Vol. 11, No. 3, Summer Supp. 2020, Pages 397-408

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

Khalili Arjaghi Sh<sup>1</sup>, Ebrahimzadeh Rajaei Gh<sup>2</sup>, Sajjadi N\*<sup>3</sup>, Kashefi Alasl M<sup>3</sup>, Fataei E<sup>4</sup>

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  $574\pm5$  cm<sup>-1</sup> 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 =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 اکسیدآهن سنتزشده از عصاره گلسنگ Sinensis Ramalina

شایان خلیلی ارجقی'، غلامرضا ابراهیم زاده رجائی'، نوشین سجادی"\*، مرتضی کاشفی الاصل"، ابراهیم فتائی<sup>؛</sup>

۱. دانشجوی دکترای 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 ٤. استاد، گروه محیط زیست، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران \* نویسنده مسئول. تلفن: ۹۱۲۱۱۶۹٤٤٤ فکس: ۰۲۱۷۷۰۰۹۸٤۸ ایمیل: nooshinsadjadi@yahoo.com

### چکیدہ

**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 آلاینده های فلـزی جیـوه و آرسـنیک از محلـول هـای آبـی بـا 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 هم رسوبی استفاده شد. در این روش از مخلوط نمک آهن دو و سه ظرفیتی با نسبت استو کیومتری مشخص بـه حجـم معینـی از عصـاره بدسـت آمده از گیاه (SR) Samalina (SR) اضافه میشود. بـه دلیـل اسـتفاده از گیـاه گلسـنگ در فراینـد سـنتز نـانوذرات اکسیدآهن، به روش مورد استفاده در پژوهش حاضر، روش سنتز سبز نیز گفته میشود. جهت تأیید نانوذرات اکسیدآهن سنتز شده، از روشهای اسپکتروفتومتری مرئی- ماورای بنفش، SEM ،FT-IR ،XRD و آنالیز عنصری EDX استفاده شد. **یافتهها:** در طیف حاصل شده از اسپکتروفتومتری مرئی- ماورای بنفش، SAR ، ST-IR ،نفر نشان دهنده انتقال الکترون اکسیژن به آهن سنتز شده، از روشهای اسپکتروفتومتری مرئی- ماورای بنفش، SEM ،cr-Ir ، معند و آنالیز عنصری EDX استفاده شد. **یافتهها:** در طیف حاصل شده از اسپکتروفتومتر، پیک ظاهر شده در<sup>1-</sup> SEM منهان دهنده 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 63.600, 57.90, 63.600 = 2 الگوی پراش به درستی حاصل شد. ماهیـت کـروی یکنواخت نانوذرات اکسیدآهن (III) با اندازه بین ۲۱/۷۲ الی ۵۳/۹۱ نانومتر که با اسـتفاده از تصـاویر EEM قابـل مشـاهده اسـت. گرفت. آنالیز عنصری مشخص کرد که نانوذرات سنتز شـده حـاوی ۱۹/۶۸ درصـد وزنی آهن سنتز شده، مورد استفاده قرار اکسیژن است.

**نتیجه گیری:** نتایج نشان داد که حیوه از مدل ایزوترم جذب لانگموئیر (R<sup>2</sup>= ۰/۹۹۸) و آرسینیک از مـدل ایزوتـرم جـذب فروندلیچ (R<sup>2</sup>= ۰/۹۶۸) 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 ۰/۹۹ برازش شدند. قابلیت حذف آرسنیک و حیوه توسط نانوذرات اکسید آهن مغناطیسیپذیر سنتزشده توسط عصاره گیاه SR به ترتیب ۲۰/۱۲ و ۲۲/۸٤ درصد در BH=2 و غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر بدست آمد.

**واژه های کلیدی**: نانوذ*ر*ه اکسید آهن، گلسنگ Sinensis Ramalina، سنتز سبز، جذب سطحی، آ*ر*سنیک، جیوه

دریافت: ۹۸/۲/۱۰ پذیرش: ۹۹/۱/۲۶

#### مقدمه

در حال حاضر علوم ساز گار با محیط زیست و تولید مواد سبز، گسترش رو به افزونی پیدا کرده که از مزایای آن آسیب رساندن کمتر بـه محـیط پیرامـون میباشد (۱). شیمی سبز فرایندی است که مصرف محصـولات شـیمیایی و یـا مـواد خطرنـاکی /ا کـه بـر سلامت انسان و محیط زیست تـأثیر مـیگـذارد را کاهش داده و یا حذف میکند. بنابراین، شیمی سبز از محیط زیست محافظت میکند، نه از طریق پاکسازی، بلکه با معرفی فر آیندهای شیمیایی سبز که محیط زیست را آلوده نمیکنند (۲). جیـوه و آرسـنیک جـزو فلزات سنگین و سمی هستند کـه حضـور آنهـا در آب شرب میتواند سلامتی انسان را به خطر بیاندازد. طبق گزارش سازمان بهداشت جهانی (WHO)، پایینترین مقدار مجاز ۰/۰۱ میلیگرم بر لیتر بـرای آرسـنیک و ۰/۰۰۱ میلی گرم بر لیتر برای جیوه در آب آشامیدنی تعیین شده است. اضافی بودن مقـادیر ایـن فلـزات از حد مجاز تعیین شده، باعث بروز سـرطان در پوسـت، 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 بـه خـود جلـب كـرده و طيـف گستردهای از فرایندهای کاهش و حذف مواد سـمی و خطرناک از قبیل آرسنیک و جیوه را در بـر مـی گیـرد که برای محیط زیست زیان آور است. به همین جهـت، سنتز نانوذرات فلزی از گیاهان در حال توسعه است. سنتز نانوذرات آهن با استفاده از بافتهای غیرفعال شده گیاهی (٤)، اگزوداهای گیاه (مایع بافتی) (۵)، عصاره گیاه (۶) و یا سایر بخشهای زنده گیاه (۷) جایگزین مناسب و نو آورانهای برای واکنشدهندههای زیستمحیطـی سـاز گاز، غیرسـمی و ایمـن در تولیـد نانوذرات فلزی است (۸). در ایـن میـان اکسـید آهـن بهدلیل داشتن خواص متنوع مانند غیرسـمی بـودن و پایــدا*ر*ی بیشــتر شــیمیایی و تنــوع *ر*نــگ و خــواص

مغناطیسی و قیمت پائین تـا حـد زیـادی مـورد توجـه محققان قـرار دارد کـه در تر کیبـاتی ماننـد مگنتیــت و مگہمی۔۔۔۔ ( $Fe_2O_3$ - ) و مگہمی۔۔۔۔ ( $Fe_3O_4$ ) و مگہمی۔۔۔ خواص فری مغناطیسی با ساختار اسپنل از جملـه مـواد هستند که حجم زیـادی از مطالعـات و بررسـیهـا بـر روی آن معطـوف شـده اسـت (۹). خـواص فیزیکـی-شیمیایی نانو ذرات آهن به اندازه و حجم آنها وابسـته است که دارای پتانسیل بالایی در طیف گستردهای از کاربردها، از جملـه واسـطه ذخیـرهسـازی مغناطیسـی (۱۰)، بیوسنسورها (۱۲،۱۱)، فریولفیلد (۱۳)، جداسازی پروسـههـا و مشـکلات زیسـتی (۱۵،۱٤) و کاتـالیزور (۱۶،۱۵) می باشد. خصوصاً خاصیت مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) که اکسید آهن مغناطیسی معمولی مـیباشـد و دا*ر*ای ساختار مکعبی است که خواص تر کیبی الکتریکی و مغناطیسی منحصر به فرد دارد و بر اساس انتقال الکت\_رونها در بين Fe(III) و Fe(III در نقاط هشتضلعی به این خاصیت دسترسی پیدا کرده است (۱۸). نانوذرات آهن به دلیل ظرفیتی که دا*ر*ند مـو*ر*د توجه بسیاری محققان برای حذف آلایندههای مختلف از فاضلاب قرار می گیرند. تعدادی از آنها شامل حذف فلزات سنگین مانند سرب (۲۰،۱۹)، کروم (۲۲،۲۱)، آرسنیک (۲۳)، مس، روی و منگنز (۲٤)، 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 ضدقا*ر*چی 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 و 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 اتر ریزش اتمسفری عناصر مىتواند بوسيله كنترلكنندەهاى زيستمحيطى مانند خزهها، گلسنگها و گیاهان ارزیابی شود. خزهها و گلسنگها چندین مزیت نسبت به گیاهان آلی دارند. آنها دارای یک نسبت سطح بـه حجـم وسـیع هسـتند و قابلیـت مبادلـه آهـن را بـر خـلاف بسـیاری از سـایر گونههای گیاهی دا*ر*نـد (۳٤). در مطالعـات بیولـوژیکی اعم از تستهای ضدسرطانی، ضدباکتریایی، ضدقارچی و آنتی اکسیدانی مشاهده گردیده است که ترکیبات ثانویه ارزشمندی در طبیعت گلسنگ Sinensis.R وجود دارد که اهمیت بالایی دارنـد. لـذا در ایـن کـار پژوهشی تلاش بر این است که نانو ذرات اکسید آهـن از گلسنگ محلی بدست آمـده از جنگـلهـای فنـدقلو اردبیل در ایـران را سـنتز نمـوده و در حـذف فلـزات سمی آرسنیک و جیوہ از محلولھای آبی بے صورت ساز گار با محیط زیست بکار گیریم. استفاده از گلسـنگ بومی SR در سنتز سبز نانوذرات مغناطیس پذیر و بکار گیری آن در حذف فلزات سمی آرسنیک و جیوه از محلولهای آبی از نو آوری این کار پژوهشی است.

#### روش کار

به منظور تولید نانوذرات سبز فلزی آهن ابتدا گلسنگ SR از جنگلهای فندقلو اردبیل جمع آوری 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 نگهداری شدند و عمل تقطیر انجام گرفت. عصاره حاصل در دمای ٤ درجه سانتی گراد در یخچال نگهداری شد.

در یک روش معمول ستنز سبز، حجم ۱۰۰ میلی لیتر از عصاره تقطیر شده از ۱۰ گرم گیاه گلسنگ SR به محلول حاصل از مخلوط نمکآهن دو ظرفیتی (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) و نمک آهن سبت استوکیومتری

۱:۲ در داخل یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری *ر*وی یک هیتـر استایر ر با دور متوسط و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس اضافه شده و محلول آمونیاک ۲۸ درصـد بـه صـورت قطره قطره به مدت یک ساعت اضافه شد. نانو ذرات آهن توسط سانتریفوز با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه در مدت ۱۵ دقیقه جمع آوری گردید و پس از چند بار شستشو با آب مقطر در یک آون الکتریکی ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲٤ ساعت خشک گردید. *ر*سـوبات بدست آمده به مدت دو ساعت به فاصله دمایی ۵۰ درجه تا دمای نهایی ۵۰۰ درجه سانتی گراد به منظور کلسینه کردن در داخل یک کـوره الکتریکـی قـرارداده شد. در این مرحله نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به رنـگ قهـوهای تیرہ تشکیل شد و برادہھای آھن بے خوبی توانسےت نانوذرات اکسید آهن سنتزشده را به حرکت در آورد، بنابراین مغناطیس پذیر بودن این نانوذرات سنتزشـده از عصاره گیاه گلسنگ مورد تأیید قارار گرفت. بهمنظور تعیین خلوص، شکل و توپو گرافی نانوذره تهیه شــده ا*ز ر*وشهـای آنـالیز و دســتگاههـای اسـپکتروفتومتری مرئـی- مـاورای بـنفش ( UV-2450 Shimadzu) ساخت كشور ژاپن، XRD) ساخت MPD) ساخت کشور هلند، BRUKER) FT-IR) ساخت کشور آلمان، SEM (Philips) ساخت کشور هلند و آنالیز عنصری EDX (Seron-AIS 2300) ساخت کشور کر ه استفاده شد.

#### يافتهها

## نتایج حاصل طیف سنجی FT- IR

طيف تبديل فوريه IR با اسپکتروفتومتر مدل A Bruker-8 FT/IR بدست آمد. در اين تکنيک نانوذرات اکسيد آهن سنتز شده با پودر KBr مخلوط شده و به صورت قرص فشرده شده اندازه گيری گرديد. طيف بدست آمده در محدوده عددهای موجی ٤٠٠٤-٤٠٠ برحسب عکس طول موج در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. طیفIR نانو ذرات اکسید آهن (III) سنتزشده از عصاره گیاه گلسنگ SR

پیک ظاهر شده در <sup>1</sup>-۵۱۴ cm در طیف مادون قرم ز 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 <sup>1</sup>-۱٤۰۷cm مربوط به ارتعاشات کششی گروه متیل (CH<sub>3</sub>) متانول است که در اثر شستشوی نانوذرات سنتز شده، در ساختار آن باقی مانده است. پیک ضعیف مشاهده شده در آب جذب شده به سطح نانوذرات اکسید آهن است. پیک پهن ظاهر شده در محدوده ۲۰۰۰ تا ۳۵۰۰ بر مسب عدد موجی مربوط به ارتعاشات کششی گروه پیک پهن ظاهر شده در محدوده ۲۰۰۰ تا ۳۵۰۰ بر مسب عدد موجی مربوط به ارتعاشات کششی گروه

# نتایج آنالیز XRD

در آنالیز پراش اشعه X برای تعیین نوع کریستال های 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  $\Lambda - \cdot = Y$  استفاده شد. در این دستگاه از پراش اشعه X با طول موج  $\Lambda$ ,  $\delta \epsilon$  ۵۹۸ انگستروم استفاده گردید (شکل ۲).



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس ثبت شده توسط دستگاه XRD برای سنتز نانوذرات 4Fe<sub>3</sub>O مغناطیس پذیر

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

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات تهیه شده به روش رسوبدهی در موقعیتهای,35.75, 2=2 (وش رسوبدهی در موقعیتهای,35.75 ورده شده است. پیکهای قابل رویت به ترتیب مربوط به صفحات پیکهای قابل رویت به ترتیب مربوط به صفحات پیکهای قابل رویت به ترتیب مربوط به صفحات پراش مربوط به آنها با استاندارد شماره 19-2690 کمیته مشترک پراش نگاری استاندارد پودرها، مگنتیت بودن ذرات (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) تأیید شد (۳۵).

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

#### نتايج اسپكتروفتومترى (UV-Vis)

از تکنیکهای تشخیص تبدیل نمـکـهـای دوظرفیتـی و سه ظرفیتی آهن به نانوذرات اکسید آهن (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) بـا مشاهده اندازه گیری میزان جـذب در طیـف UV-vis

در فواصل زمانی مختلف در محلولهای آبی و مقایسه آن با آب مقطر خالص استفاده شد. برای این آنالیز از اســــپکتروفتومتر مرئی مــاورای بـنفش مـدل (UV-2450 Shimadzu) ساخت کشور ژاپن با انعکاس پرتوافکن دوبل 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 محـدوده این بررسی نشان میدهد که پیک شارپ در محـدوده آهن مغناطیس پذیر، متحمل تغییرات اساسی میشود. **Tهن مغناطیس پذیر، متحمل تغییرات اساسی میشود. iiوذرات اکسید آهن سنتز شده از عصاره تقطیر شـده** 

گلسنگ SR برای آنالیز SEM آماده گردید. ایس کار با تهیه یک قطره از سوسپانسیون نانوذرات سنتزشده 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 ۲۰۰۰۰۰ برابر در شکل ٤ آورده شده است.

نتایج طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی از روش بررسـی بـرهمکـنش بـین یـک منبع برانگیختگی پرتو ایکس و یک نمونـه استفاده گردیـد. قابلیتهای توصیفی این روش به طور کلی بـر اسـاس این اصل میباشد که هر عنصر دارای یک ساختار اتمی منحصربهفرد است که مجموعه منحصر به فـردی از قلهها<sup>۱</sup> را در طیف پرتـو ایکس آن ممکـن مـیسازد (شکل ۵). تعداد و انرژی پرتوهای ایکس ساطع شده از انرژی اندازه گیری کرد. از آنجا کـه انـرژی پرتوهـای ایکس بیـانگر اخـتلاف انـرژی بـین دو لایـه و همچنـین ساختار اتمی عنصری است که از آن سـاطع شـدهانـد، ایکس از زیابی ترکیب عناصر نمونه امکان پذیر میشود امکان ارزیابی ترکیب عناصر نمونه امکان پذیر میشود



شکل ۳. مقایسه طیفهای مرئی– ماورای بنفش بدست آمده برای عصاره گیاه گلسنگ، محلول آهن و نانو ذرات اکسید آهن سنتزشده از گلسنگ SR



شکل £ تصویر SEM حاصل از نانو ذرات اکسید آهن (III) سنتزشده از عصاره گیاه گلسنگ SR



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Peaks

بررسى ايزوترمهاى جذب سطحى

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

$$q_{eq} = \frac{q_{m} b c_{eq}}{1 + c_{eq}}$$
 (۱) معادله

در این رابطه  $q_{eq}$  مقدار جذب شده به ازای یک گرم بر از جاذب در لحظه تعادل بوده و بر حسب میلی گرم بر گرم  $({
m mg g}^{-1})$  بیان میشود.  $q_m$  ماکسیمم مقدار جـذب شـده بـر حسـب  $({
m mg g}^{-1})$  است.  $p_{eq}$  غلظـت تعادلـی جذب شـونده در لحظه تعادل بـر حسـب ({
m mg L}^{-1}) است و d ثابتی است که در ارتباط با انـرژی جذب سطحی است و بر حسب  $({
m mg}^{-1})$  است. ایزوترم جذب سطحی فرونـدلیچ بـه صـورت معادلـه زیر بیان میشود:

 $q_{eq} = k_f c_{eq}^{\frac{1}{n}}$  (۲) معادله

ثابتهای n و  $K_{
m f}$  را میتوان از طریق شیب و عرض از مبداً خط حاصل ا*ز ر*سم  $\ln q_{eq}$  بـر حسـب  $\ln c_{eq}$  بـه 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 مودارها، غلظتهای اولیه هر دو فلز ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ میلیگرم بر لیتر تنظیم شده است.

 $1/C_e$  بررسی نمودار خطی تغییرات  $1/q_e$  بر حسب  $1/q_e$  نشان داد که حذف جیوه از محلولهای آبی توسط نانوذرات اکسید آهن سنتزشده از عصاره گلسنگ SR، از مدل ایزوترم جذب لانگموئیر با ضریب SR، از میکل خطی  $(R^2 + \sqrt{9})$  پیروی می کند.  $\ln C_{eq}$  ممچنین بررسی نمودار خطی  $\ln q_{eq}$ 

نشان داد که در مورد فلز آرسنیک، مدل فروندلیچ با ضریب همبستگی خطی بالا (R<sup>2</sup>= ۰/۹۶۸) پیروی خوبی با نتایج تجربی دارد. مقایسـه نتـایج مـدل لانگمـوئیر و فروندلیچ برای آرسنیک و جیـوه در جـدول ۱ خلاصـه شده است.







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 لانگموئیرو فروندلیچ برای آرسنیک و جیوه

		$q_{\rm m}$	b	$\mathbb{R}^2$
Langmuir	As	43.48	0.007	0.875
	Hg	47.39	0.186	0.998
		k	n	$\mathbb{R}^2$
Freundlich	As	27.63	10.99	0.968
	Hg	26.63	8.55	0.980

با توجه به اینکه ضرایب همبستگی هم دماهـای جـذب سـطحی لانگمــوئیر و فرونــدلیچ بــرای هــردو فلــز آرسـنیک و جیــوه از مقـدار مطلـوب و قابـل قبـولی

برخوردار است (R<sup>2</sup> 0.9)، بررسیها نشان مـیدهـد که دادههای بدست آمده از طریق مدل فروندلیچ در حذف آرسنیک پیروی بهتری با نتایج تجربی دارد. ایـن بررسی در فلز جیوه مدل لانگموییر را به عنوان مـدل مناسبتر معرفی میکند.

بررسى سينتيك جذب سطحى

سرعت و مکانیسم فرایند سطحی از طریق سینتیک جذب سطحی اندازه گیری گردید. مطالعه سینتیکی فرایندهای جذب سطحی اطلاعات و دادههای مفیدی راجع به قابلیت اجرای عملیات حذف فلزات از معلولهای آبی در مقیاس بزرگتر به دست میدهند. معادله سینتیکی شبه درجه دوم به شکل زیر معرفی میشود:

$$\frac{dq_{t}}{q_{t}} = k_{2} (q_{eq} - q_{t})^{2}$$
 (۳) معادله

پس از انتگرال گیری از معادله فوق خواهیم داشت: $rac{t}{q_{_{I}}} = rac{1}{k_{_{2}}q_{_{eq}}}^{2} + rac{t}{q_{_{eq}}}$  (٤) معادله (٤)

که  $\mathrm{k}_2$  ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم بـر حسـب (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) است.

بررسی نمودار خطی سینتیک شـبه مرتبـه دوم بـرای فرایند حذف فلزات آرسنیک و حیوه توسط نـانوذرات اکســید آهــن سنتزشــده از عصــاره گلســنگ در نمودارهای شکل ۸ و ۹ نشان داده شده است.



شکل ۸. بررسی نمودار خطی سینتیک شبه مرتبه دوم جذب سطحی برای حذف آرسنیک در٤ pH=



در صورتی که نمودار  $\frac{t}{q}$  نسبت به t رسم گردد و خط حاصل ضریب همبستگی مناسبی داشته باشد خط حاصل ضریب همبستگی مناسبی داشته باشد ( $R^{r} \cong 1$ )، جذب سطحی از سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می کند که این موضوع برای حذف هر دو فلز آرسنیک و جیوه توسط نانوذرات اکسید آهان مستزشده از عصاره گلسنگ SR مشاهده شد. شکل ۱۰ نشان میدهد که راندمان حذف آرسنیک و جیوه در غلظتهای ۵۰، ۵۵، ۱۰۰ و ۱۲۵ میلی گرم در لیتر با افزایش غلظت اولیه کاهش می یابد.



initial concentration (ppm)

شکل ۱۰. مقایسه درصد راندمان حذف برحسب غلظت اولیه و نهایی آرسنیک و جیوه توسط نانو اکسید آهن سنتزشده از گلسنگ SR

		$k_2(g.mg^{-1}.min^{-1})$	q <sub>theoretical</sub>	$\mathbb{R}^2$
Pseudo-Second-Order Kinetic Model	As	0.0116	35.97	0.99
	Hg	0.0188	36.76	1.00
		$k_1(min^{-1})$	q <sub>theoretical</sub>	$R^2$
Pseudo-First-Order Kinetic Model	As	0.044	6.15	0.97
	Hg	0.054	7.92	0.96

جدول ۲. مقایسه سینتیک شبه درجه اول و دوم برای حذف آرسنیک و جیوه توسط نانوذرات اکسید آهن سنتزشده توسط گلسنگSR

در جـدول ۲ نتـایج حاصـل شـده از بررسـی سـینتیکی حذف آرسنیک و جیوه توسط نـانوذرات اکسـید آهـن سنتزشده از عصاره گلسـنگ SR خلاصـه شـده اسـت. همانطور که ملاحظـه مـیشـود بـا توجـه بـه ضـریب همبستگی خط، حذف هر دو فلز از سینتیک شبه درجـه دوم تبعیت میکند.

#### بحث

نتایج حاصل از طیف بینی مادون قرمـز IR-FT نشـان داد کـه ارتعاشـات مربـوط بـه پیونـدهـای جدیـد بهوجودآمده بـر اثـر واكـنشهـاى شـيميايى، ماننـد ارتعاشات کششی ناشی از پیوند جدید بین اکسیژن و آهـن، تأييد كننـده سـنتز نـانوذرات اكسـيد آهـن بـا استفاده از عصاره گلسـنگ SR اسـت. تـأثير مسـتقيم عصاره بر نمکهای آهن با حضور گروههای فعـال در واکنشهای شیمیایی نشاندهنده ظاهرشدن یک پیک جدید در زمان تولید نانوذرات اکسـید آهـن بـوده و پیک جذبی مشـخص در محـدوده عـدد مـوجی ۵۷٤ پیوند بین اکسیژن و آهن نشاندهنـده تشـکیل پیونـد جدیــد در نــانوذره اکسـید آهــن اســت. ارتعاشـات گروههای هیدرو کسید بـین اکسـیژن و هیـدروژن در محدوده اعـداد مـوجی ۳۰۰۰ تـا ۳۵۰۰ بـوده و پيـک ضعیف مشاهده شده در ۱۶۳۱cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات خمشی مولکولهای آب جذب شده به سطح نانوذرات اکسید آهن است. عناصر موجود در محلول عصــاره SR ممکــن اســت بــه عنــوان عوامــل محدود کننده عمل کرده و جلو گیری از جمع شدن نانوذرات در محلول را سبب شود. بنابراین ایـن کـار نقش متفاوتی را در سنتز و شکلدادن خارج سلولی

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

مطابق طیف اسپکتروفتومتری مرئی۔ ماورای بنفش، حذف پیک جذبی در طـول مـوج ۵±۳۱۰ نـانومتر در محلـول نـانوذرات سنتز شـده، نشـاندهنـده تشـکیل نــانوذرات اکســید آهــن اســت کــه قابلیــت بهحر کتدر آوردن برادههای آهـن را دارد. تصـاویر بدست آمده از SEM حاصل از نانوذرات اکسید آهن (III) سنتزشده از عصاره گیاه گلسـنگ بـا بزرگنمـایی ۲۰۰۰۰۰ برابر، توزیع اندازه ذرات در محدوده ۳۱ الی ۵٤ در مقیاس نانومتر را تأیید نمود. ایـن تصـاویر نشان میدهد که نانوذ*ر*ات حاصل کـروی بـوده و در برخی نقاط با خود تجمعی ذرات، شکل آنها بزرگتر از حد معمول شده است. تجزیـه و تحلیـل پـراش اشـعه ایکس (XRD) برای تأییـد ماهیـت بلـورین نـانوذرات انجام شد. طیف بدست آمده برای نانوذ/ات Fe $_3O_4$ اکسید آهن سنتزشده از عصاره گلسنگ توسط تکنیک XRD به خوبی با الگوهای ثبت شده برای این نانوذ*ر*ه در منابع علمی ساز گار است. ایـــن شــکل حاصـل از پراش پرتو ایکس نشاندهنده تشـکیل فـاز اکســید آهـــن (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) مــیباشـــد. البتـــه بـه دلیـــل ریــزبـودن ذرات، ممکــن اسـت اکسیداسـیونهـای سطحی نیز اتفاق بیفتد که سبب تشکیل فاز گوتیت شدہ است. ہمانگونہ کہ در شکل حاصل مشـخص اسـت، پیکھـای اصلـی، مربـوط بـه فاز اکسیدآهن (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) میباشد (٤١،٤٠). نتایج بدسـت آمـده در ایـن پـژوهش در مقایسـه بـا

مایج بدست امیده در ایین پاروهس در مقایسه با مطالعــه مهــدوی و همکــاران، در خصــوص تولیــد

نانوذرات اکسید آهن (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) که با استفاده از روش بیوسنتز سریع، تک مرحلهای و کاملاً سبز با کاهش محلول کلرید آهان 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 حیوه استفاده کرد (۱٤).

# نتيجه گيرى

مطالعات نشان داد که جیـوه از مـدل ایزوتـرم جـذب لانگموئیر (R<sup>2</sup>=۰/۹۹۸) و آرسینیک از مـدل ایزوتـرم جذب فروندلیچ (R<sup>2</sup>=۰/۹۶۸) تبعیت میکند و فراینـد حذف در هر دو فلز خود به خـودی و گرمـازا اسـت. دادههای بدست آمده از مطالعات سینتیکی حذف هـر دو فلز از محلولهای آبی در مدل سینتیکی شبه مرتبه

دوم با ضریب همبستگی مناسب بالای ۹۹/۰ برازش شدند. قابلیت حذف آرسنیک و جیوه توسط نانوذرات اکسیدآهن مغناطیسیپذیر سنتزشده توسط عصاره گیاه SR به ترتیب ۷۱/۰۲ و ۷۲/۸٤ درصد در BH=٤ و غلظت اولیه ۵۰ میلیگرم بر لیتر بدست آمد.

# تشکر و قد*ر*دانی

از زحمات و تلاشهای همه اساتید گرامی و مـدیریت و کارکنـان محتـرم آزمایشـگاه دانشـگاه آزاد واحـد اردبیل که در تمـامی مراحـل اجرایـی پایـان نامـه (بـا شماره مصوبه ۱۵٬۷۹۶۱۰۱۵ کمیتـه پژوهشـی گروه محیط زیست دانشـکده علـوم و فنـون دریـایی دانشگاه آزاد واحد تهران شمال) یاری کردند، تشـکر و قدردانی به عمل میآید.

### 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 roperties 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., Alaee 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- Mahdavi<sup>1</sup>, 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 orthochloronitrobenzene. 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 Fe 3 O 4 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 Fe 3 O 4 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-Piraj\_an, 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. Ero\_glu, 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. 20111;379 (1): 131-137.

28- B. Jaro\_sov\_a, J. Filip, K. Hilscherov\_a, J. Tu\_cek, Z. \_Simek, J.P. Giesy, L. Bl\_aha, 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. Tu\_cek, M. Kilianov\_a, A. Pan\_a\_cek, L. Kvítek, J. Filip, R. Zbo\_ril, 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. Jim\_enez-P\_erez, 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. Appled Clay Science, 2000; 16: 229–256.

33- Holt P K., Electrocoagulation: Unravelling and synthezising the mechanisms behind a water treatment process; 2000.

34- Baniasadi, 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, Garge 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.