

Research Paper

Removal of Lead Metal Ion from Aqueous Solution with Fe₃O₄@SiO₂ Core-Shell Magnetic Nanoadsorbent Functionalized with Polyvinyl Alcohol

Mohsen Esmaeilpour^{1*}, Majid Ghahraman Afshar¹, Milad Kazemnejadi²

¹ Assistant Professor, Chemistry and process Research Department, Niroo Research Institude (NRI), Tehran, Iran. ² Polymer Chemistry Lab, Chemistry Department, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran.

ARTICLE INFO

GRAPHICAL ABSTRACT



Research subject: The presence of heavy metal ions in surface and underground water, followed by their infiltration into drinking water at high concentrations, poses irreparable risks to human health and the environment. In this context, solid-phase extraction (SPE) has recently been recognized as a routine and practical method for removing heavy metals from water and wastewater samples. Consequently, the development of selective adsorbents for application in the SPE method is of significant importance in environmental studies.

Research Approach: In the present study, polyvinyl alcohol (PVA) molecules were functionalized onto Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles using cyanuric chloride and triethoxysilyl propylamine compounds. The synthesized nanoparticles were then employed as an effective adsorbent for the removal of Pb²⁺ ions from aqueous solutions. The structural characteristics, morphology, and particle size were analyzed using Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), vibrating sample magnetometry (VSM), transmission electron microscopy (TEM), and scanning electron microscopy (SEM). Furthermore, the key operational parameters affecting adsorption performance were evaluated to optimize the adsorption capacity for the effective removal of heavy metal contaminants.

Main Results: The optimal adsorption capacity of 89% was achieved under the following conditions: pH 7, a contact time of 35 minutes, 32 mg of adsorbent in 50 mL of solution with an initial Pb^{2+} concentration of 72.52 mg/L (0.35 mmol/L), at ambient temperature. Additionally, the synthesized nanoadsorbent demonstrated recyclability for up to five adsorption-desorption cycles without a significant decline in functional efficiency.

^{*} Corresponding author: mesmaeilpour@nri.ac.ir



آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

^{مقاله} ^{تحقیقاتی} حذف یون فلزی سرب از محلول آبی با نانو جاذب مغناطیسی هسته-پوسته Fe3O4@SiO2 عامل دار شده با پلی وینیل الکل

> محسن اسماعیل پور^{*۱}، مجید قهرمان افشار^۱، میلاد کاظم نژادی^۲ ۱ استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران. ۲ آزمایشگاه شیمی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران.

چکیدہ

موضوع تحقیق: حضور فلزات سنگین در آبهای سطحی و زیرزمینی و به دنبال آن ورود این دسته از فلزات به آبهای شرب در غلظتهای بالا تأثیرات جبرانناپذیری بر سلامت انسانها دارد. در این راستا، از گذشته تا کنون استفاده از روش استخراج فاز جامد بهعنوان روشی معمول و کاربردی برای حذف فلزات سنگین از نمونههای آب و فاضلاب محسوب میشده است. بنابراین تولید جاذبهای مؤثر روش استخراج فاز جامد برای حذف یونهای فلزات سنگین از درجه اهمیت بالایی برخوردار است.

روش تحقیق: در پژوهش حاضر، مولکولهای پلیوینیل الکل با استفاده از ترکیبات سیانوریک کلرید و تریاتوکسیسیلیل پروپیل آمین به نانوذرات هسته-پوسته Fe3O4@SiO2 متصل شدند. در ادامه نانوذرات سنتزی بهعنوان جاذبی مؤثر برای حذف یون فلز سنگین +Pb از محلولهای آبی مورد استفاده قرار گرفتند. خصوصیات ساختاری، ریختار (Morphology) و اندازه ذرات با استفاده از طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه، پراش انرژی پرتوی ایکس، پراش پرتوی ایکس، گرماوزن سنجی، مغناطیس سنجی نمونه مرتعش و میکروسکوپی الکترونی عبوری و پویشی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج اصلی: بهینهسازی پارامترهای مؤثر در عملکرد جذبی جاذب همچون pH، دوز جاذب و مدت زمان تماس در mL محلول (با غلظت اولیه V۲/۵۲ mg/L) در دمای محیط انجام شد. نتایج بررسیها نشان داد که بهترین عملکرد جذبی در pH برابر با ۷ در مدت زمان min ۳۵ و مقدار mg تا ۳ از جاذب اتفاق میافتد که منجر به حذف یون فلز سنگین +Pb² به میزان ۸۹٪ از محلول میشود. علاوه بر این، نانوجاذب سنتزی توانایی بازیابی و استفاده پی درپی تا ۵ مرتبه در فرایند جذب واجذب را بدون کاهش جدی در فعالیت عملکردی دارد.

كليدواژهها	اطلاعات مقاله
انوذرات Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۱۲
ستخراج فاز جامد	پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۰۲
للزات سنگين	دسترس آنلاین: ۱۴۰۳/۱۲/۲۵
جذب	ISSN: 2588-5316 Online ISSN: 2588-5324
سرب دوظرفیتی	

* نویسنده مسئول: <u>mesmaeilpour@nri.ac.ir</u>

۱ مقدمه

در سالهای اخیر میزان آلودگیهای زیستمحیطی ناشی از تولید فلزات سنگین بهخاطر گسترش فعالیتهای صنعتی افزایش چشمگیری داشته است [۳–۱]. این فلزات سنگین با توجه به اختلالات شدیدی که در پروتئینها، نوکلئیکاسیدها و متابولیسم موجودات زنده ایجاد کردهاند، منجر به معضلات اساسی در سلامتی انسانها شدهاند [۶–۴].

سرب از جمله فلزات خطرناک و سمی است که در صورت ورود به بدن انسان منجر به عوارض کمخونی، توهم، کاهش حافظه، سرطان و اثرات مخرب به اندامگان (Organism) انسانها از قبیل بیماریهای قلبی، کلیوی، عصبی و آسیبهای احتمالی به DNA خواهد شد [۹–۷]. بنابراین امروزه از روشهای متعددی همچون الکتروشیمی، روشهای جذبی، رسوبگذاری شیمیایی، صافیهای غشایی، استخراج و تبادل یونی بهمنظور جداسازی این یونهای فلزی سنگین از محلولهای آبی استفاده می شود [۲–۱۰].

قلری سندین از معلولهای ابی استفاده می سود ۲۱۱–۲۱۰. استفاده از فنون جذبی با توجه به مزایایی از قبیل هزینه پایین تر، سادگی، تأثیر گذاری مؤثر و یکنواخت، قابلیت حذف مقادیر ناچیز یونها و استفاده از ترکیبات گوناگون زیستسازگار در سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۵–۱۳]. استفاده از نانوذرات با توجه به خصوصیات و ویژگیهای منحصربهفرد از قبیل نسبت سطح به حجم بالا و اثرات کوانتومی منجر به کاربردهای گسترده در زمینههای نوری، الکترونیکی، کاتالیزگری و جاذبها شده است [۱۵–۱۲].

نانوذرات اکسید آهن مگنتیت (Fe₃O4) خصوصیات ویژه و بینظیری از قبیل خاصیت مغناطیسی بالا، نسبت سطح به حجم بالا، سمیت پایین، اندازه کوچک و قابلیت جداسازی مؤثر و آسان با استفاده از آهنربای مغناطیسی را دارند. ازاینرو، این نانوذرات کاربردهای گستردهای در حسگرهای گازی، زیست پزشکی، دارورسانی هدفمند، گرمادرمانی، تبادل گرهای یونی، کاتالیز گرها، تصویربرداری سلولی و تصفیه آب و پسابها پیدا کردهاند [۲۳]

اما این نانوذرات مگنتیت با توجه به سطح ویژه بالا تمایل زیادی به افزایش اندازه و کلوخگی دارند که منجر به کاهش فعالیت آنها میشود. همچنین این نانوذرات در معرض اکسیژن اکسید شده و تحت شرایط و محیط اسیدی حل میشوند [۲۴, ۲۵]. ازاینرو، در راستای مقابله با این معضلات و مشکلات و جلوگیری از تخریب و رشد و کنترل اندازه ذرات مگنتیت، استفاده از پوششهای سطحی بسیار ضروری است [۲۶]. یکی از پوششهای مهم و مؤثر بهعنوان پایدارکننده، سیلیکا است. نانوذرات سیلیکا با توجه به گروه-های هیدروکسی سطحی امکان عاملدار شدن با ترکیبات آلی را بهمنظور کاربردهای ویژه فراهم کرده و از طرف دیگر از تماس بین ذرات و کلوخگی ذرات 404 جلوگیری میکنند [۲۷].

بادرودوزا و همکاران [۲۸] نانوذرات Fe₃O4 اصلاح شده با پلیمر کربو کسی متیل-بتا-سیکلود کسترین را برای حذف انتخابی یون های سرب، نیکل و کادمیم از آب سنتز کردند. این جاذب مغناطیسی توسط روش های TEM ۲IR، FTIR و VSM مشخصهیابی شد. جذب تمام یون های فلزی مورد

مطالعه بر روی جاذب مغناطیسی وابسته به PH، قدرت یونی و دما بود. تعادل جذب دستهای در ۴۵ دقیقه به دست آمد و بیشینه جذب برای سرب، کادمیم و نیکل در حالت جذب غیررقابتی به ترتیب ۶۴/۵، ۲۷/۷ و ۱۳/۲ میلی گرم در گرم در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد بود. دادههای جذب به خوبی با مدلهای همدمای لانگمیر و شبه درجه دوم برای مطالعه سینتیکی برازش شد. پلیمر پیوندشده روی MNPها ظرفیت جذب را به دلیل توانایی های همتافت (Complex) چند گروه هیدروکسیل و کربوکسیل در زنجیر پلیمر با یونهای فلزی افزایش داد.

در مطالعه دیگری، تران و همکاران [۲۹] از نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با کیتوسان برای حذف یونهای سرب و کادمیم بهره بردند. طبق مدل هم دمای لانگمیر، بیشینه ظرفیت جذب برای سرب(II) و نیکل(II)، در pH برابر با ۶ و در دمای اتاق بهترتیب ۶۳/۳۳ و ۵۵/۵۲ میلی گرم بر گرم بود. این مطالعه نشان می دهد که نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت میتواند به عنوان جاذب امیدوارکننده نهتنها برای سرب(II) و نیکل(II) (6-4=ph) بلکه برای سایر یونهای فلزات سنگین در فناوری تصفیه فاضلاب عمل کند. تقیزاده و همکاران [۳۰] در سال ۲۰۱۳ سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی در استخراج و پیش تغلیظ (Preconcentration) یونهای کادمیم، سرب، نیکل و روی را ارائه دادند. جاذب مورد نظر از ترکیب نانوذرات مغناطیسی با لیگاند دی تیزون و همتافت تریمزیک مس(II) به دست آمد.

بود و انحراف استاندارد نسبی روش کمتر از ۴/۵ تعیین شد. بیشینه ظرفیت جذب در محدوده ۹۸–۲۰۶ میلی گرم بر گرم بهدست آمد. در نهایت، جاذب مورد نظر بهمنظور استخراج و پیش تغلیظ سریع یونهای مورد نظر در نمونه-های حقیقی استفاده شد.

در مطالعه دیگری تقیزاده و همکاران [۳۱] نانوجاذب جدیدی را که با اصلاح نانولولههای مغناطیسی با ۸-آمینوکینولین بهدست آمده بود، برای استخراج، پیشتغلیظ و تعیین سریع مقادیر جزئی یونهای نیکل، سرب و کادمیم به کار بردند. زمان استخراج، PH محلول و میزان جاذب جزو پارامترهای مؤثر در زمان جذب انتخاب شدند، در حالی که نوع، غلظت و حجم حلال شوینده و زمان شویش جزو پارامترهای مؤثر در مرحله شویش انتخاب شدند. تحت شرایط بهینه حد تشخیصهای ۱/۰، ۷۲/۰ و ۲۰۹ میکروگرم انحراف استانداردهای نسبی کمتر از ۵/۱ درصد بود و بیشینه ظرفیت جذب در محدوده ۱۵۰ تا ۲۰۱ میلی گرم بر گرم حاصل شد. در نهایت، این روش برای استخراج سریع مقادیر جزئی یونهای مورد نظر در نمونههای مختلف برای استخراج سریع مقادیر جزئی یونهای مورد نظر در نمونههای مختلف

در مطالعه با عنوان «استخراج و پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یونهای فلزی مس، کروم و سرب در نمونههای محیطزیستی با استفاده از استخراج فاز جامد مغناطیسی با نانوذرات اصلاحشده با بیسموتیول II و تعیین میزان آن ها با دستگاه پلاسمای جفتشده القایی-طیفسنجی نشر اتمی» سلیمان و همکاران [۳۲] در سال ۲۰۰۹ از نانوذرات مغناطیسی عاملدارشده با

بسیموتیول II برای تعیین میزان یونهای کروم، سرب و مس بهره بردند. اندازه گیری این یونها با دستگاه طیف سنجی نشر اتمی-پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) صورت گرفت. تحت شرایط بهینه فاکتور تغلیظهای ۹۶، ۹۵ و ۸۷ بهترتیب برای یونهای کروم، سرب و مس به دست آمد و حد تشخیص برای این یونها بهترتیب برابر با ۲۰/۰۴، ۸۵/۰۸ و ۸/۰۸۵ بود. در نهایت، روش پیشنهادی برای اندازه گیری گونههای مورد نظر در آب دریاچه و رودخانه به کار گرفته شد.

پلیمرهای بر پایه وینیل مانند پلیوینیل الکل (PVA) و پلیوینیل پیرولیدون (PVP) بهدلیل هزینه کم، حلالیت بالا در آب، زیستسازگاری و زیست تخریب پذیری به طور گسترده در زیست پزشکی و همچنین در کاربردهای جذبی مورد استفاده قرار می گیرند. پلیوینیل الکل می تواند حجم زیادی از آب را جذب کند و در نتیجه احتمال تعامل یونهای فلزی موجود در محلول و انتقال آنها با محل های اتصال روی سطح منافذ جاذب را افزایش دهد [۳۳].

براساس آنچه گفته شد، PVA بهعنوان ماده مناسبی برای عاملدارکردن نانوذرات مغناطیسی است. ازاینرو باتوجه به اهمیت نانوذرات هسته-پوسته عاملدار شده بهعنوان نانوجاذب و لزوم حذف یونهای فلزی از پسابها و فاضلابهای صنعتی، در پژوهش حاضر، در ابتدا نانوذرات هسته-پوسته

Fe₃O₄@SiO₂ بهترتیب با گروههای تریاتوکسی سیلیل پروپیل کلرید، ۳-(۳-هيدروكسي-پروپيل آمينو)-پروپانول، سيانوريککلريد و پليوينيل الکل عاملدار شدند (شکل ۱). سپس خصوصیات جاذب سنتزی با به کارگیری آزمونهای طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه، پراش پرتوی ایکس، میکروسکوپی الکترونی پویشی و عبوری، توزیع اندازه ذرات، گرماوزنسنجی، مغناطیسسنجی نمونه مرتعش و پراش انرژی پرتوی ایکس مورد بررسی قرار گرفت. سرانجام، بهینهسازی مقدار جاذب، تأثیر زمان تماس بر میزان جذب، قابلیت بازیافت و عملکرد جاذب در چرخههای متوالی جذب-واجذب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که پایداری بالای جاذب سنتزی، جداسازی آسان، ظرفیت جذب بالا، استفاده از مقادیر کم نانوجاذب Fe3O4@SiO2-TCT-PVA، قابليت بازيافت و استفاده مجدد منجر مي شود که این نانوجاذب سنتزی بهعنوان جاذب مؤثر و قدرتمند بهمنظور حذف یونهای فلزی از پسابها شناخته شود. بررسیهای انجامشده توسط نویسندگان نشان میدهد که تاکنون مطالعهای درخصوص کاربرد نانوذرات مغناطیسی عامل دارشده با PVA برای حذف یون سرب از محلول های آبی گزارش نشده است و بر این اساس مطالعه حاضر متمایز از گزارشهای قبل است.



شکل ۱ طرحواره سنتز مرحله به مرحله عاملدار شدن نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ با پلیوینیل الکل Figure 1 The schematic of step-to-step functionalization of Fe₃O₄@SiO₂ with polyvinyl alcohol

۲ بخش نظری

موارد مورد نیاز آزمایش در کار حاضر از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شدند و بدون خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند که به طور مبسوط در جدول ۱ ارائه شدهاند. محلول $^{+2}Pb^{+1}$ از نمک سرب (II) نیترات $2\theta = 10$ تهیه شد. طیف سنجی پراش پرتوی ایکس در دامنه -10 = 2θ 100° با دستگاه Bruker AXS D8 و تابش CuKa (Pb(NO3)2) انجام گرفت. 100° با دستگاه گرمایی نمونه های سنتزی با استفاده از دستگاه گرماوزن بررسی پایداری گرمایی نمونه های سنتزی با استفاده از دستگاه گرماوزن سنجی (TGA, Perkin Elmer) تحت گاز نیتروژن در سرعت گرمایی سنجی ۱۰ °C/min مد. از دستگاه مغناطیس-سنج نمونه مرتعش (VSM: BHV-55) در راستای بررسی و ارزیابی خاصیت

مغناطیسی ذرات استفاده شد. از دستگاه طیفسنج فروسرخ تبدیل فوریه (Shimadzu FT-IR 8300) به منظور بررسی و ارزیابی ساختاری نانوذرات در هر مرحله استفاده شد. بررسی ریختار نانوذرات سنتزی با میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM, HITACHI S-4160) انجام شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips EM208 به منظور بررسی اندازه ذرات سنتزی استفاده شد. توزیع اندازه ذرات (DLS) با به کارگیری دستگاه سنتزی با به کارگیری دستگاه طیفسنج پراش انرژی پرتوی ایکس (, ICE EDX انجام شد. از دستگاه پراش انرژی پرتوی ایکس (, ICL سنتزی با به کارگیری دستگاه طیفسنج پراش انرژی پرتوی ایکس (, ICL بستوی با به کارگیری دستگاه طیفسنج پراش انرژی پرتوی ایکس (, ICL بستوی با به کارگیری دستگاه طیفسنج پراش انرژی پرتوی ایکس (, ICL بستوی با به کارگیری دستگاه طیفسنج پراش انرژی پرتوی ایکس (, ICL)

Table 1 Applied chemicals and reagents						
Company	Purity/ %	Formulas	Name			
Merck	99>	Si(OC ₂ H ₅) ₄ Tetra ethoxy silane				
Merck	99>	FeCl ₂ .4H ₂ O	Iron chloride (II)			
Merck	97>	FeCl ₃ .6H ₂ O	Iron chloride (III)			
Merck	96	C ₂ H ₆ O Ethanol				
Merck	99.5>	(EtO) ₃ SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	2- chloropropyl ethoxy silane			
Merck	99	NaOH	Sodium hydroxide			
Merck	99>	C ₃ H ₇ NO	Dimethyl formaldehyde			
Merck	37	HCl	Hydrochloric acid			
Merck	99.5>	C ₆ H ₁₅ N	Tri ethyl amine			
-	-	H ₂ O	Distilled water			
Merck	98>	NH[CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH] ₂	Bis-(3-hydroxy propyl)-amine			
Sigma	99	C ₃ Cl ₃ N ₃	Cyanuric chloride			
Sigma	99>	C ₄ H ₈ O	Tetrahydrofuran			
Merck	99	[CH ₂ CH(OH)] _n Polyvinyl alcohol				
Sigma	99>	C8H19N	Dy isopropyl ethyl amine			
Merck	99>	Pb(NO ₃) ₂	Lead nitrate (II)			

فاده	مورد استف	شيميايي	۱ مواد	جدول	
Table 1	Annlied	l chemia	als at	nd reage	nts

(Fe₃O₄) سنتز نانوذرات مگنتیت (-۲

Fe³⁺ لین نانوذرات با استفاده از روش همرسوبی و به کارگیری یونهای Fe³⁺ فریک و Fe²⁺ انجام شد. بهطور خلاصه، در ابتدا به T۰ ۳ آب مقطر، ۱/۳ فریک کلرید آهن شش آبه (FeCl3.6H2O ،۴/۸ mmoL)، g ۱ پلی وینیل الکل با وزن مولکولی ۱۵۰۰۰ و g ۰/۹ کلرید آهن چهار آبه (۴/۵ mmoL، ۴/۵ mmoL) اضافه شد. سپس مخلوط حاصل تحت شرایط دمایی C۰ ۸۰ و گاز نیتروژن به مدت ۳۰ min در معرض چرخش مکانیکی شدید قرار گرفت. بهمنظور تشکیل نانوذرات مورد نظر، به مخلوط تهیه شده قطره به قطره هگزامتیلن تتراآمین (۲۰ moL/L) افزوده شد تا هنگامی که ۲۹ محلول

به ۱۰ برسد. سپس این مخلوط در دمای ۲۰ ۶۰ و به مدت ۲ ۲ تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات مگنتیت (Fe₃O4) سنتزی پس از جداسازی با آهنربای مغناطیسی (آهنربا) چندین مرتبه با آب و اتانول شسته و نهایتاً در دمای ۲۰ ۸۰ به مدت ۱۰ ۱ خشک شد [۳۴].

۲-۲ سنتز نانو ذرات مگنتیت پوشش داده شده با سیلیکا (Fe₃O₄@SiO₂)

بهمنظور سنتز این نانوذرات، در ابتدا، g ۰/۵ نانوذرات Fe₃O4 و Fe₃O4 تترااتوکسی سیلان به ۵۰ Thie و ۵ mL آب مقطر اضافه شد و این مخلوط به مدت ۱۰ min تحت چرخش مکانیکی شدید قرار گرفت. بهمنظور

پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت با سیلیکا، به مخلوط حاصل آهسته و قطره به قطره سود //ww ۱۰ (۵ mL) اضافه شد. نانوذرات هسته-پوسته سنتزی با آهنربا جداسازی و با آب و اتانول برای چندین مرتبه شسته شد و نهایتاً در دمای ۲۵ ۸۰ به مدت ۱۰ h خشک شد [۳۵].

Fe3O4@SiO2-Cl سنتز نانوذرات 7-۲

مخلوط حاصل از mL ۰/۷ mL و ۲۹۵۵ و ۲۹۱۲ (EtO)3SiCH2CH2CH2CH2CH و ۱۰ mL اتانول به مدت ۱۰ min در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. سپس این مخلوط همراه با چرخش مکانیکی شدید بهمدت ۲۱ تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی ۲۲ احت شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی Fe3O4@SiO2-Cl با بهکارگیری آهنربای مغناطیسی جداسازی و پس از چندین مرتبه شستشو با آب و اتانول، در نهایت در دمای °۰ ۶

Fe3O4@SiO2-N(OH)2 سنتز نانوذرات 4-۲

به ۲۰ mL دیمتیل فرمامید، mL ۰/۴ mL دیمتیایی ۳–(۳–هیدروکسی-پروپیل آمینو)-پروپانول (۳ mmoL) و ۳ h/۰ تریاتیل آمین (۳ mmoL) اضافه شد. این مخلوط در دمای محیط به مدت ۲ h تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس به مخلوط حاصل و ۱ نانوذرات سنتزی -Fe₃O₄@SiO₂ Cl افزوده شد و به مدت ۲ h در دمای ۲^o ۰۰ تحت چرخش مکانیکی مداوم قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی با بهکارگیری آهنربای مغناطیسی جداسازی، چندین مرتبه با اتانول و آب شسته و در نهایت در دمای ۲^o ۰۲

۲−۵ سنتز نانوذرات هسته-پوسته Fe3O4@SiO2 عاملدارشده با سیانوریککلرید

در ابتدا به مخلوطی از g ۱/۱ سیانوریککلرید (TCT ۶ mmol)، g ۱ g ۶Fe3O4@SiO2-N(OH)2 و ۱ mL دیایزوپروپیل اتیل آمین (FmmoL)، ML) ۱۵ mL (DIPEA)، ۱۵ تتراهیدروفوران اضافه شد. سپس این مخلوط در دمای محیط به مدت ۱۶ h تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی محیط به مدت ۱۶ h ایتانول Fe3O4@SiO2-TCT و آب مقطر شسته و نهایتاً در دمای ۲۰ ۲۰ به مدت ۲۴ ۲ خشک شد [۳۱].

Fe3O4@SiO2-TCT-PVA سنتز نانوذرات

به مخلوطی شامل g ۰/۷۵ پلیوینیل الکل با وزن مولکولی ۱۵۰۰۰ و g ۱ نانوذرات ۲۰ Fe₃O4@SiO2-TCT دیمتیل فرمامید افزوده شد. سپس این مخلوط در دمای ۵° ۸۰ به مدت ۴ ۸ در معرض چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی با استفاده از آهنربای مغناطیسی جداسازی، چندین مرتبه با اتانول گرم شسته و در نهایت به مدت ۴ ۵ در دمای ۵° ۶۰ خشک شد [۳۱].

۲-۷ رفتار وابسته به زمان نانوجاذب Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA در جذب یونهای +Pb²⁺

رفتار جذبی وابسته به زمان یونهای ⁺²Pb با به کارگیری ۳۲ mg نانوجاذب Fe₃O4@SiO₂-TCT-PVA در ۵۰ mL محلول یون ⁺²Pb (غلظت اولیه pH=۷ در دمای محیط، PH=۷ در بازه زمانی ۴۰min و تحت چرخش مکانیکی محلول مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. سپس نانوجاذب با به کارگیری آهنربای مغناطیسی جداسازی و مقدار یونهای باقیمانده در محلول با به کارگیری طیفسنجی پلاسمای جفتشده القایی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند.

۸-۲ جذب-واجذب یونهای ۲²⁺ در حضور نانوجاذب Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA

رفتار جذبی وابسته به زمان یونهای $^{+2}$ Pb² با به کارگیری ۳۲ mg نانوجاذب Pb² در ML د $^{-2}$ GiO₂-TCT-PVA د ML یون فلزی (غلظت اولیه یون PH=V) در YT/۵۲ mg/L Pb²⁺ و در مدت زمان min ۳۵ در دمای محیط مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. پس از پایان فرایند جذب، نانوجاذب با به کارگیری آهنربای مغناطیسی جداسازی و محلول باقیمانده با به کارگیری طیف سنجی پلاسمای جفتشده القایی مورد بررسی قرار گرفت. سپس نانوجاذب جذاب Pb² و در مدی محیط الفی می محیط محیط محیط محیط مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. میس به کارگیری الفی سنجی پلاسمای جفتشده القایی مورد بررسی قرار گرفت. سپس بیانوجاذب جذاب زمان NT می محیط محیط محیط محیط محیو و محلول باقی مانده با به کارگیری معیو محیو محیو و محلول باقی مانده با به کارگیری به کارگیری محیط محیو محیو و محلول باقی مورد بررسی قرار محیو به مارگیری معیو محیو محیو محیو و محلول باقی مانده به کارگیری معناطیس محیو محیو و محلول باقی مانده با به کارگیری معیو محیو محیو و محلول باقی مانده با به کارگیری معیو محیو محیو و محیو و محلول باقی مانده با به کارگیری معیو محیو محیو و معیو و محیو و معیو و محیو و محی

۳ نتایج و بحث

۲-۳ تعیین مشخصه ترکیب Fe3O4@SiO2-TCT-PVA

طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) نمونههای سنتزی در دامنه ۵۰۰-cm ۳۷۰۰ در شکل ۲ نمایان است. ارتعاشات کششی پیوند Fe-O که با یک قله در ناحیه ۲۰۰ ۵۷۰ مشخص است سنتز موفقیت آمیز نانوذرات Fe₃O4 را در نمونههای سنتزی تأیید می کند [۳۷]. حضور قلهها در ناحیههای ۳۴۰۰ (ارتعاشات کششی O-H) و ۱۶۲۰ cm⁻¹) نشان-دهنده وجود گروههای هیدروکسی و مولکولهای آب در نانوذرات سنتزی است [۳۸]. پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا از طریق حضور قلههای جذبی در نواحی ۸۵۰ (ارتعاشات کششی متقارن پیوند Si-O-Si) و ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند Si-O-Si مشخص است Cm⁻¹ (شکل ۲۵) [۳۹]. حضور قلههای جذبی در نواحی ۲۹۵۴ (ارتعاشات کششی C-H)، ۱۴۴۴ (ارتعاشات خمشی CH₂) و ۷۰۲ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی C-Cl) مؤید عامل دار شدن نانوذرات Fe3O4@SiO2 با ۳-کلرومتوکسی پروپیل سيلان است (شكل ١c). حذف پيوند C-Cl و تشكيل پيوند C-N با حضور قله جذبی در ناحیه ¹-۱۳۵۴ تشکیل پیوند بین نانوذرات -Fe₃O4@SiO2 Cl و ۳–(۳-هیدروکسی-پروپیل آمینو)پروپانول را تأیید میکند (شکل ۲۵). حضور قلههای جذبی در ناحیه ۱۷۲۴، ۱۵۵۳، ^۲۰۰ ۱۵۱۲ (C=N)، ۱۴۸۱

(ارتعاشات خمشی C-H) و ۲۹۷۸-۲۷۸۱ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی C-H) نشاندهنده تشکیل نانوذرات سنتزی Fe₃O₄@SiO₂-TCT در ناحیه Fe₃O₄@SiO₂-TCT در ناحیه ۲۰۰۰ (شکل ۲۰). همچنین قله مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-C در ناحیه ۲۰۰۰ cm⁻¹ دیده میشود که با قله پهن Si-O-Si (ارتعاشات کششی نامتقارن) هم پوشانی دارد. وجود قلههای جذبی در ناحیههای ۵۷۳، ۱۰۸۵، ۱۴۷۱ و ۲۰m - ۲۹۳۱ دارد. وجود قلههای جذبی در ناحیههای ۲۹۳۵، ۲۰۸۵، ۲۰۷۱ و ۲۰m - ۲۹۳۱ ۲۹۷۵ که بهترتیب به پیوندهای Fe-O (کششی)، Si-O-Si (کششی نامتقارن)، C+2 (خمشی) و H-C (کششی) اختصاص دارند، سنتز موفقیت-آمیز نانوذرات C+۲ (خمشی) و Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA (ا نشان میدهند. علاوه بر این، قلههای مربوط به ارتعاشات کششی R=O در ناحیههای ۲۵۱۲، ۲۰۳۴ و Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA در ناحیههای ۲۵۲۲ مربوط به حلقه سیانوریک کلرید در ساختار -۱۵۲۳ (فریه TCT-PVA مربوط به حلقه سیانوریک کلرید در ساختار -۲۵۳۵@SiO₄ سنتز موفقیت آمیز مرحلهبه مرحله جاذب ResO4@SiO₂-TCT-PVA و فریه سنتز موفقیت آمیز مرحلهبه مرحله جاذب ResO4@SiO₂-TCT-PVA را



(b ،Fe₃O₄ (a شكل ۲ طيفسنجى فروسرخ تبديل فوريه نانوذرات (c ،Fe₃O₄@SiO₂-N(OH)₂ (d ،Fe₃O₄@SiO₂-Cl (c ،Fe₃O₄@SiO₂ Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA (f و Fe₃O₄@SiO₂-TCT



آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) بهمنظور بررسی ساختاری نانوذرات Fe3O4@SiO2،Fe3O4 و Fe3O4@SiO2-TCT-PVA انجام شد. وجود قله های پراش در زاویههای ۲۰/۱۵، ۳۵/۴۵، ۴۳/۱۵، ۵۷/۴۰ و ۶۲/۶۰ که به ترتیب به اندیسهای میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص دارند، حضور نانوذرات مگنتیت با ساختار اسپینل مکعبی معکوس اختصاص دارند، میکند (شکل (2020) را در نمونههای سنتزی تأیید میکند (شکل ۳). با پوشش سطحی نانوذرات 460 با لایه سیلیکا و در ادامه عاملدار

کردن سطحی با ترکیبات آلی بدون تغییر در موقعیت قلهها، از شدت قلهها کاسته شد (شکلهای ۳b,c). قله پهن در زاویه ۲۰۰–۱۰= 20 در نمودارهای XRD نانوذرات Fe₃O4@SiO2 و Fe₃O4@SiO2-TCT-PVA به نانوذرات سیلیکا و ترکیبات آلی ایجادشده بر روی نانوذرات مگنتیت اختصاص دارد (شکلهای mb,c). برای نانوذرات Fe₃O4@SiO2-TCT-PVA این قله پهن بهخاطر اثر تداخلی سیلیکا و مولکولهای آلی به زاویههای پایین تر منتقل شده است (شکل ۳۵).



و Fe₃O₄@SiO₂ (b ،Fe₃O₄ (a شكل ۳ پراش پرتوى ايكس نانوذرات سنتزى Fe₃O₄@SiO₂ -TCT-PVA (c

Figure 3 The XRD of a) Fe₃O₄, b) Fe₃O₄@SiO₂ and c) Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA

میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM) و میکرسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به منظور بررسی و ارزیابی اندازه و ریختار نمونه های سنتزی مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۴). براساس شکل ۴۵ نانوذرات مگنتیت دارای شکل تقریباً کروی با اندازه ذرات در دامنه ۲۰۰۳ هستند. براساس تصاویر FE-SEM نانوذرات هسته-پوسته Fe3O4@SiO2 و جاذب سنتزی دارای ساختاری کروی با اندازه ذرات ما ۲۵–۱۵ و ۵۵–۳۵ هستند (شکل (شکل ۴۵ تصویر TEM نانوذرات ۴۵–۱۵ و ۵۵–۳۵ هستند (شکل و ساختار تقریباً کروی را نشان می دهد که با مقادیر به دست آمده از معادله شرر هم خوانی دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نانوذرات فرات ۲۰ و ۲۰ ما ۲۵ را نشان می دهد که با مقادیر به دست آمده از معادله توزیع اندازه ذرات (TEM) به منظور بررسی و ارزیابی دامنه پراکندگی اندازه نرات تا و ساختار (SiO2) به منظور بررسی و ارزیابی دامنه پراکندگی اندازه نرات انجام شد. نتایج حاکی از آن است که این توزیع اندازه ذرات برای نمونه های Fe3O4@SiO2 و Fe3O4@SiO2 و Fe3O4 و Fe3O4@SiO2 را آن است که این توزیع اندازه درات برای نمونه های Fe3O4@SiO2 و Fe3O4 و SiO2 و Fe3O4 (آن ایم که این توزیع اندازه درات برای



 $\begin{array}{l} \textbf{Figure 4} \text{ The SEM images of a) Fe_3O_4@SiO_2 and c) Fe_3O_4@SiO_2-TCT-PVA. The TEM images of d) Fe_3O_4@SiO_2 and f) \\ Fe_3O_4@SiO_2-TCT-PVA. The DLS of g) Fe_3O_4@SiO_2, and i) Fe_3O_4@SiO_2-TCT-PVA. \\ \end{array}$

آزمون گرماوزنسنجی (TGA) بهمنظور بررسی و ارزیابی پایداری گرمایی نانوذرات سنتزی مطابق با شکل ۵۹ انجام گرفت. این نمودارها دو مرحله کاهش وزنی را نشان میدهند که مرحله اول در دامنه دمایی C° ۲۰۰-۵۰ اختصاص به حذف حلال، آب و گروههای هیدروکسی سطحی نانوذرات دارد [۴۰]. مرحله دوم کاهش وزنی در دمای بالای C° ۲۰۰ به حذف ترکیبات آلی روی نانوذرات هسته-پوسته Fe₃O₄@SiO₂ اختصاص دارند. این کاهش وزنی به ترتیب در نانوذرات سنتزی Fe₃O₄@SiO₂ اختصاص دارند. این کاهش و جاذب Fe₃O4@SiO₂-TCT .Fe₃O4@SiO₂ او ٪ ۲۲/۵ است. این نتایج میزان عاملدار شدن مرحلهبهمرحله نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی را مشخص میکند.

بهمنظور بررسی و ارزیابی نوع عناصر موجود در جاذب سنتزی از آزمون پراش انرژی پرتوی ایکس (EDX) استفاده شد (شکل BB). نتایج حاصل از

این آزمون حضور عناصر آهن، سیلیکون، اکسیژن، نیتروژن و کربن را در نمودار EDX نشان میدهد.

بهمنظور بررسی خاصیت مغناطیسی نمونههای سنتزی از مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) استفاده شد. این آزمون در دامنه میدانی VSM ۶- تا AOe + و در دمای محیط انجام شد (شکل ۴C). نتایج این آزمون نشان میدهد که مقدار مغناطش اشباع برای نانوذرات مگنتیت و جاذب میدهد که مقدار مغناطش اشباع برای با ۶۴/۸ و ۲۵/۹ emu VA/۹ emu/۶ و ۶۴/۸ است. همان گونه که از نمودار شکل ۵۵ مشخص است، با پوشش سطحی و عامل دار شدن نانوذرات ۲۵/۹ Ee3 با لایه سیلیکا و ترکیبات آلی، خصلت مغناطیسی در جاذب سنتزی Fe3O4 SiO2-TCT-PVA کاهش مییابد. با این وجود این نانوجاذب سنتزی خصلت مغناطیسی بالایی را از خود به نمایش میگذارد که توانایی جداسازی آسان و مؤثر از محلول را با استفاده از آهنربای مغناطیسی امکان پذیر می سازد (شکل Δ۵).



شکل ۵ (A) نمودارهای آزمون گرماوزنسنجی (TGA) برای a) نانوذرات Fe3O4@SiO2-TCT (c ،Fe3O4@SiO2-Cl (b ،Fe3O4@SiO2 (c ،Fe3O4@SiO2 و fe3O4@SiO2 (c ،Fe3O4@SiO2-Cl (b ،Fe3O4@SiO2)) نانوذرات a) نانوذرات (C) نمودار مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) نانوذرات (C) نمودار مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) نانوذرات A) Fe3O4@SiO2-TCT-PVA (c ، Fe3O4@SiO2-TCT-PVA) (c ، Fe3O4@SiO2-TCT-FE3O4@SiO2

Figure 5 (A) The TGA graph for a) $Fe_3O_4@SiO_2$, b) $Fe_3O_4@SiO_2$ -Cl, c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT and d) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA. (B) The EDX of $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA. (C) The VSM of a) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA at 300 K, and (D) The ability of adsorbent with the magnet

Pb²⁺ تأثير دوز جاذب بر ميزان جذب

به منظور بهینه سازی مقادیر جاذب، عملکرد جاذب در ۵۰mL محلول با غلظت اولیه ۷۲/۵۲ mg/L با استفاده از دامنه مقداری (۳۶ mg) در دمای محیط در راستای حذف سرب دوظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نمودار شکل ۶ نشان دهنده آن است که با افزایش مقدار جاذب میزان جذب یون فلزی افزایش می یابد. بیشینه جذب با به کارگیری ۳۲ mg جاذب اتفاق می افتد که منجر به حذف ٪۸۹ یون سرب می شود. با افزایش مقدار جاذب

تا mg ۳۲ میزان مکانهای فعال و دردسترس افزایش مییابد که منجر به حذف قابل توجهی از یون سرب خواهد شد. افزایش بیشتر از این مقدار با توجه به کاهش غلظت یون فلزی در محلول و احتمال کلوخگی و رشد ذرات جاذب منجر به حذف بیشتر +2b² نخواهد شد.



شکل $Pe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA در حذف يون Pb²⁺ Figure 6 The effect of adsorbent dosage of Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA on the Pb²⁺ recovery

Pb²⁺ تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب −۳

بهمنظور بهینهسازی مدت زمان تماس جاذب با یون ⁺²b2، مقدار mr ms جاذب در ۵۰ mL محلول با غلظت اولیه ۷۲/۵۲ mg/L در دامنه زمانی ۲۰ ۴۰–۵ در دمای محیط مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. با افزایش زمان تماس مطابق با نمودار شکل ۷، میزان جذب یون سرب دوظرفیتی افزایش مییابد تا هنگامی که به حالت تعادل میرسد. بیشترین حذف یون فلزی در



مدت زمان ۳۵ min از حضور جاذب Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA اتفاق می-



جدول ۲ بیشینه ظرفیت جذب نانوجاذب سنتزی در مقایسه با جاذبهای گوناگون در حذف یون فلزی سرب را نشان میدهد. این نتایج حاکی از آن است که نانوجاذب سنتزی دارای بیشینه ظرفیت جذب ۸ سار ۱۰۰ است که در مقایسه با جاذبهای دیگر مقداری قابلملاحظه است. از طرف دیگر، استفاده از مقادیر کم جاذب، توانایی همآرایی (Coordination) عالی با یون فلزی، قابلیت بازیابی و استفاده در چرخههای متوالی فرایند جذب از جمله ویژگیهای نانوجاذب سنتزی در مقایسه با بسیاری از جاذبهای دیگر است.

Adsorbent	Adsorption Capacity (mg/g)/Pb ²⁺	Ref.
Imprinted chitosan epichlorohydrin	30.5	[41]
Polyhydroxybutyrate-b-polyethyleneglycol-block copolymer	19.6	[42]
Na-Montmorillonite	9.58	[43]
Poly(2-hydroxyethylmethacrylate-N-vinyl imidazole)-cryogel	7.62	[44]
Meranti sawdust	3.19	[45]
CuO nanoparticles	3.31	[46]
Oryza sativa L. husk	8.6	[47]
Multi-walled carbon nanotubes	17.5	[48]
Fly ash	15.1	[49]
Thiol-functionalized cellulosic biomass	28.7	[50]
Acid activated bentonite	8.9	[51]
Poly2-hydroxyethyl methacrylate (PHEMA)	3.0	[52]
P. chrysosporium	12.3	[53]
Bamboo charcoal	25	[54]
Coir6	18.9	[55]
Fe ₃ O ₄ /cyclodextrin polymer	64.5	[56]
Iron oxide NPs	29.0	[28]
Magnetic Fe ₃ O ₄ baker's yeast biomass	89.2	[57]
Chitosan/magnetite NPs	63.3	[29]
Fe3O4@SiO2-TCT-PVA	100.8	The present study

جدول ۲ مقایسه ظرفیت جذب جاذبهای گوناگون در حذف یون سرب دوظرفیتی Table 2 The comparison between the various adsorbent in Pb²⁺ remova

۳-۴ قابلیت بازیابی و استفاده جاذب در چرخههای متوالی جذب-واجذب

توانایی بازیابی و استفاده مکرر در چرخههای متوالی جذب-واجذب فاکتور مؤثر و حیاتی برای جاذب پیشرفته است. از جمله موارد مهم در عملکرد اقتصادی جاذب، واجذب عالی به همراه ظرفیت جذب بالاست. بنابراین در پژوهش حاضر توانایی بازیابی و استفاده مجدد از نانوجاذب -Fe₃O4@SiO2 TCT-PVA در ۵ چرخه متوالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که کاهش جدی در فعالیت جاذب و توانایی جذب مشاهده نمی شود

که نشاندهنده پایداری و عملکرد عالی جاذب سنتزی است (شکل ۸). پس از انجام فرایند جذب ⁺²b²، جاذب با استفاده از آهنربای مغناطیسی جداسازی و با (۱ mol/L) (۰/۱ mol/L شسته و نهایتاً در دمای C^o ۷۰ خشک شد تا برای فرایندهای بعدی جذب مهیا شود.

شکل ۸۵، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوجاذب سنتزی بعد از چرخه چهارم بازیابی را نشان میدهد. تصویر مؤید کلوخگی و رشد ذرات تا دامنه حدودی nm ۶۵–۵۵ است. با این وجود، نانوجاذب در چرخه پنجم همچنان فعالیت قابلقبولی را از خود نشان میدهد و قابلیت استفاده مؤثر در فرایند جذبی بعدی با حذف ۸۱٪ یون ⁺²b2 را دارد.



شکل **A**) قابلیت بازیابی و استفاده مجدد جاذب در چرخههای متوالی جذب-واجذب و b) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری جاذب در چرخه پنجم بازیابی Figure 8 a) The ability of adsorption-desorption of nanoadsorbent and b) The TEM image after five cycles of adsorption-desorption

۴ نتیجهگیری

در کار حاضر، مولکولهای پلیوینیل الکل بارگذاریشده بر روی نانوذرات هسته-پوسته Fe₃O₄@SiO₂ سنتز شدند که ظرفیت جذب بالایی را در حذف یون ⁺²Pb از محلولهای آبی از خود نشان میدهند. حضور گروههای ناجوراتمی (Heteroatomic) فعال سطحی، نسبت سطح به حجم بالا و قدرت همآرایی بالا با یون فلزی منجر به ایجاد مکانهای جذبی فراوان بهمنظور حذف یونهای ⁺²Pb خواهد شد. همچنین استفاده از خواص مغناطیسی جاذب سنتزی و فنون جداسازی مغناطیسی بهعنوان راه مؤثر و مناسب به منظور برطرف کردن مشکلات جداسازی و صافش جاذبهاست. از طرف

دیگر استفاده از مقادیر کم جاذب، ظرفیت جذب بالا، سنتز آسان، امکان بازیابی و استفاده مجدد در چرخههای متوالی جذب-واجذب از دیگر مزایا و ویژگیهای نانوجاذب سنتزی است. با توجه به مزایای ذکر شده، این جاذب قابلیت استفاده در حذف یونهای فلزی سنگین از فاضلابها و پسابهای صنعتی را دارد.

۵ تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی پژوهشگاه نیرو که در انجام مراحل تحقیق حامی و یاریرسان ایشان بودند، کمال تقدیر و تشکر را دارند.

- Ahmad A., Hameed B., and Aziz N., Adsorption of Direct Dye on Palm Ash: Kinetic and Equilibrium Modeling, Journal of Hazardous Materials, 141(1), 70-76, 2007.
- 2. Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Noroozi Tisseh Z., and Ghahremanzadeh R., Removal of Copper and Chromium Ions from Aqueous Solutions with Magnetic Nanoparticles Functionalized with N-phosphonomethyl Amino Diacetic Acid, Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering, 7(1), 33-46, 2023.
- 3. Esmaeilpour M. and Ghahraman Afshar M., Magnetic Nanoadsorbent: Preparation, Characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper(II) from Aqueous Solutions, Applied Chemistry, 18(69), 11-20, 2023.
- 4. Luo X., Lei X., Xie X., Yu B., Cai N., Yu F., Adsorptive Removal of Lead from Water by the Effective and Reusable Magnetic Cellulose Nanocomposite Beads Entrapping Activated Bentonite, Carbohydrate Polymers, 151, 640-648, 2016.
- Asgharinezhad A.A.A., Esmaeilpour M., and Ghahraman Afshar M., Synthesis of Magnetic Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles Decorated with Polyvinyl Alcohol for Heavy Metal Ion Removal from Aqueous Solution, Chemical Papers, 78(6), 3799-3814, 2024.
- Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., and Kazemnejadi M., Preparation, Characterization, and Adsorption Properties of Bis-Salophen Schiff Base Ligand Immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles for Removal of Lead(II) from Aqueous Solutions, Applied Chemistry, 18(66), 125-146, 2023..
- Nolan E.M. and Lippard S.J., Tools and Tactics for the Optical Detection of Mercuric Ion, Chemical Reviews, 108(9), 3443-3480, 2008.
- Esmaeilpour M., Larimi A., Ghahraman Afshar M., and Faghihi M., Ethylenediaminetetraacetic Acid Coated Fe₃O₄@SiO₂ Nanocomposite: An Effective Adsorbent for the Removal of Copper ions from aqueous system, Applied Chemistry, 17(65), 45-54, 2023.
- Safir I., Ngo K.X., Abraham J.N., Ghahraman Afshar M., Pavlova E., and Nardin C., Synthesis and Structure Formation in Dilute Aqueous Solution of a Chitosan-DNA Hybrid, Polymer, 79, 29-36, 2015.
- Carmona M., Warchoł J., Lucas A.d., and Rodriguez J.F., Ion-Exchange Equilibria of Pb²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ ions for H⁺ on Amberlite IR-120 resin, Journal of Chemical & Engineering Data, 53(6), 1325-1331, 2008.
- 11. Rao M.M., Ramana D., Seshaiah K., Wang M., and Chien S.C., Removal of Some Metal Ions by Activated Carbon Prepared from Phaseolus Aureus Hulls, Journal of Hazardous Materials, 166(2-3), 1006-1013, 2009.
- 12. Niknam E., Ghahraman Afshar M., Ghaseminejad H., and Esameilpour M., Pharmaceutical Pollutants Removal by Using Electrochemical Oxidation Technique, Journal of Water and Wastewater (in Persian), 33(4), 71-81, 2022.

- 13. Gu J., Yuan S., Shu W., Jiang W., Tang S., Liang B., and Pehkonen S.O., PVBC Microspheres Tethered with Poly(3-sulfopropyl methacrylate) Brushes for Effective Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solution, Colloids and Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, 498, 218-230, 2016.
- 14. Esmaeilpour M., Larimi A., Asgharinezhad A., Ghahraman Afshar M., and Faghihi M., Silica Nanoparticles Extracted from Rice Husk and Functionalized with Dendrimer as an Effective Recyclable Adsorbent to Remove Divalent Cadmium from Aqueous Solutions, Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering, 6(1), 63-76, 2022.
- 15. Larimi A., Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Faghihi M., and Asgharinezhad A., EDTA-Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Magnetic Nanoadsorbent for Divalent Cadmium Removal from Aqueous Solutions, Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering, 5(3), 95-106, 2021.
- 16. Kazemnejadi M., Alavi S.A., Rezazadeh Z., Nasseri M.A., Allahresani A., and Esmaeilpour M., Fe₃O₄@SiO₂@Im[Cl]Mn(III)-Complex as a Highly Efficient Magnetically Recoverable Nanocatalyst for Selective Oxidation of Alcohol to Imine and Oxime, Journal of Molecular Structure, 1186, 230-249, 2019.
- 17. Soleimani M., Mahmodi M.S., Morsali A., Khani A., and Ghahraman Afshar M., Using a New Ligand for Solid Phase Extraction of Mercury, Journal of Hazardous Materials, 189(1-2), 371-376, 2011.
- Soleimani M., Ghaderi S., Ghahraman Afshar M., and Soleimani S., Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer as a Sorbent for Solid Phase Extraction of Bovine Albumin from Whey, Milk, Urine and Serum, Microchemical Journal, 100, 1-7, 2012.
- Sardarian A.R., Mohammadi F., and Esmaeilpour M., Dendrimer-Encapsulated Copper(II) Immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ NPs: A Robust Recoverable Catalyst for Click Synthesis of 1, 2, 3-Triazole Derivatives in Water under Mild Conditions, Research on Chemical Intermediates, 45, 1437-1456, 2019.
- Jansod S., Ghahraman Afshar M., Crespo G.A., and Bakker E., Phenytoin Speciation with Potentiometric and Chronopotentiometric Ion-Selective Membrane Electrodes, Biosensors and Bioelectronics, 79, 114-120, 2016.
- Soleimani M., Ghahraman Afshar M., and Ganjali M.R., High Selective Methadone Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer Carbon Paste Electrode Modified with Carbon Nanotubes, Sensor Letters, 11(10), 1983-1991, 2013.
- 22. Soleimani M., Ghahraman Afshar M., Shafaat A., and Crespo G.A., High-Selective Tramadol Sensor Based on Modified Molecularly Imprinted Polymer-Carbon Paste Electrode with Multiwalled Carbon Nanotubes, Electroanalysis, 25(5), 1159-1168, 2013.
- 23. Crespo G.A., Ghahraman Afshar M., and Bakker E., Reversible Sensing of the Anticoagulant Heparin with

مراجع

Protamine Permselective Membranes, Angewandte Chemie, 124(50), 12743-12746, 2012.

- 24. Chen Z., Geng Z., Zhang Z., Ren L., Tao T., Yang R., and Guo Z., Synthesis of Magnetic Fe₃O₄@C Nanoparticles Modified with–SO₃H and–COOH Groups for Fast Removal of Pb²⁺, Hg²⁺, and Cd²⁺ Ions, European Journal of Inorganic Chemistry, 2014(20), 3172-3177, 2014.
- 25. Ghahraman Afshar M., Crespo G.A., and Bakker E., Thin-Layer Chemical Modulations by a Combined Selective Proton Pump and pH Probe for Direct Alkalinity Detection, Angewandte Chemie, 127(28), 8228-8231, 2015.
- 26. Chi Y., Yuan Q., Li Y., Tu J., Zhao L., Li N., and Li X., Synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂–Ag Magnetic Nanocomposite Based on Small-Sized and Highly Dispersed Silver Nanoparticles for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol, Journal of Colloid and Interface Science, 383(1), 2012.
- Wang L., Liao R., and Li X., Layer-by-Layer Deposition of Luminescent Polymeric Microgel Films on Magnetic Fe3O4@SiO2 Nanospheres for Loading and Release of Ibuprofen, Powder Technology, 235, 103-109, 2013.
- 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.
- 29. Tran H.V., Dai Tran L., and Nguyen T.N., Preparation of Chitosan/Magnetite Composite Beads and Their Application for Removal of Pb(II) and Ni(II) from Aqueous Solution, Materials Science and Engineering: C, 30(2), 304-310, 2010.
- Taghizadeh M., Asgharinezhad A.A., Pooladi M., Barzin M., Abbaszadeh A., and Tadjarodi A., A Novel Magnetic Metal Organic Framework Nanocomposite for Extraction and Preconcentration of Heavy Metal Ions, and Its Optimization via Experimental Design Methodology, Microchimica Acta, 180, 1073-1084, 2013.
- 31. Taghizadeh M., Asgharinezhad A.A., Samkhaniany N., Tadjarodi A., Abbaszadeh A., and Pooladi M., Solid Phase Extraction of Heavy Metal Ions Based on a Novel Functionalized Magnetic Multi-Walled Carbon Nanotube Composite with the Aid of Experimental Design Methodology, Microchimica Acta, 181, 597-605, 2014.
- 32. Suleiman J.S., Hu B., Peng H., and Huang C., Separation/Preconcentration of Trace Amounts of Cr, Cu and Pb in Environmental Samples by Magnetic Solid-Phase Extraction with Bismuthiol-II-Immobilized Magnetic Nanoparticles and Their Determination by ICP-OES, Talanta, 77(5), 1579-1583, 2009.
- 33. Tassanapukdee Y., Prayongpan P., and Songsrirote K., Removal of Heavy Metal Ions from an Aqueous Solution by CS/PVA/PVP Composite Hydrogel Synthesized Using Microwaved-Assisted Irradiation, Environmental Technology & Innovation, 24, 101898, 2021.
- 34. 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.

- 35. Dindarloo Inaloo I., Esmaeilpour M., Majnooni S., and Reza Oveisi A., Nickel-Catalyzed Synthesis of N-(Hetero) Aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride, ChemCatChem, 12(21), 5486-5491, 2020.
- 36. Sardarian A.R., Eslahi H., and Esmaeilpour M., Copper(II) Complex Supported on Fe₃O₄@SiO₂ Coated by Polyvinyl Alcohol as Reusable Nanocatalyst in N-Arylation of Amines and N (H)-Heterocycles and Green Synthesis of ¹H-Tetrazoles, ChemistrySelect, 3(5), 1499-1511, 2018.
- 37. Sardarian A., Kazemnejadi M., and Esmaeilpour M., Functionalization of Superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles with a Cu(II) Binuclear Schiff Base Complex as an Efficient and Reusable Nanomagnetic Catalyst for N-Arylation of α -Amino Acids and Nitrogen-Containing Heterocycles with Aryl Halides, Applied Organometallic Chemistry, 35(1), e6051, 2021.
- 38. Esmaeilpour M., Javidi J., and Dehghani F., Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Dendrimer-Encapsulated Phosphotungstic Acid Nanoparticles Immobilized on Nanosilica for the Synthesis of 2 H-Indazolo[2,1-b] Phthalazine-Triones under Solvent-Free or Sonochemical Conditions, Journal of the Iranian Chemical Society, 13, 695-714, 2016.
- 39. Inaloo I.D., Majnooni S., Eslahi H., and Esmaeilpour M., N-Arylation of (Hetero) Arylamines Using Aryl Sulfamates and Carbamates via C–O Bond Activation Enabled by a Reusable and Durable Nickel (0) Catalyst, New Journal of Chemistry, 44(31), 13266-13278, 2020.
- 40. Sardarian A.R., Eslahi H., and Esmaeilpour M., Green, Cost-Effective and Efficient Procedure for Heck and Sonogashira Coupling Reactions Using Palladium Nanoparticles Supported on Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ by Polyvinyl Alcohol as a Highly Active, Durable and Reusable Catalyst, Applied Organometallic Chemistry, 33(7), e4856, 2019.
- Chen C.-Y., Yang C.-Y., and Chen A.-H., Biosorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) Ions by Cross-linked Metal-Imprinted Chitosans with Epichlorohydrin, Journal of Environmental Management, 92(3), 796-802, 2011.
- 42. Wadhwa S.K., Tuzen M., Kazi T.G., Soylak M., and Hazer B., Polyhydroxybutyrate-b-Polyethyleneglycol Block Copolymer for the Solid Phase Extraction of Lead and Copper in Water, Baby Foods, Tea and Coffee Samples, Food Chemistry, 152, 75-80, 2014.
- 43. Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., and Mentasti E., Adsorption of Heavy Metals on Na-Montmorillonite. Effect of pH and Organic Substances, Water Research, 37(7), 1619-1627, 2003.
- 44. Tekin K., Uzun L., Şahin Ç.A., Bektaş S., and Denizli A., Preparation and Characterization of Composite Cryogels Containing Imidazole Group and Use in Heavy Metal Removal, Reactive and Functional Polymers, 71(10), 985-993, 2011.

- 45. Zulkali M., Ahmad A., and Norulakmal N.H., Oryza sativa L. Husk as Heavy Metal Adsorbent: Optimization with Lead as Model Solution, Bioresource Technology, 97(1), 21-25, 2006.
- 46. Raul P.K., Senapati S., Sahoo A.K., Umlong I.M., Devi R.R., Thakur A.J., and Veer V., CuO Nanorods: A Potential and Efficient Adsorbent in Water Purification, Rsc Advances, 4(76), 40580-40587, 2014.
- 47. Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shukla S.S., and Dorris K.L., The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption—Removal of Lead and Comparison of Its Adsorption with Copper, Journal of Hazardous Materials, 84(1), 83-94, 2001.
- Saleh T.A., Agarwal S., and Gupta V.K., Synthesis of MWCNT/MnO₂ and Their Application for Simultaneous Oxidation of Arsenite and Sorption of Arsenate, Applied Catalysis B: Environmental, 106(1-2), 46-53, 2011.
- 49. Wang Y., Wang X., Wang X., Liu M., Wu Z., Yang L., Xia S., and Zhao J., Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution to Ni-doped Bamboo Charcoal, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(1), 353-359, 2013.
- Sée A., Talbot D., Abramson S., and Dupuis V., Magnetic Alginate Beads for Pb(II) Ions Removal from Wastewater, Journal of Colloid and Interface Science, 362(2), 486-492, 2011.
- Eren E., Afsin B., and Onal Y., Removal of Lead Ions by Acid Activated and Manganese Oxide-Coated Bentonite, Journal of Hazardous Materials, 161(2-3), 677-685, 2009.
- 52. Cho H., Oh D., and Kim K., A Study on Removal Characteristics of Heavy Metals from Aqueous Solution by Fly Ash, Journal of Hazardous Materials, 127(1-3), 187-195, 2005.
- 53. Moradi O., Aghaie M., Zare K., Monajjemi M., and Aghaie H., The Study of Adsorption Characteristics Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions onto PHEMA and P(MMA-HEMA) Surfaces from Aqueous Single Solution, Journal of Hazardous Materials, 170(2-3), 673-679, 2009.
- 54. Kabbashi N.A., Atieh M.A., Al-Mamun A., Mirghami M.E., Alam M., and Yahya N., Kinetic Adsorption of Application of Carbon Nanotubes for Pb(II) Removal from Aqueous Solution, Journal of Environmental Sciences, 21(4), 539-544, 2009.
- 55. Prasad G., Mahato T., Yadav S., and Singh B., Sulphur Mustard Vapor Breakthrough Behaviour on Reactive Carbon Systems, Journal of Hazardous Materials, 143(1-2), 150-155, 2007.
- Badruddoza A.Z.M., Shawon Z.B.Z., Tay W.J.D., Hidajat K., and Uddin M.S., Fe₃O₄/Cyclodextrin Polymer Nanocomposites for Selective Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater, Carbohydrate Polymers, 91(1), 322-332, 2013.
- 57. Xu M., Zhang Y., Zhang Z., Shen Y., Zhao M., and Pan G., Study on the Adsorption of Ca²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ by Magnetic Fe₃O₄ Yeast Treated with EDTA Dianhydride, Chemical Engineering Journal, 168(2), 737-745, 2011.