Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 7, No.3 page 3-17 ,fall 2023

key words

Fe₃O₄@SiO₂ Nanocomposite

1,4-Dihydroxyanthraquinone

Bivalent Cadmium

Solid phase extraction

Fe₃O₄@SiO₂ magnetic core-shell nanoparticles functionalized with -1,4dihydroxyanthraquinone as an effective and recyclable adsorbent for the removal of divalent cadmium from aqueous solutions

Azam Layeghi¹, Mahmood Payehghadr¹, Majid Ghahraman Afshar^{*2}, Niloufar Bahrami Panah¹

1 Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran 2 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_3O_4 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 $Fe_3O_4@SiO_2$ 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 m2/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 $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$ 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

heavy metal

نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی Fe _w O _y @SiO _y عاملدار شده با او-۴ دیهیدروکسیآنتراکوئینون به عنوان جاذب مؤثر و قابل بازیافت به منظور حذف کادمیوم دوظرفیتی از محلولهای آبی اعظم لایقی'، محمود پایه قدر'، مجید قهرمان افشار ^۳ ، نیلوفر بهرامی پناه ^۱	ىژوىش مى كارىردى «
چگیگری مضع تحقیق: چزف فا نات سنگین آبیشید باز چالیشی های دنگیمند بت	مجمیر سمی می - بیمر فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای سال هفتم، شماره ۳، نسخه ۱ پاییز ۱۴۰۲، صفحه ۱۷-۳
موصوع عصیص عصوب می شود. بدین منظور کاربرد روش هایی نظیر استخراج آب و فاضلاب محسوب می شود. بدین منظور کاربرد روش هایی نظیر استخراج در این روش از موضوعات حائز اهمیت بالا در صنعت آبوفاضلاب محسوب می شود. روش تحقیق: در این تحقیق، به منظور حذف فلز سنگین آلاینده و سمی کادمیوم از آب در صنعت تصفیه آب، نانو ذرات Fe _p O ₁ اقطر ۱۰ نانومتر سنتز شده است. برای مقاوم سازی این نانوذرات به خوردگی و عوامل فرسایشی محیط، با پوسته سیلیکا پوشش داده شده است و سپس با هدف	
حـذف یونهـای کادمیـوم از محلولهـای آبـی سـطح نانـو ذرات Fe _e O _e @SiO _e تا مولکول¬هـای آنتراکوئینـون اصـلاح شـده اسـت. بـا شفه ما مالکول مـان ۱۹۴-دی هیدروکسـی آنتراکوئینـون اصـلاح شـده اسـت. بـا	کلمـات کلیـدی
کادمیـوم محلـول در آب مـورد ارزیابـی قـرار گرفتـه اسـت. نانـوذرات مغناطیسـی سنتزشـده و عاملدارشـده دارای سـطح مؤثـر ۳۷۸ g/m ^۲ بـا رنـگ سـیاه و ریختـار	$Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}$ نانوکامپوزیت
کـروی هسـتند. آثـار پارامترهـای میـزان نانوجـاذب، pH محلـول، غلظتهـای متفاوت محلـول و زمـان آزمایـش در حـذف یونهـای کادمیـوم دوظرفیتـی ارزیابـی	او-۴دىھيدروكسىآنتراكوئينون
شد. نتایج اصلی: بر اساس نتایج، مقادیر بهینه برای فرایند جذب در pH = ۷	كادميوم دوظرفيتى
و با به کارگیـری ۱۸ mg جاذب در ۵۰ ml محلـول کادمیـوم با غلظـت اولیـه ۰/۳۵ mmol/L منجـر بـه حـذف یـون کادمیـوم بـا بیشـینه جـذب ٪۹۲ در دمـای	استخراج فاز جامد
محيط در مدت زمان ۳۵ دقيقه بهدست آمد. همچنين قابليت بازيافت و استفاده مجدد SiO ₇ -DAQ در فرايند جذب-واجذب يون كادميوم با بهكاگ م آهند اي مغناطيسي م مدديديس قرار گرفت که نتاد جرمه در آن	فلزات سنگین
است کـه ایـن نانوکامپوزیـت سـنتزی جاذبـی مؤثـر با عملکـرد عالـی به منظـور حـذف یـون کادمیـوم دوظرفیتـی از محلولهـای آبـی اسـت.	*مسئول مکاتبات: mghahramanafshar@nri.ac.ir

۱ مقدمه

فلزات سنكين جزو آلاينده هاى خطرناك طبقه بندى می شوند. این فلزات تجزیه ناپذیرند و انتشار آن ها در محیطزیست بسیار خطرناک است. اثرات تجمعی فلـزات سـنگین در سراسـر جهـان امـری نگران کننـده بـه شمار میرود و علی رغم وجود مقادیر کم این فلزات در طبيعت، تركيبات حاوى اين فلزات از طرق مختلف وارد محيطزيست مىشود. پساب صنعتى حاصل از صنايع نساجى، آبكارى، باترىسازى، پتروشىمى، كاغذسازى و پساب شهری باعث افزایش غلظت فلزات سنگین می شـود کـه ایـن امـر بـرای سـلامتی انسـانها تهدیـد بزرگی محسوب می شود. 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. كادميوم از طرف سازمان حفاظت محيطزيست آمريكا (USEPA) و همچنين سازمان بينالمللي تحقیقات سرطان (IARC) ماده سرطانزا دانسته می شود. کادمیوم خاصیت تجمع پذیری دارد؛ بدین معنی که با وارد شدن در زنجیره غذایی در قسمتهای مختلف بدن بهخصوص در کبد و کلیه جمع می شود. تجمع کادمیوم در اندام منجر به اختلال در عملکرد و سوختوساز كلسيم مىشود. اين اختلال در طولانیمدت آسیب اسکلت بدن، پوکی استخوان و ایجاد سنگ کلیه را به دنبال دارد [۱–۳].

تابه امروز، از روش های گوناگونی مانند ترسیب شیمیایی، احیای الکتروشیمیایی، تبخیر، تبادل یون، جداسازی غشایی، انعقاد، لخته سازی، شناورسازی و تصفیه زیستی برای حذف و جمع آوری فلزات سنگین از محلول های آبی استفاده شده است. اغلب این روش ها در غلظت های بالای فلزات سنگین استفاده می شوند و در غلظت های کم فلزات در محدوده یک الی صد میلی گرم در لیتر کارایی ندارند [۴-8].

یکی از روش های حذف فلزات سنگین، روش جذب سطحی است. این روش گزینشی عمل می کند و میتواند برای حذف انواع مواد مختلف مورد بهرهبرداری قرار گیرد. این روش بهدلیل راندمان بالا و کاربرد آسان از پرکاربردترین روش ها در استخراج محسوب می شود. در سال های اخیر، محققین برای حذف فلزات سنگین از آبهای الوده و پسابها به این روش علاقهمند شدهاند. در روش جذب سطحی، فلزات سنگین موجود در آب در سطح منافذ فاز جامد جذب می شوند. بازده جذب به عوامل گوناگونی مانند توزیع اندازه ذرات، مساحت سطح، قطبیت و گروههای عاملی جاذب بستگی دارد [۲-۹].

ایـن نـوع جاذبهـا بسـیار متنـوع هسـتند و به سـه دسـته مهـم جاذبهـای معدنـی، زیسـتی و آلـی تقسـیم میشـوند.

استفاده از جاذب حاوی مواد مغناطیسی روشی ساده و منحصربهفرد در تصفیه آب محسوب می شود. انرژی سطح نانوذرات ریز اکسیدآهن مغناطیسی در نتیجه کاهش اندازه ذرات افزایش می یابد. این امر موجب افزایش واکنش پذیری سطح و در نهایت باعث افزایش ظرفیت جذب مواد جاذب می شود [۱۰, ۱۱].

در سالهای اخیر، از جذب سطحی فلزات به وسیله نانوذرات برای از بین بردن آلودگیهای آلی و یونهای فلـزات سـنگین از آب و فاضـلاب اسـتفاده شـده اسـت. از آنجا کـه سـطح ويـژه نانـوذرات بالاسـت، سـطح فعـال بیشتری دارند و در نتیجه راندمان جذب و واکنش پذیری و توانایی پراکنش آن ها در محلول آبی افزایش مییابد. ظرفيت جـذب نانوذرات بـه علـت نسبت سطح بـه جـرم بالای آنها به شدت افزایش می یابد. توزیع سطح واكنش پذير متفاوت و نامنظمي سطح نانوذرات منجر بـه خاصیـت منحصربهفـرد جـذب آنهـا شـده اسـت. در ميان اين نانوذرات، نانوذرات آهن بهدليل فراواني، ارزانی، غیرسمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزيه آلاينده ها و همچنين حذف فلزات سنگين از آبهای آلوده بیشتر مورد توجه بوده است. عواملی مانند درجه حرارت، اسیدینگی، اندازه ذرات (سطح ويـژه)، مقدار جـاذب، سـاختار جـاذب، غلظـت اوليـه يـون فلـزى، حضـور يونهـاى رقيـب و زمـان تمـاس بـر سـطح جــذب تأثيــر مىگــذارد.

در این خصوص می توان به مطالعات شی (Shi) [۱۲] اشارہ نمود کے برای جذب یون ہای کادمیوم موجـود در آب از نانـوذرات FerrO۴ عاملدارشـده بـا پروأنتوسیانیدین (Proanthocyanidin) استفاده کرد. در این آزمایش، ظرفیت جذب کادمیوم به نانوذرات اکسیدآهن بیشینه ۲۰/۹ میلی گرم بر گرم و با سینتیک شبهدرجه دوم جـذب سـطحی بهدسـت آمـد و بـا افزايـش pH در بازه ۲ الی ۸ ظرفیت جـذب افزایـش یافـت. یان (Yan) و همـکارش [۱۳] سـینتیک حـذف کادمیـوم را بـا استفاده از نانوذرات ترکیبات بنتونیت (Bentonite) مورد بررسی قرار دادند و ظرفیت جذب بیشینه کادمیوم بر نانوذرات را ۲۱/۷ میلی گرم بر گرم بهدست آوردند. دادههای آزمایش با معادله سینتیکی مرتبه دوم و مدل همدمای لانگمویر انطباق خوبی داشت. گوو (Guo) و همکارانےش [۱۴] با بهره گیری از نانوذرات مغناطیسی گرافنی جـذب کادمیـوم را در آب مـورد بررسـی قـرار دادنـد. در این آزمایش جذب کادمیوم به نانوذرات اکسیدآهن از معادلـه فروندليـچ پيـروي كـرد، ظرفيـت جـذب بيشـينه ۲۷/۸۳ میلیگرم بر گرم بهدست آمد.

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

Chemicals	Catalogue Number (Cat No)
FeCl",٦HYO	1.4988
FeClY,£HYO	۱۰۳۸۲۱
PVA10····	112777
Hexamethylenetetramine (HMTA)	۸۱۸۷۱۲
Ethanol	۱۹۸۳
(TEOS)Triethoxysilane	٨١٤٦٥١
NaOH	1.9150
(APTES) (-"Aminopropyl)triethoxysilane	٨٢١٦١٩
Ethyl -Ybromoacetate	۸ • ۱ ٦ ٣ ٦
-1,£dihydroxyanthraquinone	٨٠٠٤٦٥
DMF	1.7.07
Hexane	١٠٤٣٧١

جدول ۲ شرایط محیط کشت های مورد بررسی Table 2. Culture media conditions studied in this work

۲ بخش تجربی

مــواد شــیمیایی استفادهشــده از شــرکتهای مــواد شــیمیایی مـرک و آلدریـچ خریـداری شــدند. همــه مـواد دیگـر در درجـه تجزیـه-ای هسـتند و بـدون تخلیـص اضافـی مـورد اســتفاده قــرار گرفتنــد (جــدول ۱).

طيفسينجى تبديلفوريه فروسرخ (FT-IR) از نمونه ها با استفاده از دستگاه طیف سنج Shimadzu ۸۳۰۰ FT-IR انجام شد و قرص ها از نمونه های مـورد آزمایـش و نمـک KBr ایجـاد شـد. آزمـون پـراش پرتوی X توسط دستگاه Bruker AXS DA با تابش Cu Kα (λ= ۱.۵۴۱۸) انجام شد. تصاویر میکروسکوپی الكتروني عبوري (TEM) با ميكروسكوپ الكتروني عبوري فيليپس EM۲۰۸ با افزايش ولتاژ ۱۰۰ كيلوولت بهدست آمد. نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه فراصوت بهمدت ۱۰ دقیقه در اتانول پخش شدند و یک قطـرہ از ایـن امولسـیون بـرای آزمـون TEM بـر روی شـبکه مــس پوششدادهشـده بـا كربـن قـرار گرفـت. ريختـار نانوذرات سنتزی با به کار گیری دستگاه میکروسکوپ الكتروني پویشی مدل Hitachi S-۴۱۶۰ instrument مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. خواص مغناطیسی ذرات با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (۵۵-VSM; BHV) اندازه گیری شد. نمودارهای گرمایی TGA در دستگاه Perkin Elmer و با استفاده از گاز حامل و سرعت تغییر دمایی $^{\circ}$ min $^{\circ}$ مورد بررسی قرار N_v گرفتند. سطح BET و تخلخل کاتالیزگر از جذب-واجدب همدمای نیتروژن بهوسیله روش -Brunauer-Emmett

توسط آهنربا از محيط آبي خارج كرد. مرحله اول سنتز ساختار هسته-یوسته مغناطیسی از یوشش دهی نانوذرات مغناطیسی با سیلیس (Fe_vO_v@SiO_v) انجام می گیرد. در ادامه، عاملدار كردن نانوذرات توسط ليگاند شيف بيـس مولكولهـاى ١و٢-دىھيدروكسـيآنتراكوئينون (Fe_rO_r@SiO_r-DAQ) صورت می پذیرد. این جاذب مغناطیسی برای حذف یون های فلز سنگین کادمیوم از محلولهای آبی ساخته شد و مورد بهرهبرداری قرار گرفت. در این پژوهش، خصوصیات گروههای عاملی سطحي، خواص مغناطيسي و اندازه نانوذرات سنتزشده با به کارگیری آزمون رزونانس مغناطیسی هسته (HNMR و HNMR)، مغناطیسسنجی ارتعاشی (VSM)، طیفسنجی تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، ميكروســكوپي الكترونــي پويشــي (FE-SEM) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گفت [۱۵–۱۷].

پس از انجام مراحل تعیین مشخصه و اطمینان از سنتز ترکیب پیشنهادی، مقادیر جاذب، تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب کادمیوم دوظرفیتی بهینهسازی 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 آهنربای مغناطیسی و امکان بازیافت و استفاده مجدد در فرایندهای متوالی جذب-واجذب از جمله خصوصیات و ویژگیهای جاذب سنتزی است که قابلیت استفاده از آن را در حذف یونهای کادمیوم از پسابها فراهم میسازد.

Teller (BET) مشخص شد و تعیین اندازه حضره توزیع با روش Barrett-Joyner-Halenda (BJH) بهدست آمد. طیفهای NMR نمونهها با استفاده از دستگاه طیفسنجی MHz ۵۰۰ Bruker avance DPX در حلال کلروفرم و در حضور تریمتیلسیلان (TMS) بهعنوان مرجع داخلی ثبت شد. تحلیل عنصری C، N، H مدل عنصری Ther با استفاده از دستگاه تحلیل گر CHNSO مدل nor مد. غلظت یونها با استفاده از طیفسنجی پلاسمای جفتشده القایی با استفاده از طیفسنجی پلاسمای جفتشده القاید.

Fe_rO_r – سنتز نانوذرات

در روشی معمولی، مخلوطی از FeCl₊,۶H₇O (۳/۱ گرم، ۴/۸ میلیمول) در ۱۵ میلیلیتر آب به پلیوینیل الکل (۲/۹) FeCl₇,۴H₇O بعنیوان سطحفعال و PVA۱۵۰۰۰) بهمدت گرم، ۴/۵ میلیمول) اضافه شد. مخلوط حاصل بهمدت مرم، ۴/۵ میلیمول) اضافه شد. مخلوط حاصل بهمدت هگزامتیلنتتراآمین (HMTA) (۱ مول بر لیتر) قطره قطره با همزدن شدید برای تولید محصول جامد سیاه قطره با همزدن شدید برای تولید محصول 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

SiO_v@Fe_vO_v سنتز ساختار هسته-پوسته -۲

نانـوذرات سـنتزی ، Fe_vO کـرم، ۲/۱ میلیمـول) در مخلوطـی از اتانـول) ۵۰ میلیلیتـر(، آب مقطـر) ۵ میلیلیتـر(و تترااتوکسیسـیلان (TEOS) (۲/۰ میلیلیتـر (پراکنـده شـد و بـه دنبـال آن ۵ میلیلیتـر NaOH (۱۰ درصد وزنی(قطـره قطـره بـه آن اضافـه شـد. ایـن محلـول بهمـدت ۳۰ دقیقـه در دمـای اتـاق هـمزده شـد. سـپس محصـول ، Fe_vO₂@SiO توسـط آهنربـای خارجـی از هـم جـدا شـد و بـا آب مقطـر و اتانـول بـرای سـه بـار شسـته شـد و در ۸۰ درجـه سـانتیگراد بـرای ۱۰ سـاعت خشـک شـد [۱۸].



²³ M.P. 155 °C; 1H NMR (250 MHz, CDCl3): $\delta^{=}$ 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); 13C NMR (62.9 MHz, CDCl3): $\delta^{=}$ 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, Cm-1): 583, 730, 786, 1023, 1054, 1105, 1165, 1205, 1356, 1427, 1592, 1636, 1666, 1734, 2995, 3439; Anal. Calcd for C18H14O6: C, 66.26; H, 4.32%; Found: C, 66.11; H, 4.43%.

نانوذرات مغناطیسی بSiO، Fe,O, (۱ گرم) سنتزشده در مرحله قبل در ۱۰ میلی لیتر اتانول با به کارگیری امواج فراصوت پراکنده شدند و سپس ۲۵/۰ 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 ۲۰۵٫ Fe,O عاملدار شده با گروههای آمینی به دست آیند. سپس نانوذرات سنتزی با به کارگیری میدان مغناطیسی خارجی جدا شدند و به منظور حدف گونههای واکنش نداده چندین بار با آب و اتانول شسته شد. نهایتاً نانوذرات سنتزی در ۹۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت خشک شد [۱۹].

۲-۴ ســـنتز (۴-هیدروکســی ۹و۱۰-دیاکســو-۹و ۱۰-دی هیدرو آنتراسن – ۱-ایلوکسی) –اســـتیک اســید اتیــل اســتر (۲)

به مخلوطی از ۵/۰ میلیمول اتیل ۲-برمواستات، ۱ میلیمول ۱و۴-دیهیدروکسیآنتراکوئینون و ۵/۰ میلیمول پتاسیم ترشیوبوتوکسی (t-BuOK)، ۱۰ میلیلیتر حلال TMG اضافه شد و مخلوط حاصل بهمدت ۱۸ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. پس از کامل شدن واکنش و نظارت با TLC به آن ۲۰ میلیلیتر آب اضافه شد و مخلوط حاصل صاف و خشک شد. محصول ناخالص سنتزی با استفاده از ستون سوانگاری و حلالهای شستشوی اتیل HNMR ترکیب سنتزی (۲) در شکلهای ۱ و ۲ نشان داده شده است.

۲–۵ سنتز نانوذرات

تغییرات سطحی Fe_rO_rOSiO_r-NH با ۴-هیدروکسی-۹و۱۰-دیاکسو-۹و ۱۰ دیهیدروآنتراسن-۱-ایلوکسی)-استیک اسید اتیل استر (۲) از طریق تشکیل پیوند بین گروه آمینی و گروه کربونیل استر همان گونه که در



فصلنامه علمی پژوهشی بین رشته ای پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی – پلیمر



شکل ۳ فرایند سنتزی نانوذرات $Fe_{_{2}}O_{_{2}}$ SiO عامل دارشده با ۱و۴–دیهیدروکسی آنتراکوئینون Figure 3 The synthesis process of functionalized $Fe_{_{3}}O_{_{2}}$ with anthraquinone

طرحواره (شکل ۳) نشان داده شده است، انجام گرفت. بدیت منظور، ۵/۰ گرم نانوذرات ۲۹_۲-NN_۲ Sio و ۱ میلی مول ۴-هیدروکسی-۹و۱۰-دی اکسو-۹و ۱۰ دی هیدروآنتراسن-۱-ایلوکسی)-استیک اسید اتیا استر (۲) (۳۲۵٫۰ گرم) با ۱۰ میلی لیتر اتانول مخلوط شدند مکانیکی قرار گرفتند. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی با به کارگیری آهنربای مغناطیسی جداسازی، سنتزی با به کارگیری آهنربای مغناطیسی جداسازی، فرایند سنتزی نانوذرات ملاحی مناطیسی مداد و نهایتاً در فرایند سنتزی نانوذرات ۲۹ معلی در شکل ۳ نشان داده فرایند است.

۲-۶ رفتـار وابسـته بـه زمـان نانوجـاذب در جــذب یونهــای کادمیــوم

رفت ار جذبی وابسته به زمان یونهای کادمیوم دوظرفیتی با به کارگیری ۱۸ میلی گرم نانوجاذب در ۵۰ میلی لیت ر محلول یون کادمیوم (غلظت اولیه کادمیوم: ۰۲۹۵ ۳۳۵/۱) در دمای محیط و در ۷=PH و در بازه زمانی ۱۰۴۰ دقیقه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. سپس نانوذرات جاذب از طریق به کارگیری آهنربا جداسازی و مقدار یون-های باقی مانده در محلول با به کارگیری طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند.

۳ نتایج و بحث

۳–۱ بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتزی

۲−۱−۳ طیفســـنجی فروســـرخ تبدیـــل فوریـــه (FT-IR)

حضور قلهها در ناحیههای ۱۶۲۰ و ^{۲۰}۳۰۰ در اختصاص به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند O-H در ترکیبات سنتزی دارد (شکل ۴ (a-f)). همچنین حضور قله در ناحیه ۵۲۰ cm^{-۱} مرتبط با ارتعاشات کششی پیوند O-Fe_rO₄ در نانوذرات ۴_۲O₄است [۱۸].

در مرحلـه بعـد سـطح نانـوذرات FerO4 بـا سـیلیکا پوشـش داده شـده اسـت و حضـور قلههـا در ناحیههـای cm⁻¹ (ارتعاشـات کششـی نامتقـارن Si-O-Si) و ۵۷۶ cm⁻¹ (ارتعاشـات کششـی متقـارن Si-O-Si) و (Si-O-Si) و (si-O-Si) (ارتعاشـات کششـی Fe-O) سـنتز نانـوذرات هسته-پوسـته روسته را نشـان میدهـد [۹۹] (شـکل ۴).

در طیف FT-IR نانوذرات FT-_IO₄@SiO₇ -NH₇ قلهها در ناحیههای FT-IR بهترتیب اختصاص به ارتعاشات کششی پیوند H-C، ارتعاشات کششی N-C، ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si و ارتعاشات کششی Fe-O دارند که عاملدارشدن نانوذرات Fe₇O₄@SiO₇ با T-آمینوپروپیل(تریاتوکسی)سیلان را تأیید میکند [۲۰].

در طیف فروسـرخ ترکیب سـنتزی (۲)، قلههای جذبی در نواحی ۱۳۵۵، ۱۴۷۶، ۱۶۶۵، ۱۷۳۴ و ^۲-۳۰۳۱ CM-۳۰۳۱ م که بهترتیب اختصـاص بـه ارتعاشـات خمشـی CH_γ، CH_γ، CH- دارنـد، ارتعاشـات کششـی C=O کتـون، CE- اسـتر و H-C دارنـد،



 $Fe_{\gamma}O_{\gamma}@SiO_{\gamma}-DAQ$ (e) استر (f) $Fe_{\gamma}O_{\gamma}@SiO_{\gamma}-NH_{\gamma}$ (c) $Fe_{\gamma}O_{\gamma}@SiO_{\gamma}$ (b) $Fe_{\gamma}O_{\gamma}$ (a) استر (f) و (fe_{\gamma}O_{\gamma}) (fe_{\gamma}O_{\gamma})

نانوذرات مگنتیت مشاهده می شود که این موضوع مؤید آن است که پوشش سطحی و عاملدار شدن نانوذرات مگنتیت منجر به تغییر فاز نمی شود (شکل (b,c۵). با پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت و عاملدار شدن با مولکول های آنتراکوئینونی شدت قلهها کاهش می یابد. همچنین در ناحیه ۲۰۰-۱۰ قله پهنی مرتبط با سیلیکای بی شکل قابل مشاهده است که در مورد نانوذرات این قله به دلیل اثر تداخلی سیلیکا و مولکول های آنتراکوئینونی به زاویه های پایین تر حرکت می کند (شکل ۵۵).

براساس معادلـه شـرر و قلـه شـاخص بـا اندیـس میلـر (۳۱۱) انـدازه ذرات مگنتیـت محاسـبه شـد کـه میانگیـن ایـن ذرات بهترتیـب در Fe_rO_r ، Fe_rO_r و برابـر بـا ۱۲/۶۴ ،۱۱/۳۳ و ۱۴/۳۲ nm.

۳-۱-۳ میکروسـکوپ الکترونــی پویشی-نشــر میدانــی (FE-SEM) و میکروســکوپ الکترونــی عبــوری (TEM)

ریختار (Morphology) نانوذرات سنتزی (a) ،Fe_rO_r (a) نانوذرات سنتزی (b) و (c) با به کارگیری میکروسکوپ (b) الکترونی پویشی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت

ســنتز موفقیتآمیــز ایــن نانــوذرات را تأییــد میکننــد. از طــرف دیگــر، حضــور قلههـا در ناحیههـای ^۱-۱۵۹۴ و ^{۱۰}۳۸ ۲۰۰۸ بــه گروههـای کربونیلـی مربــوط اســت کــه از طریــق ایجـاد پیونــد هیدروژنـی بـا گـروه هیدروکسـی مولکـول آنتراکوئینـون تشـکیل شــدهاند (شـکل ۴۵).

قلههای جذبی در ۵۷۸ (ارتعاشات کششی Fe-۱۵۴۴ (ارتعاشات کششی Si-O-Si)، ۱۵۴۴ (ار (ارتعاشات کششی C=O، پیوند هیدروژنی با گروه هیدروکسی حلقه) و ۲۰۰۱۶۴۵ (ارتعاشات کششی C=O آمید و آنتراکوئینون) نشاندهنده واکنش موفقیت آمیز بین نانوذرات Fe_rO_r@SiO_r-NH و ترکیب استر (۲) و در نتیجه سنتز نانوذرات است [۲۱] (شکل ۴ e).

XRD) پراش پر توی 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 ۶۲/۰۶ و ۵۲۰، ۵۳/۰۴، ۵۳/۰۴، ۳۵/۰۴ – ۵۲ که بهترتیب به اندیسهای میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص دارند، قابل تشخیص است (شکل ۵۵). برای نانوذرات مSio_wSio



شکل ۵ آزمون پراش پرتوی ایکس برای نانوذرات سنتزی (a) ،Fe_rO_r@SiO_r (c) ،Fe_rO_r@SiO_r (b) ،Fe_rO_r (a) .

Figure 5 The XRD of nanoparticle including (a) Fe₃O₄, (b) Fe₃O₄@SiO₂ and (c) Fe₃O₄@SiO₂-DAQ

نانومتر و ریختار نانوذرات سنتزی یکنواخت و یکدست است (شکل d۶). پس از پوشش سطحی نانوذرات Fe_nO_{*} با سیلیکا، اندازه نانوذرات سنتزی افزایش مییابد و به حدود ۲۰ نانومتر میرسد و این نتایج حاکی از

(شـكل a-c۶). همان گونـه كـه از تصاويـر FE-SEM قابـل الكترونـي عبـورى بررسـي شـدند (شـكل d-f). براسـاس مشاهده است، نانوذرات Fe_sO₄ بهطور موفقیتآمیزی تصویر TEM اندازه ذرات Fe_sO₄ تقریباً برابر با ۱۰ با لایـه سـیلیکا و مولکولهـای آنتراکوئینونـی پوشـش داده شدهاند و ریختار این نانوذرات تقریباً کروی است.

همچنین ریختار و اندازه نانوذرات سنتزی (a) ،Fe O, Fe_rO_e@SiO_r (b) و (c) با استفاده از میکروسکوپ



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (a-c) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (d-f) بهترتیب برای نانوذرات ،Fe_rO₄@SiO₄ ،Fe_rO₅ و FerOr@SiOr-DAQ

Figure 6 The SEM image of (a-c) the TEM image and (d-f) for Fe₃O₄, Fe₃O₄@SiO₂, and Fe₃O₄@SiO₂-DAQ, respectively



شکل ۷ نمودارهای مغناطش اشباع (a-c) بهترتیب برای نانوذرات Fe_rO_r@SiO۲ ،Fe_rO_r و Fe_rO_r@SiO₇-DAQ و قابلیت جداسازی با بهکارگیری آهنربا

Figure 7 Saturation magnetization graph for nanoparticles: (a) Fe_3O_4 , (b) Fe_3O_4 @SiO₂, and (c) Fe_3O_4 @SiO₂-DAQ

آن است کـه ضخامـت لایـه سـیلیکا حـدودا برابـر بـا ۱۰ نانومتـر است (شـکل 6۶). همچنیـن براسـاس تصویـر TEM، انـدازه نانـوذرات حـدوداً برابـر بـا ۵۵ نانومتـر و ریختـار ایـن نانـوذرات تقریبـاً کـروی اسـت (شـکل f۶).

۳-۱-۴ آزمون مغناطیسسنجی ارتعاشی (VSM)

به منظور بررسی و ارزیابی خاصیت مغناطیسی نانوذرات سنتزی از مغناطیس سنجی نمونه مرتعش استفاده شد. همان طور که در شکل ۲ ملاحظه می شود، بررسی نتایج نشان دهنده آن است که برای نانوذرات Fe_qO₄, نتایج نشان دهنده آن است که برای نانوذرات Fe_qO₄ و مقدار مغناطش اشباع به ترتیب برابر با ۶۰/۶۰ 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 می شود. با این وجود نانوجاذب موردنظر خاصیت مغناطیسی خوبی از خود نشان می دهد و قابلیت جداسازی راحت از محلول با به کارگیری آهنربا را دارد.



Fe_rO_r@SiO_r-DAQ (b) المكل ٨ آزمون توزین حرارتی TGA برای نانوذرات (a) Fe_rO_r@SiO_r (a) آزمون توزین حرارتی Figure 8 TGA Analysis of (a) Fe₃O₄@SiO₂ and (b) Fe₃O₄@SiO₂-DAQ

TGA) آزمون تجزیه گرمایی (TGA)

آزمون توزیون حرارتی نانوذرات سنتزی در دامنه دمایی ۲۰۰-۵۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). ایون نمودارها ۲ مرحله کاهش وزنی را شامل می شوند که مرحله اول تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به حدف آب و حلال های آلی اختصاص دارد. مرحله دوم کاهش وزنی در دمای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی گراد به تجزیه مولکول های و ترکیبات آلی درجه سانتی گراد به تجزیه مولکول های و ترکیبات آلی تثبیت شده بر روی بستر مرتبط است. شکل ۸ مودار توزین دمایی نانوذرات ۲۵۰رهای است. شکل ۸ نمودار در شکل ۸ نمودار توزین حرارتی کاهش وزنی ٪۶/۲ وردهای هیدروکسی سطحی مربوط است. همچنین کاهش وزنی بالای ۲۰ ۲۰۰ برای این نانوذرات حدود کاهش وزنی بالای ۲۰ ۲۰۰ برای این نانوذرات حدود

No	Sample	Special Surface Area (m²/g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore Diameter (nm)
1	Fe ₃ O ₄	480	0.803	1.254
2	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	430	0.755	1.787
3	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -DAQ	378	0.741	1.896

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

بر روی بستر هسته-پوسته مغناطیسی است.

ICP:) پلاســـمای جفتشــده القایــی (Inductively Coupled Plasma)

این آزمون امکان تشخیص و اندازه گیری غلظت عنصر مورد نظر با دقت بالا را امکان پذیر 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.

۷–۱–۳ آزمـون همدماهـای جــذب نیتـروژن (BET: Barunaure-Emmette-Teller)

بهمنظـور تعییـن قطـر منافـذ و ناحیـه سـطحی ویـژه نانـوذرات Fe_rO_r@SiO_r ،Fe_rO و از روشهـای BJH و BET اسـتفاده شـد. نتایـج ایـن بررسـیها مطابـق بـا جـدول ۲ نشـان میدهـد کـه ناحیـه سـطح ویـژه بـرای ایـن نانـوذرات بهترتیـب برابـر بـا ۴۸۰، ۴۳۰ و ^۲۳/۸ g/m اسـت.

۲-۳ بررســی عملکـردی جـاذب در میــزان جــذب یــون کادمیــوم

۳–۲–۱ بهینهسازی مقادیر جاذب در جذب یون کادمیوم

بهمنظور بررسی تأثیر مقادیر مختلف جاذب در میزان

افزایش مییابد و بیشترین میزان جذب با به کارگیری ۱۸ میلی گرم جاذب اتفاق افتاد که منجر به حذف ۲۰٪ یون فلزی از محلول می شود. همچنین استفاده از مقادیر بالاتر جاذب (۲۰ میلی گرم) تغییری در افزایش جذب ایجاد نمی کند (شکل ۹۹).

۳-۲-۲ بررسیی اثـر زمـان تمـاس جـاذب در جــذب یــون کادمیــوم

بهمنظـور ارزیابـی اثـر زمـان تمـاس جـاذب در فراینـد جـذب، ۱۸ میلی گـرم در ۵۰ میلی لیتـر محلـول بـا غلظـت اولیـه ۲۵/۳۵ mmol/L قـرار گفـت و عملکـرد جذبـی در دامنـه زمانی ۴۰–۵ دقیقـه در دمـای محیـط مـورد بررسـی قـرار گرفت. همان گونـه کـه در شـکل ۶۹ مشـخص است بـا افزایـش زمـان تمـاس، میـزان جـذب کادمیـوم افزایـش مییابـد و بیشـترین مقـدار جـذب (۹۲٪) بعـد از ۳۵ دقیقـه اتفـاق میافتـد. افزایـش بیـش از حـد زمـان تمـاس (۴۰ دقیقـه) بـا توجـه بـه اشـباع مکان-هـای فعـال سـطحی جـاذب و کاهـش غلظـت یـون کادمیـوم منجـر بـه افزایـش جـذب یـون فلـزی نمیشـود.

pH بررسی اثر pH بر عملکرد جذبی

pH محلول بر روی بار سطحی جاذب و شکل غالب



شکل ۹ (a) بهینه سازی 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

یـون فلـزی اثرگـذار اسـت و از ایـنرو بررسـی و ارزیابـی pH بهعنـوان فاکتـور مهـم و اساسـی حائـز اهمیـت اسـت. در pHهـای پاییـن بـا توجـه بـه تخریـب بسـتر مگنتیـت و همچنیـن پروتونهشـدن گروههـای عاملـی میـزان جـذب جـذب، دامنـه مقـداری از ۲۰-۲ میلیگـرم مـورد ارزیابـی قـرار گرفـت. ایـن بررسـیها در محلولـی بـا حجـم ۵۰ میلیلیتـر (غلظـت اولیـه ۲۰/۳۵ mmol/L) در دمـای محیـط و PH-۲ انجـام گرفـت. نتایـج حاکـی از آن اسـت کـه بـا افزایـش مقـدار جـاذب میـزان جـذب کادمیـوم دوظرفیتـی جذب ۳۹/۸ میلی گرم بر گرم است. با مقایسه ظرفیت جذب محصولات واسط با نانوذره نهایی) یعنی قیاس Fe_rO₄@SiO₇-NH₇ و Fe_rO₇@SiO₇-Fe_rO₇ با (@,Fe_rO₇ SiO₇-DAQ مشاهده می شود که میزان ظرفیت جذب بهترتیب ۲ برابر، ۱/۷ برابر و ۲/۴ برابر شده است. در نتیجه عملکرد حذف یون کادمیوم از محلول مرحله به مرحله بهبود یافته است و از عدد ۱۹/۸ به ۳۹/۸ رسیده بسیار پایین است و با افزایش میزان PH میزان جذب یون کادمیوم افزایش می ابد. همان گونه که از نمودار شکل ۱۰ مشخص است، بهترین PH در بهبود عملکرد جذبی ۷ است. در PH بالاتر از ۷ یونهای فلزی به صورت نمک هیدروکسید در آمده و رسوب میکنده از اینرو میزان جذب کادمیوم توسط جاذب کاهش می ابد.



شکل ۱۰ بررسی اثر pH محلول بر میزان جذب یونهای 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.

۳-۲-۴ مقایسه جاذبها

است. همچنین با مقایسه ظرفیت جذب نانوذرات با سایر نانوذرات مختلف از جمله Multi-amine-grafted و mesoporous silicas و CD poly-MNPs بهترتیب به افزایش ۳۶ تا ۱/۴ برابری نسبت به سایر جاذبهای پیشین دست یافته شده است. از طرف دیگر این

عملک رد جذبی نانوذرات سنتزی پیشنهادی با سایر جاذبهای سنتزشده در مراحل این تحقیق و همچنین جاذبهای گوناگون در مقالات پیشین بر اساس ظرفیت جـذب مقایسه شـده است. براساس نتایج حاصل از جـدول ۳، نانوجـاذب سـنتزی دارای بیشینه ظرفیت

جدول ۳ مقایسه بیشینه ظرفیت جذب $Fe_{r}O_{q}@SiO_{r}-DAQ$ با مقادیر گزارش شده در مطالعات پیشین و نانوذرات سنتزی در کار حاضر Table 3 The comparison in between the adsorption capacity of $Fe_{3}O_{4}@SiO_{2}$ -DAQ with the other published literature

Adsorbent	Analyte	Adsorption Capacity q _m (mg/g)	Ref.	
CD poly-MNPs	Cd^{2+}	27.7	[22]	
Iron oxide NPs	Cd^{2+}	18.6	[23]	
MWCNTs grown on Al ₂ O ₃	Cd^{2+}	8.9	[24]	
Alumina/MWCNTs	Cd^{2+}	27.2	[25]	
Multi-amine-grafted mes- oporous silicas	Cd ²⁺	1.1	[26]	
MWCNTs-IDA	Cd^{2+}	6.6	[27]	
Fe ₃ O ₄	Cd^{2+}	19.8	Present work	
Fe_3O_4 @SiO ₂	Cd^{2+}	23.7	Present work	
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NH ₂	Cd^{2+}	27.8	Present work	
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -DAQ	Cd^{2+}	39.8	Present work	

...Fe $_{3}O_{4}@SiO_{2}$ نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی

جاذب دارای خصوصیات و ویژگیهایی از قبیل قدرت کئوردیناسیون 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 متمایزشدن 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

ساختار هسته-پوسته Fe_rO_rO_rSiO تولید شد تا به شرایط محیطی مقاوم شود و شرایط مناسبی را برای عاملدار شدن با مولکول های آنتراکوئینون فراهم شود. این نانوذرات اصلاح سطح شده با هدف حذف یون کادمیوم دوظرفیتی از محلول های آبی مورد مشخصهیابی و بررسی قرار گرفتند. یافته های این پژوهش نشان داد که در بهترین شرایط برای حذف کادمیوم با غلظت اولیه Low mmol/L مقدار ۱۸ میلی گرم نانوجاذب مغناطیسی اصلاح سطح شده، در مدت زمان ۳۵ دقیقه

،Fe_vO با قطر ۱۰ نانومتر سنتز شد و با پوشش سیلیکا





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 جاذب 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 (۵۰ میلیلیتر محلول با غلظت اولیه ۸/۳۵ mmol/ ۱۸ میلی گرم جاذب، دمای محیط، pH=۷) تغییر محسوسی در ظرفیت جاذب ایجاد نمی شود و همچنان جاذب فعالیت بالایی را در حاذف یونهای کادمیوم از خود نشان می دهد.

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 آسیب زیستی بالایی میشود. نانوذرات مغناطیسی اصلاحسطحشده میتواند بهعنوان جاذب موثری برای حذف فلز کادمیوم از منابع آب آلوده استفاده شود. در این تحقیق، نانوذرات مغناطیسی

و PH-۷ 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 کئوردیناسیون بالا و میزان سطح به حجم بالا نسبت داده می شود. نانوجاذب مغناطیسی از محلول آبی میتوان توسط آهنربای مغناطیسی از محلول آبی جداسازی و استخراج کرد، با بررسی و ۶ مرتبه استفاده مجدد نانوجاذب سنتز شده ملاحظه می شود که این نانو جاذب بدون کاهش جدی در فعالیت و ظرفیت جذب، کارآیی مناسبی دارد.

فصلنامه علمی پژوهشی بین رشته ای پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی – پلیمر 🐧

[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 MnO2 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 Fe2O3 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 (γ-Glutamic Acid)-Functionalized Magnetic Fe_3O_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., Ghahramanafshar M., Faghihi M., Asgharinezhad A., EDTA-Functionalized Fe_3O_4 @ SiO_2 Magnetic Nanoadsorbent 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 Fe_3O_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 Fe3O4/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 Nanoadsorbent: 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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ 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 β -Lactam Functionalized Superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles as an Approach for Improvement of Antibacterial Activity of β -Lactams, RSC Advances, 6(49), 43376-43387, 2016.

[19] Esmaeilpour M., Zahmatkesh S., Fahimi N. and Nosratabadi M., Palladium Nanoparticles Immobilized on EDTA-Modified Fe3O4@SiO2 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 Fe_3O_4 @ 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., Doroodmand 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., $Fe_3O_4/Cyclo-$ dextrin 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 Al2O3 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

فصلنامه علمی پژوهشی بین رشته ای پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر 🛛 🗸

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.