

key words

Nano-silica
Rice husk
Dendrimer
Divalent cadmium
Effective adsorption

Silica nanoparticles extracted from rice husk and functionalized with dendrimer as an effective recyclable adsorbent to remove divalent cadmium from aqueous solutions

Mohsen Esmaeilpour*, Afsanehsadat Larimi, Aliakbar Asgharinezhad, Majid Ghahraman Afshar, Morteza Faghihi

Assistant Professor, Chemistry and Process Research Department, Nirop Research Institute, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: This study demonstrates a synthetic strategy for the preparation of porous SiO₂ for adsorption applications using natural and waste materials from rice husks which are functionalized with polymer dendrimer molecules and surface amino groups as the source of biosilica and were investigated to remove divalent cadmium ions from aqueous solutions.

Research approach: Porous silica nanoparticles with a mean diameter of 45 nm were successfully fabricated from rice husk (RH) biomass via a multistep method. During the first step, sodium silicate is extracted from rice husks. Then, cetyltrimethylammonium bromide, HCl, and acetic acid were added to the sodium silicate solution, and the resulting mixture was sonicated. After the hydrothermal reaction, the collected samples were calcinated to obtain silica nanoparticles. These synthetic nanoparticles were identified using various techniques such as Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, transmission electron microscopy, field emission scanning electron microscopy, nitrogen adsorption-desorption analysis and dynamic light scattering analysis. Then, the adsorption kinetics and the effects of synthetic nanoadsorbents dosage on the removal of divalent cadmium ions were investigated. The effect of contact time on cadmium adsorption and recyclability of adsorbent was also investigated.

Main results: The results show that there is no significant reduction in the performance and activity of this nanosorbent in the adsorption of metal ions after 6 times of recycling and reuse. The excellent performance of this nanosorbent in the removal of metal ions is due to its high porosity, active surface amine groups and high surface-to-volume ratio.

*To whom correspondence should be addressed:
Mesmaeilpour@nri.ac.ir

نانوذرات سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج و عامل دار شده با مولکول های
دندریمر به عنوان یک جاذب قابل بازیافت مؤثر به منظور حذف کادمیوم دو
ظرفیتی از محلول های آبی

محسن اسماعیل پور*، افسانه سادات لاریمی، علی اکبر اصغری نژاد، مجید قهرمان
افشار، مرتضی فقیهی

استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال ششم، شماره ۱، نسخه ۱
بهار ۱۴۰۱، صفحه ۷۶-۶۳

چکیده

موضوع تحقیق: در این پژوهش در ابتدا نانوذرات سیلیکا از پوسته برنج به عنوان یک منبع زیستی استخراج شدند. این نانوذرات سیلیکا متخلخل با اندازه میانگین ۴۵ نانومتر به طور موفقیت آمیزی از طریق یک روش چند مرحله‌ای از پوسته برنج تهیه و با دندریمر عامل‌دار شدند و به منظور حذف یون‌های کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفتند. **روش تحقیق:** در ابتدا سدیم‌سیلیکات از پوسته برنج استخراج و به آن سستیل تری‌متیل آمونیوم برمید، هیدروکلریک اسید و استیک اسید اضافه شد و مخلوط حاصل تحت امواج فراصوت قرار گرفت. پس از واکنش هیدروترمال، نمونه‌های جمع آوری شده کلسینه و نانوذرات سیلیکا مورد نظر سنتز شدند. سپس نانوذرات سنتزی با مولکول‌های دندریمر عامل‌دار شدند. این نانوذرات با بکارگیری روش‌های مختلف همچون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل‌فوری، آزمون وزن سنجی حرارتی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی، اندازه‌گیری سطح ویژه و توزیع اندازه ذرات شناسایی شدند. سپس اثر زمان بر عملکرد جاذب و تأثیرات مقادیر مختلف این نانوذرات سنتزی به عنوان جاذب در حذف یون‌های کادمیوم دوظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب کادمیوم و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از جاذب نیز مورد بررسی قرار گرفتند. **نتایج اصلی:** نتایج نشان می‌دهد که کاهش محسوسی در عملکرد و فعالیت این نانوجاذب در جذب یون‌های فلزی بعد از ۶ بار بازیافت و استفاده مجدد مشاهده نشده است. عملکرد عالی این نانوجاذب در حذف یون‌های فلزی به دلیل تخلخل بالا، گروه‌های آمینی فعال سطحی و نسبت سطح به حجم بالاست.

کلمات کلیدی

نانوسیلیکا
پوسته برنج
دندریمر
کادمیوم دو ظرفیتی
جذب مؤثر

*مسئول مکاتبات:

Mesmaeilpour@nri.ac.ir

۱- مقدمه

امروزه با افزایش فعالیت‌های صنعتی میزان آلودگی‌های محیطی ناشی از تولید فلزات سنگین به شدت افزایش یافته است. یون‌های فلزی سنگین می‌توانند بعضی مولکول‌های زیستی همچون نوکلئیک اسیدها، پروتئین‌ها و حتی متابولیسم‌ها در موجودات زنده را دچار اختلال کنند و مشکلات جدی را در سلامتی بوجود آورند [۱-۳]. از اینرو امروزه روش‌های گوناگونی بمنظور حذف یون‌های فلزی سنگین شامل فیلتراسیون غشایی، رسوب‌گذاری شیمیایی، تبادل یونی، استخراج، الکتروشیمی، اسمز معکوس و روش‌های جذبی برای حذف آنها از پساب‌ها و محیط‌های آبی گسترش یافته‌اند [۴-۱۰]. با این وجود در میان روش‌های ذکر شده، روش‌های جذبی بدلیل سادگی، بکارگیری ترکیبات متعدد زیست‌سازگار و هزینه پایین‌تر به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین تأثیرگذاری مؤثر و یکنواخت از دیگر ویژگی‌های بارز فرآیندهای جذبی به‌منظور حذف مقادیر ناچیز یون‌های فلزی سنگین می‌باشد [۱۱-۱۲].

کادمیوم یکی از فلزات سنگین سمی می‌باشد که در سالیان اخیر مطالعات گسترده‌ای در راستای جذب آن از پساب صورت گرفته است. نتایج پژوهش‌های Singh و همکارانش به‌منظور حذف یون‌های کادمیوم با روش جذب سطحی با بکارگیری نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید اصلاح شده با صمغ-سیلیکا نشان می‌دهد که این نانوجاذب عملکرد مؤثری در حذف یون‌های کادمیوم از خود نشان می‌دهد. علاوه بر این فرآیند جذب براساس داده‌های تعادلی از مدل لانگمویر پیروی می‌کند و مقادیر ضرایب همبستگی برای همدماهای لانگمویر و فرندلیچ به ترتیب برابر با ۰/۹۹ و ۰/۸۳ می‌باشد [۱۳]. Ferguson و همکارانش سیلیس متخلخل سلسله مراتبی S8 و سیلیس متخلخل شش ضلعی S12 و S16 را با روش قالب‌بندی غیرمعمول به کمک ماده سطح فعال تهیه کردند. همچنین آنها سیلیس متخلخل عامل‌دار شده با منافذ و ریختار قابل تنظیم با پیوند لیگندهای مونوآمینو، دی-آمینو یا تری‌آمینو را سنتز کردند. این پژوهش نشان می‌دهد که توانایی جاذب‌ها به چگالی منافذ، ساختار منافذ و میزان دسترسی به گروه‌های آمینی پیوندی ارتباط دارد به طوری‌که سیلیکا عامل‌دار شده با مونوآمین به طور کامل می‌تواند یون‌های کامیوم دوظرفیتی را حذف کند [۱۴]. همچنین معینان و همکارانش به‌منظور تولید سیلیکا، از شلتوک برنج به عنوان منبع سیلیکا استفاده کردند که پس از پیش تصفیه اسیدی با سرکه سیب و آب لیمو به- عنوان ماده اسیدی ضعیف و سپس تصفیه حرارتی، از این سیلیکا استخراج شده به منظور حذف یون‌های کادمیوم استفاده کردند. عملکرد جاذب سنتزی تحت

شرایط متفاوت از لحاظ دز جاذب، غلظت فلز، pH و زمان تماس مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان می‌دهد که ماکزیمم ظرفیت جذب کادمیوم با استفاده از ۳ گرم جاذب در هر لیتر، pH=۶ و مدت زمان تماس ۱۲۰ دقیقه در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر کادمیوم بدست آمد که برای سیلیکای تولید شده از زائدات سرکه سیب و زائدات آب لیمو به ترتیب برابر با ۵۸ و ۶۱ درصد می‌باشد. همچنین نمودارهای جذب با مقدار ضریب همبستگی بیش از ۰/۹۹ از همدمای فروندلیچ تبعیت می‌کند [۱۵].

از طرف دیگر، با توجه به پیشرفت‌ها در نانوتکنولوژی، بکارگیری نانوذرات در حذف یون‌های فلزی سنگین از محلول‌های آبی با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد این نانوذرات به طور چشمگیری افزایش یافته است [۱۶-۱۷]. در سالیان اخیر سنتز ذرات با اندازه نانو بعنوان یک موضوع تحقیقاتی رو به رشد در علوم شیمیایی، مواد و در تطابق با توسعه گسترده نانوتکنولوژی شناخته شده‌اند [۱۸]. خصوصیات و ویژگی‌های کاهش اندازه ذرات موجب توسعه کاربردهای جدید در ناحیه‌هایی همچون جذب، کاتالیستی، نوری و الکترونیک شده‌اند [۱۹].

دندریمرها گروهی از ماکرومولکول‌ها با شاخه‌های فراوان در ابعاد نانومتر و با ویژگی‌های بی‌نظیر همچون سازگاری زیستی، هموژنیتی ساختاری، گروه‌های فعال متعدد و تخلخل عالی می‌باشند که به طور گسترده‌ای در زمینه‌های کاتالیستی، ترکیبات زیستی، رهاسازی دارو، زیست پزشکی، رفتارهای درمانی سلول‌های سرطانی و جداسازی یون‌های فلزی از پساب‌ها و محلول‌های آبی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۰].

در سالیان اخیر توسعه سنتز سریع جاذب‌های سبز، مقرون بصره و غیرسمی از ضایعات کشاورزی بعنوان یک موضوع در حال توسعه مورد توجه قرار گرفته است. پوسته برنج یک محصول کم ارزش از آسیاب پوسته برنج می‌باشد که محتوای سیلیکای موجود در آن حدود ۹۴ درصد شناخته شده است [۲۱]. سیلیکا بعنوان یک ماده صنعتی بسیار مهم دارای کاربردهای گسترده‌ای می‌باشد بویژه نانوذرات سیلیکا بدلیل ناحیه سطح ویژه بالا مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند و دارای کاربردهای کلیدی در زمینه‌های گوناگون همچون عایق، سنسور، جداسازی و کاتالیست می‌باشند [۲۴-۲۲]. امروزه روش‌های گوناگونی به منظور سنتز این نانوذرات با کنترل اندازه، مورفولوژی و تخلخل شناخته شده‌اند اما یکی از معایب اکثریت این روش‌ها شامل هزینه بالا می‌باشد. همچنین بسیاری از روش‌های سنتزی نانوسیلیکا نیازمند دمای بالا، فشار بالا و محیط اسیدی قوی می‌باشند [۲۵-۲۷].

اسید نیتریک ۱ مولار اضافه شد و به مدت ۱۰ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. پودر سفید تولید شده چندین بار با آب و اتانول شسته شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس ۳ گرم از سیلیکا استخراج شده با ۲ گرم سدیم هیدروکسید مخلوط شد و در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت حرارت داده شد. پودر بدست آمده در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب حل شد و محلول حاصل فیلتر شد و باقیمانده با ۵۰ میلی‌لیتر آب گرم شسته شد. بنابراین در این حالت محلولی از سدیم سیلیکات حاصل شد. سپس ۴ میلی‌لیتر استیک اسید به یک محلولی از ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید (۲ گرم) و ۵۰ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید ۲ مولار اضافه شد و سپس محلول حاصل به مدت ۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس این محلول در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قطره به قطره و تحت چرخش مکانیکی شدید به ۳۰ میلی‌لیتر محلول سدیم سیلیکات (۱۰ درصد وزنی) اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط قرار گرفت. پودر سفید تشکیل شده با استفاده از سانتریفیوژ فیلتر شد و چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته شد. سپس ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به رسوب حاصل اضافه شد و pH مخلوط با هیدروکلریدریک اسید ۲ مولار به ۲ نزدیک شد و به مدت ۱ ساعت در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. پس از انجام واکنش هیدروترمال در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت، نانوذرات تولیدی با بکارگیری سانتریفیوژ جمع‌آوری، شسته و در دمای محیط خشک شد. در نهایت رسوب حاصل در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت به منظور تهیه نانوذرات سیلیکا کلسینه شد [۲۸] (شکل ۱).

۲-۳- سننتز نانوذرات سیلیکای عامل‌دار شده با ۳- (تری اتوکسی سایلایل) - پروپیل آمین (nSiO₂-NH₂)

۱ گرم از نانوسیلیکا به ۰,۳۵۲ گرم از ۳- (تری اتوکسی سایلایل) - پروپیل آمین (۲ میلی‌مول) در ۵ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس مخلوط تا دمای محیط سرد شد و محصول جامد با سانتریفیوژ جداسازی و به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده با آب و اتانول شسته شد و نهایتاً در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک شد [۲۸] (شکل ۲).

۲-۴- سننتز nSiO₂-MA

۱ گرم از نانوذرات nSiO₂-NH₂ به محلول در حال چرخش مکانیکی متیل‌آکریلات (۰/۴۲ گرم، ۵ میلی‌مول) در ۵ میلی‌لیتر متانول اضافه شد و مخلوط

از اینرو در پژوهش حاضر با توجه به ویژگی‌های نانوذرات، دندیرمها و روش‌های جذبی، نانوسیلیکای استخراج شده از پوسته برنج استخراج و سپس با مولکول‌های دندیرمر عامل‌دار شدند و بعنوان یک نانوجاذب مؤثر و قابل بازیافت در جداسازی یون‌های کادمیوم دوظرفیتی با مقادیر مختلف جاذب و بررسی اثر زمان بر عملکرد جذب مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت.

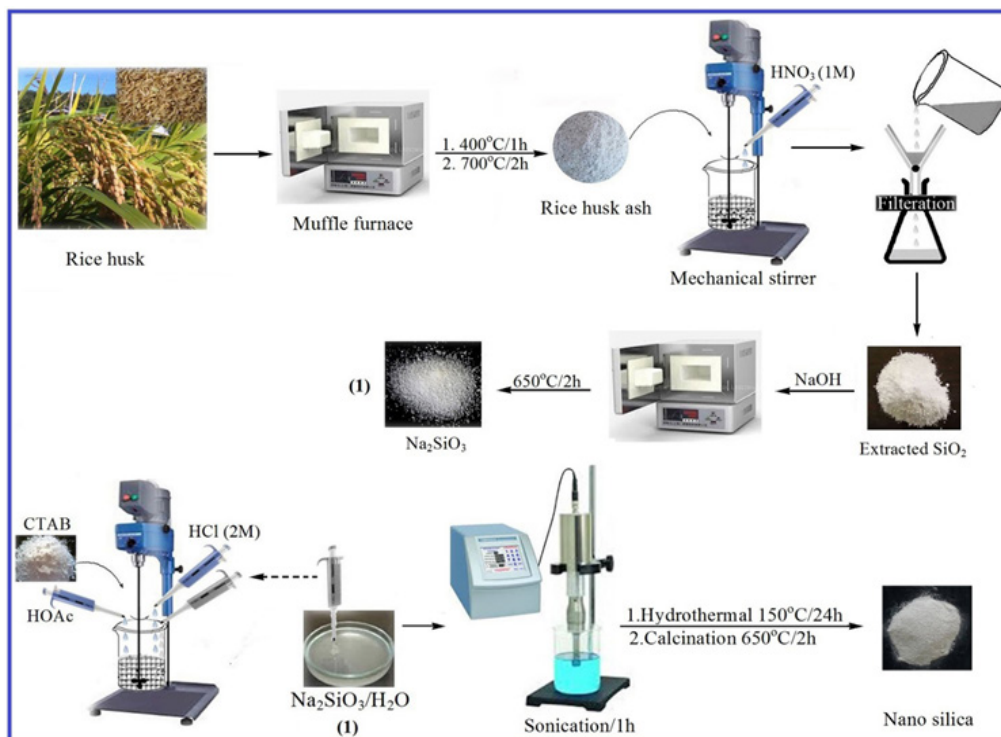
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

تمامی مواد شیمیایی استفاده شده شامل ستیل تری‌متیل آمونیوم برمید (CTAB: Cetyltrimethyl Ammonium Bromide)، ۳- (تری اتوکسی سایلایل) - پروپیل آمین (۳- (Triethoxysilyl) - propylamine)، متیل آکریلات (Methyl acrylate)، بیس-۳- (آمینو پروپیل) آمین Bis(۳-aminopropyl)amine، اسید نیتریک (HNO₃)، هیدروکلریدریک اسید (HCl)، استیک اسید (HOAc) و سدیم هیدروکسید (NaOH) از شرکت مواد شیمیایی سیگما آلدریج خریداری شدند. همچنین پوسته برنج مورد استفاده از کامفیروز استان فارس تهیه شد. سایر مواد در درجه خلوص تجزیه‌ای و بدون تخلیص اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Shimadzu FT-IR 8300 انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با استفاده از دستگاه میکروسکوپ انتقال الکترونی فیلپس EM208 با ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت گرفته شد و آزمون پراش نور دینامیکی (DLS) با دستگاه HORIBA-LB550 انجام گرفت. طیف‌های آزمون وزن سنجی حرارتی TGA در دستگاه Perkin Elmer و با استفاده از گاز حامل N₂ و سرعت تغییر دمایی ۲۰ °C min⁻¹ مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت یون‌های کادمیوم در محلول با بکارگیری پلاسمای جفت شده القایی مورد بررسی قرار گرفت (ICP, analysis (Varian, Vista-pro).

۲-۲- سننتز نانوذرات سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج

در ابتدا پوسته برنج چندین بار با آب و اتانول به منظور حذف آلودگی‌ها شسته شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. پوسته برنج مورد نظر به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۲ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد در یک کوره آزمایشگاهی قرار گرفت. سپس به ۵ گرم از خاکستر پوسته برنج حاصل شده ۳۰۰ میلی‌لیتر



شکل ۱: طرح شماتیک سنتز نانوذرات سیلیکای استخراج شده از پوسته برنج.
Figure 1: Schematic scheme of synthesis of silica nanoparticles extracted from rice husk.

۶۰ درجه سانتی‌گراد در یک آن خلا خشک شد. سپس به ۱ گرم از نانوذرات سنتزی $\text{MA}_p\text{-nSiO}_2$ در ۱۰ میلی‌لیتر متانول، ۲٫۴ میلی‌لیتر بیس-۳ (آمینوپروپیل) آمین (۲۰ میلی‌مول) اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۴ ساعت تحت شرایط رفلاکس یا تابش میکروویو (۲۰۰ وات، ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. محصول نهایی (nSiO_2 -Dendrimer) با بکارگیری سانتریفیوژ جداسازی و با متانول گرم به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده شسته شد و نهایتاً در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در یک آن خلا خشک شد [۲۸] (شکل ۲).

۲-۷- رفتار وابسته به زمان نانوجاذب nSiO_2 -Dendrimer در جذب یون‌های کادمیوم

رفتار جذبی وابسته به زمان یون‌های کادمیوم دوظرفیتی با بکارگیری ۱۶ میلی‌گرم نانوجاذب nSiO_2 -Dendrimer در ۵۰ میلی‌لیتر محلول یون کادمیوم (غلظت اولیه کادمیوم: ۰٫۲ mmol/L) در شرایط دمایی ۴۵ درجه سانتی‌گراد و در $\text{pH}=7$ و در بازه زمانی ۳-۲۱ دقیقه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. سپس نانوذرات جاذب از طریق سانتریفیوژ جداسازی و مقدار یون‌های باقیمانده در محلول با بکارگیری طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

در ابتدا شناسایی و بررسی خصوصیات نانو جاذب

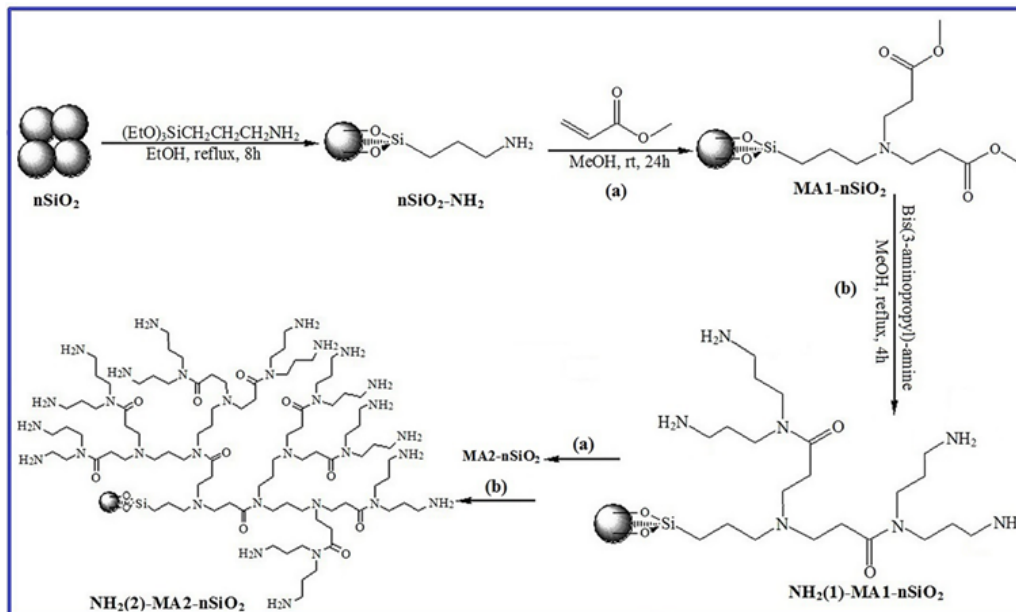
حاصل در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی با سانتریفیوژ جداسازی شد و به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده با متانول گرم شسته شد و نهایتاً در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در یک آن خلا خشک شد [۲۸] (شکل ۲).

۲-۵- سنتز $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$

به یک مخلوطی از MA1-nSiO_2 در ۵ میلی‌لیتر متانول، ۱٫۲ میلی‌لیتر بیس-۳ (آمینوپروپیل) آمین (۱۰ میلی‌مول) اضافه شد و مخلوط واکنش تحت شرایط رفلاکس به مدت ۴ ساعت یا تحت تابش میکروویو (۲۰۰ وات) به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. سپس محصول نهایی با بکارگیری سانتریفیوژ جداسازی و با متانول گرم به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در یک آن خلا خشک شد [۲۸] (شکل ۲).

۲-۶- سنتز نانوذرات سیلیکای عامل‌دار شده با دندریمر

به یک محلولی از متیل‌آکریلات (۱۰ میلی‌مول) در ۱۰ میلی‌لیتر متانول، ۱ گرم نانوذرات $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$ اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی ($\text{MA}_2\text{-nSiO}_2$) با بکارگیری سانتریفیوژ جداسازی و به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده با متانول گرم شسته شد و در دمای



شکل ۲: فرآیند سنتز نانوذرات سیلیکای عامل دار شده با مولکول های دندریمر

Figure 2: Process for preparation of dendrimer molecules immobilized on nanosilica.

علاوه بر این پیکهای جذبی در 1641 cm^{-1} که اختصاص به نانوذرات $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$ و nSiO_2 دارند در طیف FT-IR شکل Ad,e ۲ نشان داده شده است [۲۸]. همچنین حضور پیکهای جذبی در 3400 (کششی O-H)، $3380\text{-}3150$ (کششی N-H)، $2985\text{-}2810$ (کششی C-H)، $1460\text{-}1470$ (CH_2 خمش)، $1205\text{-}1165$ (C-N) و $1150\text{-}1000$ (Si-O-Si کششی) نشان دهنده حضور نانوذرات $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$ در طیف FT-IR می باشند (شکل Ad,e۳). به منظور بررسی و ارزیابی تبدیل کامل مرحله آمیداسیون، مخلوط نانوذرات استر MA2-nSiO_2 و بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین در 5 میلی لیتر متانول تحت شرایط رفلکس قرار گرفتند و میزان پیشرفت واکنش با طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه و مانیتورینگ حذف پیک استری در 1735 cm^{-1} و پدیدار شدن پیک آمیدی در 1641 cm^{-1} مورد بررسی قرار گرفت (شکل B۳) [۲۸]. تبدیل کامل نانوذرات استری به آمیدی بعد از 4 ساعت از انجام واکنش در شرایط رفلکس انجام شد.

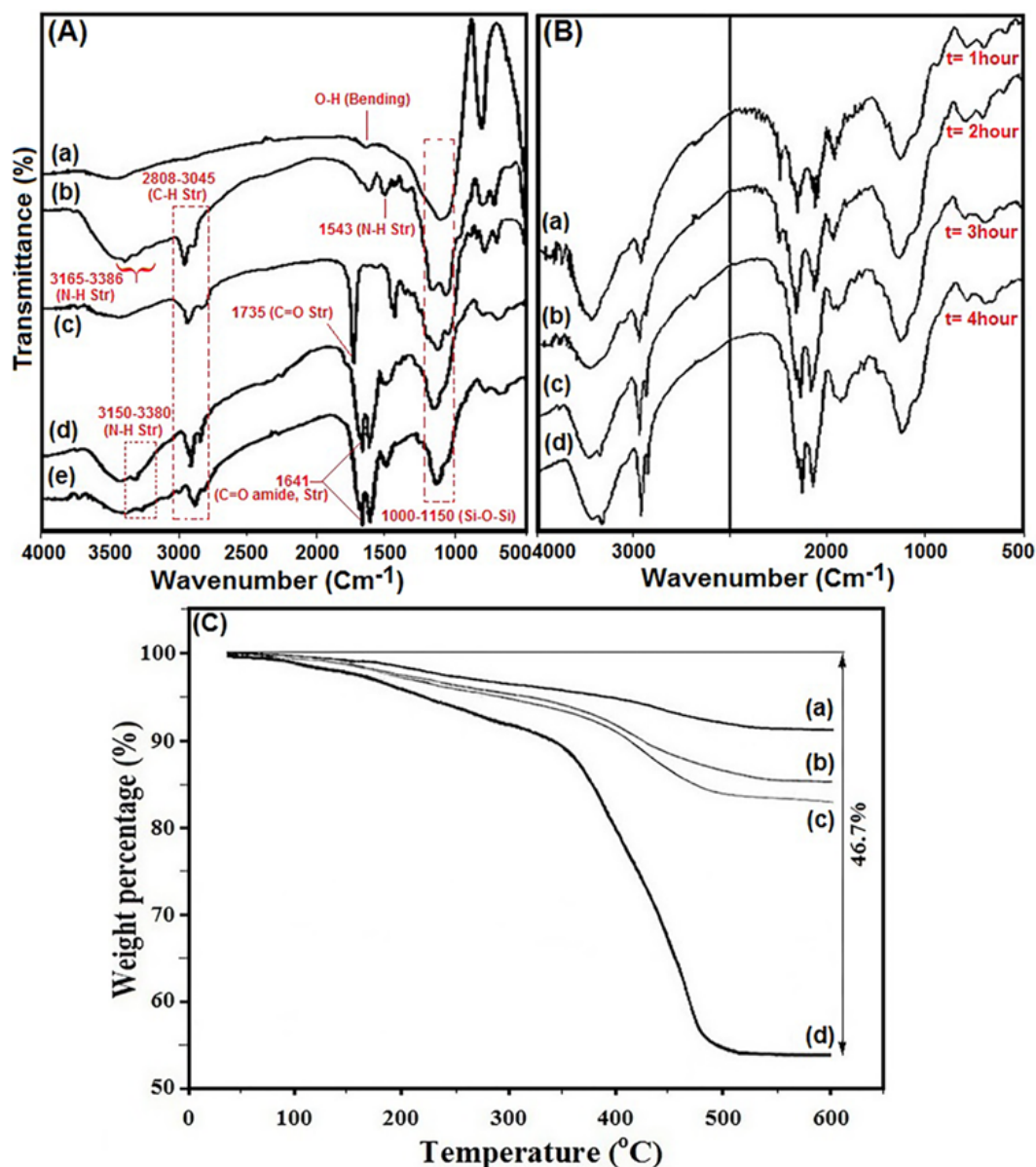
۳-۲- آزمون وزن سنجی حرارتی (TGA)

پایداری حرارتی نانوذرات $\text{nSiO}_2\text{-NH}_2$ ، MA1-nSiO_2 ، $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$ و Dendrimer-nSiO_2 مطابق با شکل C۳ با آزمون TGA مورد بررسی قرار گرفت. دو مرحله کاهش وزنی در نمودارهای توزین حرارتی مشاهده می شود که مرحله اول مرتبط با حذف آب، گروه های هیدروکسی سطحی و حلال های جذب شده به صورت فیزیکی و مرحله دوم کاهش وزنی مرتبط با حذف گونه های آلی روی سطح نانوذرات سیلیکا می باشد [۳۱].

سنتری با به کارگیری روش های FT-IR، XRD، TEM، DLS و FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱- طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

شکل ۱ طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات $\text{nSiO}_2\text{-NH}_2$ ، MA1-nSiO_2 ، $\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2$ و Dendrimer-nSiO_2 در دامنه عدد موجی $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ را نشان می دهد. حضور پیکها در دامنه $1000\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ مرتبط با ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O در ساختار Si-O-Si می باشد [۲۹]. علاوه بر این وجود یک پیک پهن در اطراف 3400 cm^{-1} تأییدکننده ارتعاشات کششی مولکول های آب می باشد [۳۰]. پیکها در ناحیه های 1543 ، 1410 و 1400 و $1000\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات خمشی N-H، ارتعاشات کششی C-N و ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si اختصاص دارند که تأیید کننده تشکیل نانوذرات $\text{nSiO}_2\text{-NH}_2$ می باشند (شکل Ab ۳). علاوه بر این، پیکها با شدت متوسط در ناحیه های $3385\text{-}3165$ و $2985\text{-}2808 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاشات کششی N-H و C-H گروه های پروپیلی اختصاص دارد (شکل Ab ۳). طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه به منظور تأیید تبدیل کامل نانوذرات آمینی $\text{nSiO}_2\text{-NH}_2$ به استر (MA1-nSiO_2) و استر به آمید $(\text{NH}_2(1)\text{-MA1-nSiO}_2)$ انجام گرفت که حضور پیکهای جذبی در ناحیه های $1150\text{-}1000$ ، $1205\text{-}1165$ ، $1310\text{-}1250$ ، 1387 ، 1735 و $2985\text{-}2810 \text{ cm}^{-1}$ که مرتبط با ارتعاشات Si-O-Si (کششی)، C-N (کششی)، C-O (کششی)، CH_2 (خمش)، C=O (استر، کششی) و C-H (کششی) می باشد حضور نانوذرات MA1-nSiO_2 را در شکل Ac ۳ تأیید می کند.



شکل ۳: (A) طیف FT-IR نانوذرات (a) $nSiO_2$, (b) $nSiO_2-NH_2$, (c) $nSiO_2-MA_1$, (d) $nSiO_2-MA_1-NH_2$ و (e) $nSiO_2$ -Dendrimer، (B) مانیتورینگ تبدیل نانوذرات $nSiO_2-MA_2$ به $nSiO_2$ -Dendrimer با طیف‌سنجی FT-IR (بعد از ۱ ساعت، ۲ ساعت، ۳ ساعت، ۴ ساعت و (C) آزمون وزن سنجی حرارتی نانوذرات (a) $nSiO_2-NH_2$ ، (b) $nSiO_2-MA_1$ ، (c) $nSiO_2-MA_1-NH_2$ و (d) $nSiO_2$ -Dendrimer.

Figure 3: (A) FT-IR spectra of nanoparticles (a) $nSiO_2$, (b) $nSiO_2-NH_2$, (c) MA_1-nSiO_2 , (d) $NH_2(A)-MA_1-nSiO_2$ and (e) $nSiO_2$ -Dendrimer, (B) Monitoring the conversion of MA_2-nSiO_2 nanoparticles to $nSiO_2$ -Dendrimer by FT-IR spectroscopy after a) 1 hour, b) 2 hour, c) 3 hour and d) 4 hour and (C) Thermal analysis of nanoparticles a) $nSiO_2-NH_2$, b) MA_1-nSiO_2 , c) $NH_2(1)-MA_1-nSiO_2$ and d) $nSiO_2$ -Dendrimer.

نانوذرات سنتزی در هر مرحله براساس میزان ماده مورد استفاده در هر مرحله سنتزی و همچنین میزان واقعی ماده شیمیایی ساپورت شده براساس نتایج آزمون وزن سنجی قابل محاسبه می‌باشد.

۳-۳- بررسی اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و متوسط اندازه ذرات (D.L.S) تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی و توزیع اندازه ذرات نمونه‌های

نتایج آزمون وزن سنجی حرارتی در جدول ۱ خلاصه شده است. مطابق با نمودار، میزان کاهش وزنی ترکیبات آلی مشاهده شده برای نانوذرات $nSiO_2-NH_2$ ، $nSiO_2-MA_1$ ، $nSiO_2-MA_1-NH_2$ و $nSiO_2$ -Dendrimer به ترتیب برابر با ۶،۷۱، ۱۱،۱، ۱۳،۶۹ و ۴۳،۲۸٪ می‌باشد. بر این اساس میزان تبدیل تئوری نانوذرات $nSiO_2-NH_2$ به $nSiO_2-MA_1$ برابر با ۴۲٪، $nSiO_2-MA_1-NH_2$ به $nSiO_2-MA_1$ برابر با ۷۷٪ و برای تبدیل $nSiO_2-MA_1-NH_2$ به $nSiO_2$ -Dendrimer برابر با ۶۲٪ می‌باشد [۲۸]. شایان ذکر است که میزان تبدیل

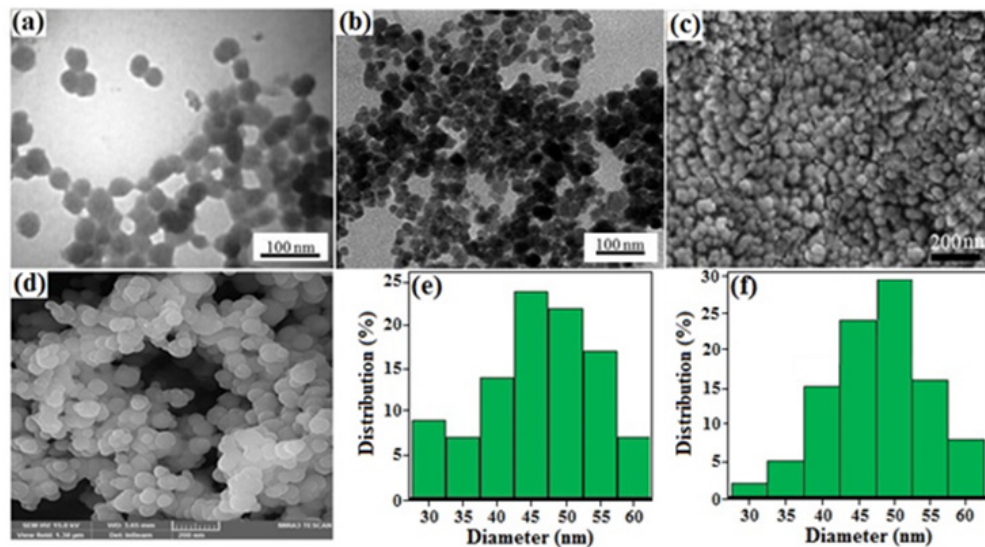
جدول ۱: نتایج آزمون وزن سنجی حرارتی (TGA) نانوذرات سنتزی.
Table 1: Results of thermal analysis (TGA) of synthetic nanoparticles.

نمونه	درصد وزنی مؤلفه آلی a	مؤلفه آلی [mmol ⁻¹ nSiO ₂]	بازده (%)
nSiO ₂ -NH ₂	6.7	1.1	-
MA1-nSiO ₂	11.1	0.5	42
NH ₂ (1)-MA1-nSiO ₂	13.7	0.4	77
nSiO ₂ -Dendrimer	43.3	0.2	62

a درصد کاهش وزنی در دامنه دمایی ۶۰۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد سنتزی سیلیکا و nSiO₂-Dendrimer در شکل ۴ نشان داده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به نانوذرات سیلیکا نشان می‌دهد که ذرات با قطر میانگین ۴۵ نانومتر و در توافق خوبی با توزیع اندازه ذرات و میکروسکوپ الکترونی روبشی می‌باشد (شکل ۴a,c,e). همچنین تصویر FE-SEM نشان‌دهنده مورفولوژی تقریباً کروی و توزیع یکنواخت نانوسیلیکا سنتزی می‌باشد (شکل ۴c) [۲۸].
عامل‌دار شدن سطحی نانوسیلیکای سنتزی با

۳-۴- آزمون جذب-واجذب نیتروژن (BET)

روش BET یک آزمون فیزیکی برای بررسی جذب مولکول‌های گاز روی سطح جامد می‌باشد. در روش BET میزان جذب گاز روی سطح نسبت مستقیمی با میزان سطح دارد از این رو هرچه سطح بیشتر باشد میزان گاز جذب شده روی سطح نیز افزایش می‌یابد و با اندازه‌گیری میزان گاز جذب شده روی سطح می‌توان میزان سطح ماده را اندازه‌گیری کرد. از اینرو به‌منظور بررسی ناحیه سطح ویژه و تخلخل نانوذرات



شکل ۴: تصاویر (a) TEM، (c) FE-SEM و (e) DLS برای ذرات نانوسیلیکا و تصاویر (b) TEM، (d) FE-SEM و (f) DLS برای نانوذرات Dendrimer-nSiO₂.

Figure 4 (a) TEM, (c) FE-SEM and (e) DLS images of nanosilica and (b) TEM, (d) FE-SEM and (f) DLS images for nSiO₂-Dendrimer

سنتزی، آزمون جذب-واجذب گاز نیتروژن (BET) بر روی نمونه‌های nSiO₂، NH₂(1)-MA1-nSiO₂ و nSiO₂-Dendrimer انجام گرفت و نتایج ناحیه سطح ویژه، قطر میانگین منافذ (مطابق با روش BJH) و حجم کلی منافذ و خلل و فرج‌ها جدول ۲ خلاصه شده است. نتایج نشان می‌دهد که ناحیه سطح ویژه برای نانوذرات nSiO₂، NH₂(1)-MA1-nSiO₂ و nSiO₂-Dendrimer به ترتیب برابر با ۴۳۰/۵، ۳۸۰/۱ و ۳۵۰/۲ m²/g می‌باشد (جدول ۲) [۲۸]. از آنجایی که سطح ویژه عبارت است از نسبت

مولکول‌های دندریمر منجر به افزایش اندازه ذرات به حدود ۵۰ نانومتر می‌شود که تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات nSiO₂-Dendrimer در شکل ۴b مؤید این موضوع می‌باشد. همچنین شکل ۴d و f نشان‌دهنده مورفولوژی کروی (FE-SEM) و میانگین اندازه ذرات (DLS) ۵۰ نانومتر برای nSiO₂-Dendrimer می‌باشد که در تطابق عالی با تصویر TEM می‌باشند.

CA: غلظت اولیه یون کادمیوم در محلول استاندارد
CB: غلظت به دست آمده کادمیوم پس از انجام عملیات حذف

بر اساس نتایج به دست آمده درصد جذب یون های کادمیوم با افزایش pH از ۳ به ۷ افزایش می یابد و افزایش بیشتر در مقدار pH تأثیری در میزان جذب بیشتر یون ها ایجاد نمی کند (شکل ۵). افزایش میزان جذب در pH های ۷ و ۸ می تواند به دلیل داشتن

سطح ماده جامد بر واحد جرم، با عامل دار شدن سطح نانوسیلیکا و افزایش اندازه ذرات این نسبت کاهش می یابد و این نشان دهنده آن است که اصلاح سطح سیلیکا و سنتز دندریمر با موفقیت صورت گرفته است. با این وجود نتایج حاکی از آن است که با عامل دار شدن سطح نانوسیلیکا با دندریمر کاهش محسوسی در سطح ویژه و فعالیت جاذب Dendrimer-nSiO₂ صورت نمی پذیرد.

جدول ۲: نتایج BET برای نانوذرات nSiO₂, NH₂(1)-MA1-nSiO₂ و Dendrimer-nSiO₂.
Table 2: BET results for nSiO₂, NH₂(1)-MA1-nSiO₂ and nSiO₂-Dendrimer nanoparticles.a,b

نمونه	سطح ویژه (m ² /g)	(حجم تخلخل (منفذ) (cm ³ /g)	متوسط قطر حفرات (nm)
nSiO ₂	430.5	0.77	1.81
NH ₂ (1)-MA1-nSiO ₂	380.1	0.71	1.85
nSiO ₂ -Dendrimer	350.2	0.65	1.82

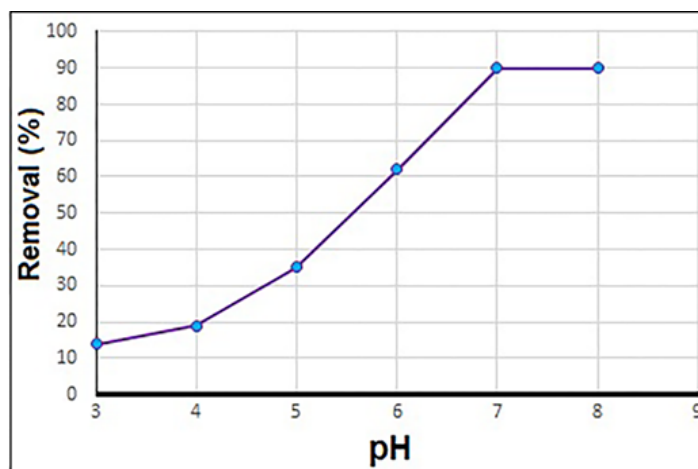
a calculated by the BJH method
b Catalyst BET results after recycling

جفت الکترون های آزاد نیتروژن و تشکیل کمپلکس با یون های فلزی مورد نظر باشد در حالیکه در pH های پایین تر گروه های فعال دندریمر پروتونه شده و نمی توانند با یون های کادمیوم کوئوردینه شوند که این به علت دافعه الکتروستاتیکی بین سایت های مثبت جاذب و یون فلزی می باشد. در pH بالاتر از ۸ ممکن است یون های فلزی به صورت نمک هیدروکسید آن ها رسوب کنند، که این موضوع موجب کاهش درصد جذب می شود و بر این اساس pH های بالاتر از ۸ مورد بررسی قرار نگرفت. نتایج حاصل در شکل (۵) نشان داده شده است.

۳-۵- بررسی اثر pH بر میزان جذب کادمیوم

pH یکی از پارامترهای اساسی است که بر روی استخراج و حذف یون های فلزی از نمونه های آبی اثر بسیار مهم و چشم گیری دارد. میزان pH از یک طرف تعیین کننده شکل غالب یون فلزی در محلول نمونه است و از طرف دیگر بار سطحی روی جاذب را تغییر می دهد، لذا بهینه سازی pH به عنوان اولین و مهم ترین فاکتور انجام گرفت. به این منظور pH در محدوده ۳ تا ۸ بررسی گردید. درصد حذف به کمک رابطه زیر تعیین گردید:

$$\text{Removal\%} = ((CA-CB)/CA) \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

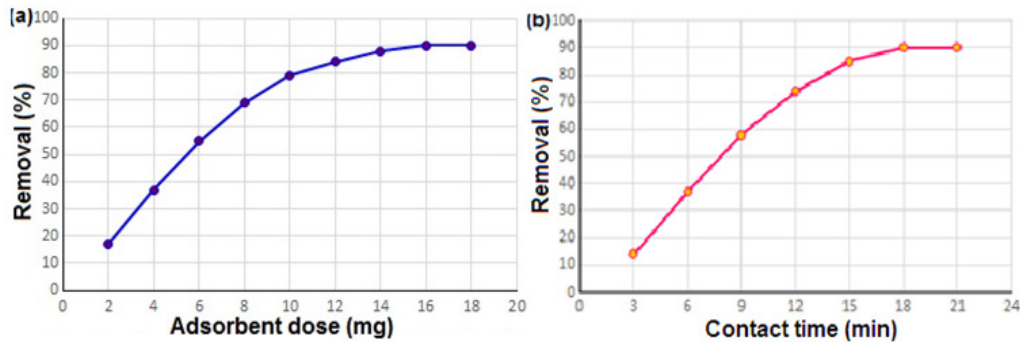


شکل ۵: بررسی اثر pH محلول بر میزان جذب یون های کادمیوم دوظرفیتی، شرایط جذب: میزان جاذب، ۱۶ میلی گرم؛ زمان تماس، ۲۰ دقیقه؛ دما، ۴۵ درجه سانتی گراد.

Figure 5: Effect of the solution pH on the adsorption rate of dual capacity cadmium ions, condition: adsorbent amount, 16 mg; contact time, 20 min; temperature, 45 °C.

جاذب ایفا نمی‌کند (شکل ۶b). حضور گروه‌های فعال آمینی بروی مولکول‌های دندریمر، نسبت سطح به حجم بالا نانوجاذب سنتزی و همچنین افزایش نفوذ یون‌های کادمیوم در سطوح آزاد سطحی در تداخل‌های جامد-مایع از دلایل اصلی عملکرد عالی این جاذب می‌باشد. همچنین با افزایش زمان تماس کاهش در سرعت جذب مشاهده می‌شود که به دلیل کاهش غلظت یون‌های باقیمانده در محلول و اشباع سایت‌های جاذب می‌باشد (شکل ۶b).

تغییر دمای محلول دو اثر ترمودینامیکی و سینتیکی بر استخراج دارد. از یک سو افزایش دما باعث تحرک بیشتر گونه‌ها در محیط آبی شده و سرعت نفوذ و انتقال گونه‌ها را افزایش داده و در نتیجه زمان رسیدن به تعادل کاهش می‌یابد. اما از سوی دیگر افزایش دما می‌تواند باعث افزایش حلالیت گونه‌ها در آب نیز گردد و در نتیجه ضریب توزیع کاهش می‌یابد [۳۲]. به هر حال آن‌چه عملاً از تأثیر دما بر فرایند استخراج



شکل ۶: (a) تأثیر مقدار جاذب Dendrimer-nSiO₂ بروی میزان جذب یون‌های کادمیوم دوظرفیتی، (b) اثر زمان تماس جاذب بروی جذب کادمیوم دوظرفیتی، شرایط جذب: pH محلول، ۷

Figure 6: a) Effect of nSiO₂-Dendrimer adsorbent amount on the adsorption rate of dual capacity cadmium ions, b) Effect of adsorbent contact time on dual capacity cadmium adsorption, c) Effect of temperature on the adsorption efficiency, condition: the pH of solution, 7.

مشاهده می‌شود برآیند تمام اثرات ذکر شده است. بنابراین لازم است اثر آن بر روی استخراج گونه‌ها در روش ارائه شده در این تحقیق مورد ارزیابی قرار گیرد. بدین منظور دماهای بین ۲۵ تا ۵۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. بررسی نشان داد که افزایش دما تا ۴۵ درجه می‌تواند منجر به افزایش راندمان استخراج گردد و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند. در ادامه تحقیق، آزمایشات در دمای ۴۵ درجه انجام پذیرفت.

۳-۸- مقایسه جاذب‌ها

به منظور مقایسه کارایی نانوجاذب سنتز شده با روش‌های قبلی بیشینه ظرفیت جذب آن با جاذب‌های گزارش شده در مطالعات پیشین مقایسه شد (جدول ۳). با بررسی‌های انجام گرفته مشخص شد که بیشینه

۳-۶- بررسی تأثیر مقدار جاذب nSiO₂-Dendrimer در میزان جذب کادمیوم دو ظرفیتی

رفتار جذبی وابسته به مقدار نانوجاذب nSiO₂-Dendrimer در محلول یون کادمیوم با غلظت اولیه ۰.۲ mmol/L در شرایط دمایی ۴۵ درجه سانتی‌گراد و pH=۷ در مدت زمان تماس ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. از اینرو مقادیر مختلف جاذب در دامنه ۲ الی ۱۸ میلی‌گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول کادمیوم به‌منظور ارزیابی میزان جذب بررسی شد. همانگونه که نتایج نشان می‌دهند بیشینه ظرفیت جذب هنگامی می‌باشد که از ۱۶ میلی‌گرم جاذب استفاده شده است و مقادیر بالاتر جاذب (۱۸ میلی‌گرم) تأثیری در میزان جذب بیشتر از خود نشان نمی‌دهد (شکل ۶a). کارایی استخراج بالا، سینتیک سریع و مصرف کم جاذب از مشخصه‌های مواد دارای ساختار نانو می‌باشد. مقادیر به‌دست آمده برای زمان جذب و مقدار جاذب تأیید کننده‌ی همین امر می‌باشند. افزایش بازدهی حذف

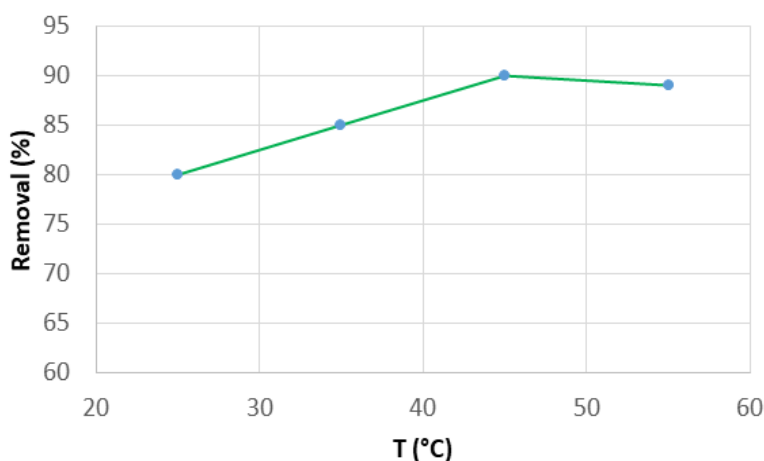
تا میزان ۱۶ میلی‌گرم به دلیل افزایش سایت‌های در دسترس جاذب می‌باشد. به دلیل ثابت بودن غلظت کادمیوم، افزایش میزان جاذب بیش از ۱۶ میلی‌گرم اثری بر میزان جذب نشان نمی‌دهد.

۳-۷- تأثیر زمان تماس و دما بر عملکرد جاذب

رفتار وابسته به زمان جاذب nSiO₂-Dendrimer (۱۶ میلی‌گرم) در جذب کادمیوم دوظرفیتی در دامنه زمانی ۳ تا ۲۱ دقیقه در غلظت اولیه ۰.۲ mmol/L در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب کادمیوم دوظرفیتی به‌طور محسوس با افزایش زمان تماس تا ۱۸ دقیقه افزایش می‌یابد که منجر به جذب ۹۰٪ از یون‌ها می‌گردد و زمان تماس بیشتر (۲۱ دقیقه) تأثیری در پیشرفت جذب یون فلزی توسط

در جذب کادمیوم دوظرفیتی در شرایط بهینه جذب- واجذب مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان می‌دهند که بعد از ۶ بار بازیافت و بکارگیری آن کاهش محسوسی در ظرفیت جذب و فعالیت جاذب مشاهده نمی‌شود. این موضوع عملکرد عالی و پایداری نانوجاذب بعد از چرخه‌های متوالی را نشان می‌دهد (شکل ۸). پس از اتمام فرآیند جذب، نانوجاذب با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی شد و به‌منظور واجذب یون‌های کادمیوم با اسید هیدروکلریک (۱ مول/لیتر) در دمای محیط شسته شد. سپس نانوجاذب در دمای ۷۰ درجه

ظرفیت جذب کادمیوم بر روی نانوجاذب سنتزی به میزان ۱۰۱ میلی گرم بر گرم است. همان‌طور که از نتایج پیداست روش پیشنهادی با نانوجاذب $n\text{SiO}_2$ -Dendrimer بیشترین ظرفیت جذب را در مقایسه با مطالعات پیشین فراهم می‌کند. افزون بر این، روش حاضر مزیت بکارگیری پوسته برنج را به عنوان یک منبع زیستی ارزان، دوست‌دار محیط زیست و در دسترس برای سنتز نانوذرات سیلیکا در مقایسه با سایر روش‌ها داراست. از طرف دیگر مقایسه‌ای بین نانوذرات سنتزی در کار حاضر در مراحل مختلف سنتز و تأثیر



شکل ۷: تأثیر میزان دما بر روی جذب کادمیوم دوظرفیتی، شرایط جذب: pH محلول، ۷؛ میزان جاذب، ۱۶ میلی گرم؛ زمان تماس، ۲۰ دقیقه.
Figure 7: Effect of temperature on the adsorption rate of dual capacity cadmium ions, condition: the pH of solution, 7; adsorbent amount, 16 mg; contact time, 20 min.

سانتی‌گراد خشک شد و به‌منظور فرآیند جذب- واجذب متوالی مورد استفاده قرار گرفت.

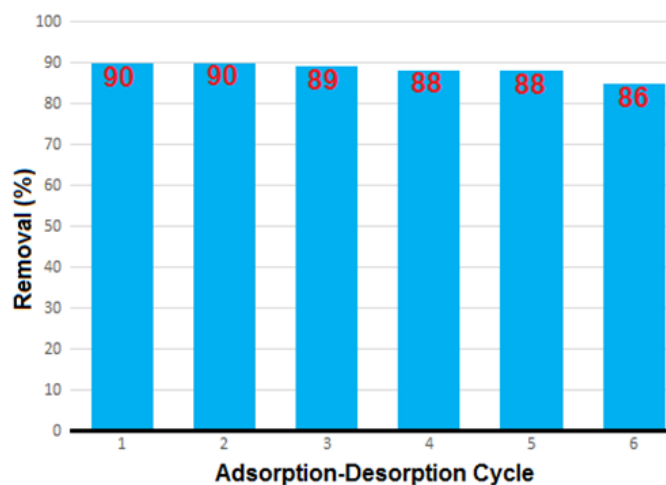
این جاذب‌ها بر میزان جذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول کادمیوم دوظرفیتی با غلظت اولیه ۰/۲ mmol/L و تحت شرایط دمایی ۴۵ درجه سانتی‌گراد و در pH=۷ انجام گرفت. نتایج نشان می‌دهد که بیشینه جذب یون‌های کادمیوم در مدت زمان تماس ۱۸ دقیقه و در حضور ۱۶ میلی‌گرم از جاذب‌های سنتزی $n\text{SiO}_2$ -NH_۲-MA۱، $n\text{SiO}_2$ -MA۱، $n\text{SiO}_2$ -NH_۲(۱)-MA۱ و $n\text{SiO}_2$ -Dendrimer به ترتیب برابر با ۴۹،۷، ۲۹،۶، ۲۱،۳ و ۱۰۱ mg/g می‌باشد که مؤید آن است که اشباعیت سطحی نانوسیلیکا با گروه‌های آمینی و سنتز $n\text{SiO}_2$ -Dendrimer تأثیر بسزایی در افزایش ظرفیت جذب یون‌ها داشته است (جدول ۳).

۳-۹- قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب

قابلیت استفاده مجدد و بازسازی ظرفیت جذب یک عامل حیاتی برای هر جاذب پیشرفته می‌باشد. ظرفیت جذب بالا هم‌زمان با خصوصیات واجذب عالی دو ویژگی بارز اینگونه جاذب‌ها می‌باشد که تأثیر بسزایی در کاهش هزینه کلی فرآیند دارد. از اینرو بازیافت و قابلیت استفاده مجدد $n\text{SiO}_2$ -Dendrimer

جدول ۳: مقایسه بیشینه ظرفیت جذب Dendrimer-nSiO₂ با مقادیر گزارش شده در مطالعات پیشین و نانوذرات سنتزی در کار حاضر.
Table 3. Comparison of the maximum adsorption capacities of nSiO₂-Dendrimer with those of some the other adsorbents reported in literature and synthetic nanoparticles in the present work

مراجع	q _m (mg/g), ماکزیم ظرفیت جذب	یون هدف	جاذب
[33]	89.2	Cd ²⁺	Magnetic Fe ₃ O ₄ baker's yeast biomass
[34]	27.7	Cd ²⁺	CD poly-MNPs
[35]	18.6	Cd ²⁺	Iron oxide NPs
[36]	8.9	Cd ²⁺	MWCNTs grown on Al ₂ O ₃
[37]	27.2	Cd ²⁺	Alumina/MWCNTs
[38]	1.1	Cd ²⁺	Multi-amine-grafted mesoporous silicas
[39]	6.6	Cd ²⁺	MWCNTs-IDA
کار حاضر	21.3	Cd ²⁺	nSiO ₂ -NH ₂
کار حاضر	29.6	Cd ²⁺	MA1-nSiO ₂
کار حاضر	49.7	Cd ²⁺	NH ₂ (1)-MA1-nSiO ₂
کار حاضر	101	Cd ²⁺	nSiO ₂ -Dendrimer



شکل ۸: قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب در چرخه‌های متوالی جذب-واحد. شرایط استخراج: pH محلول، ۷؛ میزان جاذب، ۱۶ میلی گرم؛ زمان تماس، ۱۸ دقیقه؛ دما، ۴۵ درجه سانتی گراد.

Figure 8: Ability to recycle and reuse the adsorbent in successive adsorption-desorption cycles, condition: the pH of solution, 7.0; adsorbent amount, 16 mg; contact time, 18 min; temperature, 45 °C.

۴- نتیجه‌گیری

عالی در حذف یون‌های فلزی در مدت زمان کوتاهی از خود نشان می‌دهد. همچنین این نانوجاذب قابلیت جداسازی از طریق سانتریفیوژ و استفاده مجدد برای ۶ مرتبه بدون کاهش جدی در فعالیت و ظرفیت جذب را دارا می‌باشد.

در این پژوهش، نانوذرات سیلیکای استخراج شده و عامل‌دار شده با دندریمر سنتز شدند و عملکرد آن در حذف مؤثر کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که این نانوجاذب به دلیل تخلخل بالا، گروه‌های آمینی فعال سطحی و نسبت سطح به حجم بالا عملکرد

مراجع

- [1] Zhong L. S., Hu, J. S., Cao, A. M., Liu, Q., Song, W. G. and Wan, L. J., 3D flowerlike ceria micro/nanocomposite structure and its application for water treatment and CO removal, *Chem. Mater*, 2007, 1648-1655, 19.
- [2] Rajput S., Pittman C.U. and Mohan D., Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water, *J. Colloid. Interface. Sci*, 2016, 334-346, 468.
- [3] Zhong L.S., Hu J.S., Cao A.M., Liu Q., Song W.G. and Wan L.J., 3D Flowerlike Ceria Micro/Nanocomposite Structure and Its Application for Water Treatment and CO Removal, *Chem. Mater*, 2007, 1648-1655, 19.
- [4] Fu F and Wang, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage*, 2011, 407-418, 92.
- [5] Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.H. and Babel S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J*, 2006, 83-98, 118.
- [6] Cavaco S.A., Fernandes S., Quina M.M. and Ferreira L.M., Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. *J. Hazard Mater*, 2007, 634-638, 144.
- [7] Kumari M., Pittman C.U. and Mohan D., Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe₃O₄) nanospheres, *J. Colloid. Interface. Sci*, 2015, 120-132, 442.
- [8] Chakraborty S., Dasgupta J., Farooq U., Sikder J., Drioli E. and Curcio S., Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, *J. Membr. Sci*, 2014, 139-154, 456.
- [9] Sultana M.Y., Akrotos C.S., Pavlou S. and Vayenas D.V., Chromium removal in constructed wetlands: a review, *Int. Biodeter. Biodegr*, 2014, 181-190, 96.
- [10] Doke S.M. and Yadav G.D., Process efficacy and novelty of titania membrane prepared by polymeric sol-gel method in removal of chromium(VI) by surfactant enhanced microfiltration, *Chem. Eng. J*, 2014, 483-491, 255.
- [11] Gupta V. K. and Nayak, A., Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles, *Chem. Eng. J*, 2012, 81-90, 180.
- [12] Neeraj G., Krishnan S., Kumar P. S., Shri-aishvarya K. R. and Kumar V. V., Performance study on sequestration of copper ions from contaminated water using newly synthesized high effective chitosan coated magnetic nanoparticles, *J. Mol. Liq*, 2016, 335-346, 214.
- [13] Singh V., Pandey S., Singh S. and Sanghi R., Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Adsorption Using Poly (Acrylamide) Modified Guar Gum-Silica Nanocomposites, *Separation and Purification Technology*, 2009, 61-251, 67.
- [14] Xia K., Ferguson R.Z., Losier M., Tchoukanova N., Brüning R. and Djaoued Y., Synthesis of Hybrid Silica Materials with Tunable Pore Structures and Morphology and Their Application for Heavy Metal Removal from Drinking Water, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 564-554, 183.
- [15] Moeinian K. and Rastgoo T., The Use of Lemon Juice and Apple Cider Vinegar Waste in the Production of Silica from Rice Paddy and the Efficiency of Adsorbents Produced in the Removal of Cadmium from Aqueous Media. *National Conference on Promoting Family Oral Health*.
- [16] Li K., Wang Y., Huang M., Yan H., Yang H., Xiao S. and Li A., Preparation of chitosan-graft-polyacrylamide magnetic composite microspheres for enhanced selective removal of mercury ions from water, *J. Colloid Interface Sci*, 2015, 261-270, 455.
- [17] Javidi J., Esmailpour M., Rahiminezhad Z. and Nowroozi Dodeji F., Synthesis and Characterization of H₃PW₁₂O₄₀ and H₃PMo₁₂O₄₀ Nanoparticles by a Simple Method, *J. Clust. Sci*, 2014, 1511-1524, 25.
- [18] Dindarloo Inaloo I., Esmailpour M., Majnooni S. and Oveisi A.R., Nickel-Catalyzed Synthesis of N-(Hetero) aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride, *Chem. Cat. Chem*, 2020, 5486-5491, 12.
- [19] He D., Garg S. and Waite T.D., H₂O₂-mediated oxidation of zero-valent silver and resultant interactions among silver nanoparticles, silver ions, and reactive oxygen species, *Langmuir*, 2012, 10266-10275, 28.
- [20] Esmailpour M., Sardarian A.R. and Firouzabadi H. Dendrimer-encapsulated Cu(II)

- nanoparticles immobilized on superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles as a novel recyclable catalyst for N-arylation of nitrogen heterocycles and green synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles, *Appl. Organomet. Chem*, 2018, e4300, 32.
- [21] Dutta T., Jain N. K., McMillan, N. A. J. and Parekh H. S. Dendrimer nanocarriers as versatile vectors in gene delivery, *Nanomed. Nanotech. Biol. Med*, 2010, 25-34, 6.
- [22] Xiong C., Wang S., Sun W. and Li Y. Selective adsorption of Pb(II) from aqueous solution using nanosilica functionalized with diethanolamine: Equilibrium, kinetic and thermodynamic, *Microchem. J*, 2019, 270-278, 146.
- [23] Zeng J., He B., Lamb K., Marco R. D., Shen P. K. and Jiang S. P., Iron Oxide Nanoparticles Grafted with Sulfonated Copolymers are Stable in Concentrated Brine at Elevated Temperatures and Weakly Adsorb on Silica, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 11240-11248, 5.
- [24] Wang W., Martin J. C., Fan X., Han A., Luo Z. and Sun L., Silica Nanoparticles and Frameworks from Rice Husk Biomass, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 977-981, 4.
- [25] Tekade R., Kumar P. V. and Jain N. K. Dendrimers in oncology: an expanding horizon, *Chem. Rev*, 2009, 49-87, 109.
- [26] Glasser F. P. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Beaver M. B., Ed.; The MIT Press: Cambridge, MA, 4393-4401, 1986.
- [27] Uhrlandt S. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Seidel A., Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 365-379, 2006.
- [28] Esmaeilpour M., Sardarian A.R. and Javidi J., Dendrimer-encapsulated Pd(0) nanoparticles immobilized on nanosilica as a highly active and recyclable catalyst for the copper- and phosphine-free Sonogashira-Hagihara coupling reactions in water, *Catal. Sci. Technol*, 2016, 4005-4019, 6.
- [29] Sardarian A.R., Kazemnejadi M. and Esmaeilpour M., Bis-salophen palladium complex immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles as a highly active and durable phosphine-free catalyst for Heck and copper-free Sonogashira coupling reactions, *Dalton Trans*, 2019, 3132-3145, 48.
- [30] Zahmatkesh S., Esmaeilpour M. and Javidi J., 1,4-Dihydroxyanthraquinone-copper(ii) supported on superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$: an efficient catalyst for N-arylation of nitrogen heterocycles and alkylamines with aryl halides and click synthesis of 1-aryl-1,2,3-triazole derivatives, *RSC Adv*, 2016, 90154-90164, 6.
- [31] Inaloo I. D., Majnooni S., Eslahi H. and Esmaeilpour M., N-Arylation of (hetero)aryl amines using aryl sulfamates and carbamates via C-O bond activation enabled by a reusable and durable nickel(0) catalyst, *New J. Chem*, 2020, 13266-13278, 44.
- [32] Bagheri H., Ayazi Z. and Babanezhad E., A sol-gel-based amino functionalized fiber for immersed solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides from environmental samples, *Microchem. J*, 2010, 1-6, 94.
- [33] Xu M., Zhang Y., Zhang Z., Shen Y., Zhao M. and Pan G., Study on the adsorption of Ca^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} by magnetic Fe_3O_4 yeast treated with EDTA dianhydride, *Chem. Eng. J*, 2011, 737-745, 168.
- [34] Badruddoza A. Z. M., Shawon Z. B. Z., Tay W. J. D., Hidajat K. and Uddin M. S., Fe_3O_4 /cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater, *Carbohydr. Polym*, 2013, 322-332, 91.
- [35] Nassar N. N., Rapid Removal and Recovery of Pb(II) From Wastewater by Magnetic Nanoadsorbents, *J. Hazard. Mater*, 2010, 538-546, 184.
- [36] Hsieh S. H. and Horng J. J., Adsorption behavior of heavy metal ions by carbon nanotubes grown on microsized Al_2O_3 particles, *Int. J. Miner. Metall. Mater*, 2007, 77-84, 14.
- [37] Liang J., Liu J., Yuan X., Dong H., Zeng G., Wu H., Wang H., Liu J., Hua S., Zhang S., Yu Z., He X. and He Y., Facile synthesis of alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes for simultaneous adsorption of cadmium ion and trichloroethylene, *Chem. Eng. J*, 2015, 101-110, 273.
- [38] Zhang L., Yu C., Zhao W., Hua Z., Chen H., Li L. and Shi J., SBA-15 functionalized with Trimethoxysilylpropyl Diethylenetriamine, *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, 4055-4061, 353.
- [39] Wang J., Ma X., Fang G., Pan M., Ye X. and Wang S., Preparation of iminodiacetic acid functionalized multiwall carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions, *J. Hazard. Mater*, 2011, 1985-1992, 186.