

## سنتز سبز نانو ذرات آهن با استفاده از عصاره *Mentha longifolia* L.

فائزه طاوسی<sup>۱</sup>، رضا غفارزادگان<sup>۲</sup>، احمد میرشکرایی<sup>۱</sup>، رضا حاجی آقایی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشگاه پیام‌نور، واحد تهران شرق، گروه شیمی، تهران، ایران

۲- مرکز تحقیقات گیاهان دارویی، پژوهشکده گیاهان دارویی جهاددانشگاهی، کرج، ایران

\*آدرس مکاتبه: کرج، پژوهشکده گیاهان دارویی جهاد دانشگاهی، صندوق پستی: ۳۶۹-۳۱۳۷۵

تلفن: ۰۲۶-۳۴۷۶۴۰۱۰ (۰۲۶)، نمابر: ۰۲۶-۳۴۷۶۴۰۲۱

پست الکترونیک: rhajiaghae@yahoo.com

تاریخ تصویب: ۹۷/۲/۱۵

تاریخ دریافت: ۹۶/۹/۵

### چکیده

مقدمه: نانوذرات آهن صفر ظرفیتی به دلیل خصوصیت کاهندگی بالا موجب تخریب بسیاری از آلاینده‌ها می‌شوند. در میان روش‌های سنتز نانوذرات آهن، سنتز سبز با استفاده از عصاره‌های گیاهی برای سنتز نانوذرات سودمندتر از دیگر روش‌ها است. هدف: در این پژوهش، نانوذرات آهن صفر در یک فرآیند یک مرحله‌ای بوسیله‌ی عصاره گیاه *Mentha longifolia* L. که شامل ترکیبات فنولی است، از احیاء نمک کلرید آهن شش آبه، سنتز می‌شوند. هدف از این پژوهش سنتز و توسعه یک روش سبز جهت تهیه نانوذرات آهن صفر می‌باشد.

روش بررسی: عصاره گیاه با روش پرکولاسیون در دمای اتاق و حلال آب مقطر به دست آمد. عصاره به محلول نمک آهن  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ۰/۰۱ مولار اضافه شد. تغییر رنگ محلول از زرد به رنگ قهوه‌ای تیره نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات بود. تغییرات pH و تغییر رنگ محلول پس از شروع واکنش بررسی و ثبت شد. مشخصات نانوذرات سنتز شده با استفاده از SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی)، UV-vis و FTIR آنالیز شد.

نتایج: نانوذرات آهن در دمای ۴۶ درجه سانتی‌گراد، زمان ۸۷ دقیقه و نسبت حجمی نمک آهن ۰/۰۱ مولار به عصاره ۱:۵ سنتز شد. در این شرایط اندازه نانو ذرات آهن ۳۰/۰۴ نانومتر بود که بوسیله تصویر SEM تأیید شد.

نتیجه‌گیری: سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با استفاده از عصاره گیاه *M. longifolia*، انجام‌پذیر است. ترکیبات آنتی‌اکسیدان در گیاه مذکور می‌تواند آهن (III) را کاهش دهد و نانو ذرات آهن صفر تولید کنند.

گل‌واژگان: پونه، سنتز سبز، عصاره، نانو ذرات آهن صفر



## مقدمه

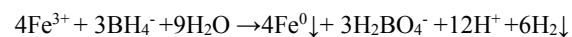
نانوذرات با نسبت سطح به حجم بالا، خواص جدید و منحصر به فردی را نشان می‌دهند [۱]. فناوری نانو بررسی خواص موادی است که حداقل در یکی از ابعاد خود دارای اندازه‌های کوچک‌تر از ۱۰۰ نانومتر باشد، به گونه‌ای که خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی (بیولوژیکی) این ذرات دارای تفاوت‌های اساسی با منشاء اولیه خود باشند [۲].

سنتز ذرات نانو به دو روش انجام می‌شود:

۱- روش بالا به پایین که در این روش مواد از جسم حجیم جدا شده و جسم کوچک می‌شود تا به اندازه‌های نانومتری برسد. این روش شامل فرآیند فیزیکی (فرسایشی) و تجزیه حرارتی می‌باشد. این روش دارای محدودیت‌هایی مانند بازده پایین، دما و فشار بالا و صرف انرژی زیاد می‌باشد. بنابراین این روش نسبتاً گران است [۳].

۲- روش پایین به بالا که در این روش مواد نانو با استفاده از به هم پیوستن بلوک‌های سازنده مانند اتم‌ها و مولکول‌ها در کنار یکدیگر تولید می‌شوند. یکی از مهم‌ترین مکانیسم‌ها در این روش استفاده از کاهش شیمیایی می‌باشد. سنتز نانوذرات آهن صفر ظرفیتی از طریق واکنش شیمیایی نمک آهن (II) و (III) با سدیم بوروهیدرید نمونه‌ای از مکانیسم کاهش شیمیایی است [۴]. (مطابق معادله ۱)

### معادله ۱

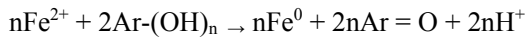


این واکنش با تولید گاز هیدروژن قابل اشتعال در طول فرآیند، تمایل به تشکیل آگلومره بزرگتر، واکنش‌پذیری بسیار سریع و کاهش بازده، همراه است [۵]. همچنین روش سنتز شیمیایی با توجه به سمیت بورهیدرید سدیم به کار رفته مخاطرات زیست محیطی را به همراه دارد [۶].

با توجه به مشکلات ذکر شده در روش‌های قبلی نیاز اساسی برای تولید نانو ذرات توسط شیمی سبز که شامل روش‌های دوست‌دار و سازگار با محیط زیست است، دیده می‌شود. طبق این روش عصاره گیاهان دارویی که دارای

ترکیبات فنولی هستند، می‌تواند همزمان باعث کاهش یون‌های آهن و عامل کی لیت کننده (کمپلکس کننده) عمل کرده و باعث سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی شوند [۷]. (مطابق معادله ۲)

### معادله ۲



Ar: ترکیبات با گروه فنولی

در این روش‌ها فشار، انرژی، دمای بالا و مواد شیمیایی سمی وجود ندارد. مخاطرات برای انسان و اکوسیستم پایین است و نیز مقرون به صرفه هستند [۸]. همچنین نانوذراتی که به این شیوه تولید می‌شوند از لحاظ توزیع اندازه‌ی ذرات و پایداری، نسبت به سایر روش‌ها، یکنواخت‌تر هستند [۹].

در سال‌های اخیر استفاده از نانو ذرات آهن صفر به دلیل خصلت کاهندگی بالایی که دارند در بازسازی محیط زیست، پایداری و تخریب بسیاری از آلاینده‌ها، پالایش آب، فاضلاب و خاک حائز اهمیت هستند [۱۰-۱۱]. برای مثال نانو ذرات آهن به دلیل اندازه بسیار کوچک، نسبت سطح به حجم زیاد و واکنش‌پذیری بالا، پتانسیل زیادی برای استفاده در محیط زیست دارند که شامل حذف آرسنیک از آب [۱۲]، حذف کادمیوم و نیز توانایی حذف همزمان آلاینده‌های فسفات و نیترات در فاضلاب‌های صنعتی می‌باشد [۱۳-۱۷]. در مطالعات زیست‌شناسی نیز فعالیت ضدباکتری نانوذرات آهن صفر، مقابل باکتری‌های پاتوژن انسانی مانند اشرشیاکلی، سودوموناس آئروژینوزا و استافیلوکوکوس اورئوس اثبات شده است [۱۴].

آموکسی‌سیلین از گروه‌های بسیار مهم دارویی است که کاربرد بیش از حد آنها برای اهداف پزشکی و درمان بیماری انسان و دام باعث انتشار این دارو در محیط زیست شده است. دفع آنتی بیوتیک‌ها در فاضلاب و سپس محیط زیست، خطر جدی محسوب می‌شود. بر اساس نتایج حاصل از یک پژوهش نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی عملکرد قابل قبولی در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط زیست دارند [۱۵]. در حوزه‌ی پزشکی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (ام‌آر‌آی)، به عنوان یکی از قدرتمندترین ابزار تشخیصی در علوم پزشکی است. نانو ذرات



## مواد و روش‌ها

### مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در طول این مطالعه شامل: متانول، استون، کلرید آهن (III) شش آبه، ۲ و ۲- دی فنیل-۱- پیکریل هیدرازیل (DPPH)، آسکوربیک اسید و معرف فولین سیوکالتو، همگی ساخت شرکت MERK آلمان هستند. آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شده است.

### مواد گیاهی

منبع گیاهی مورد استفاده در این مطالعه، سرشاخه‌ی هوای *Mentha longifolia* L. کشت شده از مزارع پژوهشکده گیاهان دارویی جهاد دانشگاهی بود. سرشاخه‌های هوایی گیاه مذکور جمع‌آوری و تحت دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۲ ساعت، خشک و آسیاب شد. عمل عصاره‌گیری به روش پرکولاسیون با حلال آب مقطر و با نسبت ۱:۱۶ (گیاه به حلال) انجام گرفت.

### سنجش فعالیت آنتی‌اکسیدانی عصاره

برای ارزیابی ظرفیت آنتی‌اکسیدانی عصاره از ۲، ۲- دی فنیل ۲- پیکریل هیدرازیل DPPH که یک رادیکال نسبتاً آزاد پایدار است، استفاده می‌شود. ابتدا محلول ۰/۱۳۵ میلی‌مولار (۰/۰۰۵۳ گرم در ۱۰۰ سی‌سی) از DPPH در متانول تهیه شد. سپس ۱/۵ میلی‌لیتر از غلظت‌های مختلف عصاره گیاه *Mentha longifolia* (۱۰۰۰؛ ۵۰۰؛ ۲۵۰؛ ۱۲۵؛ ۶۲/۵؛ ۳۱/۲۵؛ ۱۵/۶۲۵؛ ۷/۸۱۳؛ ۳/۹۰۶؛ ۱/۹۵۳ میکروگرم در میلی‌لیتر در متانول) به ۱/۵ میلی‌لیتر از محلول DPPH در لوله آزمایش اضافه شد. برای تهیه محلول کنترل از ۱/۵ میلی‌لیتر متانول به جای عصاره استفاده شد. از آسکوربیک اسید به عنوان ماده استاندارد استفاده و غلظت‌های (۱۰، ۵، ۲/۵، ۱/۲۵ و ۰/۶۲۵ میلی‌گرم در میلی‌لیتر در آب) از آن تهیه و به روش فوق به محلول DPPH اضافه شد. برای هر غلظت سه تکرار در نظر

مغناطیسی به طور بالقوه در هایپرترمی (ام.آر.آی)، تشخیص و درمان بیماری‌های تومور یا سرطان، نشان‌دار کردن زیستی، جداسازی زیستی، بیوتکنولوژی و از بین بردن آلاینده‌های مهم الی، معدنی و رادیواکتیو به دلیل خودسازگاری بسیار بالا می‌تواند مورد استفاده قرار گیرند [۱۶]. نانو ذرات فلزی آهن گاهی اوقات تمایل به انباشتگی در محیط‌های آبی دارند که در نتیجه مغناطیس بالاتری نسبت به نانو ذرات اکسید آهن پیدا می‌کند [۱۷]. از طرفی گزارش‌های نسبتاً کمی راجع به سمیت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر روی پستانداران وجود دارد [۱۸]. بنابراین ویژگی‌های برتر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی نسبت به نانو ذرات اکسید آهن نشان می‌دهد که این ذرات ظرفیت بالایی دارند تا به عنوان عامل کنترل‌کننده ام.آر.آی مورد استفاده قرار گیرند [۱۶]. همچنین نانو ذرات حاصل از عصاره‌های گیاهی (ستتر سبز) به خاطر عوامل پوشش‌دار کننده پلی فنولی، زیست سازگار هستند. طبق مطالعات انجام گرفته با استفاده از نانو ذرات زیست سازگار تست‌های تحقیقاتی در حالت درون‌تنی در حیوانات و انسان امکان‌پذیر می‌شود [۲۰-۱۹].

*Mentha longifolia* L. (پونه)، از راسته‌ی لامیالز (Lamiales) و تیره‌ی لابیاته (labiate) می‌باشد. گیاهی است چند ساله با ساقه‌های سخت، پوشیده از کرک به رنگ سبز مایل به قرمز که اساساً به صورت وحشی در مکان‌های مرطوب مانند حاشیه رودخانه‌ها روییده و در سراسر مناطق معتدله نواحی مرکزی و جنوب اروپا، جنوب غربی آسیا و استرالیا رشد می‌کند [۲۱]. عصاره آبی و الکلی این گیاه دارای اثر آنتی‌اکسیدانی قابل توجهی است [۲۲]. طبق مطالعات انجام شده عصاره‌ی گیاه مذکور حاوی ترکیبات فلاونوئیدی همچون ایزوریتین (isoorientin)، ویسینین (vicenin-2)، هیپولیتین (hypolaetin) و لوسیونین (lucenin-1) است [۲۳].

در مطالعات متعددی دخالت ترکیبات فنولی و فلاونوئیدی در کاهش یون آهن (III) و سنتز نانو ذرات آهن صفر اثبات شده است [۲۴]. در این مطالعه از عصاره‌ی گیاه پونه به منظور سنتز سبز نانو ذرات فلزی آهن استفاده شد.



گرفته شد. برای حذف رنگ عصاره‌ها از عصاره‌ی شاهد نیز استفاده شد. در انتها جذب محلول‌ها پس از ۳۰ دقیقه قرار گرفتن در محیط تاریک، توسط اسپکتروفوتومتر، در طول موج ۵۱۷ نانومتر اندازه‌گیری شد. درصد ظرفیت رویش رادیکالی (RSA) بوسیله فرمول زیر محاسبه شد:

### معادله ۳

$$RSA (\%) = [1 - (S - SB) / C] \times 100$$

در این رابطه S و SB به ترتیب میزان جذب نمونه (عصاره DPPH) و جذب شاهد (متانول + عصاره) و C میزان جذب کنترل (متانول + DPPH) است.

پس از به دست آوردن درصد ظرفیت رویش رادیکالی RSA (radical scavenging activity) مقدار  $IC_{50}$  (half maximal inhibitory concentration) عصاره و اسکوریک اسید نیز تعیین شد.  $IC_{50}$  بیانگر غلظتی از نمونه است که موجب ۵۰ درصد بازدارندگی در ظرفیت رادیکالی می‌شود و مقدار آن از طریق رسم مقادیر RSA بر حسب غلظت‌های مختلف نمونه و محاسبه معادله خط رگرسیون به دست می‌آید [۲۵].

### تعیین میزان ترکیبات فنولی عصاره

محتوای فنولی موجود در عصاره با معرف فولین-سیوکالتیو (Folin-Ciocalteu Reagent) FCR انجام گرفت. ابتدا غلظت‌های ۱۲/۵، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ میکروگرم بر میلی-لیتر از محلول استاندارد گالیک‌اسید در آب تهیه شد. سپس غلظت‌های ۵۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از عصاره آماده شد. در بالن‌ها ۱۰ میلی‌لیتر مقدار ۵ میلی‌لیتر آب مقطر و سپس از محلول‌های استاندارد و نمونه به مقدار ۱ میلی‌لیتر به هر بالن افزوده شد. در ادامه مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر معرف فولین - سیوکالتو به نمونه و به استاندارد اضافه شد. محلول‌ها هم زده شد و بعد از گذشت ۳ دقیقه ۱ میلی‌لیتر از محلول ۲۰ درصد کربنات سدیم به بالن‌های واکنش اضافه شد. سپس بالن‌ها با آب مقطر دوبار تقطیر به حجم رسانده شد. در انتها بعد از گذشت زمان یک ساعت، جذب تمامی محلول‌ها در طول موج ۷۲۵ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر ثبت شد. برای هر آزمایش سه تکرار صورت گرفت. بالن محلول شاهد که حاوی

### سنتر نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

برای تهیه محلول ۰/۰۱ مولار نمک آهن  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  مقدار ۰/۱۳۵ گرم از نمک مذکور با ترازو وزن شده و در بالن ۵۰ میلی‌لیتری با حلال آب مقطر به حجم رسانده شد. واکنش نمک آهن و عصاره با نسبت حجمی ۱:۵ در شرایط حمام آب با دمای ۴۶ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۸۷ دقیقه و در دور همزن ثابت انجام شد. در همان ابتدای واکنش رنگ محلول نمک از زرد به قهوه‌ای تیره تغییر پیدا کرد. این تغییر آبی رنگ محلول اولین نشانه‌ی قابل مشاهده‌ی شکل‌گیری ذرات نانو است. محلول نهایی پس از پایان زمان واکنش با دور ۶۰۰۰ و به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شده و پس از صاف کردن محلول روئی رسوبات نهایی ابتدا با آب یون‌زدایی شده و سپس با اتانول شست و شو داده شد. رسوبات زیر هود و تحت دمای آزمایشگاه و به دور از هر گونه حرارت، به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند.

### تعیین ویژگی‌های نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی

الف) طیف‌سنجی نورمرئی - فرابنفش (UV-Vis spectrophotometer)  
بررسی کاهش یون  $Fe^{+3}$  به  $Fe^0$  با طیف‌سنجی نوری رصد شد. برای این کار پس از اتمام واکنش مقدار ۴۰ میکرولیتر از محلول نهایی را در مقدار ۴ میلی‌لیتر آب مقطر و میزان جذب با دستگاه طیف‌سنج نوری مدل X-ma2000 ساخت شرکت Human corp اندازه‌گیری شد. مطابق مطالعات انجام شده مشاهده پیک جذب در ناحیه ۲۶۸ نانومتر به دلیل ارتعاشات پلاسمون سطحی در سطح نانو ذرات فلزی موجود در محلول نهایی می‌باشد [۲۶، ۲۷].



### ب) طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز FT-IR

طیف‌سنجی زیر قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در عصاره گیاه، محلول روئی واکنش پس از صاف کردن و رسوبات آهن تشکیل شده نهایی، مورد آنالیز با دستگاه FT-IR مدل Spectrum 65 ساخت شرکت Perkin Elmer قرار گرفتند.

### ج) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Scanning Electron Microscope)

در میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترون به سطح نمونه تابیده شده، منعکس و توسط آشکارساز جمع‌آوری می‌شود. سپس این پاسخ‌ها تبدیل به فوتون نوری می‌شود تا تصویر مرئی ایجاد شود. به عبارت دیگر، این نوع میکروسکوپ فقط از ساختار سطحی ذرات، تصویر می‌دهد. در این پژوهش از میکروسکوپ مدل EM3200 ساخت شرکت KYKY استفاده شد.

## نتایج

**ظرفیت آنتی‌اکسیدانی و میزان ترکیبات فنولی موجود در عصاره**  
نتایج مربوط به ظرفیت آنتی‌اکسیدانی و میزان ترکیبات فنولی موجود در عصاره گیاه *Mentha longifolia* در جدول شماره ۱ بیان شده است.

### مشاهدات مستقیم

پس از اختلاط عصاره و نمک، تغییر آبی رنگ محلول از زرد به قهوه‌ای تیره اولین نشانه‌ی قابل مشاهده‌ی کاهش یون آهن (III) و شکل‌گیری ذرات نانو است. pH عصاره قبل از شروع واکنش برابر ۵ و در شروع واکنش pH به شدت اسیدی شد (pH=۲-۱) و پس از انجام واکنش pH معادل ۴-۵ شد.

جدول شماره ۱- نتایج حاصل از ظرفیت آنتی‌اکسیدانی و میزان ترکیبات فنولی موجود در عصاره گیاه *Mentha longifolia*

نام تست	واحد	نتیجه آزمایش
DPPH Phenol IC <sub>50</sub>	µg/ml	۱۵۷ ± ۰/۰۸
Total phenol Content (equivalent as GA)	mg GA /g extract	۴۹/۷۹ ± ۱/۰۸

GA: گالیک اسید

### مطالعه‌ی طیف اسپکتروفتومتر UV-Vis

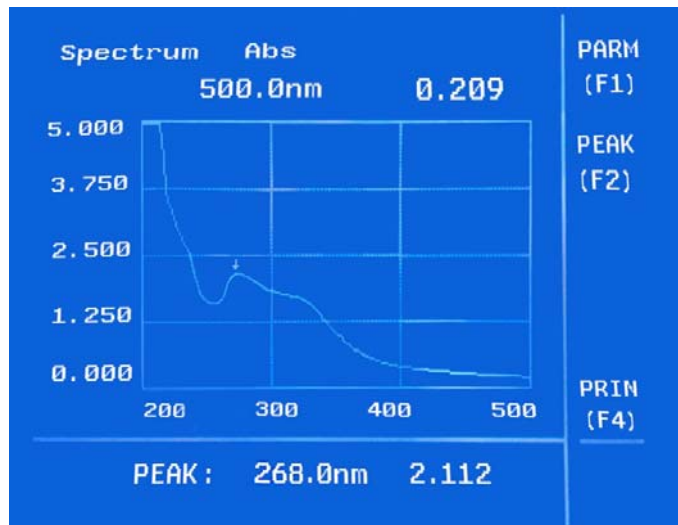
هنگامی که پرتوی نوری بر نانوذرات فلزی بتابد میدان نوسانی موج فرودی موجب نوسان الکترون‌های رسانش فلز به صورت دسته جمعی می‌شود. این نوسان دسته جمعی الکترون‌های رسانش، پلاسمون سطحی نامیده می‌شود. نانو ذرات فلزی دارای جذب رزونانس پلاسمون سطحی در محدوده طیف مرئی تا فرابنفش هستند و به طور مشخص نور را با فرکانس‌های مختلف بسته به اندازه، شکل و جنسشان جذب و پراکنده می‌کنند. پلاسمون‌های سطحی در ذرات کوچک فلزی تهییج می‌شوند اما در سطح صاف فلز امکان تهییج پلاسمون‌های سطحی به صورت مستقیم وجود ندارد. پس از اتمام واکنش از محلول نهایی طیف UV-Vis گرفته شد. ذرات دارای جذب در محدوده ۲۶۸ nm بودند (شکل شماره ۱).

### مطالعه طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز FT-IR

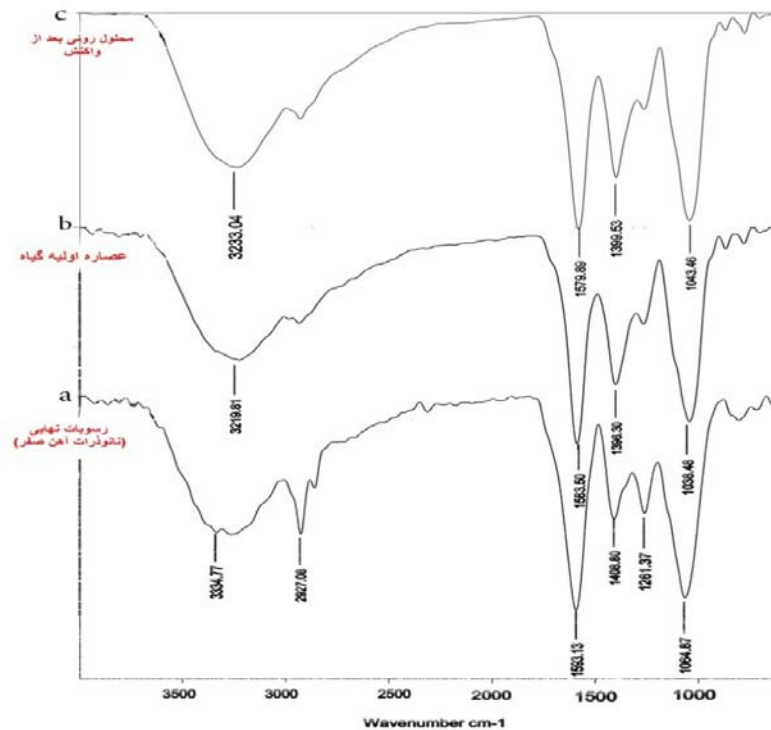
طیف‌سنجی زیر قرمز بر اساس جذب تابش و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی است و عمدتاً برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود.

شکل شماره ۲ نشان‌دهنده طیف FT-IR مربوط به رسوبات نهایی (نانوذرات آهن صفر)، عصاره گیاه و محلول روئی پس از واکنش می‌باشد. به ترتیب، وجود باندهای پهن در ناحیه ۳۳۳۴، ۳۲۱۹ و ۳۲۳۳ مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH می‌باشد. همچنین باندهای ۱۵۸۳، ۱۵۹۳ و ۱۵۷۹ مربوط به گروه‌های C-C در حلقه آروماتیک پلی‌فنولی و باندهای ۱۴۰۸، ۱۳۹۶ و ۱۳۹۹ مربوط به گروه‌های OH موجود در ترکیبات فنولی می‌باشد. باندهای ۱۰۶۴، ۱۰۳۸ و ۱۰۴۳ نیز مربوط به ارتعاشات کششی R-O می‌باشند.





شکل شماره ۱- طیف جذب اسپکتوفوتومتری محلول بعد از اتمام واکنش

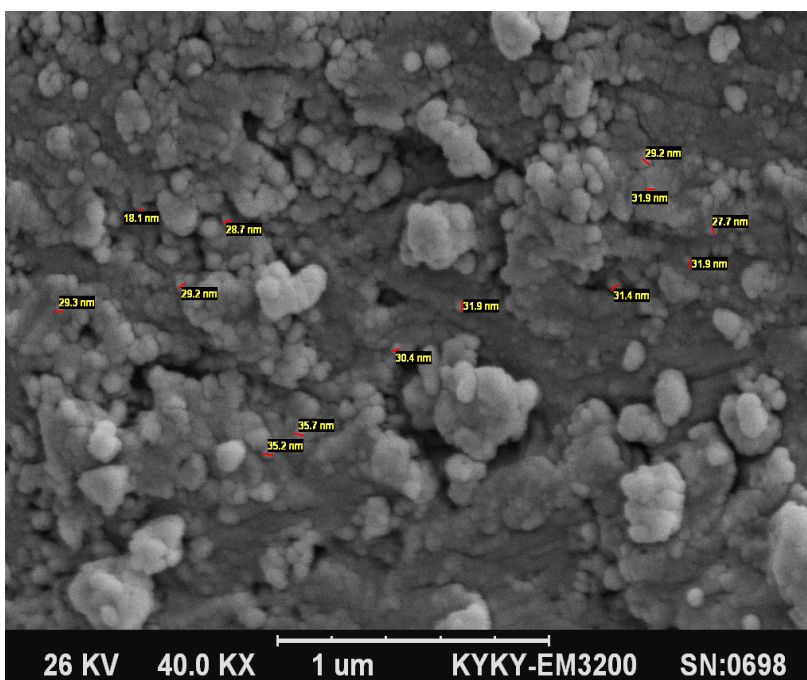


شکل شماره ۲- طیف مادون قرمز مربوط به نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، عصاره اولیه گیاه و محلول روئی پس از واکنش  
a: طیف FT-IR حاصل از رسوبات نهایی (نانوذرات آهن صفر)، b: طیف FT-IR عصاره اولیه گیاه، c: طیف FT-IR محلول رویی پس از واکنش (supernatant liquid)

آنالیز تصویر (Image Processing and Analysis in Java) و آنالیز شد. میانگین اندازه ذرات نانو ۳۰/۰۴ نانومتر مشخص شد (شکل شماره ۳).

مطالعه تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی SEM پس از آماده شدن تصاویر میکروسکوپ الکترونی، تصاویر هر نمونه برای تعیین اندازه نانو ذرات با استفاده از نرم افزار





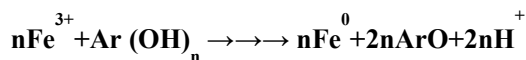
شکل شماره ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی SEM نانو ذرات آهن سنتز شده به روش سنتز سبز در شرایط بهینه

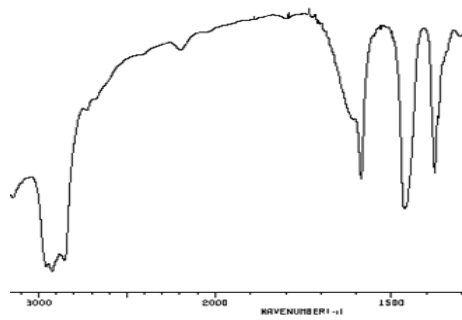
## بحث

جهت اثبات وجود نانو ذرات آهن در نمونه، طیف اسپکتروفتومتر از آن تهیه شد. شکل شماره ۱ نشان می‌دهد که مشخصه نوار جذبی تشدید پلاسمون سطحی (Surface Plasmon Resonance) در محدوده ۲۶۸ nm برای نانو ذرات آهن رخ داده است. در واقع مشاهده پیک در این ناحیه خود مؤید دریافت الکترون توسط آهن، از آنتی‌اکسیدان‌های موجود در عصاره و احیا شدن یون‌های آهن  $Fe^{+3}$  و تبدیل آن به نانو ذرات آهن صفر می‌باشد. در طیف FT-IR عصاره گیاه (شکل شماره ۲- طیف b)، وجود گروه‌های عاملی مؤید حضور ترکیبات مؤثره آنتی‌اکسیدانی (فنول و فلاونوئید) موجود در عصاره گیاه است. بر این اساس دخالت ترکیبات فنولی در سنتز نانو ذرات آهن صفر کاملاً درک می‌شود. وجود دو پیک  $2900\text{ cm}^{-1}$  کششی و  $1500\text{ cm}^{-1}$  خمشی در طیف IR نمک  $FeCl_3$  (شکل شماره ۴) و حذف این دو پیک در طیف نانو ذرات آهن صفر (طیف a) مؤید شکسته شدن پیوند Fe و Cl در نمک آهن است.

برای عصاره‌گیری از برگ خشک گیاه استفاده شد، مطابق مطالعات انجام شده برگ خشک گیاهان ظرفیت آنتی‌اکسیدانی بالاتری نسبت به برگ‌های غیرخشک دارند [۲۸]. با توجه به نتایج حاصل از سنجش ظرفیت آنتی‌اکسیدانی و فنول تام، گیاه مذکور دارای پتانسیل بالا جهت احیا و الکترون‌دهی به یون آهن می‌باشد (جدول شماره ۱).

مطابق آنچه که مشاهده شد، در هنگام شروع واکنش pH پایین می‌آید. در واقع می‌توان گفت در حین انجام این واکنش هیدروژن اسیدی (پروتون) آزاد شده و باعث پایین آمدن pH شده و پروتون به دلیل وجود عامل کاهنده در محیط واکنش، به صورت  $H_2$  از محیط خارج می‌شود. واکنش به شرح ذیل پیش می‌رود و در نهایت ذرات آهن صفر ظرفیتی تشکیل می‌شود.





شکل شماره ۴- طیف تبدیل فوریه زیر قرمز حاصل از نمک  $FeCl_3$

نتیجه نشان داده است که اندازه‌ی ذرات بیشتر از ۱۰۰ نانومتر است [۳۰]. بدین ترتیب می‌توان گفت قطر نانو ذرات آهن صفر به دست آمده در این مطالعه نسبت به سایر مطالعات مشابه، به طور نسبی از اندازه‌ی مطلوبی برخوردار است. به طور کلی مزیت تولید نانو ذرات به روش سبز، بر سایر روش‌های زیستی، بی‌خطر بودن و همچنین قابلیت بالای گیاهان دارویی است که بسیار قابل اعتمادتر و سالم‌تر از باکتری، قارچ و مخمر برای تولید ذرات نانو است [۳۱]. طبق پژوهش‌های انجام شده، نانو ذرات تولید شده توسط گیاهان دارویی با ریسک بسیار کمتری می‌تواند به عنوان دارو در بدن انسان و حیوان به کار برده شود [۲۰، ۱۹].

### نتیجه گیری

طبق نتایج به دست آمده، گیاه دارویی *M. longifolia* L. قابلیت سنتز نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی را داراست. لذا می‌توان بیان کرد این گیاه علاوه بر مصارف دارویی، می‌تواند برای تولید نانو ذرات آهن در حوزه‌ی پزشکی، دارویی، کشاورزی و تصفیه فاضلاب آلوده بسیار کارآمد و مفید باشد.

### تشکر و قدردانی

این مطالعه در قالب بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد و با حمایت پژوهشکده گیاهان دارویی جهاد دانشگاهی به انجام رسیده است، بدینوسیله از زحمات مسئولان محترم این پژوهشکده تشکر می‌شود.

وجود گروه‌های عاملی فنولی و حلقه آروماتیک پلی فنولی در طیف حاصل از رسوب‌های نهایی، مؤید این امر است که نانو ذرات آهن در پوششی از مواد مؤثره گیاه رسوب کرده‌اند. در واقع، تشکیل آهن صفر با استفاده از پلی فنول به عنوان عامل کاهنده در دو مرحله شامل: تشکیل کمپلکس آلی و مکانیزم انتقال الکترون انجام می‌شود [۱۹].

نیاز حیاتی در زمینه نانو فناوری، توسعه فرآیندهای زیست-سازگار با محیط زیست است. در این پژوهش تولید نانو ذرات آهن صفر توسط عصاره گیاهی نشان داده شده است. در این مطالعه با استفاده از اصول سنتز سبز و برخلاف روش‌های شیمیایی، نانو ذرات آهن صفر توسط عصاره گیاه *M. longifolia* L. سنتز شد. عصاره‌ی گیاه مذکور محتوی ترکیبات فنولی به عنوان یک عامل کاهش دهنده، کمپلکس کننده و پوشش دهنده استفاده شد. نانو ذرات سنتزی به این روش دارای میانگین ابعاد  $30/04$  نانومتر هستند، که در مقایسه با تحقیقات مشابه از اندازه‌ی نسبتاً مطلوبی برخوردارند. در مطالعه‌ی 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 [۲۹]. همچنین در سنتز نانو ذرات آهن توسط عصاره برگ *Azadirachta indica* (چریش) توسط تصاویر SEM اثبات شده است که ذرات آهن کروی، قطری در حدود ۱۰۰ نانومتر دارند [۲۷]. در مطالعه‌ی دیگر نیز اندازه نانو ذرات آهن سنتز شده از عصاره پوست موز، با استفاده از TEM به دست آمد.





1. Ahmad A, Senapati S, Khan MI, Kumar R and Sastry M. Extracellular Biosynthesis of Monodisperse Gold Nanoparticles by a Novel Extremophilic Actinomycete, *Thermomonospora* sp. *Langmuir* 2003; 19 (8): 3550 - 3553.
2. Panigrahi S, Kundu S, Ghosh SK, Nath S and Pal T. General method of synthesis for metal nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* 2004; 6 (4): 411 - 414.
3. Bang JH and Suslick KS. Sonochemical synthesis of nanosized hollow hematite. *J. Am. Chem. Soc.* 2007; 129 (8): 2242-3.
4. Hwang YH, Kim DG and Shin HS. Effects of synthesis conditions on the characteristics and reactivity of nano scale zero valent iron. *Appl. Catal. B Environ.* 2011; 105 (1-2): 144 - 150.
5. Li XQ, Elliott DW and Zhang WX. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of Environmental Pollutants. *Solid State and Materials Sciences* 2006; 31 (4): 111-122.
6. Narayanan KB and Sakthivel N. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010; Apr 22; 156 (1-2): 1-13.
7. Devatha CP, Thalla AK and Katte SY. Green synthesis of Iron Nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. *Journal of Cleaner Production* 2016; 139: 1425-1435.
8. Pattanayak M and Nayak PL. Ecofriendly Green Synthesis of Iron Nanoparticles from various plants and spices extract. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences* 2013; 3 (1): 2231-4490.
9. Mandal D, Bolander ME, Mukhopadhyay D, Sarkar G and Mukherjee P. The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006; 69 (5): 485 - 92.
10. Caliman FA, Robu BM, Smaranda C, Pavel VL and Gavrilescu M. Soil and groundwater cleanup: benefits and limits of emerging technologies. *Clean Technol. Environmental Policy* 2011; 13 (2): 241 - 68.
11. Liu T, Wang ZL, Zhao L and Yang X. Enhanced chitosan/Fe<sup>0</sup>-nanoparticles beads for hexavalent chromium removal from wastewater. *Chemical Engineering J.* 2012; 189: 196-202.
12. Rahmani A, Ghafari HR, Samadi MT and Zarabi M. Synthesis of Zero Valent Iron Nanoparticles (NZVI) and efficiency in Arsenic removal from Aqueous solutions. *Water and Wastewater* 2011; 22 (1): 35-41.
13. Karimi Takanlu L, Farzadkia M, Mahvi AH, Esrafiy A and Golshan M. Optimization of adsorption process of Cadmium ions from synthetic wastewater using synthesized iron magnetic nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). *IJHE.* 2014; 7 (2): 171-184.
14. Robin.A.T G, Namasivayam SKR and Raju S. Synthesis, characterization and antibacterial activity of Chitozan stabilized nano zero valant iron. *Bulletin of Pharmaceutical and Medical Sciences* 2013; 1 (1): 7-11.
15. Yazdanbakhsh AR, Rafiee M, Daraei H and Kamali H. Amoxicillin Oxidative Degradation Synthesized by Nano Zero Valent Iron. *Journal of Shahid Sadoughi University of Medical Sciences* 2016; 23 (12): 1155-1168.
16. Eslam Sh, Ebrahimzadeh MA, Biparva P and Abedi Rad SM. Zero Valent Iron-Based Nanoparticles: Synthesis, Characterization and their Application in Biology and Medicine. *J. Mazandaran Univ. Med. Sci.* 2016; 26 (142): 285-310.
17. Panáček A, Kvítek L, Pruček R, Kolář M,



- Veceřová R, Pizúrová N and et al. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *J. Phys. Chem. B* 2006; 110 (33): 16248-16253.
- 18.** Keenan CR, Goth-Goldstein R, Lucas D and Sedlak DL. Oxidative stress induced by zerovalent iron nanoparticles and Fe (II) in human bronchial epithelial cells. *Environ. Sci. Technol.* 2009; 43 (12): 4555-4560.
- 19.** Jain KK. Nanotechnology-based drug delivery for cancer. *Technol. Cancer Res. Treat.* 2005; 4 (4): 407-416.
- 20.** Nasongkla N, Bey E, Ren J, Ai H, Khemtong C, Guthi JS and et al. Multifunctional Polymeric Micelles as Cancer-Targeted, MRIUltrasensitive Drug Delivery Systems. *Nano Lett.* 2006; 6 (11): 2427-2430.
- 21.** Iscan G, Kirimer N, Kurkcuoglu M, Baser KH and Demirci F. Antimicrobial screening of Mentha piperita essential oils. *J. Agric. Food Chem.* 2002; 50 (14): 3943-6.
- 22.** Shariatifar N, Sadeghi T, Zeagham Monfared MD, Kamkar A, Jamshidi AH and Jebelli Javan A. In vitro Evaluation of Antioxidant Activity of Iranian Mentha longifolia Essential Oil and Extracts. *J. Med. Plants* 2012; 1 (41): 185-194.
- 23.** Sharif M, El-Ansari MA and Saleh NAM. Flavone glycosides from Mentha longifolia. *Fitoterapia* 1999; 70 (5): 478-483.
- 24.** Machado S, Pinto SL, Grosso JP, Nouws HPA. Characterization of Zero Valent Iron Nanoparticles Albergaria JT and Delerue-Matos C. production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment* 2013; 445-446: 1-8.
- 25.** Azadmehr A, Oghyanous KA, Hajiaghaee R, Amirghofran Z and Azadbakht M. Antioxidant and neuroprotective effects of *scrophularia striata* extract against oxidative stress-induced neurotoxicity. *Cell. Mol. Neurobiol.* 2013; 33(8): 1135-41.
- 26.** Devatha C.P. Arun Kumar Thalla and Shweta Y. Katte. Green synthesis of Iron Nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. *J. Cleaner Production* 2016; 139: 1425-1435.
- 27.** Monalisa Pattanayak and P.L. Nayak. Green Synthesis and Char from the Leaf Extract of Azadirachta indica (Neem). *World Journal of Nano Science & Technology* 2013; 2 (1): 6-9.
- 28.** Oakes JS. Investigation of iron reduction by green tea polyphenols for application in soil remediation. Master's Theses, University of Connecticut. 2014.
- 29.** Ashouri A, Anvaripour B, Motavassel M and Jaafarzadeh N. Green Synthesis Iron Nanoparticles using Green Tea Extract and its Characterizations. 3<sup>rd</sup> National Conference on Health, Environment & Sustainable Development. 2014.
- 30.** Sunardi Ashadi, Sentot Budi Rahardjo, Inayati. Ecofriendly Synthesis of nano Zero Valent Iron from Banana Peel Extract. *J. Physics* 2017; Volume 795, conference 1, 012063.
- 31.** Karimi Andeani J, Kazemi H, Mohsenzadeh S and Safavi A. Biosynthesis of gold nanoparticles using dried flowers extract of Achillea Wilhemsii plant. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 2011; 6 (3): 1011-1016.



## Green Synthesis of Iron Nano Particles Using *Mentha longifolia* L. Extract

Tavosi F (M.Sc. Student)<sup>1</sup>, Ghafarzadegan R (Ph.D. Candidate)<sup>2</sup>, Mirshokraei SA (Ph.D.)<sup>1</sup>,  
Hajiaghaee R (Ph.D.)<sup>2\*</sup>

1- Department of Chemistry, Payamnoor University, Tehran Center East, Tehran, Iran

2- Medicinal Plants Research Center, Institute of Medicinal Plants, ACECR, Karaj, Iran

\*Corresponding author: Medicinal Plants Research Center, Institute of Medicinal Plants,  
ACECR, 55th Kilometer of Tehran-Qazvin Freeway, Karaj, P.O.Box: 31375-1369, Iran

Tel: +98-26-34764010-19, Fax: +98-26-34764021

E-mail: rhajiaghaee@yahoo.com

### Abstract

**Background:** Zero- iron nanoparticles, due to their high degradation properties, cause the destruction of many pollutants. Among the methods for synthesizing iron nanoparticles, green synthesis using plant extracts is more beneficial for the synthesis of nanoparticles than other methods.

**Objective:** In this research, zero iron nanoparticles are synthesized in a one-step process by using of *Mentha longifolia* L. extract, which includes phenolic compounds, from the reduction of iron (III) chloride salt. The purpose of this research is to synthesize and develop a green method for the preparation of zero iron nanoparticles.

**Methods:** The extract was obtained by percolation method at room temperature and distilled water solvent. The extract was added to a FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O iron solution of 0.01 M. The color change from yellow to dark brown indicates the formation of nanoparticles. Changing in pH and color of the solution after the start of the reaction were investigated and recorded. Specifications of the synthesized nanoparticles were analyzed using SEM (scanning electron microscopy), UV-vis and FTIR.

**Results:** Iron nanoparticles were synthesized at 46°C, 87 min and the volume ratio of 0.01 M iron salts to the extract 5:1. In this condition, the nanoscale size was 30.44 nanometers, which was confirmed by the SEM image.

**Conclusion:** The synthesis of zero-iron nanoparticles using *Mentha longifolia* L. extract is possible. The antioxidant compounds in the plant can reduce iron (III) and produce zero iron nanoparticles.

**Keywords:** *Mentha longifolia* L., Extract, Green Synthesis, Zero Iron Nanoparticles

