌ها به آب مانع از نفوذ نور آفتاب شده و فرآیند فتوسنتز در جلبک‌ها و گیاهان آبی را مختل می‌نماید. همچنین بدلیل سرطانتزا بودن، زندگی انسان و سایر موجودات زنده را تهدید می‌کند یکی از بهترین روش‌های حذف رنگ، استفاده از نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به کمک فرآیند جذب سطحی می‌باشد [۱، ۲].

نانوذرات، بدلیل نسبت سطح به حجم بالا، از مهمترین جاذب‌ها بوده و نانوذرات مغناطیسی بدلیل امکان جداسازی‌شان با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی دارای اهمیت و کاربرد بسیاری می‌باشند [۳-۶]. امروزه از صافی‌های نانو در تصفیه آب و حذف برخی آلاینده‌های رنگی از پساب‌ها بطور گسترده‌ای استفاده می‌شود [۷]. از آنجا که تولید نانوذرات بر مبنای روش‌های فیزیکی و شیمیایی پر هزینه بوده و آسیب‌های جدی را به محیط زیست وارد می‌کند، امروزه گرایش قابل توجهی به سمت رویکردهای بیولوژیکی و سبز برای سنتز نانوذرات مشاهده می‌گردد. این روش‌ها به دلیل کارآمد بودن، مقرون به صرفه بودن، سازگاری با محیط زیست و بی‌خطر بودن، جایگزین مناسبی برای روش‌های شیمیایی و فیزیکی می‌باشند [۸، ۹]. در این رویکرد، از سیستم‌های بیولوژیکی مانند قارچ‌ها، جلبک‌ها، باکتری‌ها و عصاره گیاهان برای سنتز نانوذرات استفاده می‌شود. از این بین، گیاهان دارای اهمیت بیشتری هستند زیرا به راحتی در دسترس بوده و استفاده از آن‌ها با ایمنی بیشتری همراه است [۱۰]. این روش‌های سنتز، جدید دریچه تازه‌ای در تهیه صافی‌های نانو گشوده شده است. گزارش‌های متعددی در مورد سنتز نانوذرات مختلف از جمله نانوذرات فلزی و اکسیدها با استفاده از عصاره گیاهان موجود است که سنتز نانوذرات اکسید آهن یکی از جالب‌ترین تحقیقات در این زمینه می‌باشد (جدول ۱) [۱۱-۲۲]. از عصاره گیاهان مختلفی از جمله چای سبز، به این منظور استفاده گردیده و نانوذرات اکسید آهن در فازهای مختلفی از جمله مگنتیت، همتایت و مقمیت که از متداول‌ترین انواع اکسید آهن می‌باشند، تهیه شده‌اند [۲۳].

جدول ۱: مواردی از سنتز سبز نانوذرات اکسید آهن با استفاده از عصاره گیاهان و کاربرد آن‌ها در حذف آلاینده‌های رنگی.

شماره مرجع	گیاه مورد استفاده	نوع نانوذرات	اندازه نانوذرات (nm)	شکل نانوذرات	رنگ مورد آزمایش
[۱۱]	<i>Chlorophytum comosum</i>	Fe ₃ O ₄	<۱۰۰	کروی	متیل اورانژ
[۱۲]	<i>Plantago major</i>	Fe ₃ O ₄ Fe ₂ O ₃	۴/۳۰-۶/۶	نامنظم	اسید-بلو
[۱۳]	<i>Ridge gourd</i>	Fe ₃ O ₄	۳۵-۲۰	کروی	متیلن-بلو
[۱۴]	Green tea (<i>Camellia sinensis</i>)	Fe ₃ O ₄	۳±۱۰	کروی	متیلن-بلو
[۱۵]	<i>Punica granatum</i>	Fe ₂ O ₃	۵۵-۲۵	شبه کروی	راکتیو-بلو
[۱۶]	<i>Cynometra ramiflora</i>	Fe ₂ O ₃	۶۸/۱۷	کروی	متیلن-بلو
[۱۷]	<i>Zanthoxylum armatum</i>	Fe ₃ O ₄	۲۰/۷	کروی	متیلن-بلو
[۱۸]	<i>Tucrium polium</i>	Fe ₃ O ₄	۵/۳۰-۶۹/۲۹	کروی	متیل-اورانژ
[۱۹]	<i>Jatropha curcas</i>	Fe ₃ O ₄	۴۲-۲۰	شبه کروی	متیلن-بلو
[۲۰]	<i>Cynara cardunculus</i>	Fe ₃ O ₄	۱۳/۵	شبه کروی	متیلن-بلو
[۲۱]	<i>Piper betle</i>	FeO FeOOH	۱۶	کروی	مالاشیت سبز، متیل-اورانژ
[۲۲]	<i>Daphne mezereum</i>	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	۹/۲	کروی	متیل-اورانژ
نتایج ما	<i>Melia azedarach</i>	Fe ₃ O ₄ Fe ₂ O ₃	۱۷/۶۹۷	کروی	اسید رد-۵۸

و پس از صاف کردن، عصاره حاصل برای سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گرفت.

در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۷۰ mL کلرید آهن (III) ۰/۰۱ مولار و ۳۵ mL عصاره بدست آمده از گیاه زیتون تلخ را در دمای محیط و با دور ۳۰۰ rpm بر روی همزن مغناطیسی قرار داده و به تدریج ۳ mL محلول سود ۰/۱ M به مخلوط اضافه شد تا pH محلول به ۱۰ برسد. پس از مدت ۲۴ h رسوب تیره رنگی تشکیل گردید که نشان دهنده تشکیل اکسید آهن بود. شرایط مذکور در سنتز نانوذرات اکسید آهن، مطابق با روش بکار رفته در گزارشات قبلی و پس از بهینه‌سازی عوامل موثر بر این واکنش مانند: غلظت مواد اولیه بکار رفته، دما، pH و زمان انجام واکنش بدست آمده‌اند [۹،۱۳]. سوسپانسیون سیاه رنگ بدست آمده در این فرآیند را صاف نموده و به مدت ۱۰ min در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ rpm قرار دادیم تا رسوب نانوذرات اکسید آهن کاملاً از سوسپانسیون جدا گردند. رسوب حاصل پس از

جستجوهای انجام شده نشان داد که این نخستین گزارش از سنتز نانوذرات اکسید آهن با استفاده از عصاره آبی برگ درخت زیتون تلخ بوده و بعلاوه، پتانسیل حذف رنگ اسید-رد ۵۸ از محلول‌های آبی توسط نانوذرات اکسید آهن نیز قبلاً بررسی نشده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

کلرید آهن (III) (FeCl₃.6H₂O)، اسید کلریدریک (HCl)، هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسید-رد ۵۸، همگی از شرکت مرک (Merck) آلمان تهیه گردیدند.

برگ‌های درخت زیتون تلخ از منطقه شمالی شهر تهران در تیر ماه ۱۳۹۸ جمع‌آوری شد و پس از شستشوی کامل با آب در شرایط سایه خشک گردید و سپس به قطعات کوچک خرد شدند. سپس ۲۰ g از گیاه خشک به مدت ۱ h در ۱ mL ۲۰۰ آب دوبار تقطیر شده در دمای ۶۰ °C حرارت داده شد

چندین مرتبه شستشو با آب مقطر و اتانول در آون با دمای 80°C به مدت ۱۲ h خشک شده و توسط تکنیک‌های مختلف SEM، TEM و XRD مشخصه‌یابی و تعیین ساختار گردید. ۲۵ mL از رنگ اسید-رد ۵۸ با غلظت ppm ۲۵ و $\text{pH}=3$ در دمای 10°C تهیه گردید و شدت جذب محلول رنگ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر جذبی ماوراء بنفش-مرئی (Shimadzu, UV-1800 Japan) خوانده شد. سپس ۱۰ mg از نانوذرات اکسید آهن سنتز شده به محلول رنگ اضافه شد. محلول رنگ با غلظت ۲۵ ppm با گذشت زمان در مجاورت نانوذرات کمرنگ شد و پس از تثبیت رنگ، میزان جذب رنگ در دستگاه UV-Vis اندازه‌گیری گردید. سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون رسم شده برای غلظت‌های مختلف رنگ اسید-رد ۵۸، غلظت رنگ باقیمانده در محلول محاسبه و میزان درصد حذف رنگ در زمان‌های مختلف محاسبه گردید. روش بکار رفته در این بخش از آزمایش، مطابق با شرایط بهینه گزارش شده توسط Helmi و همکارانش انجام گرفته است [۵]. بدلیل تشابه ساختار رنگ آزو بکار رفته در مطالعه ما با مورد گزارش شده قبلی و نیز نانوذرات بکار رفته مشابه (اکسید آهن) برای حذف رنگ، از شرایط بهینه بدست آمده در این مقاله برای حذف رنگ استفاده کردیم. رنگ بکار رفته در مقاله Helmi و همکارانش (اسید-رد ۸۸) بوده که همانند رنگ اسید-رد ۵۸ از نوع رنگ‌های آنیونی و دارای گروه عاملی آزو می‌باشد. بر اساس گزارش آن‌ها شرایط اسیدی ($\text{pH}=3$) برای این واکنش مناسب‌تر بوده است. همچنین بر طبق گزارش آن‌ها، واکنش گرمازا بوده و دمای 10°C دمای بهینه و غلظت اولیه رنگ استفاده شده نیز ۲۵ (mg/L) مناسب‌ترین انتخاب بوده است که ما نیز از همین شرایط استفاده کردیم.

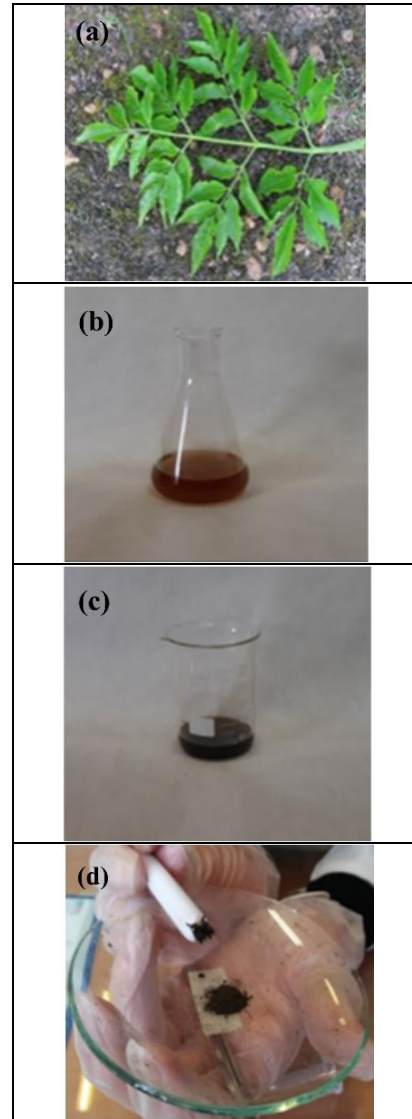
با توجه به تغییر رنگ مشاهده شده، تشکیل اکسید آهن تائید گردید (شکل ۱). برای بررسی تشکیل نانوذرات آهن، ابتدا ۱ mL از سوسپانسیون نانوذرات را به مدت ۱۰ min در دستگاه اولتراسونیک قرار دادیم تا حتی الامکان یکنواخت گردد و سپس با استفاده از طیف‌سنج ماوراءبنفش-مرئی

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش اکسید آهن با استفاده از عصاره آبی برگ گیاه زیتون تلخ و کلرید آهن (III) در مقیاس نانو و به روش سبز سنتز گردید. در این فرآیند تغییر رنگ مشاهده شده (شکل ۱)، نشان دهنده تشکیل اکسید آهن بوده و به علت جذب شدن ذرات توسط آهن‌ریا، خاصیت مغناطیسی نانوذرات تائید گردید. همچنین با استفاده از تکنیک‌های مختلف طیف‌سنجی شامل طیف‌سنجی فرا بنفش-مرئی، مادون قرمز و پراش پرتو ایکس، به همراه تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری، نانوذرات بدست آمده مشخصه‌یابی شدند. در ادامه به بررسی روش‌های بکار رفته در شناسائی و مشخصه‌یابی نانوذرات اکسید آهن سنتز شده می‌پردازیم.

اساس تکنیک فرا بنفش-مرئی، اندازه‌گیری میزان جذب یا عبور تابش فوتون‌های فرابنفش و مرئی توسط یک نمونه در طول موج‌های مختلف در بازه طیفی ۲۰۰-۸۰۰ nm می‌باشد. از این تکنیک می‌توان برای تائید تشکیل ذرات در مقیاس نانو استفاده نمود.

بارها گزارش شده است (شکل ۲) [۱۷،۲۰،۳۱]. طیف سنجی مادون قرمز به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی از طریق مشخص شدن گروه‌های عاملی بکار می‌رود. این روش بر اساس میزان جذب نور تابانده شده به نمونه که منجر به ارتعاشات پیوندهای کووالانسی می‌شود صورت می‌گیرد. با بررسی طیف FT-IR مربوط به عصاره و همچنین نانوذرات سنتز شده، تشابه زیادی مشاهده شد که بیانگر باقیماندن مقداری از ترکیبات طبیعی موجود در عصاره در اطراف نانوذرات می‌باشد (شکل ۲). چگونگی نقش این ترکیبات در تشکیل نانوذرات به درستی مشخص نیست اما آنچه که می‌دانیم این است که وجود بیومولکول‌هایی مثل ترکیبات فنلی و فلاونوئیدها، پروتئین‌ها، قندها و غیره در این مورد تاثیر گذار هستند. این دسته از ترکیبات علاوه بر نقشی که در کاهش نمک‌های فلزی به عهده دارند، می‌توانند با ایجاد جاذبه‌های بین مولکولی در اطراف نانوذرات فلزی قرار گرفته، باعث پایداری آنها شده و نیز از تجمع آنها جلوگیری کنند (شکل ۳). فرکانس کششی مربوط به پیوند آهن و اکسیژن، در محدوده پایین طیف مادون قرمز ظاهر می‌شود. لذا حضور باندهای مشاهده شده در محدوده $457-580 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به فرکانس کششی پیوند Fe-O در اکسید آهن می‌باشد [۱۴،۱۳]. وجود پیک‌های مشاهده شده در ناحیه $3400-3700 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات گروه OH و پیک ظاهر شده در نزدیکی 1700 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی گروه‌های کربونیل است که در طیف مربوط به انواع ترکیبات فنولی، فلاونوئیدها، آمیدها و قندها دیده می‌شود. همانطور که مشاهده می‌گردد، این پیک در طیف مربوط به نانوذرات تقویت شده و در عوض پیک مربوط به OH تضعیف شده است. این شواهد می‌تواند نشان دهنده اکسایش ترکیبات فنولی و تبدیل گروه OH به گروه کربونیل باشد که به این ترتیب باعث کاهش یون‌های آهن شده است (شکل‌های ۲ و ۳).



شکل ۱: (a) برگ گیاه زیتون تلخ، (b) عصاره آبی آن، (c) تغییر رنگ و تشکیل نانوذرات اکسید آهن و (d) خاصیت مغناطیسی نانوذرات تشکیل شده.

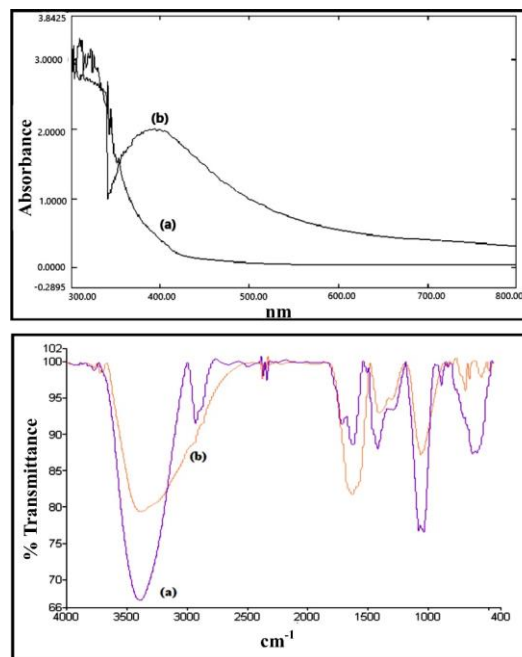
اگر ذرات در گستره نانومتری باشند، داری یک پیک جذبی مشخص خواهند بود و بر خلاف مواد توده‌ای، نانوذرات دارای خواص اپتیکی منحصربفردی هستند که به شدت تحت تاثیر پارامترهایی نظیر اندازه ذرات و ثابت دی‌الکتریک محیط می‌باشد. در این پژوهش، طیف جذبی نانوذرات سنتز شده در بازه طول موج $300-800 \text{ nm}$ مورد بررسی قرار گرفت. پیک مشاهده شده در طول موج 393 nm نشان دهنده تشکیل نانوذرات اکسید آهن می‌باشد که در مقالات قبلی

توجه به مرجع ثبت شده در نرم افزار دستگاه پراش اشعه ایکس (کد مرجع: ۷۱۲۲-۰۰۱-۹۸)، تشکیل اکسید آهن در فاز مگنتیت (Fe_3O_4) تائید می گردد که مشابه این الگوی پراش در گزارشات قبلی نیز موجود است [۱۷-۱۳]. لازم بذکر است که پیک مشاهده شده در زاویه $49/87^\circ$ مربوط به سطح کریستالی (۰۲۴) می باشد که در الگوی XRD مربوط به هماتیت ($\alpha-Fe_2O_3$) وجود دارد (کد مرجع: ۰۶۰۳-۰۷۳-۰۱) (شکل ۴b). با توجه به آنچه بیان شد، می توان نتیجه گیری کرد که علاوه بر مگنتیت، مقداری هم هماتیت تشکیل شده است. مفیدترین الگو برای محاسبه اندازه ذرات در روش XRD، استفاده از پهنای بلندترین پیک در نیمه ارتفاع است. به این منظور رابطه دبی-شرر (Debye-Scherrer) بکار برده می شود. در واقع با استفاده از این رابطه می توان اندازه بلورها را تخمین زد. این رابطه وابستگی اندازه نانوذره به گستردگی و پهن شدن خطوط پراش را نشان می دهد (معادله ۱). در این رابطه، D اندازه ذرات کریستالی (بر حسب نانومتر)، K ضریب ثابت شرر (۰/۹۴)، λ طول موج اشعه ایکس تابانده شده $CuK\alpha$ (۰/۱۵۴nm)، θ زاویه پراش بر حسب درجه و β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع (FWHM) آن است که بر حسب واحد رادیان می باشد. با استفاده از رابطه دبی-شرر، برای بلندترین پیک مشاهده شده در $2\theta = 35/66^\circ$ (مربوط به صفحه کریستالی ۳۱۱)، اندازه نانوذرات اکسید آهن سنتز شده $17/697\text{ nm}$ محاسبه گردید. ثابت شبکه (a) از معادله (۲) محاسبه شد که در آن d فاصله صفحات موازی با شاخص های میلر h, k, l است که از رابطه (۳) بدست می آید. مقادیر محاسبه شده برای صفحات کریستالی مختلف نانوذرات اکسید آهن در جدول ۲ نشان داده شده اند.

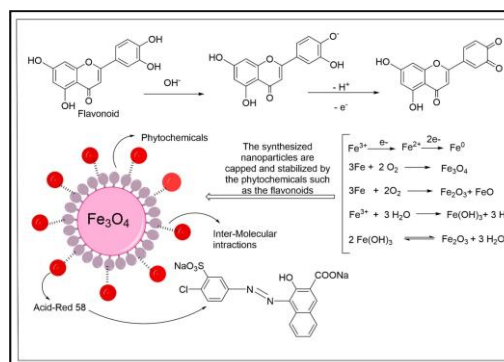
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$a = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2)$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3)$$



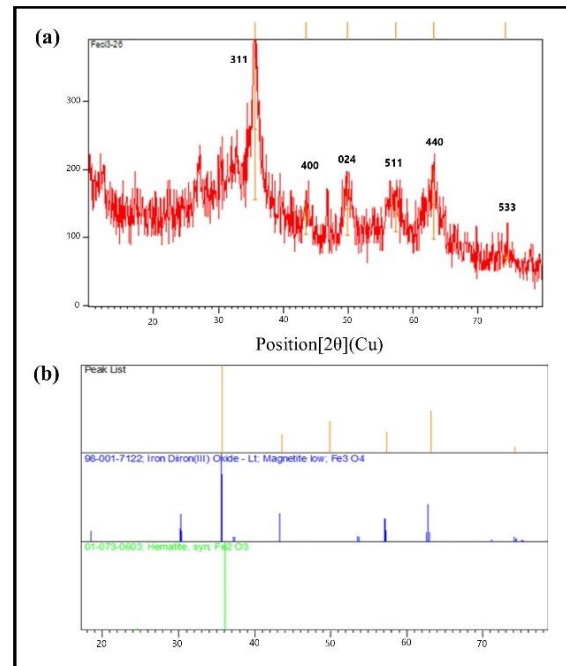
شکل ۲: تصاویر از بالا به پایین: طیف های UV-Vis و FT-IR مربوط به (a) عصاره آبی برگ درخت زیتون تلخ و (b) سوسپانسیون نانوذرات اکسید آهن و عصاره برگ درخت زیتون تلخ.



شکل ۳: نقش احتمالی فلاونوئیدها به عنوان عامل کاهنده یون های فلزی و همچنین پوشاننده و پایدار کننده نانوذرات.

تکنیک پراش پرتو ایکس روشی بسیار قوی و کاربردی برای بررسی ساختار کریستالی نانوذرات می باشد. در شکل (۴a) الگوی پراش اشعه X نانوذرات اکسید آهن سنتز شده با استفاده از عصاره آبی حاصل از برگ گیاه زیتون تلخ Melia (azaderach)، مشاهده می گردد که با موارد گزارش شده قبلی همخوانی دارد [۲۰-۱۷]. در طیف پراکندگی پرتو ایکس، پیک هایی در زوایای مختلف (۴۳/۵۹، ۳۵/۶۶، ۵۷/۳۸، ۶۳/۱۹، ۷۴/۱۸) مشاهده می شوند که مربوط به سطوح کریستالی (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۵۳۳) می باشند. با

نشان می دهد (شکل ۵b). ساختار کروی و شبه کروی در موارد متعددی برای نانوذرات اکسید آهن سنتز شده به کمک عصاره گیاهان گزارش شده است (جدول ۱). تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ های الکترونی روبشی و عبوری در تحقیق حاضر، نشان می دهند که نانوذرات تشکیل شده دارای ابعاد نسبتاً یکنواختی بوده و با توجه به نمودار هیستوگرام بدست آمده، میانگین اندازه آنها در محدوده ۸-۲۲ nm می باشد (شکل ۵c). اندازه مناسب و یکنواختی اندازه ها، نقش مهمی در بهبود عملکرد نانوذرات ایفا می کند. با توجه به گزارشات متعدد موجود در سنتز سبز نانوذرات اکسید آهن که به تعدادی از آنها در جدول ۱ اشاره شده است، مشاهده می گردد که نانوذرات سنتز شده در تحقیق حاضر، در اندازه های مطلوبی تشکیل شده اند. همانطور که از تصاویر SEM و TEM مشاهده می گردد، نانوذرات تشکیل شده کمی به فرم مجتمع قرار گرفته اند که با توجه به اندازه کوچک نانوذرات، نیروهای جاذبه واندروالسی مابین و خاصیت مغناطیسی آنها قابل توجیه است. گزارشات متعددی موجود است که در آنها به این حالت تجمع نانوذرات اکسید آهن اشاره شده است [۱۵، ۱۷، ۲۰]. همچنین پوشش عصاره در اطراف نانوذرات در تصاویر TEM به خوبی دیده می شود که این پوشش می تواند به زیست سازگاری نانوذرات کمک کرده و به دلیل وجود بیومولکول ها، به نوعی باعث اصلاح سطح آنها شود (شکل ۵b). این بیومولکول ها همچنین می توانند شرایط مناسبی را برای عامل دار کردن سطح نانوذرات فراهم کنند، بطوری که بتوان برخی ترکیبات آلی را بر روی سطح آنها وارد کرد. پوشش عصاره، به لحاظ فضائی و همچنین به لحاظ الکتروستاتیکی می تواند نانوذرات را محافظت نموده و مانع از اکسایش بیشتر آنها شود و همچنین میتواند حتی الامکان مانع از بهم چسبیدگی و آگلومره شدن نانوذرات شده و به پایداری آنها کمک کند [۱۹، ۳۲].



شکل ۴: (a) طیف XRD نانوذرات اکسید آهن سنتز شده با استفاده از کلرید آهن (III) و عصاره آبی برگ درخت زیتون تلخ و (b) الگوی ارائه شده توسط دستگاه XRD برای نانوذرات سنتز شده. (a: پارامترهای ساختاری مربوط به نانوذرات α - Fe_2O_3).

جدول ۲: پارامترهای ساختاری اکسید آهن بدست آمده از XRD.

(hkl)	2θ (deg.)	FWHM (2θ)	D_{XRD} (nm)	a (Å)	d_{hkl} (Å)
(311)	۳۵/۶۶۳	۰/۴۹۲	۱۷/۶۹۷	۸/۳۴۵	۲/۵۱۸
(400)	۴۳/۵۹۷	۱/۵۷۴	۵/۶۷۷	۸/۳۰۴	۲/۷۶۱
(0 4) ^h	۴۹/۸۷۸	۱/۳۷۷	۶/۶۴۳	۸/۱۷۷	۱/۸۲۸
(511)	۵۷/۳۸۳	۱/۱۸۸	۸/۰۴۲	۸/۳۴۴	۱/۶۰۶
(440)	۶۳/۱۹۲	۰/۳۹۴	۲/۴۷۴	۸/۳۲۴	۱/۴۷۲
(533)	۷۴/۱۸۱	۱/۵۷۴	۶/۶۱۰	۸/۳۸۳	۱/۲۷۸

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تصویری از ساختار سطحی ذرات را به نمایش می گذارد که با توجه به آن، مشاهده می گردد که نانوذرات اکسید آهن تشکیل شده دارای ساختار نسبتاً کروی بوده و تا حدودی به صورت مجتمع دیده می شوند (شکل ۵a). تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، با وضوح بیشتری ساختار کروی و شبه کروی را برای نانوذرات تشکیل شده

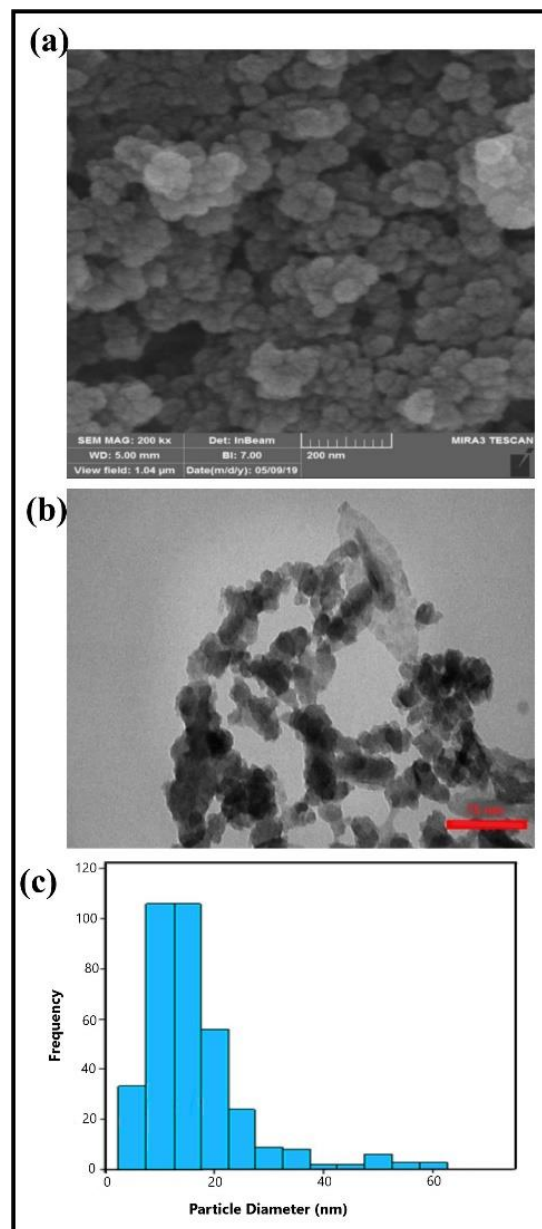
آهن سنتز شده، با استفاده از ۵ غلظت از رنگ اسید-رد ۵۸ (در محدوده غلظت ۵-۴۵ mg/L) منحنی کالیبراسیون را رسم نمودیم. سپس با استفاده از معادله خط بدست آمده رنگ را قبل و پس از افزودن نانوذرات اکسید آهن به محلول رنگ در زمان‌های مختلف محاسبه نمودیم (شکل ۶).

سپس با استفاده از معادله (۴) درصد حذف رنگ در زمان‌های مختلف محاسبه گردید که در این معادله، C_0 غلظت رنگ قبل از افزایش نانوذرات و C_t غلظت رنگ پس از افزودن نانوذرات و زمان حذف t می‌باشد [۵]. پس از جداسازی نانوذرات از محلول رنگ و چندین بار شستشوی نانوذرات با آب مقطر و اتانول، نانوذرات بکار رفته در فرآیند جذب رنگ بازیابی و مجدداً برای حذف رنگ مورد استفاده قرار گرفت. همچنین ظرفیت جذب در زمان‌های مختلف با استفاده از معادله (۵) محاسبه گردید. در این معادله C_0 غلظت اولیه رنگ قبل از حذف رنگ و C_t غلظت آن پس از حذف رنگ (mg/L) در زمان t می‌باشد. همچنین V حجم محلول رنگ (L) و m مقدار جاذب (g) و q_t ظرفیت جذب (mg/g) در زمان t می‌باشد (شکل ۷).

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

$$q_t = \frac{(C - C_t) \times V}{m} \quad (5)$$

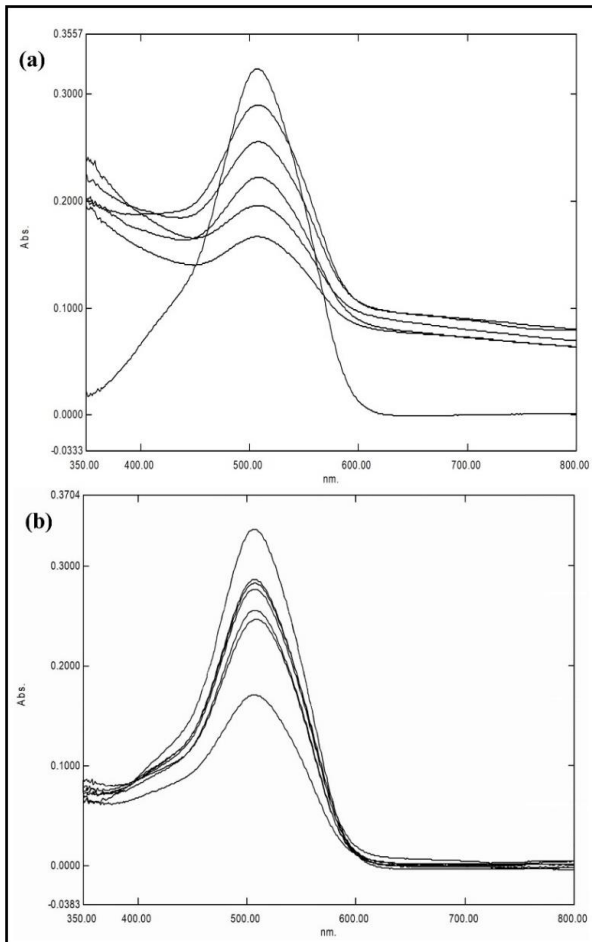
گزارشات متعددی از فرآیند جذب رنگ توسط نانوذرات اکسید آهن سنتز شده به کمک عصاره گیاهان موجود است. در اکثر موارد، نانوذرات سنتز شده در فاز مگنتیت (Fe_3O_4) و دارای ساختار کروی و شبه کروی بوده‌اند (جدول ۱).



شکل ۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی، (a) SEM، (b) TEM و (c) هیستوگرام توزیع اندازه نانوذرات اکسید آهن سنتز شده با استفاده از کلرید آهن و عصاره آبی برگ درخت زیتون تلخ.

به منظور بررسی میزان حذف رنگ توسط نانوذرات اکسید

استفاده از کیتوسان، گرافن اکسید و آلزینات و غیره برای اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی آهن موجود است [۲۳،۳۷،۳۸].

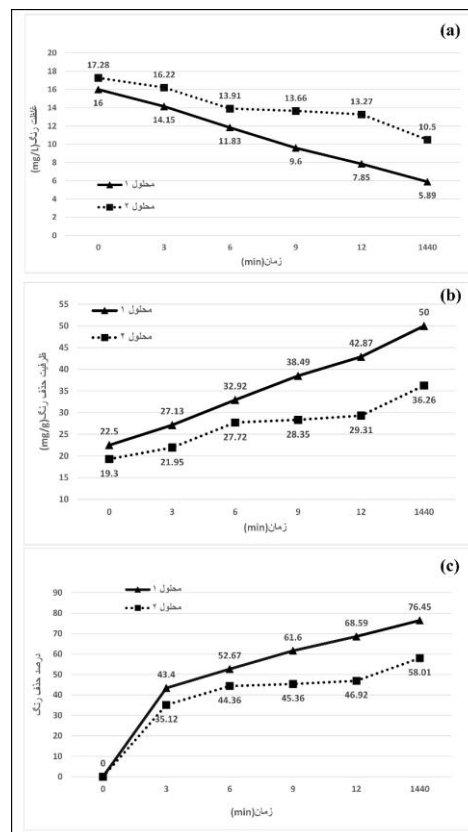


شکل ۶: (a) تصاویر UV-Vis مربوط به طیف جذبی رنگ اسید-رد ۵۸ در حضور نانوذرات اکسید آهن تازه سنتز شده و (b) نانوذرات بازایی شده از مرحله حذف قبلی.

از گیاه زیتون تلخ نیز به منظور سنتز نانوذرات مختلف استفاده شده است. گزارش‌هایی در این زمینه وجود دارد که اغلب از عصاره حاصل از برگ‌های این گیاه استفاده شده است. به عنوان نمونه، Manokari و همکارانش سنتز نانوذرات اکسید روی را با استفاده از عصاره‌های آبی حاصل از برگ، ساقه، ریشه، گل و میوه زیتون تلخ مورد بررسی قرار دادند و بهترین نتیجه را برای عصاره حاصل از برگ گیاه گزارش نموده‌اند. بنا به گزارش آن‌ها عصاره این گیاه دارای ترکیبات طبیعی از جمله: آلکالوئیدها، استرول‌ها، گلیکوزیدها، ترکیبات فنولی، فلاونوئیدها و سایر ترکیبات بیولوژیکی می‌باشد [۳۳]. همچنین در گزارش دیگری، برگ‌های گیاه زیتون تلخ در سنتز نانوذرات نقره مورد استفاده قرار گرفته و خاصیت ضدقارچ نانوذرات تشکیل شده بررسی گردیده است [۳۴]. برخی گزارشات نشان می‌دهد که اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی آهن و اکسید آهن با استفاده از ترکیبات آلی، باعث بهبود فرآیند جذب رنگ‌های آلی می‌گردد. به عنوان نمونه، در یک مطالعه بر روی فرآیند جذب رنگ آزو راکتیو-۱۹ با استفاده از نانوذرات مگنتیت، از مولکول‌های L-آرژینین برای اصلاح سطح نانوذرات استفاده شده است [۳۵].

اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی مگنتیت با استفاده از گروه آمینو مثال دیگری در این زمینه است که توسط Dai و همکارانش برای حذف رنگ کنگو-رد از پساب آلوده بکار رفته است [۳۶]. همچنین گزارش‌های متعددی در مورد

آلی از جمله ترکیبات فنلی، فلاونوئیدها و غیره در اطراف نانوذرات وجود دارند. این ترکیبات به کمک نیروهای جاذبه بین مولکولی در اطراف نانوذرات قرار گرفته و می‌توانند به جذب مولکول‌های رنگ کمک کنند. آنچه احتمالاً می‌تواند رخ داده باشد، در شکل (۳) نمایش داده شده است. به عبارت دیگر می‌توان فرض کرد که این ترکیبات طبیعی به نوعی باعث عامل دار شدن سطح نانوذرات و اصلاح آن شده و در فرآیند حذف رنگ تاثیر می‌گذارند. بعلاوه، این نانوذرات قابلیت بازیابی و استفاده مجدد را دارا هستند. همانطور که در بخش یافته‌ها گزارش گردید، نانوذرات را برای بار دوم هم از نظر توانایی حذف رنگ بررسی کردیم. البته نتایج بدست آمده، نسبت به مرحله اول ضعیف‌تر بود. نانوذرات بکار رفته در مرحله دوم حذف رنگ را می‌توان مورد استفاده مجدد نیز قرار داد. با توجه به آنکه در هر بار استفاده و سپس بازیابی و شستشو، ترکیبات آلی که اطراف نانوذرات را پوشش داده اند شسته می‌شوند، توانایی حذف رنگ نیز بتدریج کاهش می‌یابد. اسید-رد ۵۸ یک رنگ آنیونی با یک گروه آزو است. این رنگ در محیط آبی حل می‌شود. بنابراین یونیزه شده و آنیون تشکیل می‌دهد. بار سطحی Fe_3O_4 هنگامی که بدون پوشش باشد، در $pH=7$ بصورت خنثی می‌باشد. اما در pH های پائین‌تر، سطح این نانوذرات دارای بار مثبت خواهد بود و بنابراین بدلیل نیروی جاذبه الکتروستاتیک بین رنگ آنیونی که دارای بار منفی است و نانوذرات Fe_3O_4 با بار مثبت، بیشترین میزان جذب در pH های پایین اتفاق می‌افتد. از طرفی هنگامی که pH به ۷ برسد، بار مثبت سطح نانوذره کاهش یافته و جذب کمتری اتفاق می‌افتد. در pH های بالاتر از ۷ هم بار سطح نانوذره منفی شده و نمی‌تواند رنگ‌های آنیونی را جذب نماید. این مسئله با توجه به این نکته قابل توجه است که در شرایط اسیدی، پروتون‌ها می‌توانند در اطراف نانوذرات قرار بگیرند و چون رنگ مورد آزمایش نیز آنیونی است، بنابر این به راحتی جذب سطح نانوذرات می‌شوند [۵].



شکل ۷: (a) تغییرات غلظت رنگ اسید-رد ۵۸، (b) ظرفیت حذف رنگ توسط نانوذرات سنتز شده و (c) درصد حذف رنگ توسط نانوذرات تازه سنتز شده و بکار رفته برای بار اول (محلول ۱) و توسط نانوذرات بازیافت شده از یک بار حذف و استفاده مجدد از آن (محلول ۲).

نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن هنگامی که سطح محافظت شده‌ای نداشته باشند تمایل زیادی به چسبیدن و تجمع دارند که مهمترین علت آن نیروی جاذبه مغناطیسی است که ذرات را به سمت هم می‌کشد. همچنین نانوذرات مگنتیت محافظت نشده، در مجاورت هوا ممکن است اکسید شده و تغییر ماهیت دهند. برای اجتناب از این موارد، سطح نانوذرات را با استفاده از مواد آلی از جمله بیومولکول‌ها، پلیمرها، سورفاکتانت‌ها و مواد غیر آلی مانند سیلیکا، فلزات، سولفیدها و اکسیدهای فلزی، پوشش داده و اصلاح می‌کنند [۶،۳۷،۳۸]. با توجه به آنکه در این پژوهش از عصاره گیاه برای سنتز نانوذرات اکسید آهن استفاده کرده‌ایم، همانطور که در طیف FT-IR مشاهده می‌گردد، برخی از ترکیبات

۴- نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، نانوذرات اکسید آهن در فازهای مگنتیت (Fe_3O_4) و هماتیت ($\alpha-Fe_2O_3$) به کمک عصاره آبی حاصل از برگ گیاه زیتون تلخ به روش سنتز گردیده و قابلیت این نانوذرات در حذف رنگ اسید رد-۵۸ از محلول‌های آبی بررسی شده است. به دلیل وجود پوششی از عصاره در سطح نانوذرات سنتز شده، جایگاه‌های جذب متعددی برای جذب آلاینده‌های رنگی فراهم گردیده است. خاصیت مغناطیسی این نانوذرات، امکان جداسازی آن‌ها به همراه مواد آلی جذب شده را با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی فراهم می‌نماید. مواد رنگی مازادی که از طریق فرآیندهای صنعتی وارد حوضه‌های آبی می‌شوند، به همراه آب آشامیدنی وارد بدن انسان و سایر موجودات زنده می‌گردند و اثرات جبران‌ناپذیر زیست محیطی را باعث می‌شوند. بنابراین حذف این آلودگی‌ها از آب آشامیدنی با استفاده از نانوذرات سنتز شده به روش سبز و با قابلیت بازیابی و استفاده مجدد، بسیار مقرون به صرفه بوده و نقش قابل توجهی در پاکسازی محیط زیست و حفظ اکوسیستم خواهد داشت.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

مراجع

- [8] L.R. Bonetto, J.S. Crespo, R. Guégan, V.I. Esteves, *Journal of Molecular Structure*, **1224**, 2021, 129296.
- [9] M. Kamari Bidkorpeh, M. Jamzad, F. Naderi, *Eco-Phytochemical Journal of Medicinal Plants*, **2**, 2019, 117.
- [10] S. Fakhari, M. Jamzad, H. Kabiri Fard, *Green Chemistry Letters and Reviews*, **12**, 2019, 19.
- [11] L. Shaker Ardakani, V. Alimardani, A.M. Tamaddon, A.M. Amani, S. Taghizadeh, *Heliyon*, **7**, 2021, e06159.
- [12] S. Lohrasbi, M.A.J. Kouhbanani, N. Beheshtkhoo, Y. Ghasemi, A.M. Amani, S. Taghizadeh, *BioNanoScience*, **9**, 2019, 317.
- [13] P. Cheera, S. Karlapudi, G. Sellola, V. Ponneri, *Journal of Molecular Liquids*, **221**, 2016, 993.
- [14] K.K. Singh, K.K. Senapati, K.C. Sarma, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 2017, 2214.
- [15] I. Bibi, N. Nazar, S. Ata, M. Sultan, A. Ali, A. Abbas, K. Jilani, S. Kamal, F.M. Sarim, M. Iftikhar Khan, F. Jalal, M. Iqbal, *Journal of Materials Research and Technology*, **8**, 2019, 6115.
- [16] S. Bishnoi, A. Kumar, R. Selvaraj, *Materials Research Bulletin*, **97**, 2018, 121.
- [17] A.V. Ramesh, D. Rama Devi, S. Mohan Botsa, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **6**, 2018, 145.
- [18] M.A. Jadidi Kouhbanani, N. Beheshtkhoo, S. Taghizadeh, A.M. Amani, V. Alimardani, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, **10**, 2019, 015007.
- [19] C. Das, S. Sen, T. Singh, T. Ghosh, S.S. Paul, T.W. Kim, S. Jeon, D.K. Maiti, J. Im, G. Biswas, *Nanomaterials*, **10**, 2020, 1615.
- [20] A.D.J. Ruiz-Baltazar, S.Y. Reyes-Lopez, M.D.L. Mondragon-Sanchez, A.I. Robles-Cortes, R. Perez, *Results in Physics*, **12**, 2019, 989.
- [21] D. Badmapriya, I. Asharani, *International Journal of ChemTech Research*, **9**, 2016, 409.
- [22] N. Beheshtkhoo, M.A. Jadidi Kouhbanani, A. Savardashtaki, A.M. Amani, S. Taghizadeh, *Applied Physics A*, **125**, 2018, 363.
- [23] N.M. Mahmoodi, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **44**, 2013, 322.
- [24] G.A.P. Mateus, T.R.T. dos Santos, I.S. Sanches, M.F. Silva, M.B. de Andrade, M.P. Paludo, R.G. Gomes, R. Bergamasco, *Environmental Technology*, **41**, 2020, 1648.
- [25] A. Thirunavukkarasu, R. Nithya, R. Sivashankar, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, **19**, 2020, 751.
- [26] A. Sen, A. Batra, *International Journal of Current Pharmaceutical Research*, **4**, 2012, 67.
- [27] A. Descalzo, C. Oto, *Revista Argentina de Microbiologia*, **21**, 1989, 133.
- [28] V. Szewezuk, E.R. Mongelli, A.B. Pomilio, *Molecular Similarity in Medicinal Chemistry*, **1**, 2003, 54.
- [29] E. Ustun, S. Ceren Onbas, M. Col Ayvaz, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, **12**, 2021, 2108.
- [30] M.M. Azam, A. Mamun-Or-Rashid, N. Towfique, M. Sen, S. Nasrin, *American Journal of BioScience*, **1**, 2013, 44.
- [31] L.K. Takanlu, M. Farzadkia, A.H. Mahvi, A. Esrafil, *Iranian Journal of Health and Environment*, **7**, 2014, 171.
- [32] M. Mahdavi, F. Namvar, M. Ahmad, R. Mohamad, *Molecules*, **18**, 2013, 5954.
- [33] M. Manokari, C. Ravindran, *International Journal of Pharmaceutical Science and Research*, **1**, 2016, 31.
- [34] S. Jebril, R. Khanfir Ben Jenana, C. Dridi, *Materials Chemistry and Physics*, **248**, 2020, 122898.
- [35] A. Dalvand, R. Nabizadeh, M. Reza Ganjali, M. Khoobi, S. Nazmara, A. Hossein Mahvi, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **404**, 2016, 179.
- [36] R. Dai, Y. Zhang, Z.Q. Shi, F. Yang, C.S. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science*, **513**, 2018, 647.
- [37] H. Zhu, M. Shi, X. Zhang, B. Liu, D. Yao, *Nanomaterials*, **10**, 2020, 1791.
- [38] I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, T. Doroudi, M.R. Ganjali, P.H. Kolivand, *Advances in Physical Chemistry*, **2017**, 2017, 1.
- [1] S. Ledakowicz, K. Pazdzior, *Molecules*, **26**, 2021, 870.
- [2] S. Benkhaya, S. Mrabet, A.E. Harfi, *Heliyon*, **6**, 2020, e03271.
- [3] J.S. Fallah, B.M. Yegane, A. Esrafil, A. Azari, E. Ahmadi E.M. Kermani, *Iranian Journal of Health and Environment*, **12**, 2019, 289.
- [4] H. Kristianto, M.Y. Tanuarto, S. Prasetyo, A.K. Sugih, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **17**, 2020, 3561.
- [5] H. Helmi, F. Falaki, M. Karimi, F. Babaloi, *Desalination and Water Treatment*, **90**, 2017, 331.
- [6] S. Maleki, F. Falaki, M. Karimi, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **9**, 2019, 129.
- [7] K. Rambabu, G. Bharath, F. Banat, P.L. Show, *Journal of Hazardous Materials*, **402**, 2021, 123560.