

(مقاله کوتاه علمی)

بررسی پتانسیل عصاره آبی گیاه دارویی (*Portulaca oleracea* L.) در سنتز نانوذرات اکسید آهن

مریم کمری بیدکرپه^۱، مینا جمزاد^{۲*}، فرشته نادری^۳^۱ کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، تهران، ایران^۲ استادیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، تهران، ایران^۳ دانشیار، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر قدس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۷/۲ تاریخ پذیرش: ۹۸/۲/۱۴

چکیده

استفاده از گیاهان و ترکیبات فعال موجود در آنها، برای سنتز نانوذرات فلزی، اخیراً مورد توجه محققین قرار گرفته است. در این تحقیق اندام هوایی گیاه "خرفه" یا "پرپهن" (*Portulaca oleracea* L.) قبل از مرحله گلدهی و از شهرستان رودسر واقع در استان گیلان در خرداد ماه ۱۳۹۶ جمع آوری و برای تهیه عصاره آبی گیاه از روش خیساندن گرم استفاده گردید. عصاره آبی حاصل از اندام هوایی گیاه (برگ و ساقه) و محلول کلرید آهن (III) تحت شرایط دمای ۷۰ °C و زمان ۳/۵ ساعت، نانوذرات اکسید آهن با اندازه میانگین ۹۰ nm به روش همرسوبی ۲ سنتز گردید. تشکیل نانو ذرات اکسید آهن با استفاده از تکنیک‌های ماوراء بنفش - مرئی (UV-Visible)، مادون قرمز (FT-IR) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد تأیید قرار گرفت. جذب مشاهده شده در طول موج ۲۸ nm در طیف ماوراء بنفش - مرئی دلیلی بر تشکیل نانوذرات بوده و طیف مادون قرمز حضور ترکیبات آلی در اطراف نانوذرات را نشان داد. نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس، تشکیل نانوذرات را بصورت فاز هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) و در ابعاد نانو تأیید کرد. تصویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) تشکیل و خلوص نانوذرات را تأیید کرده و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، اشکال مکعبی و شبه کروی نانوذرات تشکیل شده را نشان داد. نانوذرات تشکیل شده بدلیل تحت پوشش قرار گرفتن بوسیله ترکیبات آلی موجود در عصاره، از پایداری خوبی برخوردار بوده و مجتمع نیستند و همچنین وجود این ترکیبات در اطراف نانوذرات، می تواند باعث بهبود عملکرد آنها در جذب برخی آلاینده‌های محیط زیست گردد.

واژه‌های کلیدی: عصاره آبی، گیاه خرفه (*Portulaca oleracea*)، نانو ذرات اکسید آهن

مقدمه

Rafieian-Kopaei and (et al., 2000)، چای سبز (Alesaeidi, 2016; Zhao et al., 2013; Al-Sheddi et al., 2015; Bai et al., 2016; Chauhan and Uddin, 2009) و همچنین جلبک قهوه‌ای (Johnson, 2009) مورد استفاده قرار گرفته است. در این گزارش‌ها اغلب از روش هم‌رسوبی برای سنتز نانوذرات استفاده شده است.

امروزه نانو ذرات مغناطیسی به دلیل ویژگی‌هایی مانند داشتن نسبت سطح به حجم بالا و امکان جداسازی ساده به کمک میدان مغناطیسی خارجی، کاربردهای متنوعی یافته‌اند. یکی از مهم‌ترین نانوذرات مغناطیسی که مورد توجه پژوهشگران و محققین قرار گرفته، نانوذرات مغناطیس آهن واکسیدهای آهن می‌باشد. نانوذرات اکسید آهن شامل انواع فازهای مگنتیت (Fe_3O_4)، مگمیت ($\gamma-Fe_2O_3$)، هماتیت ($\alpha-Fe_2O_3$) و گوئیت ($\alpha-FeOOH$) بوده و از جمله کاربردهای این نانوذرات می‌توان به نقش کاتالیستی، تصفیه ی آب‌های آلوده به فلزات سنگین و مواد رادیواکتیو، دارو رسانی، برای درمان سرطان، و همچنین کاربرد در دستگاه MRI اشاره نمود (Laurent et al., 2008).

هماتیت، یکی از فازهای مهم اکسید آهن است که کاربردهای زیادی در صنعت و تکنولوژی دارد. از آنجا که در مقابل خوردگی مقاوم است، در ساخت آندهای نوری که به منظور الکترولیز آب بکار می‌روند استفاده می‌گردد. همچنین به عنوان یک ماده فعال در سنسورهای گازی، کاتالیزورها، باتریهای لیتیم-یون و در ساختار ترمیت‌ها کاربرد دارد. از هماتیت به عنوان رنگدانه نیز استفاده می‌گردد (Namvar et al., 2013).

تا به امروز روش‌های گوناگونی جهت سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن ارائه شده است که در این میان نانوذرات مغناطیسی تهیه شده به روش سبز دارای مزایای بسیاری از جمله سازگاری با محیط زیست، غیر سمی بودن، سهولت کاربرد، عدم استفاده

خرفه (*Portulaca oleracea* L.) گیاهی است یکساله که دارای برگ‌های گوشتی، بذرها سیاه ریز، ساقه گوشتی به رنگ قرمز ارغوانی بوده و گل‌های آن به رنگ زرد در انتهای ساقه تشکیل می‌شود (Gottimukkala, 2017). این گیاه توسط سازمان بهداشت جهانی لقب اکسیر جهانی^۳ گرفته و متداول‌ترین گیاه دارویی مورد استفاده در جهان ذکر شده است (Wang et al., 2014). آنچه این گیاه را متمایز می‌کند، وجود اسید چرب امگا ۳ به مقدار زیاد در برگ آن است. حدود ۷۰ درصد اسیدهای چرب تشکیل‌دهنده روغن آن غیر اشباع بوده و حدود ۵۰ درصد آن را تنها اسید چرب امگا ۳ تشکیل می‌دهد. علاوه بر وجود امگا ۳، مواد معدنی مثل منیزیم، پتاسیم، کلسیم و همچنین ویتامین ث به مقدار زیاد در بافت‌های قسمت‌های رویشی آن وجود دارد (Huang et al., 2014). غنی بودن از آنتی‌اکسیدان‌ها (رنگ قرمز ساقه) از دیگر مزیت‌های این گیاه است. خرفه همچنین سرشار از بتاکاروتن (پیش‌ساز ویتامین A) و ویتامین‌های B_1 و B_2 می‌باشد (Shahwan et al., 2011; Kuang et al., 2013). موارد متعددی از خواص دارویی این گیاه از جمله خواص آنتی‌اکسیدان، آنتی‌باکتریال، ضدقارچ، ضدالتهاب، ضدسرطان و خاصیت ضددیابت و نیز در درمان بیماریهای قلبی عروقی گزارش شده است (Wodka et al., 2014; Jashimuddin et al., 2007; Minati et al., 2011; Omara-Alwala et al., 1991; Simopoulos et al., 1992; Firdhouse and Lalitha, 2012; Asghari et al., 2014; Herlekar et al., 2014; Mittal et al., 2013; Kamal Uddin et al., 2012). همچنین از این گیاه در سنتز نانوذرات نقره استفاده شده است (Firdhouse and Lalitha, 2012; Asghari et al., 2014). استفاده از عصاره گیاهان مختلف در سنتز نانوذرات اکسید آهن بارها گزارش گردیده است. به عنوان نمونه عصاره گیاهان اوکالیپتوس (Oh

این پروژه از شرکت مرک آلمان تهیه گردیده اند. **جمع‌آوری گیاه و تهیه عصاره:** اندام هوایی گیاه خرفه (شامل برگ و ساقه) در مرحله بدون گل، در خردادماه ۱۳۹۵ از منطقه ساحلی شهر رودسر واقع در استان گیلان تهیه و پس از شستشو در شرایط سایه خشک گردید. مقدار ۲۰ گرم از گیاه خشک خرد شده به همراه ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه به مدت ۱۰ دقیقه در حمام آب گرم به صورت بن ماری حرارت داده شد. سپس با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شده و به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه سانتریفوژ (EBA 20 Heitich, Germany) با دور ۵۰۰rpm قرار داده شد تا بافت‌های گیاهی باقیمانده از عصاره جدا گردیده و عصاره حاصل برای آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

در این تحقیق سنتز نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی انجام شد. در تهیه نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی عوامل بسیاری بر خواص فیزیکی و مغناطیسی نانوذرات تاثیر می‌گذارند. از جمله مهمترین این عوامل دمای واکنش، غلظت محلول نمک آهن و غلظت ماده رسوب‌دهنده (در اینجا عصاره گیاه)، می‌باشد. تاثیر عوامل ذکر شده، هر کدام به‌طور جداگانه در بسیاری از مقالات بررسی شده است (El-Sayed, 2013). در این کار پژوهشی، نانوذرات اکسید آهن پس از بهینه‌سازی شرایط انجام واکنش، سنتز شدند. ایجاد رسوب‌های قهوه‌ای تیره حاکی از تشکیل ذرات اکسید آهن بود (شکل ۱). شناسایی و تعیین مشخصات ذرات تشکیل شده با استفاده از تکنیک‌های مختلف انجام شد.

سنتز نانو ذرات اکسید آهن: برای سنتز نانو ذرات اکسید آهن، ۴۰ میلی‌لیتر محلول کلرید آهن (III) ۶ آب (FeCl₃.6H₂O) ۰/۱ مولار به ۱۰ میلی‌لیتر از عصاره آبی گیاه خرفه اضافه شد. سپس، مخلوط واکنش در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و بر روی همزن مغناطیسی با شرایط ۵۰۰rpm به مدت ۳/۵ ساعت قرار گرفت.

از حلال‌های آلی، هزینه پایین و ظرفیت جذب بالا می‌باشند. در این روش، برخی از ارگانوسم‌های زنده مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها، گیاهان و عصاره‌های گیاهی برای سنتز نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند (El-Kassas et al., 2016). البته، استفاده از گیاهان و عصاره آنها به‌عنوان منبع زیستی سنتز، بدلیل در دسترس بودن، راحتی نقل و انتقال و بی‌خطر بودن می‌تواند گزینه بهتری برای سنتز نانو ذرات به روش سبز باشد (Madheswaran et al., 2014). یکی از مشکلات غیر قابل اجتناب در ارتباط با این نانوذرات، عدم پایداری ذاتی آنها در زمان‌های طولانی است. همچنین واکنش پذیری بسیار بالا و سمی بودن، کاربرد آنها را با محدودیت مواجه می‌کند. یکی از راه‌های غلبه بر این مشکلات، اصلاح سطح نانوذرات از طریق پوشش دهی آنها با استفاده از مولکول‌های آلی و معدنی می‌باشد. در سال‌های اخیر نانوذرات مغناطیسی پوشش دار شده اکسید آهن با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد خود کاربردهای جدید و گسترده‌ای در صنعت و پزشکی پیدا کرده‌اند. نانوذرات تهیه شده با استفاده از منابع طبیعی از جمله عصاره گیاهان، به علت اصلاح شدن سطح نانوذرات با ترکیبات طبیعی موجود در گیاه به نوعی تحت پوشش بوده و دارای پایداری بیشتر و اثرات منفی کمتری می‌باشند.

در این تحقیق، نانوذرات اکسید آهن ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) با استفاده از عصاره آبی حاصل از اندام هوایی گیاه خرفه (*Portulaca oleracea*) از خانواده *Portulacaceae* به روشی بسیار ساده سنتز شده است. با توجه به بررسی‌های انجام شده، این نخستین گزارش در سنتز نانو ذرات اکسید آهن با استفاده از عصاره گیاه خرفه می‌باشد.

مواد و روش‌ها

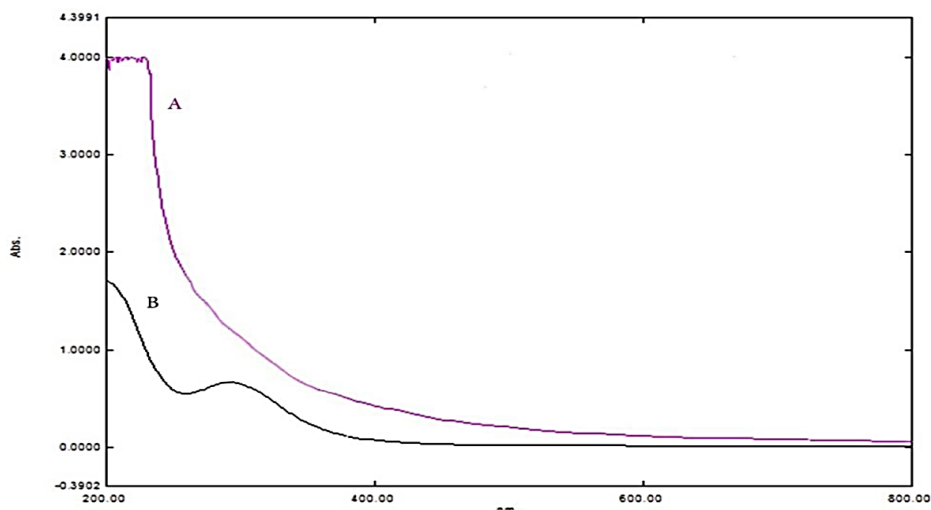
مواد: کلیه مواد شیمیایی و حلال‌های استفاده شده در

۸ ساعت در آن با دمای ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و سپس تعیین ساختار و مشخصه یابی گردیدند.

در این زمان رسوبات سبز مایل به قهوه ای رنگی ظاهر شدند و به دفعات با استفاده از آب و اتانول مورد خالص سازی قرار گرفتند. رسوب‌های حاصل به مدت



شکل ۱: گیاه خرفه، عصاره آبی حاصل از اندام هوایی گیاه خرفه و نانو ذرات بدست آمده از آن.



شکل ۲: طیف ماوراءبنفش-مرئی حاصل از (A) عصاره آبی حاصل از اندام هوایی گیاه خرفه، (B) نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با استفاده از عصاره آبی گیاه خرفه.

قرار گرفت. از تکنیک تبدیل فوریه-مادون قرمز برای بررسی گروه‌های عاملی مربوط به ترکیبات طبیعی موجود در عصاره که در اطراف نانوذرات باقیمانده اند استفاده شد. به این منظور قرص KBr از نمونه تهیه گردید و از دستگاه FT-IR مدل (Perkin-Elmer, Spectrum 100, Germany) استفاده شد. بررسی فازی و ساختار پودرهای سنتز شده با تابش طول موج $\text{CuK}\alpha$ و با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس

تعیین ساختار و مشخصات نانوذرات سنتز شده: برای تعیین ساختار و بررسی مشخصات نانو ذرات سنتز شده از تکنیک‌های مختلف استفاده گردید. با استفاده از طیف سنج ماوراءبنفش-مرئی مدل (Shimadzu, 1800, Japan) تشکیل نانو ذرات تأیید شد. برای تهیه نمونه، یک میلی‌لیتر از مخلوط حاصل از واکنش در دستگاه اولترا سونیک با دور ۴۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد و سپس مورد استفاده

اکسید آهن، مقداری هم هیدروکسید آهن تشکیل می‌شود و نتایج بدست آمده از پراش اشعه ایکس هم تشکیل آنرا تأیید می‌کند، همچنین به علت تشکیل مولکول‌های FeOOH در مرحله ای از انجام این واکنش، این سیگنال می‌تواند مربوط به فرکانس کششی گروه OH مربوطه باشد. البته وجود آب به عنوان حلال مصرفی و مولکولهای اتانول (به عنوان حلال شستشو) را هم نباید نادیده گرفت. علائم مشاهده شده در فرکانسهای 1623 و 1416 cm^{-1} مربوط به حرکات کششی C=C در ترکیبات آروماتیک بوده و پیک ظاهر شده در فرکانس 1100 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-O می‌تواند باشد. نتایج حاصل از طیف تبدیل فوریه- مادون قرمز نانوذرات و مقایسه آن با طیف مربوط به عصاره، وجود ترکیبات آلی که در فرایند سنتز نانوذرات نقش داشته‌اند و باعث پایداری آنها شده‌اند را تأیید می‌نماید. مکانیسم انجام واکنشی که در آن نانوذرات به کمک عصاره سنتز می‌شوند بدرستی مشخص نیست. اما وجود گروه‌های عاملی آروماتیک، الکلی و فنولی در طیف، نشان می‌دهد که این دسته از ترکیبات در عصاره وجود داشته‌اند و با وجود آنکه نانوذرات چندین بار شسته شده‌اند، هنوز در اطراف نانوذرات وجود دارند و به پایداری آنها کمک کرده‌اند. این می‌تواند بدین معنا باشد که این مولکولها با نیروهای جاذبه بین مولکولی به نانوذرات متصل شده‌اند.

خصلت کریستالی نانو ذرات تشکیل شده را می‌توان با تکنیک XRD بررسی نمود. تصویر ۴ طیف پراش اشعه ایکس نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با استفاده از عصاره آبی حاصل از اندام‌های هوایی گیاه خرفه (*Portulaca oleracea*) را نشان می‌دهد. این تکنیک که بر اساس تفرق اشعه ایکس کار می‌کند، اطلاعاتی را در مورد تعیین فازها و ساختار مواد کریستالی می‌دهد. در طیف حاصل از نانو ذرات

XRD مدل (XPert Pro MPD, USA) انجام شد. برای بررسی مورفولوژی ذرات از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SigmaVP-500, Zeiss, Germany) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (Zeiss, Germany) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (EM10C-100KV, Zeiss, Germany) استفاده گردید. آنالیز عنصری و تعیین درصد عناصر به کمک دستگاه طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (DX, Oxford instruments, UK) انجام گرفت.

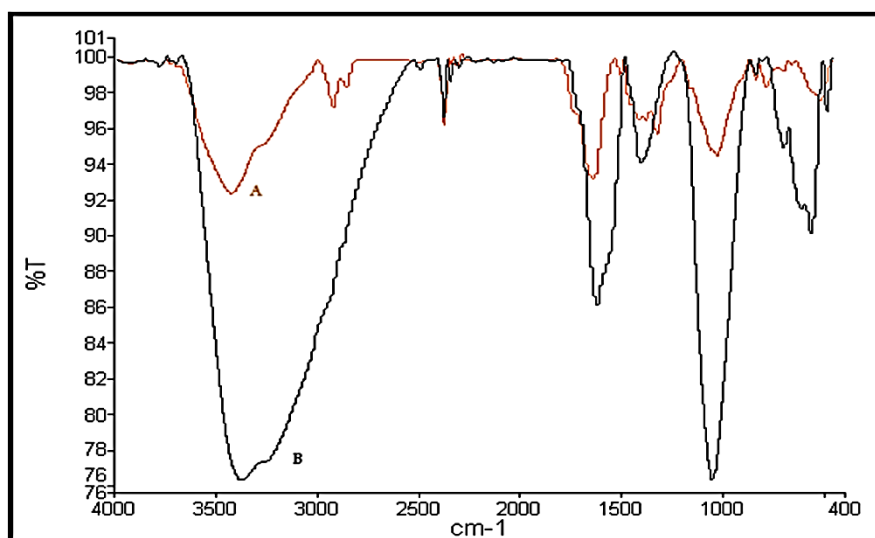
نتایج

در این تحقیق سنتز نانوذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی انجام شد. نتایج حاصل از طیف ستجی ماوراء بنفش- مرئی که در طول موج 288 nm جذب نشان می‌دهد، تأییدی بر تشکیل این نانوذرات می‌باشد (شکل ۲). نانوذرات اکسید آهن در طول موج کمتری نسبت به نمونه توده ای آن جذب نشان می‌دهند. محدوده طول موجی که در آن جذب رخ داده، مشابه موارد متعددی است که در مقالات گزارش شده است (Scardi, 1999). همچنین، با بررسی طیف تبدیل فوریه- مادون قرمز نانوذرات سنتز شده، نقش ترکیبات طبیعی موجود در عصاره که در سنتز و پایداری نانوذرات نقش داشته‌اند، مشخص گردید (شکل ۳). طیف بدست آمده، وجود باندهای نسبتاً قوی را در فرکانس‌های 580 - 570 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به فرکانس کششی Fe-O در اکسید آهن می‌باشد. پیکهای ظاهر شده در این ناحیه با پیکهای ناشی از فاز هماتیت اکسید آهن همخوانی کامل دارد (Huang et al., 2014; Sahoo et al., 2010). وجود باندهایی در ناحیه 3700 - 3400 cm^{-1} نشان دهنده وجود گروه‌های هیدروکسیل با پیوند هیدروژنی می‌باشد. این گروه عاملی در انواع ترکیبات طبیعی از جمله در فنلها و فلاونوئیدها به فراوانی وجود دارد. از آنجا که در طی مراحل سنتز نانو ذرات

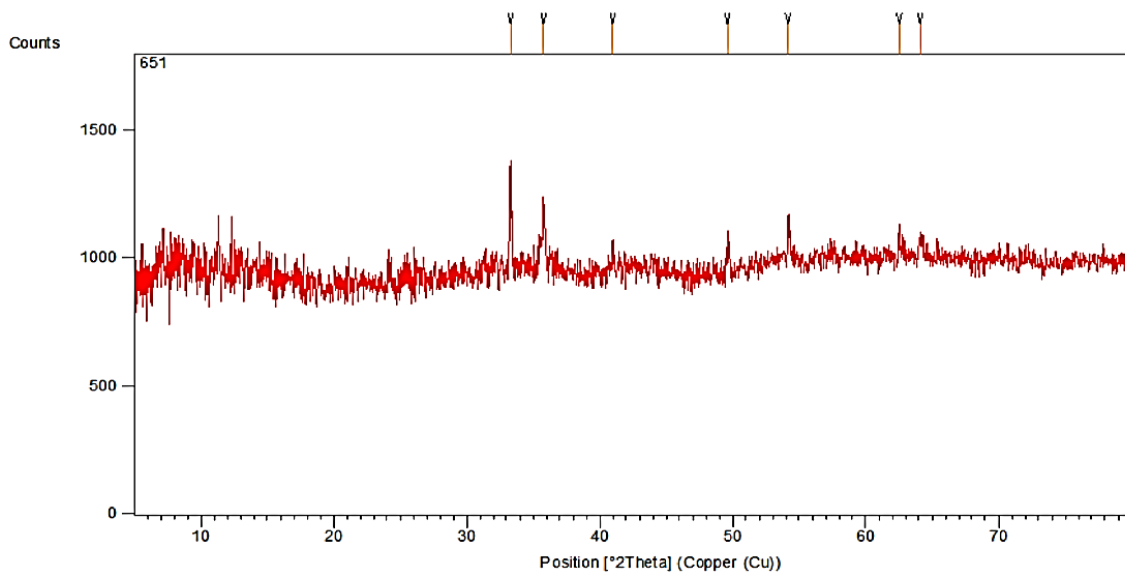
XRD (برحسب نانو متر) که 0.154 بوده، θ زاویه پراش (برحسب درجه) و β پهناى پیک در نیمه ارتفاع مربوط به بلندترین پیک است که برحسب واحد درجه می‌باشد. این مقدار پس از تبدیل به واحد رادیان در فرمول دبای- شرر قرار می‌گیرد. اندازه نانو ذرات سنتز شده اکسید آهن با استفاده از کلرید آهن 6 آبه و عصاره گیاه خرفه با استفاده از معادله دبای - شرر، 90nm محاسبه گردید.

مورفولوژی و اندازه نانو ذرات سنتز شده توسط میکروسکوپ پیمایشگر الکترونی (SEM) و همچنین میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. در تصویر SEM (شکل ۵)، مشاهده میگردد که نانوذرات بصورت مجتمع نیستند و تنها به مقدار کمی آگلومریزه شده‌اند. به عبارتی عصاره در اطراف نانوذرات قرار گرفته و مانع از تجمع آنها شده است. با اعمال فرایند خشک کردن نانو ذرات سنتز شده به مدت 8 ساعت و دمای 240 درجه سانتی‌گراد، نانو ذرات شبه کروی و مکعبی با میانگین اندازه 90nm تشکیل شده است. تصویر TEM ساختار مکعبی و شبه کروی را برای نانوذرات تایید می‌نماید.

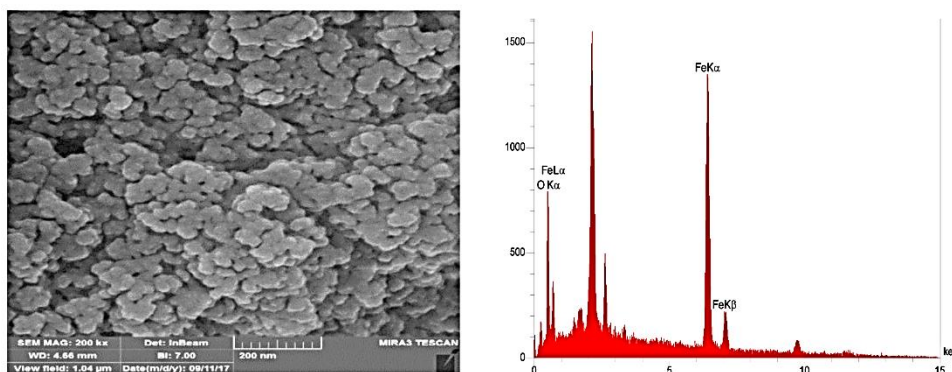
اکسید آهن، پیکهائی درمقادیر $\Theta 2$ مختلف ($33/279$ ، $35/75$ ، $40/97$ ، $49/59$ ، $54/176$ ، $62/54$ ، $64/09$) مشاهده می‌شوند که به ترتیب متنظر با صفحات کریستالی (113)، (024)، (116)، (214)، (300)، (104) و (110) بوده و تشکیل فاز آلفای اکسید آهن (هماتیت $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) را نشان می‌دهد. با توجه به ساختار مرجع ثبت شده در نرم افزار مربوط به دستگاه ارائه دهنده طیفهای XRD، که بر اساس اطلاعات مرکز بین المللی اطلاعات پراش اشعه X مربوط به ساختارهای کریستالی تنظیم شده، ساختار کریستالی هگزاگونال رومبوهدرال برای نانو ذرات اکسید آهن تأیید می‌شود (Maleki et al., 2014). اندازه نانو ذرات تشکیل شده را می‌توان با استفاده از بلندترین پیک در طیف XRD تخمین زد. به این منظور، رابطه دبای- شرر^۴ بکار برده میشود. این رابطه وابستگی اندازه نانو ذره به گستردگی و پهن شدن خطوط پراش را به صورت زیر نشان می‌دهد: $D = K/\beta \cos \theta$ که در این رابطه، D اندازه متوسط کریستالیت (برحسب نانومتر)، K ضریب ثابت که مقدار آن 0.94 می‌باشد. λ طول موج پرتو ایکس تابانده شده توسط دستگاه



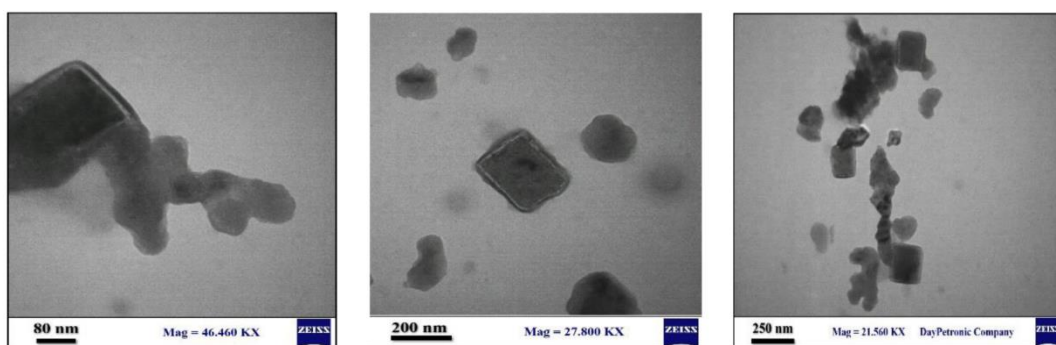
شکل ۳: طیفه FT-IR حاصل از (A) عصاره آبی حاصل از اندام هوایی گیاه خرفه، (B) نانو ذرات بدست آمده از عصاره آبی گیاه خرفه.



شکل ۴: طیف پراش اشعه ایکس نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با استفاده از عصاره آبی گیاه خرفه



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی رومیزی (SEM) نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با استفاده از عصاره آبی گیاه خرفه و طیف پراش اشعه ایکس (EDX) مربوط به آن.



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با استفاده از عصاره آبی گیاه خرفه.

کنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و یک نمونه را بررسی می‌کند به طوری که تعداد و انرژی پرتوهای ایکس ساطع شده از یک نمونه را می‌توان به

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) یک روش نیمه کمی است که برای تعیین درصد عناصر موجود در نمونه بکار می‌رود. این روش بر هم

موجود است. این نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهان (*Hordeum vulgare*, *Rumex acetosa*; *Passiflora tripartita*; *Syzygium cumini*; *Aloe barbadensis*) سنتز شده‌اند (Makarov et al., 2014; Kumar et al., 2014; Venkateswarla, 2014; Phuming et al, 2012). برخی موارد نیز از سنتز نانوذرات اکسید آهن III گزارش شده است که نانوذرات اکسید آهن به فرم $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با استفاده از برگ (*Manosa alliacea*) و سولفات آهن با میانگین اندازه $22/18\text{ nm}$ و به فرم هشت وجهی سنتز گردیده است. نانوذرات تشکیل شده در کوره و دردمای 500 درجه سانتی‌گراد حرارت داده شده و به فرم پایدار تر $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تبدیل گردیدند (Prasad et al., 2016). در موردی دیگر، نانوذرات اکسید آهن به فرم $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به کمک عصاره گیاه (*Eucalyptus glubolus*) و محلول فریک کلرید با اندازه میانگین 100 nm سنتز گردید (Balamurugan et al., 2014). همچنین، با استفاده از عصاره چای سبز (*Camellia sinensis*)، نانوذرات اکسید آهن III به فرم هماتیت با اندازه میانگین 60 nm و ساختار کرولی متخلخل سنتز گردید. برای سنتز نانوذرات مذکور از روش هیدروترمال استفاده شده و مخلوط واکنش شامل نیترات آهن و عصاره گیاه در دستگاه اتوکلاو به مدت 13 ساعت تحت دمای $180-100$ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته است (Arima et al., 2013). در گزارشی دیگر نانوذرات هماتیت با استفاده از عصاره بدست آمده از گل گیاه (*Callistemon viminalis*) و محلول سولفات آهن سنتز شده است. مخلوط واکنش به مدت 3 ساعت در دمای 80 درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و سپس رسوبهای تشکیل شده چندین بار شستشو داده شده و به مدت 3 ساعت در دمای 100 درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند. نانوذرات تشکیل شده به مدت 2 ساعت در شرایط دمایی (300 ، 400 و 500 درجه سانتی‌گراد) در کوره حرارت داده شده و

کمک طیف سنج پراش انرژی اندازه‌گیری کرد. آنجا که انرژی پرتوهای ایکس بیانگر اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین ساختار اتمی عنصری است که از آن ساطع شده‌اند، اندازه‌گیری ترکیب درصد عناصر موجود در نمونه با این تکنیک امکان پذیر می‌گردد. با توجه به نتایج حاصل از این تکنیک، مقادیر درصد وزنی آهن و اکسیژن به ترتیب $69/23$ و $22/36$ درصد بوده که با مقادیر درصد این عناصر در مولکول Fe_2O_3 هماهنگی دارد.

بحث

موارد متعددی از سنتز نانوذرات آهن در فازهای مختلف (Fe^0 , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) با استفاده از عصاره حاصل از برخی گونه‌های گیاهی گزارش شده است. به عنوان نمونه: سنتز نانوذرات آهن صفر (Fe^0) به ابعاد $(60-40)\text{ nm}$ با استفاده از عصاره چای سبز (*Camellia sinensis*) که حاوی مقدار زیادی ترکیبات فنولی است، انجام شد. بنا به این گزارش، پلی فنلها دسته ای از ترکیبات طبیعی موجود در عصاره گیاهان هستند که می‌توانند به‌عنوان عامل کاهنده و همچنین پایدار کننده نانو ذرات عمل کنند. از نانو ذرات آهن تشکیل شده برای حذف رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ استفاده گردید (Showan et al., 2011). همچنین موارد دیگری از سنتز نانو ذرات آهن صفر با استفاده از عصاره چای سبز گزارش گردیده است (Nadaguda et al., 2010; Markova et al., 2014). در تحقیقی دیگر، نانوذرات آهن صفر با میانگین ابعاد $60/8\text{ nm}$ با استفاده از عصاره آبی حاصل از چای *Tie guanyin* سنتز شد و نانوذرات تشکیل شده برای جذب رنگ برمو تیمول بلو استفاده گردید و بنا بر این گزارش قدرت جذب رنگ به میزان 90% مشاهده گردید (Xin et al., 2016). همچنین چندین گزارش از سنتز نانوذرات اکسید دوتائی آهن (Fe_3O_4)

است که این مسئله در سنتز اهمیت بسزائی دارد. همچنین نمونه سنتز شده در این پژوهش با توجه به نتایج بدست آمده از تکنیک طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) از درجه خلوص بسیار بالائی برخوردار است.

نتیجه گیری نهایی

در این تحقیق نانو ذرات اکسید آهن با ساختار هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به کمک عصاره آبی حاصل از اندام هوایی گیاه خرفه (*Portulaca oleracea* L.) به روشی ساده و سازگار با محیط زیست سنتز گردید. نانو ذرات سنتز شده در مقیاس نانومتر و به اشکال مکعبی و شبه کروی تشکیل گردیده و با استفاده از تکنیک‌های مختلف مورد تایید قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهند که نانوذرات تشکیل شده بوسیله ترکیبات طبیعی موجود در عصاره تحت پوشش قرار گرفته و پایدار شده اند. بنا براین گیاه خرفه می‌تواند به‌عنوان یک منبع طبیعی و در دسترس برای سنتز نانوذرات اکسید آهن مورد بهره برداری قرار گیرد.

References

1. Arima, B.A., Leonard, K., Islam, S., Kurawaki, J., Muruganandham, M., Ohkubo, T. and Kuroda, Y. 2013. Green synthesis of mesoporous hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles and their photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology*, 24:160-167.
2. Al-Sheddi, E.S., Farshori, N.N., Al-Oqail, M.M., Musarrat, J. and Siddiqui, M.A. 2015. *Portulaca oleracea* seed oil exerts cytotoxic effects on human liver cancer (hepg2) and human lung cancer (a-549) cell lines. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 16(8): 3383-3387.

خواص فیزیکی آنها بررسی و مقایسه گردید. نانوذرات تشکیل شده در شرایط دمائی فوق به ترتیب دارای ابعاد nm (۲۲، ۲۶ و ۳۲) گزارش گردیدند (Hassan et al., 2018). "بادنی" و همکارانش نانوذرات اکسید آهن به فرم هماتیت را با استفاده از عصاره آبی گیاه *Romain nettle* و محلول نیترات آهن به روش هیدروترمال سنتز کردند. میانگین اندازه نانوذرات سنتز شده nm ۶۱ گزارش گردید (Badni et al., 2016). همچنین از برگ گیاه *Anacardium occidentale* برای سنتز نانو ذرات اکسید آهن ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) استفاده شد و خواص آنتی باکتریال نانوذرات سنتز شده بر روی چند باکتری مورد بررسی قرار گرفت (Rufus et al., 2017).

- نانوذرات تشکیل شده در موارد فوق در مقایسه با نمونه‌ای که ما سنتز کرده ایم در برخی موارد از لحاظ اندازه و شکل مطلوب‌تر است اما شرایط بکار رفته برای سنتز سخت تر می‌باشد. به این معنی که در روشی که ما استفاده کردیم مراحل کمتر، دمای پائینتر و زمان بسیار کوتاهتری برای سنتز نانوذرات بکار رفته
3. Asghari, G., Varshosaz, J. and Shahbazi, N. 2014. Synthesis of silver nanoparticle using *Portulaca oleracea* L. extracts. *Nanomedicine Journal*, 1(2): 94-99.
 4. Badni, N., Beenheraoua, Z., Tadjeri, B., Boudjema, A., Elhameur, H. and Bachari, K. 2016. Green synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles using Roman nettle. *Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution October (30-31) Constantine, Algeria*.
 5. Bai, Y., Zang, X., Ma, J. and Xu, G. 2016. Anti-Diabetic Effect of *Portulaca oleracea* L. Polysaccharide and its Mechanism in Diabetic Rats. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(8): 1201.
 6. Balamurugan, M., Saravanan, S. and Soga T. 2014. Synthesis of iron oxide nanoparticles by using *Eucalyptus*

- globulus* plant extract., e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 12: 363-367.
7. Chauhan, B.S. and Johnson, D.E. 2009. Seed germination ecology of *Portulaca oleracea* L.: An important weed of rice and upland crops. *Annals of Applied Biology*, 155: 61-69.
 8. El-Kassas, H.Y., Aly-Eldeen, M.A. and Gharib, S.M. 2016. Green synthesis of iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles using two selected brown seaweeds: Characterization and application for lead bioremediation. *Acta Oceanologica Sinica*, 35(8): 89-98.
 9. El-Sayed, M.I.K. 2013. Effects of *Portulaca oleracea* L. seeds in treatment of type-2 diabetes mellitus patients as adjunctive and alternative therapy. *Journal of Ethnopharmacology*, 137: 643-651.
 10. Firdhouse, M.J. and Lalitha, P. 2012. Green synthesis of silver nanoparticles using the aqueous extract of *Portulaca oleracea* (L.). *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 6(1): 92-94.
 11. Gottimukkala, K.S.V. 2017. Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Green Tea leaves Extract. *Journal of Nanomedicine & Biotherapeutic Discovery*, 7(1): 151.
 12. Hassan, D., Khalil, A.T., Saleem J., Diallo, A., Khamilch, S., Shinwari, Z.K. and Maaza, M. 2018. Biosynthesis of pure hematite phase magnetic iron oxide nanoparticles using floral extracts of *Callistemon viminalis* (bottlebrush): their physical properties and novel biological applications. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, 5: 1-15.
 13. Herlekar, M., Barve, S. and Kumar, R. 2014. Plant-Mediated Green Synthesis of Iron Nanoparticles. *Journal of Nanoparticles*, p1-14.
 14. Huang, L., Weng, X., Chen, Z., Megharaj, M. and Naidu, R. 2014. Synthesis of iron-based nanoparticles using Oolong tea extract for the degradation of malachite green. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117: 801-804.
 15. Jashimuddin, M., Miran, M.S. and Mollah, M.Y.A. 2007. Electrochemical synthesis of iron oxyhydroxide and its characterization. *Journal of Bangladesh Chemical Society*, 20(1): 39-45.
 16. Kamal Uddine, M.D., Joreimi, A.S., Eaquab Ali, M.D. and Isamil, M.R. 2012. Evaluation of Antioxidant Properties and Mineral Composition of Purslane (*Portulaca oleracea* L.) at Different Growth Stages. *International Journal of Molecular Sciences*, 13: 10257-10267.
 17. Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L. and Debut, A. 2014. Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles for 2-arylbenzimidazole fabrication. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18:364–369.
 18. Laurent, S., Forge D., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L. and Muller, R.L. 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6): 2064-2110.
 19. Madheswaran, B., Saravanan, S. and Soga, T. 2014. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles by Using *Eucalyptus globulus* Plant Extract. *E-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 12: 363-367.
 20. Maleki, A., Rahimi, R. and Maleki, S. 2014. Preparation and characterization of magnetic chlorochromate hybrid nanomaterials with triphenylphosphine surface-modified iron oxide nanoparticles. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 4(4): 153-160.
 21. Markova, Z., Novak, P., Kaslik, J., Plachtova, P., Brazdova, M., Jancula, D., Siskova, K.M., Machala, L., Marsalek, B. and Zboril, R. 2014. Iron (II, III) - Polyphenol complex nanoparticles derived from green tea with remarkable eco toxicological impact. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2: 1674–1680.
 22. Makarov, V.V., Makarova, S.S., Love, A.J., Sinitsyna, O.V., Dudnik, A.O., Yaminsky, I.V., Taliansky, M.E. and Kalinina, N.O. 2014. Biosynthesis of stable iron oxide nanoparticles in aqueous extracts of *Hordeum vulgare*

- and *Rumex acetosa* plants. Langmuir, 30: 5982–5988.
23. Minati, L., Micheli, V., Rossi, B., Migliaresi, C., Dalbosco, L., Bao, G., Hou, S. and Speranza, G. 2011. The biocompatibility evaluation of iron oxide nanoparticles. Applied Surface Science, 257: 10863-10868.
 24. Mittal, A.K., Chisti, U. and Banerjee, U.C. 2013. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extract. Biotechnology Advances, 31: 346-354.
 25. Namvar, F., Tahir, P.M., Mohamad, R., Mahdavi, M., Abedi, P., Fathi-Najafi, T., Rahman H.S. and Jawaid, M. 2013. Biomedical properties of edible seaweed in cancer therapy and chemoprevention trials: a review. Natural Product Communication, 8(12): 1811-1820.
 26. Nadagouda, M.N., Castle, A.B., Murdock, R.C., Hussain, S.M. and Varma, R.S. 2010. In vitro biocompatibility of nanoscale zero-valent iron particles (nZVI) synthesized using tea polyphenols. Green Chemistry, 12: 114–122.
 27. Oh, K.B., Chang, I.M., Hwang, K.J. and Mar, W. 2000. Detection of antifungal activity in *Portulaca oleracea* by a single-cell bioassay system. Phototherapy Research, 14(5): 329-332.
 28. Omara-Alwala, T.R., Mebrahtu, T., Prior, D.E. and Ezekwe, M.O. 1991. Omega-three fatty acids in purslane (*Portulaca oleracea*) Tissues. Journal of the American Oil Chemists Society, 68(3): 198-199.
 29. Phumying, S., Labuayai, S., Thomas, C. Amornkitbamrung, V., Swatsitang, E., and Maensiri, S. 2012. *Aloe vera* plant-extracted solution hydrothermal synthesis and magnetic properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. Applied Physics A, 111: 1187–1193.
 30. Prasad, A.S. 2016. Iron oxide nanoparticles synthesized by controlled bio-precipitation using leaf extract of garlic vine (*Mansoa alliacea*). Material Science in Semiconductor Process, 53: 79–83.
 31. Rafieian-Kopaei, M. and Alesaeidi, S. 2016. *Portulaca oleracea*: A review study with anti-inflammatory and muscle relaxant perspective. Indian Journal of Medical Research and Pharmaceutical Sciences, 3(11): 50-56.
 32. Rahdari, P., Hosseini, S.M. and Tavakoli, S. 2012. The studying effect of drought stress on germination, proline, sugar, lipid, protein and chlorophyll content in purslane leaves. Journal of Medicinal Plants Research, 6: 1539-1547.
 33. Rufus, A., Sreeju, N., Vilas, V. and Philip, D. 2017. Biosynthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanostructures: Size effects on applications in thermal conductivity, catalysis, and antibacterial activity. Journal of Molecular Liquids, 242: 537-549.
 34. Sahoo, S.K., Agarwal, K., Singh, A.K., Polke, B.G. and Raha, K.C. 2010. Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behavior of α -Fe₂O₃. International Journal of Engineering and Technology, 2(8): 118-126.
 35. Scardi, P. 1999. A new whole powder pattern approach. In X-ray Powder Diffraction Analysis of Real Structure of Materials. International Union of Crystallography Series. Oxford University Press, Oxford, UK, 570 p.
 36. Shahwan, T., Abu Sirriah, S., Nairat, M., Boyaci, E. and Eroglu, A.E. 2011. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. Chemical Engineering Journal, 172(1): 258-266.
 37. Simopoulos, A.P., Norman, H.A., Gillaspay, J.E. and Duke, J.A. 1992. Common purslane: a source of omega-3 fatty acids and antioxidants. Journal of the American College of Nutrition, 11(4): 374-382.
 38. Uddin, M.K., Juraimi, A.S., Hossain, M.S., Nahar, A.U., Ali, M.E. and Rahman, M.M. 2014. Purslane Weed (*Portulaca oleracea*): A Prospective Plant Source of Nutrition, Omega-3 Fatty Acid, and Antioxidant Attributes. The Scientific World Journal, p 487-501.
 39. Venkateswarlu, S., Natesh Kumar, B., Prasad, C.H., Venkateswarlu, P. and Jyothi, N.V.V., 2014. Bio-inspired green synthesis of Fe₃O₄ spherical magnetic

- nanoparticles usings *Yzygium cumini* seed extract. *Physica B*, 449: 67-71.
40. Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M. and Naidu, R. 2014. Green synthesis of Fe nanoparticles using Eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Science of the total environment*, 466: 210-213.
41. Wodka, D., Socha, R.P., Bielanska, E., Elzbieciak- Wodka, M., Nowak, P. and Warszynski, P. 2014. Photocatalytic activity of titanium dioxide modified by Fe₂O₃ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 319: 173-180.
42. Xin, H., Yang, X., Liu, X., Tang, X., Weng, L. and Han, Y. 2016. Biosynthesis of Iron Nanoparticles Using *Tie guanyin* Tea Extract for Degradation of Bromo *Thymol* Blue. *Journal of Nanotechnology*, 2016: 1-8.
43. Zhao, R., Gao, X., Cai, Y., Shao, X., Jia, G., Huang, Y., Qin, X., Wang, J. and Zheng, X. 2013. Antitumor activity of *Portulaca oleracea* L. polysaccharides against cervical carcinoma in vitro and in vivo. *Carbohydrate Polymers*, 96(2): 376-383.

(Short Paper)

Evaluation of the aqueous extract of *Portulaca oleracea* L. potential in the synthesis of Iron oxide nanoparticles**Kamari Bidkorpeh, M.¹, Jamzad, M.^{2*}, Naderi, F.³**¹M.Sc., Dept. of Chemistry, Islamic Azad University Qods Branch, Tehran, Iran²Assistant Prof., Dept. of Chemistry, Islamic Azad University Qods Branch, Tehran, Iran ³Associate Prof., Dept. of Chemistry, Islamic Azad University Qods Branch, Tehran, Iran

Received: 2018-9-24

Accepted: 2019-5-4

Abstract

The use of plants and their active compounds in the synthesis of metal nanoparticles has been the subject of recent research. In this project, the aerial part of *Portulaca oleracea* L. (Portulacaceae) before the flowering stage, was collected from Roodsar (Gilan province) on June 2017 and the aqueous extract was prepared by warm maceration method. Aqueous extract of the aerial parts (leaves and flowers) of the plant and ferric chloride solution was heated at 70°C for 3.5 h, to synthesis iron oxide nanoparticles with average size of 90 nm by the co-precipitation method. Formation of the iron oxide nanoparticles was confirmed by UV-vis spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and X-Ray Diffraction Analysis (XRD) techniques. The absorption peak at 288 nm in UV-vis spectroscopy confirmed the formation of nanoparticles and FT-IR spectra were showed that the presence of organic compounds around the nanoparticles. XRD results showed the hematite phase (α -Fe₂O₃) for the synthesized nanoparticles. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) confirmed the formation and purity of the nanoparticles. Transmission Electron Microscopy (TEM) image showed that the synthesized iron oxide nanoparticles have a spheroid/cube geometry. Due to presence of organic compounds of the extract around the nanoparticles, they were stabilized and not agglomerated. These organic compounds can also improve the capacity of the nanoparticles in environmental remediation.

Keywords: Aqueous extract, Iron oxide, Nanoparticles, *Portulaca oleracea* L.

*Corresponding author; m.jamzad@qodsiau.ac.ir