

Polymeric phyconanosorbed magnetite-based biocomposite for eutrophication control and simultaneous removal of nitrate and phosphate pollutants from water & wastewater in fishery industry

Received: 21 February 2026 , Accepted: 17 May 2026

Sakineh Mashjoor^{1,2*}, Zohreh Rahimi³, Mohammad Reza Shushizadeh^{1,4}, Abolfazl Naji³, Hadi Farahani^{5*}

¹Marine Pharmaceutical Science Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

²Department of Marine Biology, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

³Department of Fisheries, Faculty of Marine Sciences and Technology, University of Hormozgan, Bandar Abbas, Iran

⁴Department of Medicinal Chemistry, School of Pharmacy, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

⁵Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

*Corresponding Author:

mashjoor.s@gmail.com
hadifarhani001@gmail.com

How to Cite This Article:

Mashjoor S, Rahimi Z, Shushizadeh MR, Naji A, Farahani H. Polymeric phyconanosorbed magnetite - based biocomposite for eutrophication control and simultaneous removal of nitrate and phosphate pollutants from water & wastewater in fishery industry. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;14(1): 86-112.

DOI:

ABSTRACT

Background: Rising nitrate and phosphate levels in water bodies—driven by excessive agricultural fertilizer use and inadequate wastewater treatment—have become a serious environmental concern. This study aimed to develop magnetite-based bio-composite nanofilms for the efficient removal of phosphate, nitrate, and nitrite ions from water.

Materials and Methods: Magnetite iron oxide nanoparticles were phycosynthesized using the green alga *Ulva prolifera*, enriched with rosemary essential oil, honey, and polyethylene glycol, and tested at concentrations ranging from 0.375 to 6 g. The resulting solution was copolymerized with a sodium alginate–30% glycerol polymer matrix to produce bio-composite nanoadsorbents. Synthesis was confirmed via PSA, ZP, AFM, XRD, VSM, TGA/DTA, BET, and elasticity testing. Removal efficiency for phosphate and nitrate (initial concentration 25 mg/L) was assessed over 60 minutes.

Results: Adsorption efficiency depended on adsorbent dosage, exposure time, equilibrium adsorption capacity, salinity, and temperature. Kinetically, the removal of all three contaminants followed a pseudo-first-order model. Isotherm fitting showed that phosphate adsorption followed a monolayer model, while nitrate and nitrite adsorption fitted both monolayer and multilayer models.

Conclusion: Given the efficient removal of common aquaculture pollutants, easy magnetic separation, and biocompatibility, this nanoadsorbent offers a promising basis for developing nanofilter water treatment systems.

Keywords: Nano-adsorbent, Green algae, Iron nanoparticles, Biocomposite, Phosphate/Nitrate removal, Aquatic ecosystem

فایکونانوجاذب پلیمری بیوکامپوزیتی پایه مگنتیت به منظور کنترل یوتریفیکاسیون و حذف همزمان آلاینده‌های فسفات و نیترا ته از آب و پساب صنایع شیلاتی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۲/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۲/۲۷

سکینه مشجور^{۱*}، زهره رحیمی^۲، محمدرضا شوشی زاده^۳، ابوالفضل ناجی^۳، هادی فراهانی^۴

^۱ مرکز تحقیقات علوم دارویی دریایی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

^۲ گروه زیست شناسی دریا، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

^۳ گروه شیلات، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

^۴ گروه شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

^۵ پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: امروزه افزایش غلظت یون‌های نیترا ت و فسفات در منابع آبی، به دلیل مصرف بی‌رویه کودهای کشاورزی و تصفیه ناکافی فاضلاب، به یک چالش جدی زیست محیطی بدل شده است. لذا ساخت نانوفیلیم‌های جاذب بیوکامپوزیتی پایه مگنتیت برای حذف یون‌های فسفات، نیترا ت و نیترا ت از آب، هدفگیری این تحقیق شد. **مواد و روش ها:** به منظور سنتز نانوفیلیم‌ها، از نانوذرات اکسید آهن مگنتیت فایکوستتزر شده توسط جلبک سبز (*prolifera Ulva*)، در طیف غلظتی (۳۷۵-۶۰ گرم) و غنی شده توسط اسانس رزماری، عسل و پلی اتیلن گلیکول استفاده شد. سپس این محلول، طی فرآیند کولیمریزاسیون با ماتریکس پلیمری آلزینات سدیم- گلیسرول ۳۰٪ تلفیق شده و نانوجاذب بیوکامپوزیتی تولید گردید. صحت فرآیند سنتز، توسط آنالیزهای PSA، AFM، ZP، XRD، VSM، TGA/DTA، BET و آزمون قابلیت کشسانی ارزیابی شده و کارایی موثر نانوجاذب‌ها در حذف آلاینده‌های فسفات و نیترا ته (با غلظت ۲۵mg/l) در بازه زمانی ۶۰ دقیقه سنجش گردید. **یافته ها:** نتایج نشان داد، شاخص کارایی جذب یون‌های آلاینده، تابع روندی وابسته به دوز مصرفی جاذب، زمان مواجهه با آلاینده، ظرفیت تعادلی جذب و پارامترهای محیطی شوری و دما بوده است. از نظر سینتیک، فرآیند حذف هر سه نوع آلاینده، تابع مدل جذبی شبه مرتبه اول بوده، ولیک برازش ایزوترم جذب برای فسفات، از مدل تک لایه و برای نیترا ت و نیترا ت، از هر دو الگوی تک لایه و چندلایه تبعیت نمود. **نتیجه گیری:** نظر به حذف کارآمد آلاینده‌های مرسوم صنایع آبی‌پروری توسط این نانوجاذب، تسهیل فرآیند زدایش جاذب بنابر قابلیت‌های مغناطش پذیری القایی و ماهیت زیست سازگاری، چشم انداز روشنی برای تولید این محصول در قالب نانوفیلترهای تصفیه آب متصور می گردد. **واژه های کلیدی:** نانوجاذب، جلبک سبز، نانوذرات آهن، بیوکامپوزیت، حذف نیترا ت/فسفات، اکوسیستم آبی

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

mashjoor.s@gmail.com
hadifarhani001@gmail.com

نحوه استناد به این مقاله:

Mashjoor S, Rahimi Z, Shushizadeh MR, Naji A, Farahani H. Polymeric phyconanosorbed magnetite - based biocomposite for eutrophication control and simultaneous removal of nitrate and phosphate pollutants from water & wastewater in fishery industry. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;14(1): 86-112.

DOI:

مقدمه

در مهندسی فرآیند آبی پروری، دستیابی به نرخ تولید بالا و بقای آبی، بهبود ضریب تبدیل غذایی و کیفیت تولید پروتئین، منوط به مدیریت مستمر کیفیت آب، کنترل آلاینده‌ها، پیشگیری از بیماری، بهینه‌سازی فضا و رعایت استانداردهای زیست‌محیطی است که متضمن سودآوری تولیدکننده خواهند بود^{۱،۲}. لذا در این حوزه، اگرچه پرورش متراکم ماهیان و آبزیان، یکی از رویکردهای بهینه، مرسوم و اقتصادی نزد پرورش‌دهندگان شیلاتی است^{۳،۴}، ماهیتاً مستعد بروز طیف متنوعی از عوامل تنش‌زا نیز است که می‌تواند کاهش عملکرد سازگاری و تضعیف رشد آبی، افزایش حساسیت به آلاینده‌ها و گسترش سریع بیماری‌های عفونی را در پی داشته باشد^۵. به‌علاوه، بحث پساب‌های ورودی و خروجی از مزارع پرورشی نیز یکی از معضلات چالش برانگیز این صنعت است. زیرا برخی مراکز تکثیر، در جوار مزارع کشاورزی احداث شده و پساب‌های مصرفی در آن‌جا که محتوی، ریزمغذی‌ها و بقایای کودهای شیمیایی فسفات و نیترا ت است، بعضاً به حوضچه‌ها هدایت می‌گردد. نشأت انواع آلاینده‌های آلی و غیرآلی توسط روان‌آب‌ها و پساب‌های شهری/کشاورزی/صنعتی نیز به این مراکز محتمل است. افزون بر این، انتشار آلاینده‌های ازته و فسفات به زیست‌بوم آبی، تبدیل اشکال مختلف نیتروژنه خاک (توسط باکتری‌ها) به یون نیترات (NO_3^-) و نشأت آن‌ها به آب‌های زیر زمینی در اثر بارش یا آبیاری نیز میسر است. فسفات هم در طبیعت در اثر شستشوی سنگ‌های فسفات تری‌کلسیک وارد آب شده و از طریق فاضلاب‌های حاوی مواد شوینده می‌تولند به منابع آبی مراکز تکثیر راه یابد. از سویی دیگر، استرس ناشی از تراکم ذخیره‌سازی آبزیان نیز به‌خودی‌خود منجر به افزایش ادرار و تولید مواد دفعی نیتروژن‌داری نظیر آمونیاک، نیترات، و نیتريت شده که مضاف بر آلاینده‌زایی آب، به بروز مشکلات زیست‌محیطی چون القای شرایط یوتروفیک (شکوفایی جلبکی/پرغذایی/کم اکسیژنی) در حوضچه‌ها نیز

خواهد انجامید^{۶-۹}. مقادیر بالاتر از حد استاندارد نیترات نیز بسیار سمی بوده و مستوجب تبدیل هموگلوبین خون ماهیان به مت‌هموگلوبین گردیده که ظرفیت حمل اکسیژن خون را به‌شدت پایین آورده و می‌تواند برای آبزیان بسیار مهلک باشد^{۱۰}. لذا لزوم بهره‌گیری از تاسیسات تصفیه آب و پساب و استفاده بهینه از فناوری‌های زیستی نوظهور نانو، در ساخت و تولید فیلترهای تصفیه و نانوجاذب‌های آلاینده‌پالای، اجتناب ناپذیر است^{۱۱-۱۲}. در این راستا، محققین رویکردهای مختلف فیزیکیوشیمیایی نظیر الکتروانققاد، فرآیند غشایی، احیای کاتالیزور، اسمز معکوس، تبادلات یونی و بهره‌گیری از طیف متنوعی از جاذب‌ها را آزموده اند، که در این بین، نانوجاذب‌ها به دلیل سهولت فناوری سنتز، کارایی بالا و صرفه اقتصادی در حذف یونهای فسفات و نیترا ت از ارجحیت بالاتری برخوردار بوده‌اند^{۱۳}. تخمین راندها کارایی جاذب، قابلیت باز استفاده و حذف جاذب از محیط و نحوه دفع آلاینده‌ها نیز از جمله موارد کلیدی در گزینش جاذب است^{۱۴-۱۵}. لذا سوگیری پژوهش‌های اخیر به سمت نانوجاذب‌های پایه آهن (مگنتیت، هما تیت، ماگمیت) بوده که در تقویت یک ماتریکس پلیمری، رفتاری شبه پارامگنتیت از خود نشان داده و با قابلیت مغناطش‌پذیری بالا، جداسازی و بازیابی مجدد نانوجاذب بیوکامپوزیتی را تسهیل و اثرات آلاینده‌گی‌زایی ثانویه آن را تقلیل بخشیده‌اند^{۱۶-۱۷}. در میان انواع بیوپلیمرهای طبیعی نیز، آلژینات (مستخرج شده از جلبک‌های قهوه‌ایی و یا برخی باکتری‌ها)، ترکیبی از خصوصیات منحصربفرد نظیر صرفه اقتصادی، غیرسمی بودن، زیست‌سازگاری، زیست‌تجزیه‌پذیری و توان پیوندشوندگی ممتاز با نانوذرات فلزی است^{۱۸}. این ترکیب یک پلی‌ساکارید پلی‌الکترولیتیک کوپلیمری خطی متشکل از واحدهای مونومری ۴و۱ بتا دی مانورونیک اسید (واحد M) و اپیمر ۴و۱ آلفا-گالورونیک اسید (واحد G) است که بلوک‌های ساختاری آن تنها به‌صورت هموپلی یونیت

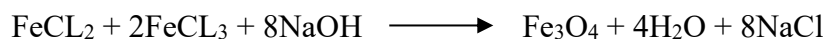
شد^{۲۴}. جلبک‌ها پس از برداشت از سواحل شهر بندرعباس، شناسایی مبتنی بر کلیدهای تاکسونومیک معتبر^{۲۵}، حذف مواد زائد همراه، زدایش نمک و شستشو چندباره با آب مقطر و خشک نمودن در سایه، توسط آسیاب برقی پودر شدند. برای استخراج عصاره آبی، مقدار ۱۰ گرم از پودر خشک جلبک با ۱۵۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد جوشانده شد. سپس، عصاره آبی با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره یک تصفیه شده و نهایتاً به ظروف شیشه‌ای تیره‌رنگ منتقل شده و در یخچال در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد^{۲۴}.

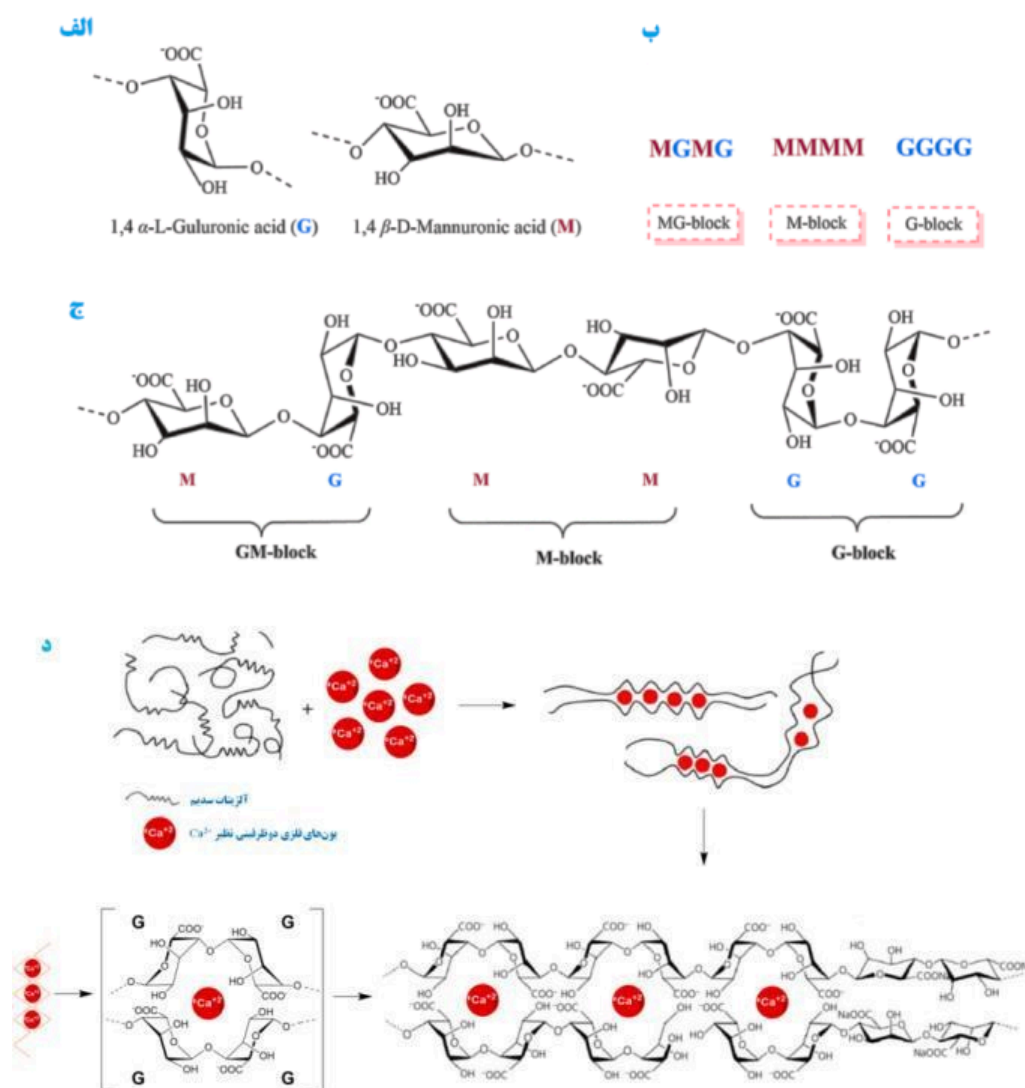
بیوستز نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی مگنتیت (Fe_3O_4) در پژوهش حاضر، احیای زیستی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی مگنتیت با استفاده از ۳۰ میلی‌لیتر از عصاره آبی جلبک سبز و ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول کلرید آهن فرو/فروس ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی ۱:۲) در دمای ۸۸ درجه سانتی‌گراد و محلول سود یک مولار، به واسطه تغییر رنگ محلول از نارنجی به سمت سیاه‌رنگ صورت پذیرفت. رسوب سیاه‌رنگ نانوذرات مگنتیت پس از شستشو چندباره با آب مقطر استریل و اتانول و خشک شدن در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد تخلیص گردید. سپس نانوذرات پس از پیرسازی و بهبود خواص ذره‌ای چند ساعته در هوای اتاق، نهایتاً به کمک هاون پودر شدند^{۲۶،۲۴}. معادله این واکنش به قرار زیر می‌باشد:

MM و یا GG نبوده و تناوباً واجد بلوک‌های MG نیز است (شکل ۱-الف-ج)^{۱۸-۱۹}. حضور بلوک‌های G آلزینات در تشکیل کمپلکس پلیمر با کاتیون‌های دو ظرفیتی و انواع یون‌ها در بدنه آبی (بالاخص در $\text{pH} > 3/4$) و ایجاد ساختار معروف جعبه تخم‌مرغی^۱ در درون زنجیره آلزیناته، بسیار موثر بوده است (شکل ۱-د)^{۱۹-۲۰}. در شبکه آلزینات، وجود گروه‌های عاملی فراوان هیدروکسیل و کربوکسیل در امتداد اسکلت، جذب فلزات به درون ماتریکس آلزینی را تسهیل می‌نماید، زیرا از لحاظ بارالکتریکی، آلزینات واجد بار منفی بوده و با جذب یون‌های فلزی با بار مثبت نظیر یون آهن (Fe)، در پایداری جاذب تاثیرگذار است^{۱۸، ۲۱-۲۲} که به توسعه جاذب‌های آلزیناته مبتنی بر نانوذرات سبز فلزی در امر تصفیه آب و پساب منتهی شده است^{۱۸، ۲۳}. از این‌رو در جهت نیل به کاوش، ساخت و توسعه نانوبیوجاذب‌های جدید در حوزه تصفیه آب، در این تحقیق، تولید سبز نانوبیوکامپوزیت اکسید آهن مغناطیسی مگنتیت و برآورد کارایی آن در حذف آلاینده‌های فسفات و نیترا تهِ، هدف قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

نمونه گیری و تهیه عصاره آبی از ماکرو جلبک سبز دریایی به منظور فایکوستز نانوذرات اکسید آهن مگنتیت، از عصاره آبی ماکرو جلبک سبز دریایی خلیج فارس موسوم به *Ulva prolifera* (Chlorophyceae) استفاده





شکل ۱. ساختار آلژینات سدیم (الف) شامل بر الف) واحدهای مونومری M و G، ب) انواع توزیع توالی یایی بلوک ها، ج) ترکیب بازآرایی زنجیره ها و د) تشکیل ساختار جعبه تخمه مرغی در درون زنجیره آلزینی^{۲۷، ۱۸}

۵۰/۳۷۵، ۰/۷۵، ۱/۵، ۳ و ۶ گرم) به ارلن های محتوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر منتقل شده و هر ارلن به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد توسط دستگاه اولتراسونیکاتور حمام دار (Elma، آلمان) با شرایط (۱۰۰ وات و ۴۰ هرتز) با شدت بالا سونیکیت گردیده و در ادامه تحت دمای ۱۵۰ درجه به مدت یک ساعت با شدت بالا استیرر شد.

تولید نانوجاذب بیوکامپوزیتی از

نانوذرات مگنتیت

برای تهیه نانوفیلم جاذب بیوکامپوزیتی ابتدا یک محلول سدیم آلژینات ۲ درصد حجمی/وزنی تهیه گردید. سپس ۳۰٪ wt آلژینات، گلیسرول به محلول آلژیناته اضافه شد. در ادامه، پودر نانوذرات اکسید آهن مگنتیت بیوستتزی (با طیف غلظتی



شکل ۲. مراحل تولید ورقه های نانوفیلمی جاذب بیوکامپوزیتی آلزیناته از نانوذر اکسید آهن مگنتیت

نانوکامپوزیت توسط دستگاه (PSA)^۲ آنالایزر (مدل: Scatterscope-I Qudix، کره)، ارزیابی پتانسیل زتا نانوذر در سطح نانوکامپوزیت (ZP)^۳ توسط دستگاه نانوژتاسایزر (مدل: Malvern، انگلستان)، تعیین خصوصیات ریزساختاری و ریخت شناسی و خصوصیات سطحی نانوذر توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)^۴، بررسی نوع کریستالیزه شده نانوذر در ساختارهای پلی دیسپرسال و تعیین فاز بلورینه توسط دستگاه تفرق سنج پرتو ایکس (XRD)^۵ (مدل: Panalytical، هلند)، سنجش قدرت پارامغناطیس اشباع با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی VSM^۶ (مدل: LKSM-7410)، آنالیز گرما وزن سنجی/آنالیز حرارتی تفاضلی به منظور تعیین درصد وزنی حضور ترکیبات جلبکی^۷ TGA/DTA (مدل: LINSEIS, PT 1600)، سنجش مساحت سطحی ویژه (آزمون تخلخل سنی نانوکامپوزیت) BET^۸ (مدل: ASAP 2020، آمریکا) و آزمون قابلیت کشسانی^۸ نانوبیوکامپوزیت ها توسط دستگاه تست کشش

سپس مرحله به مرحله ۱۰ میلی لیتر محلول گرم ۲ مولار عسل، محلول اسانس خالص رزماری (با نسبت ۲ میکرو لیتر در میلی لیتر از محلول الکلی ۷۰٪) و پودر ذوب شده پلی اتیلن گلیکول (PEG) با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در میلی لیتر جداگانه به محلول اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه با شدت بالا در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد استیرر گردید. سپس کلیه محتویات ارلن های نانو آهن به ارلن های محتوی آلزینات اضافه شده و تحت دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک و نیم ساعت با شدت بالا استیرر گردید. سپس محلول ویسکوز حاصله به پتری دیش هایی با قطر ۱۴ سانتیمتر منتقل و در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شبانه روز کاملاً خشک شده و ورقه های نانوفیلیم جاذب بیوکامپوزیتی با طیف غلظتی و با قطر تقریبی ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرومتر بدست آمد که در دیسکاتور و در جای خنک نگه داری شدند (شکل ۲).

ارزیابی خصوصیات فیزیکوشیمیایی نانوجاذب

بیوکامپوزیتی اکسید آهن مگنتیت

صحت فرایند زیست تولید نانوفیلیم های جاذب بیوکامپوزیتی به واسطه طیفی از آنالیزهای تشخیص کیفی نظیر، تعیین اندازه ذرات نانویی بیوستتر شده قبل از مشارکت در سطح

1. Particle size analyzers
2. Zeta potential
3. Atomic force microscopy
4. X-ray diffraction
5. Vibration sample magnetometer
6. Thermogravimetric analysis
7. Brunauer-Emmett-Teller
8. Tensile tests

سرووالکتریکال (مدل: STM-5، ایران)، ارزیابی شد.

ارزیابی جذب آلاینده‌های آبی

۱. آزمون سنجش جذب نیتريت (NO_2^-) توسط

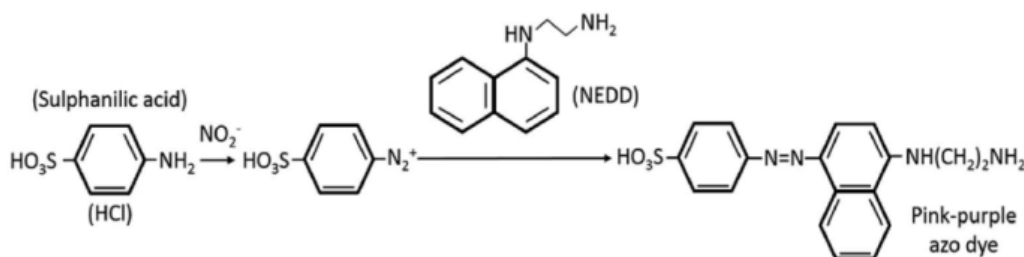
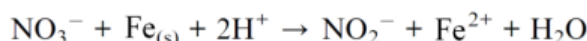
نانوجاذب بیوکامپوزیتی

در پژوهش حاضر سنجش آلاینده‌های آبی نیتروژنه از نوع نیتريت (NO_2^-)، به روش رنگ‌سنجی اسپکتروفوتومتری Greiss انجام شد^{۲۹}. برای این منظور ابتدا یک محلول استوک 25 mg/l از نیتريت سدیم (NaNO_2) با آب مقطر تهیه شد. در ادامه، 50 میلی‌لیتر از محلول استوک NaNO_2 در ارلن‌های 100 میلی‌لیتری ریخته شده و به هر کدام از آن‌ها 10 میلی‌گرم از هر نمونه نانوبیوکامپوزیت جاذب با احتساب هر نمونه سه تکرار اضافه گردید. پس از بستن درب ارلن‌ها با پارافین، نمونه‌ها با $\text{pH}=7$ به مدت 60 دقیقه در دمای اتاق 25 ± 2 درجه سانتی‌گراد و با دور بالای rpm 300 شیک شدند تا نرخ جذب نیتريت توسط نانوجاذب‌ها و مقدار باقیمانده آن در محلول محاسبه گردد. در این آزمایش، اثرات فاکتورهای محیطی نظیر غلظت نمک (NaCl) در آب نمونه (0 ، 1 ، 5 ، 10 ، 15 ، 20%) و طیف دما (25 – 65 درجه سانتی‌گراد) نیز ارزیابی شد. به منظور سنجش نیتريت، 12 میلی‌لیتر از نمونه آب تیمارها به لوله آزمایش منتقل شده و 5 قطره از معرف اول (انحلال 0.15 گرم سولفانیل آمید^۱ در 15 میلی‌لیتر اسید HCl 3 مولار) به آن اضافه شده، لوله سروته و شیک گردیده و لوله‌ها

تا 3 دقیقه در دمای اتاق نگهداری شدند. سپس از معرف دوم (محلول 0.1% NED^2 – 1 – N –نفتیل اتیلن دیامین دی هیدروکلراید) نیز 5 قطره به محلول اضافه شده و مجدد لوله‌ها شیک شده و به مدت 5 تا 10 دقیقه در دمای اتاق ساکن ماندند، تا طیف صورتی رنگ در نمونه‌ها ظاهر گردد (شکل ۳). سپس 2 میلی‌لیتر از محلول نمونه شاهد (استوک اولیه) و نیز نمونه‌های تیمار شده توسط نانوبیوکامپوزیت‌ها، به سل‌کوبت دستگاه منتقل و جذب آن توسط طیف‌سنج نوری اسپکتروفوتومتری UV-Vis در طول موج 540 نانومتر قرائت گردید و درصد حذف نیتريت از محلول اولیه مطابق بر فرمول زیر محاسبه شد^{۳۰}.

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

در اینجا C_0 غلظت اولیه نیتريت در نمونه شاهد و C_t غلظت نیتريت در نمونه تیمار شده توسط نانوبیوکامپوزیت در زمان t بوده و R نیز درصد حذف نیتريت از محلول آبی در این بازه زمانی می‌باشد. برای محاسبه دقیق غلظت‌نهایی نیتريت در هر محلول، از منحنی استاندارد نیتريت مطابق بر رقت‌های سریالی 100 ، 50 ، 25 ، 12.5 ، 6.25 ، 3.125 ، 1.5625 ، 0.78125 از محلول نیتريت سدیم استفاده شد و با محاسبه معادله واکنش، غلظت صحیح نیتريت برآورد گردید. در این‌جا معادله واکنش و مکانیسم احیای نیتريت به نیتريت به قرار زیر ارائه شده است:



شکل ۳. نمایی از فرآیند واکنش گریس، تشکیل کمپلکس رنگی صورتی و احیای نیتريت^{۳۱}

1. Sulfanilamide

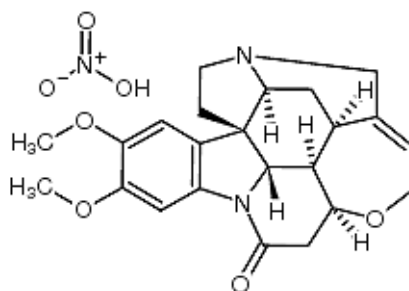
2. 10- N-1-naphthylethylene diamine dihydrochloride

۲. آزمون سنجش جذب نیترات (NO_3^-) توسط

نانوجاذب بیوکامپوزیتی

به منظور سنجش نیترات (NO_3^-)، از روش رنگ‌سنجی اسپکتروفوتومتری Brucine استفاده شد^{۳۲-۳۳}. در ادامه یک محلول استوک 25 mg/l از نیترات پتاسیم (KNO_3) با آب مقطر دوبار تقطیر تهیه شد. کلیه مراحل تیمار نمونه‌ها مشابه آزمون قبل بود. به منظور سنجش نیترات، در یک بشر ابتدا 10 میلی‌لیتر با 2 میلی‌لیتر محلول کلرید سدیم 30% مخلوط شده و در حمام آب سرد (0°C) قرار گرفته و سپس 10 میلی‌لیتر محلول اسیدسولفوریک سرد 13N نرمال به آن اضافه شده و خوب تکان داده شد و در یخچال به مدت 10

دقیقه سرد گردید. سپس 0.5 میلی‌لیتر معرف بورسین-سولفانلیک اسید به آن اضافه شد و در ادامه در حمام آب جوش 100°C به مدت 25 دقیقه قرار داده شد و پس از تغییر رنگ در طیف زرد، به حمام آب سرد منتقل گردید تا دمای محلول به 15 تا 25 درجه سانتی‌گراد برسد (شکل ۴). سپس 2 میلی‌لیتر محلول از نمونه شاهد و تیمار، به سل کویت دستگاه منتقل و جذب توسط طیف‌سنج نوری اسپکتروفوتومتری UV-Vis در طول موج 410 نانومتر قرائت گردیده و درصد حذف نیترات از محلول اولیه نیز مطابق بر فرمول قبل محاسبه شده^{۳۰} و برآورد دقیق غلظت نهایی نیترات نیز توسط منحنی استاندارد نیترات تخمین زده شد.



شکل ۴. نمایی از احیای نیترات بورسین و تشکیل کمپلکس زرد رنگ

۳. آزمون سنجش جذب آلاینده‌های فسفات (PO_4^{3-}) توسط

نانوجاذب بیوکامپوزیتی

برای سنجش آلاینده‌های آبی فسفات (PO_4^{3-})، از روش رنگ‌سنجی اسپکتروفوتومتری سنجش فسفات در آب‌های دریایی به روش Strickland و Parsons انجام شد^{۳۴}. ابتدا یک محلول استوک 25 mg/l از پتاسیم دی‌هیدروژن‌فسفات (KH_2PO_4) با آب مقطر فیلتر شده توسط فیلتر 0.22 میکرون تهیه شد. کلیه مراحل تیمار نمونه‌ها مشابه آزمون قبل بود. به منظور سنجش جذب فسفات، محلول معرف واکنش محتوی 10 میلی‌لیتر از محلول آمونیوم مولیبدات، 25 میلی‌لیتر از محلول اسیدسولفوریک، 10 میلی‌لیتر از محلول اسیدآسکوربیک و 5 میلی‌لیتر از محلول پتاسیم‌آنتی‌مونیل‌تارتارات تهیه گردید.

در ادامه 10 میلی‌لیتر از نمونه آب با یک میلی‌لیتر از معرف مخلوط شده و تغییر شدت رنگ در طیف آبی‌رنگ مشاهده شده و جذب در دو فاصله 5 دقیقه، توسط دستگاه طیف‌سنج نوری اسپکتروفوتومتری UV-Vis در طول موج 885 نانومتر قرائت گردید. برای نمونه بلانک نیز 10 میلی‌لیتر آب مقطر را با یک میلی‌لیتر از محلول معرف مخلوط و جذب آن خوانش شد. محاسبه دقیق غلظت نهایی فسفات در نمونه آبی نیز به واسطه تهیه محلول استاندارد فسفات از محلول پتاسیم‌دی‌هیدروژن‌فسفات انجام شد.

متغیر می باشد. تعیین ظرفیت نانوذررات بیوستتزی مگنتیت در حذف آلاینده‌ها نیز در شرایط تعادلی مطابق بر معادله زیر محاسبه گردید^{۳۵}:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/M$$

$$q_t = (C_0 - C_t) \times V/M$$

در اینجا q_e بیشینه ظرفیت تعادلی جذب (mg/g)، C_0 و C_e غلظت متغیر در آغاز و پس از رسیدن به تعادل جذب (mg/L)، V (L) حجم محلول و M (g) مقدار خالص (mass) جذب، q_t ظرفیت تعادلی جذب در واحد زمان t است. به منظور توصیف چگونگی حذف یون‌های آلاینده‌های غیرآلی نظیر فسفات، نیترات و نیتريت نیز از مدل‌های جذبی نظیر مدل سینتیکی جذب شبه مرتبه اول^۳ و شبه مرتبه دوم^۴ (معادله خط و پارامترهای آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است) استفاده شد^{۳۶}.

تعیین مدل سینتیکی، کارایی جذب و محاسبه درصد حذف آلاینده‌ها در

واحد زمان

دیگر متغیرهای مورد بررسی در این پژوهش عبارتند از مقدار خالص^۱ جذب با محتوای نانوذررات اکسید آهن سوپر پارامغناطیسی مگنتیت (Fe_3O_4 -MNPs) (۰/۳۷۵ g)، غلظت نمک (۰-۲۰٪ w/v) و دمای جذب (۲۵-۶۵ درجه سانتی‌گراد) در یک بازه زمانی ۶۰ دقیقه با $pH=7$ برای تمامی پارامترهای مورد مطالعه، درصد حذف آلاینده یا کارایی جذب^۲ (%E) مطابق بر فرمول زیر محاسبه گردید^{۳۵}:

$$\%R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

در اینجا C_0 غلظت آلاینده (گرم در لیتر) قبل از جذب توسط جذب و C پس از بازه زمانی تعریف شده، برای هر

جدول ۱. مدل‌های سینتیکی جذب

نوع مدل سینتیکی جذب	معادله خط	پارامترها
شبه مرتبه اول	$Ln(q_e - q_t) = Lnq_e - k_1 t$	q_e (mg/g)
		K_1 (min^{-1})
		R^2
شبه مرتبه دوم	$t/q_t = 1/k^2 q_e^2 + t/q_e$	q_e (mg/g)
		K_2 (g/mg/min)
		R^2

در اینجا ثابت K_f ، ثابت مدل ایزوترمی فروندلیچ است. در ادامه به منظور تعیین مدل سینتیکی جذب نیز از مدل جذب شبه مرتبه دوم استفاده شد، که معادله آن به قرار زیر است^{۳۷}:

$$t/q_t = 1/kq_e^2 + t/q_e$$

تعیین ایزوترم جذب از جمله شاخصه‌های مهم در برآورد چگونگی برهم‌کنش ماده حل شده طی تماس با جذب و ایجاد شرایط بهینه برای کاربری جذب در امر تصفیه و حذف آلاینده است. به این منظور از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر^۵، فروندلیچ^۶ و دوبینین-رادوشکویچ^۷ استفاده شد، که بنا بر معادلات زیر محاسبه گردیدند^{۳۵}:

$$\log q_e = \log K_f + \log C$$

1. Mass
2. Adsorption efficiency
3. Pseudo-first-order adsorption
4. Pseudo-second-order adsorption
5. Langmuir
6. Freundlich
7. Dubinin-Radushkevich

در اینجا k ثابت معادله جذب سینتیکی شبه مرتبه دوم t می باشند. دیگر مدل‌های ایزوترمیک جذب، معادله خط و پارامترهای آن‌ها نیز در جدول ۲ ارائه شده است.^{۳۶}

جذب (g/mg/min) بوده و q_e و q_t نیز به ترتیب ظرفیت جذب (mg/g) در حالت تعادلی و ظرفیت جذب در زمان

جدول ۲. مدل‌های ایزوترمیک جذب

پارامترها	معادله خط	ایزوترمی نوع مدل جذب
q_m (mg/g) K_L (L mg ⁻¹) R^2	$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/k_L q_m$	لانگمویر
$K_F [(mg\ g^{-1}) (L\ mg^{-1})^{1/n}]$ n R^2	$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$ $\ln q_e = \ln q_s - K_{ad} (\varepsilon^2)$	فروندلیچ
q_s (mg/g) K_{ad} R^2	$\varepsilon = RT \ln [1 + 1/C_e]$	دوبینین-رادوشکویچ
E (kJ mol ⁻¹)	$E = (2K_{ad})^{-1/2}$	انرژی آزاد

روش تحلیل داده‌ها

پس از اجرای آزمون‌های میکروبی، به منظور تجزیه و تحلیل داده‌های آماری از نرم‌افزار SPSS و برای ترسیم نمودارها از نرم افزار Excel 2010 استفاده شد. سپس بررسی اختلاف معنی داری بین گروه‌های تیمار توسط آنالیز واریانس یک طرفه (ANOVA One-way) با پس آزمون دانکن انجام گردید. مقایسه داده‌ها در سطح معنی داری $p < 0.05$ نیز بررسی شد.

یافته‌ها

نتایج آنالیزهای تشخیص کیفی نانوبیوکامپوزیت‌های

جاذب پایه مگنتیت

همانطور که در مشاهدات بصری در شکل ۲ از فرآیند سنتز نانوفیلم جاذب بیوکامپوزیتی اکسید آهن مگنتیت/PEG/اسانس رزماری/آلژینات ملاحظه گردید، به واسطه استفاده از گلیسرول، این فیلم‌ها حالات پلاستیکی/الاستیک داشته و فاقد هرگونه ترک و شکاف بوده و با افزایش غلظت محتوای

نانوذرات آهن، ظاهر فیلم‌ها تیره‌تر دیده شدند. نتایج ارائه شده از آنالیز PSA در شکل ۵ نشان داد که میانگین اندازه ذره‌ای نانوذرات مگنتیت برابر با $13/08$ نانومتر بوده که در محدوده کمتر از 50 نانومتر بود. شاخص پتانسیل زتا (بار سطحی) نانوذرات آهن نیز برابر با $35/2$ mV- گزارش شد (شکل ۶)، که نشان می‌دهد بار سطحی نانوذرات در سطح نانوبیوجاذب، منفی بوده که به نظر می‌رسد، به علت وجود گروه عاملی-COO در اتصال با یون‌های فلزی Fe و نیز برهمکنش آنان در بالای نقطه ایزوالکتریک بحرانی است که در آنالیز XRD نیز، حضور این گروه عاملی تایید گردید. میکروگراف ارائه شده از نتایج تصویربرداری سطحی و اندازه‌گیری دقیق ناهمواری‌های نانومتری اسکن شده توسط نوک سوزن روبشگر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (شکل ۷)، تشخیص نیروهای برهمکنش بین اتم‌های آهن و مولکول‌های آلژینات سدیم در سطح، خصوصیات فضایی، توپوگرافی و فازکتراست مواد و سطوح این نانوبیوجاذب را در مقیاس اتمی یا مولکولی آشکار نموده است. در این جا تصاویر میکروگراف AFM و پروفایل سه بعدی متناظر

به صورت سه تصویر ارائه شده است: ۱) تصاویر دامنه،^۱ درشتی و اندازه دانه ها ۲) پروفایل ارتفاعی^۲ (با توپوگرافی در طیف رنگین کمائی) و سختی سطح نمونه در محور XY و ۳) تصاویر سه بعدی ($3D$) که دامنه ارتفاع پستی بلندی ها در نمونه را در محور Z نشان می دهد. همانطور که در تصاویر شکل ۸ مشاهده گردید، میانگین ناهمواری های سطحی ناشی از تجمعات نانوذرات مگنتیت در سطح بیوکامپوزیت (شاخص Ra)، برابر با $373/5$ نانومتر بوده و برهمکنش های مجاور آن نیز واجد شاخص جذر میانگین سختی^۳ (RMS , or Rq) برابر با $555/8$ نانومتر بوده است. الگوهای XRD نانوفیلم جاذب بیوکامپوزیتی آلزیناته پلاستیکی شده حاوی نانوذرات فلزی مگنتیت در شکل ۸ نشان داده شده است. غالباً در ترکیب اکسید آهن-آلزیناته چه بصورت ذرات هسته-پوسته ای شکل و یا به صورت بسترهای کامپوزیتی، غلظت فازهای کریستالی اکسید آهن و آلزیناته در نمونه، مشابه هم ظاهر می شود^{۳۸}. با این حال در این تحقیق، نظر به اینکه درصد وزنی آهن نسبت به سدیم آلزیناته بالاتر است، تعداد سیگنال هایی که از فاز مغناطیسی اکسید آهن برمی آیند، بیشتر از سیگنال های ماتریکس پلیمری آلزیناته بوده اند. همانطور که در شکل ۸ از الگو XRD نانوفیلم بیوکامپوزیتی آهن مشاهده گردید، آلزیناته واجد دو قله گسترده در موقعیت های مرکزی به ترتیب در $2\theta = 19/3^\circ$ و $23/35^\circ$ درجه بوده است که نشان دهنده دو ناحیه آمورفوس متفاوت است که در تحقیقات پیشین نیز گزارش شده است^{۳۹-۳۸}. با این حال شدت پیک $2\theta = 19/3^\circ$ در فیلم های آلزیناته محتوی نانوذرات فلزی آهن در این پژوهش نسبت به فیلم های فاقد نانوذرات فلزی (نمونه شاهد) کاهش یافته بود که نشان دهنده کمتر بودن سهم ساختارهای آمورفوس با زنجیره های طویل و بلند در نمونه ها در نتیجه شکست جذب آب و گلیسرول در طول فرآیند سنتز فیلم بوده است. از منظر نسبت الاستیسیته و پلاستیکی شدن نیز این شاخص در فیلم های آلزیناته محتوی نانوذرات فلزی آهن در قیاس با فیلم فاقد نانوذرات، کمتر

بوده است، زیرا هرچه شدت پیک در $2\theta = 19/3^\circ$ درجه در نمونه بیشتر باشد، فیلم بهتر پلاستیکی شده و در نمونه های کمتر پلاستیکی شده نیز، شدت پیک $2\theta = 23/3^\circ$ درجه بالاتر و تیزتر است که این امر احتمالاً ناشی از بازآرایی زنجیره های آلزیناته مشابه نمونه های کیتوزانی پلاستیکی شده حاصل از فرآیند اختلاط حرارتی-مکانیکی است^{۳۹-۴۰}. این پیک بطور مشخص در طیف اشعه ایکس از نانوفیلم جاذب بیوکامپوزیتی مگنتیت به عنوان بالاترین پیک با زاویه دو تتای برابر با $23/35^\circ$ قابل مشاهده است. به علاوه، صرف نظر از پیک های مربوط به آلزیناته، پیک های معمول مربوط به فاز کریستالی اکسید آهن (مشمول بر ماگنتیت- γ) (Fe_2O_3 ، هماتیت ($\alpha-Fe_2O_3$) و مگنتیت (Fe_3O_4))، نیز آهن صفر ظرفیتی ($\alpha-Fe^0$) در زوایای دوتای $24/12^\circ$ ، $33/11^\circ$ ، $34/21^\circ$ ، $35/61^\circ$ ، $43/47^\circ$ ، $54/00^\circ$ ، $57/50^\circ$ ، $62/38^\circ$ و $63/96^\circ$ مشاهده شد که به ترتیب مربوط به صفحات (012)، (104)، (311)، (110)، (202)، (024)، (422)، (511)، (440) و (300) بوده است^{۴۱،۴۲}. در این میان، پیکهای (311)، (110)، (024)، (422)، (511)، (440) و (300) مربوط به ساختارهای تتراگونال (چهاروجهی) Fe_3O_4 بر اساس رفرنس 89-3854 و JCPDS No-25-1402 بوده است. زیرا برخی از ذرات مگنتیت در طیف XRD مشتمل بر گونه های ماگنتیت نیز هستند و استانداردهای تفرقی آن ها از هم غیرقابل تشخیص است. افزون بر این، پیک های (012)، (104) و (011)، می تواند مربوط به تشکیل ساختارهای رومبوهدرال (لوزوجهی) هماتیت بر اساس رفرنس JCPDS No-24-0072 باشند و پیک تفرقی در زاویه دوتای $43/4^\circ$ درجه نیز مربوط به فاز آهن صفر ظرفیتی است که حاصل احیای یون های آهن در حضور عناصر کربنه آلزیناته به عنوان منبع الکترون است^{۴۱}. این تصویر، تشکیل ذرات کریستاله اکسید آهن در درون لایه های آلزیناته و شکل گیری فیلم های آلزیناته با ویژگی های منحصر بفرد را به وضوح به اثبات رسانده است.

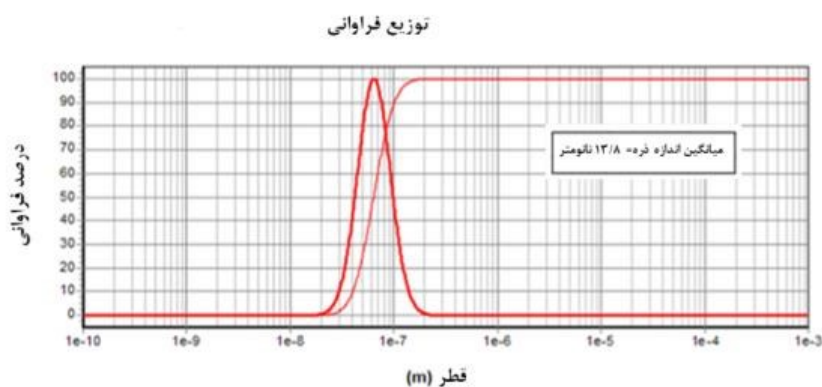
1. Amplitude

2. Height profiles

3. Root-mean-squared roughness (Rrms)

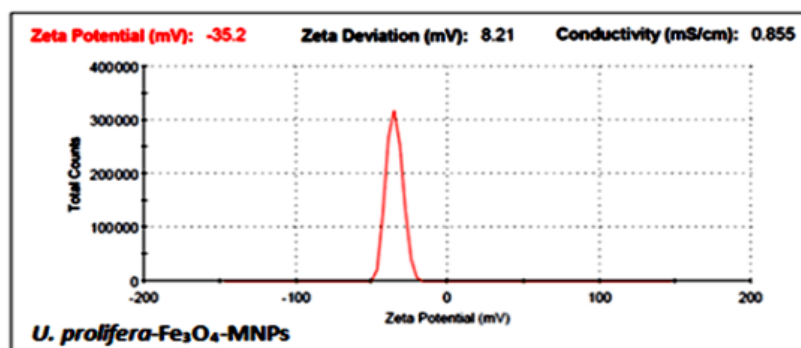
فایکونانوجاذب پلیمری بیوکامپوزیتی پایه مگنتیت به منظور کنترل بوتریفیکاسیون و حذف همزمان آلاینده‌های فسفات و نیتراژ از آب و پساب صنایع شیلاتی

الف



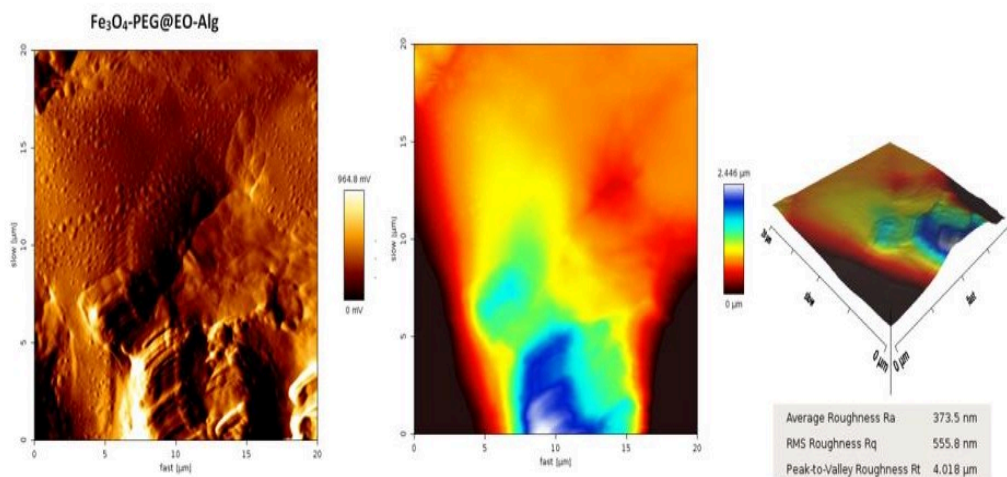
شکل ۵. نتایج حاصل از آنالیز PSA در تعیین میانگین اندازه نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی مگنتیت به کار رفته در ساختار نانویوجاذب

ب

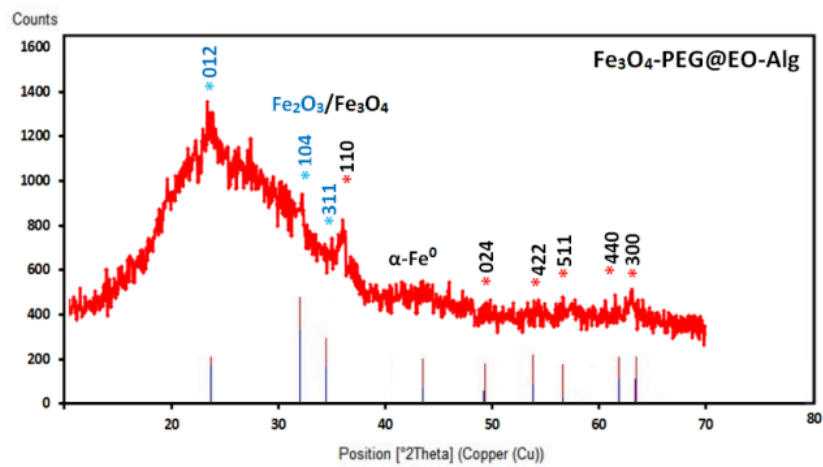


شکل ۶. برآورد مقادیر پتانسیل زتا نانوذرات مگنتیت فیکوستزی

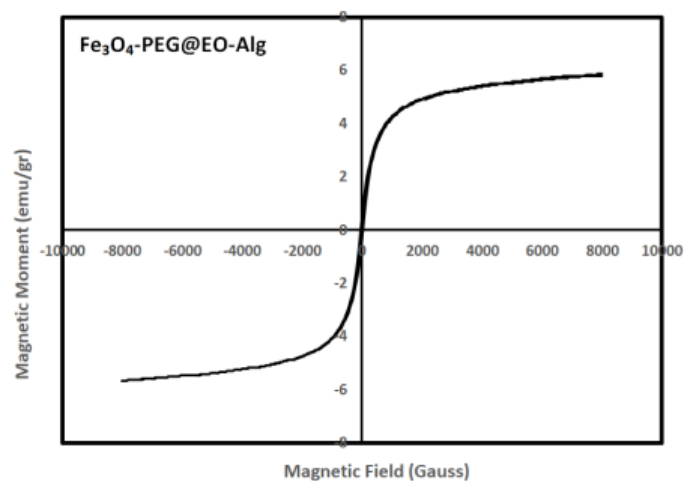
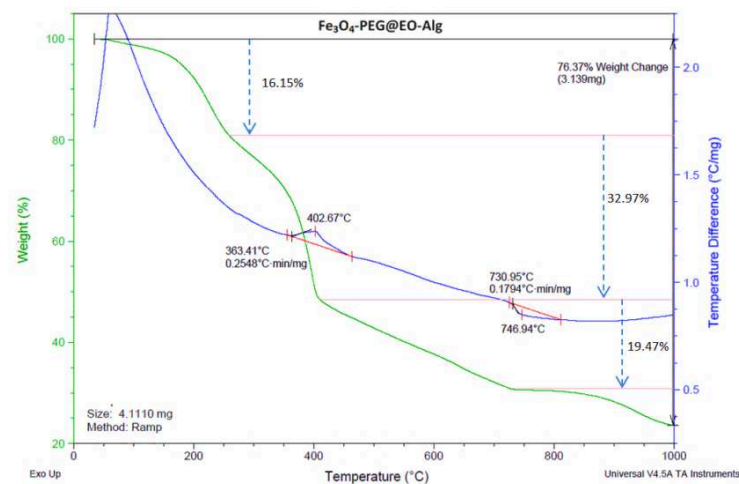
ج



شکل ۷. تصاویر AFM

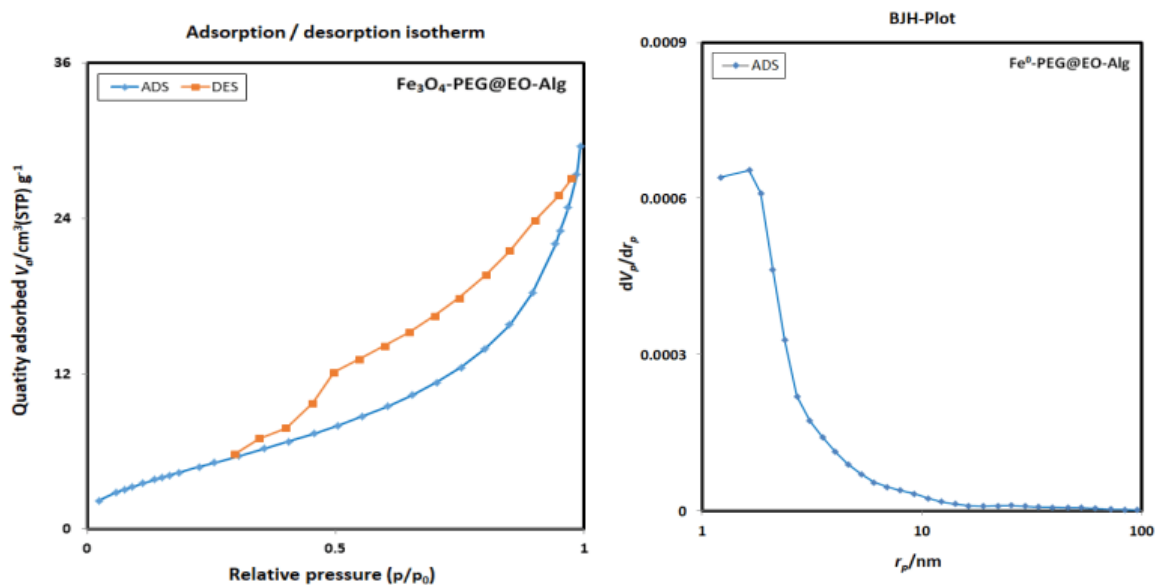


شکل ۸. تصویر XRD

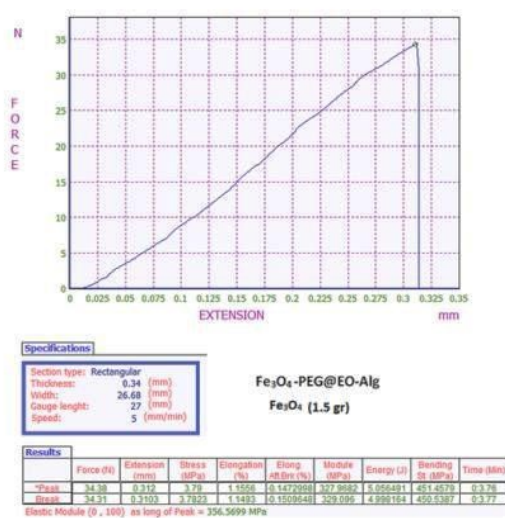


شکل ۹. منحنی های DTA/TGA، و) منحنی پسماند مغناطیسی^۱ (M-H) در دمای اتاق

فایکونانوجاذب پلیمری بیوکامپوزیتی پایه مگنتیت به منظور کنترل بوتریفیکاسیون و حذف همزمان آلاینده‌های فسفات و نیتراژ از آب و پساب صنایع شایلاتی



شکل ۱۰. نمودار جذب و واجذب ایزوترم‌های N_2 (BET) و نمودار BJH به منظور آنالیز مزوحفره‌ها



شکل ۱۱. منحنی آزمون کشش نانوفیلم جاذب بیوکامپوزیتی از نانوذرات مگنتیت در پژوهش حاضر

در تصویر ۹ منحنی آنالیز گرما وزن سنجی/آنالیز حرارتی تفاضلی (DTA و TGA) مربوط به نانوفیلیم‌های بیوکامپوزیتی جاذب محتوی نانوذرات فلزی بیوستتری مگنتیت، ارائه شده است. در این منحنی TGA، مقدار از دست‌رفت وزنی نانوبیوکامپوزیت محتوی نانوذرات اکسید آهن مگنتیت بیوستتری Bio-Fe₃O₄ MNPs در محدوده دمایی ۳۴ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برابر با ۷۶/۳۷٪ گزارش گردید، که معادل کاهش وزنی برابر با ۳/۱۳۹ mg از وزن اولیه نمونه که برابر با ۴/۱۱۱ mg بوده است. این منحنی سه مرحله متفاوت را بسته به نرخ افزایش دما نشان می‌دهد. مرحله اول از دست‌رفت وزنی معادل ۱۶/۱۵٪ را به‌واسطه افزایش دما تا ۲۴۱°C نشان می‌دهد. در این‌جا در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، از دست‌رفت وزنی سریع نانوبیوکامپوزیت مربوط به تبخیر آب جذبی و شکست ذرات ارگانیک بیوکامپوزیت بوده است. مرحله دوم از دست‌رفت وزنی معادل ۳۲/۹۷٪ را به‌واسطه افزایش دما تا ۴۰۰°C نشان می‌دهد. مقادیر از دست‌رفت وزنی نانوذرات پس از دمای ۳۰۰°C به حذف و تجزیه بیومولکول‌ها و پوشش آلی مشتق شده از ترکیبات جلبکی بر سطح نانوذرات مگنتیت بیوستتری و ترکیبات آلی بستر آلزیناته نانوبیوکامپوزیت باز گردیده است. مرحله سوم از دست‌رفت وزنی معادل ۱۹/۴۷٪ را به‌واسطه افزایش دما تا ۷۳۰°C نشان می‌دهد که می‌تواند به تجزیه ترکیبات آلی پایدارتر و دمای نسبی تجزیه گروه‌های عاملی موتیف متصل شده به سطح مواد سنتزی مرتبط باشد. در این‌جا از دست‌رفت اجزای ترکیبات گیاهی نظیر استات سلولز در دمای ۶۰۰°C به بعد رخ داده و منحنی از دمای ۷۵۰°C تا ۹۵۰°C تقریباً ثابت شده است. منحنی DTA (ب) نیز، دو پیک اشتقاقی را در این‌جا نشان می‌دهد که نخستین پیک اگروترمیک مربوط به از دست‌رفت وزنی در محدوده دمای ۴۰۲/۶۷°C به علت تجزیه عوامل پوششی گیاهی نانوذرات مگنتیت بیوستتری و ترکیبات بستر آلزیناته بوده و دومین پیک دمایی اندوترمیک نیز در محدوده ۷۴۶/۹۴°C مشاهده شده که مربوط به سیستم فازی Fe-O

است و ناشی از احتراق اجزای ارگانیک موجود در سطح نانوذرات مگنتیت می‌باشد. بدین‌گونه منحنی DTA/TGA وجود بقایای آلی و فیتوشیمیایی را در سطح بیوکامپوزیت واجد نانومگنتیت تایید نموده و درصد وزنی تقریبی نانوذرات اکسید آهن باقی مانده را بعد از افزایش دما تا بیش از ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد برابر با ۲۳/۶۳٪ برآورد نموده است. در این‌جا اگر درصد مولکول‌های آب جذب شده از کل مقادیر از دست‌رفت وزنی نمونه طی آنالیز TGA حذف گردد، کل محتوای کربنه نمونه برابر با ۶۰/۲۲٪ بوده است. نتایج آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بر نانوفیلیم‌های بیوکامپوزیتی پایه آهن به‌واسطه نمایش گرافیکی رابطه بین میدان مغناطیسی اعمال شده (H) و مغناطش القایی (M) در دمای ۳۰۰ کلوین و تحت القای بیشینه میدان مغناطیسی خارجی ۱۰۰۰۰ Oe، منحنی مغناطش بدون پسماندی را نمایش می‌دهد. بنابر نتایج ارائه شده در شکل ۱۰، منحنی مغناطش سنجی (حلقه M-H) در این نانوفیلیم بیوکامپوزیتی محتوی نانوذرات اکسید آهن، واجد شکلی سیگموئیدی و قدرت مغناطیس اشباعی (Ms) برابر با ۵/۷۸ emu/g بوده است.

در پژوهش حاضر، نتایج آنالیز BET ارزیابی دقیقی از مساحت سطحی ویژه نانوفیلیم‌های بیوکامپوزیتی مگنتیت را به‌واسطه سنجش سطح تخلخل ماده در خلال جذب چندلایه‌ای نیتروژن به‌عنوان تابعی از فشار نسبی ارائه نموده است و همانطور که در شکل ۱۱ در نمودارهای ایزوترم جذب و واجذب (BET) N₂ و نمودار BJH در ارتباط با آنالیز مزوحفره‌ها در نانوفیلیم‌های بیوکامپوزیتی ملاحظه می‌شود، مساحت سطحی ویژه نانوفیلیم بیوکامپوزیتی یاد شده بر مبنای نمودار BJH، برابر با ۲۷/۲۲ m²/g و میانگین قطر حفره‌های سطحی بر مبنای نمودار BET (سنجش میزان جذب و واجذب گاز نیتروژن)، برابر با ۹/۳۶ nm سنجش شده است (شکل ۱۰)، که با توجه به دسته‌بندی استاندارد اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC)، در دسته مواد مزوپزوس (دارای منافذی با اندازه متوسط)

قرار می‌گیرد که واجد منافذ و حفره‌هایی با طیف اندازه ۲-۵۰ نانومتر بوده و لیک مواد میکروپوروس (دارای منافذی با اندازه ریز) واجد حفره‌هایی با ابعادی کمتر از ۲ نانومتر بوده‌اند، در مقابل، مواد ماکروپوروس (دارای منافذی با اندازه بزرگ) نیز دارای ابعادی بزرگتر از ۵۰ نانومتر می‌باشند.^{۲۳} نتایج آزمون کشش اعمال شده بر نانوفیلیم‌های بیوکامپوزیتی در شکل ۱۱ ارائه شده و واجد جدول خصوصیات کششی نانوفیلیم مشتمل بر اندیسهای ضریب کشش (E)، درصد کشیدگی، استرس، درصد کشیدگی در نقطه پارگی و مقاومت کشش نیز است.

نتایج جذب آلاینده‌های نیتراژ، نیتريت و فسفات توسط نانوجاذب‌ها

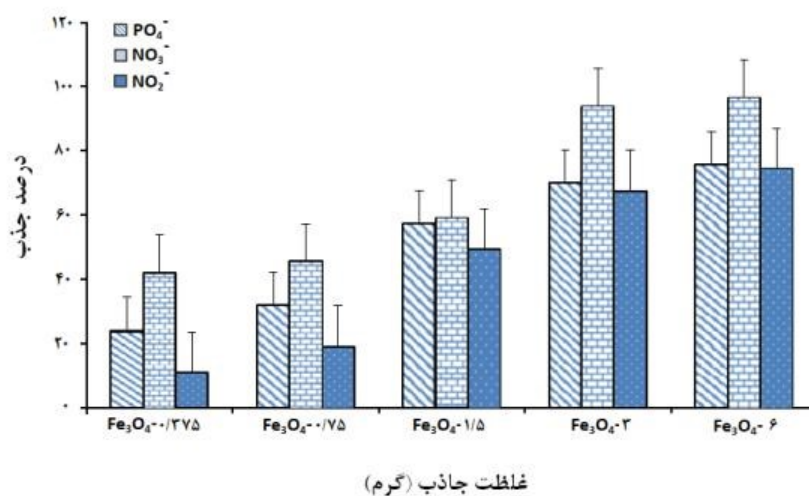
در مطالعه حاضر، اثر دوز مصرفی از نانوجاذب بیوکامپوزیتی محتوی نانوذرات فلزی بیوستتری مگنتیت، در حجم ۵۰ میلی‌لیتر از محلول آبی حاوی نمک پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات، نیتراژ پتاسیم و نیتريت سدیم با $\text{pH}=7$ در یک بازه زمانی یک ساعته (۶۰ دقیقه) ارزیابی شد. همانطور که در شکل ۱۲-الف ملاحظه می‌شود، درصد جذب یون‌های فسفات، نیتراژ و نیتريت توسط نانوفیلیم جاذب بیوکامپوزیتی پایه مگنتیت، تابع روندی وابسته به غلظت بوده و با افزایش دوز غلظتی از نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4 -NPs) در طیف غلظتی ۰/۳۷۵ تا ۶ گرم در ساختار نانوفیلیم جاذب سنتزی، روند یون‌پالایی نیز ارتقا چشمگیری یافته است. با این حال بالاترین درصد جذب مربوط به حذف یون‌های نیتراژ بوده که در غلظت‌های بالای نانوذرات اکسید آهن (۳-۶ گرم) در نانوجاذب برابر با ۹۳/۸٪ و ۹۶/۵٪ گزارش شده و پس از آن، فسفات (۶۹/۹٪ و ۷۵/۷٪) نسبت نیتريت (۶۷/۵٪ و ۷۴/۳٪) مقادیر بالاتری را ارائه نمودند. در ارتباط با ظرفیت تعادلی حذف و جذب آلاینده‌های غیرآلی یونی فسفات و نیتراژ از محیط آبی توسط نانوجاذب، همانطور که در شکل ۱۲-ب ملاحظه می‌شود، ظرفیت

جذب آلاینده‌ها با افزایش غلظت نانوذرات در ساختار نانوجاذب و دوز مصرفی آن، روند افزایشی داشته است که احتمالاً ناشی از رسیدن به تعادل جذب به واسطه اشباع سایت‌های فعال در سطح نانوجاذب بوده است. و لیک، در غلظت‌های پایین نانوجاذب، سایت‌های فعال کمتری برای جذب آلاینده در دسترس بوده و آنالیت‌ها به آسانی سایت‌های فعال را اشغال نموده‌اند، به‌علاوه در دوزهای بالاتر، فرآیند اشباع سریع‌تر رخ داده و متعاقباً درصد جذب نیز با افزایش واحد mass نانوجاذب در مقابل سطوح در دسترس آنالیت، افزایش معنی‌داری را نشان داده است. در این‌جا، بیشینه ظرفیت حذف آلاینده‌های غیرآلی یونی در دو غلظت بالای نانوذرات مگنتیت (۳ و ۶ گرم) در ساختار نانوجاذب، به ترتیب در مورد یون‌های نیتراژ (۱۳۷/۶ و ۱۴۱/۶ میلی گرم بر گرم) < یون‌های نیتريت (۱۱۴/۳ و ۱۲۵/۸ میلی گرم بر گرم) < یون‌های فسفات (۸۳/۲ و ۹۰/۱ میلی گرم بر گرم) بوده است. در بررسی اثرات زمان مواجهه نانوجاذب‌ها با آلاینده‌های فسفات و نیتراژ، شکل ۱۲-ج، وابسته به زمان بودن این فرآیند جذب را تایید می‌نماید. در این‌جا، زمان مواجهه و شیک شدن محلول آبی محتوی نانوجاذب‌ها برای افزایش سطح تماس با نمک آلاینده‌ها از ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه متغیر بوده و غلظت مصرفی از جاذب خود بیشینه غلظت (نانوبیوکامپوزیت محتوی نانومگنتیت ۶ گرمی) بوده است. همانطور که در شکل ۱۲-ج ملاحظه شد، حداکثر یون نیتراژ مصرفی (۹۶/۵٪) توسط این جاذب در واحد زمان سریع‌تر از بیشینه جذب فسفات (۸۵/۷٪) و نیتريت (۸۴/۳٪) بوده است. ولیکن رسیدن به زمان تعادلی برای یون‌های نیتراژ و فسفات ۶۰ دقیقه، ولی برای یون نیتريت ۹۰ دقیقه برآورد گردید. این نتایج نشان داد که سریع‌تر بودن جذب یون‌های نیتراژ و فسفات توسط نانوجاذب می‌تواند متاثر از فراوانی سایت‌های جذب فعال بر سطح نانوجاذب و نیروی محرکه موثر برای انتقال جرم در مرحله اولیه فرآیند جذب بوده باشد. در بررسی اثرات مقاومت یونی در مواجهه نانوجاذب‌ها با آلاینده‌های فسفات

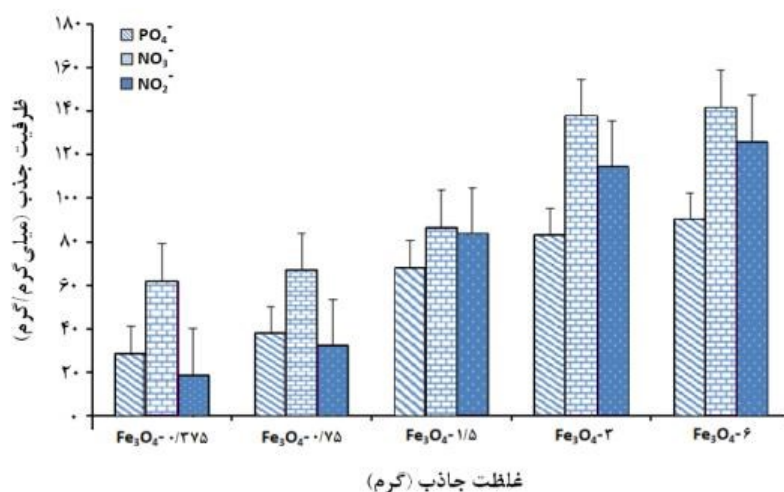
در دوزهای بالا، درصد جذب آلاینده‌ها توسط نانوجاذب کاهش معنی‌داری داشته است. از منظر تاثیرپذیری از اثرات شوری در آزمون بالاترین سطح از نمک نیز، بیشترین تداخل و کاهش جذب به ترتیب مربوط به یون‌های نیتریت ($38\%/2$) < فسفات ($39\%/6$) < نیترات ($51\%/1$) بوده است.

و نیترات به واسطه تراحم شوری (افزودن نمک کلرید سدیم $0-20\%$ حجمی/وزنی))، نتایج در شکل ۱۳-الف نشان داد که اثرات شوری بر کارایی جذب آلاینده‌های تحت مطالعه در بیشینه غلظتی نانوذرات آهن (۶ گرم) جاذب، تابع روندی وابسته به غلظت نمک بوده و با افزایش دوز نمک و بالاخص

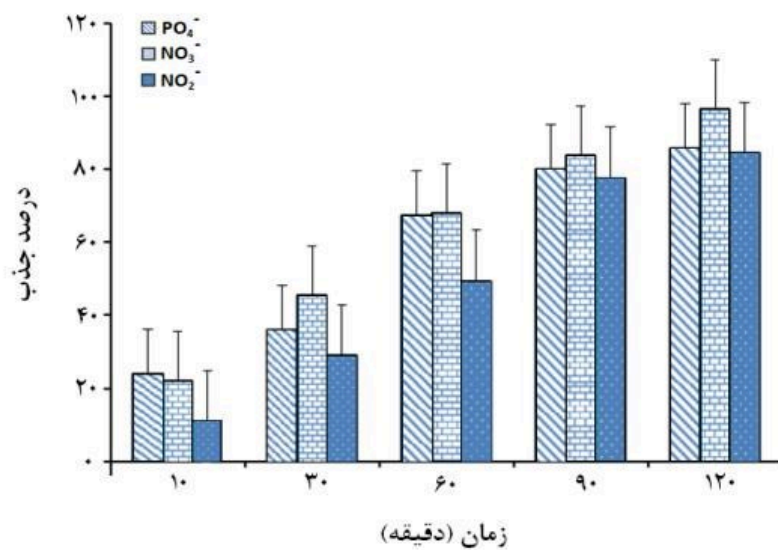
الف



ب



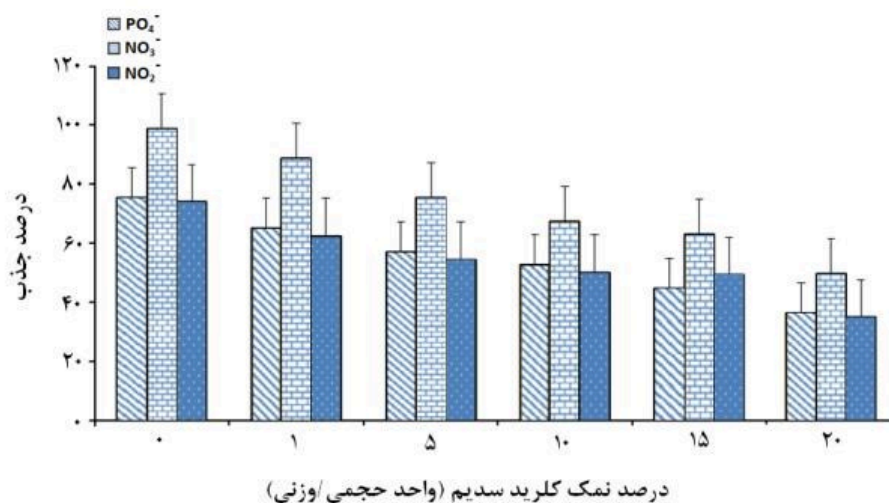
ج



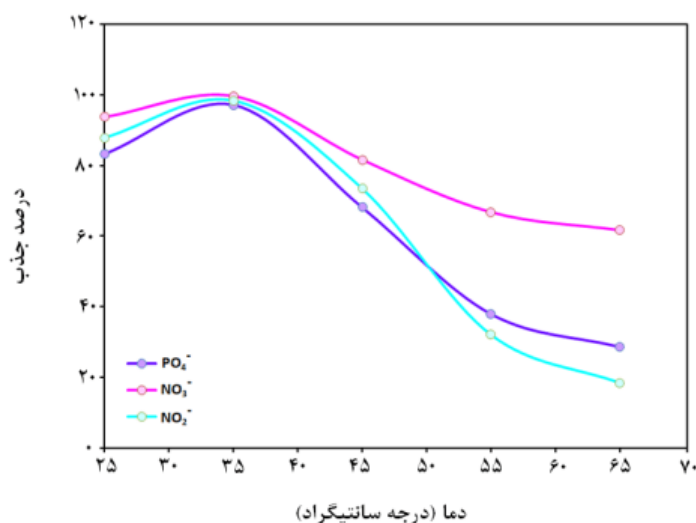
میلی گرم بر گرم) با دوز موثره نانوذرات آهن در طیف غلظتی، (ج) اثرات زمان مواجهه (۱۰-۱۲۰ دقیقه) نانوجاذب‌ها بر درصد جذب یون‌های فسفات و نیتراته

شکل ۱۲. الف) رابطه درصد جذب یون‌های فسفات، نیترات و نیتريت توسط نانوفيلم جاذب بیوکامپوزیتی پایه مگنتیت با دوز موثره نانوذرات مگنتیت (۳۷۵/۰-۶ گرم)، ب) رابطه ظرفیت جذب یون‌های نامبرده (بر حسب

الف



ب



شکل ۱۳. اثرات پارامترهای محیطی بر کارایی جذب نانوجاذب بیوکامپوزیتی، الف) اثرات غلظت نمک (%), اثرات دمای آب (۲۵-۶۵ درجه سانتی‌گراد), بر حجمی/وزنی) بر درصد جذب یون‌های فسفات، نیترات و نیتريت توسط نانوفيلم جاذب، ب) اثرات دمای آب (۲۵-۶۵ درجه سانتی‌گراد), بر درصد جذب یون‌های نامبرده

توانسته‌اند، درجات بالاتری از مقاومت یونی نسبت به دما در فرآیند جذب این نوع نانوجاذب را به نمایش گذارده و در بیشینه دمایی 65°C نیز کارایی جذب را تا سطح $62/6\%$ حفظ نمایند. در پژوهش حاضر، اعتبارسنجی اثرات زمان مواجهه بر جذب آلاینده‌های فسفات و نیتراته توسط نانوجاذب‌ها توسط مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم^۳، کنترل و ارزیابی گردید (جدول ۳). در بررسی اثرات زمان مشخص شد که رسیدن به تعادل جذب هر سه آلاینده تحت بررسی، در زمان ۶۰ دقیقه رخ داده است، لذا زمان جذب ۶۰ دقیقه برای ایزوترم‌های جذب انتخاب گردید تا از دستیابی به تعادل جذب اطمینان حاصل آید. همانطور که در معادله خط این مدل‌ها در جدول ۳ ملاحظه می‌شود، مقادیر کمی شاخص‌هایی نظیر، ظرفیت بیشینه جذب q_e (mg/g)، ظرفیت تعادلی جذب در واحد زمان q_t (mg/g)، ضریب ثابت معادله خط شبه مرتبه اول k_1 (min^{-1})^۱ و ضریب ثابت معادله خط شبه مرتبه دوم k_2 (g/mg/min) محاسبه و ارائه شده است.

نتایج ارائه شده در شکل ۱۳-ب، اثرات تغییرات دمای آب در این پژوهش را بر کارایی جذب آلاینده‌های فسفات، نیترات و نیتريت توسط نانوفيلم‌های جاذب پایه مگنتیت نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل ملاحظه شد، با افزایش دمای آب از 25°C تا 35°C ، کارایی جذب آلاینده‌ها توسط نانوجاذب با بیشینه غلظتی از نانوذرات مگنتیت (۶ گرم)، نسبت به یون‌های نیترات، نیتريت و فسفات به ترتیب از $95/8\%$ و $89/3\%$ و $86/1\%$ به سطح $100/2\%$ ، $99/5\%$ و $97/6\%$ ارتقا یافته بود. این اثرات احتمالاً ناشی از افزایش سطح تحرکات و فعالیت‌های واکنشی بین یون‌های آلاینده و سایت‌های فعال در سطح نانوجاذب بوده است، ولیکن این وضعیت به ماهیت اگزوترمیک^۱ جذب یون‌های فسفات و نیتراته توسط این نوع از نانویوجاذب نیز اشاره دارد. با این حال کارایی جذب در دماهای بالاتر از 35°C کاهش چشمگیری را نشان داد که می‌تواند نشان دهنده القای ناپایداری یونی و تشکیل کمپلکس جاذب با یون‌های فسفات و نیتراته متأثر از دمای بالا در محیط‌های آبی باشد. در این بین، تنها یون‌های نیترات بوده‌اند که

1. Exothermic nature of ion adsorption

از نانوجاذب‌های بیوکامپوزیتی محتوی نانوذرات بیوستیزی مگنتیت به‌نحو مطلوبی انجام پذیرفته است. در مورد یون‌های نیتراژ و نیتريت مدل ایزوترمی دوبینین-رادوشکویچ نیز توانست الگوی جذب یونی توسط نانوجاذب‌ها را بنابر شاخص‌های محاسباتی R^2 و q_s به‌نحو مطلوبی پیش‌بینی نماید، اما در مورد یون‌های فسفات در پیش‌بینی الگوهای جذبی نسبت به دو مدل دیگر ضعیفتر عمل نمود. لذا با توجه به این نتایج به روشنی می‌توان دریافت که الگوهای جذبی یون‌های فسفات در این نانوجاذب، عمدتاً الگویی جذب تک لایه بوده، ولیک جذب نیتراژ و نیتريت تابع هر دو الگوی جذب تک لایه و چندلایه بوده است. نهایتاً انرژی آزاد (E) محاسباتی در این مطالعه نیز مقادیر کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول را گزارش نمود.

نتایج نشان می‌دهد، مدل سینتیکی جذب برای هر سه نوع آلاینده نیتراژ، فسفات و نیتريت تابع مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بوده است، زیرا مقادیر ضریب همبستگی R^2 و q_e در این مدل نسبت به مدل شبه مرتبه دوم مقادیر بالاتری، برای جذب هر سه نوع یون تحت مطالعه را نشان داده است. اعتبارسنجی فرآیند جذب آلاینده‌ها توسط نانوجاذب‌ها نیز توسط مدل‌های ایزوترمی نظیر لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادوشکویچ^{۳۶}، ارزیابی شد که نتایج حاصله نشان داد که براساس محاسبات مبتنی بر معادلات ارائه شده در جدول ۲، ایزوترم‌های جذب فسفات از مدل لانگمویر و فروندلیچ تبعیت می‌کند، زیرا ضریب همبستگی R^2 آن نسبت به دیگر مدل‌ها بالاتر محاسبه شد. برای نیتراژ هر سه مدل ضریب همبستگی بالا را نشان دادند، با این حال محاسبه شدت جذب ($10 > n > 1$) در مدل ایزوترمی فروندلیچ تایید نمود که فرآیند جذب نیتراژ توسط این نوع

جدول ۳. نتایج مربوط به مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در عملکرد نانوبیوکامپوزیت‌های جاذب پایه مگنتیت در جذب آلاینده‌های یونی فسفات و نیتراژ

نیتريت	نیتراژ	فسفات	پارامترها	مدل سینتیک جذب
۱۸/۴۶	۶۱/۶۸	۲۸/۶	$q_e (mg/g)$	شبه مرتبه اول
۰/۰۰۳	۰/۰۳۷	۰/۰۰۲	$K_1 (min^{-1})$	
۰/۹۹۴	۰/۹۹۶	۰/۹۹۳	R^2	
۸/۶۹	۱۷/۰۰	۱۸/۰۷	$q_e (mg/g)$	شبه مرتبه دوم
۰/۶۹۴۲	۰/۶۶۱	۰/۵۹۳۵	$K_2 (g/mg/min)$	
۰/۹۷۱۶	۰/۹۶۴۹	۰/۹۳۳	R^2	

بحث

سنتر نانوفیلم جاذب بیوکامپوزیتی

رویکرد ارائه شده در این پژوهش نشان داد که سنتر سبز نانوجاذب‌های بیوکامپوزیتی پایه نانواهن، از منظر سازگاری با محیط زیست، تجزیه‌پذیری و توان بالقوه در حذف آلودگی غیرآلی شایع در صنایع آبریز پروری، فناوری مؤثری را در زمینه تصفیه آب و پساب ارائه می‌دهد که قابل تعمیم

به دیگر حوزه‌های صنعتی غذایی-دارویی مرتبط با تولیدات نانوپلیمرهای جاذب نیز خواهد بود. با توجه به ریزدانگی نانوذرات مگنتیت بیوستیزی در ساختارنانوجاذب معرفی شده، تاریخچه تحقیقات اخیر در ارتباط با نانوبیوکامپوزیت‌های مغناطیسی نیز اذعان نموده‌اند که چنانچه نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی نظیر مگنتیت، هماتیت و یا ماگمیت به‌عنوان یک تقویت‌کننده در ساختار

ماتریکس‌های پلیمری کامپوزیتی جایگذاری شوند و تک‌دومینه شدن ذرات اکسید آهن آنان در زیر اندازه بحرانی کمتر از ۱۵ نانومتر شکل گرفته باشد، خصوصیات سوپر پارامغناطیسی در کامپوزیت نهایی نیز مشاهده گردیده و می‌توانند در یک خط مستقیم در جهت میدان مغناطیسی خارجی جهتگیری القایی را ابراز نمایند و توان مغناطیس‌پذیری بالاتری را ارائه دهند^{۴۴}. لذا میانگین اندازه ذرات آهن در پلیمر نهایی جاذب شاخص کلیدی در تعیین رژیم سوپر پارامغناطیسی آن است. زیرا یکی از معضلات گزارش شده در سنتز نانوجاذب‌های پایه آهن ممانعت از هم‌تجمعی نانوذرات و توزیع همگن آن‌ها در ساختار نهایی جاذب است. لذا رویکرد پیشنهادی این پژوهش، بهره‌گیری از روش هم‌ترسیمی دو مرحله‌ای در سنتز نانوجاذب بوده است، به نحوی که نخست، سنتز نانوذرات آهن مگنتیت در یک محیطی بازی ($\text{pH} > 8$) به روش بیوستنز و به واسطه شلاته شدن یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} توسط گروه‌های عاملی کربوکسیلی ($\text{C}=\text{O}$) مشتق شده از ترکیبات عصاره جلبکی و تشکیل پیوندهای $\text{COO}^-\dots\text{Fe}^{2+}$ و $\text{COO}^-\dots\text{Fe}^{3+}$ و آزادسازی H^+ و همچنین OH^- از NaOH در اثر گرما، به صورت رسوب سیاه‌رنگ Fe_3O_4 احیا گردیده و با کنترل دمایی اندازه آن‌ها در محدوده ریزذره پیش از ورود به پلیمر بیوکامپوزیتی نهایی، به اجرا گزارده شود، سپس این نانوذرات آهن با ذرات سدیم آلزینات همراه شده و توسط اولتراسونیک در کل ساختار بیوپلیمر نهایی به‌طور همگن توزیع گردند و نانوجاذب بیوکامپوزیتی حاصل به روش کوپلیمریزاسیون تحت دمای بالا تولید گردد. در این رویکرد، دافعه الکترواستاتیک بین ذرات آهن و آلزینات سدیم پایداری نانوجاذب را تضمین نموده و از تجمع ذرات و کلوخه‌ای شدن آن‌ها ممانعت به عمل می‌آورد، زیرا در این مرحله، ذرات آلزینی به صورت یک آگزوپوشش، نانوذرات Fe_3O_4 را در برگرفته و به واسطه جاذبه الکترواستاتیک بین گروه‌های کربوکسیلی آلزینات با بار منفی و یون‌های آهن با بار مثبت، ساختار بیوپلیمری نانواهن-آلزینات را به فرم

پایدار نگه می‌دارند^{۴۵}. با این حال در برخی دیگر گزارش‌ها نظیر Kloster^{۳۸} و همکاران^{۳۸}، محققین روش‌های سنتزی تک مرحله‌ای و هم‌ترسیمی نانواهن در بستر آلزینات را نیز پیشنهاد نموده‌اند. افزون بر این، تحقیقات اخیر نشان داده است که برهمکنش بین آلزینات و اکسید آهن وابسته به pH نیز بوده است، زیرا نقطه ایزوالکتریک نانوذرات Fe_3O_4 در حوالی $\text{pH} \approx 6.85$ بوده و در pH های زیر این نقطه، سطح نانوذرات Fe_3O_4 عمدتاً بار مثبت می‌گیرند که بخاطر تشکیل گروه‌های FeOH^{2+} است، اما در بالای این نقطه ایزوالکتریک، سطح آهن مگنتیت انباشته از بار منفی گردیده که خود ناشی از تشکیل گروه‌های FeO^- است^{۴۶}. همان‌گونه که در تصاویر سه بعدی AFM مشهود است، با افزایش غلظت نانوذرات آهن و تجمعات آن در سطح بیوکامپوزیت، نسبت شاخص R_a در کامپوزیت ارتقا یافته که در مورد این نانوجاذب، بالاتر بودن این شاخص متأثر از کریستالیزاسیون و باز تبلور نانوذرات آهن در بستر کامپوزیت حین اتصال با گروه عاملی COO^- در ماکرومولکول‌های آلزینات و تشکیل کریستال‌های پایدار با ساختارهای منظم و بعضاً جعبه تخم مرغی بوده است که در طی فرآیند خشک شدن کامپوزیت شکل گرفته‌اند و می‌تواند به واسطه افزایش مساحت سطحی به افزایش جذب آب و هدایت بهتر پروتن‌ها در غشای سطحی نانوجاذب‌های بیوکامپوزیتی منتهی گردند^{۴۷}. لذا بنابر نتایج ارائه شده در میکروگراف‌های AFM، حضور تجمعات کریستاله نانوذرات آهن در سطح فیلم و افزایش کمیت و اندازه آن‌ها به صورت تابعی از غلظت در ماتریکس پلیمره تایید گردید. افزون بر این، نتایج منحنی DTA/TGA در پژوهش حاضر در توافق با یافته‌های Alamier^{۴۱} و همکاران^{۴۱} نشان دهنده پایداری محیطی و مقاومت دمایی بالای نانوبیوکامپوزیت سنتز شده نیز است که احتمالاً ناشی از تشکیل پیوندهای یونی بین نانوذرات مگنتیت و زنجیره‌های پلیمری آلزینات در بستر بیوکامپوزیت بوده است. مواد نانوبیوکامپوزیتی مغناطیسی از دو بخش اصلی ماتریکس پلیمری دیامغناطیس

(غیرقابل تأثیرپذیری در میدان خارجی) و نانوذرات مغناطیسی تشکیل شده‌اند که این نانوذرات در ابعاد بسیار کوچک (زیر ۲۵ نانومتر برای مگنتیت) به صورت تک‌دامنه عمل کرده و رفتار سوپرپارامغناطیسی شامل نیروی مغناطیس‌زدای ناچیز (H_c)، پسماند صفر و عدم تجمع مغناطیسی در دمای اتاق را از خود نشان می‌دهند.^{۴۸} نتایج آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) این نانوفیلیم‌های جاذب تأیید نمود که نانوذرات آهن در بستر بیوکامپوزیت آلزیناته به دلیل اندازه ریز ذرات خود و افزایش فراوانی مولکول‌های مغناطیسی درون تک دامنه، توانسته‌اند به رفتار سوپرپارامغناطیسی دست یابند.^{۴۹} نتایج ارائه شده از قدرت مغناطیس اشباعی نانوجاذب تحت مطالعه ($\sim 6 \text{ emu/g}$)، در قیاس با نانوذرات مگنتیت بیوسنتزی بالک و فاقد پلیمریزاسیون آلزیناته ($34/08 \text{ emu/g}$)، که سابقاً توسط مشجور و همکاران^{۲۴، ۲۶} گزارش گردیده بود، نشان داد که این نانوجاذب از توان مغناطیس اشباعی بسیار ضعیف‌تری برخوردار است که این مسئله می‌تواند ناشی از بالابردن نرخ تقلیل اندازه ذره‌ای نانوذرات آهن و افزایش پیوسته مساحت سطحی باشد.^{۵۰} از منظر ترمودینامیک نیز، زمانی که انرژی ذرات و مولکول‌های مغناطیسی شده در درون دامین‌های (دامنه) مغناطیسی با انرژی گرمایی قیاس‌پذیر گردند، نوسانات گرمایی آن‌ها، به میزان قابل توجه و معنی‌داری کل ممان و گشتاور مغناطیسی را در میدان القایی کاهش خواهند داد^{۴۹}، لذا در حالت معمول، خصوصیات مغناطیسی این نانومواد نسبت به مواد بالک همتای‌شان کمتر بوده و این امر می‌تواند ناشی از وقوع بی‌نظمی‌هایی در اسپین سطحی و یا اثرات چرخش‌های ناگهانی اسپینی، در نتیجه افزایش نسبت سطح به حجم به دنبال کاهش سایز ذره‌ای در مقیاس‌های نانویی باشد^{۵۰-۵۱}. به علاوه، در مورد نانوذرات بیوسنتتیک مگنتیت در پژوهش حاضر، اگرچه آلزینات پوش‌شدن نانوذرات در ساختار نانوبیوکامپوزیت نهایی، در طول آزمون VSM تا حدودی مانع از مغناطش‌پذیری بهینه آن‌ها گردیده است، زیرا در این

حالت شعاع هیدرودینامیکی موثر نانوذرات مگنتیت بسیار بزرگتر از شعاع هسته‌ای آن‌ها بوده است^{۵۲}، اما به دلیل ارجحیت برخی مزایا نظیر محافظت از اکسیدشدن به Fe_2O_3 و یا ضعیف‌ترشدن خواص مغناطیسی نسبت به دیگر اکسیدهای آهن گزارش شده^{۳۸}، کماکان مورد توجه است، زیرا نانوذرات مگنتیت اساساً بسیار نسبت به حضور اکسیژن حساس بوده و سریعاً به ماگمیت و یا زیروضعیت‌های سری مگنتیت-ماگمیت اکسید می‌شوند. به علاوه، در ساختار این نانوبیوفیلیم پلیمری، نانوذرات Fe_3O_4 با رشته‌های ماکرومولکول آلزینات به مانند میوه بر درخت پیوند شده‌اند و اگر این اتصال کامل نبود، تضعیف توان مغناطش‌پذیری کمتر رخ داده بود. از منظر نتایج آنالیز BET نیز، نانوفیلیم جاذب بیوکامپوزیتی پایه آهن سنتز شده، واجد منافذ مزوپوروس بوده که این یافته در توافق با گزارش Tesnim و همکاران^{۵۳} در ارتباط با نانو آهن صفر ظرفیتی بوده است. همانطور که در نتایج آزمون کشش نانوفیلیم‌های جاذب مشاهده شد، به دلیل حضور گلیسرول در ساختار نانوفیلیم و افزایش نرخ انعطاف‌پذیری، نرخ استرس‌کشش و ضریب یانگ^۱ در این نوع نانوفیلیم پایین بوده که این امر در توافق با گزارش Kloster و همکاران^{۳۸} نیز بوده است. از نقطه نظر نرخ پارگی در نقطه کشش نیز، در ماتریکس آلزیناته پلاستیکی شده فاقد نانوذرات گزارش شده در تحقیق Kloster و همکاران^{۳۸}، در قیاس با نمونه ماتریکس آلزیناته واجد نانوذرات مگنتیت تحقیق حاضر، کشیدگی فیلم در زمان اعمال نیرو، نرخ کاهشی داشته است که این امر می‌تواند ناشی از پدیده افتراق/تراوش^۲ و کاهش شایان توجه پیوندهای درون‌مولکولی و بین‌مولکولی در شبکه آلزیناته باشد^{۳۹}.

اما از آنجاکه در این جا، هیچ نوع تراوشی از گلیسرول در فیلم‌های پلاستیکی شده واجد نانومگنتیت، مشاهده نشد، افتراق یا جداشدگی فازی در دامین غنی از گلیسرول و یا غنی از آلزینات احتمالاً توجیه بروز این رفتار بوده است،

1. Young's modulus

2. Segregation/Exudation

همان گونه که سابقاً در نمونه های بیوکامپوزیتی کیتوزانی بروز این رخداد گزارش شده است^{۵۴}. اما تشکیل ساختارهای کریستاله آلزینات نیز فاکتوری موثر بر بروز رفتارهای مکانیکی است. زیرا با افزایش غلظت نانوذرات فلزی در فیلم های آلزیناته واجد نانومگنتیت، ضریب کشش کاهش یافته و به تبع درصد کشیدگی و مقاومت کشش فیلم نیز کاهش یافته بود که این رفتار می تواند ناشی از برهمکنش نانوذرات مگنتیت با بارمغنی گروه های عاملی کربوکسیلات در ساختار آلزینات بوده باشد که نهایتاً بروز برهمکنش های پلیمر-پلیمری را کاهش داده و پاسخ های کششی فیلم را تضعیف نموده است. به علاوه وجود گلیسرول و نانوذرات فلزی نیز هر دو اثرات مشابه ای بر رفتارهای مکانیکی کامپوزیت و کاهش مقاومت کششی آن داشته اند. از منظر درصد کشیدگی فیلم در نقطه پارگی هم، با افزایش غلظت نانوذرات، مقدار این شاخص در فیلم ها افزایش یافته بود، اما منشاء بروز این رفتار احتمالاً ناشی از توسعه پیچیدگی مورفولوژیکی نانوفیلم توسط سوسپانسیون نانوذرات مگنتیت بوده است.

جذب آلاینده های نیترا ته و فسفات ه توسط نانوفیلم های جاذب

در مطالعه حاضر، کارایی موثر نانوجاذب های بیوکامپوزیتی آلزیناته پایه مگنتیت، در فرآیند آلاینده زدایی یون های غیرآلی (نیترا ته و فسفات ه) مرسوم در صنعت آبی پروری، برای کاربری در امر تصفیه آب و پساب و ایجاد شرایط بالقوه ممانعت از بروز پدیده یوتریفیکاسیون در فاز آبی این سیستم ها تایید گردید. نتایج بدست آمده نشان داد، درصد جذب یون های آلاینده توسط نانوفیلم های جاذب با افزایش غلظت جاذب و زمان مواجهه جاذب با آلاینده افزایش یافته، ولیکن در مورد پارامترهای محیطی نظیر شوری این تاثیرات منفی بوده و افزایش شوری با ایجاد تراحم و رقابت با یون های هدف، منجر به کاهش توان و کارایی جذب گردیده است. زیرا در فرآیند جذب یون ها، صرف نظر از نوع یون، ابتدا

نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین نانوجاذب ها و یون ها ایجاد شده و در ادامه، واکنش ها و برهمکنش های تعویض یونی بین لایه سطحی جاذب و محلول محتوی مخلوط یون ها رخ می دهد که نهایتاً منجر به نوعی یون پالایی انتخابی توسط نانوجاذب خواهد شد^{۵۵}. در این جا، اثرات رقابتی یون های سدیم Na^+ موجود در محلول آبی در اشغال سایت های فعال جذب بر سطح نانوذرات مگنتیت موجود در نانوجاذب یاد شده در خلال برهمکنش های کاتیونی π -می باشد. لذا وجود درصد هایی از شوری در آب های ورودی به مراکز تکثیرشیلاتی می تواند بر کارایی این نوع نانوجاذب بیوکامپوزیتی محتوی نانوذرات مگنتیت تاثیرگذار بوده، ولیک در غلظت های پایین نمک ۱-۵٪ اثرات ممانعتی جذب چندان شایان توجه و معنی دار نیست. اما اثرات افزایش دما بر توان جذب این نانوجاذب محدودتر بوده و تنها افزایش دما تا دمای $35^{\circ}C$ بر جذب اثرات القایی داشته و دماهای بالاتر تاثیر معکوس و کاهشی بر جذب را نشان داده اند. لذا در جذب آلاینده های غیرآلی از آب و پساب توسط این نانوجاذب، ایجاد محدودیت های دمایی، انتخابی صحیح برای بهبود کارایی جاذب و ارتقای سطح بهره برداری های اقتصادی از این محصول در مراکز تکثیر و پرورش شیلاتی خواهد بود. نتایج ارائه شده نشان می دهد، مدل سینتیکی جذب برای هر سه نوع آلاینده نیترا ته، فسفات و نیتريت تابع مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بوده و این مدل توانسته بخوبی اثرات شیمی سطحی نانوجاذب ها بر فعال سازی سایت های جذب را برای اشغال توسط آنالیت های تحت مطالعه توصیف نماید. در ادامه اعتبارسنجی فرآیند جذب آلاینده های فسفات ه و نیترا ته توسط این نانوجاذب نیز توسط مدل های ایزوترمی نظیر لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادوشکویچ^{۳۶}، کنترل و ارزیابی گردید. در مدل ایزوترمی لانگمویر الگوی تک لایه ای از جذب آزمایشی آلاینده ها در سایت های فعال نانوجاذب بدست آمده و در مدل ایزوترمی فروندلیچ درجات هتروژنوس بودن سطح نانوجاذب و متعاقب آن، فرآیند جذب چندلایه ای آلاینده ها توسط

نانوجاذب‌ها ارزیابی شده است^{۵۶}. مدل ایزوترمی دوینین-رادوشکویچ نیز، با سطح نیروهای واندروالس در الگوهای جذبی چندلایه‌ای در ارتباط بوده است^{۵۶-۵۸}. با این حال، این مدل‌ها قادر به ارائه مکانیسم‌های احتمالی برای فرآیند جذب نیستند، ولیک سطح انرژی آزاد (E) در آن‌ها در ارزیابی کارایی مدل لحاظ گردیده است. همانطور که در بخش نتایج ارائه شد، ایزوترم‌های جذب فسفات توسط این نوع نانوجاذب از مدل لانگمویر و فروندلیچ تبعیت نموده و الگوهای جذبی یون‌های فسفاته توسط آن عمدتاً الگویی جذب تک لایه بوده است، ولیکن در فرآیند جذب نیترات و نیتريت هر سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادوشکویچ ضریب همبستگی بالا را نشان داده اند و فرآیند جذب آن‌دو تابع هر دو الگوی جذب تک لایه و چندلایه بوده است^{۳۶}. از منظر انرژی آزاد محاسباتی در این مطالعه نیز، مقادیر E کمتر از ۴۰ کیلوژول بر مول محاسبه گردید که در مطالعات دیگر محققین نیز گزارش شده است^{۳۶}. همسو با نتایج این پژوهش، Sereshti و همکاران^{۵۹}، سنتز نانوجاذبی مبتنی بر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن مگنتیت آراسته به اکسیدگرافن و اصلاح شده توسط نانوذرات استرانتیوم (MGO-Sr) را گزارش نمودند که برای حذف کارآمد یون‌های نیترات و فسفات از نمونه آب رودخانه و پساب طراحی شده بود. فرآیند جذب در این نانوجاذب، تابع مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترمی جذب لانگمویر بوده است و بیشینه ظرفیت جذب آن مطابق بر مدل لانگمویر برای یون‌های نیترات و فسفات به ترتیب برابر با ۳۵۷/۱۴ و ۲۳۸/۰۹ میلی گرم بر گرم ارزیابی شد. پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی منطبق بر معادله Van't Hoff نیز ماهیت اگزوترمیک این نانوجاذب در طول فرآیند جذب و مکانیسم جذب فیزیکی آن را تایید نمود^{۶۰}. در تحقیق مشابه دیگر Rashidi Nodeh و همکاران^{۳۶}، حذف کارآمد ۷۴-۹۰٪ یون‌های فسفات و نیترات از محیط‌های آبی رودخانه و پساب را توسط نانوکامپوزیت لاتانایوم آبدار آلاینده شده بر روی گرافن مغناطیسی گزارش نمودند. در

این تحقیق، جاذب نانوکامپوزیتی برپایه نانوذرات هیدروکسیدلاتانایوم دوپ شده بر روی اکسیدگرافن احیای مغناطیسی شده (MG@La) سنتز گردید که فرآیند جذب آن، تابع مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترمی لانگمویر بوده است. ظرفیت جذب بیشینه در این نانوجاذب برای دو یون فسفات و نیترات به ترتیب برابر با ۱۱۶/۲۸ mg/g و ۱۳۸/۸۸ برآورد شد. به علاوه بنابر پیشنهاد مدل ایزوترمی لانگمویر و سطوح انرژی آزاد، الگوی جذبی در این نانوجاذب MG@La در طی فرآیند جذب از نوع تک لایه و مکانیسم جذب نیز فیزیکی تعیین شد^{۳۶}. در پژوهشی دیگر، حذف مؤثر و سریع یون‌های نیترات از نمونه‌های آب زیرزمینی توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین آلاینده شده با نانوذرات مگنتیت و اکسیدکبالت (PANI-Co₃O₄/Fe₃O₄) گزارش شد، که فرآیند جذبی آن تابع مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و مدل ایزوترمی فروندلیچ بوده است^{۶۰}. به علاوه، سنجش پارامترهای ترمودینامیکی آن تحت عناوینی چون آنتالپی، انتروپی و انرژی آزاد گیبس، در مورد این نانوجاذب مقادیر منفی را توصیف نمود که نشانی از فرآیندهای جذبی گرمازا آن بوده است. در رویکرد مشابه دیگر نیز Lee و همکاران^{۶۱}، تولید نانوکامپوزیت هیبریدی به روش هیدروترمال از اکسیدگرافن احیا شده به روش سنتز سبز (مشتق شده از گیاه *Prunus × yedoensis*) و پوشش دهی شده توسط نانوذرات آهن و اکسیدروی را به منظور حذف کارآمد یون‌های آلاینده فسفاته و نیترا ته در محیط‌های آبی با دمای بالا ۸۰°C و ۱۶۰°C در دو بازه زمانی ۲۴ و ۴۸ ساعته با کارایی جذبی برابر با ۸۲-۹۶٪ برای یون‌های نیترات و ۷۲-۹۰٪ برای یون‌های فسفات پیشنهاد نمودند.

نتیجه گیری

تجمع آلاینده‌های فسفاته، نیترا ته و محصولات حدواسط آن‌ها نظیر یون نیتريت در منابع آبی، می تواند به رشد و بلوم غیرمعمول جلبکی و نیز وقوع بحران‌های زیست محیطی

تعارض منافع

نویسندگان تصریح می نمایند که هیچ گونه تضاد منافی در مطالعه حاضر وجود ندارد.

حمایت مالی

پژوهش حاضر در قالب طرح تحقیقاتی به شماره MPSRC-9803 در مرکز تحقیقات علوم دارویی- دریایی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، بخشی از رساله پسادکترای تحت حمایت بنیاد ملی نخبگان و بنیاد ملی علم ایران در قالب طرح پژوهشی به شماره ۴۰۲۳۳۱۹ و نیز رساله دکترای گروه شیلات، دانشگاه هرمزگان، تحت حمایت مالی و معنوی بوده است.

ملاحظات اخلاقی

پژوهش حاضر در قالب طرح تحقیقاتی به شماره MPSRC-9803

و با کد اخلاق IR.AJUMS.REC.1398.889

که توسط کمیته اخلاق دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز به تایید رسیده و طی توافقنامه همکاری بین مرکز تحقیقات علوم دارویی- دریایی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز و نیز گروه شیلات دانشگاه هرمزگان به انجام رسیده است.

مشارکت نویسندگان

نگارش پیشنویس اولیه، آنالیز و تحلیل داده‌ها، اجرای آزمایشات و نرم‌افزار: سکینه مشجور، زهره رحیمی

تجزیه و تحلیل آماری، اعتبارسنجی مدل‌ها: محمدرضا شوشی‌زاده، ابوالفضل ناجی

مفهوم پردازی، طراحی مطالعه، نظارت بر پروژه: سکینه مشجور، هادی فراهانی

مدیریت پروژه، تأمین منابع مالی: هادی فراهانی، سکینه مشجور

ویرایش نهایی، بازنگری مقاله: هادی فراهانی، محمدرضا شوشی‌زاده

تهدیدکننده سلامت و رفاه زیست‌مندان آبرزی و نیز تأثیرات بالقوه سمی بر انسان‌ها منتهی گردد. لذا یافتن رویکردهای نانوفناورانه در امر تصفیه، حذف و بوم‌پالایش این دست از آلاینده‌های مخاطره‌آمیز، رویکردی کارآمد، اقتصادی و همسو با اهداف ارتقای سلامت، توسعه پایدار محیط زیست و بهبود عملکرد صنایع شیلاتی وابسته به منابع آبی خواهد بود. در این راستا، بهره‌گیری از فناوری شیمی سبز و توسعه زیست‌تولید نانوذرات فلزی مگنتیت توسط منابع بومی جلبک‌های سبز دریایی و غنی‌سازی آن با اسانس گیاه رزماری و ارتقای درجه کلوییدسازی نانواهن با پلی‌اتیلن‌گلیکول و نهایتاً کوپلیمریزاسیون این نانوذرات در یک ماتریکس آلژیناته، به تولید نوع جدیدی از نانوجاذب‌های بیوکامپوزیتی پایه مگنتیت با اثرات فیزیکوشیمیایی و نانوزیست فناورانه بهبودیافته در امر تصفیه یون‌های فسفات و نیتراژ از منابع آبی انجامیده است که چشم انداز نوینی را در حوزه تجاری‌سازی این محصول زیست‌سازگار در صنعت شیلات نوید می بخشد.

سپاسگزاری

نویسندگان از ریاست دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، جناب آقای دکتر بهزاد شریف مخمل‌زاده و کارشناس مرکز تحقیقات علوم دارویی- دریایی سرکار خانم مکنونی برای فراهم‌سازی امکانات پژوهشی کیفی برای اجرای این تحقیق، کارشناسان آزمایشگاه بیوتکنولوژی باغبانی، دانشکده کشاورزی دانشگاه شهیدچمران اهواز، سرکار خانم‌ها آزمون و راهداریان برای همکاری در اسانس‌گیری و سنجش آنالیز قابلیت کشسانی و نیز دیگر همکاران پژوهشی در دانشگاه هرمزگان برای تهیه جلبک سبز دریایی خلیج فارس، مراتب تشکر و قدردانی خویش را اعلام می نمایند.

References

1. Fore M, Frank K, Norton T, et al. Precision fish farming: A new framework to improve production in aquaculture. *Biosyst Eng* 2018; 173: 176-193.
2. Carlino-Costa C, Belo MAdA. Ensuring fish safety through sustainable aquaculture practices. *Hygiene* 2025; 5(4):51.
3. Storck TR, Sippert LR, Seben D. et al. Intensive fish farming: changes in water quality and relationship with zooplankton community. *Acta Limnol Bras* 2023; 35: e28.
4. Ahmed N, Turchini GM. Recirculating aquaculture systems (RAS): Environmental solution and climate change adaptation. *J Clean Prod* 2021; 297: 126604.
5. Ruben MO, Akinsanola AB, Okon ME, et al. Emerging challenges in aquaculture: Current perspectives and human health implications. *Vet World* 2025; 18(1):15-28.
6. Singh B, Craswell E. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem. *SN Appl Sci* 2021; 3: 518.
7. Abdel-Fatah MA. Integrated management of industrial wastewater in the food sector. *Sustainability* 2023; 15(23):16193.
8. Ahmad AL, Chin JY, Harun MHZM, et al. Environmental impacts and imperative technologies towards sustainable treatment of aquaculture wastewater: A review. *J Water Process Eng* 2022; 46:102553.
9. Martinez-Porchas M, Martinez-Cordova LR. World aquaculture: Environmental impacts and troubleshooting alternatives. *Sci World J* 2012; 2012:389623.
10. Gong B, Kim HS, Choi CY, et al. Toxic effects of waterborne nitrite on LC₅₀, hematological parameters, and plasma biochemistry in starry flounder (*Platichthys stellatus*). *Toxics* 2025; 3(9):748.
11. Khan SK, Dutta J, Ahmad I, et al. Nanotechnology in aquaculture: Transforming the future of food security. *Food Chem X* 2024; 24: 101974.
12. Kumar VS, Vidhyasri R, Dhevasenaa PR, et al. Reduction of toxic elements in marine environment using nano adsorbent materials. *Mater Today: Proc* 2021; 37:1554-1557.
13. Bozorgpour F, Ramandi H F, Jafari P, et al. Removal of nitrate and phosphate using chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ composite nanofibrous adsorbent: Comparison with chitosan/Al₂O₃/Fe₃O₄ beads. *Int J Biol Macromol* 2016; 93: 557-565.
14. Worku AK, Ayele DW, Teshager MA, et al. Recent advances in wastewater treatment technologies: Innovations and new insights. *Energy Rev* 2025; 4(4):100164.
15. Akhtar MS, Ali S, Zaman W. Innovative adsorbents for pollutant removal: exploring the latest research and applications. *Molecules* 2024; 29(18):4317.
16. Pal M, De A. Polymer-iron oxide based magnetic nanocomposites. In: Merhari, L. (eds) *Hybrid nanocomposites for nanotechnology*. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-0-387-30428-1_11
17. Marcelo L R, de Gois J S, da Silva A A. et al. Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites and applications in adsorption processes for water treatment: A review. *Environ Chem Lett* 2021; 19: 1229-1274.
18. Wang Y, Lu Y. Sodium alginate-based functional materials toward sustainable applications: water treatment and energy storage. *Ind Eng Chem Res* 2023; 62: 11279-11304.
19. Salomonsen T, Jensen H M, Stenbæk D, et al. Chemometric prediction of alginate monomer composition: A comparative spectroscopic study using IR, Raman, NIR and NMR. *Carbohydr Polym* 2008; 72: 730-739.
20. Makarova A O, Derkach S R, Khair T, et al. Ion-induced polysaccharide gelation: Peculiarities of alginate egg-box association with different divalent cations. *Polymers* 2023; 15: 1243.
21. Wang W, Huang Y, Pan Y, et al. Sodium alginate modifications: A critical review of current strategies and emerging applications. *Foods* 2025; 14(22):3931.
22. Tordi P, Ridi F, Samori P, et al. Cation-alginate complexes and their hydrogels: A powerful toolkit for the development of next-generation sustainable functional materials. *Adv Funct Mater* 2025; 35(9): 2416390.
23. Zhang W, An Y, Li S, et al. 2020. Enhanced heavy metal removal from an aqueous environment using an eco-friendly and sustainable adsorbent. *Sci Rep* 2020; 10:16453.
24. Mashjoor S, Yousefzadi M, Zolgharnain H, et al. Organic and inorganic Nano-Fe₃O₄: Alga *Ulva flexuosa* -based synthesis, antimicrobial effects and acute toxicity to briny water rotifer *Brachionus rotundiformis*. *Environ Pollut* 2018; 237: 50-64.
25. Trono G C. Field guide and atlas of the seaweed resources of the Philippines. Makati City Philippines: Bookmark Inc; 2003.
26. Mashjoor S, Yousefzadi M, Zolgharnain H, et al. Phyco-linked vs chemogenic magnetite nanoparticles: route selectivity in nano-synthesis, antibacterial and acute zooplanktonic responses. *Mater Sci Eng C* 2019; 102: 324-340.
27. Yan P, Lan W, Xie J. Modification on sodium alginate for food preservation: A review. *Trends Food Sci Technol* 2024; 143: 104217.
28. Becer E, Altund E M, Guranc M, et al. Composition and antibacterial, anti-inflammatory, antioxidant, and anticancer activities of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil. *South African J Botany* 2023; 160: 437-445.
29. Griess P. Bemerkungen zu der Abhandlung der HH. Weselsky und Benedikt, "Ueber einige Azoverbindungen". *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 1879; 12: 426-428.
30. Alimohammadi V, Sedighi M, Jabbari E. Response surface modeling and optimization of nitrate removal from aqueous solutions using magnetic multi-walled carbon nanotubes. *J Environ Chem Eng* 2016; 4: 4525-4535.
31. Murray E, Nesterenko E P, McCaul M, et al. A colorimetric method for use within portable test kits for nitrate determination in various water matrices. *Anal Methods* 2017; 9: 680.
32. United States Environmental Protection Agency (EPA). Method 352.1: Nitrogen, nitrate (colorimetric, brucine) by spectrophotometer. 1971.
33. Jenkins D, Medsker L L. Brucine method for determination of nitrate in ocean, estuarine, and fresh waters. *Anal Chem* 1964; 36(3): 610-612.
34. Strickland J D H, Parsons T R. Determination of reactive phosphorus. In: *A practical handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada, Bulletin 1968; 167: 49-56.
35. Rashmi S H, Madhu G M, Kittur A A, et al. Synthesis, characterization and application of zero valent iron nanoparticles for the removal of toxic metal hexavalent

- chromium [Cr (VI)] from aqueous solution. *Int J Curr Eng Technol* 2013; 37-42.
36. Noddeh H R, Sereshti H, Afsharian E Z, et al. Enhanced removal of phosphate and nitrate ions from aqueous media using nanosized lanthanum hydrous doped on magnetic graphene anocomposite. *J Environ Manag* 2017; 197: 265-274.
37. Han R, Li Y, Zhang J, Zhang L, et al. Langmuir isotherm and pseudo second order kinetic model for the biosorption of methylene blue onto rice husk. *2nd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, Shanghai, China, 2008, pp. 3545-3548, doi: 10.1109/ICBBE.2008.389.
38. Kloster GA, Muraca D, Mosiewicki MA, et al. Magnetic composite films based on alginate and nanoiron oxide particles obtained by synthesis "in situ". *Eur Polym J* 2017; 94:43-55.
39. Gao C, Pollet E, Avérus L. Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing, *Food Hydrocoll* 2017; 63: 414-420.
40. Matet M, Heuzey M C, Pollet E, et al. Innovative thermoplastic chitosan obtained by thermo-mechanical mixing with polyol plasticizers, *Carbohydr Polym* 2013; 95: 241-251.
41. Alamier W M, El-Moselhy M M, Bakry A M, et al. Biogenic synthesis of zero valent Fe/Magnetite Fe₃O₄ nanoparticles using caralluma acutangula and application for methylene blue dye degradation under UV light irradiation. *Crystals* 2022; 12: 1510.
42. Zaki S A, Eltarahony M M, Abd-El-Haleem D A. Disinfection of water and wastewater by biosynthesized magnetite and zerovalent iron nanoparticles via NAP-NAR enzymes of *Proteus mirabilis* 10B. *Environ Sci Pollut Res* 2019; 26: 23661-23678.
43. Tella J O, Adekoya J A, Ajanaku K O. Mesoporous silica nanocarriers as drug delivery systems for anti-tubercular agents: a review. *Roy Soc Open Sci* 2022; 9: 220013.
44. Sreeram K J, Nidhin M, Nair B U. Synthesis of aligned hematite nanoparticles on chitosan-alginate films, *Colloids Surf B: Biointerfaces* 2009; 71: 260-267.
45. Mohammadi A, Daemi H, Barikani M. Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe₃O₄ nanoparticles, *Int J Biol Macromol* 2014; 69: 447-455.
46. Shaw J. Introduction to colloid and surface chemistry, ^{Fourth} ed., Butterworth Heinemann (a division of Reed Educational and Professional Publishers), Woburn, 1992.
47. Salarizadeh P, Javanbakht M, Pourmahdian S. Enhancing the performance of SPEEK polymer electrolyte membranes using functionalized TiO₂ nanoparticles with proton hopping sites. *RSC Adv* 2017; 7: 8303.
48. Hari T, Montazer M. TiO₂/hematite or magnetite/Ag nanoparticles synthesized on polyester fabric at various temperatures producing different superparamagnetic, self-cleaning and antibacterial textiles. *Sci Iran* 2014; 21(6):2490-2498.
49. Ma H, Qi X, Maitani Y, Nagai T. Preparation and characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles stabilized by alginate. *Int J Pharm* 2007; 333: 177-186.
50. Nathan M, Suganya R. Investigation on the morphological and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications. *Int J Pure Appl Math* 2018; 119(12):6515-6524.
51. Yew Y, Shameli K, Miyake M, et al. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. *Arab J Chemother* 2020; 13:2287-2308.
52. Denizot B, Tanguy G, Hindre F, et al. Phosphorylcholine coating of iron oxide nanoparticles. *J colloid interface sci* 1999; 209: 66-71.
53. Tesnim D, Hédi B A, Ridha D, et al. Green low-cost synthesis of zero-valent iron nanoparticles from Palm Petiole Extract for Cr (VI) removal from water. *Environ Sci Pollut Res* 2024; 31: 44272-44288.
54. Kloster GA, Muraca D, Meiorin C, et al. Magnetic characterization of chitosan – magnetite nanocomposite films, *Eur Polym J* 2015; 72: 202-211.
55. Kim YJ, Choi J H. Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization. *Water Res* 2012; 46: 6033-6039.
56. Boparai H K, Joseph M, O'Carroll D M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J Hazard Mater* 2011; 186: 458e465.
57. Luo S, Xu X, Zhou G, et al. Amino siloxane oligomer-linked graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of Pb(P) from wastewater. *J Hazard Mater* 2014; 274: 145e155.
58. Wang W, Li M, Zeng Q. Thermodynamics of Cr (VI) adsorption on strong alkaline anion exchange fiber. *Trans Nonferrous Met Soc* 2012; 22: 2831e2839.
59. Sereshti H, Zamiri Afsharian E, Esmacili Bidhendi M, et al. Afzal Kamboh M, Yilmaz M. Removal of phosphate and nitrate ions aqueous using strontium magnetic graphene oxide nanocomposite: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. *Environ Prog Sustain Energy* 2020; 39(2): e13332.
60. Esmacili Bidhendi M, Asadi Z, Bozorgian A. et al. New magnetic Co₃O₄/Fe₃O₄ doped polyaniline nanocomposite for the effective and rapid removal of nitrate ions from ground water samples. *Environ Prog Sustain Energy* 2020; 39: e13306.
61. Lee J H, Velmurugan P, Ravi A V, et al. Green and hydrothermal assembly of reduced graphene oxide (rGO)-coated ZnO and Fe hybrid nanocomposite for the removal of nitrate and phosphate. *Environ Chem Ecotoxicol* 2020; 2: 141-149.