

جذب آمونیوم از محلول‌های آبی بوسیله نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با عصاره اکالیپتوس گلوبوس

احسان خوش‌کلام^۱، امیر فتوت^{۲*}، اکرم حلاج‌نیا^۳، حسین عشقی^۴

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۲۶)

(تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۱۵)

چکیده

مصرف بی‌رویه کودهای آمونیومی، موجب ورود این نوع از آلاینده به اکوسیستم آبی و غنی شدن منابع آب می‌گردد. در این پژوهش، جذب آمونیوم از محلول‌های آبی بوسیله نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده به روش شیمی سبز با استفاده از عصاره برگ اکالیپتوس گلوبوس (EL-Fe NPs)، به عنوان روشی جدید، سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه، بررسی شد. خصوصیات نانو ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف سنج پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنج تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) تعیین شد. اثر زمان تماس (۰-۱۲۰ دقیقه)، pH (۳-۱۱) و نمک KCl به عنوان محلول زمینه بر جذب آمونیوم مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های حاصل از جذب آمونیوم توسط مدل‌های سینتیکی برازش داده شدند. در شرایط pH تعادلی ۳/۷ جذب آمونیوم توسط EL-Fe NPs بعد از گذشت ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. در این مدت زمان، از غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر آمونیوم، حدود ۱۱/۸۶٪ در صد آن توسط ۱/۵ گرم بر لیتر از نانو ذرات جذب شد. طبق نتایج، حذف آمونیوم تحت تاثیر pH و قدرت یونی (KCl) قرار داشت. به طوریکه در pH=۷/۸ حداکثر میزان جذب آلاینده (۷۶/۹٪) اتفاق افتاد. همچنین، افزایش قدرت یونی منجر به کاهش جذب آمونیوم گردید. به صورتی که، در قدرت یونی‌های ۰، ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و ۰/۱ مولار KCl، میزان جذب به ترتیب ۷۶/۹، ۶۴/۲ و ۲۸/۲ و ۵ درصد بود. سینتیک جذب آمونیوم از معادله شبه مرتبه دوم تبعیت کرد ($r^2 = 0.998$). با توجه به اثر افزایش قدرت یونی در کاهش میزان جذب و همچنین وابسته بودن جذب آمونیوم به pH، انتظار می‌رود که واکنش بین آمونیوم و EL-Fe NPs به احتمال زیاد از طریق الکترواستاتیک باشد. طبق نتایج، به نظر می‌رسد جذب آمونیوم توسط EL-Fe NPs تحت تاثیر شیمی محلول قرار دارد.

واژه های کلیدی: آلودگی آب، جذب آمونیوم، نانو ذرات اکسید آهن، شیمی سبز، اکالیپتوس گلوبوس

خوش‌کلام ا.، فتوت ا.، حلاج‌نیا ا.، عشقی ح. ۱۴۰۲. جذب آمونیوم از محلول‌های آبی بوسیله نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با عصاره اکالیپتوس گلوبوس. تحقیقات کاربردی خاک. جلد ۱۱، شماره ۲، صفحه: ۱-۱۲.

۱- دانشجوی دکتری علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فروس می‌شهد

۲- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فروس می‌شهد

۳- استادیار گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فروس می‌شهد

۴- استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

* پست الکترونیک: afotovat@um.ac.ir

مقدمه

متفاوتی می‌باشند. به طوری که در تحقیقات متعدد، در ترکیب عصاره گیاهان متفاوت با نمک یون فلزی، به تشکیل انواع مختلفی از نانو ذرات چون نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (Hoag *et al.* 2009; Madhavi *et al.* 2013; Manquián-Aksu *et al.* 2017)، نانو ذرات اکسید آهن (Cerda *et al.* 2017; Demirezen *et al.* 2019; Ehrampoush *et al.* 2015; Karpagavinayagam & Vedhi 2019; Martínez-Cabanas *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2020b) و کمپلکس پلی فنول‌ها با آهن فرو و فریک (Markova *et al.* 2014) اشاره شده است. در نتیجه، کارایی و واکنش پذیری این قبیل مواد در حذف آلاینده‌ها نیز متفاوت است (Devatha *et al.*, 2016). از سوی دیگر، میزان پتانسیل رد اکس ترکیبات پلی- فنولی گیاهان ۰/۳ - ۰/۸ ولت است (Nemeikaite-Čeniene *et al.*, 2005; Wang, 2013; Markova *et al.*, 2014) و پتانسیل رد اکس Fe^0 به شدت منفی است (۰/۴۴- ولت). بنابراین، احتمال تشکیل نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی با ترکیبات پلی فنولی بسیار ضعیف است. از آنجایی که پتانسیل رد اکس Fe^{3+} به Fe^{2+} ۰/۷۷ ولت است. عصاره حاصل از گیاهان می‌توانند Fe^{3+} به Fe^{2+} احیا کنند و احتمال تشکیل کمپلکس پلی فنول‌ها با Fe^{3+}/Fe^{2+} و اکسید آهن محتمل تر است (Markova *et al.* 2014). تا کنون از گیاهان مختلفی نظیر چای سبز (Markova *et al.*, 2014)، چای سیاه (Franco *et al.*, 2021)، پوست انار (Guha *et al.*, 2021)، انبه (Abida *et al.*, 2020)، برگ درخت کاج (Vinayagam *et al.*, 2021) و انواع گیاهان دیگر استفاده شده است. پلی فنول‌های استخراج شده از گیاهان به عنوان عامل پوشش دهنده و تثبیت کننده نانو ذرات آهن عمل می‌کنند. همچنین به دلیل داشتن گروه‌های عاملی فراوان، بار سطحی و در نهایت سایت‌های تبادل برای جذب آلاینده‌ها را افزایش می‌دهند (Mondal *et al.*, 2020). ضمن اینکه نانو ذرات در اثر تقابل نیروهای واندروالسی و مغناطیسی تمایل به فلوکوله شدن دارند. تولید نانو ذرات با پوشش، از جمله پوشش پلی فنولی، به دلیل افزایش نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات پایداری آن‌ها در محیط را افزایش می‌دهد (Fahmy *et al.* 2018; Mahmoud 2020; Ying *et al.*, 2022). تا کنون، پژوهش‌های متعددی در خصوص جذب/حذف فلزات سنگین (Arjaghi *et al.*,

آمونیوم را می‌توان یکی از آلاینده‌های مهم اکوسیستم آبی، در اثر مصرف بی‌رویه کودهای شیمیایی، برشمرد که موجب غنی شدن منابع آبی می‌شود (Xu *et al.*, 2020). افزایش غلظت آمونیوم، سلامت موجودات زنده را تهدید می‌کند. به طوری که، علاوه بر گزارش حساسیت دام‌ها به این نوع آلاینده، اختلال در سیستم عصبی و تولید انسولین در بدن انسان نیز از مضرات حضور آمونیوم در آب می‌باشد (Verlag *et al.*, 2002). همچنین غلظت‌های بالای آمونیوم موجب ظهور جابک‌های سمی و باکتری‌ها می‌گردد (Zhang *et al.*, 2019).

روش‌های رایج زیادی برای حذف آلاینده‌ها از جمله آمونیوم وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به جذب سطحی (Dong *et al.*, 2011)، تبادل یونی (Kononova *et al.*, 2019)، رسوب شیمیایی (L. K. Wang *et al.*, 2005)، روش‌های بیولوژیکی (Whiteley & Lee, 2006)، اسمز معکوس (Greenlee *et al.*, 2009) اشاره کرد. روش جذب سطحی به دلیل سادگی در به کار بردن فناوری و مقرون به صرفه بودن آن بیش تر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (Ali & Gupta, 2007). تا کنون از جاذب‌های مختلفی از قبیل زئولیت، کربن فعال، سنگ‌های معدنی، کربنات‌ها استفاده شده است (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). اما استفاده از این نوع جاذب‌ها به دلیل هزینه‌بر بودن تولید و یا به کارگیری آن‌ها و ظرفیت پایین جذب آلاینده، محققان را به سوی استفاده از جاذب‌های جدید سوق داده است. یکی از انواع جاذب‌هایی که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است، نانو ذرات آهن سنتز شده به روش شیمی سبز می‌باشد. این روش سنتز بسیار ساده و مقرون به صرفه بوده و از سوی دیگر هیچ گونه مواد شیمیایی وارد محیط زیست نمی‌شود (Mondal *et al.*, 2020). در روش شیمی سبز از عصاره گیاهان استفاده می‌کنند. عصاره گیاهان دارای ترکیبات پلی فنولی (کتچین^۱، اپی کتچین^۲، تانن^۳، فلاونوئید^۴، گالیک اسید^۵، الاجیک اسید^۶ و ...) است (Madhavi *et al.* 2013; Markova *et al.* 2014). بنابراین، با توجه به نوع گیاه و ترکیبات پلی فنولی موجود در عصاره گیاهان، مواد سنتزی دارای خصوصیات فیزیکی و شیمیایی

۴Flavonoid

۵Gallic acid

۶Ellagic acid

۱Catechin

۲Epicatechin

۳Tannin

دیونیزه با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد افزوده شد. این مواد به مدت یک ساعت روی استیرر هم زده شدند. بعد از خنک شدن، عصاره بدست آمده با استفاده از کاغذ صافی فیلتر گردید. به طور مستقل، محلول ۰/۱ مولار کلرید آهن ساخته شد. محلول کلرید آهن به عصاره گیاه با نسبت ۲:۱ به صورت تدریجی اضافه گردید و به مدت یک ساعت روی استیرر هم زده شد. سو سپانسیون حاصل سانتریفیوژ گردید (۱۰۰۰۰ دور در دقیقه) و ۳ بار با استفاده از آب دیونیزه عاری از اکسیژن شستشو داده شد (Wang, 2016, Mystrioti et al., 2013). در نهایت، بعد از تزریق گاز نیتروژن به سوسپانسیون، مواد حاصل در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگهداری شد.

تعیین خصوصیات نانو ذرات اکسید آهن

مرفولوژی و اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) تعیین گردید. تصاویر TEM بوسیله دستگاه مدل LEO0912 AB در ولتاژ ۱۶۰ کیلو ولت بدست آمد. به منظور این اندازه گیری، مقدار کمی از سوسپانسیون نانو ذرات روی شبکه مسی حاوی لایه کربنی قرار داده شد و سپس در دمای اتاق و تحت خلا خشک گردید. ساختار نانو ذرات بوسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل GNR Explorer تعیین شد. نمونه مورد نظر در 2θ محدوده ۱۰ تا ۸۰ درجه اسکن شد.

برای تعیین گروه‌های عاملی در سطح نانو ذرات اکسید آهن از دستگاه Nicolet AVATR 370 FT-IR استفاده شد. به همین منظور، سوسپانسیون نانو ذرات ابتدا توسط خشک کن انجمادی (Freeze dryer) خشک گردید. سپس مقدار کمی از پودر نانو ذرات با ۱۰۰ میلی گرم پودر پتاسیم بروماید (KBr) مخلوط شد و تحت فشار به صورت یک برش شفاف درآمد.

آزمایش‌های جذب

آزمایش‌های جذب آمونیم بوسیله EL-FNPs در حالت بسته (Batch)، انجام شد و تاثیر برخی پارامترهای موثر بر فرآیند جذب شامل اثر زمان تماس (۰ تا ۱۲۰ دقیقه)، pH (بازه ۳ تا ۱۱) که با استفاده از محلول ۱ مولار NaOH تنظیم شد و قدرت یونی (۰ تا ۰/۱ مول بر لیتر) در محلول زمینه کلرید پتاسیم (KCl) مورد ارزیابی قرار گرفت.

سینتیک جذب آمونیم

(2021)، تری کلرو اتیلن (TCE) (Luo et al., 2016) رنگ-های آزو (Z. Wang, Fang, et al., 2014) توسط این قبیل ذرات انجام شده است. یکی از گیاهانی که دارای پلی فنول‌های فراوان بوده و می‌تواند نانو ذرات آهن پایدار تولید کند، برگ اکالیپتوس می‌باشد (Martínez-Cabanas et al., 2016). در تحقیقی از نانو ذرات اکسید آهن سنتز شده با عصاره اکالیپتوس برای حذف رنگ آزو (Acid Black 194) از محلول آبی استفاده شد. ظرفیت جذب این ذرات برای حذف آلاینده ۱/۶ گرم بر گرم بدست آمد (Z. Wang, 2013). مطالعه‌ای که کارایی نانو ذرات اکسید آهن ساخته شده با عصاره اکالیپتوس در حذف آلاینده‌ی آب فاضلاب را مورد بررسی قرار داد، ذرات سنتز شده توانستند ۴/۳۰٪ فسفر و ۵/۸۴٪ COD را حذف کنند (T. Wang et al., 2014). با وجود تحقیقات متعدد در خصوص کارایی نانو ذرات سنتز شده با عصاره اکالیپتوس در حذف آلاینده‌ی، تا کنون مطالعه‌ی چندانی در خصوص توانایی این ذرات در جذب آمونیم و مکانیسم جذب آن انجام نشده است. بنابراین، در این پژوهش بررسی اثر زمان تماس، pH، قدرت یونی و سینتیک جذب آمونیم از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شامل کلرید آمونیم (NH₄Cl)، کلرید پتاسیم (KCl)، هیدروکسید سدیم (NaOH)، کلرید آهن (FeCl₃.6H₂O) از شرکت مرک (MERCK) و سدیم نیتروپروساید (Na₂[Fe(CN)₅NO].2H₂O)، تری سدیم سیترات (Na₃C₆H₅O₇)، فنول (C₆H₈O₂) از شرکت لوبا (Loba Chemie) هند، سدیم هیپوکلریت (NaClO) از شرکت مجللی (DRM CHEM) تهیه شدند.

ساخت نانو ذرات اکسید آهن با عصاره اکالیپتوس گلوبوس

در این مطالعه از گیاه اکالیپتوس گلوبوس برای ساخت نانو ذرات اکسید آهن استفاده شد. به همین منظور، ۵۰ گرم برگ خشک شده اکالیپتوس گلوبوس به یک لیتر آب

استفاده شد. خطای معیار برآورد طبق معادله ۶ محاسبه می‌شود.

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (K_t - K^*)^2}{n-2}} \quad (۶)$$

در این معادله K_t ، K^* و n به ترتیب نشان دهنده‌ی مقدار آمونیوم اندازه‌گیری شده و محاسبه شده به وسیله مدل در زمان‌های t و تعداد نمونه‌ها می‌باشد.

اثر pH بر جذب آمونیوم

به منظور بررسی تاثیر pH در میزان جذب آمونیوم، مقادیر متفاوتی از هیدروکسید سدیم (۰/۱ مولار) به بطری‌های شیشه‌ای (۵۰ میلی لیتری) حاوی ۱/۵ گرم بر لیتر EL-Fe NPs و ۱۰ میلی گرم بر لیتر آمونیوم افزوده شد. سپس، ظروف به مدت ۳۰ دقیقه روی شیکر (۲۵۰ دور بر دقیقه) تکان داده شدند. بعد از گذشت ۳۰ دقیقه، محلول‌ها در دور ۱۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. سپس pH تعادلی و غلظت آمونیوم تعادلی در محلول‌های صاف رویی به روش قبلی قرائت گردید.

اثر قدرت یونی بر جذب آمونیوم

جذب آمونیوم در قدرت یونی‌های ۰، ۰/۰۱، ۰/۱ و ۰/۱ مولار KCl (pH اولیه ۱۰/۵ و pH تعادلی ۷/۸) بررسی شد. بدین منظور، به بطری‌های شیشه‌ای (۵۰ میلی لیتری) حاوی ۱/۵ گرم بر لیتر EL-Fe NPs و ۱۰ میلی گرم بر لیتر آمونیوم، مقدار مشخصی هیدروکسید سدیم (مشابه آزمایش اثر pH) و مقادیر مشخص KCl اضافه شد. بقیه مراحل آزمایش، مشابه شرایط قبلی صورت پذیرفت.

نتایج و بحث

خصوصیات نانو ذرات اکسید آهن

ساختار و اندازه نانوذرات بو سیله‌ی میکرو سکوپ الکترونی عبوری (TEM) تعیین شد (شکل ۱). تصاویر TEM نشان می‌دهد، در طی یک ساعت واکنش بین عصاره اکالیپتوس و محلول آهن، نانو ذرات اکسید آهن توسط پلی فنول‌ها کپسوله شده‌اند و یک ساختار شبکه‌ای را نشان می‌دهد. چنین ساختار مشابهی، در مطالعات قبلی نیز گزارش شده است (Markova et al., 2014; Plachtová et al., 2018)

آزمایش سینتیک جذب آمونیوم توسط نانو ذرات اکسید آهن در بطری‌های شیشه‌ای ۵۰ میلی لیتری انجام شد. به این منظور، ۱/۵ گرم بر لیتر از نانو ذرات اکسید آهن به محلول‌های حاوی ۱۰ میلی گرم بر لیتر آمونیوم با pH اولیه حدود ۵/۸ افزوده شد. سپس بطری‌ها در فاصله‌های زمانی ۰ تا ۲۴۰ دقیقه روی شیکر با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه و در دمای اتاق قرار داده شدند. بعد از گذشت مدت زمان‌های تعیین شده، محتویات هر کدام از بطری‌ها با سرعت ۱۳۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شدند. بعد از این مرحله، غلظت تعادلی آمونیوم در محلول‌های رویی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Dynamica HALO XB-10) در طول موج ۶۴۰ نانومتر قرائت شد (Walter, 1961). درصد یون آمونیوم جذب شده توسط EL-Fe NPs از تفاوت غلظت اولیه و غلظت تعادلی در محلول باقیمانده با استفاده از معادله (۱) محاسبه گردید.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

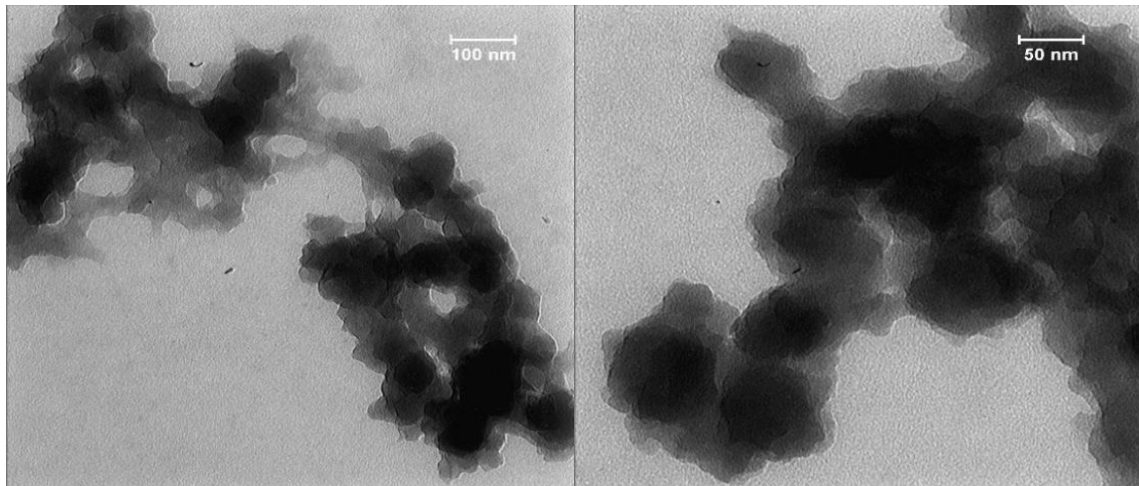
که در این معادله C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی آمونیوم در زمان‌های ۰ تا ۲۴۰ دقیقه می‌باشند. برای بررسی سینتیک فرآیند جذب آمونیوم از مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول (معادله ۲) و شبه مرتبه دوم (معادله ۳) و پخشیدگی درون ذره ای (معادله ۴) استفاده شد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \log\left(\frac{k_1 t}{2.303}\right) \quad (۲)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۳)$$

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (۴)$$

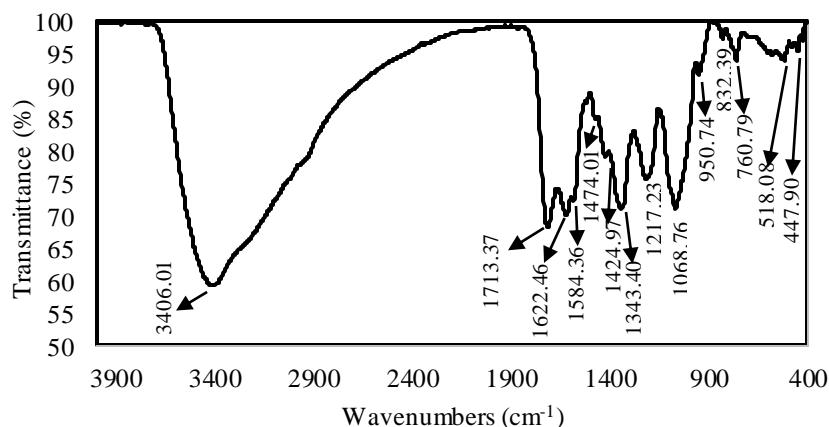
در این معادلات q_t ، q_e ، k_1 ، k_2 ، k_p و C به ترتیب مقدار یون جذب شده در زمان t (mg/g)، مقدار یون جذب شده در زمان تعادل (mg/g)، ثابت سرعت مدل شبه درجه اول (min^{-1})، ثابت سرعت مدل شبه درجه دوم (mg min^{-1})، ثابت سرعت پخشیدگی درون ذره ای ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)، عرض از مبدا و زمان (min) می‌باشند. برای تعیین دقت و صحت مدل سینتیکی و ایزوترم برازش یافته آمونیوم از دو معیار ضریب همبستگی (R^2) و خطای معیار برآورد (SE)



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) EL-Fe NPs
Figure 1. Transmission electron microscope (TEM) image of EL-Fe NPs.

دارد (Z. Wang, Fang, *et al.*, 2014) در خصوص نانوذرات اکسید آهن، پیک‌هایی در محدوده 447 cm^{-1} و 3406 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O در نانوذرات هماتیت و مگنیت مربوط می‌شود (Khoshnam & Salimijazi, 2021; Kulal *et al.*, 2011). این نتایج نشان می‌دهد که ترکیبات موجود در عصاره برگ اکالیپتوس در ساخت و تثبیت نانو ذرات هماتیت و مگنیت نقش داشته و نانو ذرات اکسید آهن را کپسوله کرده‌اند. در ادامه نتایج طیف XRD نیز موید این مطلب است.

تعیین گروه‌های عاملی در سطح نانو ذرات اکسید آهن توسط طیف مادون قرمز (FTIR) صورت پذیرفت (شکل ۲). بر اساس این طیف، باند پهن ایجاد شده در طول موج 3406 cm^{-1} به ارتعاش کششی O-H مربوط است (Mukherjee *et al.*, 2016). پیک‌های جذب تشکیل شده در محدوده 1622 cm^{-1} و 1713 cm^{-1} به دلیل حضور ارتعاشات کششی پیوند C=C در آلکن‌ها و حلقه‌های بنزنی گروه‌های عاملی آروماتیک است (Z. Wang, Yu, *et al.*, 2014). پیک بزرگ در محدوده 1068 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند C=O در گروه کربوکسیلیک اسید نسبت



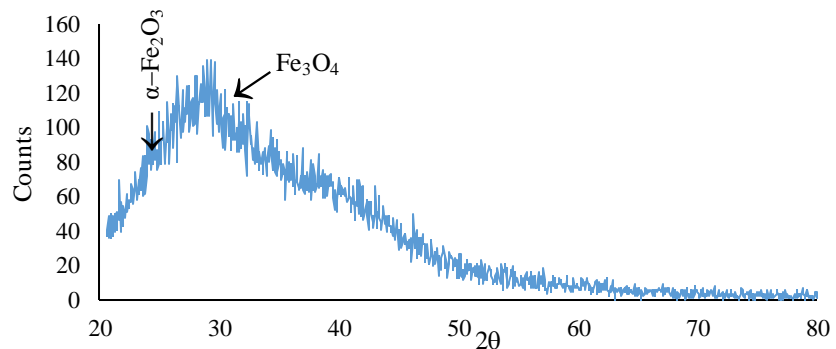
شکل ۲- طیف آنالیز مادون قرمز (FTIR) EL-Fe NPs
Figure 2. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra of EL-Fe NPs

پلی‌فنول‌های حاصل از عصاره اکالیپتوس گلوبولوس به عنوان پوشش دهنده و تثبیت کننده نانو ذرات اکسید آهن عمل کرده‌اند که با توجه به نتایج FTIR تایید می‌شود (Z. Wang, 2013; Z. Wang, Yu, *et al.*, 2014; Xu *et al.*,

تصویر پراش اشعه ایکس (XRD) نانو ذرات اکسید آهن در شکل ۳ قابل مشاهده است. پیک پهن در محدوده $26/64$ = 2θ به دلیل حضور مواد آلی است و حاکی از آن دارد که

استفاده از عصاره اکالیپتوس به حضور اکسید آهن اشاره شده است (Wang *et al.*, 2014; Cao *et al.*, 2016; Martinez-cabanias *et al.*, 2016)

(2020). علاوه بر این، پیک های موجود در محدوده $2\theta = 20$ و $2\theta = 30/49$ به ترتیب به اکسیدهای آهن هماتیت و مگنتیت مربوط می شود. در برخی از تحقیقات نیز با



شکل ۳- طیف پراش اشعه ایکس (XRD) EL-Fe NPs

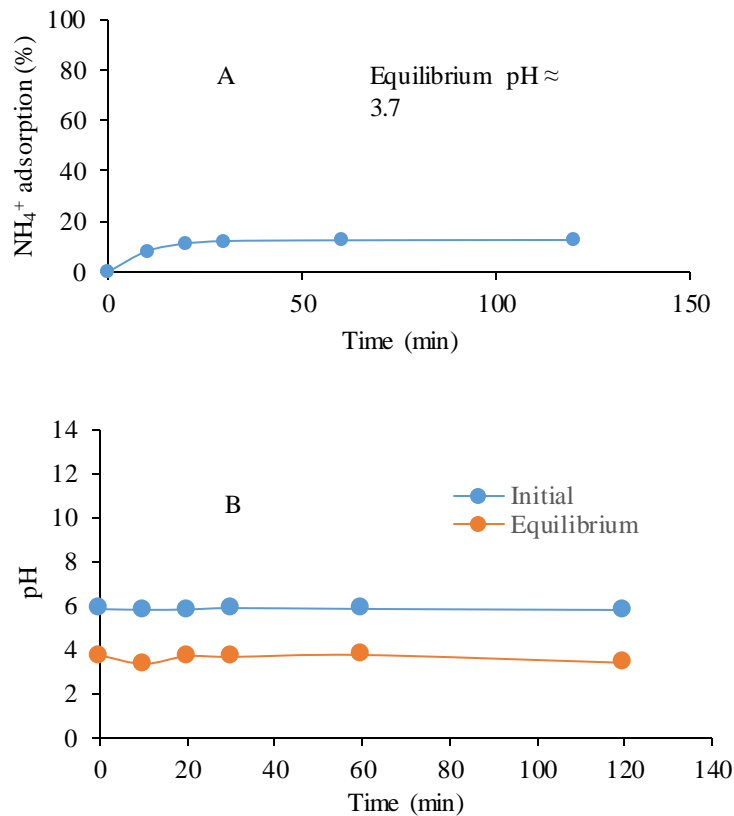
Figure 3. X-ray diffraction analysis (XRD) of EL-Fe NPs

پلی فنول های اکالیپتوس نسبت داد (Wang, Wang 2013; Fang, & Megharaj 2014). در نتیجه با کاهش pH و افزایش حضور یون های H^+ و رقابت آن با آمونیوم در مکان های جذب، کارایی نانو ذرات در حذف آمونیوم کاهش می یابد (Xu *et al.*, 2020). به همین دلیل، میزان کارایی نانو ذرات در حذف آمونیوم از محلول آبی در pH های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵). نتایج حاکی از آن است که جذب آمونیوم وابستگی زیادی به pH دارد. به طوری که، با افزایش pH از ۳ تا ۷/۸، میزان جذب از ۱۱/۸۶ به ۷۶/۸ درصد افزایش یافت. این تغییر در راندمان جذب، به مکان های جذب نانو ذرات نسبت داده می شود. زمانی که pH محلول آبی افزایش می یابد، طبق معادله (۵)، گروه های عاملی سطحی نانو ذرات اکسید آهن و همچنین گروه های عاملی پوشش پلی فنولی دپروتونه شده و بار سطحی منفی تر می گردد. بنابراین در این محدود pH مکان های جذب بیشتری برای آمونیوم وجود دارد (Novak *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2020). از pH ۷/۸ به بعد میزان جذب آمونیوم کاهش یافته و درصد جذب در $pH \approx 11$ به ۴۴/۷٪ کاهش یافته است. دلیل این اتفاق را می توان به تبدیل شدن بخشی از یون های آمونیوم به آمونیاک نسبت داد که در این حالت قابل جذب نیست (Smernik, 2003).



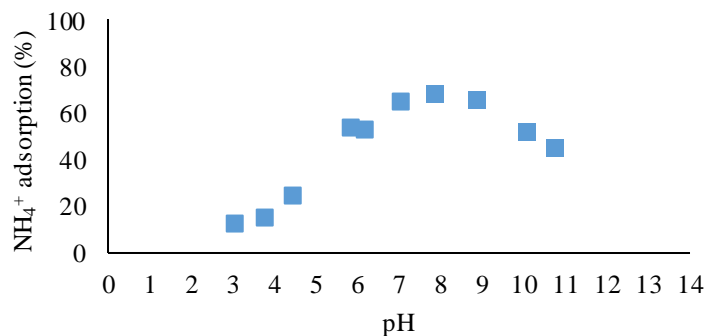
اثر زمان تماس و pH در جذب آمونیوم

اثر زمان تماس بر کارایی جذب آمونیوم در شکل (۴ الف)، نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس، در صد جذب آمونیوم به تدریج افزایش یافته و بعد از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع فرآیند، ۱۱/۸۶٪ آمونیوم بوسیله EL-Fe NPs جذب شد. به طوری که، بعد از گذشت این مدت زمان، مقدار جذب تغییر قابل توجهی نداشت. حدود ۸ درصد آمونیوم در ۱۰ دقیقه ابتدایی واکنش جذب شده است. این نتایج نشان می دهد، جذب آمونیوم در ابتدا با سرعت زیاد انجام می شود که دلیل آن فراوانی مکان های جذبی در دسترس می باشد. با نزدیک شدن به زمان تعادل، مکان های جذب توسط آمونیوم اشغال شده و در نتیجه سرعت جذب کاهش یافت. سرعت اولیه زیاد در فرآیند جذب آمونیوم را می توان به جذب سطحی نسبت داد. این در صورتی است که روند کندتر جذب آمونیوم تا رسیدن به زمان تعادل را فرآیند تبادل کاتیونی کنترل می کند (Vocciante *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2020). این نتایج در حالی به دست آمد که pH اولیه محلول، ۵/۸ بود و با گذشت زمان pH کاهش یافته و به حدود ۳/۷ رسید (شکل ۴ ب). کاهش pH در طول فرآیند جذب آمونیوم را می توان به دو عامل هیدرولیز شدن نانو ذرات اکسید آهن و گروه های عاملی از قبیل کربونیل، کربوکسیل و هیدروکسیل موجود در



شکل ۴- الف) درصد جذب آمونیوم (ب) تغییرات pH نسبت به زمان (غلظت آمونیوم ۱۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت EL-Fe NPs، ۱/۵ گرم بر لیتر)

Figure 4. A) Percentage of ammonium adsorption B) pH changes over time (Initial ammonium Conc. = 10 mg/L, EL-Fe NPs Conc. = 1.5 g/L)



شکل ۵- درصد جذب آمونیوم توسط EL-Fe NPs در pH های تعادلی (غلظت آمونیوم ۱۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت EL-Fe NPs، ۱/۵ گرم بر لیتر)

Figure 5. Percentage of ammonium adsorption by ELFe NPs in different equilibrium pH (Initial ammonium Conc. = 10 mg/L, EL-Fe NPs Conc. = 1.5 g/L)

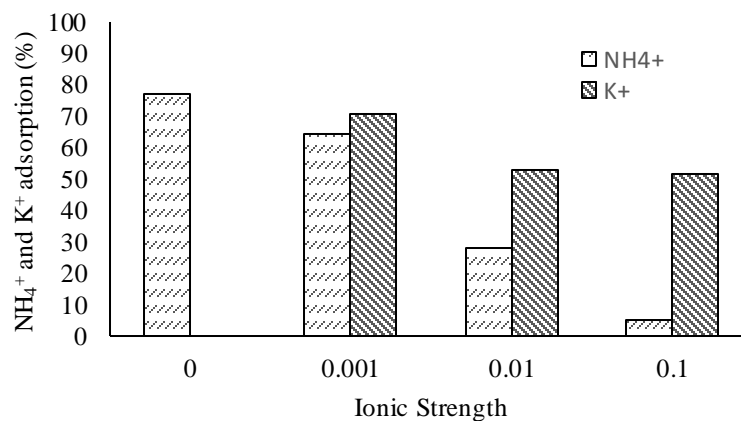
۰/۱ مولار KCl، میزان جذب به ترتیب ۰/۶۴/۲، ۰/۷۶/۹، ۰/۲۸/۲ و ۵ درصد می باشد. همچنین، با افزایش قدرت یونی درصد جذب پتاسیم افزایش می یابد. به طوری که، میزان جذب پتاسیم توسط EL-Fe NPs در قدرت های یونی ۰/۰۰۱،

اثر قدرت یونی در جذب آمونیوم

اثر قدرت یونی در جذب آمونیوم مطابق شکل ۶ می باشد. افزایش قدرت یونی منجر به کاهش جذب آمونیوم شده است. به صورتی که، در قدرت های یونی ۰، ۰/۰۰۱، ۰/۰۱ و

ذرات به سمت منعقد شدن پیش می‌روند (Dishon, Zohar, & Sivan 2009; Oncsik *et al.* 2015; Wang *et al.* 2017). بنابراین با کاهش سطح ویژه موثر نانو ذرات، از میزان جذب آمونیوم کاسته می‌شود. از آنجایی که جذب برون کره‌ای (Outer sphere) بیشتر تحت تاثیر قدرت یونی قرار می‌گیرد و طبق نتایج به دست آمده نیز با افزایش قدرت یونی میزان جذب آمونیوم به شدت کاهش یافته است، این گونه استنباط می‌شود که جذب آمونیوم نیز بیشتر به شکل برون کره‌ای رخ می‌دهد (Smernik, 2003).

۰/۱ و ۰/۱ مولار به ترتیب ۵۶/۷۰، ۵۲/۵۲ و ۵۱/۷۱ درصد است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت با افزایش قدرت یونی و جذب شدن پتاسیم توسط EL-FeNPs رقابت بین آمونیوم و پتاسیم در مکان‌های جذب شدت می‌گیرد. در نتیجه این رقابت مکان‌های جذب فعال بیشتر توسط پتاسیم اشغال شده و امکان جذب آمونیوم کاهش می‌یابد (Vocciante *et al.*, 2018). از سوی دیگر، با جذب شدن پتاسیم امکان کاهش بار منفی سطح و کاهش نیروی دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات وجود دارد. در نتیجه، نانو



شکل ۶- درصد جذب آمونیوم و پتاسیم در قدرت یونی‌های مختلف KCl (غلظت اولیه آمونیوم ۱۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت EL-Fe NPs، ۱/۵ گرم بر لیتر و pH تعادلی ۷/۸)

Figure 6. Percentage of ammonium and potassium adsorption in different ionic strength of KCl (Initial ammonium Conc. = 10 mg/L, EL-Fe NPs Conc = 1/5 g/L, and Equil. pH ≈ 7.8)

۰/۹۹۸، ۰/۶۹۱، ۲/۵۵ و ۰/۲۹ و ۰/۸۵ بدست آمد. طبق این نتایج مدل سینتیک شبه درجه دوم برازش بهتری در خصوص جذب آمونیوم دارد. Xu و همکاران (۲۰۲۰) نیز نتایج مشابهی را گزارش کردند (Xu *et al.*, 2020). همچنین، ظرفیت جذب آمونیوم در داده‌های آزمایشگاهی ۰/۸۲ میلی گرم بر گرم محاسبه شد که به مقدار محاسبه شده در مدل شبه درجه دوم (۰/۸۵) بسیار نزدیک بود (جدول ۱). بنابراین مشخص می‌کند که فرآیند جذب آمونیوم بیش‌تر الکترواستاتیکی است (Khalil *et al.*, 2018)

سینتیک جذب

از سه مدل سینتیک رایج شبه درجه اول، شبه درجه دوم و پخشیدگی درون ذره ای به منظور تبیین مکانیسم جذب آمونیوم استفاده شد. پارامترهای سینتیک بدست آمده از برازش مدل‌ها بر داده‌های جذب آمونیوم به وسیله EL-Fe NPs به همراه ضرایب تبیین آن‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است. ضرایب همبستگی (R^2) و خطای معیار برآورد (SE) برای مدل‌های سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و پخشیدگی درون ذره ای به ترتیب ۰/۹۴۸،

جدول ۱- پارامترهای سینتیک جذب آمونیوم توسط EL-Fe NPs (غلظت EL-Fe NPs ۱/۵ گرم بر لیتر و غلظت آمونیوم ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

Table 1. Kinetic parameters of ammonium adsorption by EL-Fe NPs (EL-Fe NPs Conc. = 1.5 g/L and initial ammonium Conc. = 10 mg/L)

Pseudo-first order				
	q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R ²	SE
	1.754	0.08	0.948	2.55
Pseudo-second order				
NH ₄ ⁺	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g min ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	SE
	0.8511	0.3105	0.998	0.29
Intra-particle diffusion				
	C	K_p (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ²	SE
	0.0019	0.0006	0.691	0.85

افزایش یافت. همچنین واکنش بین آمونیوم و EL-Fe NPs تحت تاثیر غلظت محلول زمینه قرار گرفت. به صورتی که در محلول زمینه KCl، با افزایش قدرت یونی، به دلیل رقابت پتاسیم و آمونیوم در اشغال مکان‌های جذب، کارایی نانو ذرات در جذب آمونیوم کاهش یافت. مدل سینتیکی شبه درجه دوم رفتار مکانیسمی آمونیوم را بهتر توجیه کرد و نشان داد که به احتمال زیاد واکنش بین آمونیوم و EL-Fe NPs از طریق جذب الکترواستاتیک می‌باشد.

نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش، EL-Fe NPs به روش شیمی سبز سنتز شد و پلی‌فنول‌های حاصل از عصاره اکالیپتوس گلوبولوس به عنوان عامل پوشش دهنده و تثبیت کننده نانو ذرات اکسید آهن عمل کردند. جذب آمونیوم بسیار سریع بوده و در مدت زمان ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. مقدار جذب وابستگی زیادی به pH داشت. به طوری که با افزایش pH از ۳ به ۷/۸۶ میزان جذب آمونیوم از ۱/۸۶٪ به ۷/۶۸٪

References

- Abida O., Van der Graaf F., and Li L.Y. 2020. Exploratory study of removing nutrients from aqueous environments employing a green synthesised nano zero-valent iron. *Environmental Technology*, 43(13): 2017-2032.
- Ali I., and Gupta V.K. 2006. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*, 1(6): 2661-2667.
- Arjaghi S.K., Alasl M.K., Sajjadi N., Fataei E., and Rajaei G.E. 2021. Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles by RS Lichen Extract and its Application in Removing Heavy Metals of Lead and Cadmium. *Biological Trace Element Research*, 199(2): 763-768.
- Bonilla-Petriciolet A., Mendoza-Castillo D.I., and Reynel-Ávila H.E. (Eds.). 2017. Adsorption processes for water treatment and purification (Vol. 256). Berlin: Springer.
- Cao D., Jin X., Gan L., Wang T., and Chen Z. 2016. Chemosphere Removal of Phosphate Using Iron Oxide Nanoparticles Synthesized by Eucalyptus Leaf Extract in the Presence of CTAB Surfactant. *Chemosphere*, 159: 23-31.
- Demirezen D.A., Yıldız Y.Ş., Yılmaz Ş., and Yılmaz D.D. 2019. Green Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Using Ficus Carica (Common Fig) Dried Fruit Extract. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 127(2): 241-45.
- Devatha C.P., Thalla A.K., and Katte S.Y. 2016. Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. *Journal of Cleaner Production*. 139: 1425-1435.
- Dishon M., Zohar O., and Sivan U. 2009. From Repulsion to Attraction and Back to Repulsion: The Effect of NaCl, KCl, and CsCl on the Force between Silica Surfaces in Aqueous Solution. *Langmuir*, 25(5): 2831-2836.
- Dong X., Ma L.Q., and Li Y. 2011. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1-3): 909-915.
- Ehrampoush M.H., Miria M., Salmani M.H., and Mahvi A.H. 2015. Cadmium Removal from Aqueous Solution by Green Synthesis Iron Oxide Nanoparticles with Tangerine Peel Extract. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13(1): 1-7.

- Fahmy H.M., Mohamed F. M., Marzouq M.H., Mustafa A.B.E.D., Alsoudi A.M., Ali O.A., ... and Mahmoud F.A. 2018. Review of Green Methods of Iron Nanoparticles Synthesis and Applications. *BioNanoScience*, 8(2): 491–503.
- Franco R.T., Silva A.L., Licea Y.E., Serna J.D.P., Alzamora M., Sánchez D.R., and Carvalho N.M.F. 2021. Green Synthesis of Iron Oxides and Phosphates via Thermal Treatment of Iron Polyphenols Synthesized by a *Camellia sinensis* Extract. *Inorganic Chemistry*, 60(8): 5734–5746.
- Greenlee L.F., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrot B., Moulin P., and Ce P. 2009. Reverse osmosis desalination : Water sources , technology , and today ' s challenges. *Water Research*, 43(9): 2317–2348.
- Guha T., Gopal G., Das H., Mukherjee A., and Kundu R. 2021. Nanoprimering with zero-valent iron synthesized using pomegranate peel waste: A “green” approach for yield enhancement in *Oryza sativa* L. cv. Gonindobhog. *Plant Physiology and Biochemistry*, 163: 261–275.
- Hoag G.E., Collins J.B., Holcomb J.L., Hoag J.R., Nadagouda M.N., and Varma R.S. 2009. Degradation of Bromothymol Blue by ‘greener’ Nano-Scale Zero-Valent Iron Synthesized Using Tea Polyphenols. *Journal of Materials Chemistry*, 19(45): 8671–8677.
- Karpagavinayagam P., and Vedhi C. 2019. Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Using *Avicennia Marina* Flower Extract. *Vacuum*, 160: 286–292.
- Jegadeesan G.B., Srimathi K., Santosh Srinivas N., Manishkanna S., and Vignesh D. 2019. Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Terminalia bellirica* and *Moringa oleifera* fruit and leaf extracts: Antioxidant, antibacterial and thermoacoustic properties. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 21: 101-354
- Khalil A., Sergeevich N., and Borisova V. 2018. Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption. *Adsorption Science and Technology*, 36(5–6): 1294–1309.
- Khoshnam M., and Salimijazi H. 2021. Synthesis and characterization of magnetic-photocatalytic Fe₃O₄/SiO₂/α-Fe₂O₃ nano core-shell. *Surfaces and Interfaces*, 26: 101-322.
- Kononova O.N., Bryuzgina G.L., Apchitaeva O.V., and Kononov Y.S. 2019. Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese (II) from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8): 2713–2720.
- Kulal P.M., Dubal D.P., Lokhande C.D., and Fulari V.J. 2011. Chemical synthesis of Fe₂O₃ thin films for supercapacitor application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5): 2567–2571.
- Luo F., Chen Z., Megharaj M., and Naidu R. 2016. Simultaneous removal of trichloroethylene and hexavalent chromium by green synthesized agarose-Fe nanoparticles hydrogel. *Chemical engineering journal*, 294: 290–297.
- Madhavi V., Prasad T.N.V.K.V., Reddy A.V.B., Reddy B.R., and Madhavi G. 2013. Application of Phyto-genic Zerovalent Iron Nanoparticles in the Adsorption of Hexavalent Chromium. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 116: 17–25.
- Mahmoud A.E.D. 2020. Nanomaterials: Green Synthesis for Water Applications. *Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*. Springer International Publishing. pp. 1–21.
- Manquían-Cerda K., Cruces E., Rubio M.A., Reyes C., and Arancibia-Miranda N. 2017. Preparation of Nanoscale Iron (Oxide, Oxyhydroxides and Zero-Valent) Particles Derived from Blueberries: Reactivity, Characterization and Removal Mechanism of Arsenate. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145: 69–77.
- Markova Z., Novak P., Kaslik J., Plachtova P., Brazdova M., Jancula D., Siskova K.M., Machala L., Marsalek B., Zboril R., and Varma R. 2014. Iron(II,III)-polyphenol complex nanoparticles derived from green tea with remarkable ecotoxicological impact. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(7): 1674–1680.
- Martínez-Cabanas M., López-García M., Barriada J.L., Herrero R., and Sastre de Vicente M.E. 2016. Green synthesis of iron oxide nanoparticles. Development of magnetic hybrid materials for efficient As(V) removal. *Chemical Engineering Journal*, 301: 83–91.
- Mondal P., Anweshan A., and Purkait M.K. 2020. Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: a review. *Chemosphere*, 259: 127-509.
- Mukherjee D., Ghosh S., Majumdar S., and Annapurna, K. 2016. Green synthesis of α-Fe₂O₃ nanoparticles for arsenic(V) remediation with a novel aspect for sludge management. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1): 639–650.

- Mystrioti C., Xanthopoulou T.D., Tsakiridis P.E., Papassiopi N., and Xenidis A. 2016. Comparative evaluation of five plant extracts and juices for nanoiron synthesis and application for hexavalent chromium reduction. *Science of the Total Environment*, 539: 105–113.
- Nemeikaitė-Čėnienė A., Imbrasaitė A., Sergedienė E., and Čėnas N. 2005. Quantitative Structure-Activity Relationships in Prooxidant Cytotoxicity of Polyphenols: Role of Potential of Phenoxy Radical/Phenol Redox Couple." *Archives of Biochemistry and Biophysics* 441(2): 182–90.
- Novak J.M., Busscher W.J., Watts D.W., Laird D.A., Ahmedna M.A., and Niandou M.A.S. 2010. Short-term CO₂ mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandudult. *Geoderma*, 154(3–4): 281–288.
- Oncsik T., Trefalt G., Borkovec M., and Szilagyı I. 2015. Specific Ion Effects on Particle Aggregation Induced by Monovalent Salts within the Hofmeister Series. *Langmuir*, 31(13): 3799–3807.
- Plachtová P., Medřıková Z., Zbořil R., Tuček J., Varma R.S., and Maršálek B. 2018. Iron and Iron Oxide Nanoparticles Synthesized with Green Tea Extract: Differences in Ecotoxicological Profile and Ability to Degrade Malachite Green. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(7): 8679–8687.
- Smernik R. 2003. Environmental Soil Chemistry. In *Agriculture, Ecosystems and Environment* (Vol. 100, Issue 1).
- Verlag F., Britto D.T., and Kronzucker H.J. 2002. *Review NH₄ + toxicity in higher plants : a critical review I. Introduction*. 584(3): 44-57.
- Vinayagam R., Zhou C., Pai S., Varadavenkatesan T., Narasimhan M.K., Narayanasamy S., and Selvaraj R. 2021. Structural characterization of green synthesized magnetic mesoporous Fe₃O₄NPs@ ME. *Materials Chemistry and Physics*, 262: 124-323.
- Vocciante M., De Folly D'Auris A., Finocchi A., Tagliabue M., Bellettato M., Ferrucci A., Reverberi A.P., and Ferro S. 2018. Adsorption of ammonium on clinoptilolite in presence of competing cations: Investigation on groundwater remediation. *Journal of Cleaner Production*, 198: 480–487.
- Walter W.G. 1961. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater (11th ed.). In *American Journal of Public Health and the Nations Health* (WEF, Vol. 51, Issue 6).
- Wang H., Zhao X., Han X., Tang Z., Liu S., Guo W and Giesy J.P. 2017. Effects of Monovalent and Divalent Metal Cations on the Aggregation and Suspension of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles in Aqueous Solution. *Science of the Total Environment*, 586: 817–26.
- Wang L.K., Vaccari D.A., Li Y., and Shamma N.K. 2005. Chemical Precipitation. *Physicochemical Treatment Processes*, 3: 141–197.
- Wang T., Jin X., Chen Z., Megharaj M., and Naidu R. 2014. Science of the Total Environment Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Science of the Total Environment*, The, 466–467: 210–213.
- Wang Z. 2013. Iron complex nanoparticles synthesized by eucalyptus leaves. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1(12): 1551–1554.
- Wang Z., Fang C., and Megharaj M. 2014. Characterization of iron-polyphenol nanoparticles synthesized by three plant extracts and their fenton oxidation of azo dye. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(4): 1022–1025.
- Wang Z., Yu C., Fang C., and Mallavarapu M. 2014. Dye removal using iron-polyphenol complex nanoparticles synthesized by plant leaves. *Environmental Technology and Innovation*, 1–2(C): 29–34.
- Whiteley C.G. and Lee D.J. 2006. Enzyme technology and biological remediation. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(3-4): 291-316.
- Xu Q., Li W., Ma L., Cao D., Owens G., and Chen Z. 2020. Simultaneous removal of ammonia and phosphate using green synthesized iron oxide nanoparticles dispersed onto zeolite. *Science of the Total Environment*, 703: 134-153.
- Zhang R., Qi F., Liu C., Zhang Y., Wang Y., Song Z., and Kumirska J. 2019. Ecotoxicology and Environmental Safety Cyanobacteria derived taste and odor characteristics in various lakes in China : Songhua Lake , Chaohu Lake and Taihu Lake. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 181: 499–507.

Ammonium Adsorption by Green Synthesized Iron Oxide Nanoparticles with *Eucalyptus Globulus* Extracts from Aqueous Solutions

Ehsan Khoshkalam¹, Amir Fotovat*², Akram Halajnia³, Hossein Eshghi⁴

(Received: May, 2022 Accepted: November, 2022)

Abstract

Improper use of ammonium fertilizer could cause this type of pollutant to enter the aquatic ecosystem and enriches water resources. In this research, ammonium adsorption by green synthesized iron oxide nanoparticles with *Eucalyptus globulus* (EL-Fe NPs) as innovative, inexpensive, and eco-friendly method, was investigated. Characterization of nanoparticles was determined by transmission electron microscopy (TEM), X-Ray diffraction (XRD), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The effect of time (0-120), pH (3-11), and KCl salt as ionic strengths on ammonium adsorption by EL-Fe NPs was investigated. Also, kinetics models were fitted with ammonium adsorption data. The results showed iron oxide nanoparticles encapsulated by polyphenols from *Eucalyptus globulus* extract and have an irregular nanoparticulate structure with a size range between 50-100 nanometers. Ammonium adsorption by EL-Fe NPs was equilibrated at pH \approx 3.7 after 30 min and 11/86% ammonium was removed from 10 mg/L of initial concentration. Based on the results, this reaction is affected by pH and ionic strength (KCl). By increasing pH, Ammonium removal increased and at pH=7.8 maximum amount of pollutant (76.9%) was removed. Moreover, ionic strength had a contrary effect on ammonium adsorption. In the ionic strengths 0, 0.001, 0.01, and 0.1 ammonium adsorption 76.9, 64.2, 28.2, and 5% was decreased, respectively. These results depict ammonium and potassium compete for adsorption sites of EL-Fe NPs. The pseudo-second-order kinetic model provided a good description for ammonium adsorption ($r^2=0.998$). Considering the effect of increasing the ionic strength in reducing the absorption rate and also the dependence of ammonium absorption on pH, it is expected that the reaction between ammonium and EL-Fe NPs is most likely through electrostatics. In general, it seems that Ammonium adsorption by EL-Fe NPs is influenced by solution chemistry.

Keywords: Water pollution, Ammonium adsorption, Iron oxide nanoparticles, Green synthesis, *Eucalyptus globulus*

Khoshkalam E., Fotovat A., Halajnia A. and Eshghi H. 2023. Ammonium adsorption by green synthesized iron oxide nanoparticles with *Eucalyptus globulus* extracts from aqueous solutions. *Applied Soil Research*, 11(2):1-12.

1. Ph.D. Candidate of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad

2. Professor of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad (Corresponding Author)

3. Assistant Professor of Soil Science, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad

4. Professor of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad

* Corresponding Author Email: afotovat@um.ac.ir