

### key words

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanocomposite

1,4-Dihydroxyanthraqui-  
none

Bivalent Cadmium

Solid phase extraction

heavy metal

## Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic core-shell nanoparticles functionalized with -1,4dihydroxyanthraquinone as an effective and recyclable adsorbent for the removal of divalent cadmium from aqueous solutions

Azam Layeghi<sup>1</sup>, Mahmood Payehghadr<sup>1</sup>, Majid Ghahraman Afshar<sup>\*2</sup>, Niloufar Bahrami Panah<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Chemistry and Process Research Department, Niroo  
Research Institute (NRI), Tehran, Iran

### Abstract

**Research Subject:** The removal of heavy metals from drinking water is one of the highest impact challenges in the water and wastewater industry. For this purpose, the use of methods such as solid phase extraction followed by the use of selective adsorbents is considered as one of the most important issues in the water and wastewater industry.

**Research Approach:** In this research, in order to remove the polluting and toxic heavy metal cadmium from water in the water treatment industry, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with a diameter of 10 nm have been synthesized. In order to make these nanoparticles resistant to corrosion and erosive factors of the environment, they are covered with a silica shell and afterwards with the aim of removing cadmium ions from aqueous solutions, the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles is modified with 1,4-dihydroxyanthraquinone molecules. The synthesized nanoparticles are characterized in order to evaluate the efficiency of these nanoparticles in separating cadmium ions soluble in water has.

**Main Results:** The synthesized and functionalized magnetic nanoparticles have an effective surface area of 378 m<sup>2</sup>/g with black color and spherical morphology. The effects of the parameters of the amount of nano adsorbent, pH of the solution, various concentrations of the solution and test time in the removal of divalent cadmium ions are investigated. According to the experimental data, the optimal values for the absorption process at pH 7 by using 18 mg of adsorbent in 50 ml of cadmium solution with an initial concentration of 0.35 mmol/L lead to the removal of cadmium ions with a maximum absorption of 92% at ambient temperature in a period of 35 minutes. Moreover, the recyclability and reusability of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-DAQ in the adsorption-desorption process of cadmium ion is investigated using a magnetic magnet, and the results confirm that this synthetic nanocomposite is an effective adsorbent with excellent performance in order to remove divalent cadmium ion from aqueous solutions.

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

## نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با او-۴ دی‌هیدروکسی آنتراکوئینون به عنوان جاذب مؤثر و قابل بازیافت به منظور حذف کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی

اعظم لایقی<sup>۱</sup>، محمود پایه قدر<sup>۱</sup>، مجید قهرمان افشار<sup>۲\*</sup>، نیلوفر بهرامی پناه<sup>۱</sup>

۱ گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران  
۲ گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

### چکیده

**موضوع تحقیق:** حذف فلزات سنگین آب شرب از چالش‌های بزرگ صنعت آب و فاضلاب محسوب می‌شود. بدین منظور کاربرد روش‌هایی نظیر استخراج فاز جامد و به دنبال آن به‌کارگیری جاذب‌های انتخاب‌گزینه‌یون‌های فلزی در این روش از موضوعات حائز اهمیت بالا در صنعت آب و فاضلاب محسوب می‌شود.

**روش تحقیق:** در این تحقیق، به‌منظور حذف فلز سنگین آلاینده و سمی کادمیوم از آب در صنعت تصفیه آب، نانو ذرات  $Fe_3O_4$  با قطر ۱۰ نانومتر سنتز شده است. برای مقاوم‌سازی این نانو ذرات به خوردگی و عوامل فرسایشی محیط، با پوسته سیلیکا پوشش داده شده است و سپس با هدف حذف یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی سطح نانو ذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  با مولکول‌های او-۴ دی‌هیدروکسی آنتراکوئینون اصلاح شده است. با مشخصه‌یابی نانو ذرات سنتز شده، کارایی این نانو ذرات در جداسازی یون‌های کادمیوم محلول در آب مورد ارزیابی قرار گرفته است. نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده و عامل‌دار شده دارای سطح مؤثر  $378 \text{ g/m}^2$  با رنگ سیاه و ریختار کروی هستند. آثار پارامترهای میزان نانو جاذب، pH محلول، غلظت‌های متفاوت محلول و زمان آزمایش در حذف یون‌های کادمیوم دوظرفیتی ارزیابی شد.

**نتایج اصلی:** بر اساس نتایج، مقادیر بهینه برای فرایند جذب در  $\text{pH} = 7$  و با به‌کارگیری  $18 \text{ mg}$  جاذب در  $50 \text{ ml}$  محلول کادمیوم با غلظت اولیه  $0.35 \text{ mmol/L}$  منجر به حذف یون کادمیوم با بیشینه جذب ۹۲٪ در دمای محیط در مدت زمان ۳۵ دقیقه به‌دست آمد. همچنین قابلیت بازیافت و استفاده مجدد  $Fe_3O_4@SiO_2$ -DAQ در فرایند جذب-واجذب یون کادمیوم با به‌کارگیری آهن‌ربای مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مؤید آن است که این نانو کامپوزیت سنتزی جاذبی مؤثر با عملکرد عالی به‌منظور حذف یون کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی است.

### کلمات کلیدی

نانو کامپوزیت  $Fe_3O_4@SiO_2$   
او-۴ دی‌هیدروکسی آنتراکوئینون

کادمیوم دوظرفیتی

استخراج فاز جامد

فلزات سنگین

\*مسئول مکاتبات:  
mghahramanafshar@nri.ac.ir

## ۱ مقدمه

فلزات سنگین جزو آلاینده‌های خطرناک طبقه‌بندی می‌شوند. این فلزات تجزیه‌ناپذیرند و انتشار آن‌ها در محیط‌زیست بسیار خطرناک است. اثرات جمعی فلزات سنگین در سراسر جهان امری نگران‌کننده به شمار می‌رود و علی‌رغم وجود مقادیر کم این فلزات در طبیعت، ترکیبات حاوی این فلزات از طرق مختلف وارد محیط‌زیست می‌شود. پساب صنعتی حاصل از صنایع نساجی، آبکاری، باتری‌سازی، پتروشیمی، کاغذسازی و پساب شهری باعث افزایش غلظت فلزات سنگین می‌شود که این امر برای سلامتی انسان‌ها تهدید بزرگی محسوب می‌شود. بنابراین حذف این فلزات آلاینده برای کنترل آلودگی محیط‌زیست و بهداشت عمومی بسیار ضروری است. کادمیوم از جمله فلزات سنگینی است که سمیت بالا دارد و بسیار مورد توجه است. کادمیوم از طرف سازمان حفاظت محیط‌زیست آمریکا (USEPA) و همچنین سازمان بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) ماده‌ای سرطان‌زا دانسته می‌شود. کادمیوم خاصیت تجمع‌پذیری دارد؛ بدین معنی که با وارد شدن در زنجیره غذایی در قسمت‌های مختلف بدن به‌خصوص در کبد و کلیه جمع می‌شود. تجمع کادمیوم در اندام منجر به اختلال در عملکرد و سوخت‌وساز کلسیم می‌شود. این اختلال در طولانی‌مدت آسیب اسکلت بدن، پوکی استخوان و ایجاد سنگ کلیه را به دنبال دارد [۱-۳].

تا به امروز، از روش‌های گوناگونی مانند ترسیب شیمیایی، احیای الکتروشیمیایی، تبخیر، تبادل یون، جداسازی غشایی، انعقاد، لخته‌سازی، شناورسازی و تصفیه زیستی برای حذف و جمع‌آوری فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده است. اغلب این روش‌ها در غلظت‌های بالای فلزات سنگین استفاده می‌شوند و در غلظت‌های کم فلزات در محدوده یک الی صد میلی‌گرم در لیتر کارایی ندارند [۴-۶].

یکی از روش‌های حذف فلزات سنگین، روش جذب سطحی است. این روش گزینشی عمل می‌کند و می‌تواند برای حذف انواع مواد مختلف مورد بهره‌برداری قرار گیرد. این روش به‌دلیل راندمان بالا و کاربرد آسان از پرکاربردترین روش‌ها در استخراج محسوب می‌شود. در سال‌های اخیر، محققین برای حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده و پساب‌ها به این روش علاقه‌مند شده‌اند. در روش جذب سطحی، فلزات سنگین موجود در آب در سطح منافذ فاز جامد جذب می‌شوند. بازده جذب به عوامل گوناگونی مانند توزیع اندازه ذرات، مساحت سطح، قطبیت و گروه‌های عاملی جاذب بستگی دارد [۷-۹].

این نوع جاذب‌ها بسیار متنوع هستند و به سه دسته مهم جاذب‌های معدنی، زیستی و آلی تقسیم می‌شوند.

استفاده از جاذب حاوی مواد مغناطیسی روشی ساده و منحصربه‌فرد در تصفیه آب محسوب می‌شود. انرژی سطح نانوذرات ریز اکسید آهن مغناطیسی در نتیجه کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد. این امر موجب افزایش واکنش‌پذیری سطح و در نهایت باعث افزایش ظرفیت جذب مواد جاذب می‌شود [۱۰، ۱۱].

در سال‌های اخیر، از جذب سطحی فلزات به‌وسیله نانوذرات برای از بین بردن آلودگی‌های آلی و یون‌های فلزات سنگین از آب و فاضلاب استفاده شده است. از آنجا که سطح ویژه نانوذرات بالاست، سطح فعال بیشتری دارند و در نتیجه راندمان جذب و واکنش‌پذیری و توانایی پراکنش آن‌ها در محلول آبی افزایش می‌یابد. ظرفیت جذب نانوذرات به علت نسبت سطح به جرم بالای آن‌ها به‌شدت افزایش می‌یابد. توزیع سطح واکنش‌پذیر متفاوت و نامنظمی سطح نانوذرات منجر به خاصیت منحصربه‌فرد جذب آن‌ها شده است. در میان این نانوذرات، نانوذرات آهن به‌دلیل فراوانی، ارزانی، غیرسمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده‌ها و همچنین حذف فلزات سنگین از آب‌های آلوده بیشتر مورد توجه بوده است. عواملی مانند درجه حرارت، اسیدیته، اندازه ذرات (سطح ویژه)، مقدار جاذب، ساختار جاذب، غلظت اولیه یون فلزی، حضور یون‌های رقیب و زمان تماس بر سطح جذب تأثیر می‌گذارد.

در این خصوص می‌توان به مطالعات شی (Shi) [۱۲] اشاره نمود که برای جذب یون‌های کادمیوم موجود در آب از نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  عامل‌دارشده با پروانثوسیانیدین (Proanthocyanidin) استفاده کرد. در این آزمایش، ظرفیت جذب کادمیوم به نانوذرات اکسید آهن بیشینه ۲۰/۹ میلی‌گرم بر گرم و با سینتیک شبه‌درجه دوم جذب سطحی به‌دست آمد و با افزایش pH در بازه ۲ الی ۸ ظرفیت جذب افزایش یافت. یان (Yan) و همکارش [۱۳] سینتیک حذف کادمیوم را با استفاده از نانوذرات ترکیبات بنتونیت (Bentonite) مورد بررسی قرار دادند و ظرفیت جذب بیشینه کادمیوم بر نانوذرات را ۲۱/۷ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آوردند. داده‌های آزمایش با معادله سینتیکی مرتبه دوم و مدل هم‌دمای لانگمویر انطباق خوبی داشت. گوو (Guo) و همکارانش [۱۴] با بهره‌گیری از نانوذرات مغناطیسی گرافنی جذب کادمیوم را در آب مورد بررسی قرار دادند. در این آزمایش جذب کادمیوم به نانوذرات اکسید آهن از معادله فروندلیچ پیروی کرد، ظرفیت جذب بیشینه ۲۷/۸۳ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد.

در این تحقیق، هدف تولید نانوجاذب مغناطیسی است تا قابلیت ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری را برای یون‌های فلز کادمیوم افزایش دهد. خاصیت مغناطیسی ذرات جاذب این امکان را فراهم می‌آورد که پس از فرایند گیراندازی و جداسازی یون کادمیوم بتوان نانوذرات را

Table 2. Culture media conditions studied in this work

Chemicals	Catalogue Number (Cat No)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۱۰۳۹۴۳
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	۱۰۳۸۶۱
PVA۱۵۰۰۰	۱۱۴۲۶۶
Hexamethylenetetramine (HMTA)	۸۱۸۷۱۲
Ethanol	۱۰۰۹۸۳
(TEOS)Triethoxysilane	۸۱۴۶۵۱
NaOH	۱۰۹۱۳۷
(APTES) (-۳Aminopropyl)triethoxysilane	۸۲۱۶۱۹
Ethyl -۲bromoacetate	۸۰۱۶۳۶
-۱,۴dihydroxyanthraquinone	۸۰۰۴۶۵
DMF	۱۰۳۰۵۳
Hexane	۱۰۴۳۷۱

## ۲ بخش تجربی

مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت های مواد شیمیایی مرک و آلدریچ خریداری شدند. همه مواد دیگر در درجه تجزیه ای هستند و بدون تخلیص اضافی مورد استفاده قرار گرفتند (جدول ۱).

طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) از نمونه ها با استفاده از دستگاه طیفسنج Shimadzu FT-IR ۸۳۰۰ انجام شد و قرص ها از نمونه های مورد آزمایش و نمک KBr ایجاد شد. آزمون پراش پرتوی X توسط دستگاه Bruker AXS DA با تابش  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$ ) انجام شد. تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) با میکروسکوپ الکترونی عبوری فیلیپس EM۲۰۸ با افزایش ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت به دست آمد. نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول پخش شدند و یک قطره از این امولسیون برای آزمون TEM بر روی شبکه مس پوشش داده شده با کربن قرار گرفت. ریختار نانوذرات سنتزی با به کارگیری دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Hitachi S-۴۱۶۰ instrument مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. خواص مغناطیسی ذرات با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM; BHV) اندازه گیری شد. نمودارهای گرمایی TGA در دستگاه Perkin Elmer و با استفاده از گاز حامل  $\text{N}_2$  و سرعت تغییر دمایی  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  مورد بررسی قرار گرفتند. سطح BET و تخلخل کاتالیزگر از جذب-واجذب همدمای نیتروژن به وسیله روش Brunauer-Emmett-

توسط آهنربا از محیط آبی خارج کرد. مرحله اول سنتز ساختار هسته-پوسته مغناطیسی از پوشش دهی نانوذرات مغناطیسی با سیلیس ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) انجام می گیرد. در ادامه، عامل دار کردن نانوذرات توسط لیگاند شیف بیس مولکول های ۱ و ۴-دی هیدروکسی آنتراکوئینون ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$ ) صورت می پذیرد. این جاذب مغناطیسی برای حذف یون های فلز سنگین کادمیوم از محلول های آبی ساخته شد و مورد بهره برداری قرار گرفت. در این پژوهش، خصوصیات گروه های عاملی سطحی، خواص مغناطیسی و اندازه نانوذرات سنتز شده با به کارگیری آزمون رزونانس مغناطیسی هسته (HNMR و CNMR)، مغناطیس سنجی ارتعاشی (VSM)، طیفسنجی تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (FE-SEM) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت [۱۷-۱۵].

پس از انجام مراحل تعیین مشخصه و اطمینان از سنتز ترکیب پیشنهادی، مقادیر جاذب، تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب کادمیوم دو ظرفیتی بهینه سازی شده و اثر pH محلول مورد بررسی قرار گرفته است. استفاده از مقادیر کم نانوجاذب، پایداری بالا، سرعت و ظرفیت جذب بالا، جداسازی آسان با به کارگیری آهن ربای مغناطیسی و امکان بازیافت و استفاده مجدد در فرایندهای متوالی جذب-واجذب از جمله خصوصیات و ویژگی های جاذب سنتزی است که قابلیت استفاده از آن را در حذف یون های کادمیوم از پساب ها فراهم می سازد.

۳-۲ سنتز نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  MNPs

نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (۱ گرم) سنتز شده در مرحله قبل در ۱۰ میلی لیتر اتانول با به کارگیری امواج فراصوت پراکنده شدند و سپس ۰/۲۵ میلی لیتر ۳-آمینوپروپیل (تری اتوکسی) سیلان (۱ میلی مول) به آن اضافه شد. سپس مخلوط حاصل تحت شرایط رفلاکس به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت تا نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  حاصل شده با گروه های آمینی به دست آیند. سپس نانوذرات سنتزی با به کارگیری میدان مغناطیسی خارجی جدا شدند و به منظور حذف گونه های واکنش نداده چندین بار با آب و اتانول شسته شد. نهایتاً نانوذرات سنتزی در ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت خشک شد [۱۹].

۴-۲ سنتز (۴-هیدروکسی ۱۰و۹-دی اکسو-۱۰و۹-دی هیدرو و آنتراسن-۱-ایلوکسی) - استیک اسید اتیل استر (۲)

به مخلوطی از ۰/۵ میلی مول اتیل ۲-برمواستات، ۱ میلی مول ۱و۴-دی هیدروکسی آنتراکوئینون و ۰/۵ میلی مول پتاسیم ترشیو بوتوکسی (t-BuOK)، ۱۰ میلی لیتر حلال DMF اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۸ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. پس از کامل شدن واکنش و نظارت با TLC به آن ۲۰ میلی لیتر آب اضافه شد و مخلوط حاصل صاف و خشک شد. محصول ناخالص سنتزی با استفاده از ستون سوانگاری و حلال های شستشوی اتیل استات/هگزان (۱:۱ v:v) خالص شد. طیف های HNMR و CNMR ترکیب سنتزی (۲) در شکل های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

## ۵-۲ سنتز نانوذرات

تغییرات سطحی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  با ۴-هیدروکسی-۱۰و۹-دی اکسو-۱۰و۹-دی هیدرو و آنتراسن-۱-ایلوکسی) - استیک اسید اتیل استر (۲) از طریق تشکیل پیوند بین گروه آمینی و گروه کربونیل استر همان گونه که در

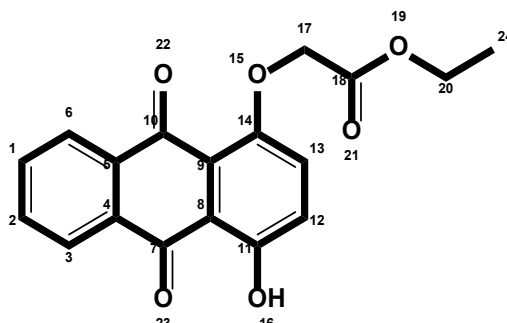
(Teller (BET) مشخص شد و تعیین اندازه حفره توزیع با روش Barrett-Joyner-Halenda (BJH) به دست آمد. طیف های NMR نمونه ها با استفاده از دستگاه طیفسنجی Bruker avance DPX ۵۰۰ MHz در حلال کلروفرم و در حضور تری متیل سیلان (TMS) به عنوان مرجع داخلی ثبت شد. تحلیل عنصری C، N، H و S با استفاده از دستگاه تحلیل گر CHNSO مدل Ther-۱۱۱۲ mofinigan Flash EA انجام شد. غلظت یون ها با استفاده از طیفسنجی پلاسما جفت شده القایی (ICP: Varian, Vista-Pro) محاسبه شد.

۱-۲ سنتز نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 

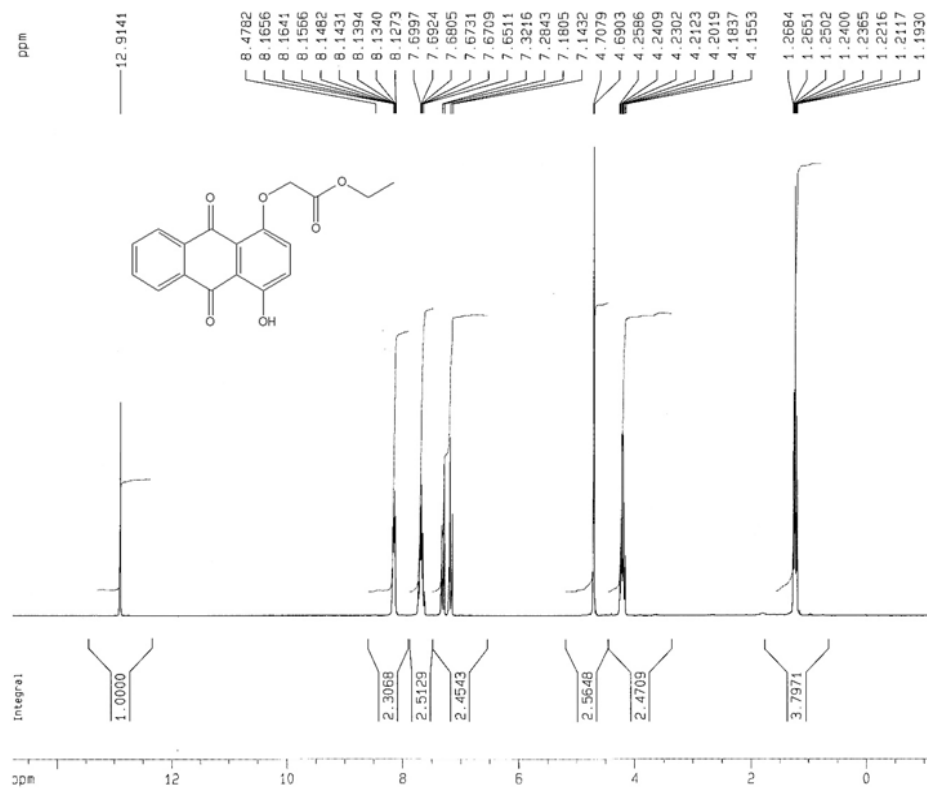
در روشی معمولی، مخلوطی از  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (۱/۳ گرم، ۴/۸ میلی مول) در ۱۵ میلی لیتر آب به پلی وینیل الکل (PVA ۱۵۰۰۰) به عنوان سطح فعال و  $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (۰/۹ گرم، ۴/۵ میلی مول) اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در ۸۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. سپس، هگزامتیلن تترا آمین (HMTA) (۱ مول بر لیتر) قطره قطره با هم زدن شدید برای تولید محصول جامد سیاه تا زمانی که pH=۱۰ برسد، اضافه شد. مخلوط حاصل در حمام آب به مدت ۲ ساعت در ۶۰ درجه سانتی گراد گرم شد و محصول جامد سیاه صاف و با اتانول سه بار شسته شد و پس از آن در ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد [۱۷].

۲-۲ سنتز ساختار هسته-پوسته  $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 

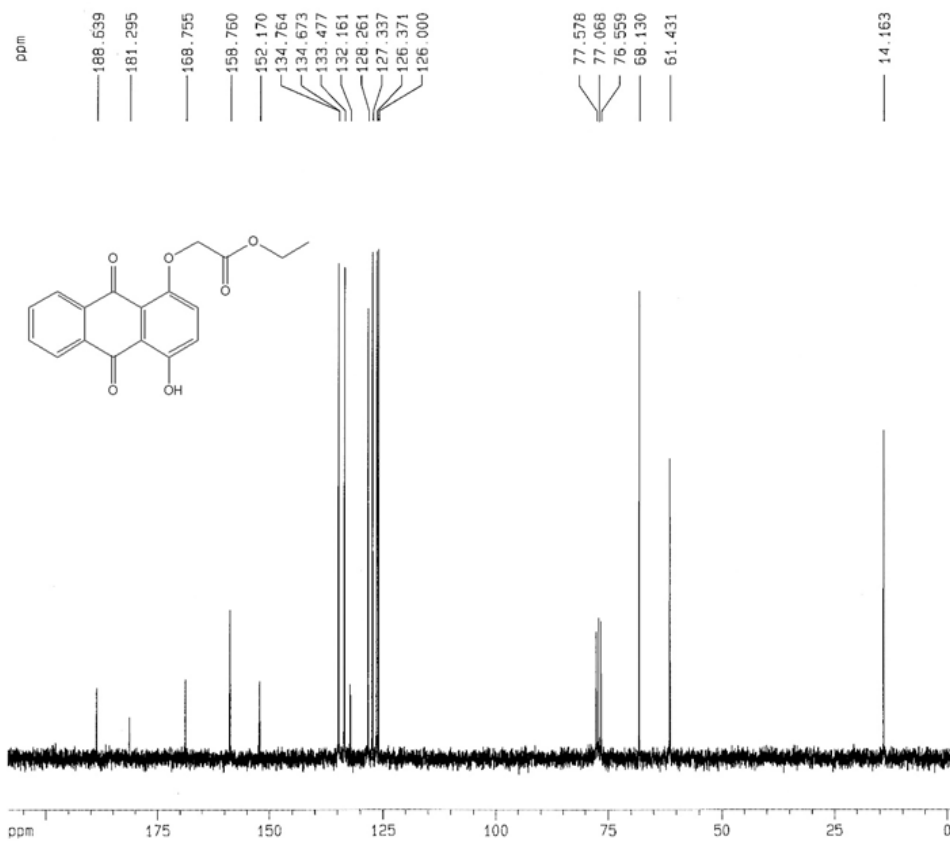
نانوذرات سنتزی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (۰/۵ گرم، ۲/۱ میلی مول) در مخلوطی از اتانول (۵۰ میلی لیتر)، آب مقطر (۵ میلی لیتر) و تترا اتوکسی سیلان (TEOS) (۰/۲ میلی لیتر) پراکنده شد و به دنبال آن ۵ میلی لیتر NaOH (۱۰ درصد وزنی) قطره قطره به آن اضافه شد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. سپس محصول  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  توسط آهن ربای خارجی از هم جدا شد و با آب مقطر و اتانول برای سه بار شسته شد و در ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد [۱۸].



M.P. 155 °C;  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.24 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H), 4.15-4.26 (q, 2H), 4.71 (s, 2H), 7.16 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 1H), 7.30 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 1H), 7.65-7.70 (m, 2H), 8.13-8.16 (m, 2H), 12.91 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.1 (C24), 61.4 (C20), 68.1 (C17), 126.0 (C8), 126.3 (C9), 127.3 (C12), 128.2 (C3), 132.1 (C6), 133.4 (C13), 134.6 (C1,C2), 134.7 (C4,C5), 152.1 (C14), 158.7 (C11), 168.7 (C18), 181.2 (C10), 188.6 (C7); FT-IR (KBr,  $\text{Cm}^{-1}$ ): 583, 730, 786, 1023, 1054, 1105, 1165, 1205, 1356, 1427, 1592, 1636, 1666, 1734, 2995, 3439; Anal. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ : C, 66.26%; H, 4.32%; Found: C, 66.11%; H, 4.43%.

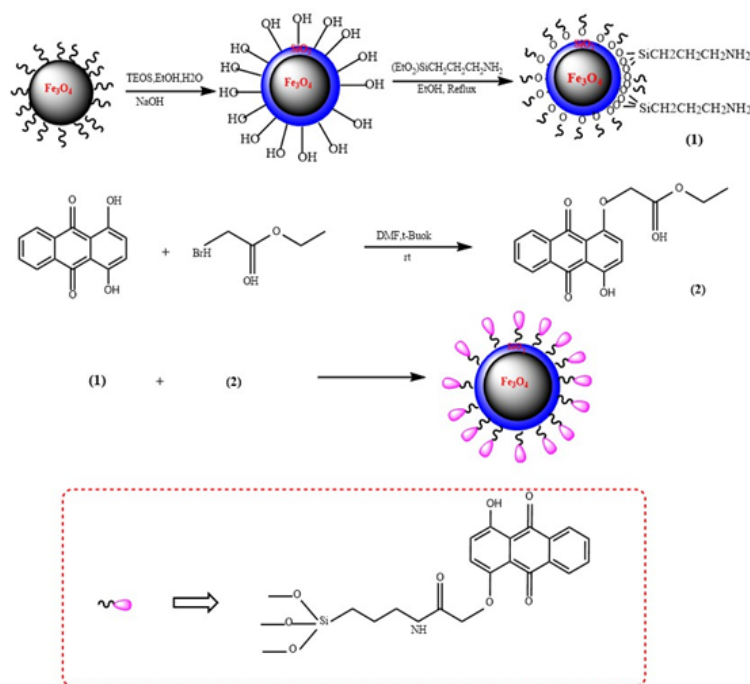


شکل ۱ طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب (۲)  
Figure 1 NMR spectrum of compound 2



شکل ۲ طیف  $^{13}\text{C-NMR}$  ترکیب (۲)  
Figure 2 C-NMR spectrum of compound 2





شکل ۳ فرایند سنتزی نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  عامل دارشده با ۱-۴ دی-هیدروکسی آنتراکوئینون  
Figure 3 The synthesis process of functionalized  $Fe_3O_4@SiO_2$  with anthraquinone

### ۳-۱-۱-۳ طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف فروسرخ نانوذرات سنتزی  $Fe_3O_4@SiO_2$ ،  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ، استر (۲) و در شکل ۴ نشان داده شده است.

حضور قله‌ها در ناحیه‌های  $1620$  و  $3400$   $cm^{-1}$  اختصاص به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند O-H در ترکیبات سنتزی دارد (شکل ۴ (a-f)). همچنین حضور قله در ناحیه  $570$   $cm^{-1}$  مرتبط با ارتعاشات کششی پیوند Fe-O در نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  است [۱۸].

در مرحله بعد سطح نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  با سیلیکا پوشش داده شده است و حضور قله‌ها در ناحیه‌های  $1081$   $cm^{-1}$  (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si)،  $807$   $cm^{-1}$  (ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si) و  $576$   $cm^{-1}$  (ارتعاشات کششی Fe-O) سنتز نانوذرات هسته-پوسته  $Fe_3O_4@SiO_2$  را نشان می‌دهد [۱۹] (شکل ۴b).

در طیف FT-IR نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ، قله‌ها در ناحیه‌های  $2986-2810$ ،  $1546$ ،  $1410-1400$ ،  $1000$  و  $1150$  و  $577$   $cm^{-1}$  به ترتیب اختصاص به ارتعاشات کششی پیوند C-H، ارتعاشات کششی C-N، ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si و ارتعاشات کششی Fe-O دارند که عامل دارشدن نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  با ۳-آمینوپروپیل (تری‌توکسی) سیلان را تأیید می‌کند [۲۰] (شکل ۴c).

در طیف فروسرخ ترکیب سنتزی (۲)، قله‌های جذبی در نواحی  $1734$ ،  $1665$ ،  $1476$ ،  $1355$  و  $2878-3031$   $cm^{-1}$  که به ترتیب اختصاص به ارتعاشات خمشی  $CH_2$ ،  $CH_3$ ، ارتعاشات کششی C=O کتون، C=O استر و C-H دارند،

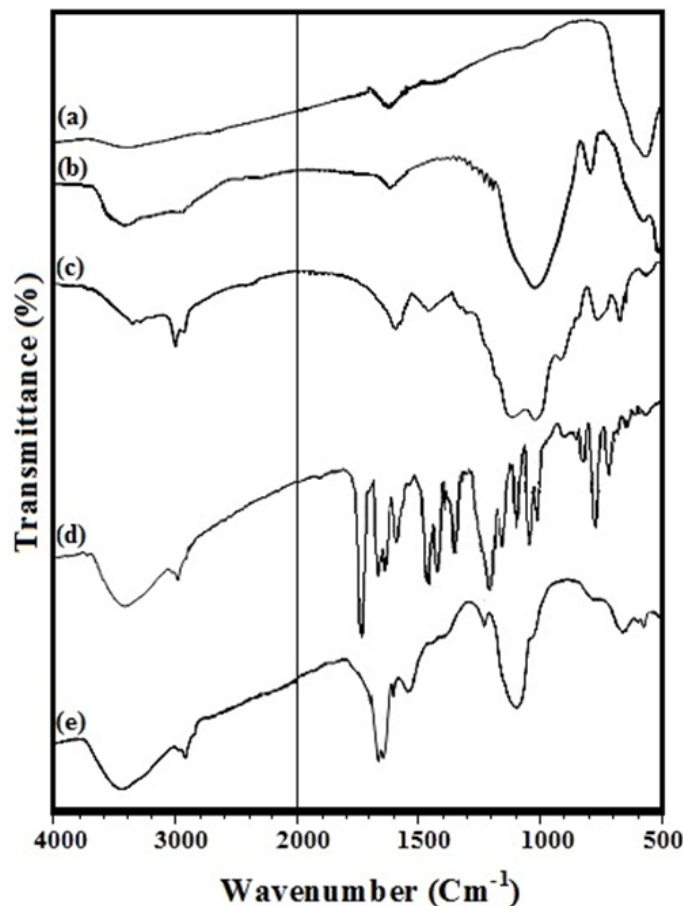
طرح‌واره (شکل ۳) نشان داده شده است، انجام گرفت. بدین منظور،  $0.5$  گرم نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$  و  $1$  میلی‌مول ۴-هیدروکسی-۱-۰-۹ دی‌اکسو-۹-۱۰ دی‌هیدروآنتراسن-۱-یلوکسی) -استیک اسید اتیل استر (۲) ( $0.325$  گرم) با  $10$  میلی‌لیتر اتانول مخلوط شدند و به منظور تهیه سوسپانسیون همگن تحت چرخش مکانیکی قرار گرفتند. مخلوط واکنش به مدت  $24$  ساعت تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی با به‌کارگیری آهنربای مغناطیسی جداسازی، چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته شدند و نهایتاً در آن خلاء در دمای  $70$  درجه سانتی‌گراد خشک شدند. فرایند سنتزی نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  عامل‌دارشده با ۱-۴ دی‌هیدروکسی آنتراکوئینون در شکل ۳ نشان داده شده است.

### ۳-۲ رفتار وابسته به زمان نانوجاذب در جذب یون‌های کادمیوم

رفتار جذبی وابسته به زمان یون‌های کادمیوم دوظرفیتی با به‌کارگیری  $18$  میلی‌گرم نانوجاذب در  $50$  میلی‌لیتر محلول یون کادمیوم (غلظت اولیه کادمیوم:  $0.35$  mmol/L) در دمای محیط و در  $pH=7$  و در بازه زمانی  $40-4$  دقیقه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. سپس نانوذرات جاذب از طریق به‌کارگیری آهنربا جداسازی و مقدار یون‌های باقی‌مانده در محلول با به‌کارگیری طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند.

### ۳ نتایج و بحث

#### ۳-۱ بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتزی



شکل ۴ طیف فرسرخ تبدیل فوریه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (b)،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$  (c)،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$  (d) استر (۲) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{DAQ}$  (e).  
Figure 4 The FTIR spectra of (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$ , (d) Ester-2 and (e)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{DAQ}$

نانوذرات مگنتیت مشاهده می‌شود که این موضوع مؤید آن است که پوشش سطحی و عامل‌دار شدن نانوذرات مگنتیت منجر به تغییر فاز نمی‌شود (شکل b,c). با پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت و عامل‌دار شدن با مولکول‌های آنتراکوئینونی شدت قله‌ها کاهش می‌یابد. همچنین در ناحیه ۱۰-۲۰ قله پهنی مرتبط با سیلیکای بی‌شکل قابل مشاهده است که در مورد نانوذرات این قله به دلیل اثر تداخلی سیلیکا و مولکول‌های آنتراکوئینونی به زاویه‌های پایین‌تر حرکت می‌کند (شکل c).

براساس معادله شرر و قله شاخص با اندیس میلر (۳۱۱) اندازه ذرات مگنتیت محاسبه شد که میانگین این ذرات به ترتیب در  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  و برابر با ۱۱/۳۳، ۱۲/۶۴ و ۱۴/۳۲ nm است.

### ۳-۱-۳ میکروسکوپ الکترونی پویشی-نشر میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

ریختار (Morphology) نانوذرات سنتزی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (b) و (c) با به‌کارگیری میکروسکوپ الکترونی پویشی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت

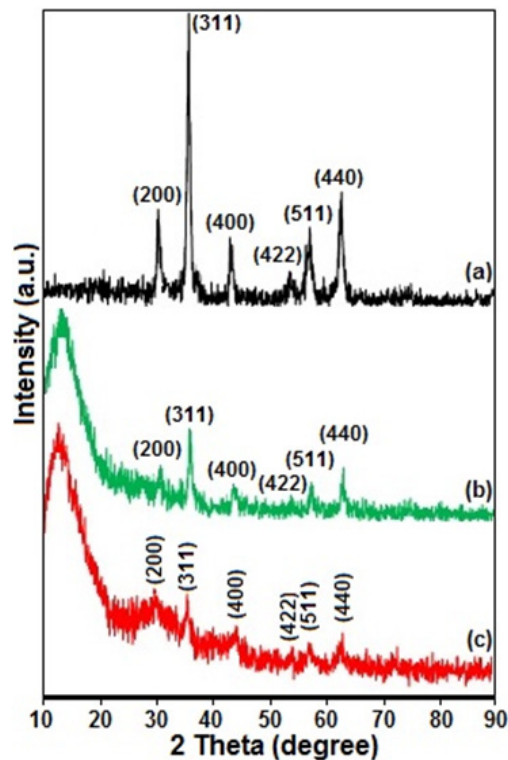
سنتز موفقیت‌آمیز این نانوذرات را تأیید می‌کنند. از طرف دیگر، حضور قله‌ها در ناحیه‌های  $1594\text{ cm}^{-1}$  و  $1038\text{ cm}^{-1}$  به گروه‌های کربونیلی مربوط است که از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه هیدروکسی مولکول آنتراکوئینون تشکیل شده‌اند (شکل ۴d).

قله‌های جذبی در ۵۷۸ (ارتعاشات کششی Fe-O)، ۱۱۵۰-۱۰۰۰ (ارتعاشات کششی Si-O-Si)، ۱۵۴۴ (ارتعاشات کششی C=O)، پیوند هیدروژنی با گروه هیدروکسی حلقه) و  $1645\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات کششی C=O) امید و آنتراکوئینون) نشان‌دهنده واکنش موفقیت‌آمیز بین نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-\text{NH}_2$  و ترکیب استر (۲) و در نتیجه سنتز نانوذرات است [۲۱] (شکل ۴ e).

### ۳-۱-۲ پراش پرتوی ایکس (XRD)

پراش پرتوی ایکس نمونه‌های سنتزی در شکل ۵ نمایش داده شده است. تأیید ساختاری و حضور نانوذرات مگنتیت با قله‌های پراش در زاویه‌های  $2\theta$  های ۶۲/۰۶ و ۰۵۷، ۵۳/۰۴، ۴۳/۰۱، ۳۵/۰۴، ۳۰/۰۱ که به ترتیب به اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص دارند، قابل تشخیص است (شکل a). برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، قله‌هایی مشابه با



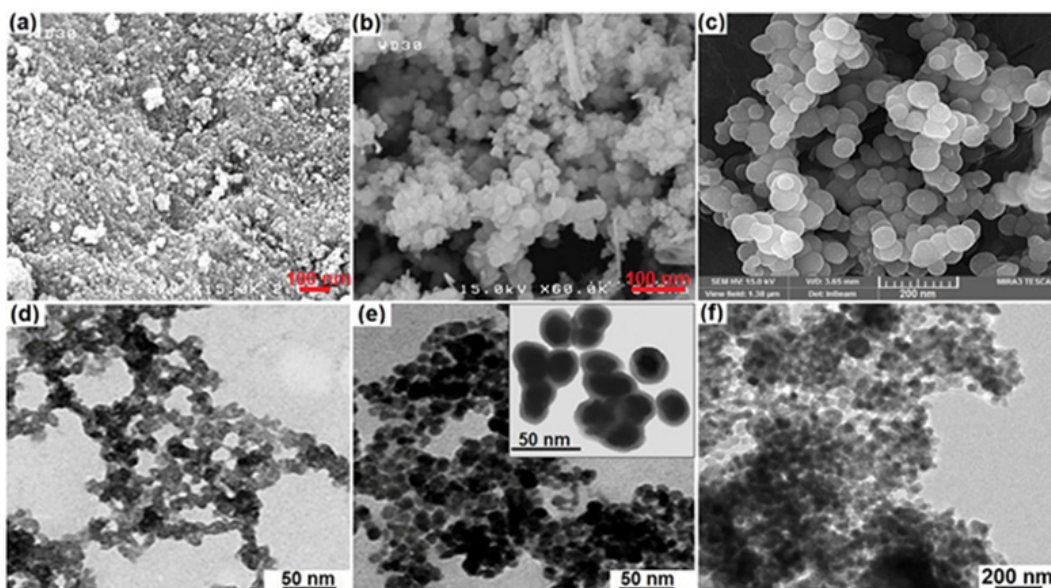


شکل ۵ آزمون پراش پرتوی ایکس برای نانوذرات سنتزی (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$

Figure 5 The XRD of nanoparticle including (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  and (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$

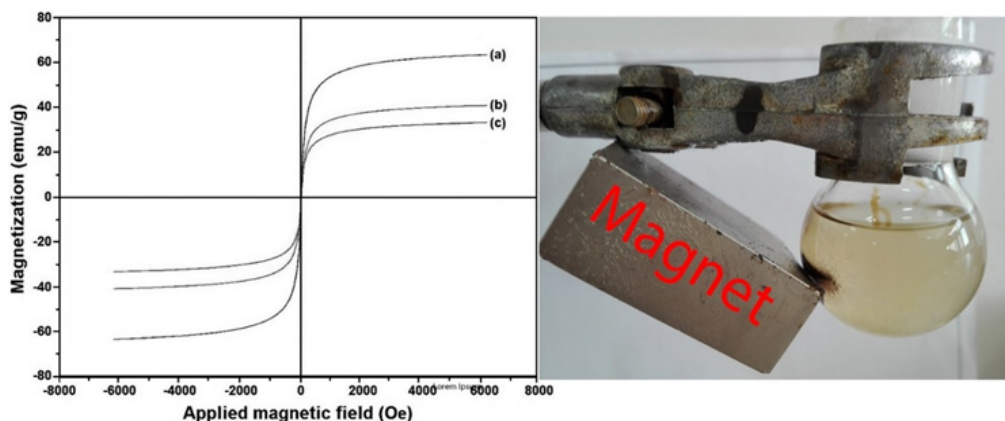
الکترونی عبوری بررسی شدند (شکل d-f). براساس تصویر TEM اندازه ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تقریباً برابر با ۱۰ نانومتر و ریختار نانوذرات سنتزی یکنواخت و یکدست است (شکل d). پس از پوشش سطحی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با سیلیکا، اندازه نانوذرات سنتزی افزایش می‌یابد و به حدود ۲۰ نانومتر می‌رسد و این نتایج حاکی از

(شکل a-c). همان‌گونه که از تصاویر FE-SEM قابل مشاهده است، نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به‌طور موفقیت‌آمیزی با لایه سیلیکا و مولکول‌های آنتراکوئینونی پوشش داده شده‌اند و ریختار این نانوذرات تقریباً کروی است. همچنین ریختار و اندازه نانوذرات سنتزی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (b) با استفاده از میکروسکوپ



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (a-c) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (d-f) به ترتیب برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$

Figure 6 The SEM image of (a-c) the TEM image and (d-f) for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$ , respectively



شکل ۷ نمودارهای مغناطش اشباع (a-c) به ترتیب برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$  و قابلیت جداسازی با به کارگیری آهنربا

Figure 7 Saturation magnetization graph for nanoparticles: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , and (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$

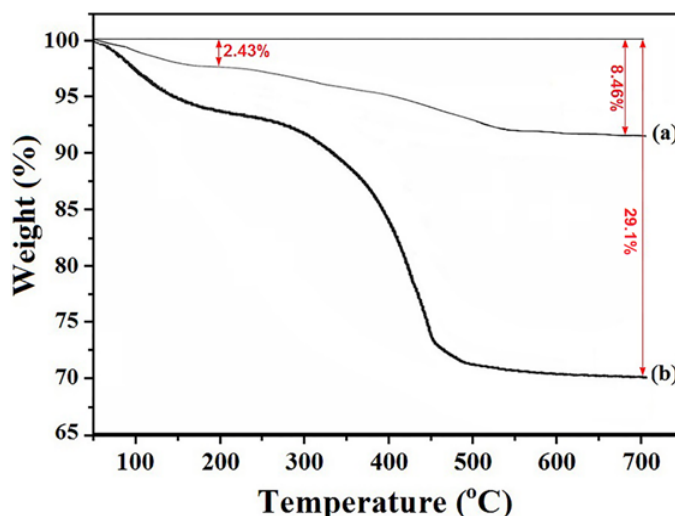
### ۳-۱-۵ آزمون تجزیه گرمایی (TGA)

آزمون توزین حرارتی نانوذرات سنتزی در دامنه دمایی ۷۰۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). این نمودارها ۲ مرحله کاهش وزنی را شامل می‌شوند که مرحله اول تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به حذف آب و حلال‌های آلی اختصاص دارد. مرحله دوم کاهش وزنی در دمای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به تجزیه مولکول‌های و ترکیبات آلی تثبیت‌شده بر روی بستر مرتبط است. شکل ۸ a نمودار توزین دمایی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  را نشان می‌دهد. در شکل ۸ b نمودار توزین حرارتی کاهش وزنی ۶/۷٪ در زیر دمای ۲۰۰ °C نشان می‌دهد که به حذف آب و گروه‌های هیدروکسی سطحی مربوط است. همچنین کاهش وزنی بالای ۲۰۰ °C برای این نانوذرات حدود ۲۲/۴٪ و به خاطر تجزیه مولکول‌های آلی تثبیت‌شده

آن است که ضخامت لایه سیلیکا حدوداً برابر با ۱۰ نانومتر است (شکل ۶e). همچنین براساس تصویر TEM، اندازه نانوذرات حدوداً برابر با ۵۵ نانومتر و ریختار این نانوذرات تقریباً کروی است (شکل ۶f).

### ۳-۱-۴ آزمون مغناطیس‌سنجی ارتعاشی (VSM)

به منظور بررسی و ارزیابی خاصیت مغناطیسی نانوذرات سنتزی از مغناطیس‌سنجی نمونه مرتعش استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۷ ملاحظه می‌شود، بررسی نتایج نشان‌دهنده آن است که برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  و مقدار مغناطش اشباع به ترتیب برابر با ۴۰/۳، ۶۴/۸ و ۳۲/۷ emu/g است. همچنین برای نانوذرات سنتزی استفاده از لایه پوششی سیلیکا و عامل دارشدن سطحی منجر به کاهش مقدار مغناطش می‌شود. با این وجود نانوجاذب مورد نظر خاصیت مغناطیسی خوبی از خود نشان می‌دهد و قابلیت جداسازی راحت از محلول با به کارگیری آهنربا را دارد.



شکل ۸ آزمون توزین حرارتی TGA برای نانوذرات (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  و (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$

Figure 8 TGA Analysis of (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  and (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$

جدول ۲ نتایج BET برای نانوذرات مغناطیسی سنتزی  
Table 2 The BET analysis for nanoparticles

No	Sample	Special Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Diameter (nm)
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	480	0.803	1.254
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	430	0.755	1.787
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -DAQ	378	0.741	1.896

افزایش می‌یابد و بیشترین میزان جذب با به‌کارگیری ۱۸ میلی‌گرم جاذب اتفاق افتاد که منجر به حذف ۹۲٪ یون فلزی از محلول می‌شود. همچنین استفاده از مقادیر بالاتر جاذب (۲۰ میلی‌گرم) تغییری در افزایش جذب ایجاد نمی‌کند (شکل ۹a).

### ۳-۲-۲ بررسی اثر زمان تماس جاذب در جذب یون کادمیوم

به‌منظور ارزیابی اثر زمان تماس جاذب در فرایند جذب، ۱۸ میلی‌گرم در ۵۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت اولیه ۰/۳۵ mmol/L قرار گرفت و عملکرد جذبی در دامنه زمانی ۴۰-۵ دقیقه در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۹b مشخص است با افزایش زمان تماس، میزان جذب کادمیوم افزایش می‌یابد و بیشترین مقدار جذب (۹۲٪) بعد از ۳۵ دقیقه اتفاق می‌افتد. افزایش بیش از حد زمان تماس (۴۰ دقیقه) با توجه به اشباع مکان‌های فعال سطحی جاذب و کاهش غلظت یون کادمیوم منجر به افزایش جذب یون فلزی نمی‌شود.

### ۳-۲-۳ بررسی اثر pH بر عملکرد جذبی

pH محلول بر روی بار سطحی جاذب و شکل غالب

بر روی بستر هسته-پوسته مغناطیسی است.

### ۳-۱-۶ پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP: Inductively Coupled Plasma)

این آزمون امکان تشخیص و اندازه‌گیری غلظت عنصر مورد نظر با دقت بالا را امکان‌پذیر می‌سازد. بنابراین در کار حاضر در راستای تعیین غلظت یون کادمیوم دوظرفیتی در محلول و تعیین میزان یون جذب شده توسط جاذب از ICP استفاده شد.

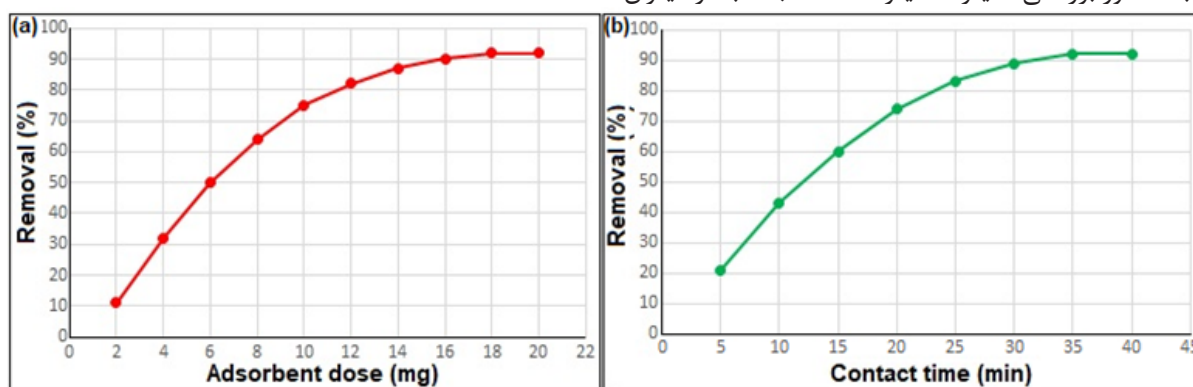
### ۳-۱-۷ آزمون هم‌دمای جاذب نیتروژن (BET: Barunaure-Emmette-Teller)

به‌منظور تعیین قطر منافذ و ناحیه سطحی ویژه نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و از روش‌های BJH و BET استفاده شد. نتایج این بررسی‌ها مطابق با جدول ۲ نشان می‌دهد که ناحیه سطح ویژه برای این نانوذرات به‌ترتیب برابر با ۴۸۰، ۴۳۰ و ۳۷۸ g/m<sup>2</sup> است.

### ۳-۲-۳ بررسی عملکردی جاذب در میزان جذب یون کادمیوم

### ۳-۲-۳ بهینه‌سازی مقادیر جاذب در جذب یون کادمیوم

به‌منظور بررسی تأثیر مقادیر مختلف جاذب در میزان



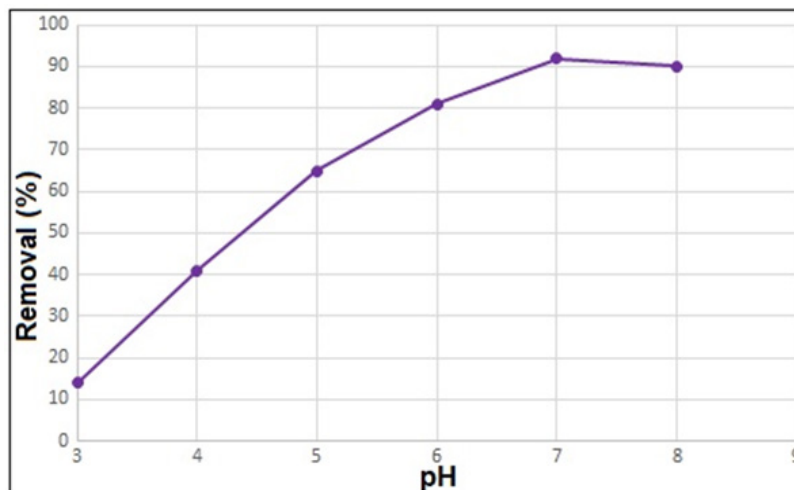
شکل ۹ (a) بهینه‌سازی مقدار جاذب در حذف یون کادمیوم و (b) بررسی تأثیر زمان بر میزان جذب یون کادمیوم  
Figure 9 (a) The effect of adsorbent amount on Cd removal and (b) the effect of adsorption time on Cd removal

جذب، دامنه مقداری از ۲-۲۰ میلی‌گرم مورد ارزیابی قرار گرفت. این بررسی‌ها در محلولی با حجم ۵۰ میلی‌لیتر (غلظت اولیه ۰/۳۵ mmol/L) در دمای محیط و pH=۷ انجام گرفت. نتایج حاکی از آن است که با افزایش مقدار جاذب میزان جذب کادمیوم دوظرفیتی

یون فلزی اثرگذار است و از این‌رو بررسی و ارزیابی pH به‌عنوان فاکتور مهم و اساسی حائز اهمیت است. در pHهای پایین با توجه به تخریب بستر مگنتیت و همچنین پروتونه‌شدن گروه‌های عاملی میزان جذب

جذب  $39/8$  میلی گرم بر گرم است. با مقایسه ظرفیت جذب محصولات واسط با نانوذره نهایی (یعنی قیاس  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ) با  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به ترتیب  $2$  برابر،  $1/7$  برابر و  $1/4$  برابر شده است. در نتیجه عملکرد حذف یون کادمیوم از محلول مرحله به مرحله بهبود یافته است و از عدد  $19/8$  به  $39/8$  رسیده

بسیار پایین است و با افزایش میزان pH میزان جذب یون کادمیوم افزایش می یابد. همان گونه که از نمودار شکل ۱۰ مشخص است، بهترین pH در بهبود عملکرد جذبی ۷ است. در pH بالاتر از ۷ یون های فلزی به صورت نمک هیدروکسید در آمده و رسوب می کنند؛ از این رو میزان جذب کادمیوم توسط جاذب کاهش می یابد.



شکل ۱۰ بررسی اثر pH محلول بر میزان جذب یون های کادمیوم دوظرفیتی، شرایط: میزان جاذب، ۱۸ میلی گرم؛ زمان تماس، ۳۵ دقیقه  
Figure 10 The pH effect on Cd removal. Adsorption condition: 18 mg adsorbent, 35 min time of contact.

### ۴-۲-۳ مقایسه جاذب ها

است. همچنین با مقایسه ظرفیت جذب نانوذرات با سایر نانوذرات مختلف از جمله Multi-amine-grafted mesoporous silicas و CD poly-MNPs به ترتیب به افزایش ۳۶ تا  $1/4$  برابری نسبت به سایر جاذب های پیشین دست یافته شده است. از طرف دیگر این

عملکرد جذبی نانوذرات سنتزی پیشنهادی با سایر جاذب های سنتز شده در مراحل این تحقیق و همچنین جاذب های گوناگون در مقالات پیشین بر اساس ظرفیت جذب مقایسه شده است. براساس نتایج حاصل از جدول ۳، نانوجاذب سنتزی دارای بیشینه ظرفیت

جدول ۳ مقایسه بیشینه ظرفیت جذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$  با مقادیر گزارش شده در مطالعات پیشین و نانوذرات سنتزی در کار حاضر  
Table 3 The comparison in between the adsorption capacity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$  with the other published literature

Adsorbent	Analyte	Adsorption Capacity $q_m$ (mg/g)	Ref.
CD poly-MNPs	$\text{Cd}^{2+}$	27.7	[22]
Iron oxide NPs	$\text{Cd}^{2+}$	18.6	[23]
MWCNTs grown on $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cd}^{2+}$	8.9	[24]
Alumina/MWCNTs	$\text{Cd}^{2+}$	27.2	[25]
Multi-amine-grafted mesoporous silicas	$\text{Cd}^{2+}$	1.1	[26]
MWCNTs-IDA	$\text{Cd}^{2+}$	6.6	[27]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Cd}^{2+}$	19.8	Present work
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	$\text{Cd}^{2+}$	23.7	Present work
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$	$\text{Cd}^{2+}$	27.8	Present work
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$	$\text{Cd}^{2+}$	39.8	Present work

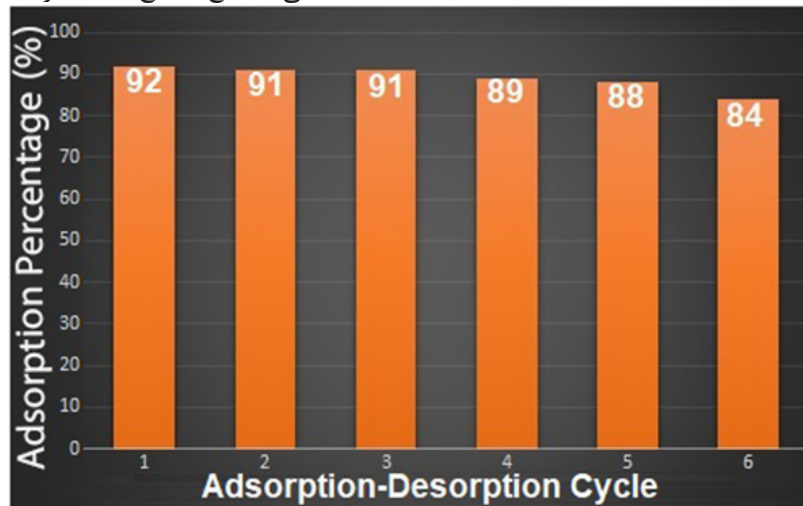


$\text{Fe}_3\text{O}_4$  با قطر ۱۰ نانومتر سنتز شد و با پوشش سیلیکا ساختار هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  تولید شد تا به شرایط محیطی مقاوم شود و شرایط مناسبی را برای عامل‌دار شدن با مولکول‌های آنتراکوئینون فراهم شود. این نانوذرات اصلاح سطح شده با هدف حذف یون کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی مورد مشخصه‌یابی و بررسی قرار گرفتند. یافته‌های این پژوهش نشان داد که در بهترین شرایط برای حذف کادمیوم با غلظت اولیه  $0.35 \text{ mmol/L}$  مقدار ۱۸ میلی‌گرم نانوجاذب مغناطیسی اصلاح سطح شده، در مدت زمان ۳۵ دقیقه

جاذب دارای خصوصیات و ویژگی‌هایی از قبیل قدرت کنوردیناسیون و فعالیت سطحی بالا، سرعت جذب عالی، استفاده از مقادیر کم جاذب و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد جاذب در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب است که منجر به متمایز شدن آن از بسیاری از جاذب‌های دیگر شده است.

### ۳-۲-۵ بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد نانوجاذب

یکی از موارد مهم در راستای سازگاری با محیط‌زیست



شکل ۱۱ قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب  
Figure 11 The capability of adsorption recycling for sequential adsorption-desorption cycle

و  $\text{pH}=7$  به دست آمد که منجر به حذف ۹۲٪ یون فلزی از محلول شد. بازده خوب نانوذرات اصلاح سطح شده به تخلخل بالا، گروه‌های هترو اتمی فعال سطحی با قدرت کنوردیناسیون بالا و میزان سطح به حجم بالا نسبت داده می‌شود. نانوجاذب مغناطیسی سنتز شده را می‌توان توسط آهن‌ربای مغناطیسی از محلول آبی جداسازی و استخراج کرد، با بررسی و ۶ مرتبه استفاده مجدد نانوجاذب سنتز شده ملاحظه می‌شود که این نانو جاذب بدون کاهش جدی در فعالیت و ظرفیت جذب، کارایی مناسبی دارد.

و شیمی سبز قابلیت بازیابی و استفاده مجدد جاذب است. از این‌رو در کار حاضر، بازیابی و استفاده مجدد جاذب در چرخه‌های متوالی در راستای جذب یون کادمیوم مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها مطابق با شکل ۱۱ نشان‌دهنده آن است که پس از ۶ مرتبه استفاده متوالی از جاذب در فرایند جذب ( $50$  میلی‌لیتر محلول با غلظت اولیه  $0.35 \text{ mmol/L}$ ،  $18$  میلی‌گرم جاذب، دمای محیط،  $\text{pH}=7$ ) تغییر محسوسی در ظرفیت جذب جاذب ایجاد نمی‌شود و همچنان جاذب فعالیت بالایی را در حذف یون‌های کادمیوم از خود نشان می‌دهد.

### ۴ نتیجه‌گیری

امروزه رشد جمعیت و کاهش منابع آبی، منجر به استفاده از منابع آبی نامتعارف مثل پساب‌های صنعتی، شهری و کشاورزی شده است. استفاده از پساب صنعتی، به‌علت وجود آلاینده‌هایی از جمله فلز سنگین کادمیوم در آن‌ها اثرات زیان‌آوری بر محیط‌زیست می‌گذارد و موجب سمیت و آسیب‌زایی بالایی می‌شود. نانوذرات مغناطیسی اصلاح‌شده می‌تواند به‌عنوان جاذب موثری برای حذف فلز کادمیوم از منابع آب آلوده استفاده شود. در این تحقیق، نانوذرات مغناطیسی

## مراجع

- [1] Guo X., Feng Q., Fan D., Wang Z., Ren Y., Sun B. and Yang D., An Agent-Based Dynamic Reliability Modeling Method for Multistate Systems Considering Fault Propagation: A Case Study on Subsea Christmas Trees, *Process Safety and Environmental Protection*, 158, 20-33, 2022.
- [2] Das P.N., Jithesh K. and Raj K.G., Recent Developments in the Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions Using Metal-Organic Frameworks and Graphene-Based Adsorbents, *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(11), 100188, 2021.
- [3] Soleimani M., Mahmodi M.S., Morsali A., Khani A. and Afshar M.G., Using a New Ligand for Solid Phase Extraction of Mercury, *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 371-376, 2011.
- [4] Hojamberdiev M., Daminova S.S., Kadirova Z.C., Sharipov K.T., Mtalo F. and Hasegawa M., Ligand-Immobilized Spent Alumina Catalyst for Effective Removal of Heavy Metal Ions from Model Contaminated Water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4623-4633, 2018.
- [5] Zeng T., Yu Y., Li Z., Zuo J., Kuai Z., Jin Y., Wang Y., Wu A. and Peng C., 3D MnO<sub>2</sub> Nanotubes@ Reduced Graphene Oxide Hydrogel as Reusable Adsorbent for the Removal of Heavy Metal Ions, *Materials Chemistry and Physics*, 231, 105-108, 2019.
- [6] Soleimani M., Ghahraman Afshar M. and Sedghi A., Amino-Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes and Its Use for Solid Phase Extraction of Mercury Ions from Fish Sample, *International Scholarly Research Notices*, 2013, 674289, 2013.
- [7] Afshar M.G., Tercier-Waeber M., Wehrli B. and Bakker E., Direct Sensing of Total Alkalinity Profile in a Stratified Lake, *Geochemical Perspectives Letters*, 3(1), 85-93, 2017.
- [8] Gupta V. and Nayak A., Cadmium Removal and Recovery from Aqueous Solutions by Novel Adsorbents Prepared from Orange Peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles, *Chemical Engineering Journal*, 180, 81-90, 2012.
- [9] Wang L., Hu D., Kong X., Liu J., Li X., Zhou K., Zhao H. and Zhou C., Anionic Polypeptide Poly ( $\gamma$ -Glutamic Acid)-Functionalized Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -GO-(o-MWCNTs) Hybrid Nanocomposite for High-Efficiency Removal of Cd (II), Cu (II) and Ni (II) Heavy Metal Ions, *Chemical Engineering Journal*, 346, 38-49, 2018.
- [10] Bakker E., Tercier-Waeber M.-L., Cherubini T., Crespi M.C., Crespo G.A., Cuartero M., Afshar M.G., Jarolimova Z., Jeanneret S. and Mongin S., Environmental Sensing of Aquatic Systems at the University of Geneva, *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 68(11), 772-777, 2014.
- [11] Larimi A., Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Faghihi M., Asgharinezhad A., EDTA-Functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Magnetic Nano-adsorbent for Divalent Cadmium Removal from Aqueous Solutions, *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 5(3), 95-106, 2021.
- [12] Shi Y., Xing Y., Deng S., Zhao B., Fu Y., Liu Z., Synthesis of Proanthocyanidins-Functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Magnetic Nanoparticles with High Solubility for Removal of Heavy-Metal Ions, *Chemical Physics Letters*, 753, 137600, 2020.
- [13] Yan L., Li S., Yu H., Shan R., Du B., Liu T., Facile Solvothermal Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite for Efficient Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution, *Powder Technology*, 301, 632-640, 2016.
- [14] Guo X., Du B., Wei Q., Yang J., Hu L., Yan L. and Xu W., Synthesis of Amino Functionalized Magnetic Graphenes Composite Material and Its Application to Remove Cr (VI), Pb (II), Hg (II), Cd (II) and Ni (II) from Contaminated Water, *Journal of Hazardous Materials*, 278, 211-220, 2014.
- [15] Esmaeilpour M. and Ghahraman Afshar M., Magnetic Nano-adsorbent: Preparation, Characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions, *Applied Chemistry Today*, 18, 11-20, 2023.
- [16] Asgharinezhad A.A.A., Esmaeilpour M. and Afshar M.G., Synthesis of Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Nanoparticles Decorated with Polyvinyl Alcohol for Heavy Metal Ion Removal from Aqueous Solution, *Chemical Papers*, 78, 3799-3814, 2024.
- [17] Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M. and Kazemnejadi M., Preparation, Characterization, and Adsorption Properties of bis-Salophen



- Schiff Base Ligand Immobilized on  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Nanoparticles for Removal of Lead (II) from Aqueous Solutions, *Applied Chemistry*, 18(66), 125-146, 2023.
- [18] Esmaeilpour M., Sardarian A.R., Jarrahpour A., Ebrahimi E. and Javidi J., Synthesis and Characterization of  $\beta$ -Lactam Functionalized Superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Nanoparticles as an Approach for Improvement of Antibacterial Activity of  $\beta$ -Lactams, *RSC Advances*, 6(49), 43376-43387, 2016.
- [19] Esmaeilpour M., Zahmatkesh S., Fahimi N. and Nosratabadi M., Palladium Nanoparticles Immobilized on EDTA-Modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Nanospheres as an Efficient and Magnetically Separable Catalyst for Suzuki and Sonogashira Cross-Coupling Reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4), e4302, 2018.
- [20] Dindarloo Inaloo I., Majnooni S., Eslahi H. and Esmaeilpour M., Nickel (II) Nanoparticles Immobilized on EDTA-Modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Nanospheres as Efficient and Recyclable Catalysts for Ligand-Free Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Carbamates and Sulfamates, *ACS Omega*, 5(13), 7406-7417, 2020.
- [21] Sharghi H., Beyzavi M.H., Safavi A., Doroondmand M.M. and Khalifeh R., Immobilization of Porphyrinatocopper Nanoparticles onto Activated Multi-Walled Carbon Nanotubes and a Study of Its Catalytic Activity as an Efficient Heterogeneous Catalyst for a Click Approach to the Three-Component Synthesis of 1,2,3-Triazoles in Water, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 351(14-15), 2391-2410, 2009.
- [22] Badruddoza A.Z.M., Shawon Z.B.Z., Tay W.J.D., Hidajat K. and Uddin M.S.,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /Cyclodextrin Polymer Nanocomposites for Selective Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater, *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 322-332, 2013.
- [23] Nassar N.N., Rapid Removal and Recovery of Pb (II) from Wastewater by Magnetic Nanoadsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 538-546, 2010.
- [24] Hsieh S.-H. and Horng J.-J., Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions by Carbon Nanotubes Grown on Microsized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Particles, *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 14(1), 77-84, 2007.
- [25] Liang J., Liu J., Yuan X., Dong H., Zeng G., Wu H., Wang H., Liu J., Hua S. and Zhang S., Facile Synthesis of Alumina-Decorated Multi-Walled Carbon Nanotubes for Simultaneous Adsorption of Cadmium Ion and Trichloroethylene, *Chemical Engineering Journal*, 273, 101-110, 2015.
- [26] Zhang L., Yu C., Zhao W., Hua Z., Chen H., Li L. and Shi J., Preparation of Multi-Amine-Grafted Mesoporous Silicas and Their Application to Heavy Metal Ions Adsorption, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(44-46), 4055-4061, 2007.
- [27] Wang J., Ma X., Fang G., Pan M., Ye X. and Wang S., Preparation of Iminodiacetic Acid Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Its Application as Sorbent for Separation and Preconcentration of Heavy Metal Ions, *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1985-1992, 2011.