

# تحضير وتشخيص دقائق اوكسيد الحديد النانوية باستخدام مستخلص نبات الليمون العراقي

أسامة عدنان سلمان      كنعان خليل احمد      أياد شاطي ضايح

وزارة التربية

## الملخص:

في هذه الدراسة حضرت دقائق اوكسيد الحديد النانوية باستعمال مستخلص نبات الليمون و قد شخصت الدقائق المحضرة باستعمال مطياف الاشعة تحت الحمراء وحيود الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح ومقياس تحليل الاشعة السينية المشتتة للطاقات. وتقع هذه الطريقة ضمن الكيمياء الخضراء وهي طريقة صديقة للبيئة وباقل كلفة من الطرائق الاخرى

## المقدمة

خلال السنوات القليلة الماضية ,ازداد اهتمام الباحثين بتحضير ودراسة الاكاسيد المعدنية النانوية نظرا لتطبيقاتها المتزايدة [1], وقد وجد ان الخواص المختلفة لهذه الاكاسيد تتغير بشكل كبير عند القياس النانوي مقارنة بالقياس التقليدي حيث يصل الى تغير كامل بالخواص [2]. يعد اوكسيد الحديد النانوي فائق المغناطيسية وهو من الاكاسيد المعدنية المثيرة للاهتمام نظراً لتطبيقاته الكثيرة في التقنيات المتقدمة, حيث يستخدم بشكل واسع في العديد من التطبيقات الطبية والحيوية المهمة مثل عكس الصور في تقنية الرنين المغناطيسي[3] ,ترميم الانسجة [4],ازالة السموم من السوائل الحياتية[5], وكمسلمات للأدوية داخل الانظمة الحياتية [6] وازالة ايونات العناصر الثقيلة السامة من مياه الصرف الصحي[7] وغيرها من الاستخدامات. جميع هذه التطبيقات تتطلب, ان تكون دقائق اوكسيد الحديد النانوية قيم مغنطة عالية وابعاد دقائق صغير جدا ويتوزع القياس ضمن مدى ضيق, وبالنتيجة له خواص متجانسة[8].

يوجد اوكسيد الحديد في الطبيعة باشكال مختلفة وهي المغنتايت magnetite( $Fe_3O_4$ ), الهيماتايت( $\alpha$ - hematite  $Fe_2O_3$ ), ماكهيماتايت maghemite

تحضير وتشخيص دقائق اوكسيد الحديد النانوية باستخدام مستخلص نبات الليمون العراقي.....  
أسامة محمدان سلمان ، كنعان خليل احمد ، أياد شاطي خايع

$(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$  وهو الاكثر شيوعا واكثر اهمية تكنولوجية. وقد وجد ان المساحة السطحية لدقائق اوكسيد الحديد لها تاثير كبير على الخواص المغناطيسية له [٦].

هناك عدة طرائق لتحضير اوكسيد الحديد النانوي مثل التحليل المائي الحراري [٩] (hydrothermal method) وطريقة السائل-هلام [١٠] (sol-gel method), الترسيب الحراري (thermal decomposition) [١١], اعادة الترسيب co- (precipitation) [١٢], وغيرها من الطرائق.

ان ايجاد طرائق جديدة لتحضير اوكسيد الحديد النانوي غير مكلفة وتعطي ناتج بمدى قياس صغير ومتجانس ذو مساحة سطحية كبيرة هو مطلب ضروري لاستخدام هذا الاوكسيد .

ان الطريقة المتبعة لتحضير اوكسيد الحديد النانوي في هذه الدراسة هي طريقة حياتية بسيطة وغير مكلفة نسبيا وصديقة للبيئة لإعطاء دقائق نانوية ذات مساحة سطحية كبيرة وذلك باستخدام مستخلص نبات الليمون اذ ان هذا النبات غني بحامض الستريك والذي يتفاعل مع نترات الحديد الثلاثي لإعطاء دقائق اوكسيد الحديد النانوية وذلك باستعمال طريقة السول- جل ذات الإحترق الذاتي [١٣] (sol-gel auto-combustion method) .

## المواد وطرائق العمل

### ١-المواد المستعملة:

نترات الحديد الثلاثي , (Fluka, ٩٩,٥%,  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ) ، والامونيا  $(\text{NH}_4\text{OH})$  (Sigma- Aldrich, ٩٩,٥%) وعصير الليمون العراقي .

### ٢-طريقة العمل :

اخذ ١٠٠g من مستخلص عصير الليمون العراقي وتم ترشيحه بورق الترشيح لتخلص من الشوائب . وبعد ذلك أخذ ٣٠ mL من هذا المستخلص ووضع في دورق ساعة ١٠٠ mL ثم اضيف له ١٠ g من نترات الحديد الثلاثي  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ووضع على المحرك المغناطيسي (Magnetic Stirrer) لتذويب النترات جيدا بعدها تمت اضافته قطرات من الامونيا الى المحلول الى ان أصبح الاس الهيدروجيني ( pH=٧ ) ثم رفعت درجة الحرارة الى ( ٩٠°C ) حتى تحول الى سائل لزج (Gel) واستغرقت هذه العملية حوالي ساعة بعد ذلك رفعت درجة الحرارة الى ( ١٢٠°C ) و تحول الى هلام جاف ( Xerogel ) ثم اضيف مستخلص الليمون العراقي للحصول على عملية الاشتعال وان وجود مستخلص

تحضير وتشخيص دقائق اوكسيد الحديد النانوية باستخدام مستخلص نبات الليمون العراقي.....  
أسامة محمدان سلمان ، كنعان خليل احمد ، أياد شاطي خايع

نبات الليمون يعمل كوقود لعملية الاشتعال كما موضح في الشكل (١) ، بعد ذلك يترك محلول الهلام الجاف ليبرد ثم يجمع. بعد جمع المسحوق الناتج يوضع في حاوية من البورسلين ويدخل بالفرن وترفع درجة حرارته الى ( ٦٠٠°C ) لمدة ساعتين ويترك المسحوق ليبرد داخل الفرن لمدة (٢٤ ساعة) بعد ذلك يجمع مسحوق (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) الذي كان على شكل مسحوق ذات لون أبيض لإجراء الفحوصات اللازمة عليه مثل حيود الاشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح وغيرها من الفحوصات .



الشكل (١) يوضح عملية الاشتعال بفضل وجود المستخلص النباتي

## النتائج والمناقشة

### ١- دراسة التركيب البلوري

من أنماط حيود الاشعة السينية للعينات التي فحصت و جرى الحصول عليها باستعمال جهاز (Shimadzu XRD-٦٠٠٠) ، وبطول موجي وفولتية وتيار (٠,١٥٤٠٦ nm) ، (٤٠ KV)، (٣٠ mA) على التوالي وبخطوة مسح (٠,٠٢ °) والشكل رقم (٢) يبين انماط حيود الاشعة السينية للعينات المحضرة. أظهرت اربع ذروات أساسية لأوكسيد الحديد واضحة ضمن المدى الزاوي لحيود الشعاع السيني (٢٠° - ٨٠°) تعود للسطوح البلورية (١١٠) (١٠١) (٢٠٠) (٢١١) على التوالي، وهذا يتطابق مع نتائج بطاقة (ICDD) International Centre for Diffraction Data بالرقم ٠٠-٠٣٣-٠٦٦٤ أذ تم استعمال برنامجين لمقارنة أنماط الحيود هما:

تحضير وتشخيص دقائق اوكسيد الحديد النانوية باستخدام مستخلص نبات الليمون العراقي.....  
أسامة مدنان سلمان ، كنعان خليل احمد ، أياد شاطي خايع

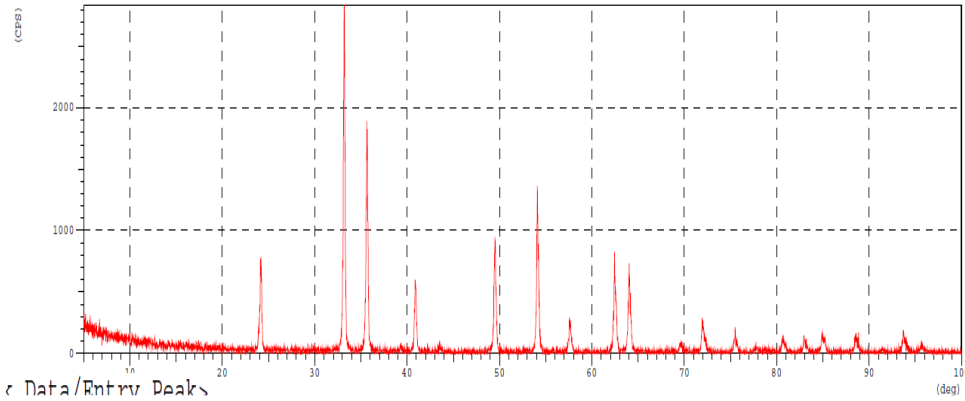
MATCH! Phase identification from powder) و (PCPDFWIN)  
Iron Oxide ( $Fe_2O_3$ ) نوع (Hematite, syn)  
diffraction -ver أذ وجد انه يمتلك تركيباً من نوع

ومن بيانات حيود الاشعة السينية حسب حجم الجسيمات النانوية للنموذج المحضر  
باستعمال معادلة ديبيي -شيرر [١٤] (Debye – Scherer).

$$D_{Sh} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta}$$

إذ إن :

$D_{Sh}$  = دالة حجم الجسيمات محسوبة من علاقة ديبيي -شيرر ،  
 $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  هو طول موجة الاشعة السينية  
 $\beta$  = أقصى عرض لمنتصف القمة ،  
 $\theta$  = زاوية براك و K: ثابت يسمى عامل الشكل ويساوي (٠,٩٤)،  
حيث وجد ان حجم الدقائق المحضرة حوالي (١٥,٦٢٣١nm)



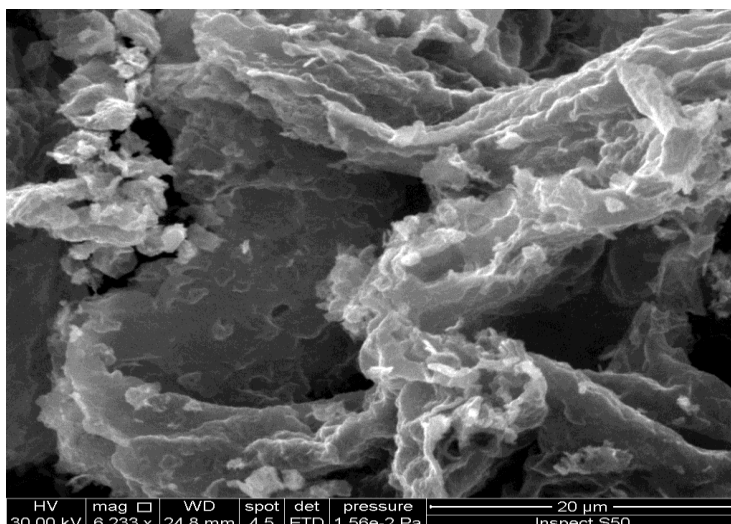
الشكل (٢) حيود الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) لمركب اوكسيد الحديد

### الثلاثي

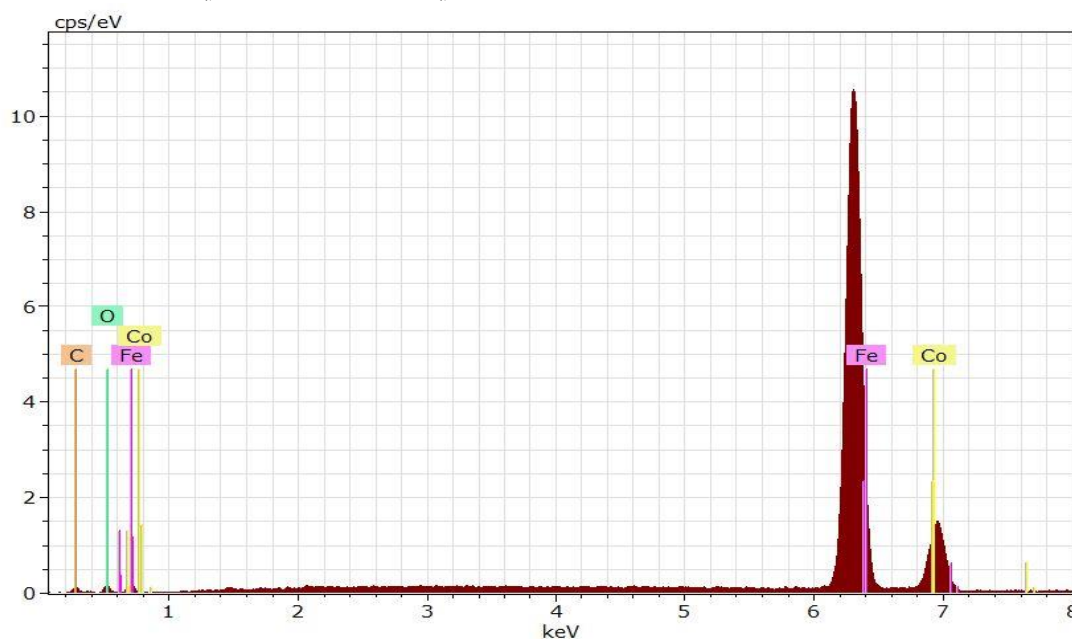
يستعمل المجهر الإلكتروني الماسح لمشاهدة التراكيب النانوية وفحص مورفولوجية  
سطوح العينات . أذ فحصت العينات بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) نوع (Inspect  
S٥٠) وبقوة تكبير بحدود X٢٠٠٠. يلاحظ من الأشكال وجود رقائق كثيفة من الجسيمات  
التي تبدو بشكل غير منتظم وتجمع لجسيمات غير منتظمة الشكل قسماً منها كبير وهناك  
اخرى أصغر بكثير مع عدم انتظام في الأحجام يتضح من الصور ان هناك تكتل ونظر  
للمحدودية الجهاز الذي كان ضمن النطاق المايكرون يتضح شكل الحبيبات النانوية فيما اذا

تحضير وتشخيص دقائق اوكسيد الحديد النانوية باستخدام مستخلص نبات الليمون العراقي.....  
أسامة مدنان سلمان ، كنعان خليل احمد ، أياد شاطي خايع

كانت كروية او شبه كروية او تمتلك أشكالاً اخرى وكما موضح في الشكل (٣) وقد تم إختيار الصور بالقياس (٢٠ μm) لأن الصور بالقياسات الأصغر كانت مشوهة وغير واضحة.



الشكل (٣) يوضح الدقائق المركب اوكسيد الحديد الثلاثي بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)



الشكل (٤) يوضح العناصر الموجودة في المسحوق النانوي بنسبها الذرية والوزنية فحست العينات بجهاز (EDX) الملحق بالمجهر الإلكتروني الماسح والذي عن طريقه جرى معرفة نوعية وكمية العناصر الموجودة في كل عينة كما هو مبين في الشكل (٤). الصور اظهرت التركيب الكيميائي للمادة المحضرة، ويظهر التحليل ذرات تعود الى

تحضير وتشخيص دقائق اوكسيد الحديد النانوية باستخدام مستخلص نبات الليمون العراقي.....  
أسامة مدنان سلمان ، كنعان خليل احمد ، أياد شاطي خايع

عنصري Fe والى O النسبة الذرية للعناصر الموجودة في النموذج المحضر كانت كتلة Fe هي (٧٢,٩٨٢%)، وعند مقارنتها بالنسبة الحسابية الوزنية للنموذج (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) هي:

$$\text{mass} = 55,88 \times 2 / (55,88 \times 2 + 3 \times 15,9994) = 69,96\% \text{ } \%$$

نجد ان الفرق هو (٣,٢%) عن النسبة الوزنية الحسابية، وهذا ناتج من بعض الشوائب التي لها طاقات مقارنة للحديد مثل الكربون والكوبلت. ويفترض ان تكون نسبة الاوكسجين في النموذج (O<sub>2</sub>mass=١٠٠-٧٢,٩٨=٢٧,٠٢%)، ولكن لم تظهر لنا في الشكل المرفق والسبب يتعلق ويعود للقدرة التحليلية (Resolution) للجهاز.

### الجدول (٣-١) العناصر الموجودة في المسحوق النانوي بنسبها الذرية والوزنية

Element	AN	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in wt.% (١ Sigma)
Iron	٢٦	K-series	٤١,٨٨٥٧٢	٧٢,٩٨٣٨٨	٥٧,٣٨٧٩	١,١٠٦٢٥٩
Cobalt	٢٧	K-series	١٠,٧٠٠٩٦	١٨,٦٤٥٩١	١٣,٨٩٣٦٦	٠,٣٢١٣٨١
Carbon	٦	K-series	٣,٦١٧٥٩٣	٦,٣٠٣٤٨٣	٢٣,٠٤٥٩٥	١,٢٤٨٦٩١
Oxygen	٨	K-series	١,١٨٦١٠٦	٢,٠٦٦٧٣٢	٥,٦٧٢٤٩١	٠,٤٢٩٨٣٢
		Sum:	٥٧,٣٩٠٣٨	١٠٠	١٠٠	

### ٢. الاستنتاجات

حضرت جسيمات اوكسيد الحديد النانوية باستخدام طريقة التوليف الأخضر green synthesis باستخدام مستخلص نباتي وهو الليمون العراقي. تعد طريقة التحضير صديقة للبيئة اي انها طريقة ضمن الكيمياء الخضراء بالاعتماد على مواد نباتية مع مواد كيميائية غير سامة وغير مكلفة وتكون بخطوة واحدة وعند درجة حرارة واطئة كما انها تعطي ناتج وفير من جسيمات اوكسيد الحديد بالأبعاد النانوية المتجانسة ومن ثم يمكن استخدامها لأغراض تجارية.

من تحليل حيود الأشعة السينية جرى تأكيد تكون اوكسيد الحديد من نوع (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Iron Oxide Hematite, syn) وان البيانات مطابقة لما موجود في الملف القياسي JCPDS الذي يعود لاوكسيد الحديد وجرى الحصول على متوسط حجم الجسيمات بحدود يتراوح بين ١٥,٦٢٣١nm، وأظهرت نتائج فحص SEM و EDX أن جسيمات اوكسيد الحديد كانت في مجال النانو وذات نقاوة عالية .

### References

١. Stamatin, Nastase, Mihaiescu., Synthesis and characterization of PANi–SiO<sub>2</sub> and P Th–SiO<sub>2</sub> nanocomposites thin films by plasma polymerization. Prog. Mol-dovan, Solid State Chem. ٣٤(٢): ١٩١-١٩٩, ٢٠٠٦.
٢. Shah, M. Tokeer. Narooosa Publishing House, New Delhi .Principles of Nanoscience and Nanotechnology. A. ٢٠١٠
٣. Laurent S., Boutry S., Mahieu I., Vander Elst L., Muller RN." Iron oxide based MR contrast agents: from chemistry to cell labeling" Curr Med Chem. Vol. ١٦, Issu ٣٥, PP. ٤٧١٢-٢٧, ٢٠٠٩.
٤. Sharma R. , Sharma A., Chen C.J." State of Art on Bioimaging by Nanoparticles in Hyperthermia and Thermometry: Visualization of Tissue Protein Targeting" The Open Nanomedicine Journal vol. ٣, pp. ١٠-٢٣, ٢٠١١.
٥. M. Souiri, I. Gammoudi, H. B. Ouada et al., "Escherichia coli-functionalized magnetic nanobeads as an ultrasensitive biosensor for heavy metals," Procedia Chemistry, vol. ١, no. ١, pp. ١٠٢٧-١٠٣٠, ٢٠٠٩. View at Publisher · View at Google Scholar
٦. T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, and B. Von Rechenberg, "Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. ٢٩٣, no. ١, pp. ٤٨٣-٤٩٦, ٢٠٠٥. View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus
٧. J. Hu, G. Chen, and I. M. C. Lo, "Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles," Water Research, vol. ٣٩, no. ١٨, pp. ٤٥٢٨-٤٥٣٦, ٢٠٠٥. View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus
٨. A. S. Teja and P. Y. Koh, "Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles," Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol. ٥٥, no. ١-٢, pp. ٢٢-٤٥, ٢٠٠٩. View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus
٩. T. J. Daou, G. Pourroy, S. Bégin-Colin et al., "Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles," Chemistry of Materials, vol. ١٨, no. ١٨, pp. ٤٣٩٩-٤٤٠٤, ٢٠٠٦. View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus

١٠. W. Zhou, K. Tang, S. Zeng, and Y. Qi, "Room temperature synthesis of rod-like  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  and its transition to maghemite, magnetite and hematite nanorods through controlled thermal decomposition," *Nanotechnology*, vol. ١٩, no. ٦, Article ID ٠٦٥٦٠٢, ٢٠٠٨. View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus
١١. K. Simeonidis, S. Mourdikoudis, M. Moulla et al., "Controlled synthesis and phase characterization of Fe-based nanoparticles obtained by thermal decomposition," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. ٣١٦, no. ٢, pp. e١-e٤, ٢٠٠٧. View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus
١٢. Cheng Z., Lai A., Tan K., Tao Y., Shan D., K. E. Ting and X. J. Yin "Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles and Applications in the Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater" *International Journal of Photoenergy* Vol. ٢٠١٢, PP. ٥,٢٠١٢
١٣. Andris, Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Front. Mater. Sci.*, ٦(٢):١٢٨-١٤١, S٢٠١٢.
١٤. Mohamed, M;Selvakumar .Effect of Strain in X-ray Line Broadening of  $MoSi_2$ -١٠% SiC Ceramic Nanocomposites by Williamson Hall Method. *Eur. J. Sci. Res.*, ٧٩ (١): ٨٢-٨٨, ٢٠١٢.

## **Preparation and Characterization of iron oxide nanoparticles by using Lemon Iraqi plant extracts**

**Osamah. A. Salman, Kanaan. K .Ahmed, Ayad Shatti**  
**Ministry of Education**

### **Abstract:**

In this study, was prepared of iron oxide nanoparticles by using the method of Sol - Gel auto-combustion employing green chemistry, a method of environmentally friendly and less expensive than other methods, and using natural extract of Lemon Iraqi plant has been used as alternatives to materials that is used fuel for the process of ignition. Prepared powder was diagnosed using X-ray diffraction device (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersion X-ray(EDX). The powders of iron oxide, was pure



تحضير وتشخيص دقائق اوكسيد الحديد النانوية باستخدام مستخلص نبات الليمون العراقي.....  
أسامة مدنان سلمان ، كنعان خليل احمد ، أياد شاطي خايع

---

nanoscale. Tests carried out was a nanoscale particle size by Debye - Scherer equation  $15,6231$  nm.

**Keywords :** *Nanoparticles, Green Chemistry , (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) , Sol - Gel , Auto-Combustion*