

## مقایسه کارایی نانو ذرات نقره مغناطیسی و نانو ذرات نقره مغناطیسی

## اصلاح شده با لایه کربنی در گندزدایی پساب فاضلاب شهری

داریوش زینال زاده<sup>۱</sup>، روشنگ رضایی کلاتری<sup>۲\*</sup>، رامین نبی زاده نودهی<sup>۳</sup>، علی اسرافیلی<sup>۲</sup>،محمود علی محمدی<sup>۳</sup>، عادل مکمل<sup>۳</sup>

۱. مرکز تحقیقات کیفیت آب، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران.

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، ایران.

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ایران.

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۲۱۸۸۶۲۲۲۲۱، فکس: ۰۲۱۸۸۶۲۲۷۰۷، ایمیل: roshanak.r.k@gmail.com

## چکیده

**زمینه و هدف:** نانو ذرات نقره به دلیل قدرت میکروب کشی بالا یک گزینه موثر برای گندزدایی می‌باشند. پیش‌تر جداسازی نانو ذرات نقره از محیط‌های مایع کاربری این ترکیبات را محدود می‌ساخت. لذا در این پژوهش، نانو ذرات نقره بر روی نانو ذرات اکسید آهن پوشش داده شدند تا با استفاده از نیروی مغناطیسی قابلیت جداسازی آن‌ها پس از گندزدایی از محلول فراهم شود.

**روش کار:** در این مطالعه بنیادی- کاربردی نانو کامپوزیت‌های نقره مغناطیسی و شکل اصلاح شده آن با لایه کربنی سنتز شد و قدرت گندزدایی آن‌ها بر روی باکتری‌های کلی‌فرم گرم‌پای به روش تخمیر لوله‌ای مستقیم سنجش شد. کارایی دو گندزدای سنتز شده با استفاده از آزمون ناپارامتری ویلکاکسون مورد مقایسه قرار گرفت. تأثیر غلظت‌های مختلف گندزدا ( $0-60 \text{ mg/L}$ )، جمعیت اولیه باکتری ( $10^5-10^1 \text{ MPN/100mL}$ )، زمان تماس ( $0-60$  دقیقه) و همچنین امکان استفاده مجدد از گندزدا (۱-۷ مرتبه) مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** کارایی نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Ag}$  با بکارگیری آزمون آماری ویلکاکسون دارای اختلاف معنی‌داری ( $p < 0.05$ ) از ترکیب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ag}$  بود. با استفاده از غلظت بهینه  $40 \text{ mg/L}$  از  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Ag}$  پس از ۳۰ دقیقه زمان تماس، استاندارد تخلیه پساب حاصل شد. همچنین استفاده مجدد از  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Ag}$  نشان داد که می‌توان تا ۷ مرتبه بدون کاهش قابل ملاحظه‌ای در راندمان، از این گندزدا استفاده نمود. آنالیز پساب خروجی نشان داد که در pHهای مختلف حتی پس از ۲۴ ساعت، یون نقره کمتر از حد استاندارد است.

**نتیجه گیری:** باتوجه به راندمان بالای گندزدایی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Ag}$ ، امکان استفاده مجدد و عدم تولید آلایندگی ثانویه، این گندزدا توانایی بالایی برای کاربرد در تصفیه فاضلاب‌های شهری دارد.

**واژه های کلیدی:** گندزدایی، نانو کامپوزیت، نقره، کلی‌فرم مدفوعی، فاضلاب

دریافت: ۹۲/۱۱/۸ پذیرش: ۹۳/۳/۱۵

## مقدمه

با افزایش آگاهی جوامع از خطرات جبران‌ناپذیر آلودگی محیط‌زیست در تخلیه پساب‌ها و مواد آلایندگی به طبیعت، قوانین حفاظت محیط‌زیست در دو دهه اخیر بسیار جدی و سخت‌تر شده است (۱).

بسیاری از روش‌های گندزدایی متداول دارای مشکلات بهداشتی نظیر تولید محصولات جانبی گندزدایی (۲) و همچنین مسائل فنی و اقتصادی می‌باشند (۳). با افزایش شیوع بیماری‌های عفونی از طریق آب و مصارف مجدد پساب‌ها و همچنین

گسترش میکروارگانیزم‌های بیماری‌زای مقاوم در برابر عوامل گندزدا، نیاز مستمر برای استفاده از روش‌های نوین گندزدایی می‌باشد (۴). اخیراً مطالعات متعددی بر امکان بهبود جنبه‌های اقتصادی و بهداشتی این روش‌ها متمرکز شده است. نانو ذرات نقره به دلیل خواص کاتالیستی و ضد میکروبی (۵) به عنوان یکی از شاخه‌های مهم فناوری نانو، برای گندزدایی در سیستم‌های تصفیه آب و هوا مطرح می‌باشند (۶). این نانو ذرات که خاصیت گندزدایی آن‌ها به اندازه ذرات آن بستگی دارد (۷)، به دلیل واکنش‌پذیری بالا، نسبت سطح به حجم بالا و ساختار کریستالی خاص، موثرتر از یون‌های نقره برای اهداف گندزدایی می‌باشند (۸).

مطالعات زیادی بر کارایی استفاده از نانو ذرات نقره به صورت پوششی بر روی سیلیکات، اکسید آلومینیوم، دی اکسید تیتانیوم بسترهای فایبرگلاس، سرامیک و کربن فعال به کار گرفته شده است (۹-۱۱). این نانو ذرات فلزی که پیش‌تر با اهداف مختلف در محیط‌های محلول به کار گرفته می‌شدند، از نظر جداسازی کاتالیست‌های باقیمانده و همچنین محصولات تولیدشده دارای محدودیت بودند. امروزه از نانو ذرات مغناطیسی به جهت استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی برای جداسازی ذرات مورد استفاده در مقیاس نانو از محیط‌های محلول استفاده می‌شود (۱۲).

مزیت اصلی این نانو ذرات جداسازی سریع و آسان از محیطی است که در آن پخش شده‌اند (۱۳).

نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی اکسید آهن ( $Fe_3O_4/Fe_2O_3$ ) با توجه به جنبه‌های اقتصادی و خواص زیست تخریب‌پذیری و عدم سمیت، به عنوان یکی از گزینه‌های مناسب برای کاربری‌های مغناطیسی و بیوشیمیایی مطرح می‌باشند (۱۴، ۱۵).

بالا بودن جرم مولی نقره در ترکیب گندزدا سبب ته‌نشین شدن ماده گندزدا در محیط سیال می‌شود و به همین خاطر باعث کاهش تماس با

میکروارگانیزم‌ها می‌شود که به کاهش راندمان منتج خواهد شد. از طرف دیگر مطالعات پیشین نشان داده‌اند که وجود هسته‌های آهنی باعث ایجاد یک میدان مغناطیسی بین ذرات می‌شود که باعث تجمع ذرات<sup>۱</sup> کنار هم می‌شود. لذا برای کاهش دانسیته گندزدا و همچنین برای افزایش پراکندگی ذرات ایجاد شده از یک لایه کربنی برای فراهم نمودن حالت سوسپانسیون استفاده شد. یانگ و همکاران با مقایسه خاصیت گندزدایی دو ترکیب  $Fe_3O_4-Ag$  و  $Fe_3O_4-SiO_2-Ag$  دریافتند که در ترکیب نقره و اکسید آهن به دلیل ایجاد میدان مغناطیسی به وسیله هسته‌های آهن، ذرات خاصیت تجمعی پیدا می‌کنند ولی با افزودن سیلیکا پراکندگی نانو ذرات بیشتر شد. آن‌ها توانستند بعد از ۶۰ دقیقه ۹۹/۹ درصد از *S. aureus* و *E. coli* را از بین ببرند. دلیل این امر پراکنش همگن و پایدار نانو ذرات نقره به وسیله سیلیکای پوشش داده‌شده نسبت به  $Fe_3O_4-Ag$  عنوان شد (۶).

از دیگر مزایای استفاده کردن از لایه کربنی می‌توان به جلوگیری از تماس آهن با اکسیژن محیط و در نتیجه جلوگیری از زنگ زدن و کاهش قدرت مغناطیسی در درازمدت اشاره نمود (۳). گندزدایی با نانو ذرات نقره‌ای که روی ترکیبی مغناطیسی پوشش داده شده است، با در نظر گرفتن مزایایی از قبیل جنبه‌های بهداشتی، اقتصادی و زیست‌محیطی مطلوب و همچنین بازدهی بالا در حذف آلاینده‌های میکروبی از آب و پساب فاضلاب می‌تواند چشم‌انداز بسیار مطلوبی در صنعت آب و فاضلاب کشور داشته باشد که نیازمند تحقیقات گسترده‌ای می‌باشد. بنابراین هدف از انجام این مطالعه سنتز و مقایسه کارایی نانو ذرات نقره مغناطیسی ( $Fe_3O_4@C@Ag$ ) و  $Fe_3O_4@Ag$  در گندزدایی پساب فاضلاب شهری می‌باشد.

<sup>۱</sup> Agglomeration

## روش کار

این بررسی مطالعه‌ای بنیادی- کاربردی و در مقیاس آزمایشگاهی است که در محل آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام گرفت. ابتدا طی چند مرحله نانوذرات نقره مغناطیسی تولید شد. آزمون گندزدایی بر روی پساب فاضلاب شهری انجام گرفت که در مرحله اول تاثیر دو گندزدا در غلظت‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس با انتخاب ترکیب کارآمدتر، تاثیر جمعیت اولیه باکتری و زمان تماس بر روی آن سنجش شد.

کلیه مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از جمله کلرید آهن ۴ آبه ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، کلرید آهن ۶ آبه ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، آمونیاک ۲۵٪، نترات نقره ( $\text{AgNO}_3$ )، سدیم بور هیدرید ( $\text{NaBH}_4$ )، کربن فعال و محیط کشت (Al-Medium) از نمایندگی شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

سنتز  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$ 

در این مطالعه نانو ذرات اکسید آهن به روش هم‌ترسیبی<sup>۱</sup> تولید شدند. بر طبق این روش مقادیر مشخصی از ترکیبات کلرید آهن ۶ آبه و ۴ آبه با نسبت‌های ۱:۴ در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شده و به وسیله همزن مکانیکی مخلوط شدند. سوسپانسیون حاوی ۱۰ گرم کربن فعال در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر توسط التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه همگن و سپس به محلول اضافه گردید و به مدت ۲۰ دقیقه دیگر نیز اختلاط داده شد. به مخلوط حاصل ۲۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۲۵٪ افزوده و ۴۵ دقیقه دیگر به وسیله همزن مکانیکی اختلاط صورت گرفت. در نهایت، کربن فعالی که به ذرات آهن چسبیده، سه بار توسط آب مقطر شستشو داده شد؛ به وسیله آهن‌با استخراج و به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک گردید. روش

سنتز  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  نیز مشابه  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  است با این تفاوت که مرحله افزودن کربن فعال وجود ندارد.

سنتز نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C@Ag$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$ 

برای سنتز کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C@Ag$ ، ۸۰۰ میلی‌گرم از ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد. تحت هم‌زن شدید مقدار ۱۰ میلی‌لیتر محلول نترات نقره ۱۵/۰ مولار به سوسپانسیون افزوده و سپس تا نقطه جوش حرارت داده شد. چند قطره محلول احیا کننده سدیم بور هیدرات به منظور تشکیل نانوذرات نقره بر روی ترکیب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ ، به آرامی به داخل سوسپانسیون افزوده شد. محلول پس از ۱۵ دقیقه حرارت در نقطه جوش دوباره سرد شده و با آب مقطر چندین مرتبه شستشو داده شد.

برای سنتز کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$  به جای  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$  از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  استفاده شد.

برای بررسی تأثیر نقره در ترکیب گندزدا، سه نوع کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C@Ag$  با غلظت‌های متفاوت از نقره تولید شد؛ که در هنگام سنتز نانو کامپوزیت از غلظت‌های ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۳ مولار از نترات نقره استفاده شد.

جهت بررسی ثبات آهن و نقره در ترکیب گندزدا، در زمان‌های ۱، ۶ و ۲۴ ساعت، نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C@Ag$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$  تحت تأثیر نمونه‌هایی با pH های ۳، ۷ و ۱۱ قرار داده شدند. نتایج حلالیت یون‌های آهن و نقره با استفاده از دستگاه ICP<sup>۲</sup> (مدل Arcos- spectra) به دست آمد. به منظور مشخص نمودن سایز و ویژگی‌های فیزیکی نانوذرات از عکسبرداری TEM<sup>۳</sup> (دستگاه EM 208-Philips) و SEM<sup>۴</sup> استفاده شد. برای تعیین مورفولوژی ساختاری نیز از تصاویر پراش اشعه

<sup>۲</sup> Inductive Coupled Plasma

<sup>۳</sup> Transmission Electron Microscope

<sup>۴</sup> Scanning Electron Micrograph

<sup>۱</sup> Co- Percipitation

منتقل شدند. تولید گاز در لوله‌های ذره‌ام و ایجاد کدورت در هر یک از لوله‌ها در طی این زمان ۲۴ ساعته یا کمتر، به عنوان مثبت بودن نتیجه آزمایش لحاظ می‌شد.

برای افزایش دقت نتایج، تمامی آزمایشات دوبار تکرار شد و نتایج به صورت میانگین ارائه شده است. برای بررسی معنی‌دار بودن اختلاف راندمان نانوذرات  $Fe_3O_4@C@Ag$  و  $Fe_3O_4@Ag$ ، آزمون ناپارامتری ویلکاکسون با استفاده از نرم افزار R برای راندمان هر کدام از ترکیبات  $Fe_3O_4@C@Ag$  و  $Fe_3O_4@Ag$  -Ln (N/N0) به کار گرفته شد و مورد مقایسه قرار گرفت.

#### یافته‌ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و انتقالی (TEM) مربوط به نانو ذرات  $Fe_3O_4@C@Ag$  و  $Fe_3O_4$  نشان می‌دهند که نانوذرات نقره به صورت گلوله‌های ریز بر روی ترکیب آهن نشسته است. شکل ۱ تصاویر مربوط به نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد.

تصویر مربوط به پراش اشعه ایکس (XRD) به منظور تعیین ساختار و ترکیبات موجود در نانو کامپوزیت نقره مغناطیسی اصلاح شده با لایه کربنی در شکل ۲ ارائه شده است. پیک اصلی ایجاد شده در زاویه  $38/1^\circ$  درجه است که مربوطه به نقره است. سایر پیک‌های ایجاد شده در زاویه  $2\theta$  شامل:  $26/2^\circ$ ،  $30/2^\circ$ ،  $44/3^\circ$ ،  $64/4^\circ$ ،  $77/4^\circ$  و  $81/5^\circ$  می‌باشند. براساس نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه X پیک‌های  $26/2^\circ$  و  $30/2^\circ$  به ترتیب مربوط به وجود کربن و  $Fe_3O_4$  در ترکیب نانو کامپوزیت سنتز شده هستند و سایر پیک‌ها مربوط به عنصر نقره می‌باشند.

ایکس (XRD<sup>1</sup>) توسط دستگاه BrukerD-8Advance استفاده شد.

#### آزمون گندزدایی

به منظور ارزیابی کارایی گندزدای سنتز شده از نمونه‌های پساب فاضلاب شهری استفاده گردید و بر روی باکتری‌های گرمای آزمون گندزدایی صورت گرفت. نمونه‌های پساب فاضلاب از تصفیه‌خانه شهرک قدس تهران و پیش از واحد کلرزنی برداشت شد. نمونه‌ها بلافاصله به آزمایشگاه منتقل شده و آزمون‌های گندزدایی به لحاظ مقایسه قدرت گندزدایی نانوذرات  $Fe_3O_4@C@Ag$  و  $Fe_3O_4@Ag$ ، تعیین تاثیر تغییرات غلظت گندزدا، مدت زمان تماس گندزدا با میکروارگانیسم، دز اولیه باکتری و قابلیت‌های استفاده مجدد برای نانوذرات  $Fe_3O_4@C@Ag$  انجام شد.

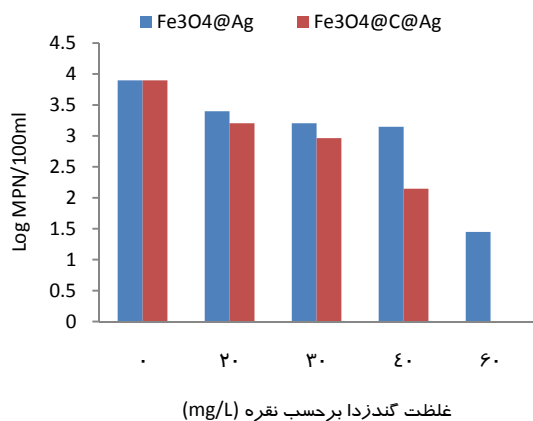
در این مطالعه برای شمارش باکتریایی از روش تخمیر لوله‌ای مستقیم (MPN/100mL) و مطابق آنچه که در کتاب استاندارد متد چاپ ۲۰۰۵ ارائه شده است (متد ۹۲۲۱E)، استفاده گردید (۱۶). محیط کشت استفاده شده در این روش A1-Medium است. پس از آماده سازی محیط کشت طبق دستور کارخانه سازنده (۳۱/۵ گرم در لیتر برای محیط کشت رقیق و غلظت دو برابر آن برای محیط کشت قوی)، ۱۰ mL از آن داخل لوله‌ها ریخته و در اتوکلاو با دمای ۱۲۱ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه استریل شدند. تمامی آزمایشات میکروبی به روش ۱۵ لوله‌ای انجام شد و به منظور رقیق سازی نمونه‌ها از سرم فیزیولوژی (۰/۹ درصد سدیم کلراید) استفاده گردید.

پس از تهیه رقت‌های مورد نظر، نمونه‌ها در داخل لوله‌ها کشت داده شد و بلافاصله به مدت ۳ ساعت در دمای  $35 \pm 0/5^\circ$  درجه سلسیوس داخل انکوباتور قرار داده شدند و سپس به مدت  $21 \pm 2$  ساعت به حمام آب گرم با دمای  $44/5 \pm 0/2^\circ$  درجه سلسیوس

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction

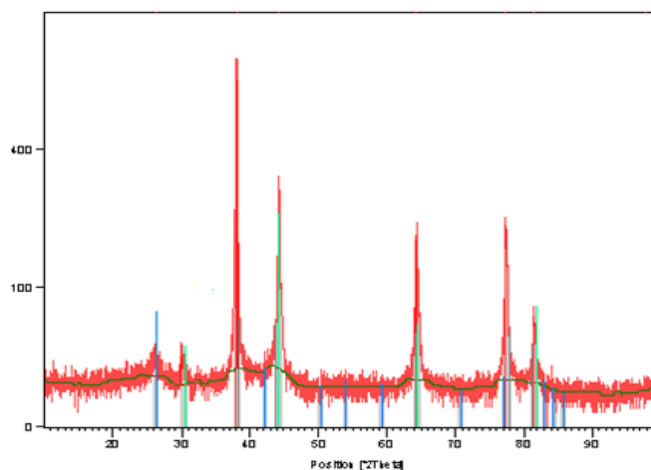


شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM و TEM. (a) تصویر TEM از  $Fe_3O_4$ . (b) SEM و (c) TEM از نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@C@Ag$



شکل ۲. نتایج حاصل از گندزدایی FC توسط نانوکامپوزیت‌های نقره. زمان تماس ۳۰ دقیقه و دز اولیه میکروبی  $7/9 \times 10^7$  MPN/100mL

قدرت گندزدایی نانو ذرات نقره به اندازه ذرات نقره بستگی دارد و هرچه ذرات کوچکتر باشد تأثیر آن‌ها بیشتر خواهد بود (۷). نمودار ۲ عملکرد گندزدا را در دانسیته‌های مختلف باکتریایی که به صورت لگاریتمی آورده شده است نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، در مقادیر MPN اولیه بالاتر قدرت میکروبی کشی نانوذرات  $Fe_3O_4@C@Ag$  بیشتر می‌باشد. لذا این نتیجه را چنین می‌توان تحلیل کرد که وقتی یک واحد از گندزدا با تعداد بیشتری از میکروارگانیسم در تماس است، راندمان میکروبی کشی بیشتری نسبت به نمونه‌های با تعداد میکروارگانیسم پایین‌تر، نشان می‌دهد.

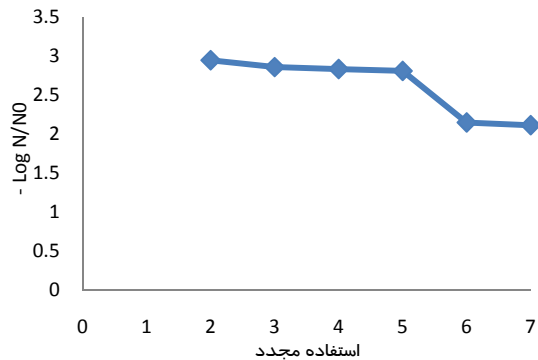


شکل ۳. تصویر پراش اشعه X مربوط به نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@C@Ag$

قدرت گندزدایی دو نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@Ag$  و  $Fe_3O_4@C@Ag$  بر روی باکتری‌های کلی فرم گرمای (FC<sup>۱</sup>) مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در نمودار ۱ ارائه شده است، در غلظت‌های برابر از این گندزدا راندمان  $Fe_3O_4@C@Ag$  برای گندزدایی بیشتر از  $Fe_3O_4@Ag$  نشان داده شده است. با توجه به نتایج ارائه شده در این نمودار، نانوذرات نقره مغناطیسی که با لایه کربنی اصلاح شده‌اند، قدرت بالاتری نسبت به نمونه بدون کربنی دارد و لذا سایر متغیرها بر روی این نانوکامپوزیت آزمایش شد.

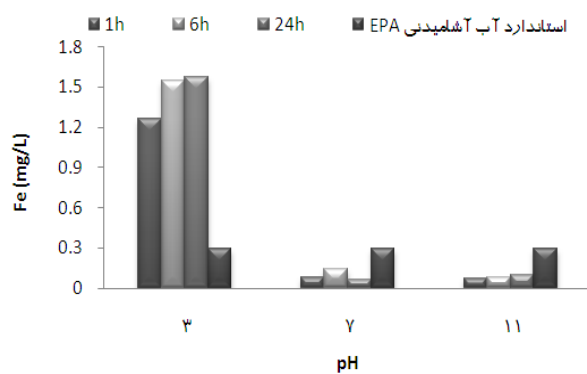
<sup>۱</sup> Fecal Coliform

برای بررسی امکان استفاده مجدد برای نانوذرات  $Fe_3O_4@C@Ag$  پس از هر نوبت گندزدایی، نانوذرات به وسیله آهنربا از نمونه خارج شدند و سپس گندزدا مثل مرحله قبل در معرض نمونه پساب جدید قرار گرفت. نمودار ۴ تعداد دفعات و راندمان گندزدا را برای نوبت‌های مختلف نشان می‌دهد.

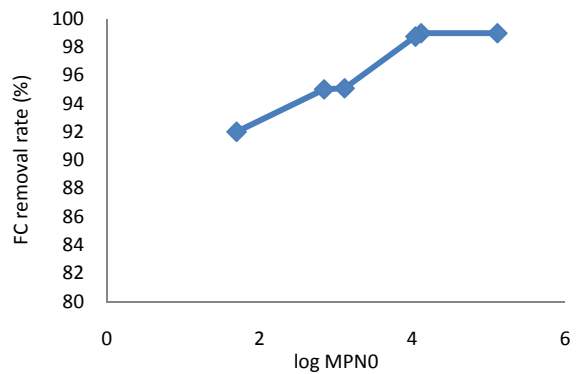


نمودار ۴. استفاده مجدد از نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@C@Ag$  به منظور گندزدایی پساب فاضلاب. غلظت گندزدا ۶۰ mg/L بر حسب نقره، جمعیت اولیه میکروبی  $FCMPN/100mL \times 10^4$

نتایج حلالیت آهن و نقره موجود در ترکیب نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@C@Ag$  به صورت یون‌های آهن و نقره در نمودارهای ۵ ارائه شده است.

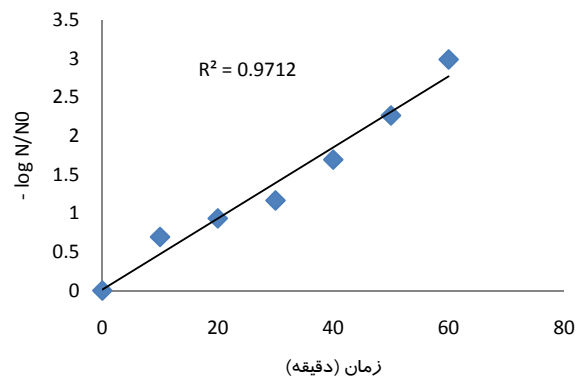


نمودار ۵. تأثیر pH و زمان‌های تماس مختلف در ثبات آهن و نقره در ترکیب  $Fe_3O_4@C@Ag$ . غلظت گندزدا ۶۰ mg/L محلول بر حسب نقره

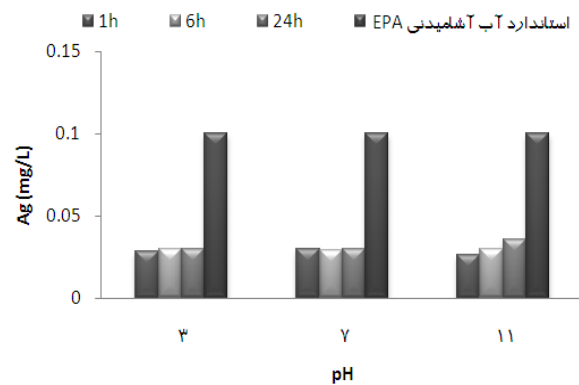


نمودار ۲. تأثیر دز اولیه باکتری در راندمان گندزدایی به وسیله  $Fe_3O_4@C@Ag$ . غلظت گندزدا ۶۰ mg/L بر حسب نقره، زمان تماس ۳۰ دقیقه

تأثیر زمان‌های تماس گندزدا با میکروارگانیسم‌ها در بازه زمانی صفر تا ۶۰ دقیقه نیز مورد ارزیابی قرار گرفت (نمودار ۳).



نمودار ۳. غیرفعال سازی FC در زمان‌های تماس مختلف. غلظت گندزدا ۳۰ mg/L بر حسب نقره، دز  $FC MPN/100mL \times 10^4$



۲۸۵۳ و  $3440 \text{ cm}^{-1}$  ایجاد شد که باند  $887 \text{ cm}^{-1}$  مسئول ایجاد پیوند C-C در لایه کربنی است (۱۷). باند  $2853 \text{ cm}^{-1}$  و  $1271 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشان دهنده

## بحث

نتایج طیف‌سنج مادون قرمز برای نانوکامپوزیت  $Fe_3O_4@C@Ag$  در پنج باند  $887$ ،  $1271$ ،  $1630$ ،

پیوندهای C-H و C-O در این ترکیب هستند (۱۸،۱۹). وجود باندهای ۱۶۳۰ و  $3440 \text{ cm}^{-1}$  در آنالیز طیف FTIR نیز تأییدکننده گروه هیدروکسیل در ترکیب سنتز شده است. اسکیندلر<sup>۱</sup> و همکاران گزارش کردند که وقتی نانوذرات به روش هم‌ترسیبی سنتز می‌شوند، سطح این ذرات از لایه‌ای شامل گروه هیدروکسیل پوشیده می‌شوند. یافته‌های اسکیندلر با نتایج بدست آمده در مطالعه حاضر با توجه به روش سنتز هم‌ترسیبی برای نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  مطابقت دارد. وجود باندهای ۱۶۳۰ و  $3440 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده گروه هیدروکسیل (O-H) در ترکیب سنتز شده است (۲۰).

در شکل ۱(a) متوسط قطر ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  کمتر از ۱۰۰ نانومتر نشان داده شده است. در تصویر (c) قطر کلی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C@Ag$  در حدود ۱۲۰ نانومتر می‌باشد و متوسط قطر نقره در حدود ۲۰-۳۰ نانومتر می‌باشد.

رایدی<sup>۲</sup> و همکاران گزارش کردند که با کاهش اندازه نانوذرات نقره مساحت سطح ویژه ذرات افزایش می‌یابد. این عامل موجب می‌شود که سطح تماس عامل گندزدا با میکروارگانیسم‌ها افزایش یابد و در نتیجه قدرت و راندمان گندزدایی بالا می‌رود (۲۱). لاک<sup>۳</sup> و همکاران نیز یکی از اصلی‌ترین مکانیسم‌ها را برای گندزدایی نانوذرات نقره آزادسازی یون‌های مربوطه دانسته و اشاره کردند که با کاهش اندازه ذرات و افزایش مساحت سطح، نانوذرات می‌توانند با سرعت بالاتری نسبت به ذرات بزرگتر، یون‌های نقره را آزاد کنند که منجر به کاهش زمان مورد نیاز برای گندزدایی می‌شود (۲۲). آزمون ناپارامتری ویلکاکسون بر روی تأثیر هر کدام از این دو گندزدا نشان داد که نانو کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C@Ag$  به صورت معنی‌داری ( $p < 0.05$ )

موثرتر از دیگری است. همان طور که پیش تر اشاره شد، بالا بودن جرم مولی نقره سبب افزایش وزن کلی برای ترکیب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$  می‌شود که سبب ته‌نشینی این گندزدا در نمونه‌های پساب فاضلاب می‌شد. در صورتی که در گندزدای اصلاح‌شده با لایه کربنی تا حدودی این مشکل تعدیل شد و نانو کامپوزیت‌های  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C@Ag$  بیشتر به حالت معلق در داخل محلول قرار داشتند؛ که افزایش تماس با سلول‌های باکتری را به دنبال داشته است. از طرف دیگر لایه کربنی سبب کاهش میدان مغناطیسی ناشی از خود ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌شد؛ که در گندزدای بدون لایه کربنی حالت تجمع ذرات دیده می‌شد. مطابق با نمودار ۱، با افزایش غلظت هر دو ترکیب سنتز شده راندمان افزایش می‌یابد؛ به طوری که در غلظت ۶۰ میلی‌گرم در لیتر از نانوذرات نقره در ترکیب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@C@Ag$  بعد از ۳۰ دقیقه زمان تماس در هیچ کدام از لوله‌ها رشد میکروبی مشاهده نشد. درحالی که در غلظت مشابه برای  $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag$  حدود ۹۹/۶۵ درصد کاهش دز میکروبی به دست آمد. سیدارتا<sup>۴</sup> و همکاران با افزایش غلظت نانوذرات نقره تا ۵ برابر مشاهده کردند که دوره رشد PhaseLag اشرشیاکلی از ۲ ساعت به ۸ ساعت افزایش می‌یابد. در این مطالعه در غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر از نانوذرات نقره در داخل پلیت‌های محیط کشت با جمعیت میکروبی  $1.06 \text{ CFU}$  و در مدت زمان ۲۴ ساعت هیچ رشد میکروبی مشاهده نشد. همچنین آن‌ها نتیجه گرفتند که اثر ضد میکروبی نانوذرات به غلظت آن وابسته است و این تأثیر در برابر میکروارگانیسم‌های گرم منفی (اشرشیاکلی) بارزتر از باکتری‌های گرم مثبت (استافیلوکوکوس ارتوس) بود (۲۳).

تأثیر مثبت لایه کربنی در افزایش قدرت گندزدایی را می‌توان از چند جنبه مورد تحلیل قرارداد. ویتک<sup>۵</sup>

<sup>1</sup> Schindler

<sup>2</sup> Reidy

<sup>3</sup> Lok

<sup>4</sup> Siddhartha

<sup>5</sup> Kvitek

ترکیب بیشتر شده و میزان تماس با میکروارگانیزم کاهش می‌یابد. ثانیاً، با توجه به اینکه مساحت سطح  $Fe_3O_4@C$  و یا  $Fe_3O_4$  محدود است، لذا افزایش غلظت نقره در هنگام سنتز کردن ترکیب تا زمانی موثر خواهد بود که کل سطح ترکیب را پوشش بدهد و غلظت‌های بیشتر از آن بر مقدار نقره در تماس با میکروارگانیزم اضافه نمی‌کند بلکه فقط بر ضخامت لایه نقره و جرم نانوکامپوزیت خواهد افزود.

نانوکامپوزیت سنتز شده با غلظت بهینه نقره در زمان‌های تماس مختلف در نمودار ۳ نشان داد که سینتیک گندزدایی برای FC از لگاریتم کاهش درجه اول با ضریب  $R^2 = 0.97$  پیروی می‌کند. همچنین این نمودار نشان می‌دهد که قدرت گندزدایی فاضلاب برای ترکیب اصلاح‌شده با کربن در ۱۰ دقیقه نخست با ۰/۷ لگاریتم کاهش دارای شدت بیشتری است. با توجه به اینکه تعداد سلول‌های زنده در محلول پس از ۱ ساعت زمان تماس با گندزدا کاهش یافته است، لذا روند باکتری‌کشی نیز پس از یک ساعت تماس با ۶۰ میلی‌گرم در لیتر نقره کاهش یافته است. ارتباط خطی لگاریتم کاهش سلول‌های باکتری برحسب زمان بیانگر پیروی از سینتیک شبه درجه اول می‌باشد که با قانون چیک برای گندزداها نیز مطابقت دارد (۲۷). ژانگ<sup>۵</sup> و همکاران در پژوهشی روی سینتیک گندزدایی  $Fe_3O_4@SiO_2@Ag$  در برابر اشرشیاکلی نتیجه گرفتند که گندزدای سنتز شده با ضریب  $R^2 = 0.9609$  و با شیب ۰/۰۱۱۳۴ از لگاریتم کاهش درجه اول پیروی می‌کند (۶).

یکی از اصلی‌ترین محدودیت‌هایی که برای نقره به عنوان یک گندزدا می‌توان قائل بود، بالا بودن قیمت این عنصر است. در صورتی که بازیابی و استفاده مجدد از نقره برای دفعات متعدد می‌تواند تا حدودی این محدودیت را برای این گندزدای قوی تعدیل نماید. نتایج ارائه‌شده در نمودار ۴ نشان

همکاران نتیجه گرفتند که تمایل نانوذرات نقره برای تجمع کنار هم<sup>۱</sup>، عاملی است که سبب کاهش میزان تماس گندزدا با میکروارگانیزم می‌شود و در نتیجه قدرت گندزدایی آن را کاهش می‌دهد (۲۴). از طرف دیگر، جیانگ<sup>۲</sup> و همکاران وجود نانوذرات  $Fe_3O_4$  را در داخل ترکیب، سبب ایجاد میدان مغناطیسی بین ذرات می‌دانند که بر شدت تمایل تراکم ذرات کنار هم می‌افزاید (۲۵). دُرْجنام‌جین<sup>۳</sup> و همکاران موادی نظیر سورفاکتانت‌ها و پلی‌مرها را برای بهینه کردن حالت سوسپانسیون (جلوگیری از حالت تجمع و ته‌نشینی) نانوذرات نقره پیشنهاد کردند (۲۶). از سوی دیگر، زیانگ<sup>۴</sup> و همکاران در مطالعات خود بر روی خواص گندزدایی نانوذرات  $Fe_3O_4@Ag$  به این نتیجه رسیدند که علاوه بر مشکل توزیع مناسب نانوذرات  $Fe_3O_4@Ag$  در داخل محلول، در مدت چند هفته پس از سنتز این ترکیب، تغییرات شیمیایی (حالت زنگ‌زدگی) بر روی آن مشاهده می‌شود (که در مطالعه حاضر نیز مشکل افزودن لایه کربنی را به عنوان بهترین پیشنهاد ارائه کردند (۳)).

در بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف نقره در ترکیب  $Fe_3O_4@C@Ag$  در شرایط یکسان از نظر عوامل تأثیرگذار، راندمان گندزدایی نانوکامپوزیت با غلظت ۰/۱۵ مولار بالاتر بود. دلیل بالا بودن قدرت نانوکامپوزیت ۰/۱۵ مولار نسبت به ۰/۱ به دلیل افزایش مقدار عامل گندزدا (نقره) در ترکیب  $Fe_3O_4@C@Ag$  است؛ ولی کمتر بودن راندمان ترکیب با غلظت نقره بالا (۰/۳ مولار) می‌تواند به این دلیل باشد که اولاً همان طور که قبلاً اشاره شده است، با افزایش غلظت نقره جرم کلی نانوکامپوزیت نیز افزایش می‌یابد؛ در نتیجه قابلیت ته‌نشینی

<sup>1</sup> Agglomeration<sup>2</sup> Jiang<sup>3</sup> Dorjnamjin<sup>4</sup> Xia<sup>5</sup> Zhang



موجب افزایش راندمان گندزدایی می‌شود. مطالعه متغیرهای مختلف روی نانوذرات  $Fe_3O_4@C@Ag$  MPN تولیدشده نشان داد که با افزایش دز گندزدا، اولیه باکتری و زمان تماس راندمان گندزدایی افزایش می‌یابد. مطالعه سینتیک گندزدایی نشان داد که گندزدایی نانوذرات  $Fe_3O_4@C@Ag$  بر روی باکتری‌های گرمای از لگاریتم کاهش‌ی درجه اول پیروی می‌کنند. یکی از اصلی‌ترین مزیت‌های گندزدای تولید شده جداسازی نانو کامپوزیت‌ها از محلول به وسیله نیروی مغناطیسی است که نه تنها موجبات استفاده مجدد برای گندزدا را فراهم می‌کند و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه می‌نماید، بلکه از ورود ترکیبات آهن و نقره به محیط زیست نیز جلوگیری می‌شود.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از پایان‌نامه و طرح تحقیقاتی با کد ۹۲-۰۱-۴۶-۲۱۳۲۲ و عنوان «بررسی کارایی نانوذرات نقره مغناطیسی ( $Fe_3O_4@C@Ag$ ) و ( $Fe_3O_4@Ag$ ) در گندزدایی پساب فاضلاب شهری» مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط در دانشگاه علوم پزشکی تهران است. بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از حمایت‌های مالی پژوهشگرده محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی تهران و مسئولین محترم آزمایشگاه‌های گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران که ما را در اجرای این تحقیق یاری نمودند، اعلام می‌نماییم.

می‌دهد که بعد از ۷ مرتبه استفاده مجدد از یک ترکیب کمتر از یک واحد لگاریتمی کاهش راندمان برای باکتری‌های گرمای ایجاد شد. همین مقادیر جزئی کاهش راندمان گندزدا در نوبت‌های بالاتر را می‌توان به از دست دادن نقره یا آهن در pH‌های مختلف از محلول نسبت داد. هیدرپور و همکاران نیز در گزارشی به این نتیجه رسیدند که فیلترهای سرامیکی پوشش داده شده با نانوذرات نقره، به صورت موثر برای گندزدایی اشرشیاکلی عمل می‌کنند؛ ولی در صورت استفاده مجدد، برای حجم‌های بعدی از آب ورودی کاهش راندمان گندزدا را گزارش کردند (۲۸).

نمودار ۵ نشان می‌دهد که حداکثر شستشوی یون‌های آهن بعد از ۲۴ ساعت در  $pH = 3$  اتفاق افتاد؛ در صورتی که شستشوی یون‌های نقره از ترکیب خیلی ناچیز بود و حداکثر مقدار آن (کمتر از ۰/۰۳ میلی‌گرم در لیتر) در خروجی نمونه‌ای با  $pH = 11$  به دست آمد. با توجه به اینکه  $pH$  فاضلاب شهری نزدیک خنثی ( $pH \sim 7$ ) است، لذا در خروجی گندزدایی هیچ‌کدام از یون‌های آهن و نقره حتی پس از ۲۴ ساعت تماس با محلول به محدوده استاندارد آب هم نرسیده‌اند؛ ولی با این حال کم شدن ناچیز راندمان گندزدا با دفعات استفاده مجدد را احتمالاً به جدا شدن همین مقادیر کم نقره می‌توان نسبت داد.

### نتیجه‌گیری

اصلاح نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@Ag$  با افزودن لایه کربنی به واسطه چندین مکانیسم از جمله کاهش دانسیته گندزدا و جلوگیری از تجمع ذرات کنار هم

### References

- 1- Delnavaz M, Ayati B, Ganjidoust H. Reaction kinetics of aniline synthetic wastewater treatment by moving bed biofilm reactor. Iranian Journal of Health and Environment. 2009;2(1):76-87.
- 2- Hou Y, Chu W, Ma M. Carbonaceous and nitrogenous disinfection by-product formation in the surface and ground water treatment plants using Yellow River as water source. Journal of Environmental Sciences. 2012;24(7):1204-9.

- 3- Xia H, Cui B, Zhou J, Zhang L, Zhang J, Guo X, et al. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Ag nanocomposites and their antibacterial performance. *Applied Surface Science*. 2011;257(22):9397-402.
- 4- Pucek R, Tuček J, Kilianová M, Panáček A, Kvítek L, Filip J, et al. The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles. *Biomaterials*. 2011;32(21):4704-13.
- 5- Pinto RJ, Marques PA, Neto CP, Trindade T, Daina S, Sadocco P. Antibacterial activity of nanocomposites of silver and bacterial or vegetable cellulosic fibers. *Acta Biomaterialia*. 2009;5(6):2279-89.
- 6- Zhang X, Niu H, Yan J, Cai Y. Immobilizing silver nanoparticles onto the surface of magnetic silica composite to prepare magnetic disinfectant with enhanced stability and antibacterial activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;375(1):186-92.
- 7- Chang Q, Yan L, Chen M, He H, Qu J. Bactericidal mechanism of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> against *Escherichia coli*. *Langmuir*. 2007;23(22):11197-9.
- 8- Angkaew S, Limsuwan P. Preparation of silver-titanium dioxide core-shell (Ag@ TiO<sub>2</sub>) nanoparticles: Effect of Ti-Ag mole ratio. *Procedia Engineering*. 2012;32:649-55.
- 9- Nangmenyi G, Li X, Mehrabi S, Mintz E, Economy J. Silver-modified iron oxide nanoparticle impregnated fiberglass for disinfection of bacteria and viruses in water. *Materials Letters*. 2011;65(8):1191-3.
- 10- Hansen M, Viera A, Antizar-Ladislao B, editors. Efficacy of combining colloidal TiO<sub>2</sub> or colloidal Ag coatings with the ceramic water purifier for use in rural and per-urban Sierra Leon. *EWB-UK National Res Conference*; 2010375(1): p. 186-192.
- 11- Garboś S, Święcicka D. Silver migration from silver-modified activated carbon applied as a water filtration medium in classic cartridges of jug filter systems. 2012. 87(3): p. 502-506
- 12- Zheng B, Zhang M, Xiao D, Jin Y, Choi MM. Fast microwave synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag magnetic nanoparticles using Fe<sup>2+</sup> as precursor. *Inorganic Materials*. 2010;46(10):1106-11.
- 13- Mi H, Xu Y, Shi W, Yoo H-d, Chae OB, Oh SM. Flocculant-assisted synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon composites for superior lithium rechargeable batteries. *Materials Research Bulletin*. 2012;47(1):152-5.
- 14- Zhang X, Jiang W, Gong X, Zhang Z. Sonochemical synthesis and characterization of magnetic separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag composites and its catalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;508(2):400-5.
- 15- Rahmawati F, Kusumaningsih T, Hapsari A, Hastuti A. Ag and Cu loaded on TiO<sub>2</sub>/graphite as a catalyst for *Escherichia coli*-contaminated water disinfection. *Chem Pap*. 2010;64 (5):557-65.
- 16- Andrew D. Standard methods for the examination of water and wastewater: none; 2005.
- 17- Kumar S, Barth A. Following enzyme activity with infrared spectroscopy. *Sensors*. 2010;10(4):2626-37.
- 18- Bhat MA, Al-Omar MA, Siddiqui N. Synthesis, anticonvulsant and neurotoxicity of some novel 1, 3, 4-oxadiazole derivatives of phthalimide. *Der Pharm Chem*. 2010;2:1-10.
- 19- Pinkerneil P, Guldenhaupt J, Gerwert K, Kötting C. Surface-Attached Polyhistidine-Tag Proteins Characterized by FTIR Difference Spectroscopy. *ChemPhysChem*. 2012;13(11):2649-53.
- 20- Schindler R, Lendl B, Kellner R. Simultaneous determination of  $\alpha$ -amylase and amyloglucosidase activities using flow injection analysis with fourier transform infrared spectroscopic detection and partial least-squares data treatment. *Analytica chimica acta*. 1998;366(1):35-43.
- 21- Reidy B, Haase A, Luch A, Dawson KA, Lynch I. Mechanisms of silver nanoparticle release, transformation and toxicity: a critical review of current knowledge and recommendations for future studies and applications. *Materials*. 2013;6(6):2295-350.
- 22- Lok C-N, Ho C-M, Chen R, He Q-Y, Yu W-Y, Sun H, et al. Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*. 2007;12(4):527-34.
- 23- Shrivastava S, Bera T, Roy A, Singh G, Ramachandrarao P, Dash D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. *Nanotechnology*. 2007;18(22):225103.
- 24- Kvítek L, Panáček A, Soukupova J, Kolar M, Vecerova R, Pucek R, et al. Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs). *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(15):5825-34.

- 25- Jiang CJC, Chen MCM, Xuan SXS, Jiang WJW, Gong XGX, Zhang ZZZ. Magnetic separable PSA@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag composites-Fabrication and catalytic properties. Canadian Journal of Chemistry. 2009;87(3):502-6.
- 26- Dorjnamjin D, Ariunaa M, Shim YK. Synthesis of silver nanoparticles using hydroxyl functionalized ionic liquids and their antimicrobial activity. International journal of molecular sciences. 2008;9(5):807-20.
- 27- Chick H. An investigation of the laws of disinfection. J Hyg. 1908;8(92):514.
- 28- Heidarpour F, Ghani WWAK, Fakhru'l-Razi A, Sobri S, Heydarpour V, Zargar M, et al. Complete removal of pathogenic bacteria from drinking water using nano silver-coated cylindrical polypropylene filters. Clean Technologies and Environmental Policy. 2011;13(3):499-507.

# Comparing Efficiency of Magnetic Silver Nanoparticles and Magnetic Silver Nanoparticles Modified with Carbon Layer on Municipal Wastewater Disinfection

Zeynalzadeh D<sup>1</sup>, Rezaei Kalantary R<sup>2</sup>, Nabizadeh Nodehi R<sup>3</sup>, Eshrafi A<sup>2</sup>, Alimohamadi M<sup>3</sup>, Mokammel A<sup>3</sup>

1. Center for Water Research (CWR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

\* *Corresponding author.* Tel: +982188622721 Fax: +982188622707 E-mail: roshanak.r.k@gmail.com

Received: Nov 2, 2013 Accepted: Jun 5, 2014

## ABSTRACT

**Background & Objectives:** Ag nanoparticles is an effective option for water and wastewater disinfection due to their high antimicrobial properties. Application of AgNPs was limited because of difficulties associated with their separation from aqueous environments. In this study, AgNPs were coated on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano particles to achieve magnetic separation of AgNPs from solution after disinfection process.

**Methods:** In this study composites of magnetic silver nanocomposites and the one modified with carbon layer have been synthesized and their disinfection potentials on FC were tested through direct fermentation tube method. Efficiencies of two disinfectants were compared using nonparametric Wilcoxon test. Effects of disinfectants concentrations (0-60 mg/L), initial MPN of bacteria (10<sup>1</sup>-10<sup>5</sup> MPN/100mL), and contact times (0-60 min), as well as the reusability of disinfectant (1-7 rounds) were studied.

**Results:** Efficiency of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Ag nanoparticles significantly differed from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag ( $p < 0.05$ ) based on Wilcoxon test result. The standard discharge conditions were achieved at 40 mg/L of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Ag after 30 minutes contact time. Reuse of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Ag showed that this disinfectant can be reused 7 rounds without significant decrease in their efficiency. The effluent analysis revealed that at different pH levels silver ion concentrations in effluent were lower than the standard level; even after 24 hours.

**Conclusion:** Nanocomposite of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C@Ag has great potential to be used in urban wastewater treatment due to high disinfection efficiency, reusability, production of no hazardous byproduct.

**Keywords:** Disinfection; Nanocomposite; Silver; Fecal Coliform; Wastewater.