

سنتز سبز نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) با استفاده از عصاره آبی اندامهای هوایی گیاه تلخه (*Acroptilon repens* L.)

لیلی نباتی سوها^۱، محمدتقی آل ابراهیم^{۱*}، عزیز حبیبی ینگجه^۲ و سولماز فیض پور^۲

^۱ ایران، اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، گروه مهندسی تولید و ژنتیک گیاهی

^۲ ایران، اردبیل، دانشگاه محقق اردبیلی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۳

چکیده

علم و فناوری نانو تولید ماده در ابعاد نانومتری و بهره برداری از خواص آن در سامانه‌های نوین است. امروزه یکی از کارآمدترین روش‌های سنتز نانوذرات، روش سنتز سبز یا بیوسنتز نانوذرات توسط گیاهان می‌باشد. هدف از انجام این تحقیق نیز سنتز و توسعه یک روش سبز جهت تهیه نانوذرات آهن می‌باشد. در این پژوهش، نانوذرات اکسید آهن در یک فرآیند به وسیله عصاره اندامهای هوایی گیاه تلخه (*Acroptilon repens* L.) که دارای ترکیبات فنولی می‌باشد سنتز شد. عصاره گیاه با روش ماسراسیون (خیساندن) به دست آمد. برای تهیه زیستی نانوذرات آهن با عصاره تلخه از روش هم‌رسوبی استفاده شد. نمونه‌های به دست آمده توسط آنالیزهای توزین حرارتی (TGA)، سنجش مغناطیسی نمونه ارتعاشی (VSM)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. تغییر رنگ در محلول و ته نشین شدن رسوبات قهوه‌ای رنگ در انتهای ظرف، تأیید کننده موفقیت آمیز بودن سنتز سبز نانوذرات آهن بود. در آنالیز طیف سنجی وجود پیک در محدوده ۴۹۰ تا ۶۰۰ نانومتر، حاکی از سنتز زیستی این نانوذرات با عصاره گیاه تلخه می‌باشد. اندازه و مورفولوژی نانوذرات سنتز شده به روش زیستی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شد و مشخص گردید که شکل ذرات چند وجهی و گرد و اندازه متوسط آنها در حدود ۳۹ تا ۵۰ نانومتر است. همچنین نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس، نانوکریستالهای سنتز شده به وسیله عصاره تلخه را نشان داد. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که ترکیبات پلی فنولی موجود در عصاره تلخه به عنوان عامل کاهنده یون فلز آهن عمل کرده، همچنین به عنوان عامل کمپلکس کننده هم موجب سنتز نانوذرات آهن و هم موجب پایداری آن‌ها می‌شوند.

واژه‌های کلیدی: فناوری نانو، بیوسنتز، عصاره آبی، علف‌هرز، روش هم‌رسوبی.

* نویسنده مسئول، تلفن ۰۴۵۳۱۵۰۵۰۱۲، پست الکترونیکی: m_ebrahim@uma.ac.ir

مقدمه

ترکیب متمایز می‌سازد (۲۷). مواد نانو ویژگیهای جالب توجه زیادی دارد که از بین آنها می‌توان به: سبک و کوچک بودن آنها، سرعت انحلال و پراکندگی آنها، استفاده در مقادیر کم، چند کاربردی بودن و صرفه جویی در مواد مصرفی اشاره کرد (۱۳ و ۲۷). تهیه و ایجاد ذرات در اندازه نانو موجب افزایش نسبت سطح به حجم می‌شود که این

فناوری نانو یکی از پویاترین، پیشرفته‌ترین و مهم‌ترین علوم موجود در جهان است که ظرفیتهای بالا، کارآمد و فراوانی برای استفاده در علوم مختلف از جمله پزشکی، کشاورزی و محیط‌زیست دارد (۱۹ و ۴۵). این فناوری توانایی ساخت، کنترل و استفاده از مواد در ابعاد نانومتری با خصوصیات فیزیکوشیمیایی خاص است که آنها را از ذرات همان

محیط زیست و ارزان قیمت تولید شود (۴۶). از جمله گیاهانی که می‌توان از آن برای سنتز نانو ذرات استفاده کرد گیاه تلخه می‌باشد (۱۴ و ۳۳).

گیاه تلخه با نام علمی *Acroptilon repens* L. چندساله، علفی، از خانواده آستراسه و بومی آسیا از جمله ایران است. توان رقابتی بالای تلخه به دلیل داشتن ترکیبات آللوپاتیک و سازگاری اکولوژیکی زیاد، این گیاه را به عنوان علف هرز مهاجم در جهان معرفی کرده است (۲، ۱۱ و ۵۰). تلخه دارای ترکیبات شیمیایی فنولی همچون سزکوئی ترپن، فلاونوئید، ۷-۸ بنزوفلاوین و کاتچین است (۱۲، ۲۶، ۵۰ و ۵۶). با توجه به نکات گفته شده استفاده از عصاره گیاهان که دارای ترکیبات فنولی هستند می‌تواند باعث کاهش یونهای آهن و عامل کمپلکس کننده عمل کرده و باعث سنتز نانوذرات آهن شوند (۲۲). در مطالعات اخیر از علف‌هرز تلخه برای سنتز سبز نانو ذرات نقره استفاده شده است که گزارش حاصل از این تحقیق نشان دهنده موفقیت آمیز بودن سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از این گیاه بوده است (۵). هدف از این مطالعه استفاده از عصاره اندام‌های هوایی گیاه تلخه به منظور سنتز سبز نانوذرات آهن بود.

مواد و روشها

این تحقیق به منظور بررسی سنتز سبز نانوذرات آهن با عصاره آبی اندام‌هوایی تلخه در سال ۱۳۹۸ در آزمایشگاه‌های علف‌هرز و شیمی فیزیک دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی و علوم پایه دانشگاه محقق اردبیلی اجرا شد.

تهیه عصاره آبی تلخه: به منظور تهیه و آماده‌سازی مواد موردنیاز برای انجام آزمایش، اندام هوایی علف‌هرز تلخه در مرحله قبل از گلدهی از یک زمین با آلودگی شدید به تلخه در اردبیل جمع‌آوری گردید. گیاه جمع‌آوری شده به آزمایشگاه علف‌های هرز منتقل و در آون با دمای ۶۰ درجه

امکان واکنش آنها با مولکولهای آلی و غیر آلی را بیشتر می‌کند (۶۳). دامنه وسیعی از پلیمرهای سنتزی و طبیعی می‌توانند برای آماده سازی نانوذرات مورد استفاده قرار بگیرند (۴۴). در سالهای گذشته سنتز ذرات آهن در اندازه نانو (۱ تا ۱۰۰ نانومتر) مورد توجه قرار گرفته است (۵۷). نانو ذرات اکسید آهن به دلیل ویژگیهای خاص از جمله خصوصیات مغناطیسی و واکنش پذیری بالا دارای کاربردهای گسترده‌ای می‌باشند (۱۷ و ۵۴). پژوهشهای اخیر در مورد خواص مغناطیسی نانو ذرات آهن نشان داده است که این نانو ذرات می‌توانند فعالیت‌های گسترده و زیادی در زمینه‌هایی مثل پزشکی، کشاورزی و محیط زیست داشته باشند (۲۵، ۳۶ و ۵۸). برای تولید نانوذرات بیشتر از روشهای فیزیکی و شیمیایی استفاده می‌شود (۱۶). از معایب این روشها می‌توان به استفاده از مواد سمی و مضر در این روشها، اتلاف انرژی زیاد، زمان‌بر بودن، خطرناک بودن برای محیط زیست و انسان، تولید کم نانوذرات و صرف هزینه زیاد اشاره کرد (۱۶ و ۲۹). از این رو دستیابی به روشی با بازده بالا، کم هزینه، بدون تولید مواد سمی و بدون آسیبهای زیست محیطی مورد توجه قرار گرفته است. یکی از روشهای مورد توجه برای تولید نانوذرات، تولید به روش زیستی است (۴۳ و ۴۸). از جمله موادی که در تولید زیستی نانو ذرات کاربرد دارد عبارت است از گیاهان، عصاره‌های گیاهی، بیوماس گیاهی، جلبکها، قارچها و میکروارگانیسمها (۴۸ و ۵۵). استفاده از گیاهان به دلیل سازگاری زیاد با محیط زیست، فراوانی، نیاز نداشتن به شرایط و مواد غذایی خاص برای رشد به طور گسترده‌ای برای تولید نانو ذرات به کار گرفته می‌شود (۱۰ و ۵۹). بسیاری از بیومولکولهای موجود در گیاهان مانند پلی‌فنولها، فلاونوئیدها، اسیدهای آمینه، پلی‌ساکاریدها، آلکالوئیدها، ترکیبات الکلی، ویتامینها و پروتئینها می‌توانند در کاهش زیستی، تشکیل و تثبیت نانوذرات نقش داشته باشند (۵۲). امروزه استفاده از عصاره‌های گیاهی برای سنتز سبز نانوذرات توسعه یافته است تا نانوذراتی سازگار با

درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. عصاره‌های به دست آمده با استفاده از کاغذ صافی واتمن صاف شدند. در مرحله آخر عصاره‌های صاف شده با دور rpm ۵۰۰۰ و به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد و محلول رویی به عنوان عصاره خالص جدا شده و جهت انجام آزمایش در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند (۱ و ۳) (شکل ۱).

سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت خشک شد. نمونه‌های خشک شده توسط آسیاب پودر شد. برای تهیه عصاره آبی از روش ماسراسیون (خیساندن) استفاده شد. مقدار ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ گرم پودر تلخه را داخل ارلنهای جداگانه ریخته و سپس مقدار مشخصی آب مقطر دو بار تقطیر شده به آنها اضافه شد تا حجم نهایی به ۱۰۰۰ میلی‌لیتر برسد. سپس به مدت ۲۴ ساعت روی دستگاه شیکر با دمای ۲۵



شکل ۱- مراحل عصاره‌گیری از گیاه تلخه (*Acroptilon repense L.*)

مدت یک ساعت رفلکس شد. محلول قهوه‌ای رنگ حاصل سانتریفیوژ شده و رسوبات به دست آمده دو بار با آب و اتانول شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (شکل ۲). تکنیک‌های اساسی به منظور بررسی و تعیین ویژگی‌های نانو ذرات شامل تجزیه و تحلیل وزن سنجی حرارتی (TGA) (Thermal Gravimetric Analysis)، مگنتومتری ارتعاشی (Vibrating Sample Magnetometer) (VSM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)، پراش اشعه ایکس (XRD) (X-ray Diffraction) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Scanning Electron Microscope) است. (۱۴ و ۲۳). نمونه‌های به دست آمده توسط این آزمون‌ها آنالیز و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. آنالیزهای وزن سنجی حرارتی نمونه‌ها توسط دستگاه Linseis STAPT1000 با حرارت دهی تحت اتمسفر هوا از دمای اتاق تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه به دست آمده‌اند. وزن سنجی حرارتی یا وزن سنجی گرمایی (Thermogravimetric Analysis)، با نام‌های

سنتر نانو ذرات اکسید آهن با عصاره گیاه تلخه: برای تهیه Fe_3O_4 به روش هم‌رسوبی (۳۰ و ۴۱)، ابتدا آب مورد نیاز توسط دمیدن گاز نیتروژن به مدت ۲۰ دقیقه گاززدایی شد. مقدار مشخصی از عصاره تلخه به این محلول اضافه گردید. سپس ۱۳/۱ میلی‌لیتر از محلول آمونیاک ۳۳ درصد به سوسپانسیون اضافه گردید. در یک بشر، ۰/۴۷۶ گرم از $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ توسط ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ توزین و در ۲۰ میلی‌لیتر آب گاززدایی شده حل شد (محلول A). در یک بشر دیگر، ۰/۱۶۶ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ توسط ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ توزین و در محلولی که شامل ۵ میلی‌لیتر آب گاززدایی شده و ۰/۸ میلی‌لیتر HCl دو مولار است، حل شد (محلول B). سپس در شرایطی که گاز نیتروژن به درون ظرف دمیده شده و محتویات ظرف تحت همزدن مکانیکی قرار داشت، با استفاده از یک قطره‌چکان، محلول‌های A و B به صورت قطره قطره به محلول داخل ظرف اضافه شد. بلافاصله رسوب قهوه‌ای رنگی در انتهای ظرف تشکیل شد. تغییر رنگ در محلول و ته نشین شدن رسوبات، تأیید کننده سنتز سبز نانو ذرات آهن بود. سوسپانسیون بعد از ۳۰ دقیقه همزدن در دمای اتاق به

آنالیز با استفاده از دستگاه Meghnatics Kavir Kashan انجام شده است.

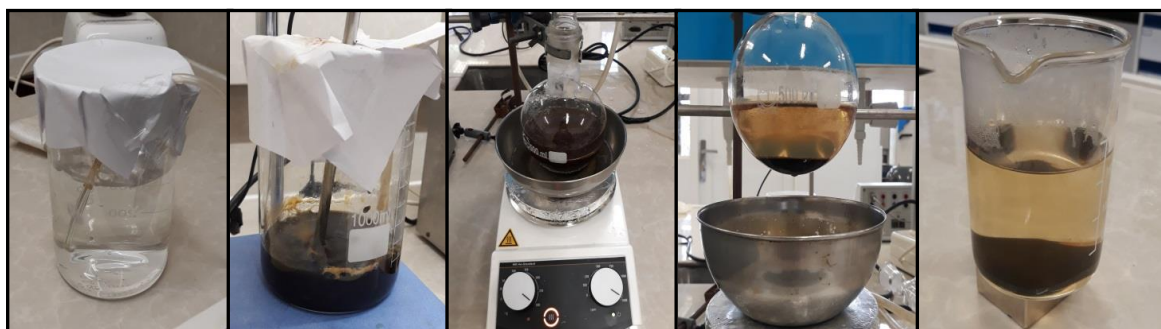
آنالیز FTIR، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared spectrometer) برای بررسی پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی استفاده می‌شود. استفاده از این آنالیز می‌تواند به راحتی گروه‌های عاملی مواد را شناسایی کرد. این آنالیز با استفاده از دستگاه Perkin Elmer Spectrum RX I apparatus انجام شده است.

آنالیز XRD، پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction) برای تعیین ساختار کریستالی مواد سنتز شده مورد استفاده قرار می‌گیرد. الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Philips Xpert X-ray diffractometer و تابش $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 1.5406 \AA آنگستروم و با سرعت روبش $1^\circ/\text{min}$ در محدوده 2θ از 10° تا 80° تهیه گردیدند.

آنالیز SEM، میکروسکوپ روبشی الکترونی (Scanning Electron Microscopy) جهت تصویربرداری از نمونه و تعیین ویژگی‌های سطحی و مورفولوژی آن استفاده می‌شود.

اختصاصی TA یا TGA، ساده‌ترین روش آنالیز حرارتی است که در آن تغییرات جرم نمونه بر اثر حرارت دادن یا سرد کردن برای شناسایی و اندازه‌گیری فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی به کار می‌رود. با استفاده از روش تجزیه گرماوزنی (TGA) می‌توان تغییرات جرم ماده را به عنوان تابعی از دما یا زمان ثبت نمود. در روش آنالیز وزن سنجی حرارتی یا آنالیز TGA به صورت پیوسته کاهش یا افت وزن در اثر تجزیه یا از دست دادن آب و همینطور افزایش وزن به دلیل جذب یا اکسید شدن اندازه‌گیری می‌شود.

ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج مدل VSM به دست آمده‌اند. آنالیز VSM، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (Vibrating Sample Magnetometer) اصلی‌ترین روش برای مطالعه خواص مغناطیسی مواد است. رفتار مغناطیسی مواد مختلف دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و غیره، در شکل‌های مختلف پودر، جامد، فیلم نازک، تک بلور، مایع و غیره، به کمک VSM با رسم منحنی پسماند، قابل اندازه‌گیری است. این



شکل ۲- مراحل سنتز نانوذرات آهن (Fe_3O_4) با عصاره گیاه تلخه (*Acroptilon repense L.*)

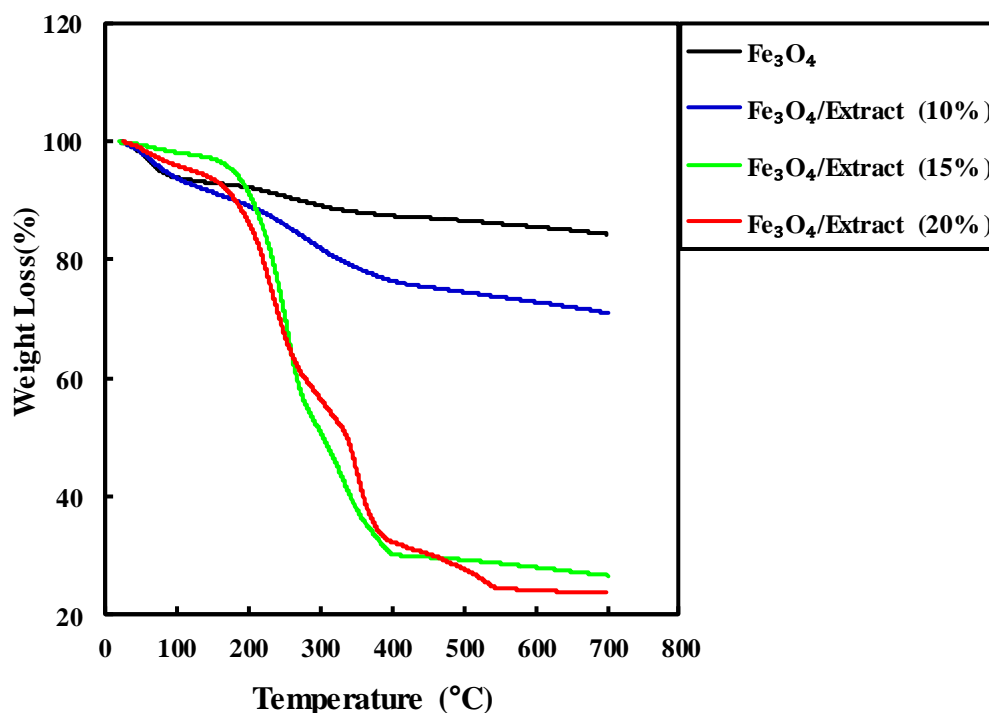
درجه سانتی‌گراد، حدود ۱۰ درصد کاهش وزن مشاهده می‌شود و در برابر افزایش دما افت وزنی چشمگیری نشان نمی‌دهد و ثبات گرمایی قابل ملاحظه‌ای دارد، که این امر به دلیل نبود ترکیبات فرار در Fe_3O_4 خالص است. در این نمونه‌ها افت وزنی که تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد مربوط به از دست دادن مولکولهای آب جذب شده توسط ذرات می‌باشد (۴۱).

نتایج

- تفسیر نتایج به دست آمده از آنالیز TGA: حضور گروه‌های آلی عصاره گیاهی در سطح نانوذرات سنتز شده به روش زیستی توسط آنالیز توزین حرارتی در شکل (۳) نشان داده شد. تفاوت از دست دادن وزن ۴ نمونه حاکی از تفاوت در پایداری حرارتی نمونه‌ها تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. با حرارت دادن Fe_3O_4 خالص تا ۷۰۰

کاهش وزن در این نمونه‌ها در محدوده ۲۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که با شدت زیادی اتفاق افتاده است و این به دلیل تخریب مولکولهای فعال گیاهی است. به عبارتی با سنتز سبز نانوذرات آهن پایداری گرمایی آنها کاهش پیدا می‌کند. در بین نمونه‌ها بعد از آهن خالص، نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره ۱۰ درصد تلخه نسبت به نمونه‌های دیگر در برابر گرمادهی از خود مقاومت بیشتری نشان داده است، که دلیل آن را می‌توان به پایین بودن مقدار ترکیبات موجود در عصاره اشاره کرد. به طور کلی نتایج TGA نشان داد که عصاره گیاه تلخه در سطح نانوذرات آهن وجود دارد.

نمودار رفتار گرمایی نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره خالص ۱۰ درصد تلخه به روش زیستی تقریباً مشابه با آهن خالص است. اما کاهش وزن این نانو ذرات مقداری بیشتر از آهن خالص بوده و از همان ابتدای گرما دهی شروع و تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد با شیب ملایمی ادامه پیدا کرده است. دو کاهش وزن در نمودارهای آنالیز توزین حرارتی مربوط به نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره خالص ۱۵ درصد و ۲۰ درصد تلخه نشان داده شد که مشابه هم بود. اولین کاهش وزن در این دو نمونه تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت تدریجی رخ داد که مربوط به از دست دادن مولکولهای آب جذب شده می‌باشد. دومین



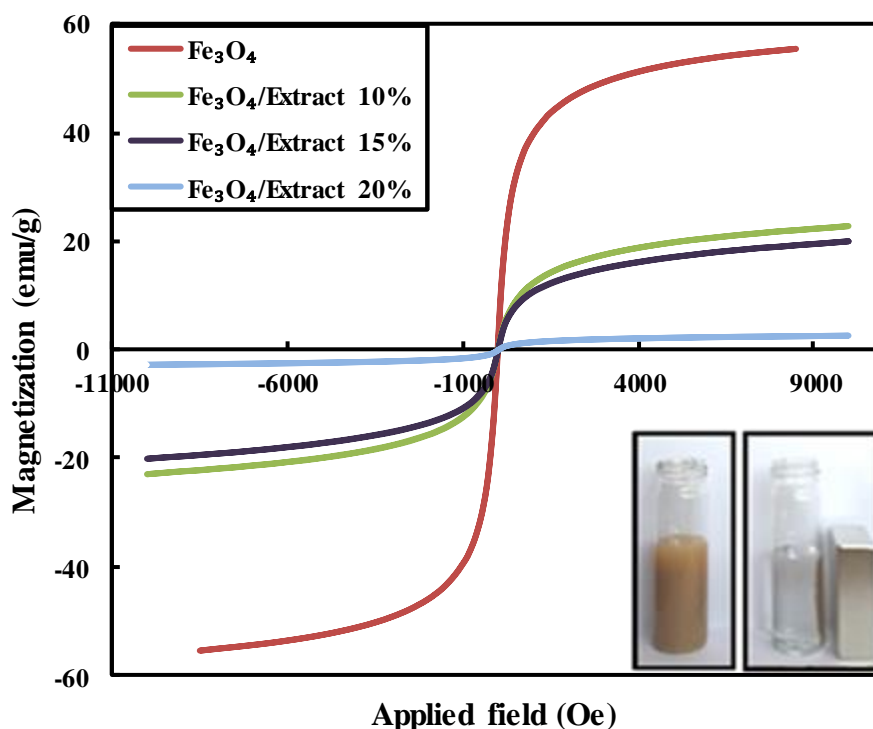
شکل ۳- نمودارهای TGA مربوط به نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره گیاه تلخه به روش زیستی

توسط میدان اعمال شده ۹۰۰۰ Oe اندازه‌گیری شد (شکل ۴). در حضور عصاره تلخه غیرمغناطیسی، مغناطیس پذیری اشباع نمونه Fe₃O₄ کاهش پیدا کرد. مغناطیس پذیری نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره ۱۰ درصد و ۱۵ درصد تقریباً با هم مشابه بوده و نسبت به Fe₃O₄ به ترتیب از ۵۵/۵ emu g⁻¹ به ۲۲/۸ emu g⁻¹ و ۲۲ emu g⁻¹ کاهش

بررسی نتایج حاصل از آنالیز VSM: رفتار مغناطیسی مواد مختلف دیامغناطیس، پارامغناطیس، فرومغناطیس و غیره، در شکلهای مختلف پودر، جامد، فیلم نازک، تک بلور، مایع و غیره، به کمک دستگاه VSM قابل اندازه‌گیری است (۵۱). خواص مغناطیسی نمونه Fe₃O₄ و نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره تلخه با استفاده از آنالیز VSM در دمای اتاق

همچنان از لحاظ مغناطیسی به اندازه کافی قوی بوده و می‌توان آن را با اعمال یک میدان مغناطیسی به آسانی از محلول جدا کرد. بنابراین می‌توان گفت که ذرات سنتز شده همگی در دمای اتاق سوپرپارامغناطیس می‌باشند.

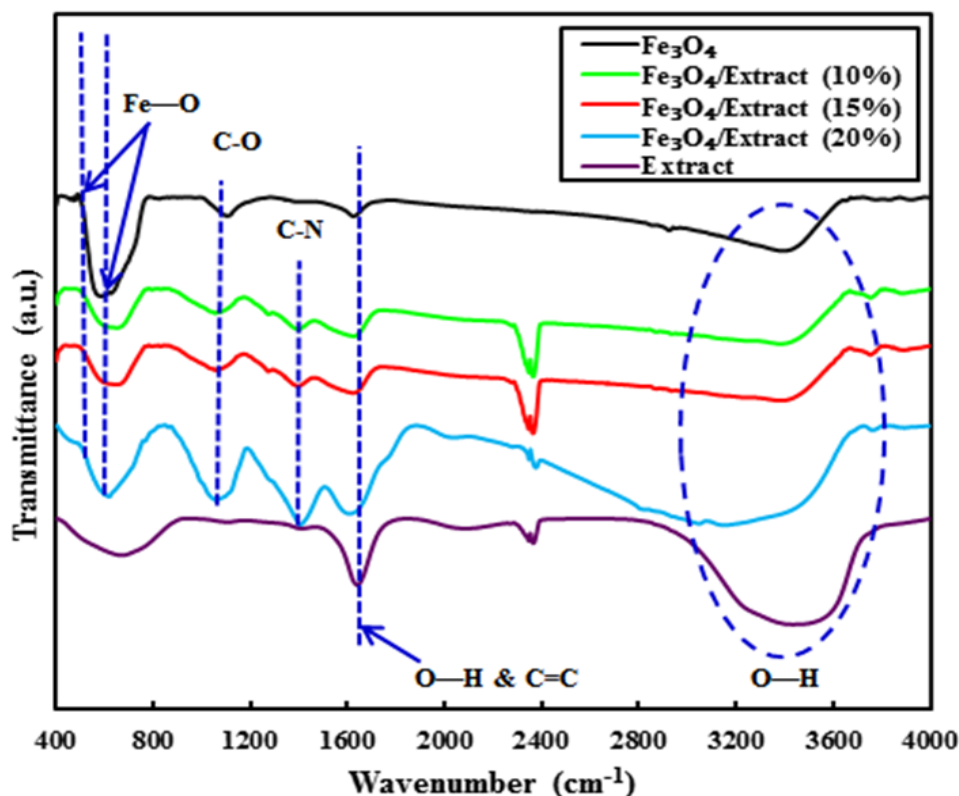
یافت (۳۸). مغناطیس‌پذیری نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره ۲۰ درصد نسبت به غلظت‌های کمتر کاهش بیشتری داشت به طوری که به $2/59 \text{ emu g}^{-1}$ رسید. با این حال، همانطور که در شکل دیده می‌شود نانوذرات تهیه شده



شکل ۴- نمودارهای VSM مربوط به نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره گیاه تلخه به روش زیستی

گردد که ناشی از ارتعاشات کششی گروه‌های O-H و مولکول‌های آب جذب شده بر روی سطح نانوذرات و عصاره می‌باشد (۶ و ۲۱). باندهای موجود در 1624 cm^{-1} مربوط به گروه‌های O-H موجود در ترکیبات فنولی و عصاره می‌باشد. در طیف مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 تهیه شده با عصاره تلخه پیکهای جذبی در نواحی 1052 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-O (گروه‌های اتری)، در ناحیه 1448 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-N، در ناحیه 1618 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات C=C مشاهده می‌شود (۱۸، ۲۱ و ۳۷). باند جذبی که در محدوده عدد موجی 490 cm^{-1} و 600 cm^{-1} دیده می‌شود ناشی از باند ارتعاشی Fe-O موجود در مگنتیت و نانوذرات سنتز شده می‌باشد (۲۴، ۶۱ و ۶۲).

- بررسی نتایج حاصل از آنالیزهای طیف FT-IR: طیف سنجی FT-IR بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. طیف سنجی مادون قرمز ابزاری جهت مطالعه وضعیت پیوندها و ریز ساختار مواد در شیمی آلی است که برای بررسی باندهای هیدروژنی و دیگر واکنشها و قابلیت آمیختن پلیمرها می‌باشد (۶۴). به منظور شناسایی گروه‌های عاملی عصاره تلخه که بر روی سطح نانوذرات آهن اتصال دارند و همچنین برای تأیید تشکیل نانوذرات، طیف FT-IR مربوط به نمونه‌های عصاره خالص تلخه، Fe_3O_4 خالص و نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره خالص تلخه در شکل ۵ مورد مطالعه قرار گرفت. پیکهای جذبی پهنی که در نمودارها در ناحیه 3200 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} مشاهده می‌

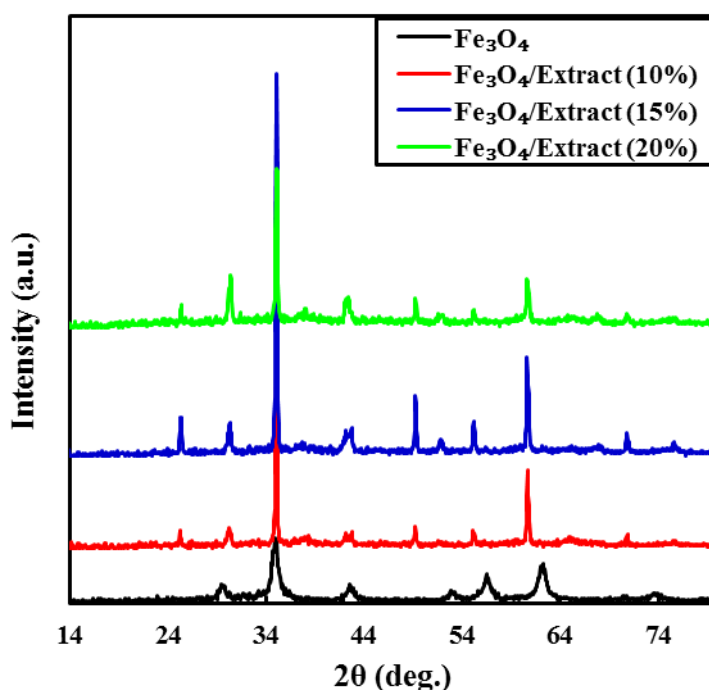


شکل ۵- نمودارهای FT-IR مربوط به نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره گیاه تلخه به روش زیستی

مشاهده نشده است که بیانگر خلوص بالای ترکیبات تهیه شده است.

- بررسی مورفولوژی نانوذرات تهیه شده با استفاده از تصاویر SEM: برای پی بردن به شکل نانوذرات، توزیع نانوذرات و تخمین اندازه نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره تلخه در ابعاد میکرو و نانو، نانوذرات تهیه شده توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی و تجزیه قرار گرفتند که نتایج مطلوبی مشاهده گردید (شکل ۷). بهترین تکنیک برای بررسی سطح نانوذرات به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی است. همان طور که مشاهده می‌شود نانوذرات Fe_3O_4 از گستره توزیع نسبتاً مناسبی برخوردارند. بر اساس تصویر به دست آمده متوسط اندازه ذرات برای Fe_3O_4 خالص حدود ۵۰ نانومتر تخمین زده شد که کروی شکل و به صورت توده‌های زنجیر مانند هستند.

- بررسی خصوصیات سنتز نانوذرات آهن با استفاده از الگوی XRD: ساختار فازی و خلوص نمونه‌های به دست آمده به کمک الگوهای XRD مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج در شکل (۶) نشان داده شده است. طبق الگوی XRD به دست آمده، پیکهای مشخصی که در $2\theta=26$ ، $2\theta=30$ ، $2\theta=35$ ، $2\theta=43$ ، $2\theta=49$ ، $2\theta=56$ و $2\theta=62$ وجود دارد سنتز زیستی نانوذرات آهن را نشان می‌دهد. پیکهای بدست آمده نشان می‌دهد که نانوذرات آهن دارای ساختار کریستالی مکعبی هستند و با مرجع JCPDS به شماره ۷۵-۱۶۱۰ مطابقت دارد (۶۰). در مقایسه با نانوذرات آهن خالص، نانوذرات آهن سنتز شده به روش زیستی پیک یا شکل خیلی متفاوتی نشان نمی‌دهند. این نشان می‌دهد که عصاره تأثیری روی ساختار بلوری و کریستالی نانوذرات ندارد. علاوه بر این، هیچ گونه پیک مربوط به ناخالصی



شکل ۶- نمودارهای XRD مربوط به نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره گیاه تلخه به روش زیستی

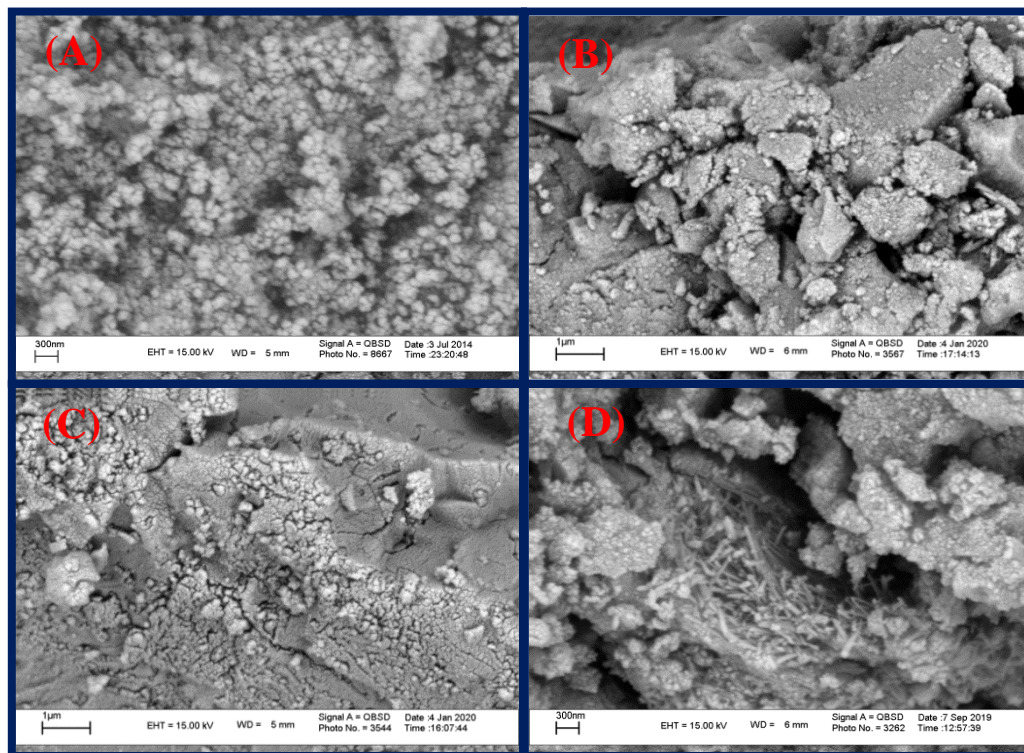
بحث

تهیه و سنتز زیستی نانو ذرات با تأیید اندازه و شکل در روش‌های مختلفی ارائه شده و از اهمیت فراوانی برخوردار است (۱۵). گیاهان زیادی وجود دارند که قابلیت تولید و سنتز نانو ذرات و استفاده در صنعت‌های ارزشمند و گران بها را دارند ولی هنوز ناشناخته باقی مانده‌اند (۹ و ۴۲). فرآیند احیای یونهای فلزی و سنتز نانو ذرات، به وسیله متابولیت‌های اولیه و ثانویه‌ای مانند آنتی‌اکسیدانها، فلاونوئیدها، فلاونها، ایزوفلاونها، آنتی‌سیانیدینها، ایزوتیوساناتها، کاروتنوئیدها و پلی‌فنولها که در عصاره گیاهی وجود دارند صورت می‌گیرد (۴). به نظر می‌رسد که عصاره‌های گیاهی دارای سازگاری خوبی با محیط زیست هستند، به طوری که می‌توان از این پروتکل برای تولید سریع نانوذرات مغناطیسی آهن استفاده کرد که این روش، روشی ساده، سبز و کارآمد برای سنتز نانو ذرات مغناطیسی در دمای اتاق بدون استفاده از هیچ گونه ماده کاهش دهنده، مضر و عامل بازدارنده است (۲۱). به طور کلی مزیت تولید نانو

با توجه به شکل‌های به دست آمده عصاره تلخه بر روی نانوذرات آهن توزیع شده‌اند و همچنین نانوذرات سنتز شده به روش زیستی با استفاده از عصاره گیاه تلخه اندازه کوچکتری نسبت به نانوذرات آهن خالص دارند اما خصوصیات مغناطیسی خود را حفظ می‌کنند، که این کاهش اندازه را می‌توان به حضور ترکیبات فعال آلی موجود در عصاره نسبت داد که در زمان سنتز به سطح نانوذرات متصل شده و مانع از افزایش اندازه ذرات و تجمع آنها می‌شود (۴۰). بر اساس نتایج حاصل شده میانگین ابعاد نانوذرات سنتز شده با عصاره ۱۰ درصد تلخه ۵۶ نانومتر، ۱۵ درصد تلخه ۴۶ نانومتر و ۲۰ درصد تلخه ۳۹ نانومتر گزارش شد (شکل ۷). می‌توان گفت قطر نانو ذرات آهن به دست آمده در این مطالعه نسبت به سایر مطالعات انجام شده، مشابه و به طور نسبی از اندازه مطلوبی برخوردار است. بنابراین نانوذرات Fe_3O_4 با موفقیت و با استفاده از عصاره گیاه تلخه به عنوان عامل کاهش دهنده و تثبیت کننده سنتز شدند.

اعتمادتر و سالم تر از باکتری، قارچ و مخمر برای تولید نانوذرات است (۳۴).

ذرات به روش سبز، بر سایر روشهای زیستی به دلیل بی‌خطر بودن و همچنین قابلیت بالای گیاهان است که بسیار قابل



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ SEM از نانوذرات آهن. (A) Fe_3O_4 خالص (B) نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره ۱۰ درصد تلخه (C) نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره ۱۵ درصد تلخه (D) نانوذرات آهن تهیه شده با عصاره ۲۰ درصد تلخه

۵۰). ترکیبات پلی فنولی موجود در عصاره تلخه به عنوان عامل کاهش دهنده یون فلز آهن عمل کرده، همچنین به عنوان عامل کمپلکس کننده هم موجب سنتز نانوذرات آهن و هم موجب پایداری آنها می‌شوند. در این پژوهش می‌توان گفت که علف‌هرز تلخه قابلیت سنتز نانوذرات اکسید آهن را دارا می‌باشد و با توجه به این که تاکنون استفاده از این گیاه به منظور کاهش زیستی یونهای آهن گزارش نشده است، نتایج حاصل از این تحقیق کارکرد خوب این گیاه را برای اولین بار به وضوح نشان می‌دهد. برای عصاره‌گیری از برگ خشک گیاه استفاده شد، زیرا طبق مطالعات انجام شده برگ خشک گیاهان ظرفیت آنتی اکسیدانی بالاتری نسبت به برگهای غیرخشک دارند (۴۷). سنتز موفقیت آمیز نانوذرات اکسید آهن کپسوله شده با مولکولهای فعال گیاه تلخه به

همچنین گیاهان به دلیل فراوانی و عدم نیاز به شرایط و مواد غذایی خاص برای رشد گزینه مناسبی برای تولید نانوذرات به روش زیستی محسوب می‌شود (۸). مطالعات قبلی در مورد نانوذرات آهن نشان داد که عصاره‌های گیاهی می‌تواند موجب سنتز سبز نانوذرات آهن شود (۳۱، ۵۱، ۵۳ و ۶۱). در این مطالعه با استفاده از اصول سنتز سبز و برخلاف روشهای شیمیایی نانوذرات آهن به روش هم رسوبی و با استفاده از عصاره آبی زیست توده اندامهای هوایی گیاه تلخه سنتز شد. نانوذرات آهن به دلیل داشتن مساحت سطحی بالا و دارا بودن گروههای عاملی به طور موثری قادر به ترکیب شدن با عصاره گیاهی تلخه می‌باشد. گیاه تلخه دارای ترکیبات شیمیایی فنولی همچون سزکوئی ترپن، فلاونوئید، ۸-۷ بنزوفلاوین و کاتچین است (۱۲) و

عصاره‌های گیاهی مختلف، بسته به نوع گیاه استفاده شده در سنتز سبز نانوذرات متفاوت می‌باشد و آشکار است که این موضوع باعث تغییر در شکل، اندازه و میزان تولید نانوذرات می‌شود. وجود گروه‌های عاملی فنولی و حلقه آروماتیک پلی فنولی در عصاره گیاهی، تأیید کننده این امر است که نانو ذرات اکسید آهن در پوششی از مواد مؤثره گیاه رسوب می‌کند (۳۲).

در این پژوهش عصاره اندام هوایی گیاه تلخه به عنوان عامل احیا کننده در تولید نانو ذره نقش داشته و در این برهمکنش، فلاونوئید موجود در عصاره گیاه عمل احیاء را انجام داده که تشکیل آن با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) به تأیید رسید. وجود پیکهای پهن موجود در الگوی XRD نشان دهنده سایز کم نانوذرات سنتز شده می‌باشد (۲۴ و ۳۵). همچنین موقعیتها و شدت نسبی پیکهای XRD نانوذرات آهن در این پژوهش با نمونه‌های استاندارد سنتز نانوذرات آهن برابری می‌کند (۵۷ و ۶۱). اطلاعات آنالیز XRD در این آزمایش نشان می‌دهد که تأثیر عصاره بر ساختار کریستالی نمونه‌ها ناچیز بوده است. همچنین در آزمایشی که توسط گیاه *Mikania mikrantha* انجام گرفت مشخص شد که نانوذرات آهن سنتز شده دارای ساختار کریستالی مکعبی هستند و با مرجع JCPDS به شماره ۱۶۱۰-۷۵ مطابقت دارند (۶۵).

طیف سنجی FTIR زیست مولکولهای موجود در عصاره و درگیر در سنتز را نشان داد که تأیید کننده روند سنتز سبز نانوذرات آهن می‌باشد (۶۱). در طیف FTIR حاصل از نانوذرات آهن سنتز شده با عصاره گیاه تلخه و عصاره خالص گیاه تلخه وجود گروه‌های عاملی تأیید کننده وجود و حضور ترکیبات مؤثره آنتی اکسیدانی مانند فنلها و فلاونوئیدهای موجود در عصاره گیاه مورد استفاده می‌باشد. بر این اساس شرکت و دخالت ترکیبات فنولی گیاه در سنتز نانوذرات آهن کاملاً به وضوح مشاهده و درک می‌شود (۶ و ۳۱). پیک جذبی که در محدوده 490 cm^{-1} تا

روش هم رسوبی با استفاده از آنالیزهای TGA، VSM، XRD، FTIR و SEM مشخص گردید.

در آزمایش حاضر نانوذرات سنتز شده به این روش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی آنالیز گردید که با توجه به تصاویر به دست آمده نانوذرات حاصل دارای میانگین ابعاد ۳۹ تا ۵۰ نانومتر بودند. در مطالعه‌ای نانو ذرات آهن با استفاده از عصاره چای سبز سنتز شدند و ساختارشناسی و آنالیزهای صورت پذیرفته بر روی این نانو ذرات به وضوح نشان داد که نانو ذرات سنتز شده دارای ابعادی در محدوده ۱۵ تا ۵۰ نانومتر بوده‌اند (۷). در مطالعه دیگری با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بیان شد که در سنتز سبز نانوذرات آهن با عصاره آبی برگ چای سبز نانوذرات تولید شده کروی شکل بوده و قطر آنها حدود ۱۱۶ نانومتر می‌باشد (۲۸). همچنین در سنتز نانوذرات آهن توسط عصاره برگ چریش (*Azadirachta indica*)، به وسیله تصاویر SEM اثبات شد که نانوذرات آهن کروی بوده و قطری در حدود ۱۰۰ نانومتر دارند (۴۹). در آزمایشی که سنتز نانوذرات آهن با عصاره گیاه نعنا بود اندازه نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی آنالیز و محاسبه شد. بر اساس داده‌های به دست آمده میانگین اندازه نانوذرات $30/04$ نانومتر مشخص گردید (۶). در یک آزمایش دیگر که توسط گیاه *Mikania mikrantha* انجام گرفت مشخص شد که نانوذرات سنتز شده به طور میانگین دارای ابعاد $20/27$ نانومتر بوده‌اند (۶۵). بدین ترتیب می‌توان گفت قطر نانو ذرات آهن به دست آمده در این مطالعه نسبت به سایر مطالعات انجام شده، مشابه و به طور نسبی از اندازه مطلوبی برخوردار است.

یکی از دلایل اصلی تفاوت در شکل و اندازه نانوذرات سنتز شده غلظت‌های مختلف عصاره گیاهی مورد استفاده می‌باشد (۴). تعیین غلظت بهینه برای هر گیاه و هر نانوذره‌ای می‌تواند در تولید و سنتز حداکثری و اقتصادی نانوذرات بسیار مفید و تأثیر گذار باشد. علاوه بر این، نوع ترکیبات موجود در

خاصیت مغناطیسی به دلیل وجود پوشش غیرمغناطیسی ناشی از اتصال عامل عصاره گیاهی بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 می‌باشد (۳۱ و ۵۱). با این وجود نانوذرات تولیدی همچنان دارای خاصیت مغناطیسی کافی است که بتوان به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی از محلول جدا نمود. در یک آزمایش که نانوذرات اکسید آهن توسط گیاه *Mikania mikrantha* سنتز شد مشخص گردید که مغناطیس پذیری نانوذرات اکسید آهن $emu\ g^{-1}$ ۶۰/۵۰ می‌باشد. همچنین نانوذرات مگنتیک سنتز شده در دمای اتاق سوپرپارامغناطیس هستند (۶۵).

به طور کلی مزیت تولید نانو ذرات به روش سبز، بر سایر روشهای زیستی و شیمیایی، بی خطر بودن و همچنین قابلیت بالای گیاهان است که بسیار قابل اعتمادتر و سالم‌تر از باکتری، قارچ و مخمر برای تولید نانوذرات می‌باشد (۱۹ و ۳۴). پیش بینی می‌شود که سنتز سبز نانوذرات آهن در زمینه‌های مختلف برنامه‌های کاربردی به خصوص در پزشکی و کشاورزی مورد استفاده قرار گیرد (۶۱). در پژوهش حاضر، تولید و سنتز نانو ذرات اکسید آهن توسط عصاره زیست توده اندامهای هوایی گیاه تلخه توسط آنالیزهای توزین حرارت، سنجش مغناطیسی نمونه ارتعاشی، طیف سنجی مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس به اثبات رسید و مشخص شد که گیاه تلخه توانایی بیوسنتز نانوذرات اکسید آهن را دارا می‌باشد.

600cm^{-1} وجود دارد تأیید کننده تشکیل نانوذرات آهن می‌باشد (۵۱ و ۶۱). بنابراین طبق طیف سنجی FT-IR می‌توان ادعا کرد که ترکیبات پلی فنولی موجود در عصاره به عنوان عامل کاهنده یون فلز آهن، تبدیل آن به نانو ذره و پایدارکننده نانوذرات ایفای نقش می‌کنند، همچنین به عنوان عامل کمپلکس کننده موجب سنتز نانوذرات مگنتیت آهن می‌شوند (۲۱ و ۲۲). در مطالعه‌ای نانوذرات آهن با استفاده از عصاره گیاه نعنا (*Mentha longifolia* L.) سنتز شدند که با توجه به طیف FTIR حاصل، وجود گروههای عاملی فنولی و حلقه آروماتیک پلی فنولی در نمودار مؤید این امر بود که نانوذرات آهن در پوششی از مواد مؤثره گیاه رسوب کرده است (۶). در مطالعه دیگر که توسط گیاه *Mikania mikrantha* صورت گرفت وجود پیک جدید و کوچک در محدوده 585cm^{-1} تا 626cm^{-1} نشان دهنده سنتز سبز نانوذرات آهن با عصاره گیاه مورد مطالعه بود (۶۵). در آزمایش دیگر پیکهای جذبی که در محدوده 467 تا 541 وجود دارد نشان دهنده سنتز سبز نانوذرات اکسید آهن با عصاره‌ی گیاه *Mikania mikrantha* بود (۳۱).

رفتار مغناطیسی نانوذرات سنتز شده توسط دستگاه VSM اندازه گیری گردید. منحنی مغناطیسی حاصل نشان می‌دهد که شکل سیگموئیدی نمودارها ناشی از رفتار سوپرپارامغناطیس ذرات سنتز شده در دمای اتاق است (۲۰، ۳۹ و ۵۸). مطابق نمودارهای به دست آمده مغناطیس پذیری نانوذرات آهن سنتز شده با عصاره تلخه نسبت به نانوذرات خالص آهن کاهش پیدا کرد، که این کاهش

منابع

بذر و خصوصیات رشدی خرفه، گاوپنبه و گندم. علوم و تحقیقات بذر ایران. ۱۳: (۴) ۲۴-۱۳.

۳- آل ابراهیم، م.ت. جان محمدی، م. راشد محصل، م.ح. محمدی، ح. ۱۳۸۴. اثر عصاره آبی تلخه (*Acroptilon repens* L.) بر جوانه‌زنی و رشد اولیه ماش (*Vigna radiate* L.). اولین همایش ملی حیوانات، مشهد.

۱- آل ابراهیم، م.ت. جعفرزادگلو، پ. خماری، س. آزادبخت، ا. ۱۳۹۶. امکان سنجی کاربرد عصاره علف هرز تلخه (*Acroptilon repens* L.) به عنوان علف‌کش زیستی جهت کنترل برخی از علف‌های هرز گندم و سیب‌زمینی. مجله پژوهش نامه کشاورزی. ۲۹: (۲) ۴۰-۵۷.

۲- آل ابراهیم، م.ت. آزادبخت، ا. جعفرزادگلو، پ. ۱۳۹۷. ارزیابی اثر عصاره آبی گیاه تلخه (*Acroptilon repens* L.) بر جوانه‌زنی

- ۷- عاشوری، ا. انوری‌پور، ب. متوسل، م. و جعفرزاده حقیقی فرد، ن. ۱۳۹۲. سنتز سبز نانوذرات آهن با استفاده از عصاره چای سبز و تعیین مشخصات آن. سومین همایش ملی سلامت، محیط زیست و توسعه پایدار. دانشگاه آزاد اسلامی واحد بندرعباس. ایران.
- ۸- کاوسی، س. و یعقوبی، ه. ۱۳۹۶. سنتز نانو ذرات نقره به روش سبز با استفاده از عصاره گیاه مرزنجوش اروپایی (*Origanum majorana*) و بررسی اثرات ضد میکروبی آن. پژوهش‌های سلولی و مولکولی (مجله زیست‌شناسی ایران). ۳۰(۲): ۱۶۱-۱۷۳.
- ۹- Ahmad N, Bhatnagar S, Saxena R, Iqbal D, Ghosh AK, Dutta R. 2017. Biosynthesis and characterization of gold nanoparticles: Kinetics, in vitro and in vivo study. *Materials Science and Engineering: C*. 1(78): 553-564.
- 10- Ahmad N, Sharma S, Alam MK, Singh VN, Shamsi SF, Mehta BR, and Fatma A. 2010. Rapid synthesis of silver nanoparticles using dried medicinal plant of basil. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 81(1): 81-6.
- 11- Alebrahim MT, Rouhi H, Serajchi M, Majd R, and Ghorbani R. 2011. Study of dormancy-breaking and optimum temperature for germination of Russian knapweed (*Acrotylon repens* L.). *International Journal of Agriscience*. 1(1): 19-25.
- 12- Alford E, Perry L, Qin B, Vivanco J, Paschke M, 2007. A putative allelopathic agent of Russian knapweed occurs in invaded soils. *Soil Biology and Biochemistry*. 39. 1812-1815.
- 13- Ali Nejad D, and Goli H. 2005. *Nano Composites and Their Applications*. Illustrated Language Publishing. 120p.
- 14- Arias J, Reddy L, and Couvreur P. 2008. Magneto-responsive Squaleenoyl Gemcitabine Composite Nanoparticles for Cancer Active Targeting. *Langmuir*. 24: 7512-7519
- 15- Aromal SA, Vidhu VK, and Philip D. 2012. Green synthesis of well-dispersed gold nanoparticles using *Macrotyloma uniflorum*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 31:85(1): 99-104.
- 16- Awwad AM, Salem NM, and Abdeen AO. 2013. Green synthesis of silver nanoparticles using carob leaf extract and its antibacterial activity. *International Journal Industrial Chemistry*. 4:29.
- ۴- باقی زاده، ا. سالاری، ن. کریمی مله، ح. اسدی، م. ۱۳۹۸. بیوسنتز نانو ذرات طلا با استفاده از عصاره اندام‌های هوایی گیاه دارویی زیره سبز (*Cuminum cyminum* L.). *مجله پژوهش‌های سلولی و مولکولی (مجله زیست‌شناسی ایران)*. ۲۳(۳): ۲۸۰-۲۹۱.
- ۵- بهداد، ر. میرزایی، ا. زارع کاریزی، ش. ۱۳۹۶. سنتز سبز نانوذرات نقره توسط عصاره گیاه تلخه و تاثیر مهارکنندگی آن بر روی پمپ افلاکسی در جدایه‌های بالینی اسیتوباکتر بامانی. فصلنامه علمی پژوهشی دنیای میکروب‌ها، ۱۰(۳): ۲۱۰-۲۲۱.
- ۶- طاوسی، ف. غفارزادگان، ر. میرشکرایی، ا. حاجی‌آقایی، ر. ۱۳۹۷. سنتز سبز نانو ذرات آهن با استفاده از عصاره *Mentha longifolia* L. فصلنامه گیاهان دارویی. ۲(۶۶): ۱۳۵-۱۴۴.
- 17- Besson-Bard A, Gravot A, Richaud P, Auroy P, Duc C, Gaymard F, Taconnat L, Renou JP, Pugin A, and Wendehenne D. 2009. Nitric oxide contributes to cadmium toxicity in arabidopsis by promoting cadmium accumulation in roots and by up-regulating genes related to iron uptake. *Plant Physiology*. 149(3): 1302-1315.
- 18- Camara FBG, Costa LA, Fidelis GP, Nobre LTDB, Dantas-Santos N, Cordeiro SL, Costa MSSP, Alves LG, and Rocha HAO. 2011. Heterofucans from the brown seaweed *Canistrocarpus cervicornis* with anticoagulant and antioxidant activities. *Ma Drugs* 9(1):124-138
- 19- Chen H, and Yada R. 2011. Nanotechnologies in agriculture: New tools for sustainable development. *Food Science and Technology*. 22(11): 585-594.
- 20- Cullity BD, and Graham CD. 2008. *Introduction to magnetic materials*. Addison-Wesley. (972), 568 page.
- 21- Das AK, Marwal A, and Verma R. 2014. Bio-reductive synthesis and characterization of plant protein coated magnetite nanoparticles. *Nano Hybrids*. 7: 69-86.
- 22- Devatha CP, Thalla AK, and Katte SY. 2016. Green synthesis of Iron Nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. *Journal of Cleaner Production*. 139: 1425-1435.
- 23- Donega C, Liljeroth P, and Vanmaekelbergh D. 2005. Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, A Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals. *Small*. 1(12): 1152-1162.
- 24- El-Sigeny SM, and Abou Taleb MF. 2015. Synthesis, Characterization, and Application of

- Dendrimer Modified Magnetite Nanoparticles as Antimicrobial Agent. *Life Science Journal*. 12(6): 161-170.
- 25-Fang L, Kumaraswamy V, and Kishore KM. 2003. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 223(1-3): 103-112.
- 26-Fitter A. 2003. Making allelopathy respectable. *Science*. 301(5638): 1337-1338.
- 27-Ghadi A, Mahjoub S, Tabandeh F, and Talebnia F. 2014. Synthesis and optimization of chitosan nanoparticles: Potential applications in nanomedicine and biomedical engineering. *Caspian Journal of Internal Medicine*. 5(3): 156-161.
- 28-Gottimukkala KSV. 2017. Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Green Tea leaves Extract. *Journal of Nanomedicine and Biotherapeutic Discovery*. 7 (1).
- 29-Hamedi S, Shojaosadati SA, and Mohammadi A. 2017. Evaluation of the catalytic, antibacterial and anti-biofilm activities of the *Convolvulus arvensis* extract functionalized silver nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 167: 36-44.
- 30-Hariani P, Faizal M, Syarofi R, Marsi M, and Setiabudidaya D. 2013. Synthesis and Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles by Co-precipitation Method to Removal Procion Dye. *International Journal of Environmental Science and Development*. 4(3): 336-340.
- 31-Izza Taib N, Abdul Latif L, Mohamed Z, Syazwani Zambri ND. 2018. Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles (Fe₃O₄-NPs) using Azadirachta Indica Aqueous Leaf Extract. *International Journal of Engineering and Technology*. 7 (4-18): 9-13.
- 32-Jain KK. 2005. Nanotechnology-based drug delivery for cancer. *Technology in Cancer Research and Treatment*. 4 (4): 407-416. Kanthal LK, Dey A, Satyavathi K, and Bhojara
- 33-ju P. 2014. GC-MS analysis of bio-active compounds in methanolic extract of *Acroptilon repens* dc. *Pharmacognosy Research*. 6(1): 58-61.
- 34-Karimi J, Kazemi H, Mohsenzadeh S, and Safavi A. 2011. Biosynthesis of gold nanoparticles using dried flowers extract of *Achillea Wilhemsii* plant. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 6 (3): 1011-1016.
- 35-Li GL, Jiang YR, Huang KL, Ding P, and Yao II. 2008. Kinetics of adsorption of *saccharomyces cerevisiae* mandelated dehydrogenase on magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles. *Journal Colloid Interface Sci*. 320(A):11-18
- 36-Li XQ, Elliott DW, And Zhang WX. 2006. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 31(4): 111-122.
- 37-Lin J, Weng X, Dharmarajan R, and Chen Z. 2017. Characterization and reactivity of iron based nanoparticles synthesized by tea extracts under various atmospheres. *Chemosphere*. 169: 413-417.
- 38-Lu HM, Zheng WT, and Jiang Q. 2007. Saturation Magnetization of Ferromagnetic and Ferrimagnetic Nanocrystals at Room Temperature. *J. Phys. D. Appl. Phys.* vol. 40, no. 2, pp. 320-325.
- 39-Maity D, and Agrawal DC. 2007. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 308(1): 46-55.
- 40-Manoj BG, Anuj KR, Isabel DN, Rajender SV, and Paula SB. 2013. Magnetitesupported sulfonic acid: a retrievable nanocatalyst for the Ritter reaction and multicomponent reactions. *Green Chem* 15(7): 1895-1899.
- 41-Morovati A, Ahmad Panahi H, and Yazdani F. 2016. Grafting of allylimidazole and nvinylcaprolactam as a thermosensitive polymer onto magnetic nano-particles for the extraction and determination of celecoxib in biological samples. *International Journal of Pharmaceutics*. 513(1-2): 62-67.
- 42-MubarakAli D, Thajuddin N, Jeganathan K, Gunasekaran M. 2011. Plant extract mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and its antibacterial activity against clinically isolated pathogens. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 1:85(2): 360-365.
- 43-Namasivayam SKR, and Robin ATG. 2013. Synthesis, characterization and anti bacterial activity of Chitozan stabilized nano zero valant iron. *Bulletin of Pharmaceutical and Medical Sciences*; 1 (1): 6-11.
- 44-Natarajan J, and SN M. 2012. Polymeric nanoparticles for drug delivery and targeting: A comprehensive review. *International Journal of Health and Allied Sciences*. 1(4): 217-223.

- 45-Navarro E, Baun A, Behra R, Hartmann N, Filser J, Miao A, Quigg A, Santschi PH, and Sigg L. 2008. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*. 17(5): 372-386.
- 46-Norouzi A, Yavari I, and Chalabian F. 2006. chemical constituents and antimicrobial activities of the essential oil of *Acroptilon repens* (L.) dc. *Flavour and Fragrance Journal*. 21(2): 247 -249 .
- 47-Oakes JS. 2014. Investigation of iron reduction by green tea polyphenols for application in soil remediation. Master's Theses, University of Connecticut.
- 48-Pantidos N, and Horsfall LE. 2014. Biological Synthesis of Metallic Nanoparticles by Bacteria, Fungi and Plants. *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*. 5(5): 233.
- 49-Pattanayak M, and Nayak PL. 2013. Green Synthesis and Characterization of Zero Valent Iron Nanoparticles from the Leaf Extract of *Azadirachta indica* (Neem). *World Journal of Nano Science and Technology*. 2 (1): 6-9.
- 50-Quintana N, Weir TL, Du J, Brockling CD, Rieder JP, Stermitz FR, Pasckke MW, and Vivanco JM. 2008. Phytotoxic polyacetylenes from roots of Russian knapweed (*Acroptilon repens* (L.) DC.). *Phytochemistry*. 69(14): 2572–2578.
- 51-Ramesh AV, Dharmasoth RD, Satish MB, and Basavaiah K. 2018. Facile green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles using aqueous leaf extract of *Zanthoxylum armatum* DC. for efficient adsorption of methylene blue. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 6(2): 145-155.
- 52-Rasaee I, Ghannadnia M, and Honari H. 2016. Antibacterial properties of biologically formed chitosan nanoparticles using aqueous leaf extract of *Ocimum basilicum*. *Nanomedicine Journal*. 3(4): 240-247.
- 53-Sari IP, and Yulizar Y. 2017. Green synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using *Graptophyllum pictum* leaf aqueous extract. *Materials Science and Engineering*. 191.
- 54-Singh N, Jenkins GJS, Asadi R, and Doak SH. 2010. Potential toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION). *Nano Reviews*. 1(1): 53-58.
- 55-Song JY, and Kim BS. 2009. Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extract. *Bioprocess and Biosystems engineering*. 32(1): 79-84.
- 56-Stermitz FR, Bais HP, Foderaro TA, and Vivanco JM. 2003. 7, 8-Benzoflavone: a Phytotoxin from root exudates of invasive Russian Knapweed. *Phytochemistry*. 64(2): 493-497.
- 57-Sun Y, Li X, Cao J, Zhang W, and Wang HP. 2006. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advanced Colloid Interface Science*. 120(1-3): 47.56.
- 58-Thunemann AF, Schutt D, Kaufner L, Pison U, and Mohwald H. 2006. Maghemite nanoparticles protectively coated with poly(ethyleneimine) and poly(ethylene oxide)- blockpoly (glutamic acid). *Langmuir*. 22(5): 2351-2357.
- 59-Wang Y, He X, Wang K, Zhang X, Tan W. 2009. Barbated Skullcup herb extract-mediated biosynthesis of gold nanoparticles and its primary application in electrochemistry. *Colloids Surf B Biointerfaces*; 73(1): 75-79.
- 60-Wu T, Huayan P, Rubiao C, Dong L, Hong Z, Ye Sh, Bin L, Jie H, Yanghui L, and Le W. 2016. Enhanced photoluminescence of Fe₃O₄@Y₂O₃: Eu³⁺ bifunctional nanoparticles by the Gd³⁺ co-doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 666: 507-512.
- 61-Yew YP, Kamyar Sh, Miyake M, Kuwano N, Khairudi N, Mohamad Sh, and Lee KX. 2016. Green Synthesis of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles Using Seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) Extract. *Nanoscale Research Letters*. 11(1).
- 62-Yoki Y, Grandprix TMK, Adhitya Y. 2016. Fe(II)-MSA functionalized Au nanoparticle on natural zeolites as effective reducing agent for Cr (VI) ions AIP Conference Proceedings. 1729(1).
- 63-Zaboli K, Aliarabi H, Bahari AA, Abbasalipourkabir R. 2013. Role of dietary nano-zinc oxide on growth performance and blood levels of mineral: A study on in Iranian Angora (Markhoz) goat kids. *Journal of pharmaceutical and health science*. 2(1): 19-26.
- 64-Zhang M, Li XH, Gong YD, Zhao NM, Zhang XF. 2002. Properties and biocompatibility of chitosan film modified by blending with PEG. *Biomaterials*. 23(13): 2641-2648.
- 65-Biswas A, Vanlalveni C, Lalfakzuala R, Nath S, Rokhum, L. 2021. Mikania mikrantha leaf extract mediated biogenic synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles: Characterization and its antimicrobial activity study. *MaterialsToday: Proceedings*, 42, 1366-1373.

Green synthesis of iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) by extract of aerial organs of Russian knapweed (*Acroptilon repens* L.)

Nabati souha L.¹, Alebrahim M.T.*¹, Habibi Yangjeh A.² and Feizpoor S.²

¹ Dept. of Plant Production and Genetic, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, I.R. of Iran

² Dept. of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, I.R. of Iran

Abstract

Nanoscale science and technology the production of matter in nanometer dimensions and the exploitation of its properties in modern systems. Today, one of the most efficient methods of nanoparticle synthesis is the method of green synthesis or biosynthesis of nanoparticles by plants. The purpose of this study was to synthesize and develop a green method for the preparation of iron nanoparticles. In this study, iron nanoparticles were synthesized in a process by the extract of Russian knapweed (*Acroptilon repens* L.) which containing phenolic compounds. The extract of the plant was obtained by maceration method. The co-precipitation method was used to prepare iron nanoparticles with the extract of *Acroptilon repens* L. The samples were analyzed by Thermo Gravimetric Analysis (TGA), Fourier transform infrared (FT-IR), Vibrating Sample Magnetometer (VSM), Scanning Electron Microscope (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). In Spectrophotometric analysis, the presence of a peak in the range of 490 to 600 nm indicates the biological synthesis of these nanoparticles with extract of *Acroptilon repens*. The size and morphology of biologically synthesized nanoparticles were determined by scanning electron microscopy, and it was found that the shape of the polygonal and round particles and their average size are about 39 to 50 nanometers. The results of X-ray diffraction analysis also showed the nanocrystals synthesized extract of *Acroptilon repens*. According to the results, it can be said that the polyphenolic compounds in the *Acroptilon repens*. extract were acted as iron-metal reducing agents, and also as a complexing agent synthesize iron nanoparticles and make them sustainable.

Key words: Nanotechnology, Biocentesis, Aqueous extract, Weed, co-precipitation method.