

Removal of Mercury and Arsenic Metal Pollutants from Water Using Iron Oxide Nanoparticles Synthesized from Lichen *Sinensis Ramalina* Extract

Khalili Arjaghi Sh¹, Ebrahimzadeh Rajaei Gh², Sajjadi N^{*3}, Kashefi Alasl M³, Fataei E⁴

1. PhD student in Environmental Pollution, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
 2. Assistant Professor, Department of Chemistry, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran
 3. Assistant Professor, Department of Environment, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
 4. Associated Professor, Department of Environment, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran
- * *Corresponding author.* Tel: +989121169442, Fax: +982177009848, E-mail: nooshinsadjadi@yahoo.com

Received: Oct 2, 2019 Accepted: Apr 14, 2020

ABSTRACT

Background & objectives: The import of heavy metals into various sources of drinking water supply is one of the major problems of water quality, especially in industrial areas. The aim of this study was to investigate the ability of mercury and arsenic metal pollutants to be removed from aqueous solutions using green oxide nanoparticles synthesized by green method. For this purpose, the extract from an indigenous lichen sample of Ardabil province was used as a sorbent for synthesis of iron oxide nanoparticles.

Methods: For the preparation of magnetized iron oxide nanoparticles, a fast and common method called co-adsorption was used. In this method, a mixture of bivalent and trivalent iron salts with a specified stoichiometric ratio is added to a certain volume of the extract obtained from *Sinensis Ramalina* (SR). Due to the use of lichen in the process of synthesis of iron oxide nanoparticles, the method used in the present study is also referred to as the green synthesis method. UV-Vis spectrophotometry, XRD, FT-IR, SEM and EDX elemental analysis were used to confirm the synthesized iron oxide nanoparticles.

Results: In the spectrophotometer spectrum, the peak appearing at $574 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ indicates the transfer of oxygen electrons to the iron synthesized from SR lichens. The XRD spectrum also confirms the purity of the iron oxide nanoparticles, as the diffraction pattern was correctly obtained at $2\theta = 30.40, 35.75, 43.60, 57.90, 63.60$. The uniform spherical nature of the iron oxide (III) nanoparticles with a size between 31.74 to 53.91 nm can be seen using SEM images. EDX analysis was also used to show the elemental structure of the synthesized iron oxide nanoparticles. Elemental analysis revealed that the synthesized nanoparticles contained 19.68% by weight of iron and 51.49% by weight of oxygen.

Conclusion: Studies showed that mercury follows the Langmuir adsorption isotherm model ($R^2=0.998$) and arsenic follows the Freundlich adsorption isotherm model ($R^2=0.968$) and the removal process in both metals is spontaneous and exothermic. The data obtained from the kinetic studies of removal of both metals from aqueous solutions were fitted to the pseudo-second-order kinetic model with an appropriate correlation coefficient above 0.99. The ability to remove arsenic and mercury by magnetic iron oxide nanoparticles synthesized by SR plant extract was 71.02% and 72.84% at pH=4 and initial concentration of 50 mg/l, respectively.

Keywords: Iron Oxide Nanoparticles; *Sinensis Ramalina* Lichens; Green Synthesis; Adsorption; Arsenic; Mercury

حذف آلاینده‌های فلزی جیوه و آرسنیک از آب با استفاده از نانوذرات اکسید آهن سنتز شده از عصاره گل‌سنگ *Sinensis Ramalina*

شایان خلیلی ارجقی^۱، غلامرضا ابراهیم زاده رجائی^۲، نوشین سجادی^{۳*}، مرتضی کاشفی الاصل^۳، ابراهیم فتائی^۴

۱. دانشجوی دکتری آلودگی محیط زیست، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲. استادیار، گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

۳. استادیار، گروه محیط زیست، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۴. استاد، گروه محیط زیست، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۲۱۱۶۹۴۴۲. فکس: ۰۲۱۷۷۰۰۹۸۴۸. ایمیل: nooshinsadjadi@yahoo.com

چکیده

هدف و زمینه: ورود فلزات سنگین از منابع مختلف تأمین آب شرب از مشکلات اساسی کیفیت آب، به خصوص در مناطق صنعتی می‌باشد. هدف از این تحقیق، بررسی قابلیت حذف آلاینده‌های فلزی جیوه و آرسنیک از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید آهن سنتز شده به روش سبز بود. برای این منظور از عصاره حاصل شده از یک نمونه گل‌سنگ بومی استان اردبیل جهت سنتز نانوذرات اکسید آهن به عنوان جاذب استفاده شد.

روش کار: برای تهیه نانوذرات اکسید آهن مغناطیس پذیر از یک روش رایج و سریع بنام روش هم‌رسوبی استفاده شد. در این روش از مخلوط نمک آهن دو و سه ظرفیتی با نسبت استوکیومتری مشخص به حجم معینی از عصاره بدست آمده از گیاه *Sinensis Ramalina* (SR) اضافه می‌شود. به دلیل استفاده از گیاه گل‌سنگ در فرایند سنتز نانوذرات اکسید آهن، به روش مورد استفاده در پژوهش حاضر، روش سنتز سبز نیز گفته می‌شود. جهت تأیید نانوذرات اکسید آهن سنتز شده، از روش‌های اسپکتروفتومتری مرئی-ماورای بنفش، SEM، FT-IR، XRD و آنالیز عنصری EDX استفاده شد. **یافته‌ها:** در طیف حاصل شده از اسپکتروفتومتر، پیک ظاهر شده در $574 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده انتقال الکترون اکسیژن به آهن سنتز شده از گل‌سنگ SR بود. طیف حاصل از XRD نیز تأیید کننده خلوص نانوذرات اکسید آهن می‌باشد، به طوریکه در موقعیت‌های $2\theta = 30.40, 35.75, 43.60, 57.90, 63.60$ الگوی پراش به درستی حاصل شد. ماهیت کروری یکنواخت نانوذرات اکسید آهن (III) با اندازه بین $31/74$ الی $53/91$ نانومتر که با استفاده از تصاویر SEM قابل مشاهده است. همچنین آنالیز EDX جهت نشان دادن ساختار عنصری تشکیل دهنده نانوذرات اکسید آهن سنتز شده، مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز عنصری مشخص کرد که نانوذرات سنتز شده حاوی $19/68$ درصد وزنی آهن و $51/49$ درصد وزنی اکسیژن است.

نتیجه گیری: نتایج نشان داد که جیوه از مدل ایزوترم جذب لانگموئر ($R^2 = 0/998$) و آرسنیک از مدل ایزوترم جذب فروندلیچ ($R^2 = 0/968$) تبعیت می‌کند و فرایند حذف در هر دو فلز خود به خودی و گرمازا است. داده‌های بدست آمده از مطالعات سینتیکی حذف هر دو فلز از محلول‌های آبی در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم با ضریب همبستگی مناسب بالای $0/99$ برازش شدند. قابلیت حذف آرسنیک و جیوه توسط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی پذیر سنتز شده توسط عصاره گیاه SR به ترتیب $71/02$ و $72/84$ درصد در $\text{pH} = 4$ و غلظت اولیه 50 میلی گرم بر لیتر بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانوذره اکسید آهن، گل‌سنگ *Sinensis Ramalina*، سنتز سبز، جذب سطحی، آرسنیک، جیوه

پذیرش: ۹۹/۱/۲۶

دریافت: ۹۸/۷/۱۰

مقدمه

در حال حاضر علوم سازگار با محیط زیست و تولید مواد سبز، گسترش رو به افزونی پیدا کرده که از مزایای آن آسیب رساندن کمتر به محیط پیرامون می‌باشد (۱). شیمی سبز فرایندی است که مصرف محصولات شیمیایی و یا مواد خطرناکی را که بر سلامت انسان و محیط زیست تأثیر می‌گذارد را کاهش داده و یا حذف می‌کند. بنابراین، شیمی سبز از محیط زیست محافظت می‌کند، نه از طریق پاکسازی، بلکه با معرفی فرآیندهای شیمیایی سبز که محیط زیست را آلوده نمی‌کنند (۲). جیوه و آرسنیک جزو فلزات سنگین و سمی هستند که حضور آنها در آب شرب می‌تواند سلامتی انسان را به خطر بیندازد. طبق گزارش سازمان بهداشت جهانی (WHO)، پایین‌ترین مقدار مجاز ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر برای آرسنیک و ۰/۰۰۱ میلی‌گرم بر لیتر برای جیوه در آب آشامیدنی تعیین شده است. اضافی بودن مقادیر این فلزات از حد مجاز تعیین شده، باعث بروز سرطان در پوست، کلیه، کبد، مثانه و شش‌ها می‌شود.

نانوذرات در حال حاضر از طیف وسیعی از مواد ساخته می‌شوند. معمول‌ترین آنها نانوذرات سرامیکی، فلزی و پلیمری هستند (۳). فناوری نانو بوسیله سنتز سبز توجه همه محققان را به خود جلب کرده و طیف گسترده‌ای از فرایندهای کاهش و حذف مواد سمی و خطرناک از قبیل آرسنیک و جیوه را در بر می‌گیرد که برای محیط زیست زیان‌آور است. به همین جهت، سنتز نانوذرات فلزی از گیاهان در حال توسعه است. سنتز نانوذرات آهن با استفاده از بافت‌های غیرفعال‌شده گیاهی (۴)، اکزودهای گیاه (مایع بافتی) (۵)، عصاره گیاه (۶) و یا سایر بخش‌های زنده گیاه (۷) جایگزین مناسب و نوآورانه‌ای برای واکنش‌دهنده‌های زیست‌محیطی سازگار، غیرسمی و ایمن در تولید نانوذرات فلزی است (۸). در این میان اکسید آهن به دلیل داشتن خواص متنوع مانند غیرسمی بودن و پایداری بیشتر شیمیایی و تنوع رنگ و خواص

مغناطیسی و قیمت پائین تا حد زیادی مورد توجه محققان قرار دارد که در ترکیباتی مانند مگنتیت (Fe_3O_4) و مکهمیت (Fe_2O_3) به دلیل داشتن خواص فری مغناطیسی با ساختار اسپینل از جمله مواد هستند که حجم زیادی از مطالعات و بررسی‌ها بر روی آن معطوف شده است (۹). خواص فیزیکی-شیمیایی نانو ذرات آهن به اندازه و حجم آنها وابسته است که دارای پتانسیل بالایی در طیف گسترده‌ای از کاربردها، از جمله واسطه ذخیره‌سازی مغناطیسی (۱۰)، بیوسنسورها (۱۱، ۱۲)، فریولفیلد (۱۳)، جداسازی پروسه‌ها و مشکلات زیستی (۱۴، ۱۵) و کاتالیزور (۱۶، ۱۵) می‌باشد. خصوصاً خاصیت مغناطیسی (Fe_3O_4) که اکسید آهن مغناطیسی معمولی می‌باشد و دارای ساختار مکعبی است که خواص ترکیبی الکترونیکی و مغناطیسی منحصر به فرد دارد و بر اساس انتقال الکترون‌ها در بین $Fe(II)$ و $Fe(III)$ در نقاط هشت‌ضلعی به این خاصیت دسترسی پیدا کرده است (۱۸). نانوذرات آهن به دلیل ظرفیتی که دارند مورد توجه بسیاری محققان برای حذف آلاینده‌های مختلف از فاضلاب قرار می‌گیرند. تعدادی از آنها شامل حذف فلزات سنگین مانند سرب (۱۹، ۲۰)، کروم (۲۱، ۲۲)، آرسنیک (۲۳)، مس، روی و منگنز (۲۴)، رنگ‌های حذف شده مانند رنگ زرد آلیزارین (۲۵)، متیلن آبی، متیل نارنجی (۲۶) و مالاشیت سبز (۲۷)، تخریب آلی کلر (۲۸)، از بین بردن استروژن‌های استروئیدی (۲۹) و از بین بردن کل نیتروژن و فسفر حاصل از فاضلاب (۳۰) می‌باشد. علاوه بر این، نانوذرات آهن خاصیت ضدباکتریایی و ضدقارچی ذاتی دارند (۳۱). در نتیجه این خاصیت باعث ایجاد کاربردهایی در ضد عفونی آب می‌شود (۳۲).

گلسنگ‌ها به طور مؤثر یکی از شاخص‌های مهم در بررسی آلودگی هوا هستند. آنها می‌توانند مواد رسوبات خشک و مرطوب را از اتمسفر جذب کنند. گلسنگ‌ها نقش بیوژئوشیمیایی مهمی در نگهداری و توزیع مواد غذایی بازی می‌کنند و انباشتگی عناصری

مانند فلزات سنگین به محیط رویش آنها بستگی دارد (۳۳). آلودگی‌های زیستی در اثر ریزش اتمسفری عناصر می‌تواند بوسیله کنترل‌کننده‌های زیست‌محیطی مانند خزها، گل‌سنگ‌ها و گیاهان ارزیابی شود. خزها و گل‌سنگ‌ها چندین مزیت نسبت به گیاهان آلی دارند. آنها دارای یک نسبت سطح به حجم وسیع هستند و قابلیت مبادله آهن را بر خلاف بسیاری از سایر گونه‌های گیاهی دارند (۳۴). در مطالعات بیولوژیکی اعم از تست‌های ضدسرطانی، ضدباکتریایی، ضدقارچی و آنتی‌اکسیدانی مشاهده گردیده است که ترکیبات ثانویه ارزشمندی در طبیعت گل‌سنگ *Sinensis.R* وجود دارد که اهمیت بالایی دارند. لذا در این کار پژوهشی تلاش بر این است که نانو ذرات اکسید آهن از گل‌سنگ محلی بدست آمده از جنگل‌های فندق‌لوی اردبیل در ایران را سنتز نموده و در حذف فلزات سمی آرسنیک و جیوه از محلول‌های آبی به صورت سازگار با محیط زیست بکار گیریم. استفاده از گل‌سنگ بومی SR در سنتز سبز نانوذرات مغناطیس پذیر و بکارگیری آن در حذف فلزات سمی آرسنیک و جیوه از محلول‌های آبی از نوآوری این کار پژوهشی است.

روش کار

به منظور تولید نانوذرات سبز فلزی آهن ابتدا گل‌سنگ SR از جنگل‌های فندق‌لوی اردبیل جمع‌آوری شد و به‌وسیله آب سه بار تقطیر دیونیزه شسته شده و به‌صورت پودر یکنواخت در آمد. این نمونه‌ها در آب نگهداری شدند و عصاره حاصل توسط یک هیتر برقی حرارت داده شده و عمل تقطیر انجام گرفت. عصاره حاصل در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شد.

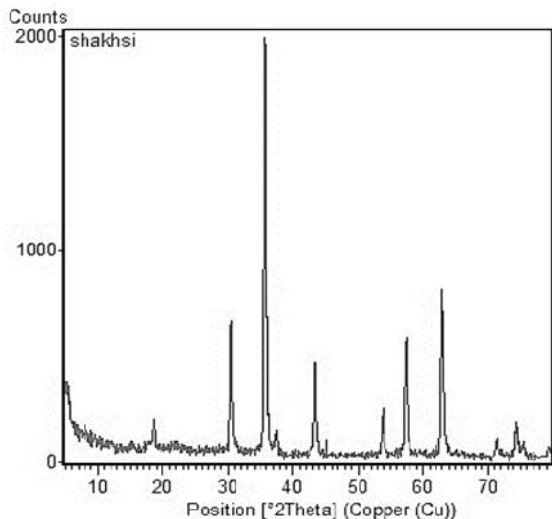
در یک روش معمول سنتز سبز، حجم ۱۰۰ میلی لیتر از عصاره تقطیر شده از ۱۰ گرم گیاه گل‌سنگ SR به محلول حاصل از مخلوط نمک آهن دو ظرفیتی ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) و نمک آهن سه ظرفیتی ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) مرک آلمان به نسبت استوکیومتری

۱:۲ در داخل یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری روی یک هیتر استایر با دور متوسط و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس اضافه شده و محلول آمونیاک ۲۸ درصد به صورت قطره قطره به مدت یک ساعت اضافه شد. نانو ذرات آهن توسط سانتریفیوز با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه در مدت ۱۵ دقیقه جمع‌آوری گردید و پس از چند بار شستشو با آب مقطر در یک آون الکتریکی ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. رسوبات بدست آمده به مدت دو ساعت به فاصله دمایی ۵۰ درجه تا دمای نهایی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به منظور کلسینه کردن در داخل یک کوره الکتریکی قرار داده شد. در این مرحله نانوذرات Fe_3O_4 به رنگ قهوه‌ای تیره تشکیل شد و براده‌های آهن به خوبی توانست نانوذرات اکسید آهن سنتز شده را به حرکت درآورد، بنابراین مغناطیس پذیر بودن این نانوذرات سنتز شده از عصاره گیاه گل‌سنگ مورد تأیید قرار گرفت. به‌منظور تعیین خلوص، شکل و توپوگرافی نانوذره تهیه شده از روش‌های آنالیز و دستگاه‌های اسپکتروفتومتری مرئی- ماورای بنفش (UV-2450 Philips- X'Pert) XRD، ساخت کشور ژاپن، (MPD) ساخت کشور هلند، (FT-IR) (BRUKER) ساخت کشور آلمان، (SEM) (Philips) ساخت کشور هلند و آنالیز عنصری EDX (Seron-AIS 2300) ساخت کشور کره استفاده شد.

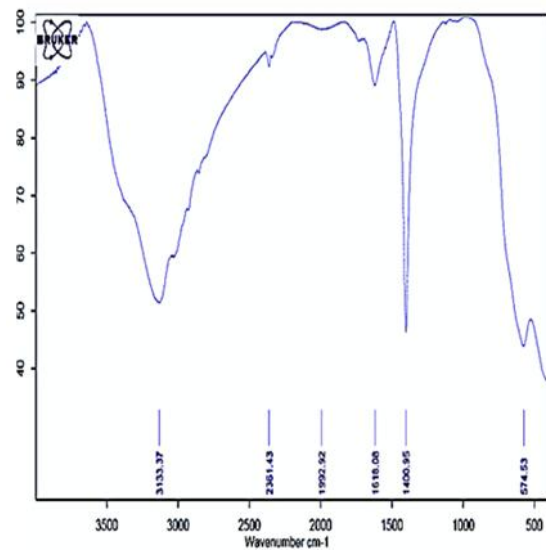
یافته‌ها

نتایج حاصل طیف سنجی FT-IR

طیف تبدیل فوریه IR با اسپکتروفتومتر مدل A Bruker-8 FT/IR بدست آمد. در این تکنیک نانوذرات اکسید آهن سنتز شده با پودر KBr مخلوط شده و به صورت قرص فشرده شده اندازه‌گیری گردید. طیف بدست آمده در محدوده عددی موجی ۴۰۰۰-۴۰۰ برحسب عکس طول موج در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس ثبت شده توسط دستگاه XRD برای سنتز نانوذرات Fe_3O_4 مغناطیس پذیر



شکل ۱. طیف IR ذرات اکسید آهن (III) سنتز شده از عصاره گیاه گل‌سنگ SR

طیف بدست آمده در شکل ۲ برای نانوذرات اکسید آهن سنتز شده از عصاره گل‌سنگ توسط تکنیک XRD به خوبی با الگوهای ثبت شده برای این نانوذره در منابع علمی سازگار است. پیک‌های ظاهر شده به خوبی این موضوع را تأیید می‌کنند.

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات تهیه شده به روش رسوب‌دهی در موقعیت‌های $30.40, 35.75, 43.60, 57.90, 63.60$ در شکل ۲ آورده شده است. پیک‌های قابل رویت به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) می‌باشند که با تطابق پیک‌های این صفحات و زوایای پراش مربوط به آنها با استاندارد شماره 0629-19 کمیته مشترک پراش نگاری استاندارد پودرها، مگنتیت بودن ذرات (Fe_3O_4) تأیید شد (۳۵).

همانطور که از شکل قابل مشاهده است، شدت پیک‌ها از مقدار قابل ملاحظه‌ای برخوردار است که این نشان‌دهنده صحت سنتز نانوذرات به روش سبز، در این تحقیق می‌باشد.

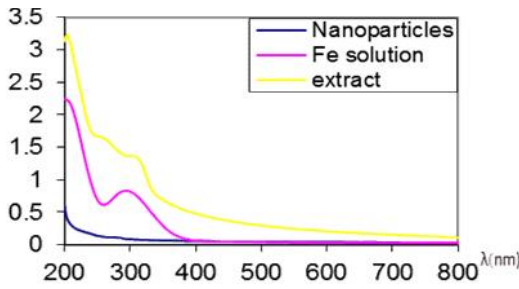
نتایج اسپکتروفتومتری (UV-Vis)

از تکنیک‌های تشخیص تبدیل نمک‌های دوظرفیتی و سه ظرفیتی آهن به نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) با مشاهده اندازه‌گیری میزان جذب در طیف UV-vis

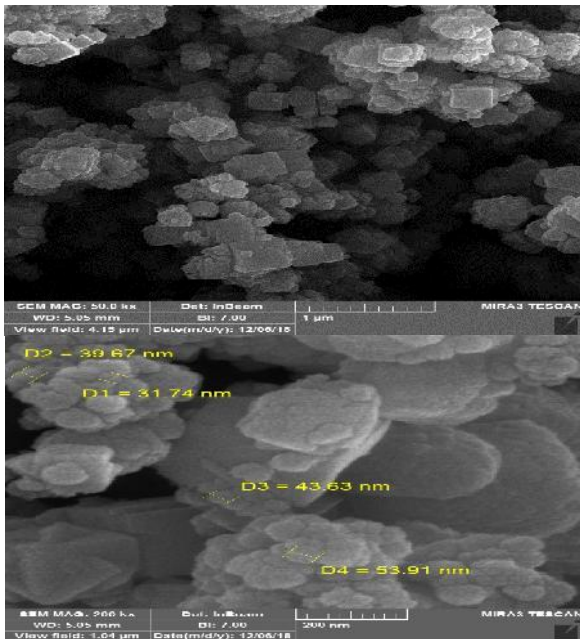
بیک ظاهر شده در 514 cm^{-1} در طیف مادون قرمز به خوبی تشکیل پیوند شیمیایی جدید بین آهن و اکسیژن را نشان می‌دهد. این در حالی است که پیک ظاهر شده در این موقعیت از عدد موجی، در طیف مادون قرمز محلول آهن و عصاره به تنهایی دیده نشد. پیک تیز ظاهر شده در 1407 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه متیل (CH_3) متانول است که در اثر شستشوی نانوذرات سنتز شده، در ساختار آن باقی مانده است. پیک ضعیف مشاهده شده در 1631 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب جذب شده به سطح نانوذرات اکسید آهن است. پیک پهن ظاهر شده در محدوده ۳۰۰۰ تا ۳۵۰۰ بر حسب عدد موجی مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل (O-H) مولکول آب است.

نتایج آنالیز XRD

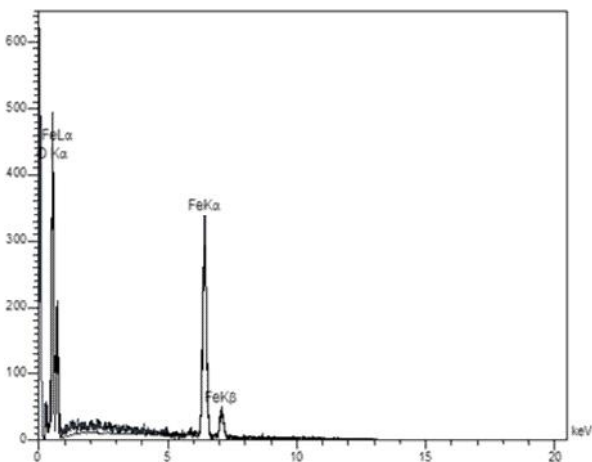
در آنالیز پراش اشعه X برای تعیین نوع کریستال‌های نانو ذرات Fe_3O_4 سنتز شده، از پوشش فیلم‌های کاتدی استفاده گردید. به این منظور از یک دستگاه پراش اشعه ایکس سری Philips-X'Pert MPD با مکانیسم دیافراگومتری $2\theta = 0 - 80$ استفاده شد. در این دستگاه از پراش اشعه X با طول موج 1.540598 انگستروم استفاده گردید (شکل ۲).



شکل ۳. مقایسه طیف‌های مرئی- ماورای بنفش بدست آمده برای عصاره گیاه گلستگ، محلول آهن و نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده از گلستگ SR



شکل ۴. تصویر SEM حاصل از نانو ذرات اکسید آهن (III) سنتز شده از عصاره گیاه گلستگ SR



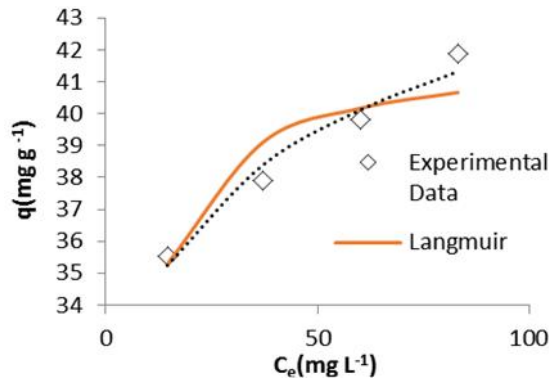
شکل ۵. آنالیز EDX جهت تعیین ترکیبات ساختاری در نانو ذره اکسید آهن سنتز شده از عصاره گیاه گلستگ SR

در فواصل زمانی مختلف در محلول‌های آبی و مقایسه آن با آب مقطر خالص استفاده شد. برای این آنالیز از اسپکتروفتومتر مرئی- ماورای بنفش مدل (UV-2450 Shimadzu) ساخت کشور ژاپن با انعکاس پرتوافکن دوپل با دامنه تغییرات طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر استفاده شد. تصاویر بدست آمده (شکل ۳) از این بررسی نشان می‌دهد که پیک شارپ در محدوده ۳۵۰-۳۰۰ نانومتر محلول عصاره و محلول آهن در اثر فعل و انفعالات شیمیایی و تشکیل نانوذرات اکسید آهن مغناطیس پذیر، متحمل تغییرات اساسی می‌شود. نتایج حاصل از میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) نانوذرات اکسید آهن سنتز شده از عصاره تقطیر شده گلستگ SR برای آنالیز SEM آماده گردید. این کار با تهیه یک قطره از سوسپانسیون نانوذرات سنتز شده بر روی پایه تمیز الکتریکی تا جایی که پوشش پلاتینیوم با آب به طور کامل تخمیر شود، ادامه یافت. آنالیز SEM بوسیله یک میکروسکوپ الکترونی مدل Philips انجام گرفت و تصویر بدست آمده با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر در شکل ۴ آورده شده است.

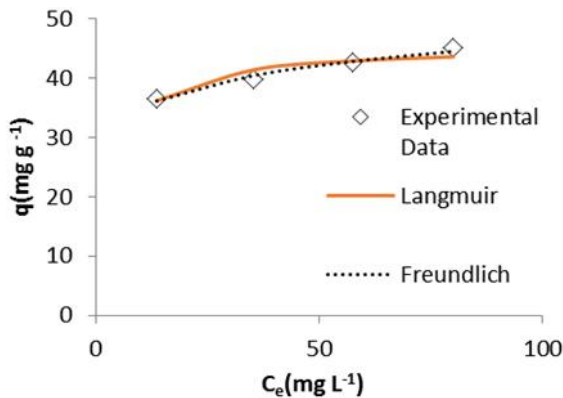
نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی از روش بررسی برهمکنش بین یک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و یک نمونه استفاده گردید. قابلیت‌های توصیفی این روش به طور کلی بر اساس این اصل می‌باشد که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصر به فرد است که مجموعه منحصر به فردی از قله‌ها^۱ را در طیف پرتو ایکس آن ممکن می‌سازد (شکل ۵). تعداد و انرژی پرتوهای ایکس ساطع شده از یک نمونه را می‌توان به کمک یک طیف سنج پراش انرژی اندازه گیری کرد. از آنجا که انرژی پرتوهای ایکس بیانگر اختلاف انرژی بین دو لایه و همچنین ساختار اتمی عنصری است که از آن ساطع شده‌اند، امکان ارزیابی ترکیب عناصر نمونه امکان پذیر می‌شود (۳۶،۳۷).

¹ Peaks

نشان داد که در مورد فلز آرسنیک، مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی خطی بالا ($R^2 = 0.968$) پیروی خوبی با نتایج تجربی دارد. مقایسه نتایج مدل لانگموئیر و فروندلیچ برای آرسنیک و جیوه در جدول ۱ خلاصه شده است.



شکل ۶. مقایسه نتایج نمودار مدل ایزوترم جذب سطحی لانگموئیر و فروندلیچ با داده‌های تجربی در pH=4 برای حذف آرسنیک



شکل ۷. مقایسه نتایج نمودار مدل ایزوترم جذب سطحی لانگموئیر و فروندلیچ با داده‌های تجربی در pH=4 برای حذف جیوه

جدول ۱. مقایسه نتایج مدل لانگموئیر و فروندلیچ برای آرسنیک و جیوه

		q_m	b	R^2
Langmuir	As	43.48	0.007	0.875
	Hg	47.39	0.186	0.998
		k	n	R^2
Freundlich	As	27.63	10.99	0.968
	Hg	26.63	8.55	0.980

با توجه به اینکه ضرایب همبستگی هم دماهای جذب سطحی لانگموئیر و فروندلیچ برای هر دو فلز آرسنیک و جیوه از مقدار مطلوب و قابل قبولی

بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی

ایزوترم‌های جذب سطحی یکسری رابطه‌های ریاضی هستند که میزان جذب شده روی سطح را در دمای ثابت نشان می‌دهند. میزان جذب شده برای جذب سطحی در فاز گاز، برحسب فشار و برای جذب سطحی در فاز مایع بر حسب غلظت جذب شونده در نظر گرفته می‌شود. ایزوترم جذب سطحی لانگموئیر به صورت معادله زیر بیان می‌شود:

$$q_{eq} = \frac{q_m b c_{eq}}{1 + c_{eq}} \quad (1) \text{ معادله}$$

در این رابطه q_{eq} مقدار جذب شده به ازای یک گرم از جاذب در لحظه تعادل بوده و بر حسب میلی‌گرم بر گرم (mg g^{-1}) بیان می‌شود. q_m ماکسیمم مقدار جذب شده بر حسب (mg g^{-1}) است. c_{eq} غلظت تعادلی جذب شونده در لحظه تعادل بر حسب (mg L^{-1}) است و b ثابتی است که در ارتباط با انرژی جذب سطحی است و بر حسب (L mg^{-1}) است.

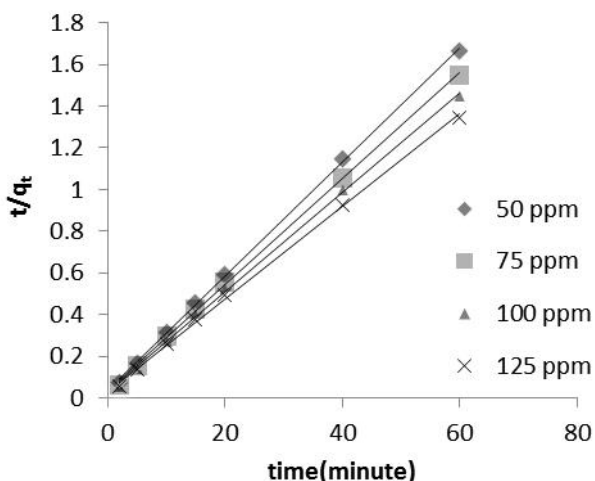
ایزوترم جذب سطحی فروندلیچ به صورت معادله زیر بیان می‌شود:

$$q_{eq} = k_f c_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2) \text{ معادله}$$

ثابت‌های n و K_f را می‌توان از طریق شیب و عرض از مبدأ خط حاصل از رسم $\ln q_{eq}$ بر حسب $\ln c_{eq}$ به دست آورد.

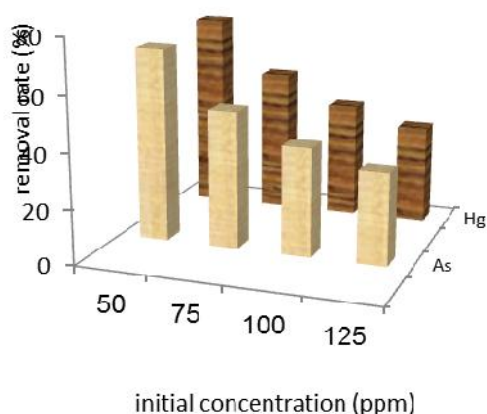
در شکل ۶ و ۷ نمودار تغییرات q بر حسب تغییرات غلظت تعادلی فلزات سنگین آرسنیک و جیوه در pH=4 به ترتیب نشان داده شده است. در این نمودارها، غلظت‌های اولیه هر دو فلز ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ میلی‌گرم بر لیتر تنظیم شده است.

بررسی نمودار خطی تغییرات $1/q_e$ بر حسب $1/C_e$ نشان داد که حذف جیوه از محلول‌های آبی توسط نانوذرات اکسید آهن سنتز شده از عصاره گل‌سنگ SR، از مدل ایزوترم جذب لانگموئیر با ضریب همبستگی خطی بالا ($R^2 = 0.998$) پیروی می‌کند. همچنین بررسی نمودار خطی $\ln q_{eq}$ بر حسب $\ln C_{eq}$



شکل ۹. بررسی نمودار خطی سینتیک شبه مرتبه دوم جذب سطحی برای حذف جیوه در pH=4

در صورتی که نمودار $\frac{t}{q}$ نسبت به t رسم گردد و خط حاصل ضریب همبستگی مناسبی داشته باشد ($R^2 \cong 1$)، جذب سطحی از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند که این موضوع برای حذف هر دو فلز آرسنیک و جیوه توسط نانوذرات اکسید آهن سنتز شده از عصاره گلستگ SR مشاهده شد. شکل ۱۰ نشان می دهد که راندمان حذف آرسنیک و جیوه در غلظت های ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ میلی گرم در لیتر با افزایش غلظت اولیه کاهش می یابد.



شکل ۱۰. مقایسه درصد راندمان حذف بر حسب غلظت اولیه و نهایی آرسنیک و جیوه توسط نانو اکسید آهن سنتز شده از گلستگ SR

برخوردار است ($R^2 = 0.9$)، بررسی ها نشان می دهد که داده های بدست آمده از طریق مدل فروندلیچ در حذف آرسنیک پیروی بهتری با نتایج تجربی دارد. این بررسی در فلز جیوه مدل لانگمویر را به عنوان مدل مناسب تر معرفی می کند.

بررسی سینتیک جذب سطحی

سرعت و مکانیسم فرایند سطحی از طریق سینتیک جذب سطحی اندازه گیری گردید. مطالعه سینتیک فرایندهای جذب سطحی اطلاعات و داده های مفیدی راجع به قابلیت اجرای عملیات حذف فلزات از محلول های آبی در مقیاس بزرگتر به دست می دهند. معادله سینتیک شبه درجه دوم به شکل زیر معرفی می شود:

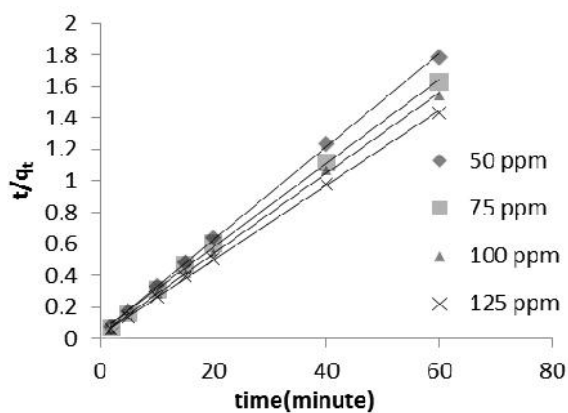
$$\frac{dq_t}{q_t} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (3)$$

پس از انتگرال گیری از معادله فوق خواهیم داشت:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (4)$$

که k_2 ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم بر حسب $(g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$ است.

بررسی نمودار خطی سینتیک شبه مرتبه دوم برای فرایند حذف فلزات آرسنیک و جیوه توسط نانوذرات اکسید آهن سنتز شده از عصاره گلستگ در نمودارهای شکل ۸ و ۹ نشان داده شده است.



شکل ۸. بررسی نمودار خطی سینتیک شبه مرتبه دوم جذب سطحی برای حذف آرسنیک در pH=4

جدول ۲. مقایسه سینتیک شبه درجه اول و دوم برای حذف آرسنیک و جیوه توسط نانوذرات اکسید آهن سنتز شده توسط گل‌سنگ SR

Pseudo-Second-Order Kinetic Model	As Hg	$k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_{\text{theoretical}}$	R^2
		0.0116	35.97	0.99
		0.0188	36.76	1.00
Pseudo-First-Order Kinetic Model	As Hg	$k_1(\text{min}^{-1})$	$q_{\text{theoretical}}$	R^2
		0.044	6.15	0.97
		0.054	7.92	0.96

نانوذرات ایفا می‌کند (۳۸). با این وجود پلی ساکارید سولفات موجود در گل‌سنگ دارای توانایی قوی برای تولید نانوذرات است (۳۹).

مطابق طیف اسپکتروفتومتری مرئی- ماورای بنفش، حذف پیک جذبی در طول موج 310 ± 5 نانومتر در محلول نانوذرات سنتز شده، نشان‌دهنده تشکیل نانوذرات اکسید آهن است که قابلیت به حرکت در آوردن براده‌های آهن را دارد. تصاویر بدست آمده از SEM حاصل از نانوذرات اکسید آهن (III) سنتز شده از عصاره گیاه گل‌سنگ با بزرگمایی ۲۰۰۰۰ برابر، توزیع اندازه ذرات در محدوده ۳۱ الی ۵۴ در مقیاس نانومتر را تأیید نمود. این تصاویر نشان می‌دهد که نانوذرات حاصل کروی بوده و در برخی نقاط با خود تجمعی ذرات، شکل آن‌ها بزرگتر از حد معمول شده است. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) برای تأیید ماهیت بلورین نانوذرات Fe_3O_4 انجام شد. طیف بدست آمده برای نانوذرات اکسید آهن سنتز شده از عصاره گل‌سنگ توسط تکنیک XRD به خوبی با الگوهای ثبت شده برای این نانوذره در منابع علمی سازگار است. این شکل حاصل از پراش پرتو ایکس نشان‌دهنده تشکیل فاز اکسید آهن (Fe_3O_4) می‌باشد. البته به دلیل ریزبودن ذرات، ممکن است اکسیداسیون‌های سطحی نیز اتفاق بیفتد که سبب تشکیل فاز گوتیت شده است. همانگونه که در شکل حاصل مشخص است، پیک‌های اصلی، مربوط به فاز اکسید آهن (Fe_3O_4) می‌باشد (۴۰، ۴۱).

نتایج بدست آمده در این پژوهش در مقایسه با مطالعه مهدوی و همکاران، در خصوص تولید

در جدول ۲ نتایج حاصل شده از بررسی سینتیک حذف آرسنیک و جیوه توسط نانوذرات اکسید آهن سنتز شده از عصاره گل‌سنگ SR خلاصه شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود با توجه به ضریب همبستگی خط، حذف هر دو فلز از سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

بحث

نتایج حاصل از طیف بینی مادون قرمز IR-FT نشان داد که ارتعاشات مربوط به پیوندهای جدید به وجود آمده بر اثر واکنش‌های شیمیایی، مانند ارتعاشات کششی ناشی از پیوند جدید بین اکسیژن و آهن، تأیید کننده سنتز نانوذرات اکسید آهن با استفاده از عصاره گل‌سنگ SR است. تأثیر مستقیم عصاره بر نمک‌های آهن با حضور گروه‌های فعال در واکنش‌های شیمیایی نشان‌دهنده ظاهر شدن یک پیک جدید در زمان تولید نانوذرات اکسید آهن بوده و پیک جذبی مشخص در محدوده عدد موجی ۵۷۴ پیوند بین اکسیژن و آهن نشان‌دهنده تشکیل پیوند جدید در نانوذره اکسید آهن است. ارتعاشات گروه‌های هیدروکسید بین اکسیژن و هیدروژن در محدوده اعداد موجی ۳۰۰۰ تا ۳۵۰۰ بوده و پیک ضعیف مشاهده شده در 1631cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب جذب شده به سطح نانوذرات اکسید آهن است. عناصر موجود در محلول عصاره SR ممکن است به عنوان عوامل محدود کننده عمل کرده و جلوگیری از جمع شدن نانوذرات در محلول را سبب شود. بنابراین این کار نقش متفاوتی را در سنتز و شکل دادن خارج سلولی

دوم با ضریب همبستگی مناسب بالای ۰/۹۹ برآزش شدند. قابلیت حذف آرسنیک و جیوه توسط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی پذیر سنتز شده توسط عصاره گیاه SR به ترتیب ۷۱/۰۲ و ۷۲/۸۴ درصد در pH=۴ و غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد.

تشکر و قدردانی

از زحمات و تلاش‌های همه اساتید گرامی و مدیریت و کارکنان محترم آزمایشگاه دانشگاه آزاد واحد اردبیل که در تمامی مراحل اجرایی پایان نامه (با شماره مصوبه ۱۵۰۵۸۷۹۶۱۰۱۵ کمیته پژوهشی گروه محیط زیست دانشکده علوم و فنون دریایی دانشگاه آزاد واحد تهران شمال) یاری کردند، تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) که با استفاده از روش بیوستنز سریع، تک مرحله‌ای و کاملاً سبز با کاهش محلول کلرید آهن توسط عصاره قهوه‌ای رنگ (*Sargassum muticum*) انجام گرفته، از کارایی بیشتری برخوردار است. این موضوع نشان می‌دهد که روش سنتز نانوذرات با استفاده از عصاره گیاهان کارآمد به نظر می‌رسد و از آن می‌توان برای حذف فلزات سمی نظیر آرسنیک و جیوه استفاده کرد (۱۴).

نتیجه گیری

مطالعات نشان داد که جیوه از مدل ایزوترم جذب لانگموئر ($R^2=0/998$) و آرسنیک از مدل ایزوترم جذب فروندلیچ ($R^2=0/968$) تبعیت می‌کند و فرایند حذف در هر دو فلز خود به خودی و گرمازا است. داده‌های بدست آمده از مطالعات سینتیکی حذف هر دو فلز از محلول‌های آبی در مدل سینتیکی شبه مرتبه

References

- 1- WHO. WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2010; 1(3).
- 2- Ozin GA. Nano-Chemistry: Synthesis in Small Dimensions. *Advanced Materials*. 1992; 4 (10): 612-49.
- 3- Javanbakht, T., Laurent, S., Stanicki, D., Wilkinson, K. J. Relating the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) to their bactericidal effect towards a biofilm of streptococcus mutants. *PLoS ONE*, 2016.11(4): 1-13.
- 4- Padil, V.V.; Cerník, M. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application. *Int. J. Nanomedicine*, 2013; 8, 889-898.
- 5- Lukman, A.I.; Gong, B; Marjo, .E.; Roessner, U.; Harris, A.T. Facile synthesis, stabilization, and anti-bacterial performance of discrete Ag nanoparticles using *Medicago sativa* seed exudate. *J. Colloid Interface Sci*. 2011; 353, 433-44.
- 6- Shameli, K.; Ahmad, M.B.; Zamanian, A.; Sangpour, P.; Shabanzadeh, P.; Abdollahi, Y.; Zargar, M. Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Curcuma longa* tuber powder. *Int. J. Nanomedicine* 2012; 7, 5603-5610.
- 7- Parsons, J.G.; Peralta-Videa, J.R.; Gardea-Torresdey, J.L. Use of plants in biotechnology: Synthesis of metal nanoparticles by inactivated plant tissues, plant extracts, and living plant. *Dev. Environ. Sci*. 2007; 5, 463-485.
- 8- Salam, H.A.; Rajiv, P.; Kamaraj, M.; Jagadeeswaran, P.; Gunalan, S.; Sivaraj, R. Plants: Green route for nanoparticle synthesis. *Int. J. Biol. Sci*. 2012; 1, 85-90.
- 9- R.M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides*, Willey VCH, 2003.
- 10- Sun, S.H.; Murray, C.B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science* 2000; 287, 1989-1992.
- 11- Miller, M.M.; Prinz, G.A.; Cheng, S.F.; Bounnak, S. Detection of a micron-sized magnetic sphere using a ring-shaped anisotropic magnetoresistance-based sensor: A model for a magnetoresistance-based biosensor. *Appl. Phys. Lett*. 2002; 81, 2211-2213.

12. Mohammadi Aloucheh R., Alae Mollabashi A., Asadi Al; Baris O., Gholamzadeh S., The role of nanobiosensors in identifying pathogens and environmental hazards, *Anthropogenic Pollution Journal*, 2018; Volume(2):2:16-25.
- 13- Jeyadevan, B.; Chinnasamy, C.N.; Shinoda, K.; Tohji, K.; Oka, H. Mn-Zn ferrite with higher magnetization for temperature sensitive magnetic fluid. *J. Appl. Phys.* 2003, 93, 8450–8452.
- 14- Mahdavi¹, M.; Ahmad, M.B.; Haron, M.J.; Gharayebi, Y.; Shameli, K.; Nadi, B. Fabrication and characterization of SiO₂/(3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles for lead (II) removal from aqueous solution. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2013; 23, 599–607.
- 15- Tavassoli Roodsari, M.; Jamalzadeh, H.; Mikaeili Agah, E.; Survey of silver nanoparticles (Ag-NPs) effects on blood indices of Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) juveniles, *Anthropogenic Pollution Journal*, 2018; 2(2), 10-15.
- 16- Zhang, J.L.; Wang, Y.; Ji, H.; Wei, Y.G.; Wu, N.Z.; Zuo, B.J.; Wang, Q.L. Magnetic nanocomposite catalysts with high activity and selectivity for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene. *J. Catal.* 2005; 229, 114–118.
- 17- Abhilash; Revati, K.; Pandey, B.D. Microbial synthesis of iron-based nanomaterials review. *Bull. Mater. Sci.* 2011; 34, 191–198.
- 18- S. Venkateswarlu, B.N. Kumar, B. Prathima, Y. SubbaRao, N.V.V. Jyothi, A novel green synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanorods using Punica Granatum rind extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous environment, *Arabian J. Chem.* 2019; 12(4): 588-596
- 19- Z. Cheng, A.L.K. Tan, Y. Tao, D. Shan, K.E. Ting, X.J. Yin, Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles and applications in the removal of heavy metals from industrial wastewater, *Int. J. Photoenergy*, 2012; 1-5.
- 20- V.N. Montesinos, N. Quici, M.I. Litter, Visible light enhanced Cr (VI) removal from aqueous solution by nanoparticulated zerovalent iron, *Catal. Commun.* 2014; 46:57-60.
- 21- L. Wang, J. Li, Q. Jiang, L. Zhao, Water-soluble Fe₃O₄ nanoparticles with high solubility for removal of heavy-metal ions from waste water, *Dalton Trans.* 2012; 41(15) : 4544-4551.
- 22- T. Basu, U.C. Ghosh, Arsenic (III) removal performances in the absence/presence of groundwater occurring ions of agglomerated Fe (III)eAl (III) mixed oxide nanoparticles, *J. Ind. Eng. Chem.* 2011; 17 (5) : 834-844.
- 23- L. Giraldo, A. Erto, J.C. Moreno-Piraján, Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization, *Adsorption* 2013; 19 (2): 465-474.
- 24- M.R. Sohrabi, S. Amiri, H.R.F. Masoumi, M. Moghri, "Optimization of Direct Yellow 12 dye removal by nanoscale zero-valent iron using response surface methodology, *J. Ind. Eng. Chem.* 2014; 20 (4): 2535-2542.
- 25- T. Shahwan, S.A. Sirriah, M. Nairat, E. Boyacı, A.E. Eroğlu, T.B. Scott, K.R. Hallam, Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes, *Chem. Eng. J.* 2011: 172 (1): 258-266.
- 26- X. Weng, L. Huang, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite, *Ind. Crops Prod.* 2013; 51: 342-347.
- 27- V. Smuleac, R. Varma, S. Sikdar, D. Bhattacharyya, Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics, *J. Membr. Sci.* 2011; 379 (1): 131-137.
- 28- B. Jarošová, J. Filip, K. Hilscherová, J. Tuček, Z. Šimek, J.P. Giesy, L. Blaha, Can zero-valent iron nanoparticles remove waterborne estrogens? *J. Environ. Manag.* 2015; 150: 387-392.
- 29- T. Wang, X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater, *Sci. Total Environ.* 2014; 466: 210-213.
- 30- R. Prucek, J. Tuček, M. Kilianová, A. Panáček, L. Kvítek, J. Filip, R. Zboril, The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles, *Biomaterials*, 2011; 32 (21): 4704-4713.
- 31- B.I. Kharisov, H.R. Dias, O.V. Kharissova, V.M. Jimenez-Perez, B.O. Perez, B. M. Flores, Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications, *RSC Adv.*, 2012; 2(25): 9325-9358.

- 32- Adamo, P., Violante, P., Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity. *Applied Clay Science*, 2000; 16: 229–256.
- 33- Holt P K., Electrocoagulation: Unravelling and synthesizing the mechanisms behind a water treatment process; 2000.
- 34- Baniyadi, M., Tajabadi, M., Nourbakhsh, M .Kamali, M., 2014. Synthesis and characterization of core-shell nanostructure containing super paramagnetic magnetite and PAMAM Dendrimers, 2014; 8(3): 51-63.
- 35- Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer. ISBN 978-0-306-47292-3. 2003; Retrieved 26 May 2012.
- 36- Silvia Groiss, Raja Selvaraj*, Thivaharan Varadavenkatesan, Ramesh Vinayagam, Structural characterization, antibacterial and catalytic effect of ironoxide nanoparticles synthesised using the leaf extract of *Cynometra ramiflora* / *Journal of Molecular Structure*, 2017; 1128 : 572-578.
- 37- Camara, R.B.G.; Costa, S.L.; Fidelis, G.P. Heterofucans from the brown seaweed *Canistrocarpus cervicornis* with anticoagulant and antioxidant activities. *Mar. Drugs* 2011; 9, 124–138.
- 38- Singh, M.; Kalaivani, R.; Manikandan, S.; Sangeetha, N.; Kumaraguru, A.K. Facile green synthesis of variable metallic gold nanoparticle using *Padina gymnospora*, a brown marine macroalga. *Appl. Nanosci.* 2013; 3, 145–151.
- 39- Sahayaraj, K.; Rajesh, S.; Rathi, J.M. Silver nanoparticles biosynthesis using marine alga *Padina pavonica* (linn.) and its microbicidal activity. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 2012; 7, 1557–1567.
- 40- Oliveira L. A .C, Rios. R. V. A. R, Fabris. J.D, Gargc V, Sapag. and Lago. R.K .M, Carbon Activated / iron, magnetic oxide composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, 2002, 40: 2177–2183.
- 41- Yang, Zhu S, Zhang, D and. S Xu, N., Synthesis and properties of magnetic Fe₃O₄ activated carbon composite Nano particles for dye removal. *Materials Letters*, 2008; 62: 645–647.