

## بررسی اثر حضور نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن بر جذب کاتیون‌های سمی کادمیوم و نیکل از محیط آبی به وسیله سرخس *Azolla filiculoides* همراه با بررسی تغییرات رشد آن

روحان رخشایی<sup>۱\*</sup>، حجت اله زمانی<sup>۲</sup>

تاریخ دریافت: مهر ۹۶

تاریخ پذیرش: بهمن ۹۶

### چکیده

در این مطالعه ابتدا اثر حضور نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن ( $Fe_3O_4$  NPs) تولید شده با سه روش هم‌رسوبی، گرمادهی معمولی و گرمادهی با ماکروویو بر رشد سرخس آبی *Azolla filiculoides* در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، اثر حضور هر یک از نانوذرات تولیدی بر قابلیت جذب فلزات سنگین کادمیوم و نیکل توسط آزولا ارزیابی شد. بر اساس نتایج به دست آمده از تیمارها و مقایسه آن با تیمار شاهد (فاقد نانوذرات) بیشترین کاهش رشد آزولا طی ۱۰ روز، به واسطه حضور نانوذرات تولید شده با ماکروویو بود که بیشترین درصد ذرات آن قطر کمتر از ۱۰ نانومتر داشت. بررسی اثر غلظت نشان داد که افزایش غلظت نانوذرات از ۱۰۰۰ به ۲۰۰۰ ppm به طرز محسوسی رشد را کند کرد. همچنین، حضور نانوذرات موجب تغییر در وضعیت رشد آزولا در دو دمای ۱۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد شد، به طوری که کمترین میزان رشد در دمای ۵۰ درجه در حضور نانوذرات و در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد در غیاب نانوذرات ملاحظه شد. در بررسی حذف کادمیوم و نیکل مشخص شد که حضور نانوذرات با وجود اثر کاهندگی رشد آزولا، سبب افزایش جذب فلزات بر طبق مدل سینتیک درجه اول شد.

**واژگان کلیدی:** آزولا، فلزات سنگین، اکسید آهن مغناطیسی، سینتیک درجه اول، جذب سطحی.

۱- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

۲- استادیار گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران.

\* نویسنده مسئول: [roohan\\_rakhshae@guilan.ac.ir](mailto:roohan_rakhshae@guilan.ac.ir)

## مقدمه

ایران نیز از این امر مستثنی نبوده‌اند (Zhao et al., 1999).

تا کنون راه حل مناسبی در سطح بین المللی برای کنترل رشد آزولا و یا جمع‌آوری مازاد آن ارائه نشده است. کاربرد آزولا به عنوان خوراک دام یکی از راه‌های بهینه استفاده از آن بوده است. به کار بردن این سرخس آبی در حذف آلاینده‌های آب و پساب و به ویژه فلزات سنگین و بازیافت آن‌ها در قالب روش‌های علمی و عملی، در سال‌های اخیر به عنوان یکی از مناسب‌ترین راه‌های استفاده بهینه از آزولا در سطح بین المللی مورد توجه قرار گرفته است که این امر در مطالعات قبلی و طی استفاده از آزولا زنده و غیرزنده در سیستم‌های ناپیوسته و پیوسته برای حذف انواع فلزات سنگین و رنگ از پساب مورد بررسی قرار گرفته است (Khosravi et al., 2005; Rakhshae et al., 2006; Rakhshae, 2015).

نانوذرات اکسید آهن به عنوان یک ماده سوپر پارامغناطیس می‌توانند برحسب نوع روش تهیه، ابعاد مختلفی را دارا باشند. همچنین به واسطه داشتن گروه‌های عاملی شیمیایی خود وابسته به pH محیط، می‌توانند

آزولا سرخس شناوری است که معمولاً در آب‌های راکد تالاب‌ها و شالیزارهای نواحی معتدل و گرمسیر یافت می‌شود. این سرخس با ریشه‌های نازک و رشد سریع می‌تواند سطح آب را بپوشاند و ضمن ممانعت از نفوذ نور و اکسیژن به عمق آب و همچنین مصرف مواد مغذی، رشد سایر آبیان را به مخاطره بیندازد. سرخس آبی «آزولا» با نام علمی *Azolla filiculoides* با یک جلبک سبز-آبی به نام *Anabaena azollae* طی یک رابطه همزیستی به تثبیت ازت می‌پردازد (Ashton and Walmsley, 1976; Peters and Meeks, 1989).

ده‌ها سال است که از آزولا به واسطه قابلیت تثبیت ازت، در مزارع برنج (به ویژه در چین و کشورهای جنوب شرقی آسیا) به عنوان کود سبز<sup>۱</sup> استفاده می‌شود. با این هدف، آزولا حدود دو دهه پیش وارد ایران و در واقع ساکن برخی از شالیزارهای استان گیلان شد. در این میان رشد بی‌رویه و کنترل نشده آزولا می‌تواند مشکلات زیادی را برای اکوسیستم‌های گیاهی و جانوری به بار آورد که شالیزارهای شمال

---

1- Green Fertilizer

تولید شده در این روش‌ها، از جرم یکسانی از آهن در تمامی موارد استفاده شد.

در روش هم‌رسوبی، یون‌های آهن دو ظرفیتی (فرو) و سه ظرفیتی (فریک) به نسبت مولی یک به دو با جرم کل ۹/۵ میلی‌گرم در ۳۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر مخلوط شدند. سپس ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۳۰ درصد آمونیاک در اسیدیته ۱۰ به آن اضافه و مخلوط سریعاً هم زده شد. محصول در انتها با مخلوط آب و اتانل شستشو شد (Rakhsheae and Noorani, 2017).

در روش گرمادهی معمولی، ۴ میلی‌لیتر اولئیل آمین، ۲/۵ میلی‌لیتر اولئیک اسید و ۳۰ میلی‌گرم استیل استونات آهن حاوی ۹/۵ میلی‌گرم آهن، به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و سپس به مدت ۲۵ دقیقه در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد داخل آون فولادی حرارت داده شدند (Rakhsheae and Noorani, 2017).

در گرمادهی ماکروویو، ۶۰ میلی‌گرم استیل استونات آهن حاوی ۹/۵ میلی‌گرم آهن با ۶۰ میلی‌گرم ۱ و ۲- هگزا دکان دیول، ۲ میلی‌لیتر اولئیک اسید و ۲ میلی‌لیتر اولئیل آمین در ۵۰ درجه سانتی‌گراد حمام آبی به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. سپس در ۱۲۰ درجه

با پکتین موجود در دیواره سلولی گیاهان از جمله سرخس آزولا برهم‌کنش شیمیایی داشته باشد و بر ورود و خروج ریزمغذی‌ها به درون و بیرون دیواره‌ی سلولی آن‌ها تاثیر بگذارند (Lin et al., 2016).

با توجه به کاربردهای فراوان نانوذرات آهن در فرآیندهای زیست‌پالایی و همچنین مطالعات قبلی در زمینه جذب زیستی آلاینده‌های محیطی توسط سرخس آزولا، در مطالعه حاضر به بررسی تاثیر روش ساخت و اندازه نانوذرات آهن و همچنین غلظت آن بر رشد سرخس آبی آزولا در دماهای مختلف پرداخته شد. همچنین قابلیت حذف فلزات سنگین کادمیوم و نیکل به وسیله آزولا در حضور نانوذرات آهن مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

**سه روش تولید نانوذرات اکسید آهن برای تهیه ذرات با سه قطر متوسط متفاوت**

با توجه به این که در هر روش تولید نانوذرات، کنترل قطر متوسط ذرات دشوار و کنترل نشده است، از این رو برای تهیه سه قطر متوسط نانو از سه روش مجزای هم‌رسوبی، گرمادهی معمولی و گرمادهی با ماکروویو استفاده شد. برای یکسان بودن جرم نانوذرات

متوسط متفاوتی داشتند، اضافه شد و جرم نهایی آزولا بر مبنای وزن تر پس از ۱۰ روز رشد، به عنوان مبنای میزان رشد مورد ارزیابی قرار گرفت. یک تیمار هم به عنوان نمونه شاهد و فاقد نانوذرات در نظر گرفته شد. طی این مدت از تناوب نوری به صورت ۱۲ ساعت روشنایی زیر لامپ فلورسانس و ۱۲ ساعت تاریکی استفاده شد.

همچنین، به منظور بررسی اثر غلظت نانوذرات آهن بر رشد آزولا، یک اندازه متوسط نانوذرات اکسید آهن (تولید شده به روش هم‌رسوبی) در غلظت‌های مختلف شامل ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ ppm به مدت ۱۰ روز در تماس با محیط رشد آزولا قرار گرفت و سپس جرم نهایی آزولا بر مبنای وزن خشک، به عنوان معیار میزان رشد مورد بررسی قرار گرفت.

علاوه بر این، به منظور بررسی اثر نانوذرات آهن بر روی رشد آزولا در دماهای مختلف، دماهای ۱۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای رشد انتخاب شد. نمونه‌های ۲۰ گرمی آزولا در محیط کشت مناسب قرار داده شدند و نانوذرات اکسید آهن تولید شده به روش هم‌رسوبی با غلظت نهایی ۵۰۰ ppm به محیط افزوده شد. سپس میزان رشد هر یک از

سانتی‌گراد در ماکروویو خانگی حرارت داده شد (Rakhshae and Noorani, 2017). در انتها، حضور، اندازه و شکل نانوذرات اکسید آهن تولید شده به وسیله TEM و XRD مورد تایید قرار گرفت.

#### تیمارهای مورد مطالعه

در این مطالعه از چهار تیمار شامل سه تیمار آزمایش و یک تیمار شاهد استفاده شد و هر تیمار در سه تکرار مورد بررسی قرار گرفت. آزولای (*Azolla filiculoides*) تازه از تالاب انزلی جمع‌آوری و به چهار گروه ۲۰ گرمی تقسیم شد و هر نمونه پس از شستشو در سه لیتر آب مقطر با pH  $6.5 \pm 0.2$  حاوی سه میلی‌لیتر محلول مغذی (GHE، فرانسه) قرار گرفت. این محلول حاوی  $174 \mu\text{g/mL}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$ ،  $147 \mu\text{g/mL}$   $\text{CaCl}_2$ ،  $138 \mu\text{g/mL}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ ،  $144 \mu\text{g/mL}$   $\text{MgSO}_4$ ،  $0.16 \mu\text{g/mL}$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ،  $0.4 \mu\text{g/mL}$   $\text{ZnSO}_4$  و  $3.6 \mu\text{g/mL}$   $\text{MnCl}_2$  است (Khosravi et al, 2005).

به منظور بررسی اثر اندازه نانوذرات بر رشد آزولا، به سه نمونه هر یک غلظت یکسانی از نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs) (۵۰۰ ppm) که بر اساس روش تولید آن‌ها قطر

تیمارها در مدت ده روز از طریق سنجش میزان وزن خشک مورد ارزیابی قرار گرفت.  $C_e$ : غلظت تعادلی؛  $C_0$ : غلظت اولیه؛  $k_1$ : ثابت سرعت درجه اول؛  $t$ : زمان.

با رسم نمودار رابطه ۱ به صورت خط راست (بر حسب زمان) و با استفاده از شیب و عرض از مبدا، ثابت‌های سینتیکی به دست می‌آیند.

#### آزمون‌های آماری

تمامی آزمایش‌ها در سه تکرار صورت پذیرفت و نتایج از طریق آزمون آماری ANOVA در سطح اطمینان ۹۵٪ ( $P < 0.05$ ) مورد ارزیابی قرار گرفت.

#### نتایج

ارزیابی اندازه متوسط نانوذرات تولید شده به سه روش متفاوت

بر اساس شکل ۱، طیف XRD نمونه‌های اکسید آهن تولید شده به سه روش هم‌رسوبی (شکل ۱، طیف الف)، گرمادهی معمولی (شکل ۱، طیف ب) و گرمادهی ماکروویو (شکل ۱، طیف ج)، تشکیل کریستال‌های نانوذرات اکسید آهن را به‌خوبی اثبات کرد. پیک‌های مشخص در زوایای ( $2\theta$ ) ارائه شده مطابق با حالت کریستالی هر یک از اجزای موجود در نمونه‌ها بود. برای نانوذرات اکسید

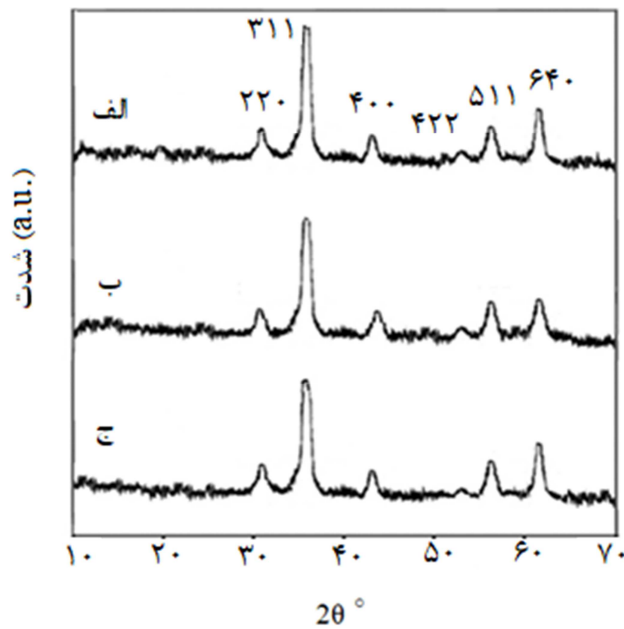
بررسی قابلیت جذب کادمیوم و نیکل توسط تیمارهای مختلف آزولا

یک محلول مادر به غلظت ۱۰۰۰ ppm از کلریدهای کادمیوم و نیکل به طور جداگانه تهیه شد. سپس محلول‌های رشد آزولا با غلظت نهایی ۲۰ ppm از کادمیوم و یا نیکل برای تماس با ۲۰ گرم آزولای زنده تهیه شد. همچنین نانوذرات آهن تولید شده به روش‌های مختلف با غلظت نهایی ۵۰۰ ppm به محیط‌های رشد آزولا افزوده شد. در انتهای روز دهم، کاتیون‌های باقی‌مانده به کمک اسپکتروسکوپی جذب اتمی (Varian AA، استرالیا) تعیین مقدار شدند و درصد جذب آن‌ها تعیین شد و نتایج با نمونه شاهد، که عاری از نانوذرات آهن بود، مقایسه شد. سینتیک جذب نیز طبق رابطه سینتیکی درجه اول (رابطه ۱) که می‌تواند برای فرآیند جذب به وسیله بیوماس‌های زنده مورد استفاده قرار گیرد، به دست آمد.

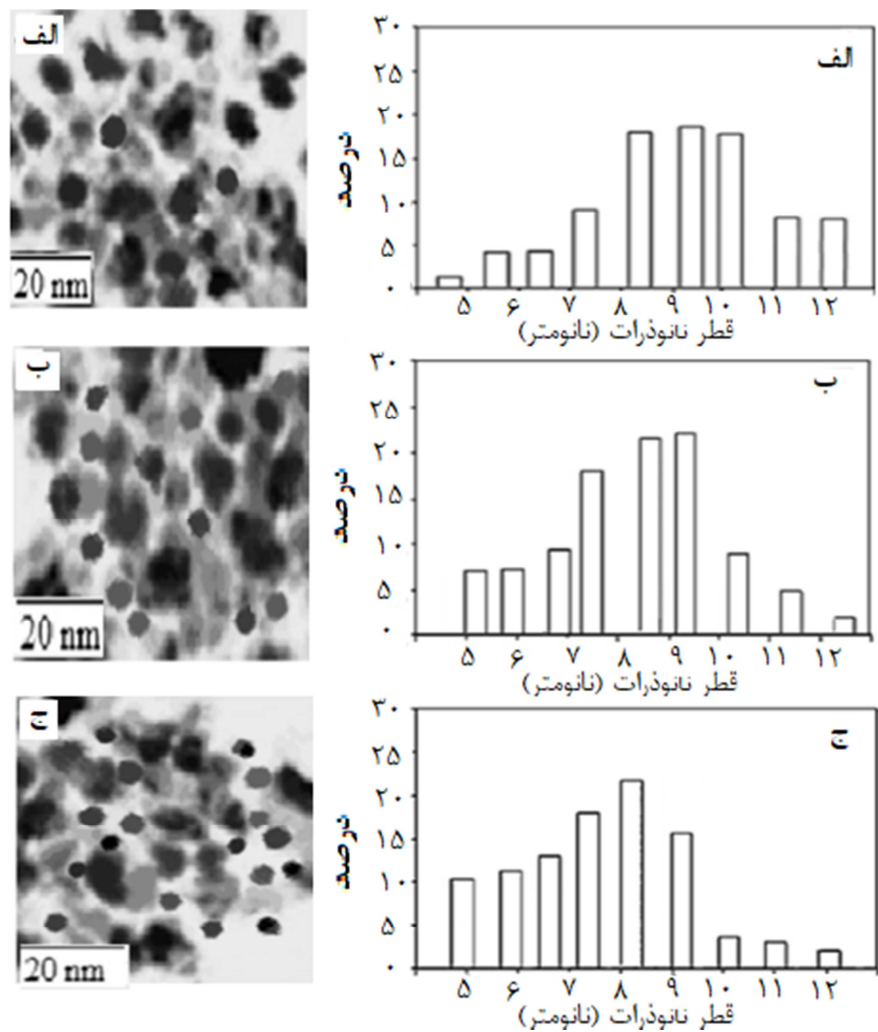
رابطه ۱:

$$-\ln(C_e/C_0) = k_1 \times t$$

آهن ( $2\theta = 30.1^\circ, 35.5^\circ, 43.1^\circ, 53.4^\circ$ )، روش گرمادهی ماکروویو (شکل ۲، نمودار C) کمترین بود، به طوری که در این روش بیش از ۹۰ درصد ذرات تولید شده اندازه کمتر از ۱۰ نانومتر دارند. همچنین میزان تجمع ذرات در روش ماکروویو کمتر بود، از این رو توزیع اندازه‌های وسیع‌تری داشت. به عبارت دیگر اندازه ذرات در آن به هم شبیه‌تر بود. تصاویر TEM و نمودارهای توزیع اندازه‌های نانو ذرات (شکل ۲) به خوبی نشان دادند که در روش تولید با گرمادهی معمولی (شکل ۲، نمودار A) قطر متوسط ذرات بیشترین و در



شکل ۱: طیف XRD نمونه‌های اکسید آهن تولید شده به سه روش هم‌رسوبی (الف)، گرمادهی معمولی (ب) و گرمادهی ماکروویو (ج)



شکل ۲: تصاویر TEM و نمودارهای توزیع اندازه‌های نانوذرات اکسید آهن تولید شده به سه روش هم‌رسوبی (الف)، گرمادهی معمولی (ب) و گرمادهی ماکروویو (ج)

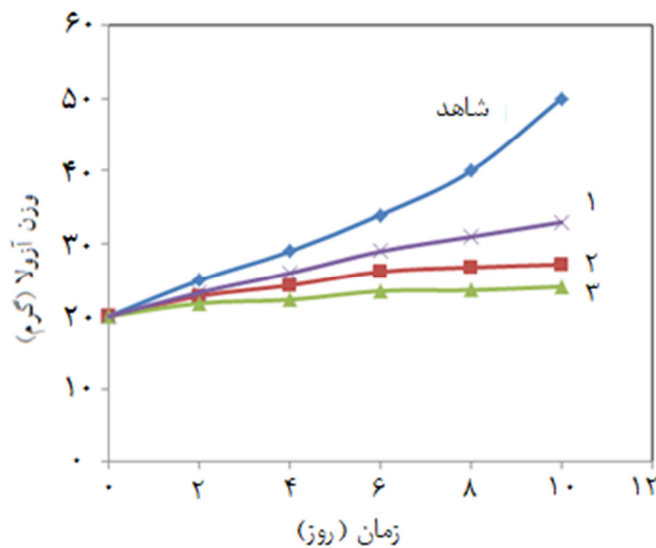
### اثر اندازه نانوذرات اکسید آهن تهیه شده در سه روش متفاوت بر رشد آزولا

همان طور که در شکل ۳ دیده می‌شود، حضور نانوذرات تولید شده در هر سه روش با غلظت اولیه ۵۰۰ppm در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، سرعت (میزان تغییر رشد در بازه زمانی مورد نظر) و شتاب رشد (شیب تغییر سرعت در یک بازه زمانی معین) آزولا را کُند کرد. به عبارت دیگر شتاب رشد آزولای شاهد، تند و شتاب رشد آزولا در حضور نانوذرات کُند بود. بیشترین کاهش سرعت و شتاب رشد نیز

مربوط به حضور نانوذرات تولید شده با ماکروویو بود که بیشترین درصد ذرات آن قطر کمتر از ۱۰ نانومتر را داشت.

### اثر غلظت نانوذرات تهیه شده در روش گرمادهی ماکروویو بر رشد آزولا

سه غلظت اولیه ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ppm نانوذرات تولید شده به روش ماکروویو در تماس ۱۰ روزه با آزولا قرار داده شد و رشد آن بررسی شد. همان طور که در شکل ۴ دیده می‌شود با افزایش غلظت



شکل ۳: اثر حضور ۵۰۰ ppm نانوذرات اکسید آهن تولید شده به سه روش هم‌رسوبی (نمودار ۱)، گرمادهی معمولی (نمودار ۲) و گرمادهی ماکروویو (نمودار ۳) بر رشد آزولا طی ۱۰ روز

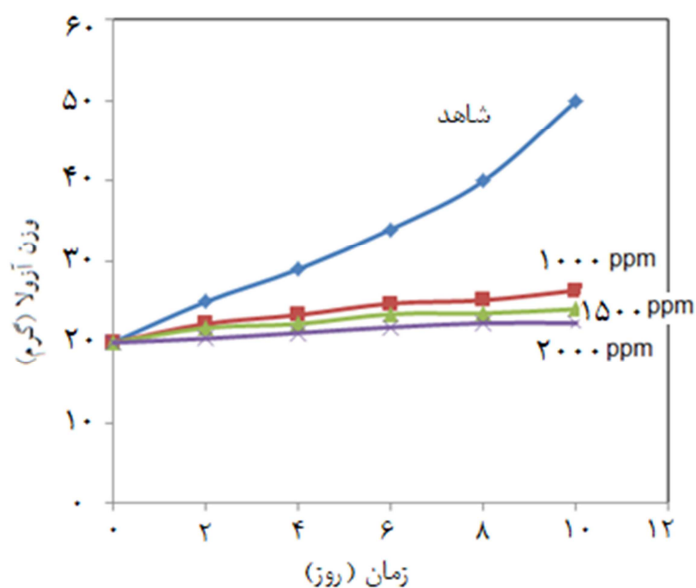


نانوذرات، سرعت رشد آزولا کاهش یافت، به نحوی که در پایان ۱۰ روز، وزن آزولا به ۲۶/۴ گرم در تیمار ۱۰۰۰ ppm، ۲۴/۱ گرم در تیمار ۱۵۰۰ ppm و ۲۲/۴ گرم در تیمار ۲۰۰۰ ppm رسید.

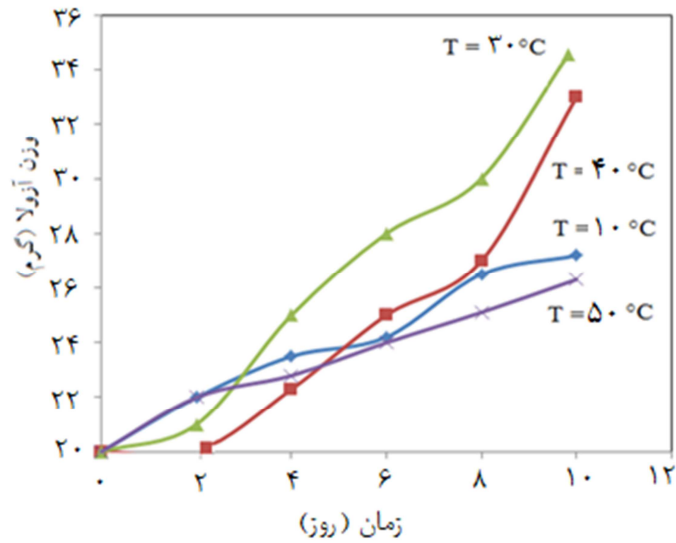
بررسی اثر دما بر رشد آزولا در حضور و در غیاب نانوذرات

بر اساس دمای بهینه برای رشد آزولا در

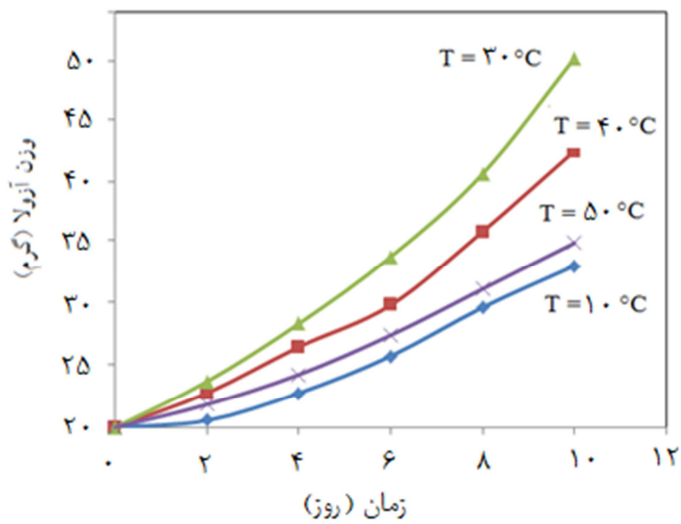
حضور ۵۰۰ ppm نانوذرات تولید شده به روش هم‌رسوبی و در غیاب آن، دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد بود (شکل‌های ۵ و ۶). همچنین در دو دمای ۱۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد، کمترین میزان رشد آزولا مشاهده شد. به این معنی که در حضور نانوذرات آهن کمترین دمای رشد ۵۰ درجه سانتی‌گراد و در غیاب آن ۱۰ درجه سانتی‌گراد بود.



شکل ۴: اثر غلظت اولیه نانوذرات اکسید آهن تولید شده به روش گرمادهی ماکروویو بر رشد آزولا



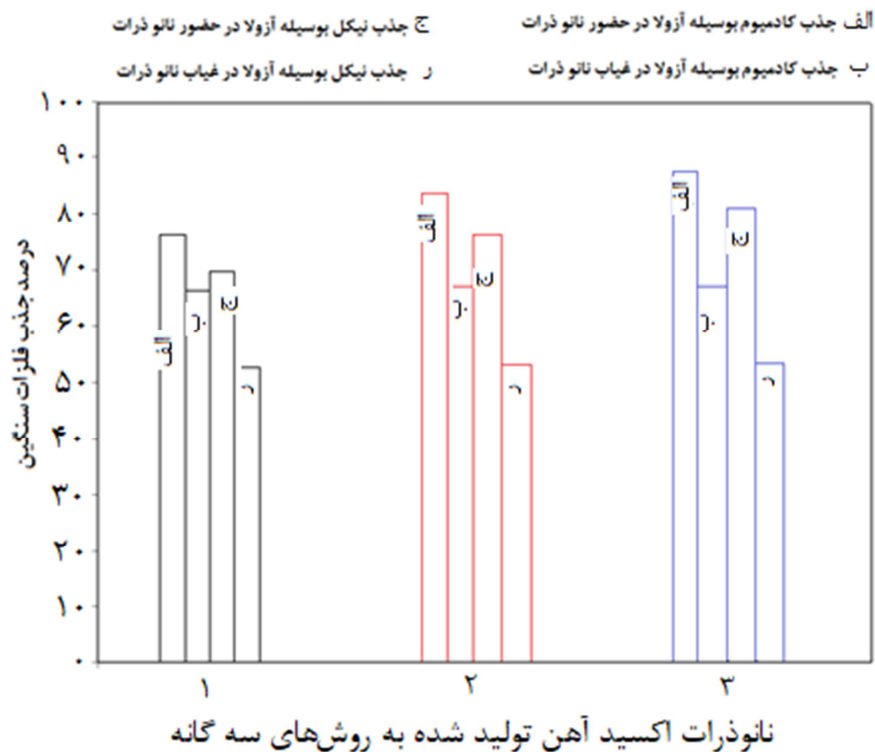
شکل ۵: اثر دما بر رشد آزولا در حضور ۵۰۰ppm نانوذرات اکسید آهن تولید شده به روش هم‌رسوبی



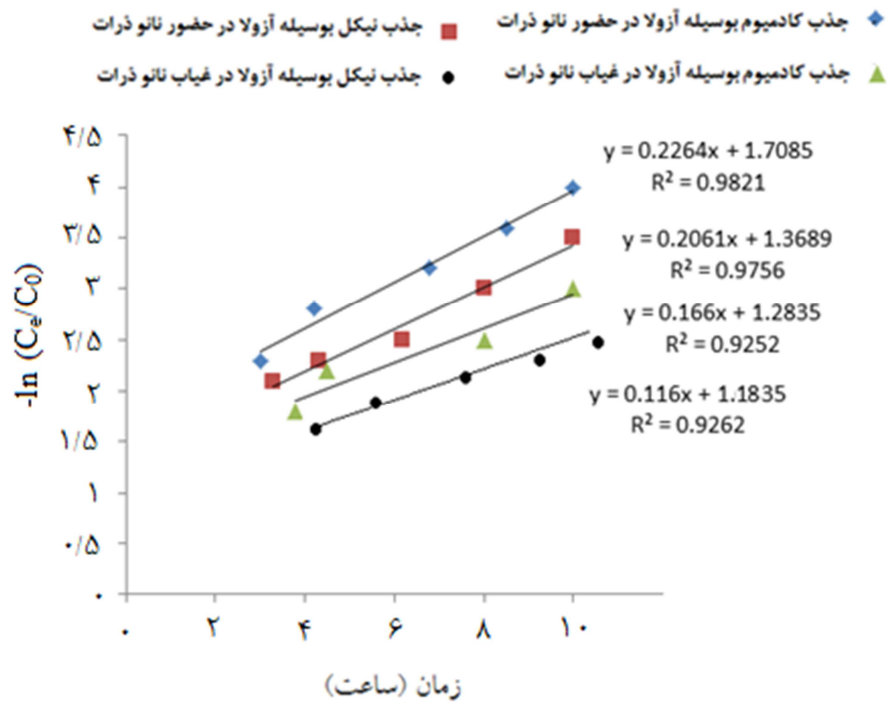
شکل ۶: اثر دما بر رشد آزولا در غیاب نانوذرات اکسید آهن

بررسی حذف کادمیوم و نیکل به وسیله آژولا در حضور و غیاب نانوذرات اکسید آهن (۵۰۰ppm) آژولا در حضور و غیاب نانوذرات اکسید آهن جذب کاتیون‌های کادمیوم و نیکل با غلظت اولیه ۲۰ppm روی سطح و به درون سلول‌های آژولا به وزن اولیه ۲۰ گرم، طی ۱۰ روز رشد در ۳۰ درجه سانتی‌گراد، در غیاب و

در حضور نانوذرات اکسید آهن (۵۰۰ppm) تولید شده به سه روش مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج کمی و مدلسازی سینتیکی آن به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ مشاهده می‌شود.



شکل ۷: اثر حضور و عدم حضور نانوذرات اکسید آهن تولید شده به روش‌های مختلف در جذب کاتیون‌های کادمیوم و نیکل به وسیله آژولا. (۱) نانوذرات تولید شده به روش هم‌رسوبی، (۲) نانوذرات تولید شده به روش گرمادهی معمولی، (۳) نانوذرات تولید شده به روش مایکروویو



شکل ۸: مدل سازی سینتیکی درجه اول جذب کادمیوم و نیکل به وسیله آزولا در حضور و غیاب نانوذرات اکسید آهن تولید شده به روش گرمادهی ماکروویو.

### بحث

این امر ممکن است به علت مزاحمت بیشتر نانوذرات ریزتر برای ورود ریزمغذی‌ها به درون دیواره سلولی باشد که این حالت با واسطه مسدود کردن منافذ دیواره سلولی رخ می‌دهد. از سوی دیگر، نانوذرات اکسید آهن قادر هستند با تولید رادیکال‌های آزاد اکسیژن و در نتیجه القا استرس اکسیداتیو به ساختارهای سلول‌های یوکاریوتی آسیب برسانند که این امر با کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش

بررسی اثر اندازه نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی بر رشد سرخس آزولا نشان داد که هر چقدر اندازه ذرات کوچک‌تر باشد میزان سمیت سلولی بیشتر و در نتیجه رشد آزولا کندتر خواهد بود. به عبارت دیگر، کمترین رشد در آزولای مواجه شده با نانوذرات تولیدی به روش گرمادهی با مایکروویو که دارای کوچکترین اندازه ذرات هستند، مشاهده شد.

نسبت سطح به حجم آنان تشدید می‌شود (Mahmoudi et al., 2012).

همچنین، بررسی اثر غلظت نانوذرات اکسید آهن بر روی رشد آزولا نشان داد که میزان رشد با غلظت نانوذرات دارای رابطه معکوس است. این نتایج نشان می‌دهد که افزایش تعداد نانوذرات در واحد حجم محیط رشد، به واسطه‌ی برخورد بیشتر با منافذ دیواره سلولی، امکان نفوذ یون‌های موثر در رشد را کاهش می‌دهد و به این ترتیب می‌تواند منجر به کاهش رشد آزولا شود. علاوه بر این، Naqvi و همکاران در سال ۲۰۱۰ گزارش کردند که افزایش غلظت نانوذرات اکسید آهن با افزایش معنی‌دار میزان رادیکال‌های آزاد اکسیژن همراه است. به این ترتیب، با افزایش غلظت این نانوذرات در محیط، میزان اکسیداسیون بخش‌های مختلف سلول شامل دیواره، غشا و اسیدهای نوکلئیک افزایش می‌یابد و به دنبال مرگ سلول‌ها، کاهش رشد آزولا مشاهده می‌شود (Naqvi et al., 2010).

الگوی رشدی آزولا در دماهای مختلف و در حضور یا عدم حضور نانوذرات اکسید آهن مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل‌های ۵ و ۶ دیده می‌شود، حضور نانوذرات دو تفاوت عمده را در روند رشد آزولا موجب شده است.

یکی این که نظم صعودی رشد را بر هم زده و به آن حالتی زیگزاکی داده است که به نظر می‌رسد علت آن است که نانوذرات، یکنواختی غلظتی در حد فاصل محلول و دیواره سلولی را کاهش می‌دهد و فرآیند نفوذ را از یکنواختی خارج می‌کند. دیگر این که حضور نانوذرات موجب جابه‌جایی وضعیت رشد آزولا در دو دمای ۱۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد شده است، یعنی در حضور نانوذرات، ۵۰ درجه و در غیاب آن ۱۰ درجه سانتی‌گراد موجب کمترین رشد می‌شود. این حالت می‌تواند به واسطه‌ی تغییر اثرات ترمودینامیکی و برهم‌کنش آن با حضور نانوذرات ایجاد شود (Rakhshae, 2015).

دمای بیشتر از طریق دو مسیر جداگانه می‌تواند روی رشد آزولا اثر بگذارد. یکی از طریق تحرک بیشتر یون‌های محیط و امکان نفوذپذیری بیشتر آن‌ها به درون دیواره سلولی، و دیگری از طریق اثرگذاری بر فعالیت‌های متابولیک آزولا به عنوان یک سرخس آبی. برآیند این دو عامل سرعت کلی و نهایی رشد را تعیین می‌کند.

وجود گروه‌های عاملی Fe-O در سطح نانوذرات اکسید آهن در pH ۸، موجب می‌شود که کاتیون‌های فلزات سنگین جذب سطحی نانوذرات شده، دچار تغلیظ موضعی شوند. از

اثر سمیت بیشتر کادمیوم نسبت به نیکل باشد. همچنین همان طور که قبلا نشان داده شد (شکل ۳)، سرعت رشد آزولا در حضور نانوذرات کمتر از نمونه شاهد بود، نشانگر این است که نانوذرات، با وجود نقش کُند کننده‌ای که در رشد آزولا دارند، در جهت جذب بیشتر فلزات سنگین نقش ایفا می‌کنند.

همان طور که در شکل ۹ دیده شد، بیشترین ظرفیت جذب کادمیوم و نیکل به وسیله آزولا پس از ۱۰ روز در حضور نانوذرات تولید شده به روش ماکروویو به غلظت اولیه ۵۰۰ ppm صورت می‌گیرد که انتظار می‌رود در بررسی سینتیکی نیز بیشترین ثابت سرعت جذب را به خود اختصاص دهد.

همان طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، بیشترین ثابت سرعت مربوط به جذب کادمیوم به وسیله آزولا در حضور نانوذرات ( $0/2264h^{-1}$ ) و کمترین ثابت سرعت مربوط به جذب نیکل در غیاب نانوذرات ( $0/116h^{-1}$ ) است. همان طور که دیده می‌شود، این نتایج سینتیکی با نتایج کمی مندرج در شکل ۷ مطابقت دارد.

در مجموع حضور نانوذرات اکسید مغناطیسی آهن تولید شده در سه روش هم‌رسوبی، گرمادهی معمولی و گرمادهی

طرف دیگر پکتین دیواره سلولی آزولا دارای گروه‌های عاملی -COO- است که تمایل به جذب کاتیون‌های فلزی سنگین دارند. در غیاب نانوذرات که در این حالت تغلیظ موضعی کاتیون‌ها انجام نمی‌شود، اولویت جذب و نفوذ با کاتیون‌های کوچک‌تر مانند کلسیم و سدیم است. در حالی که با تغلیظ موضعی کاتیون‌های فلزات سنگین روی سطح نانوذرات، سرعت برخورد موثر آن‌ها با دیواره سلولی پکتین زیاد می‌شود و بنابراین نفوذ آن‌ها افزایش می‌یابد.

شعاع کاتیونی کادمیوم و نیکل به ترتیب ۱۵۸ و ۲۰۰ پیکومتر است که با توجه به یکسان بودن تعداد بار الکتریکی آن‌ها، تجمع بار مثبت روی سطح کاتیون کادمیوم بیشتر است و به همین دلیل مقدار حذف آن بالاتر می‌باشد. از طرف دیگر، به همین دلیل هم استفاده از نانو ذرات به دلیل قابلیت تغلیظ موضعی به حذف نیکل کمک بیشتری می‌کند. این در حالی است که سرعت رشد آزولا در حضور کادمیوم در طی ۱۰ روز کمتر از رشد آن در حضور نیکل بوده است، به طوری که وزن آزولا پس از این مدت در حضور کادمیوم و نیکل (بدون حضور نانوذرات) به ترتیب ۴۴/۴ و ۴۸/۷ گرم بود (وزن آزولای شاهد در پایان روز دهم ۵۰/۹ گرم بود). این امر می‌تواند به واسطه

ماکروویو، با غلظت اولیه ۵۰۰ ppm، سرعت و شتاب رشد آزولا را کند کرد. به عبارتی شتاب رشد آزولای شاهد تند و شتاب رشد آزولا در حضور نانوذرات کند بود. بیشترین کاهش سرعت و شتاب رشد نیز مربوط به حضور نانوذرات تولید شده با ماکروویو بود که بیشترین درصد ذرات آن قطر کمتر از ۱۰ نانومتر را داشت. افزایش تعداد نانوذرات در واحد حجم محیط رشد، به واسطه برخورد بیشتر با منافذ دیواره سلولی، امکان نفوذ یون‌های موثر در رشد را کاهش داد. در بررسی اثر دما، حضور نانوذرات موجب جابه‌جایی وضعیت رشد آزولا در دو دمای ۱۰ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد شد. یعنی در حضور نانوذرات، ۵۰ درجه سانتی‌گراد و در غیاب آن ۱۰ درجه سانتی‌گراد موجب کمترین رشد شد. از طرف دیگر، کاتیون‌های کادمیوم و نیکل با جذب سطحی توسط نانوذرات، دچار تغلیظ موضعی شدند که همین امر افزایش راندمان جذب آن‌ها به وسیله آزولا را فراهم کرد. سینتیک درجه اول در جذب فلزات سنگین معتبر بود که حضور نانوذرات آن را تسریع کرد، به طوری که بیشترین ثابت سرعت مربوط به جذب کادمیوم به وسیله آزولا در حضور نانوذرات اکسید آهن بود. بررسی تاثیر نانوذرات آهن بر جذب فلزات سنگین نیکل و کادمیوم از محیط آبی نشان داد که حضور نانوذرات اکسید آهن علاوه بر کاهش میزان رشد آزولا، سبب افزایش جذب فلزات سنگین می‌شود. ضمن این که نانوذرات با قطر کوچک‌تر، نقش موثرتری را در حذف این فلزات ایفا کردند. علاوه بر این، مشاهده شد که آزولای تیمار شده با نانوذرات قابلیت جذب بهتر کادمیوم را در مقایسه با نیکل دارد.

## منابع

- Ashton P.J. and Walmsley R.D. 1976.** The aquatic fern *Azolla* and its *Anabaena* symbiont. *Endeavour*, 35: 39–43.
- Khosravi M., Rakhshae R. and Ganji M.T. 2005.** Pre-treatment processes of *Azolla filiculoides* to remove Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from aqueous solution in the batch and fixed-bed reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1): 228–237.
- Lin Z., Zhang Z., Li Y. and Deng Y. 2016.** Magnetic nano- $Fe_3O_4$  stabilized Pickering emulsion liquid membrane for selective extraction and separation. *Chemical Engineering Journal*, 288: 305–311.
- Mahmoudi M., Hofmann H., Rothen-Rutishauser B. and Petri-Fink A. 2012.** Assessing the in vitro and in vivo toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemical Reviews*, 112(4): 2323–2338.
- Naqvi S., Samim M., Abdin M.Z., Ahmed F.J., Maitra A.N., Prashant C.K. and Dinda A.K. 2010.** Concentration-dependent toxicity of iron oxide nanoparticles mediated by increased oxidative stress. *International Journal of Nanomedicine*, 5: 983–989.
- Peters G.A. and Meeks J.C. 1989.** The *Azolla-Anabaena* symbiosis: Basic biology. *Annual Review of Plant Biology*, 40(1): 193–210.
- Rakhshae R. 2015.** Coupling *Fe 0* nano particles with living and dead *Azolla filiculoides* to improve removal of methylene blue from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 356: 780–790.
- Rakhshae R. and Noorani Y. 2017.** Comparing three methods of simultaneous synthesis and stabilization of  $Fe_3O_4$  nanoparticles: Changing physicochemical properties of products to improve kinetic and thermodynamic of dye adsorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 422: 128–140.
- Rakhshae R., Khosravi M. and Ganji M.T. 2006.** Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials*, 134(1): 120–129.
- Zhao M., Duncan J.R. and Van Hille R.P. 1999.** Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using *Azolla filiculoides*. *Water Research*, 33(6): 1516–1522.





## Investigation the effect of magnetite iron oxide nanoparticles on adsorption of nickel and cadmium by *Azolla filiculoides* from aqueous solution and its growth characteristics

Roohan Rakhshae<sup>1\*</sup>, Hojjatollah Zamani<sup>2</sup>

Received: October 2017

Accepted: February 2018

### Abstract

In this study, the role of magnetic iron oxide nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs) synthesized using three methods of co-precipitation, conventional heating and microwave heating on the growth rate of *Azolla filiculoides* in aqueous solution was studied. In addition, effect of different iron oxide NPs on adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  by *Azolla* was investigated. According to the results compared to control, the least growth rate of *Azolla* during 10 days was observed in the presence of the NPs synthesized using microwave method which majority of its particles were smaller than 10nm in diameter. Increasing concentration of NPs from 1000 to 2000ppm significantly reduced the *Azolla* growth. Presence of NPs changed the *Azolla* growth profile at 10 and 50°C, viz. the least growth of *Azolla* in presence and absence of NPs were observed at 50°C and 10 °C, respectively. In addition, iron oxide NPs resulted in higher removal of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  by *Azolla*, which was fitted to the first order kinetic model despite of reducing *Azolla* growth.

**Key words:** *Azolla*, Heavy Metals, Magnetic Iron Oxide, First Order Kinetic, Surface Adsorption.

1- Assistant Professor in Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran.

2- Assistant Professor in Department of Biology, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran.

\*Corresponding Author: [roohan\\_rakhshae@guilan.ac.ir](mailto:roohan_rakhshae@guilan.ac.ir)

