



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

# سنتز سبز نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ برای تصفیه آرسنیک (V) با جنبه تازه ای برای

## تصفیه لجن

### چکیده

یک مرحله ساده منفرد و رویکرد اقتصادی برای سنتز نانوذرات اکسید آهن با استفاده از عصاره برگ الوئه ورا اتخاذ گردید. نانوذرات با تکنیک های مختلفی تعیین مشخصات شدند و برای تصفیه آرسنیک (V) در سیستم سنتتیک با یک دامنه غلظت اولیه برابر با 2-30mg/L استفاده گردیدند. اثر pH، دوز ذره و غلظت آرسنیک اولیه روی جذب سطحی آرسنیک با استفاده از روش سطح پاسخ مورد تحقیق قرار گرفت که دربرگیرنده پنج سطح طراحی کامپوزیت مرکزی CCD با در نظر گیری ظرفیت جذب سطحی در پاسخ می باشد. نانوذرات یک ظرفیت جذب بالایی به اندازه 38.48 mg/g در طیف تجربی غلظت در مقایسه با سایر جاذبه های سطحی مبتنی بر اکسید غیر آلی نشان دادند.

یک راه جدید برای استفاده از لجن آلوده به آرسنیک اتخاذ گردید. نانوذرات جذب کرده  $\text{As(V)}$  در تهیه شیشه سیلیکات آب آهک سوداری رنگی استفاده شدند. خصوصیات پایه نظیر چگالی، خواص حرارتی و نوری برای نمونه شیشه آزمایشی اندازه گیری گردید و با نمونه های حاوی  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تجاری مقایسه گردید.

مطالعه کلی نشان می دهد که نانوذرات اکسید آهن سنتز شده سبز یک گزینه نوید بخش برای تصفیه آب های آلوده از آرسنیک می باشد. لجن حاوی آرسنیک می تواند در محلول های شیشه رنگی بکار برده شود که کاربرد وسیعی در ساخت بطریها و ساخت شیشه دارد.

**کلیدواژه ها:** آلوئه ورا، نانوذرات اکسید آهن، حذف آرسنیک، روش شناسی سطح پاسخ، تصفیه لجن.

### 1-مقدمه

نانوتکنولوژی یک بعد نوینی را در عرصه تصفیه آلاینده های سمی مختلف محیط زیستی مانند فلزات سنگین، رنگینه ها و حشره کش ها و غیره ارائه داده است. کنترل اندازه ذره و شکل آن در مقیاس نانو منجر به نسبت بزرگ مساحت سطح به حجم می شود که واکنش پذیری بزرگتر را نشان می دهد. سوای اندازه های ذرات

کوچکتر، حضور تعداد زیادی محللهای فعال و احتمال کاتالیزوری نانوذرات باعث می شود که آنها به شکل کاندیداهای احتمالی برای دامنه وسیعی از الاینده ها استفاده شوند. ذرات آهن در مقیاس نانو کارایی خود را برای سم زدایی حلالهای آلی کلرینه، حشره کش های کلردار آلی و PCBها نشان داده اند. Zhang و همکاران کربن فرومغناطیسی را با روکش نانوذرات آهن تهیه کردند که می توانست بیش از 95 درصد کروم (VI) را در فاضلاب حذف کند. نانوذرات مبتنی بر منگنز که با استفاده از فرایند میکرومولسیون سنتز شده بود و با طلا روکش شده بود، به شکل ماده جاذب نانوی کارآمدی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب مشاهده گردید. نانوذرات اکسید مس دو ظرفیتی که با فرایند جریان برگشتی حرارتی سنتز شده اند به شکل یک ماده جاذب نانوی احتمالی برای حذف آرسنیک یافت گردید.

اجزای مبتنی بر اکسید آهن یک تمایل طبیعی برای جذب آرسنیک دارند. حذف  $As(V)$  با استفاده از  $Fe_3O_4$  مغناطیسی از فاضلاب شهری گزارش گردیده است. نانوذرات آلژینات با پیوند عرضی آهن سه ظرفیتی در ستون ثابت بستر برای حذف آرسنیک (V) استفاده گردید. سوای اینکه یک ماده جاذب کارآمد  $As(V)$  باشد، ماده جاذب نانو نشان دهنده خاصیت ضد میکروبی نیز می باشد. رفتار جذب سطحی-دفع سطحی برای  $As(V)$  با استفاده از ذرات اکسید آهن هیدراته در ترکیب با یک رزین تبادل یونی با تخلخل ماکرو در pH خنثی مطالعه گردید. یک ماده کامپوزیت تازه با ظرفیت جذب سطحی آرسنیک بالا بوسیله کپسوله کردن نانوذرات  $\gamma-Fe_2O_3$  در سیلیکات با تخلخل ماکرو ایجاد گردید.

بیشتر مطالعات پژوهشی متمرکز بر سنتز نانوذرات اکسید آهن بوسیله مسیر شیمیایی با استفاده از مواد احیا کننده می باشد. واکنشگرهای شیمیایی اغلب ماهیت سمی، قابل التهاب دارند و گران می باشند. در فرایند سنتز نانوذرات ماگنتیت با استفاده از حلالهای سمی، محصولات جانبی خطرناکی می تواند تولید شود و این فرایند دربرگیرنده مصرف انرژی بالایی می باشد. از اینرو، سنتز بیوژنیک یا سبز نانوذرات به عنوان رویکرد محیط زیستی و نویدبخش پدیدار گردید. کاربرد عصاره های گیاهی گوناگون برای بیوسنتز نانوذرات طلا و نقره با استفاده از فرایندی سریعی و غیرسمی گزارش شده است. حضور انواع مواد فیتوشیمیایی، ویز گلوئیون ها، پلی فنل ها، الکلوئیدها و نیز انواع مختلف پروتئین ها، آنزیم ها، پلی ساکاریدها و ترکیبات الکلی در عصاره های گیاهی باعث تسهیل کاهش یونهای فلزی و تشکیل نانوذرات باثبات شده است. عصاره برگهای آلوئه ورا برای

تولید نانوذرات نقره بکار گرفته شد و فعالیت ضد میکروبی اش مورد مطالعه قرار گرفت. ژل برگهای آلوئه ورا به عنوان یک ماده احیا کننده زیستی برای تهیه اکسید فلزی و نانوذرات فلزی، نیمه هادی ها و غیره عمل می کند. نانوکریستالین الومینات روی با استفاده از عصاره برگ الوئه ورا سنتز شده است. بیوسنتز نانوذرات اکسید آهن با کمتر از 5 نانومتر در ارایه های مکعبی ترجیحی حاصل آمد که به خوشه های مگنتیک و شبیه ووستیت با استفاده از الفا الفا تبدیل شد.

مطالعه کنونی به سمت ایجاد یک محلول کارآمد و اقتصادی با استفاده از نانوذرات اکسید آهن برای تصفیه آرسنیک در ابهای الوده دارای آرسنیک بالا جهت گیری شده است. هرچند مورفولوژیهای گوناگون کریستالهای هماتیت پیشتر تولید شده ولی لزوم تولید یک روش ساده و مناسب برای سنتز کریستالهای هماتیت با اندازه کنترل شده همچنان وجود دارد. در مطالعه کنونی نانوذرات هماتیت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) با استفاده از یک مرحله ساده و منفرد عملیات سبز با استفاده از عصاره گیاه الوئه ورا سنتز شده است. عصاره برگ الوئه ورا یک گیاه دارویی سنتی است و حاوی مواد فیتوشیمیایی مختلف، نظیر فلاونوئیدها، تانین، ساپونین، استرول همراه با اسیدهای آلی، پلی ساکاریدها و آنزیم های مختلف می باشد. هرچند عصاره گیاهی در سنتز نانوذرات طلا و نقره استفاده می شود، سنتز فیتوژنیک نانوذرات  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  با استفاده از عصاره الوئه ورا تا به امروز گزارش نشده است. در مطالعه کنونی سنتز سبز نانوذرات  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (FeIII-NP) با استفاده از عصاره برگ الوئه ورا انجام نشده و قابلیت نانوذرات سنتز شده از لحاظ تصفیه آرسنیک (V) در سیستم های آبی سنتتیک مورد بررسی قرار گرفته است. این روش سنتز از پیش سازهای مقرون به صرفه محیط زیستی غیرسمی بهره گرفته و یک فرایند ساده و با صرفه جویی در زمان برخلاف مسیره های شیمیایی قدیمی است. روش سطح پاسخ (RSM) با استفاده از ظرفیت جذب سطحی  $\text{As(V)}$  نانوذراتی بکار گرفته شد که به عنوان پاسخی برای بهینه سازی پارامترهای مختلف شرکت کننده در جذب سطحی آرسنیک، pH محلول ویز، دوزبندی نانوذرات و غلظت آرسنیک اولیه بوجود آمده بود. تحلیل اولیه برپایه طراحی کامپوزیت اصلی یا CCD برای ارزیابی تاثیرات تعاملی کلی روی پاسخ آزمایشی و شناسایی رابطه میان پاسخ و متغیرهای مستقل به شیوه های کارآمد در مقایسه با فرایندهای متداول اتخاذ گردید.

تصفیه لجن در تکنولوژی تصفیه آرسنیک یک مسئله اصلی است که نیازمند توجه خاصی از دیدگاه محیط زیستی می باشد. چون لجن غنی از آرسنیک را نمی توان داخل زمین دفن کرد، هدف استفاده مجدد از لجن برای اهداف مفید می باشد. کاربرد اجزای تشکیل دهنده مانند آهنک، سیمان، رس و غیره برای جامدسازی لجن در تولید مواد ساختمانی مانند اجر گزارش شده است. یک کاربرد جدید برای مدیریت لجن آرسنیک در مطالعه کنونی مورد بهره برداری قرار گرفته است. لجن نانوذرات  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  حاوی  $\text{As(V)}$  در تهیه شیشه سیلیکات آهنک سودای رنگی استفاده گردیده است. کلاهن در ساخت شیشه معمولی بکار نمی رود. ولی برای شیشه های مخصوص و کاربردی مانند شیشه های کهربایی، شیشه های جاذب حرارتی و شیشه های ظروف، آهن را باید در ترکیب بکار برد. این کار باعث شده که ما از لجن اکسید آهن الوده به آرسنیک در ساخت شیشه استفاده کنیم. وجود  $\text{As(V)}$  به شکل یک عامل تصفیه عمل می کند و به احیای حبابهایی طی ذوب کمک می کند و باعث تسهیل همگن سازی نمونه شیشه می شود. خصوصیات پایه نظیر چگالی، خصوصیات حرارتی و نوری نمونه شیشه همراه با بررسی حباب زایی اندازه گیری شد و با مال شیشه سیلیکات آهنک سودا که با بارگذاری اکسید آهن تجاری تهیه شده بود، مقایسه گردید. شیشه تولید شده می تواند کاربردی وسیع در شیشه های ظروف و نیز شیشه های ساختمانی داشته باشد.

## 2- مواد و روشها

### 2-1- سنتز نانوذرات

کلرید آهن بی آب ( $\text{FeCl}_3$ ) از درجه AR که از شرکت Merck آلمان بدست آمده به عنوان پیش ساز اولیه بکار گرفته شد. برگهای الوئه ورا از باغ مجاور جمع شده و کاملاً با آب مقطر شسته شد تا گرد و خاک و سایر ناخالصی های سطحی آن گرفته شود. برگها به قطعات کوچکتر برش خورده، آسیاب شده و با مقدار اندکی آب مقطر برای ده دقیقه جوشانده شد تا یک ژل غلیظ ویسکوزی چسبناکی بدست آید که بعداً صاف شده و در شرایط سرما نگهداری گردید. 10 گرم از  $\text{FeCl}_3$  بی آب به 100 سی سی از این عصاره با نسبت 1 به ده وزن به حجم افزوده گردید و تحت حرارت و همزدن در 250 درجه سانتیگراد و 300rpm اضافه گردید. حرارت دهی در یک فلاسک مخروطی بسته انجام گرفت. تغییر رنگ از زرد به سیاه قهوه ای در عرض حدود 10 دقیقه مشاهده گردید که نشان دهنده تشکیل نانوذرات اکسید آهن می باشد. محلول به مرز خشک شدن برای جداسازی

نانوذرات تشکیل شده تبخیر گردید. ذرات با آب مقطر برای چندین بار شسته شده و برای جداسازی لایه رویی سانتریفوژ گردید. ماده بدست آمده در آون هوا خشک سازی گردید و در ظرف هواگیری شده برای استفاده بیشتر نگهداری گردید.

## 2-2- مشخصات نانوذرات

نانوذرات سنتز شده با تکنیک افتراق اشعه X تعیین مشخصات شد تا به پیشگویی میل تبدیل کریستالی و نیز فاز ترکیب بپردازد. آنالیز XRD با استفاده از افتراق سنج Philips 1710 با وضعیت شروع  $2\theta = 20.02^\circ$  به موقعیت انتهایی  $2\theta = 79.97^\circ$  با اندازه گام  $2\theta = 0.05^\circ$  با استفاده از ماده اندی مس ( $\alpha = 1.541\text{\AA}$ ) در  $25^\circ\text{C}$  انجام گردید. مورفولوژی و میکروساختار ماده پودر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی یا FESEM (شرکت Zeiss آلمان) مطالعه گردید. بعلاوه، آنالیز طیف ها با دستگاه طیف سنجی پراکنش انرژی کیفی یا EDS برای معین شدن ترکیب عنصری و ذرات انجام گرفت. مورفولوژی پودر باز با آنالیز میکروسکوپ الکترونی انتقالی یا TEM (مدل Technai G2, 30ST شرکت FEI امریکا) تایید گردید. حالات اکسیداسیون آهن و اکسیژن در نانوذرات سنتز شده با تکنیک طیف سنجی فتوالکترون اشعه X با استفاده از آنالیزور PHI 5000 XPS (شرکت Versaprobe-II امریکا) آنالیز گردید. اندازه ذره پودر سنتز شده با استفاده از آنالیزور اندازه ذره (مدل Zetasizer شرکت Nanoseries شهر مالورن) اندازه گیری گردید. مساحت سطح مخصوص نانوذرات با جذب سطحی -دفع سطحی نیتروژن با استفاده از روش چند نقطه ای Braunauer- Emmett-Teller (BET) با استفاده از دستگاه جذب گاز اتوماتیک اتوجذب Quantachrome امریکا تعیین گردید. طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (دستگاه FTIR، شرکت PerkinElmer امریکا) برای شناسایی گروه های عملیاتی مختلف در FeIII-NP سنتز شده در دامنه  $400-4500\text{ cm}^{-1}$  بکار گرفته شد. نمونه نانوذرات جذب سطحی شده آرسنیک از لحاظ آنالیز FTIR و FESEM برای شناسایی تغییرات احتمالی در FeIII-NP بعد از جذب آرسنیک تعیین مشخصات شدند.

## 2-3- مطالعه حالت دسته ای با آرسنیک (V) و بهینه سازی پارامترهای فرایند با روش سطحی پاسخ

محلول استاندارد As(V) به غلظت 1000 mg/L که از شرکت مرک آلمان خریداری شده بود، به عنوان محلول مادر برای آزمایشات جذب سطحی استفاده گردید. محلول As(V) با یک غلظت اولیه خاص در 50 mL فلاسکهای مخروطی گرفته شد و pH آن تنظیم شده و FeIII-NP در دوز خاصی ترکیب گردید. محلولها در 150 rpm برای 12 ساعت در درجه حرارت کنترل شده هم زده شد، و با استفاده از سرنگ یک بار مصرف 0.2µm PVDF فیلتره شده و برای غلظت As(V) با استفاده از دستگاه طیف سنج [ZEN 2600] UV-vis شرکت واریان استرالیا آنالیز گردید.

آزمایشات جذب طبق یک طراحی آزمایشی تنظیم شده با استفاده از طراحی کامپوزیت مرکزی CCD انجام گرفت. پارامترهای تاثیرگذار مانند pH محلول، دوز ماده جاذب و غلظت اولیه As(V) آنگاه با روش شناسی سطح پاسخ بهینه سازی گردید. RSM متشکل از روشهای آماری است که برای مشتق گیری رابطه میان پاسخ آزمایشی و متغیرهای ورودی قابل کنترل مربوطه و متعاقبا برای درک اهمیت این متغیرها استفاده می شود. متداولترین آنها طراحی کامپوزیت مرکزی یا CCD است که برای مدل‌های برازش درجه دوم بکار می رود. تعداد اجراهای آزمایشی (N) در CCD با n تعداد متغیرها در ذیل ارائه می شود:

$$N = 2^n + 2n + n_c \quad (1)$$

که در آن  $2^n$  تعداد اجرای فاکتوریل می باشد،  $2n$  تعداد اجراهای محوری است و  $n_c$  اجراهای مرکزی می باشد. در CCD، کلیه عوامل تاثیرگذار در پنج سطح به نام  $-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$  مطالعه شده اند. مقدار الفا به ترتیب ذیل محاسبه می شود:

$$\alpha = 2^{(n-n_c)/4} \quad (2)$$

برای محاسبات آماری، متغیرهای  $X_i$  طبق ذیل مطابق فرمول کدگذاری می شود:

$$X = (X_i - X_0) / \Delta X \quad (3)$$

که در آن  $X_i$  مقدار کدگذاری شده بدو بعد متغیر مستقل نام ،  $X_0$  مقدار  $X_i$  در نقطه مرکز،  $\Delta X$  مقدار تغییر مرحله می باشد. در مطالعه حاضر، پارامترهای تعادل تاثیرگذار بر ظرفیت جذب سطحی برای  $As(V)$  مطالعه گردید. ظرفیت جذب سطحی  $q_e$  به شکل ذیل تخمین زده شده است:

$$q_e = V(C_0 - C_e)/m \quad (4)$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه  $As(V)$  ،  $C_e$  غلظت  $As(V)$  تعادل بود،  $V$  حجم محلول  $As(V)$  و  $m$  جرم ماده جاذب می باشد. در این مطالعه pH، غلظت  $As(V)$  اولیه و دوز ماده جاذب به عنوان متغیرهای ورودی مستقل و ظرفیت جذب سطحی هم به شکل پاسخ آزمایشی وابسته انتخاب گردید. دامنه آزمایشی و میزان متغیرهای پروسه مستقل در جدول 1 نشان داده شده است. طراحی آزمایشی که دارای 6 تکرار در نقطه مرکز می باشد، 6 آزمایش در نقاط محوری با یک تعداد کل از 20 آزمایش تنظیم گردید. مقدار الفا به شکل وجه مدار (الفا برابر 1) انتخاب گردید که نشان می دهد نقاط محوری روی قسمت مکعبی طراحی قرار دارد. این امر زمانی اتخاذ می شود که نقاط مکعب طراحی محدودیتهای عملیاتی باشند. طراحی اجراهای آزمایشی با CCD که در جدول 2 آمده است تنظیم شده است.

#### 2-4- استفاده از لجن غنی از آرسنیک در تهیه شیشه

ترکیب انتخاب شده برای تشکیل دو دسته تولیدی، هر یک 100 گرم شیشه سیلیکات اکسید-سودا ی رنگی با ترکیب ذیل بوده است:

$SiO_2$  74%,  $Al_2O_3$  1.3%,  $Na_2O$  12.3%,  $K_2O$  1.5%,  $CaO$  10.5%,  $Fe_2O_3$  0.3%  
,  $TiO_2$  0.1%

مواد خام استفاده شده مواد شیمیایی خوبی از شرکت Sigma Aldrich بودند. مواد شیمیایی شروع کننده متشکل از مواد ذیل با خلوص 99.9% بود:  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  . مجموعه متشکل از دو شیشه با در نظرگیری نانوذرات اکسید آهن با آرسنیک جذب شده به عنوان ماده خام در یک (دسته آزمایشی) تهیه گردید

جدول 1- دامنه آزمایشی و میزان متغیرهای ورودی مستقل



متغیر مستقل	دامنه و سطح		
pH(A)	-1	0	+1
دوز ماده جاذب (B) (g/L)	6	7	8
غلظت اولیه (C) (mg/L) As(As(V))	0.5	1.25	2
	2	16	30

در حالیکه در سایر موارد  $Fe_2O_3$  تجاری بکار گرفته شد (دسته کنترل). محتوای آرسنیک برابر با 1.216mg در دسته آزمایشی با 0.3g از  $Fe_2O_3$  بود.

شیشه های سیلیکات آهک سودا با تکنیک ذوب-سردکردن سریع تهیه گردید. مقادیر مناسب مواد شیمیایی برای کسب هر دسته تولید شیشه 100 گرمی به درستی وزن شده و با استفاده از یک ملات گل و آهک و هاون مخلوط شد تا همگنی به دسته تولیدی شیشه ببخشد. این مخلوط در یک بوتله پلاتینوم قرار گرفت که در کوره با درجه حرارت 1450 درجه سانتیگراد نگهداری شد. این درجه حرارت تا 1550 درجه سانتیگراد افزایش یافت که در این درجه حرارت ذوب دسته تولید رخ می دهد. درجه حرارت برای 1.5h همراه با دو همزدن میانی با فاصله 30 دقیقه حفظ گردید. مایع ذوب شده سپس گرفته شده و در یک قالب ریخته شده که به شکل دلخواه درآید. بلوک شیشه قالب شده فوراً به یک کوره گرمادهی منتقل گردید که در آنجا برای 2 ساعت در درجه حرارت 350 درجه سانتیگراد حرارت دیده شد و بعد از آن به اهنستگی تا درجه حرارت اتاق خنک شد تا استرس داخلی رها شود.

هر دو بلوکهای شیشه برای مشاهده ظاهر فیزیکی شان، چگالی، و طیفهای انتقالی تعیین مشخصات شدند. بلوکهای شیشه با یک میکروسکوپ نوری مدل Leica M165C امریکا مشاهده گردید تا حضور حبابها مشخص شود. آنالیز حرارتی افتراقی و حرارتی ثقلی (TGA/DTA) با استفاده از انجام گردید. چگالی با پیروی از اصل ارشمیدس روی یک تعادل دیجیتالی (Mettler Toledo) مجهز به کیت چگالی با استفاده از آب مقطر دابل به عنوان مایع غوطه ور اندازه گیری گردید. شفافیت نمونه های شیشه صیقلی شده با استفاده از طیف سنج UV-vis-NIR (مدل Shimadzu 3100) در دامنه 200 تا 2500 نانومتر اندازه گیری گردید.

### 3-نتایج و بحث ها

#### 3-1-سننر و مشخصات نانوذرات اکسید آهن

نانوذره اکسید آهن از پیش ساز کلرید فریک بی آب با مسیر سبز بوسیله عصاره الوئه ورا سنتز گردیده است. تشکیل نانوذرات تحت تایید تکنیک های مختلف مشخصات ویز، XRD و FESEM و TEM و XPS بوده است. الگوی پراکنش اشعه X در شکل 1 نشان داده شده است. پیک ها در مقدار  $2\theta$  به اندازه  $26.868^\circ$ ,  $32.679^\circ$ ,  $35.41^\circ$ ,  $39.23^\circ$ ,  $56.04^\circ$ ,  $67.99^\circ$  به  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  مربوط می شود که دارای یک مرحله شش ضلعی می باشد (گروه بندی فضای R3c(167) با پرونده JCPDS به شماره no.-33-0664). پیک وسیعتر نشان دهنده ذراتی است که اندازه خیلی کوچکی در دامنه نانومتری دارند. اندازه کریستال بنا به تخمین از عرض 110 صفحه طبق فرمول Scherrer  $D = k\lambda/\beta \cos\theta$  تخمین زده شده است که ثابت k آن برابر با 0.9-1 می باشد و بتا عرض کامل ماکزیمم نصف و تتا همان زاویه Bragg می باشد. اندازه به مقدار 5.5nm یافت گردید.

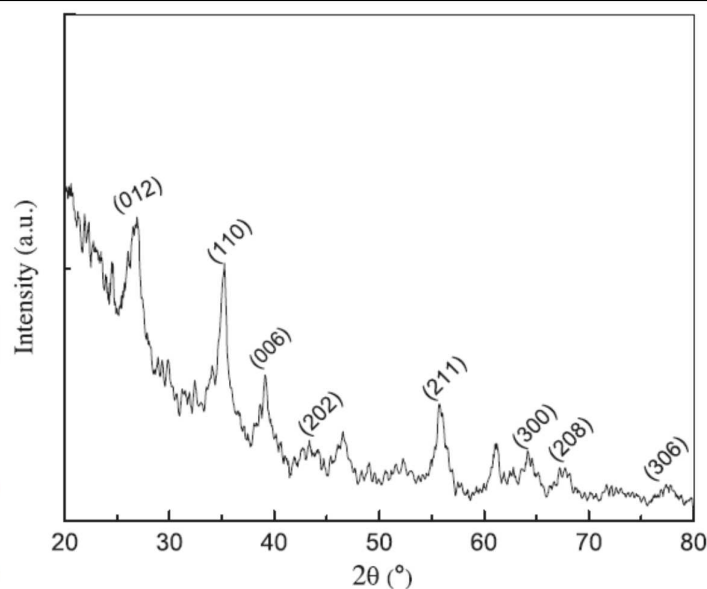
مورفولوژی پودرهای مشاهده شده از تصاویر FESEM نشان دهنده ذرات میله ای شکلی است که در حالت انعقادی بوده اند (شکل 2a Fig). در سنتز سبز نانوذرات، عوامل پوششی نقش مهمی در کنترل شکل و اندازه نانوذرات ایفا می کنند. آنها به طور غیر اختصاصی به محلهای مختلفی باند می شوند که باعث رشد ناهمگون در هر جهتی می شود. در مطالعه ما نیز، عوامل پوشش در عصاره الوئه ورا مانند اسیدامینه ها می تواند شکل نانوذرات را کنترل کند و باعث رشد ناهمگون در یک جهت خاص شود که منجر به نانوذرات میله ای شکل می شود. طیف ها در دستگاه طیف سنجی اشعه X پراکنشی انرژی کیفی یا EDX نشان دهنده حضور Fe و O در موقعیت های مختلف به دلیل گسیل از اوربیتالهای مختلف بوده است. اندازه ذره از روی SEM به اندازه 100 nm تخمین زده شده است.

تحلیل TEM در شکل Fig.2(b) نشان دهنده حالت تصویربرداری میدان درخشان می باشد که نشان دهنده ذرات میله ای شکل با ابعاد  $100\text{nm} \times 20\text{nm}$  (طول در عرض) می باشد که در موافقت خوبی با مشاهدات قبلی می باشد. الگوی افتراقی مساحت انتخابی (SAED) نشان دهنده الگوهای حلقوی است که با ذراتی احاطه شده است که نشان دهنده ماهیت پلی کریستالی پودرهای سنتز شده می باشد.

جدول 2-مقادیر واقعی و پیشگویی شده

ظرفیت جذب سطحی مربع (mg/g)	مقادیر غیرکدگذاری شده	اجرا
----------------------------	-----------------------	------

				(Y)	
	عامل A، pH	عامل B، دوز (g/L)	عامل C، غلظت (mg/L)	پاسخ آزمایشی	پاسخ پیشگویی شده
1	7.00	1.25	16.00	3.83	3.62
2	8.00	2.00	2.00	1.13	1.18
3	6.00	2.00	30.00	3.97	3.84
4	7.00	1.25	16.00	3.46	3.62
5	6.00	0.50	2.00	2.33	2.47
6	8.00	0.50	30.00	8.01	7.97
7	7.00	1.25	16.00	3.77	3.84
8	6.00	2.00	2.00	1.15	1.22
9	7.00	1.25	16.00	3.8	3.74
10	8.00	2.00	30.00	4.1	4.0
11	8.00	0.50	2.00	2.3	2.47
12	6.00	0.50	30.00	8.15	8.14
13	7.00	1.25	16.00	3.68	3.70
14	7.00	1.25	16.00	3.28	3.70
15	7.00	1.25	2.00	1.46	1.04
16	7.00	1.25	30.00	4.89	5.17
17	7.00	0.50	16.00	6.05	5.8
18	8.00	1.25	16.00	4.89	5.17
19	7.00	2.00	16.00	3.02	3.13
20	6.00	1.25	16.00	3.82	3.76



شکل 1- آنالیز XRD در نمونه FeIII-NP

مقادیر  $d_{spacing}$  با مقادیری که از داده های XRD بدست آمده است مطابقت دارد که نشان دهنده حضور

تعداد 110 و 202 صفحه می باشد.

طیفهای سطح XPS کامل در نمونه FeIII-NP تایید کننده حضور عناصر Fe و O در نمونه نانوذرات می باشد

(شکل 3). طیف های در سطح هسته ای Fe نشان دهنده پیک در 710.24eV و 723.34eV می باشد که

مربوط به انرژیهای تشکیل پیوند به ترتیب  $Fe\ 2p_{3/2}$  و  $Fe\ 2p_{1/2}$  بوده و با جدایی دوتایی ( $\Delta E$ ) به اندازه

13.10eV می باشد. این موقعیت های پیک در توافق خوبی با یون آهن سه ظرفیتی یا  $\alpha-Fe_2O_3$  می باشد.

طیفهای سطح هسته برهم پیچیده به اندازه 01s دو پیک را نشان می دهند که یکی در 528.5eV است که با مقادیر برگه داده های استاندارد مطابقت دارد که مربوط به پیوند Fe-O در  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  می باشد و دیگری در 530.9eV می باشد که مربوط به پیوند C=O در ترکیبات اروماتیک می باشد. این کار به دلیل اجزای آلی بدون واکنش است که در عصاره برگ الوئه ورا موجود است که در نانوذرات نگهداری شده است.

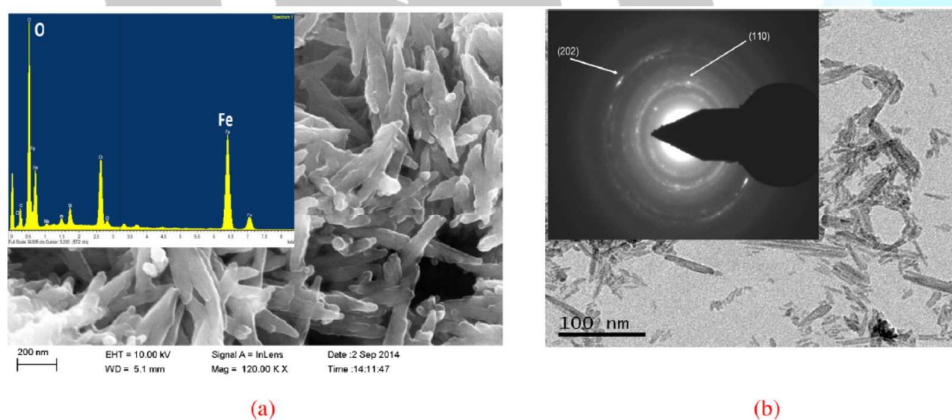
طیفهای FTIR در نمونه FeIII-NP در شکل 4 نشان داده شده است که نشان دهنده پیک هایی در 665 و  $460\text{ cm}^{-1}$  می باشد که می تواند به ارتعاشات ممتد Fe-O-Fe نسبت داده شود. باند در  $3384\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش ممتد O-H نسبت داده شده و  $1629\text{ cm}^{-1}$  به دلیل ارتعاشات ممتد C=O در اثر حضور گروه های کتون بدون واکنش ترکیبات آلی مانند کروموم ها و فلاونهای موجود در عصاره برگ نسبت داده شده در حالیکه باند مربوط به  $858\text{ cm}^{-1}$  می تواند به دلیل الفا گلیکوزیدها باشد.

متوسط اندازه ذره پودر سنتز شده به اندازه 99.5nm (دستگاه Zetasizer، شرکت Nanoseries) تعیین گردید. اندازه گیری برحسب عملیات روش پراکنش نور دینامیک یا DLS می باشد که در آن حرکت براونی ذرات اندازه گیری شده و به اندازه ذره ربط پیدا می کند. ذرات نوردی شده و نوسانات شدت در نور پراکنده اندازه گیری شده اند. منحنی شدت برحسب قطر به شکل یک توزیع تقریباً تک حالتی با  $d_{50}$  به اندازه 99.5nm

(نمودار نشان داده نشده است) ترسیم شده است. مساحت سطح مخصوص  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  با جذب سطحی-دفع سطحی نیتروژن روی دستگاه جذب گازی خودکار اتوجذب کوانتوکرومی (شرکت Boynton Beach امریکا) با استفاده از روش BET یا روش چند نقطه ای Braunauer-Emmett-Teller تعیین گردید. مساحت سطح  $18.8\text{ m}^2/\text{g}$  تعیین گردید. متوسط قطر منفذ، حجم منفذ، و توزیعات اندازه منفذ از روی ایزوترم های جذب سطحی-دفع سطحی با استفاده از روش BJH یا Barret-Joymer-Halender مشخص گردید. متوسط قطر منفذ  $275.1\text{ \AA}$  و حجم منفذ  $0.0378\text{ cc/g}$  خیلی بالاتر بوده و یک مشخصه مهم برای جذب سطحی بهتر می باشد.

عصاره برگ الوئه ورا یک مخلوط ناهمگن دارای 98.5% آب است درحالیکه بقیه این مقدار متشکل از دامنه بزرگی از ترکیبات از جمله اجزایی مانند انتراکوئینون، کربوهیدراتها، و ساکاریدها، ویتامین ها، انزیم ها، کروموم،

اسیدآمینه ها، و پروتئین ها و غیره می باشد. غلظت اجزای آلی بنا به محاسبه براساس ماده خشک دربردارنده 73.35% فیبرخام می باشد که از کربوهیدرات و پلی ساکارید، 6.81% پروتئین خام و 2.91% چربی خام منشا دارد. پلی ساکاریدهای آلی و آنتراکوئینون ها می توانند در تشکیل نانوذرات اکسیدآهن نقش داشته باشند درحالیکه اسیدآمینه ها می توانند به شکل ماده سرپوش دهنده برای نانوذرات تشکیل شده عمل کنند. pH عصاره الوئه را مشخص شده که برابر با 8.2 می باشد که نشان دهنده ماهیت قلیایی آن می باشد که به تبدیل  $\text{FeCl}_3$  غیرآبی به هیدروکسید فریک  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  کمک کرده است.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  می تواند اساسا به  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  در حضور بیومولکولهای نظیر پلی ساکاریدهای حاضر در عصاره الوئه را تبدیل شود. نانوذرات تشکیل شده می تواند با امینواسیدهایی مانند الانین، گلیسین و غیره با تشکیل ترکیبات شلاته تثبیت گردد. این امینواسیدها دارای گروه امین در یک انتها و گروه کربوکسیل در انتهای دیگر است که هر دو در تشکیل کمپلکس با یون فلزی می توانند شرکت کنند. آهن سه ظرفیتی که یک عنصر انتقالی است تشکیل کمپلکس را با گروه امین می دهد که به کمک می کند.



شکل 2- تصویر میکروسکوپی نمونه سنتز شده  $\text{FeIII-NP}$  به این صورت (a) FESEM با آنالیز EDX (ضمیمه)، (b) تصویر TEM با الگوی SAED (ضمیمه). (برای تفسیر مراجع به رنگ در متن، خواننده را به نسخه وب این مقاله ارجاع می دهیم.)

پیشگیری از هسته زایی بیشتر و از اینرو به تجمع نانوذرات کمک می کند. حضور اجزای بدون واکنش عصاره برگ الوئه را می تواند از روی طیف های FTIR مشاهده شود که در آن پیک ها در مقادیر 1629 و 858  $\text{cm}^{-1}$  به دلیل تشکیل دهنده های آلی می باشند.

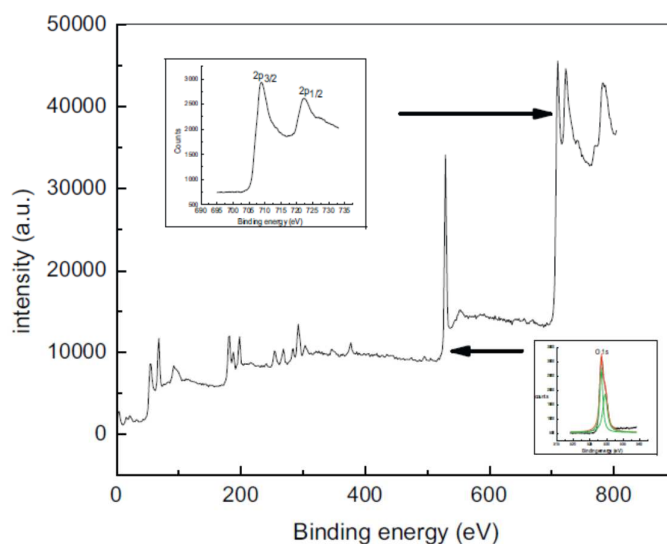
### 3-2- جذب سطحی آرسنیک (V) با استفاده از Fe-NP: آنالیز آماری با استفاده از RSM

ازمایشات دخیل در مطالعه جذب سطحی حالت دسته ای با آرسنیک (V) طبق مجموعه طراحی آزمایشی با استفاده از CCD و مقادیر پاسخ آزمایشی و پیشگویی شده در جدول 2 نمایش داده شده است. غلظت های آزمایشی As(V) انگونه که تهیه شده به ترتیب 34.014 و 18.78 و 2.87mg/L بوده که برای پیشگویی به ترتیب 30 و 16 و 2mg/L طراحی شده است. مطابق با این مسئله، یک معادله مدل رگرسیون برای جذب سطحی آرسنیک تدوین گردید. معمولاً یک مدل درجه دوم در RSM برای یافتن رابطه ای میان متغیرهای مستقل و پاسخ وابسته ای که ارائه می شود، استفاده می شود، به این ترتیب:

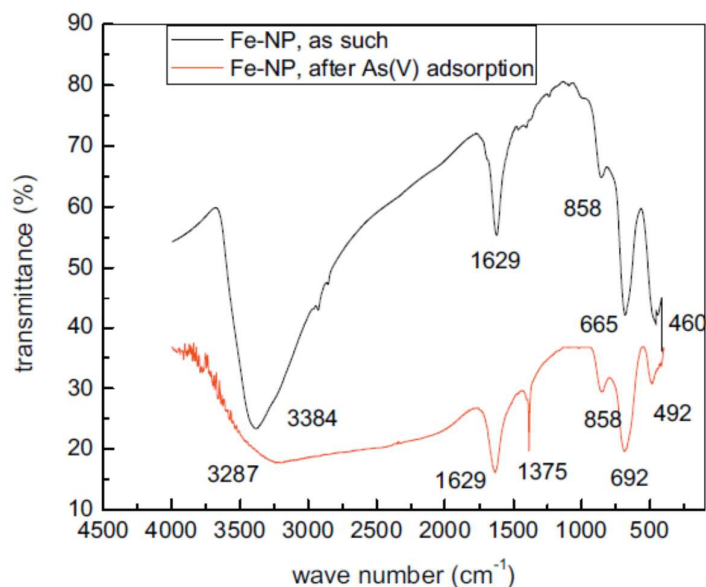
$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (5)$$

که در آن  $y$  پاسخ بوده،  $x_i$  و  $x_j$  متغیرهای فرایند مستقل بوده درحالیکه  $\beta_{ij}$  و  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$

نمایانگر ضریب همبستگی رگرسیون برای عبارات عرض از مبدا، خطی، درجه دوم و تعاملی به ترتیب می باشد. در مطالعه کنونی، مدل درجه دوم برای توضیح رابطه در میان پارامترهای ورودی قابل کنترل استفاده شده است یعنی pH (A)، viz. دوز FeIII-NP، g/L(B)، غلظت اولیه As(V)، به mg/L(C)، و پاسخ یعنی ظرفیت جذب سطحی (Y) mg/g. چون نسبت پاسخ ماکزیمم به مینیمم بیش از 10 می باشد، تغییر ریشه درجه دوم بکار می رود.



شکل 3- آنالیز XPS سطحی و هسته ای نمونه FeIII-NP سنتز شده



شکل 4-آنالیز FTIR در FeIII-NP به این صورت و بعد از جذب سطحی آرسنیک (V)

مدل تجربی از لحاظ عوامل کددار به این صورت بدست آمده است:

ظرفیت جذب سطحی مربع برابر است با:

$$\begin{aligned}
 (Y) = & +3.68 - 0.022 \times A - 1.33 \times B \\
 & + 2.06 \times C + 0.041 \times A^2 + 0.77 \\
 & \times B^2 - 0.59 \times C^2 + 0.052 \times A \times B \\
 & - 0.011 \times A \times C - 0.70 \times B \times C \quad (6)
 \end{aligned}$$

### 3-3- آنالیز واریانس (ANOVA) برای مدل درجه ی دوم سطح پاسخ

نتایج ANOVA برای جذب سطحی آرسنیک در جدول 3 آمده است. برای تدوین یک مدل رگرسیون معنی دار اماری، اصطلاحات غیرمعنی دار ( $p > 0.05$ ) حذف شده اند. نتایج نشان داده است که B و C و BC و  $B^2$  و  $C^2$  عبارات معنی داری است ( $p < 0.05$ ) درحالیکه A چنین اثری روی ظرفیت جذب سطحی ندارد. معادله 5 برای یافتن اثرات پارامترها روی پاسخ استفاده شده است. مقادیر آزمایشی و پیشگویی شده در جدول 3 نشان داده شده است. مقدار F مدل برابر با 81.55 مبین آنست که مدل معنی دار می باشد.

یک تناسب خوبی میان پاسخ آزمایشی و پیشگویی شده از روی مقدار ضریب همبستگی شاخص ( $R^2$ ) مدل روشن شده است. مقدار  $R^2$  برابر با 0.9828 بوده که مبین آنست که 98.28% تغییرات برای ظرفیت جذب



As(V) با متغیرهای مستقل توضیح داده می شود درحالیکه 1.72% تغییرات را نمی توان با این مدل توضیح داد.

جدول 3-آنالیز واریانس برای پاسخ ظرفیت جذب سطحی برای As(V)

Source	Sum of squares	DF	Mean square	F Value	Prob >F
Model	60.55	9	6.73	81.55	<0.0001
A	4.531E-003	1	4.531E-003	0.055	0.8206
B	17.03	1	17.03	206.45	<0.0001
C	40.67	1	40.67	492.99	<0.0001
A <sup>2</sup>	4.586E-003	1	4.586E-003	0.056	0.8195
B <sup>2</sup>	1.57	1	1.57	19.07	0.0024
C <sup>2</sup>	0.93	1	0.93	11.33	0.0098
AB	0.020	1	0.020	0.24	0.6343
AC	8.993E-004	1	8.993E-004	0.011	0.9194
BC	3.73	1	3.73	45.27	0.0001
Residual	0.66	8	0.082		
Lack of fit	0.51	5	0.10	2.03	0.2975
Pure error	0.15	3	0.050		
Cor total	68.02	19			

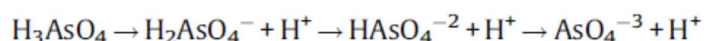
تفاوت میان مقدار  $R^2$  پیشگویی شده برابر با 0.889 و مقدار  $R^2$  تنظیم شده برابر با 0.977 به اندازه 0.2 < می باشد که نشان می دهد نتایج در توافق منطقی با یکدیگر می باشد. بعلاوه، مقدار F به اندازه 2.03 نشان دهنده فقدان تناسب غیرمعنی دار می باشد.

علامت مثبت ضریب همبستگی رگرسیون نشان دهنده یک اثر سینرجیک است درحالیکه یک مقدار منفی نشان دهنده اثر آنتاگونیستی می باشد. در این مطالعه، علامت منفی ضریب همبستگی دوزبندی FeIII-NP و علامت مثبت غلظت آرسنیک اولیه نشان می دهد که ظرفیت جذب سطحی پاسخ حین اینکه دوز کاهش می یابد افزایش یافته و غلظت آرسنیک اولیه تحت ماکزیمم ظرفیت جذب سطحی افزایش می یابد که از معادله 4 توجیه می شود.

از سوی دیگر، pH مشخص شده که هیچ اثری روی ظرفیت جذب سطحی As(V) ندارد. این کار می تواند به خوبی از روی داده های پتانسیل زتا (شکل 5) و گسستگی As(V) توضیح داده شود. شکل 5 نشان دهنده حضور بار الکتریکی مثبت روی سطح نانوذرات در مقادیر pH پایین تر می باشد. بار الکتریکی تقریباً با مقدار پتانسیل زتای حدود 43mV برای دامنه pH آزمایشی از 6 تا 8 ثابت باقی می ماند. بعلاوه، منحنی پتانسیل ردوکس

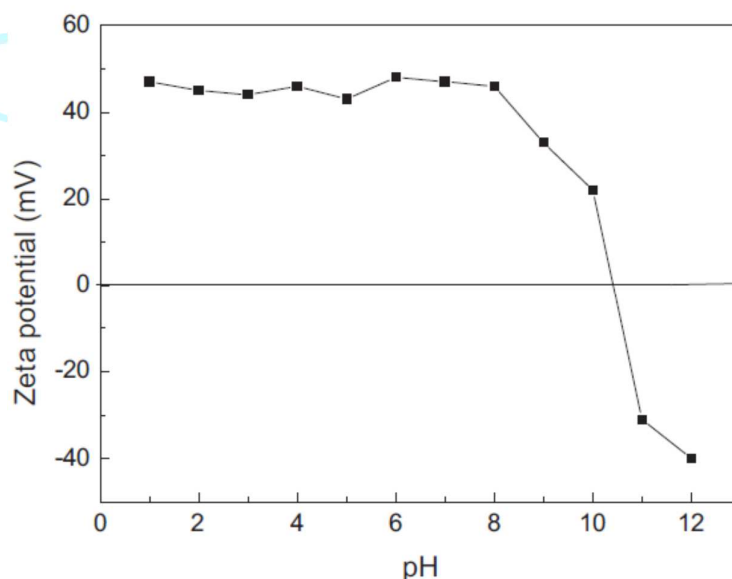


برحسب pH نشان می دهد که بار شکل یونی As(V) در دامنه pH تقریباً یکسان باقی می ماند. چون جذب سطحی As(V) اساساً یک فرآیند جذب شیمیایی است که به طور عمده ای به دلیل تعاملات الکتروستاتیک میان ماده جاذب با بار مثبت و یونهای ارسنات با بار منفی رخ می دهد، ظرفیت جذب سطحی تقریباً در دامنه pH بین 6 تا 8 یکسان باقی می ماند. کمپلکسهای مختلفی که می تواند روی نمونه زایی اکسید آهن دارای As(V) می تواند تشکیل شود شامل تک هسته ای دو دانه، دو هسته ای دودانه، و کمپلکس تک دانه می باشد که در میان آنها کمپلکس های دو هسته ای دودانه بنا به گزارش به طور ترمودینامیکی باثبات می باشد.

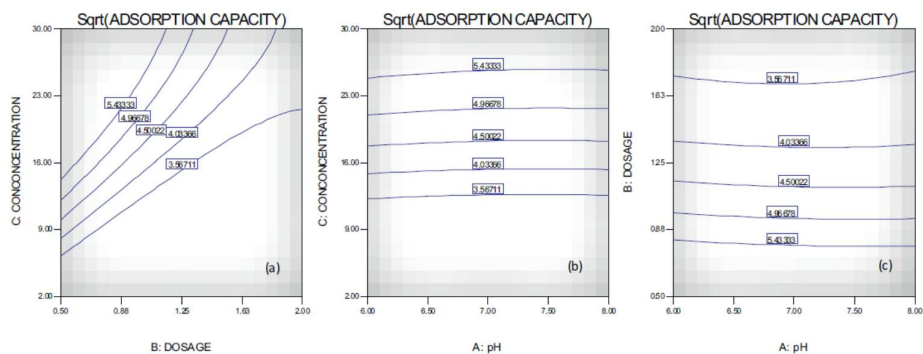


$$(\text{p}K_a = 2.1) (\text{p}K_a = 6.7) (\text{p}K_a = 11.2)$$

منحنی های تراز ایجاد شده از RSM در شکل 6 (a-c) نشان داده شده که بازتاب روند مشابهی است. می توان از این منحنی ها مشاهده نمود که ظرفیت جذب سطحی با کاهش دوز FeIII-NP افزایش می یابد و با افزایش غلظت ارسنیک اولیه کاهش می یابد ولی pH مشخص شده که هیچ اثر معنی داری روی ظرفیت جذب سطحی ندارد.



شکل 5- اثر pH روی بار الکتریکی سطحی FeIII-NP

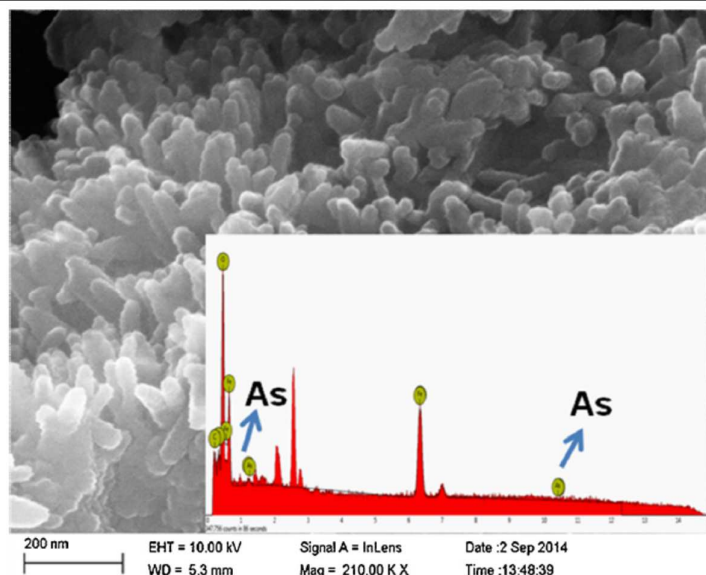


شکل 6- رسم منحنی تراز نشان دهنده اثر دوز FeIII-NP ، غلظت اولیه آرسنیک (V)، و pH آن روی ظرفیت

جذب سطحی آرسنیک (V)

جدول 4- شرایط بهینه سازی شده بنا به RSM

تعداد	pH		دوز جذب سطحی (g/L)	غلظت اولیه (mg/L) As(V)	ظرفیت جذب سطحی Sqrt (mg/g)	مطلوبیت
به حداقل رساندن غلظت اولیه As(V)						
1	6	0.50	2		2.534	1
2	6	0.52	2		2.487	0.997
3	6	0.50	2		2.532	0.97
4	6	0.64	2.15		2.187	0.963
5	6	0.50	5.13		3.570	0.952
به حداکثر رساندن غلظت اولیه As(V)						
6	6	0.5	30		8.084	1
7	6	0.51	30		8.048	0.998
8	6	0.52	29.98		8.0	0.996
9	6.02	0.51	29.62		8.001	0.994
10	6	0.51	29.42		7.957	0.99



شکل 7- تصویر FESEM در نمونه FeIII-NP بعد از جذب سطحی As(V) با آنالیز EDX (ضمیمه)

### 3-4- بهینه سازی پارامترها

بهینه سازی پارامترها با هدف هم ماکزیمم سازی و هم مینیمم سازی غلظت  $As(V)$  با حفظ pH و دوز  $FeIII-NP$  تا یک سطح مینیمم صورت گرفت. دلیل چنین بهینه سازی کسب بهترین شرایط برای انجام فرایند جذب سطحی در نواحی مختلف می باشد که در آن غلظت  $As(V)$  می تواند به شدت متفاوت باشد. شرایط بهینه شده در جدول 4 آمده است. مطلوبیت مقادیر گزارش شده بیش از 0.95 است که قابل قبول می باشد.

### 3-5- مشخصات $FeIII-NP$ بعد از جذب سطحی آرسنیک

طیف های FT-IR در نمونه  $FeIII-NP$  (شکل 4) نشان دهنده تغییر پیک ها به  $492\text{ cm}^{-1}$  و  $692\text{ cm}^{-1}$  به دلیل جذب  $As(V)$  با نانوذرات اکسید آهن می باشد. یک باند جدید در  $1375\text{ cm}^{-1}$  مشاهده گردید که می تواند به دلیل جذب سطحی  $As(V)$  روی نانوذره باشد. تصویر FESEM در شکل 7 نشان دهنده ذرات آگلومره استوانه ای است که تا حدی تخلخل کاهش یافته دارد. طیفهای EDX نشان دهنده پیک  $As(V)$  با بازتاب جذب آرسنیک توسط نانوذره می باشد.

### 3-5-1- ایزوترم های جذب سطحی

فرایند جذب سطحی در درجه حرارت 20 و 30 و 40 سانتیگراد با انواع غلظتهای آرسنیک اولیه از 5 تا  $30\text{ mg/L}$  انجام گرفت. داده های جذب سطحی متناسب با مدل ایزوترم جذب سطحی Freundlich و Langmuir بنا به جدول 5 بوده است. مقدار  $R^2$  برابر با 0.98 در تناسب خطی است که نشان می دهد داده ها به خوبی در مدل ایزوترم جذب سطحی Langmuir در مقایسه با مدل ایزوترم Freundlich متناسب است که حاکی از جذب سطحی تک لایه ای می باشد. بعلاوه، عامل جداسازی  $r$  که با فرمول  $1/(1 + [K_L \times C_0])$  تعریف می شود همیشه کمتر از یک است که نشان دهنده جذب سطحی مطلوبی است.

### 3-5-2- مطالعه ترمودینامیکی

تغییر انرژی آزاد Gibbs ( $\Delta G^0$  (J mol<sup>-1</sup>))، تغییر انتالپی ( $\Delta H^0$  (J mol<sup>-1</sup>)) و تغییر انتروپی ( $\Delta S^0$  (J mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)) با معادلات ترمودینامیکی ذیل مرتبط می شود:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

نیز،

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (8)$$

که R ثابت گاز جهانی است ( $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )، T درجه حرارت واکنش (K) و  $K_c$  ثابت تعادل بدست آمده از ایزوترم جذب سطحی Langmuir می باشد. مقادیر  $\Delta G^0$  به صورت  $-2326.657, -2158.812, -2094.026 \text{ J mole}^{-1}$  در به ترتیب 293K, 303K, 313k بدست می آید. این مقادیر منفی نشان دهنده عملی بودن و ماهیت خودبخودی فرایند می باشد. همانگونه که از معادله 8 مشخص می باشد، مقادیر  $\Delta H^0$  و  $\Delta S^0$  می تواند از عرض از مبدا و شیب منحنی  $\Delta G^0$  بر حسب T بدست آید.

جدول 5- پارامترهای بدست آمده از مدل ایزوترم جذب سطحی Langmuir و مدل ایزوترم جذب سطحی

Freundlich برای جذب سطحی As(V)

ایزوترم جذب سطحی Langmuir			
درجه حرارت (°C)	$K_L$ (L/g)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$
20	2.599	38.475	0.985
30	2.356	36.263	0.983
40	2.236	35.461	0.9947
ایزوترم جذب سطحی Freundlich			
درجه حرارت (°C)	$K_f$ (mg/g)/(mg/L) <sup>(1/n)</sup>	n	$R^2$
20	33.563	1.70	0.938
30	25.67	1.095	0.925
40	26.981	2.05	0.948

مقدار  $\Delta H^0$  به اندازه  $-22549.352 \text{ J mol}^{-1}$  نشان دهنده این است که این فرایند ماهیت اگزوترمیک دارد.

مقدار مثبت  $\Delta S^0$  به اندازه  $69.147 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  نشان دهنده فرایند گسسته و تصادفی در سطح

مشترک جامد/محلول طی جذب سطحی می باشد.

### 3-6- مطالعه کینتیک

اثر زمان تماس روی جذب سطحی آرسنیک (V) با نانوذرات اکسید آهن سنتز شده تا 240 دقیقه جذب سطحی با غلظتهای مختلف As(V) به اندازه 5-20mg/L مورد تحقیق قرار گرفت. داده های آزمایشی نشان می دهد

که جذب سطحی سریع بوده و تقریباً در عرض 45 دقیقه کامل می شود. نتایج بدست آمده متناسب با مدل کینتیک درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب می باشد. مقادیر کلیه پارامترهای بدست آمده در جدول 6 آمده است. مقدار  $R^2$  برای مدل درجه دوم کاذب برابر با 0.99 بوده که نشان دهنده یک تناسب خطی خوب در مقایسه با مدل درجه اول کاذب می باشد. با این حساب، جذب یونهای  $As(V)$  روی نانوذرات اکسید آهن اساس ماهیت جاذب شیمی روی محلهای فعال سطح FeIII-NP دارد.

### 3-7- مقایسه کارایی حذف آرسنیک Fe-NP با سایر ماده های جاذب مبتنی بر اکسید غیر آلی

جدول 7 نمایانگر مقایسه کارایی FeIII-NP برای حذف آرسنیک با سایر مواد جاذب مبتنی بر اکسید غیر آلی تحت دامنه غلظت مشابه  $As(V)$  می باشد. می توان مشاهده نمود که نانوذرات اکسید آهن سنتز شده سبز نشان دهنده کارایی قابل ملاحظه در مقایسه با  $\alpha-Fe_2O_3$  تجاری و نیز با اشکال مختلف نانوساختارهای اکسید آهن سنتز شده با مسیر شیمیایی می باشد. برای ارزیابی بیشتر کارایی نانوذرات برای جذب سطحی  $As(III)$  می باشد، آزمایشات در دامنه غلظت 2mg/L تا 30mg/L در محلول آرسنیک سه ظرفیتی با دوز نانوذره 1 g/L در pH برابر با 6.5 انجام گردید. از نتایج حاصله از تناسب مدل ایزوترم جذب سطحی Langmuir، ظرفیت جذب سطحی ماکزیم مشخص شد که 41.98 mg/g می باشد که به طور منطقی مقداری بالا می باشد. با این حساب می توان نتیجه گیری نمود که عصاره غنی از مواد فیتوشیمیایی الوئه ورا و یک پیش ساز غیرسمی مانند  $FeCl_3$  می تواند برای سنتز سبز نانوذرات  $\alpha-Fe_2O_3$  با کارایی بالا برای حذف آرسنیک استفاده شود.

### 3-8- استفاده از لجن غنی از آرسنیک در ترکیب شیشه رنگی

شیشه به شکل گزینه ایمن و ماندگار برای بی تحرکی ضایعات سمی نظیر اجزای رادیواکتیو از ضایعات هسته ای در نظر گرفته شده است. مفهوم اصلی پشت بی تحرکی اجزای سمی در میزبان شیشه همان فراهم کردن یک ماده جامد، باثبات و بادوام است که می تواند یا به طور ایمنی دور ریخته شود یا برای یک هدف مفید مورد استفاده مجدد قرار گیرد. این امر بدین خاطر است که شیشه مقاومت شیمیایی، حرارتی، گرمایی و تابشی بالایی دارد و به سهولت با تغییر در شرایط محیط زیستی تجزیه نمی شود. با این حساب احتمال شستشوی مواد تشکیل دهنده هنگام تماس با شرایط محیط خصمانه پایین می باشد.

جدول 6- پارامترهای بدست آمده از مدل درجه اول کاذب و مدل درجه دوم کاذب برای جذب سطحی  $As(V)$

مدل درجه دوم کاذب				
غلظت اولیه (mg/L) As(V)		$K_f (mg/g)/(mg/L)^{(1/n)}$	$q_m (mg/g)$	$R^2$
5		3.354	95.238	0.985
20		1.774	94.07	0.983
مدل درجه اول کاذب				
غلظت اولیه (mg/L) As(V)		$q_e (mg/g)$	$K (min^{-1})$	$R^2$
5		0.259	0.0953	0.885
20		2.556	0.087	0.853

جدول 7- مطالعه مقایسه ای ظرفیت جذب سطحی As(V) در ماده های جاذب اکسید غیرآلی مختلف

ماده جاذب سطحی	ظرفیت جذب سطحی (mg/g)	غلظت های اولیه (mg/L) As(V)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.31	10
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4.75	
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	4.65	
گل سه بعدی خودمونتاژ مانند نانوساختار اکسید آهن	20.6	1-25
الومینات فعال شده	0.12	0.5-3.5
شن با روکش اکسید آهن اصلاح شده سولفات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ تجاری	0.46	10
آهن ظرفیت صفر در مقیاس نانو تثبیت شده خشک	12.2	0.25-10
نانوذرات مگنتیت	3.70	2
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز شده سبز (این مطالعه)	8.722	10
	38.475	2-30 (obtained from equilibrium isotherm study)

این امر باعث می شود که ما لجن اکسید آهن حاوی اسنیک را در میزبانهای شیشه بی تحرک کرده و از آن برای اهداف مفیدی استفاده کنیم.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به شکل یک ماده رنگ دهی در فرایند تشکیل شیشه عمل می کند. Fe یک فلز انتقالی است که به طور سستی با الکترونها 3d پیوند دارد. رنگ دهی در شیشه به دلیل جذب قوی بخشهای انتخابی نواحی طول موج مرئی تابش دهی الکترومغناطیسی انتقالی/تابشی ناشی از رخداد انتقالات بین ساختارهای سطح انرژی الکترونیکی مشخصه می باشد که با تاثیر میدان لیگاند شکل گرفته است. وقتی کاتیونهای آهن سه ظرفیتی با انیونهای اکسیژن احاطه می شود ، تعامل بین میدان الکتریکی باعث جداسازی سطوح انرژی می شود. تعداد سطوح مختلف تشکیل شده تابعی از پیکربندی الکترونیکی کاتیون می باشد. جذب

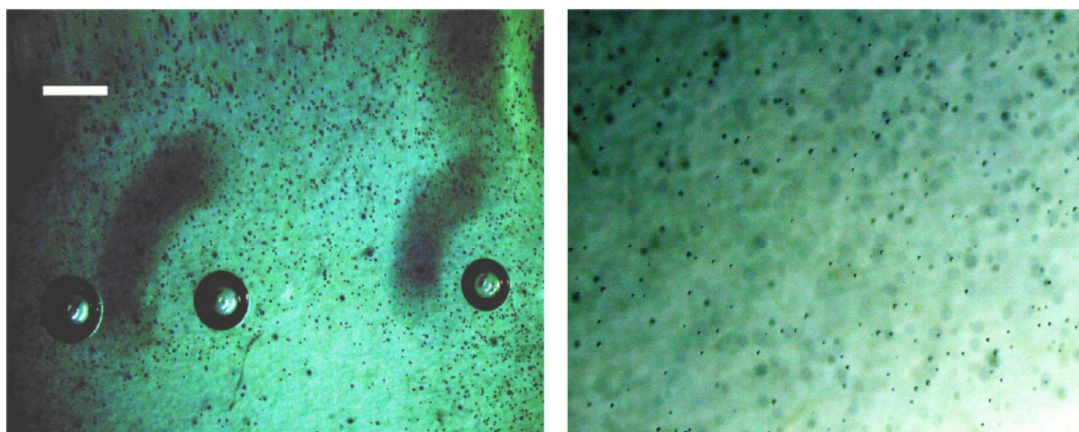
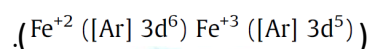


سطحی پروتونهایبی که دارای همان انرژی برای سطح انرژی جداسازی شده با انتقالات الکترونیکی بین سطوح 3d جداسازی شده می باشد منجر به رنگ دهی مرئی شیشه شده است.

آهن در شیشه به طور متعادل بین آهن دو ظرفیتی فروی زرد و یون آهن سه ظرفیتی فریک سبز مایل به آبی طبق واکنش ذیل وجود دارد:



تعادل واکنش به سمت راست در درجه حرارت بالاتر تغییر می یابد که منجر به تشکیل یون فرو می شود. یون آهن سه ظرفیتی و دو ظرفیتی رنگ متفاوتی را به شیشه به دلیل پیکربندی های الکترونیکی مختلف آن می بخشد



(a)

(b)

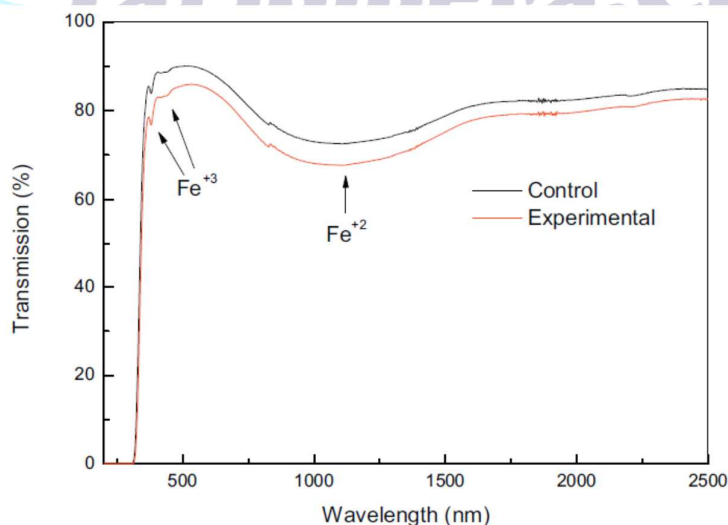
شکل 8- تصاویر میکروسکوپی بلوکهای شیشه ای تهیه شده. (a) کنترل (b) آزمایشی (برای تفسیر تداخلات رنگ

در متن، خواننده به نسخه وب این مقاله ارجاع داده می شود).

به دلیل تغییر در تعداد الکترونهاي 3d، انتقالات الکترونی احتمالی مختلف منجر به طیف های جذب مختلف برای یونهای آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی می شود. با این حساب فاکتورهای کنترل کننده نظیر درجه حرارتهای ذوب می تواند منجر به کنترل نسبت آهن دو ظرفیتی به سه ظرفیتی شود و یک رنگ دلخواهی را به شیشه بدهد.

تلاشی در مطالعه حاضر برای تهیه شیشه سیلیکات آهنک سودای رنگی انجام گرفته که می تواند به عنوان شیشه ظرف بکار گرفته شود. حضور یونهای فرو/فریک تشکیل شده طی ذوب، یک رنگ سبز تا سبز مایل به آبی یا رنگ سبز مایل به زردی را به بلوکهای شیشه تهیه شده بسته به نسبت ردوکس آنها می بخشد. همان لجن اکسید آهن حاوی آرسنیک می تواند نیز برای تولید شیشه های به رنگ کهربا بکار رود که می تواند برای شیشه ظرف برای ذخیره انواع واکنشگرهای مختلف و شراب و غیره بکار رود. به همین دلیل، کربن و سولفور نیاز به افزودن همراه با ترکیب دسته تولید قبلا ذکر شده دارد. رنگ دهی قهوه ای به دلیل هماهنگی تتراهدرال یون آهن سه ظرفیتی با سه یون اکسیژن و یک سولفور می باشد. کربن به عنوان عامل احیاکننده برای تضمین حضور یونهای سولفور اضافه می شود. جذب نوری به دلیل فرایند انتقال بار الکتریکی می باشد.

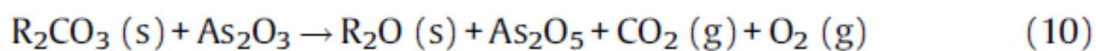
شیشه های تهیه شده رنگ آبی متمایل به سبز داشتند. هر دو بلوک شیشه برای حباب دار بودن زیر میکروسکوپ بررسی شدند و تصاویر میکروسکوپی در شکل 8 آمده است. حبابهای نرمال می تواند در شیشه در حال ذوب به دلیل بدام افتادن گازهای جوی یا تجزیه اجزای طی ذوب شدن تشکیل شود. حبابها به شکل عیوب ساخت شیشه در نظر گرفته می شوند. شکل 8 به وضوح نشان دهنده این است که تعداد و نیز اندازه حبابها برای بلوک آزمایشی در مقایسه با کنترل بیشتر کاهش یافته است. این امر به دلیل حضور آرسنیک در بلوک آزمایشی است که به شکل ماده تصفیه کننده عمل می کند و باعث تصفیه ماده مذاب شیشه می شود.



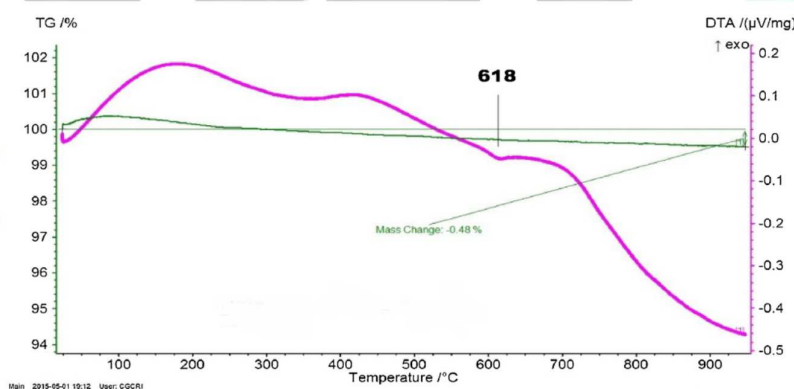
شکل 9- طیف های انتقالی بلوکهای شیشه تهیه شده



اکسیدهای آرسنیک به شکل یک ماده تصفیه شده با ایجاد کاهش در حبابها عمل می کند. در درجه حرارت بالا، As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> طبق معادلات ذیل تجزیه می شود:



اولین واکنش نشان داده شده در معادله 10 طی تجزیه مواد خام شروع کننده در دسته شیشه رخ می دهد. این واکنش تشکیل مقادیر زیادی حباب را می دهد که با یکدیگر ادغام می شود و با اینحساب باعث افزایش اندازه هایشان می شود که میزان افزایش سطح آنها را تقویت می کند. بعد، طی رویداد ذوب در درجه حرارت بالا، As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> تشکیل شده به As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با رهایی اکسیژن به ماده مذاب در معادله 11 تبدیل می شود. این گاز رها شده باعث می شود که حبابهای کوچک باقیمانده بزرگتر شده و به سطح ماده مذاب برای فرار برود. معادله 11 یک واکنش وابسته به درجه حرارت است.



شکل 10- منحنی رسم TGA/DTA در نمونه بلوک شیشه آزمایشی

در درجه حرارت کاهشی، گونه های پنتوکسید برای این موضوع ثابت می شود که اکسیژن را از ماده مذاب جذب می کند که منجر به انتشار اکسیژن از حبابهای ترک شده می شود اگر وجود داشته باشد و در این صورت باعث چروکیدگی و خرابی حبابها می شود. این امر منجر به تصفیه ماده مذاب شیشه می شود که در شکل به خوبی به تصویر کشیده شده است.

طیف های انتقالی شیشه ها در شکل 9 نشان دهنده پیک جذب تندی در 380 nm می باشد درحالیکه دو پیک وسیع در 420 nm و 436 nm مشاهده گردیده که می تواند به پیک های جذب یون آهن منسوب شود. باز، حضور پیک جذب وسیع در 1050 nm به دلیل حضور یونهای آهن می باشد. با اینحساب، طیف های انتقال به روشنی نشان دهنده حضور یونهای فریک و فرو است همانگونه که در معادله 9 هویداست. شدت پیک های جذب در مقایسه با شیشه های سیلیکات آهک سودای طبیعی بالاتر می باشد. این ها نشان دهنده جذبی در دامنه UV و IR برای شیشه های بارگذاری شده با اکسید آهن می باشد که انرا به حرارت مقاوم کرده و برای استفاده به عنوان شیشه ظرف مناسب می سازد. چگالی شیشه ها بنا به اندازه گیری با اصل ارشمیدس بنا به تخمین برابر با 2.49 g/cc برای هم نمونه های آزمایشی و هم کنترل می باشد.

منحنی ترموجاذبه ای در شکل 10 نشان دهنده هیچ گونه تغییر جرم قابل تاییدی روی حرارت دادن نمونه تا درجه حرارت 950 درجه سانتیگراد نمی باشد. تحلیل حرارتی افتراقی بلوک شیشه آزمایشی نشان دهنده پیک در درجه حرارت 618 سانتیگراد می باشد که شاخص درجه حرارت انتقالی شیشه می باشد. شیشه سیلیکات آهک سودای آزمایشی مناسب برای استفاده در ظروف یا هر گونه کاربرد مناسب دیگری است که از کلیه این خصوصیات اندازه گیری شده مهم، مشخص می باشد.

#### 4- نتیجه گیری ها

مطالعه جامع اشکار کرده است که عصاره گیاهی الوئه ورا می تواند برای سنتز نانوذرات اکسید آهن در مسیر مقرون به صرفه ساده و اقتصادی استفاده شود. افتراق اشعه X اثبات کرده است ذرات  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  هستند که فاز شش ضلعی دارند درحالیکه تصاویر FESEM و TEM نشان دهنده ذرات میله ای شکل با ابعاد حدود 100nm می باشد. نانوذرات سنتز شده به این طریق نشان دهنده ظرفیت جذب سطحی بالایی برای آرسنیک (V) در مقایسه با سایر مواد جاذب غیرآلی گزارش شده می باشد. ظرفیت جذب سطحی تک لایه در 20 درجه سانتیگراد مشخص شده که در دامنه غلظت اولیه 2-30mg/L به اندازه 38.475mg/g می باشد.

مطالعه بهینه سازی مبتنی بر روش شناسی سطح پاسخ نشان می دهد که غلظت اولیه آرسنیک و دوز ذره تاثیر عمده ای بر ظرفیت جذب دارد. ولی، pH هیچ گونه اثر معنی داری در دامنه آزمایشی ندارد. تحلیل ANNOVA

نشان می دهد که مدل بوجود آمده به معنی داری اینجا، پاسخ های آزمایشی و پیشگویی شده با موافقت خوبی با مقدار  $R^2$  به اندازه 0.9828 دارد.

لجن نانوذرات  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  حاوی  $\text{As(V)}$  در ترکیب شیشه سیلیکات اهنک سودای رنگی بکار می رود. تصویر میکروسکوپی بلوک شیشه نشان دهنده کاربرد نمونه نانوذرات جذب شده  $\text{As}$  می باشد که تعداد و نیز اندازه حبابها را در مقایسه با آنی که از نمونه  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  تجاری تهیه شده بود، نشان می دهد. طیفهای انتقال شیشه ها پیک های جذب را با شدت بالاتر در مقایسه با شیشه های سیلیکات اهنک سودای معمول اشکار می کند و تحلیل حرارتی افتراقی نشان دهنده ثبات حرارتی بالایی می باشد.

می توان نتیجه گرفت که عصاره غنی از مواد فیتوشیمیایی در الوئه ورا و یک پیش ساز غیرسمی  $\text{FeCl}_3$  می تواند برای سنتز نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  استفاده شود که دارای ظرفیت جذب آرسنیک بالایی در مقایسه با  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  تجاری و سایر اشکال نانوساختارهای اکسید آهن می باشد که با مسیر شیمیایی سنتز شده است. کاربرد این نانوذرات به شدت برای استفاده در حذف آرسنیک اب آشامیدنی مهم می باشد. نانوذرات مصرف شده می تواند به طور ایمن در ترکیب شیشه رنگی استفاده شود که کاربردهایی نظیر شیشه ظروف، شیشه های ساختمانی و تزیینی، و غیره دارد. کل مطالعه یک راه حل تمیز و سبزی را راجع به تصفیه آلاینده های سمی مانند آرسنیک از محیط زیست مطرح می کند.

TarjomeFa.Com

#### References

- [1] I. Ali, New generation adsorbents for water treatment, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5073–5091.
- [2] W.X. Zhang, Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview, *J. Nanopart. Res.* 5 (2003) 323–332.
- [3] D. Zhang, S. Wei, C. Kaila, X. Su, J. Wu, A.B. Karki, D.P. Young, Z. Guo, Carbon-stabilized iron nanoparticles for environmental remediation, *Nanoscale* 2 (2010) 917–919.
- [4] J. Kong, K. Coolahan, A. Mugweru, Manganese based magnetic nanoparticles for heavy metal detection and environmental remediation, *Anal. Methods* 5 (2013) 5128–5133.
- [5] A. Goswami, P.K. Raul, M.K. Purkait, Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 1387–1396.
- [6] S. Aredes, B. Klein, M. Pawlik, The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals, *J. Clean. Prod.* 29–30 (2012) 208–213.
- [7] S. Sai Bhargav, I. Prabha, Removal of arsenic and copper metals from contaminated water using iron (III) oxide nanoparticle, *Int. J. Chem. Chem. Eng.* 2 (2013) 107–112.
- [8] P. Singh, S.K. Singh, J. Bajpai, A.K. Bajpai, R.B. Shrivastava, Iron crosslinked alginate as novel nanosorbents for removal of arsenic ions and bacteriological contamination from water, *J. Mater. Res. Technol.* 3 (2014) 195–202.
- [9] U. Beker, L. Cumbal, D. Duranoglu, I. Kucuk, A.K. Sengupta, Preparation of Fe oxide nanoparticles for environmental applications: arsenic removal, *Environ. Geochem. Health* 32 (2010) 291–296.

- [10] J. Yang, H. Zhang, M. Yu, I. Emmanuelawati, I. Zou, Z. Yuan, C. Yu, High-content, well-dispersed  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles encapsulated in macroporous silica with superior arsenic removal performance, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 1354–1363.
- [11] R.K. Gupta, K. Ghosh, L. Dong, P.K. Kahol, Green synthesis of hematite ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) submicron particles, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2132–2134.
- [12] S. Iravani, Green synthesis of metal nanoparticles using plant, *Green Chem.* 13 (2011) 2638–2650.
- [13] M.S. Akhtar, J. Panwar, Y.Y. Sang, Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts, *ACS. Sustain. Chem. Eng.* 1 (2013) 591–602.
- [14] P. Yuvasree, K. Nithya, N. Neelakandeswari, Biosynthesis of Silver Nanoparticles from Aloe Vera Plant Extract and Its Antimicrobial Activity Against Multidrug Resistant Pathogens, *Proceedings of the International Conference on Advanced Nanomaterials & Emerging Engineering Technologies*, 2013.
- [15] C. Ragupathi, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, A new approach: synthesis, characterization and optical studies of nano-zinc aluminate, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 267–273.
- [16] R. Herrera-Becerra, C. Zorrilla, J. Ascencio, Production of iron oxide nanoparticles by a biosynthesis method: an environmentally friendly route, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 16147–16153.
- [17] X.G. Wen, S.H. Wang, Y. Ding, Z.L. Wang, S.H. Yang, Controlled growth of large-area uniform, vertically aligned arrays of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanobelts and nanowires, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 215–220.
- [18] L. Liu, H.Z. Kou, W.L. Mo, H.J. Liu, Y.Q. Wang, Surfactant-assisted synthesis of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanotubes and nanorods with shape-dependent magnetic properties, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15218–15223.
- [19] J. Gu, S. Li, E. Wang, Q. Li, G. Sun, R. Xu, H. Zhang, Single-crystalline  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with hierarchical structures: controllable synthesis, formation mechanism and photocatalytic properties, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 1265–1272.
- [20] S. Arunkumar, M. Muthuselvan, Analysis of phytochemical constituents and antimicrobial activities of *Aloe vera* L. against clinical pathogens, *World J. Agric. Sci.* 5 (2009) 572–576.
- [21] S.P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, M. Sastry, Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using *Aloe vera* plant extract, *Biotechnol. Prog.* 22 (2006) 577–583.
- [22] S. Medda, A. Hajra, U. Dey, P. Bose, N.K. Mondal, Biosynthesis of silver nanoparticles from *Aloe vera* leaf extract and antifungal activity against *Rhizopus* sp. and *Aspergillus* sp, *Appl. Nanosci.* (2014), doi:http://dx.doi.org/10.1007/s13204-014-0387-1.
- [23] H.M.A. Mahzuz, R. Alam, M.N. Alam, R. Basak, M.S. Islam, Use of arsenic contaminated sludge in making ornamental bricks, *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 6 (2009) 291–298.
- [24] C. Stalhandske, Refining of lead glass using As(III)/Sb(III) or As(V)/Sb(V), *GLASTEKNISK TIDSKRIFT* 1999, nr 3, vol 54.
- [25] A. Criscuolo, S. Majumdar, A. Figoli, G.C. Sahoo, P. Bafaro, S. Bandyopadhyay, E. Drioloi, As (III) oxidation by  $\text{MnO}_2$  coated PEEK-WC nanostructured capsules, *J. Hazard. Mat.* 211–212 (2012) 281–287.
- [26] G.E.P. Box, K.B. Wilson, On the experimental attainment of optimum conditions, *J. R. Stat. Soc. B* 13 (1951) 1–45.
- [27] S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, E.G.P. da Silva, W.N.L. dos Santos, C.M. Quintella, J.M. David, J.B. de Andrade, M.C. Breikreitz, L.C.S.F. Jardim, B.B. Neto, Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems, *J. Chromatogr. A* 1158 (2007) 2–14.
- [28] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* 76 (2008) 965–977.
- [29] D. Ranjan, D. Mishra, S.H. Hasan, Bioadsorption of arsenic: an artificial neural networks and response surface methodological approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 9852–9863.
- [30] S.K. Ponnusamy, R. Subramaniam, Process optimization studies of Congo red dye adsorption onto cashew nut shell using response surface methodology, *Int. J. Ind. Chem.* 4 (2013) 17.
- [31] P.R. Sajanlal, T.S. Sreepasad, A.K. Samal, T. Pradeep, Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions, *Nano Rev.* 2 (2011), doi:http://dx.doi.org/10.3402/nano.v2i0.5883.
- [32] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surf. Interface. Anal.* 36 (2004) 1564–1574.
- [33] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E., Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* (1995) Minnesota, USA.
- [34] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers—The Scienta ESCA300 Database*, Wiley Interscience, 1992 Appendices 3.1 and 3.2.
- [35] M.M. Rahman, S.B. Khan, A. Jamal, M. Faisal, A.M. Aisiri, Iron oxide nanoparticles, *J. Nano Mat.*, (2011), Prof. Mohammed Rahman (Ed.), ISBN: 978-953-307-913-4, InTech.

# ترجمه فا



## TarjomeFa.Com

برای خرید فرمت ورد این ترجمه، بدون واتر مارک، اینجا کلیک نمائید.

این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی