Tarbiat Modares University

Journal of
Applied Research in Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Application of $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles functionalized with glucosamine molecules as an adsorbent in removing cadmium ion

Mohsen Esmaeilpour [1*], Majid Ghahraman Afshar [1*], Milad Kazemnejadi [2]

[1] *Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran*

[2] *Chemistry Department, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran*

ARTICLE INFO

Received 2025-03-16
Revised 2025-05-03
Accepted 2025-05-04
Available online 2025-08-12
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Core-shell nanoparticles

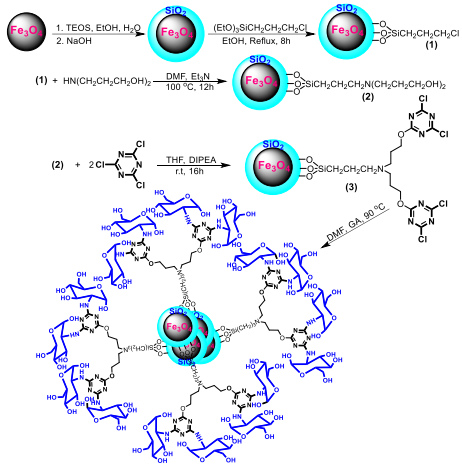
glucosamine

cadmium ion

solid phase extraction

adsorption

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: In this study, glucosamine-functionalized core–shell nanoparticles were synthesized. Subsequently, the nanoparticle synthesis was confirmed using various characterization techniques, and the synthesized nanoparticles were applied for heavy metal separation. To this end, $Fe_3O_4@SiO_2$ magnetic core–shell nanoparticles were synthesized via co-precipitation and Stöber methods. The core–shell nanoparticles were subsequently functionalized with cyanuric chloride and glucosamine. Glucosamine-functionalized nanoparticles were used as effective adsorbents for the removal of cadmium ions from aqueous solutions via solid-phase extraction.

Research approach: Morphological, structural, and magnetic properties, as well as particle size of the nanoparticles during synthesis, were investigated using transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), dynamic light scattering (DLS), and X-ray diffraction (XRD). Additional analyses included Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and vibrating sample magnetometry (VSM). Subsequently, the effects of various parameters—including adsorbent dosage, contact time, and solution pH—on adsorption performance were investigated.

Main results: The results indicated that the maximum cadmium adsorption capacity (145 mg/g) was achieved when 15 mg of adsorbent was added to 50 mL of solution with an initial concentration of 0.4 mmol/L over 18 minutes at pH 7. In addition, the synthetic nanoadsorbent was recycled and reused for six consecutive adsorption–desorption cycles using a magnet, without significant loss in adsorption performance. Glucosamine-functionalized core–shell nanoparticles are proposed as a promising technology for water and wastewater treatment, owing to their high adsorption capacity and reusability in sequential adsorption–desorption cycles.

* Corresponding author: mesmaeilpour@nri.ac.ir , mghahramanafshar@nri.ac.ir – ORCID: 0000-0002-5716-3615

Copyright@ 2025, The Authors. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی–پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

کاربرد نانو ذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دارشده با مولکول‌های گلوکزآمین به‌عنوان جاذب در حذف یون کادمیوم

محسن اسماعیل‌پور [۱،*]، مجید قهرمان افشار [۱،*]، میلاد کاظم‌نژادی [۲]

[۱] گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

[۲] گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در این تحقیق، نانو ذرات هسته-پوسته عامل‌دارشده با گلوکزآمین سنتز شد. در ادامه با به‌کارگیری روش‌های مشخصه‌یابی، اطمینان از سنتز این نانو ذرات صورت پذیرفت و در نهایت نانو ذرات سنتزی برای اهداف جداسازی فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفت. بدین منظور، نانو ذرات هسته-پوسته مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ با به‌کارگیری روش‌های هم‌رسوبی و اشتوبر سنتز شدند. در ادامه نانو ذرات هسته-پوسته با مولکول‌های سیانوریک‌کلرید و گلوکزآمین عامل‌دار شدند. نانو ذرات عامل‌دارشده با مولکول‌های گلوکزآمین به‌عنوان جاذبی مؤثر در حذف یون‌های فلزی کادمیوم به روش استخراج فاز جامد از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفتند.

روش تحقیق: ویژگی‌های مورفولوژی، اندازه ذرات، خصوصیات ساختاری و رفتار مغناطیسی نانو ذرات در طول مراحل سنتز، با استفاده از روش‌های تصویربرداری شامل میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، توزیع اندازه ذرات (DLS)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، آزمون توزین حرارتی (TGA)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. سپس تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل دوز جاذب، زمان تماس بر عملکرد جذبی و pH محلول بر میزان جذب مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

نتایج اصلی: نتایج نشان می‌دهد که بیشینه ظرفیت جذب کادمیوم توسط جاذب (۱۴۵mg/g) زمانی اتفاق می‌افتد که از ۱۵ میلی‌گرم جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول (غلظت اولیه ۰/۴mmol/L) در مدت زمان ۱۸ دقیقه و در pH=۷ استفاده شود. علاوه بر این نانوجاذب سنتزی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد در فرایندهای جذب-واجذب متوالی برای ۶ مرتبه با استفاده از مگنت مغناطیسی بدون کاهش جدی در فعالیت را دارد. نانو ذرات هسته-پوسته عامل‌دارشده با گلوکزآمین با توجه به ظرفیت بالای جذب و همچنین قابلیت کاربرد در چرخه‌های جذب-واجذب متوالی به‌عنوان روشی ایده‌ال برای اهداف تصفیه آب و پساب پیشنهاد می‌شود.

کلیدواژه‌ها

نانو ذرات هسته-پوسته

گلوکزآمین

یون کادمیوم

استخراج فاز جامد

جذب سطحی

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۲۶

بازنگری: ۱۴۰۴/۰۲/۱۳

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۱۴

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۵/۲۱

ISSN: 2588-5316

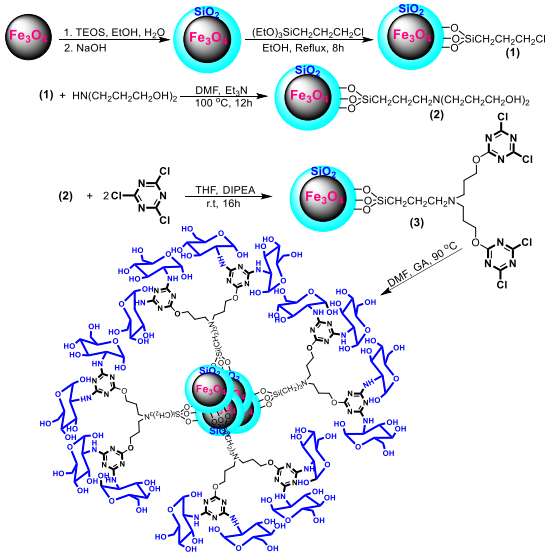
Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: mghahramanafshar@nri.ac.ir , mesmaeilpour@nri.ac.ir – ORCID: 0000-0002-5716-3615

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به‌صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

یون‌های فلزی سنگین با قابلیت تجمع زیستی در مواد غذایی و پایداری بالا خطرات جدی را برای سلامتی انسان‌ها و موجودات زنده ایجاد می‌کنند. این فلزات سمی، سرطان‌زا یا جهش‌زا بوده و حتی در غلظت‌های پایین نیز مشکلات اساسی ایجاد می‌کنند و از این‌رو به شدت مورد توجه جامعه جهانی قرار گرفته‌اند [۳-۱]. این فلزات در فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی کارخانه-های شیمیایی از قبیل پالایشگاه، پتروشیمی، خمیر کاغذ و کودسازی وجود داشته و منجر به اثرات سمی قابل توجه بر روی محیط اطراف خود خواهند شد [۷-۴]. کادمیوم از جمله فلزات سنگین و سمی است که تأثیرات مخربی بر سلامتی انسان‌ها ایجاد می‌کند. از جمله آسیب‌های ناشی از این فلز می-توان به آسیب به استخوان‌ها، اختلالات کبدی، گرفتگی عضله، نقص در اسکلت‌بندی و افزایش فشار خون اشاره کرد. این فلز در پساب‌ها و فاضلاب-های صنایعی نظیر معدن‌کاری، باتری‌سازی، آبکاری فلزات، تثبیت‌کننده‌ها و صنایع تولید رنگ و کودهای فسفاته یافت می‌شوند [۱۰-۸]. در سال‌های اخیر، به‌منظور بازیابی فلزات سنگین از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی از روش‌هایی همچون ته‌نشینی، انعقاد، تبخیر، فرایندهای غشایی، جذب، اسمز معکوس، تبادل یونی و روش‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شود. از بین روش‌های ذکرشده، استفاده از روش‌های جذبی به دلیل مزایا و ویژگی‌هایی از قبیل هزینه پایین، کارایی بالا، نگه‌داری ساده، مصرف انرژی کم، عملکرد آسان و ظرفیت جذب بالا به شدت در حذف یون‌های فلزی سنگین از پساب‌های صنعتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. گروه‌های عاملی مناسب نقش اساسی در توانایی و عملکرد جذب توسط جاذب ایفا می‌کنند؛ چرا که تشکیل کمپلکس‌های شیمیایی بین این گروه‌های عاملی و یون‌های فلزی، فرایند جذب را امکان‌پذیر می‌سازد[۱۵-۱۱]. بسیاری از جاذب‌های مورد استفاده از جمله زئولیت‌ها، رس‌ها، کربن فعال، رزین‌های تبادل یونی و سیلیکا دارای معایبی همچون ناپایداری مکانیکی و حرارتی، گزینش‌پذیری پایین، زمان جذب بالا و ظرفیت جذب پایین هستند [۲۰-۱۶]. بنابراین نیاز مبرم به استفاده از جاذب‌هایی با عملکرد بالا که معایب جاذب‌های پیشین را نداشته باشد به‌شدت احساس می‌شود. از این‌رو در سال‌های اخیر از نانو ذرات اکسید آهن عامل‌دار شده در راستای حذف یون‌های فلزی سنگین از آلودگی‌های محیطی استفاده شده است. در میان اکسیدهای آهن، نانو ذرات مگنتیت (Fe_3O_4) با توجه به خواص منحصر به فردشان از قبیل سمیت پایین، نسبت سطح به حجم بالا، سازگاری زیستی، خاصیت سوپرپارا مغناطیس و کاربردهای گسترده و مؤثر در زمینه‌های گوناگون توجهات بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۲۵-۲۱]. در سال‌های اخیر این نانو ذرات به‌طور گسترده‌ای در کاربردهایی نظیر تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، ذخیره‌سازی داده‌ها، سامانه‌های رهاسازی دارو، ژن درمانی هدفمند، رفتار هایپرترمی سلول‌های سرطانی، حسگرهای زیستی، زیست‌پزشکی، کاتالیزورها و جاذب‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۶, ۲۷]. همچنین، جداسازی مغناطیسی این نانو ذرات به‌عنوان جایگزین مؤثر و آسانی نسبت به روش‌های سانتریفیوژ و صافش مطرح شده است.با این حال، نانو ذرات Fe_3O_4 تمایل به انباشتگی، تجمع و کلوخه‌شدن دارند و محیط‌های اسیدی منجر به تخریب ساختاری و انحلال این ذرات خواهند شد. همچنین، این نانو ذرات مگنتیت در معرض اتمسفر هوا اکسید شده که منجر به تغییر ساختاری و کاهش خاصیت مغناطیسی آن‌ها می‌شود [۲۸-۳۲]. از این‌رو در راستای رفع این مشکلات از لایه‌های پوششی نظیر ترکیبات آلی (پلیمرها و سورفاکتانت‌ها)، مواد معدنی (سیلیکا، فلزات گران‌بها) و ترکیبات کربنی استفاده می‌کنند. در میان این لایه‌ها، استفاده از لایه سیلیکا به‌عنوان پایدارکننده که از تماس بین ذرات جلوگیری می‌کند و مانع از تجمع ذرات می‌شود بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. همچنین حضور لایه سیلیکاتی با توجه به گروه‌های هیدروکسیل آزاد سطحی امکان عامل‌دار کردن و اتصال ترکیبات آلی را فراهم می‌سازد [۳۶-۳۳]. از این‌رو با توجه به اهمیت نانو ذرات هسته-پوسته عامل‌دار شده به‌عنوان نانوجاذب و لزوم حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی، در پژوهش حاضر، در ابتدا نانو ذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ به‌ترتیب با گروه‌های تری‌اتوکسی سایلیل پروپیل‌کلرید، ۳-(۳-هیدروکسی-پروپیل آمینو)-پروپانول، تری‌کلرو تری-آزین و گلوکزآمین عامل‌دار شدند (شکل ۱). سپس خصوصیات جاذب سنتزی با به‌کارگیری آزمون‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری، توزیع اندازه ذرات، توزین حرارتی، پراش انرژی پرتو ایکس و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش مورد بررسی قرار گرفت. سرانجام، بهینه‌سازی مقدار جاذب، pH محلول، تأثیر زمان تماس بر میزان جذب، قابلیت بازیافت و عملکرد جاذب در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که پایداری بالای جاذب سنتزی، جداسازی آسان، ظرفیت جذب بالا، استفاده از مقادیر کم نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد منجر می‌شود که این نانوجاذب سنتزی به‌عنوان جاذبی مؤثر و قدرتمند به‌منظور حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها شناخته شود. همچنین بررسی‌های انجام شده توسط نویسندگان نشان می‌دهد که تاکنون مطالعه‌ای درخصوص کاربرد نانو ذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با گلوکزآمین برای حذف یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی گزارش نشده است و بر این اساس مطالعه حاضر متمایز از گزارش‌های قبل است.



شکل ۱ طرحواره سنتز مرحله به مرحله نانو جاذب سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA

Figure 1 Schematic of the step-by-step synthesis of the synthetic $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA nanosorbent

۲ بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده برای سنتز و بررسی عملکرد جذبی جاذب از شرکت مواد شیمیایی مرک و سیگما خریداری شدند. بررسی و ارزیابی اندازه ذرات و مورفولوژی نانو ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips EM208 صورت گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل HITACHI S-4160 به منظور بررسی مورفولوژی نانو ذرات استفاده شد. جهت شناسایی نوع عناصر موجود در نمونه، از دستگاه پراش انرژی پرتو ایکس مدل Philips scanning electron microscopy استفاده شد. از آزمون توزین حرارتی مدل Perkin Elmer instrument به منظور بررسی و ارزیابی پایداری حرارتی نانو ذرات سنتزی تحت گاز نیتروژن و با سرعت $^oC/min$ ۲۰ استفاده شد. از طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Shimadzu FT-IR 8300 برای بررسی مرحله به مرحله سنتزی و بررسی تأیید ساختاری نانو ذرات استفاده شد. از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (Meghnatis Daghigh Kavir Co., Iran) به منظور بررسی و ارزیابی خاصیت مغناطیسی نانو ذرات استفاده شد. از پراش پرتو ایکس (Bruker AXS D8-advance X-ray diffractometer) برای بررسی ساختاری نانو ذرات در طول موج ۱/۵۴۱۸nm و تابش Cu Kα استفاده شد. از دستگاه مدل HORIBA-LB550 برای بررسی توزیع اندازه ذرات استفاده شد. از پلاسمای جفت‌شده القایی مدل Varian, Vista-pro به‌منظور بررسی غلظت یون‌ها استفاده شد.

۲-۱ سنتز نانو ذرات $Fe_3O_4@SiO_2$

از روش هم‌رسوبی به منظور سنتز نانو ذرات مگنتیت استفاده شد. برای سنتز این نانو ذرات از فعال‌کننده سطحی پلی‌وینیل‌الکل ۱۵۰۰۰ (۱ گرم)، ۱/۳ گرم $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ (۴/۸ میلی‌مول)، ۰/۹ گرم $FeCl_2{\cdot}4H_2O$ (۴/۵ میلی-مول) و ۳۰mL آب مقطر استفاده شد. مخلوط حاصل در دمای ^oC۸۰ به مدت ۰/۵h تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس هگزامتیلن تترااَمین (HMTA) با غلظت ۱mol/L به‌صورت آهسته و قطره به قطره افزوده شد تا زمانی که مقدار pH به ۱۰ برسد و این مخلوط به مدت ۱۵min تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس این مخلوط در دمای ^oC۶۰ به مدت ۲h تحت چرخش مکانیکی شدید قرار گرفت. رسوبات سنتزی تشکیل شده با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی جداسازی و با اتانول و آب چندین مرتبه شسته و در نهایت در دمای ^oC۸۰ به مدت ۱۰h خشک شد [۳۷]. در راستای سنتز نانو ذرات هسته-پوسته از روش اشتوبر استفاده شد. بدین منظور ۰/۵ گرم مگنتیت به مخلوطی از ۵mL سود (۱۰w%)، ۵mL آب مقطر و ۵۰mL اتانول اضافه شد و سپس تترااتوکسی سیلان (۰,۲mL) آهسته آهسته به مخلوط حاصل افزوده و برای مدت ۳۰min تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس با به‌کارگیری مگنت مغناطیسی نانو ذرات هسته-پوسته سنتزی جداسازی و با آب مقطر و اتانول شسته شد. در نهایت این نانو ذرات در دمای ^oC۸۰ به مدت ۱۰h خشک شد [۳۸].

۲-۲ سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$-Cl

۱ گرم $Fe_3O_4@SiO_2$ در ۲۰ mL اتانول با استفاده از امواج فراصوت پراکنده شد و سپس ۰/۵mL از ۳-کلرو متوکسی پروپیل سیلان (۳ mmol) به آن اضافه شد و مخلوط حاصل تحت شرایط رفلاکس به مدت ۱۲h قرار گرفت. نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دارشده با ۳-کلرو متوکسی پروپیل سیلان با استفاده از مگنت مغناطیسی جداسازی و برای چندین بار با آب و اتانول شسته شد. در نهایت نانوذرات سنتزی در دمای ^oC۶۰ به‌مدت ۶h خشک شد.

۲-۳ نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دارشده با ۳-(۳-هیدروکسی-پروپیل آمین)-پروپان-۱-ال

به ۲۰mL دی‌متیل فرمامید و ۰/۴ mL تری‌اتیل‌آمین (۳mmol)، ۰/۴ mL ۳-(۳-هیدروکسی-پروپیل آمین)-پروپان-۱-ال (۳ میلی‌مول) اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۲h تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس به این مخلوط، ۱ گرم $Fe_3O_4@SiO_2$-Cl اضافه شد و در دمای ^oC۱۰۰ به مدت ۱۲h تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. رسوب حاصل با به‌کارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و با آب و اتانول شسته شد. در نهایت این نانوذرات سنتزی به مدت ۲h در دمای ^oC۷۰ خشک شدند.

۲-۴ سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT

در ابتدا مخلوط حاصل از ۱ گرم $Fe_3O_4@SiO_2$-$N(OH)_2$، ۱۵ mL تتراهیدروفوران و ml ۱ دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین (۶ mmol)، به‌منظور پراکنده‌شدن تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. به مخلوط حاصل ۱/۱ گرم سیانوریک‌کلرید (۶ mmol) اضافه شد و در دمای محیط به مدت ۱۶h تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی پس از جداسازی مغناطیسی با آب و اتانول شسته و در نهایت به مدت ۴h در دمای ^oC۷۰ خشک شد.

۲-۵ سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA

در ابتدا به ml ۲۰ دی‌متیل‌فرمامید، ۱ گرم $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT اضافه و مخلوط حاصل تحت امواج فراصوت به مدت ۱۵ min قرار گرفت. سپس ۰/۷۵ گرم گلوکزآمین به آن اضافه و مخلوط حاصل در دمای ^oC ۸۰ به مدت ۶h تحت چرخش مکانیکی شدید قرار گرفت. نانوذرات سنتزی پس از جداسازی با مگنت مغناطیسی با اتانول گرم شسته و نهایتاً در دمای ^oC ۶۰ خشک شد.

۲-۶ رفتار وابسته به زمان نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA در جذب یون‌های کادمیوم

به منظور بررسی و ارزیابی عملکرد جذبی نانوجاذب سنتزی در زمان‌های مختلف تماس، از ۵۰ میلی‌لیتر محلول یون کادمیوم (غلظت اولیه کادمیوم: ۰/۴ mmol/L)، ۱۵ میلی‌گرم جاذب، pH =۷، دمای محیط و بازه زمانی ۲۰-۲ دقیقه استفاده شد. پس از فرایند جذبی، جاذب با استفاده از مگنت مغناطیسی جداسازی شد و یون‌های باقی‌مانده موجود در محلول به منظور بررسی میزان جذب یون‌ها توسط جاذب با به‌کارگیری طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP) اندازه‌گیری شدند.

۳ بحث و نتایج

۳-۱ بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA

در ابتدا شناسایی و بررسی خصوصیات نانو جاذب سنتزی با به‌کارگیری

روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، آزمون توزین حرارتی (TGA) و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد بررسی قرار گرفت.

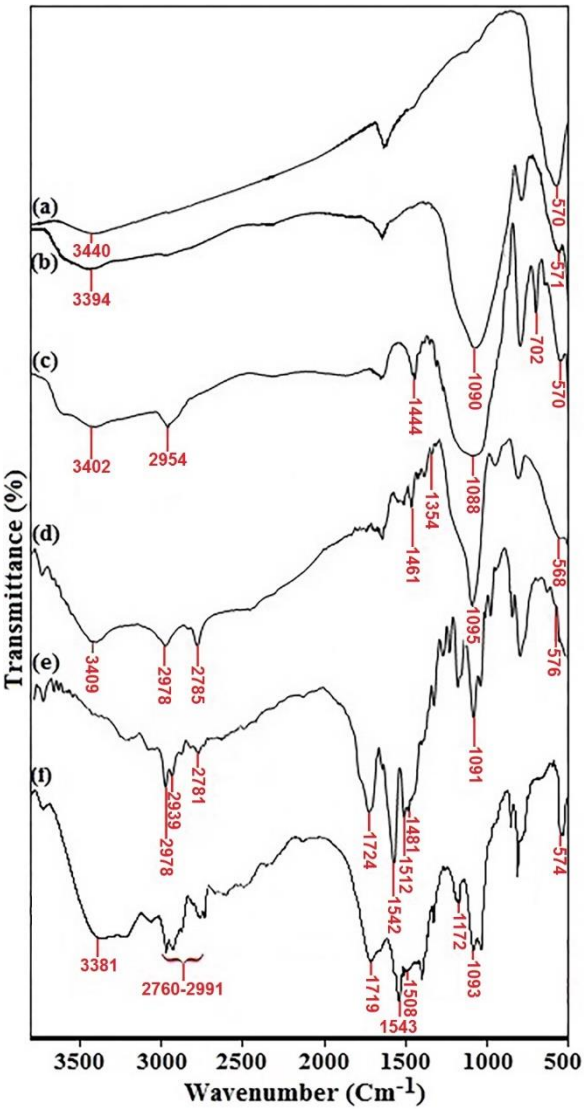
۳-۱-۱ طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

بررسی مرحله به مرحله سنتز و ارزیابی ساختاری نمونه‌های سنتزی با استفاده از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) انجام گرفت. ارتعاشات کششی پیوند Fe-O به‌صورت قله جذبی در ناحیه حدود cm^{-1} ۵۷۰ دیده می‌شود که تأییدکننده سنتز نانوذرات Fe_3O_4 است (شکل ۲a) [۳۹]. همچنین ارتعاشات کششی و خمشی پیوند O-H مربوط به مولکولهای آب و گروه‌های هیدروکسیل به‌صورت قله در نواحی ۳۴۰۰ و $1620cm^{-1}$ قابل مشاهده هستند [۴۰]. پس از پوشش نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا، قله‌هایی در نواحی حدود ۷۹۰ و $1090cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si مشاهده می‌شود که سنتز موفقیت‌آمیز ساختار هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ را تأیید می‌کند (شکل ۲b).

عامل‌دار شدن نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ با ۳-کلرو متوکسی‌پروپیل‌سیلان از طریق قله‌های جذبی در نواحی ۲۹۵۴، ۱۴۴۴ و $702cm^{-1}$ که به‌ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند C-N، ارتعاشات خمشی CH_2 و ارتعاشات کششی پیوند C-Cl اختصاص دارند مشخص است (شکل ۲c). حضور قله‌های جذبی در نواحی ۲۷۸۵-۲۹۷۸ (ارتعاشات کششی C-H)، ۱۴۶۱ (ارتعاشات خمشی CH_2) و $1354\ cm^{-1}$ (ارتعاشات کششی C-O) و همچنین حذف قله پیوند C-Cl عامل‌دارشدن نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$-Cl با مولکول ۳-(۳-هیدروکسیل-پروپیل آمین)-پروپان-۱-ال و سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$-$N(OH)_2$ را تأیید می‌کند (شکل ۲d). عامل‌دارشدن نانوذرات مرحله قبل با مولکول‌های سیانوریک‌کلرید از طریق ارتعاشات کششی پیوند C=N که به‌صورت قله‌هایی در نواحی ۱۷۲۴، ۱۵۴۲ و $1512cm^{-1}$ مشخص و قابل تأیید هستند (شکل ۲e). همچنین طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه در شکل ۲f قله جدیدی در ناحیه $1172\ cm^{-1}$ را نشان می‌دهد که اختصاص به گروه‌های آمینی در مولکول گلوکزآمین دارد که عامل‌دارشدن موفقیت‌آمیز این گروه را بر روی نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT و سنتز نانو جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA را نشان می‌دهند [۴۱].

۳-۱-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۳ پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتزی Fe_3O_4، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA را نشان می‌دهد. قله‌های پراش با اندیس‌های میلر (۴۴۰)، (۴۲۲)، (۴۰۰)، (۳۱۱) و (۲۲۰) که به‌ترتیب به زاویه‌های پراش ۵۷/۷°، ۵۳/۵°، ۴۳/۸°، ۳۴/۷° و ۳۱/۱° اختصاص دارند بیانگر ساختار اسپینل مکعبی نانوذرات مگنتیت (Fd3m) هستند (JCPDS card no. 01-075-0449). (شکل ۳a). با پوشش نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا از شدت قله‌ها کاسته می‌شود؛ بدون اینکه تغییری در موقعیت قله‌ها به‌وجود آید (شکل‌های ۳b,c) [۴۲]. حضور قله پهنی در زاویه پراش 2θ= ۱۰-۲۰° اختصاص به لایه سیلیکای آمورف (بی‌شکل) دارد. این قله با افزایش عامل دارشدن با مولکول‌های سیانوریک‌کلرید و گلوکوزآمین به‌خاطر اثر تداخلی بین سیلیکا و ترکیبات آلی سطحی به سمت زاویه‌های پراش پایین‌تر منتقل می‌شود (شکل ۳c).



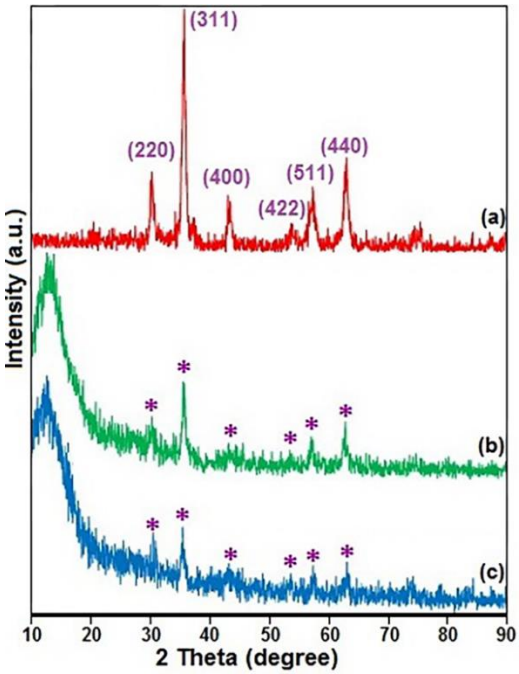
شکل ۲ آزمون FT-IR نمونه‌های سنتزی a) Fe_3O_4، b) $Fe_3O_4@SiO_2$ c) $Fe_3O_4@SiO_2$-Cl، d) $Fe_3O_4@SiO_2$-$(OH)_2$، e) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT و f) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA

Figure 2 FT-IR analysis of synthetic samples a) Fe_3O_4, b) $Fe_3O_4@SiO_2$, c) $Fe_3O_4@SiO_2$-Cl, d) $Fe_3O_4@SiO_2$-$(OH)_2$, e) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT and f) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA

۳-۱-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی-نشر میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و توزیع اندازه ذرات (DLS)

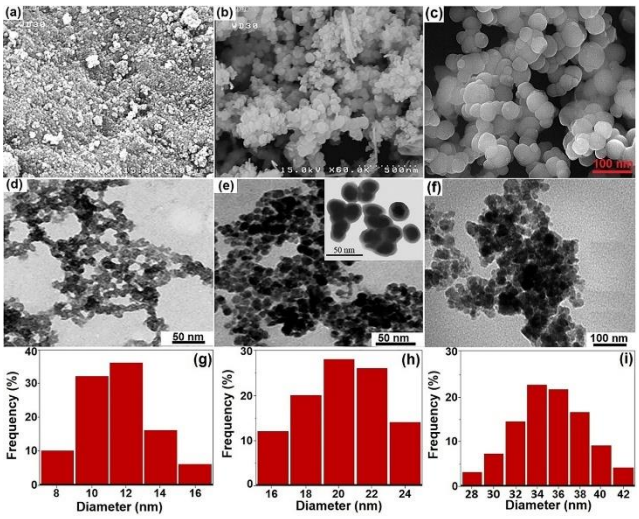
بررسی و ارزیابی اندازه و مورفولوژی نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه های میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و توزیع اندازه ذرات (DLS) انجام گرفت. شکل ۴ تصویر FE-SEM نانو ذرات Fe_3O_4 یکنواختی در مورفولوژی را نشان می‌دهد. همچنین براساس تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری اندازه میانگین ذرات حدوداً برابر با ۱۰ نانومتر است (شکل ۴d). پس از پوشش نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا، نانوذرات سنتزی دارای میانگین اندازه ذرات در حدود ۲۵-۱۵ نانومتر و ساختار تقریباً کروی شکل هستند (شکل‌های e و ۴b). این نتایج بیانگر حضور لایه سیلیکا با ضخامت حدود ۸nm در اطراف نانو ذرات

مگنتیت و تشکیل ساختار هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ است. پس از عامل دارشدن نانو ذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ با مولکول‌های گلوکزآمین، مطابق با تصاویر FE-SEM و TEM ذرات سنتزی دارای مورفولوژی منظم و یکنواخت با اندازه ذرات در دامنه nm ۴۵-۲۵ هستند (شکل f و۴c). همچنین شکل-های ۴g-i، نمودارهای توزیع اندازه ذرات برای نانوذرات سنتزی Fe_3O_4، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA را نشان می‌دهند که این نتایج بیانگر تمرکز ذرات در اندازه‌های ۱۲، ۲۰ و ۳۴nm است.



شکل ۳ آنالیز XRD نمونه‌های سنتزی a) Fe_3O_4، b) $Fe_3O_4@SiO_2$ و c) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA.

Figure 3 XRD analysis of synthetic samples a) Fe_3O_4, b) $Fe_3O_4@SiO_2$ and c) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA

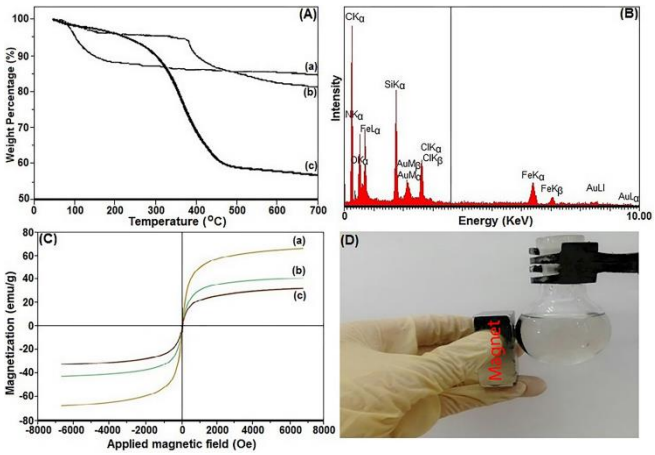


شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، عبوری و توزیع اندازه ذرات به ترتیب برای نمونه‌های a، d و g) Fe_3O_4، b، e و h) $Fe_3O_4@SiO_2$، c، f و i) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA.

Figure 4 Scanning electron microscope, transmission electron microscope, and particle size distribution images for samples a, d, and g) Fe_3O_4, b, e, and h) $Fe_3O_4@SiO_2$, c, f, and i) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA, respectively

۳-۱-۴ آزمون توزین حرارتی (TGA)

آزمون توزین حرارتی (TGA) به‌منظور بررسی پایداری نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$، $Fe_3O_4@SiO_2$-Cl و $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA در برابر حرارت مطابق با شکل ۴A انجام گرفت. مرحله اول کاهش وزنی زیر دمای ۲۰۰°C اختصاص به حذف حلال، آب و گروه‌های هیدروکسی دارد. کاهش وزنی مرحله دوم در بالای دمای ۲۰۰°C به تجزیه و حذف گروه‌های آلی از سطح نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ اختصاص دارند. براساس نمودارهای TGA میزان کاهش وزنی مرحله دوم مرتبط با ترکیبات آلی در نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$-Cl و $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA به‌ترتیب برابر با ۲۴/۳ و ۴۰٪/۲ است (شکل ۵Ab,c).



شکل ۵ A) نمودارهای توزین حرارتی نانوذرات a) $Fe_3O_4@SiO_2$، b) $Fe_3O_4@SiO_2$-Cl و c) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA، B) آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA، C) آنالیز VSM نانوذرات a) Fe_3O_4، b) $Fe_3O_4@SiO_2$ و c) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA و D) قابلیت جداسازی آسان با استفاده از یک مگنت مغناطیسی

Figure 5 A) Thermal analysis diagrams of a) $Fe_3O_4@SiO_2$, b) -Cl $Fe_3O_4@SiO_2$ and c) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA nanoparticles, B) X-ray energy dispersive analysis of $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA nanoparticles, C) VSM analysis of a) Fe_3O_4, b) $Fe_3O_4@SiO_2$ and c) $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA nanoparticles and D) easy separation capability using a magnetic magnet

۳-۱-۵ آزمون پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM)

در راستای بررسی عناصر موجود در جاذب سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA از آزمون پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شد. این آزمون مؤید وجود عناصر آهن، سیلیس، اکسیژن، نیتروژن و کربن در ساختار نانوجاذب سنتزی است (شکل ۵B).

بررسی و ارزیابی خاصیت مغناطش نمونه‌های سنتزی Fe_3O_4، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA با به‌کارگیری دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) در دمای ۳۰۰°K مطابق با شکل ۴C انجام گرفت. براساس نمودارها مقدار مغناطش اشباع نانوذرات سنتزی Fe_3O_4، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA به‌ترتیب برابر با ۶۴/۸، ۴۰/۳ و ۳۳/۲ emu/g است. با پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا و گروه‌های آلی و مولکول-های گلوکزآمین مقدار مغناطش اشباع کاهش می‌یابد. با این وجود نانوجاذب سنتزی همچنان خصلت مغناطیسی قابل‌توجهی را از خود نشان می‌دهد که

قابلیت جداسازی آسان با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی را امکان‌پذیر می‌سازد.

۳-۲ بررسی و ارزیابی عملکرد جاذب در جذب Cd^{2+}

۳-۲-۱ بررسی تأثیر pH در جذب Cd^{2+}

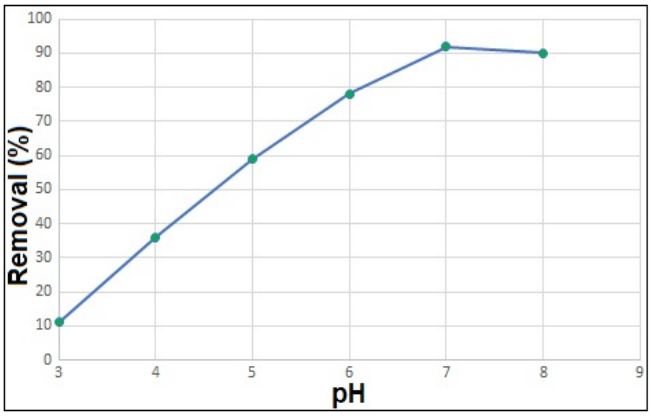
از جمله پارامترهای تأثیرگذار در حذف یون‌های فلزی از محلول و استخراج فلزات، pH است. نوسانات pH، شکل غالب یون فلزی را مشخص می‌کند و منجر به تغییر بار سطحی جاذب خواهد شد. از این‌رو در کار حاضر pH محلول در دامنه ۸-۳ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت و درصد حذف یون‌های فلزی از محلول با استفاده از رابطه ۱ تعیین شد:

$$\text{Removal\%} = \left(\frac{CA-CB}{CA}\right) \times 100 \qquad (۱)$$

C_A: غلظت اولیه Cd^{2+} در محلول استاندارد

C_B: غلظت باقی‌مانده Cd^{2+} در محلول پس از فرایند جذبی

مطابق با شکل ۶، با افزایش مقدار pH از ۳ به ۷، میزان جذب یون Cd^{2+} افزایش می‌یابد. در pHهای بالاتر (۷ و ۸)، به‌دلیل وجود جفت الکترون‌های آزاد در گروه‌های هتروآتمی، پدیده کئوردیناسیون این گروه‌ها با یون‌های فلزی به‌راحتی اتفاق می‌افتد که منجر به بیشینه جذب یون فلزی کادمیوم از محلول می‌شود. فرایند حذف یون‌های کادمیوم با جاذب سنتزی از طریق ایجاد پیوندهای کئوردیناسیونی هتروآتم‌های جاذب (گروه‌های آمینی یا هیدروکسی) با یون‌های هدف انجام می‌گیرد و بنابراین حذف این یون‌ها از طریق ایجاد کمپلکس‌های فلزی صورت می‌پذیرد.



شکل ۶ اثر pH محلول بر جذب Cd^{2+}

Figure 6 Effect of solution pH on Cd^{2+} adsorption

در pHهای پایین به‌دلیل پروتونه‌شدن گروه‌های هتروآتمی و ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین محل‌های مثبت در جاذب و یون‌های کادمیوم، این گروه‌ها نمی‌توانند با یون‌های فلزی کئوردینه شوند و در نتیجه میزان جذب پایین است. در pHهای بالای ۸، یون‌های فلزی به‌صورت نمک‌های هیدروکسی رسوب می‌کنند که نتیجه آن کاهش فرایند جذبی خواهد بود و از اینرو pHهای بالای ۸ مورد بررسی و ارزیابی قرار نگرفت.

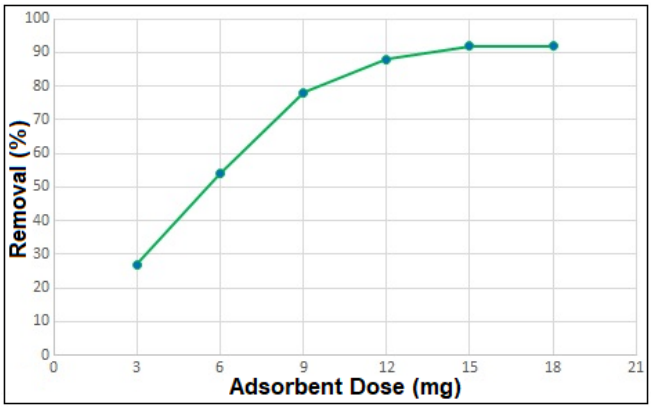
۳-۲-۲ بهینه‌سازی مقدار جاذب در حذف Cd^{2+} از محلول

به‌منظور بهینه‌سازی دوز جاذب در بهبود عملکرد جذبی، از مقادیر مختلف جاذب Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA در دامنه ۱۸-۳ میلی‌گرم در pH=۷ و ۵۰ میلی‌لیتر محلول Cd^{2+} (غلظت اولیه ۰/۴mmol/L) استفاده شد. براساس نتایج مشاهده شده از شکل ۷، بیشینه ظرفیت جذبی زمانی اتفاق می‌افتد که از ۱۵ میلی‌گرم جاذب استفاده شود که منجر به جذب ٪۹۲ یون Cd از محلول می‌شود. استفاده از مقادیر کمتر از ۱۵ میلی‌گرم باعث کاهش درصد جذب گردید و افزایش مقدار جاذب بیش از این مقدار، تأثیر چشمگیری در افزایش جذب داشت. بنابراین با افزایش مقدار جاذب تا ۱۵ میلی‌گرم تعداد مکان‌های در دسترس جاذب افزایش می‌یابد و افزایش بیشتر جاذب با توجه به ثابت بودن غلظت Cd^{2+} تأثیری بر جذب بیشتر نخواهد داشت.

مقدار فلز جذب شده روی جاذب با استفاده از معادله زیر قابل محاسبه است:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \qquad (۲)$$

در روابط فوق C_0 غلظت اولیه محلول شامل یون‌های فلزی، C_e غلظت تعادلی محلول شامل یون‌های فلزی بر حسب ppm ، V حجم محلول بر حسب لیتر و M مقدار جاذب بر حسب گرم است.

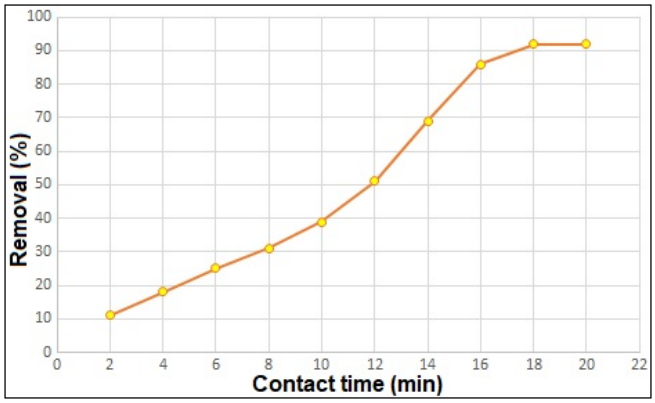


شکل ۷ بهینه‌سازی مقدار جاذب در حذف یون کادمیوم

Figure 7 Optimization of the amount of adsorbent in removal

۳-۲-۳ بهینه‌سازی زمان تماس جاذب در جذب Cd^{2+}

بررسی و ارزیابی زمان بهینه تماس جاذب با استفاده از ۱۵ میلی‌گرم Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA در ۵۰ میلی‌لیتر محلول Cd^{2+} با غلظت اولیه ۰/۴mmol/L در pH=۷ در دامنه زمانی ۲۰-۲ دقیقه در دمای محیط انجام گرفت. همانگونه که از شکل ۸ مشخص است، میزان جذب Cd^{2+} از محلول با افزایش زمان تماس جاذب تا ۱۸ دقیقه تا ٪۹۲ افزایش می‌یابد. نتایج حاکی از آن است که افزایش بیشتر زمان تماس (۲۰ دقیقه) در جذب بیشتر Cd^{2+} تأثیرگذار نیست.



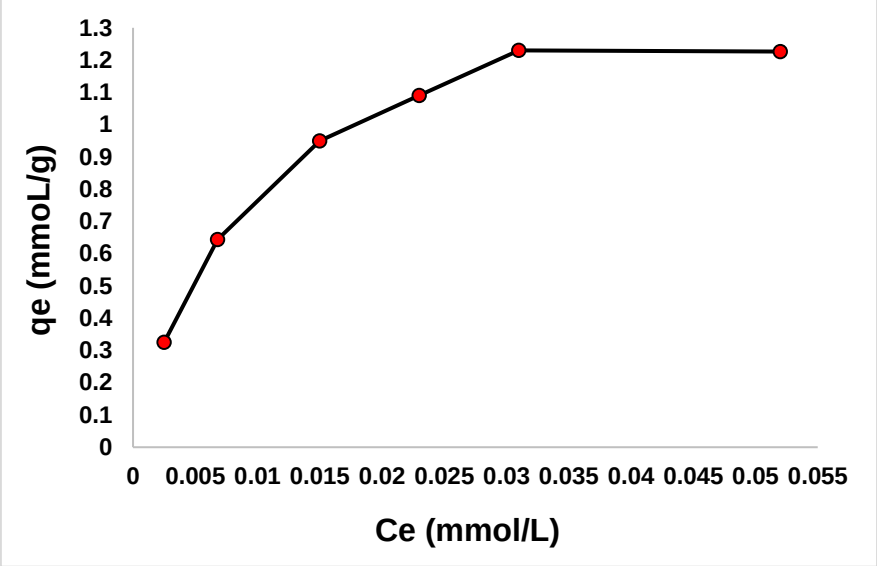
شکل ۸ بهینه‌سازی زمان تماس جاذب

Figure 8 Optimization of adsorbent contact time

۳-۲-۴ هم‌دماهای جذب

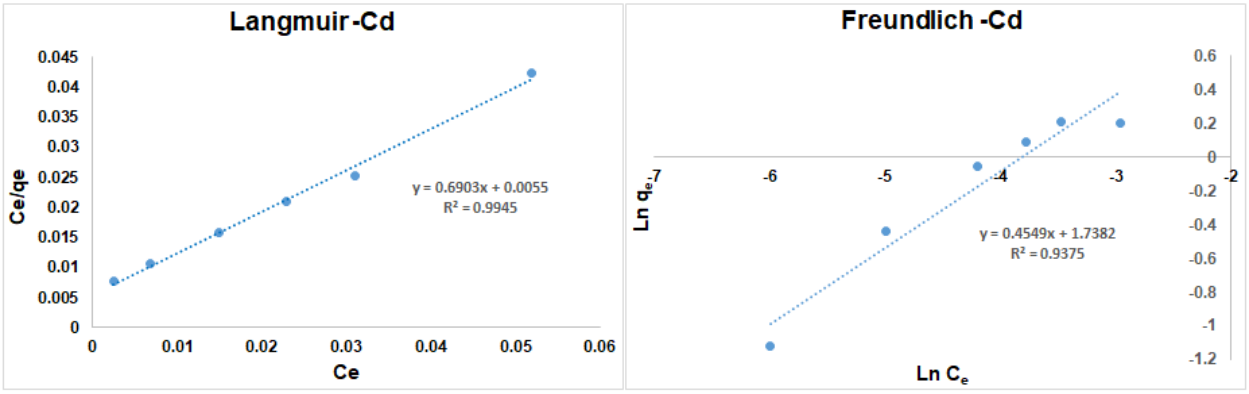
شکل ۹ هم دماهای جذب کادمیوم را با استفاده از جاذب Fe3O4@SiO2-TCT-GA نشان می‌دهد. شیب تند اولیه در شکل ۹ نشان می‌دهد که نانو جاذب تمایل زیادی به جذب یون‌های کادمیوم دارند.

به منظور وضوح بهتر سازوکار جذب، داده‌های تجربی با دو مدل جذب شامل لانگمویر و فروندلیچ مطابقت و نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شدند.



شکل ۹ هم‌دماهای جذب یون‌های Cd(II) توسط نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA

Figure 9 Adsorption isotherms of Cd(II) ions by $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA nanosorbent



شکل ۱۰ منحنی‌های هم‌دما با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در جذب یون‌های Cd(II)

Figure 10 Isothermal curves with Langmuir and Freundlich models in the adsorption of Cd(II) ions

پارامترهای مدل‌های هم‌دما لانگمویر و فروندلیچ در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقادیر R^2 در مدل هم‌دما لانگمویر بالاتر از مدل فروندلیچ است که جذب تک‌لایه همگن کادمیوم در سطح جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA را نشان می‌دهد. حداکثر ظرفیت جذب جاذب مطابق با نتایج جدول ۱ و مدل لانگمویر برابر با ۱/۲۹ mmol/g برای کادمیوم است.

جدول ۱ پارامترهای مدل هم‌دما لانگمویر و فرندلیچ

Table 1 Parameters of the Langmuir and Freundlich isotherm mode

یون فلزی	مدل لانگمویر			مدل فرندلیچ		
	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	n	K_F (mmol/g)	R^2
Cd(II)	1.29	185	0.995	2.46	4.5	0.938

۳-۲-۵ مقایسه جاذب‌ها با جاذب‌های گوناگون در مقالات علمی

بررسی عملکرد جاذب سنتزی با جاذب‌های گوناگون در مقالات علمی به‌منظور ارزیابی بیشینه ظرفیت جذب انجام گرفت. مطابق با نتایج موجود در جدول ۲، بیشینه ظرفیت جذبی جاذب سنتزی برابر با ۱۴۵ میلی گرم/گرم است که در مقایسه با جاذب‌های دیگر عملکرد بهتری را نشان می‌دهد. از دیگر ویژگی‌ها و مزایای این جاذب و وجه تمایز آن با جاذب‌های دیگر می‌توان به قدرت کئوردیناسیون بالا با فلز، استفاده از مقادیر کم، قابلیت جداسازی با میدان مغناطیسی، سرعت جذب بالا و توانایی استفاده در فرایندهای متوالی جذب-واجذب اشاره کرد.

۳-۲-۶ توانایی بازیابی و استفاده مجدد نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA

توانایی بازیابی و استفاده مجدد از جاذب در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب از جنبه‌های مهم و اساسی در حوزه‌های زیست محیطی، شیمی سبز و نیز از نظر اقتصادی به شمار می‌رود. بنابراین در پژوهش حاضر، جاذب سنتزی برای ۶ مرتبه در فرایندهای متوالی جذب-واجذب مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل نشان می‌دهد که کاهش قابل توجهی در فعالیت و

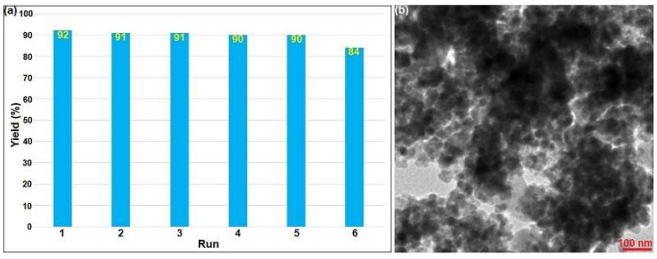
بیشینه ظرفیت جذب جاذب مشاهده نشده است (شکل ۱۱a). پس از انجام فرایند، جاذب سنتزی با استفاده از مگنت جداسازی و با اسید هیدروکلریدریک (۰/۱mol/L) شسته شد. پس از خشک شدن جاذب در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به منظور کاربرد در چرخه‌های پی‌درپی فرایند جذب-واجذب مورد استفاده قرار گرفت.

مطابق با شکل ۱۱b از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات بعد از چرخه ششم فرایند جذب-واجذب استفاده شد. این تصویر نشان می‌دهد که همچنان ذرات دارای مورفولوژی تقریباً کروی است و کلوخه شدن و تجمع در ذرات (به دلیل سطح ویژه بالا و وجود اثرات کوانتومی) مشهود است. با این وجود نانو جاذب سنتزی همچنان فعالیت و ظرفیت جذبی بالایی (۸۴٪) را در چرخه ششم فرایند جذبی از خود نشان می‌دهد.

جدول ۲ مقایسه عملکردی جاذب سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA با جاذب های مختلف در حذف Cd^{2+}

Table 2 Performance comparison of the synthetic $Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA adsorbent with different adsorbents in Cd^{2+} removal

Adsorbent	Adsorption Capacity q_m (mg/g)	References
γ-Fe_2O_3@CS	15.2	[43]
Oxidized granular activated carbon	5.73	[44]
Untreated Pinus halepensis sawdust	5.36	[45]
Ion-imprinted carboxymethyl chitosan-functionalized silica gel	20.7	[46]
Dithiocarbamated-sporopolleni	7.1	[47]
Activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls	15.7	[48]
Untreated coffee grounds	15.65	[49]
NaCl-TREATED Ceratophyllum demersum	35.7	[50]
Earthworm	14.59	[51]
Clarified sludge	36.26	[52]
Acid oxidized carbon nanotubes	46.3	[53]
Pinus halepensis sawdust	7.35	[45]
Activated carbon from Spartina Alterniflora	47.85	[54]
Alumina coated carbon nanotubes	27.21	[55]
Coal combustion ashes	2.0	[56]
Tirecarb 300	20.38	[57]
$Fe_3O_4@SiO_2$-TCT-GA	145	Presented



شکل ۱۱ a) قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب، b) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوجاذب بعد از چرخه ششم فرایند جذب

Figure 11 a) Recovery and reuse capability in successive adsorption-desorption cycles, b) Transmission electron microscope image of the nanoadsorbent after the sixth cycle of the adsorption process

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دارشده با مولکول‌های سیانوریک‌کلرید و گلوکزآمین سنتز شدند و به‌عنوان جاذبی مؤثر با عملکرد مطلوب در جذب Cd^{2+} مورد استفاده قرار گرفتند. جاذب سنتزی دارای مزایایی از قبیل سرعت جذب بالا، ظرفیت جذب عالی، استفاده از دوز پایین جاذب، توانایی بازیابی و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب است. بررسی نتایج بهینه‌سازی pH، مقدار جاذب و زمان تماس جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول Cd^{2+} مؤید آن است که بیشینه ظرفیت جذب (۹۲٪) زمانی اتفاق می‌افتد که از ۱۵ میلی‌گرم جاذب به مدت ۱۸ دقیقه در pH=۷ و در دمای محیط استفاده شود. بنابراین جاذب سنتزی قابلیت به‌کارگیری در حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها با بیشینه ظرفیت جذبی با توجه به اثربخشی و صرفه اقتصادی (قابلیت ۶ مرتبه بازیافت در فرایند جذبی) را دارد.

۵ تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از همکاری و مساعدت دانشگاه پیام نور استهبان و حمایت-های مالی پژوهشگاه نیرو مراتب تشکر و قدردانی را به عمل می‌آورند.

مراجع

1. Patra S., Roy E., Madhuri R., Sharma P. K., Removal and recycling of precious rare earth element from wastewater samples using imprinted magnetic ordered mesoporous carbon, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(8), 6910-6923, 2017.
2. Musielak M., Gagor A., Zawisza B., Talik E., Sitko R., Graphene oxide/carbon nanotube membranes for highly efficient removal of metal ions from water, *ACS applied materials & interfaces*, 11(31), 28582-28590, 2019.
3. Esmaeilpour M., Larimi A., Asgharinezhad A., Ghahramanafshar M., 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.
4. Zhang L., Yang S., Qian J., Hua D., Surface ion-imprinted polypropylene nonwoven fabric for potential uranium seawater extraction with high selectivity over vanadium, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(7), 1860-1867, 2017.
5. Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Magnetic Nanoadsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions, *Applied Chemistry Today*, 18(69), 11-20, 2023.
6. Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Noroozi Tisseh Z., 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.
7. Zandbaaf S., Khorrami M. R. K., Afshar M. G., Genetic algorithm based artificial neural network and partial least squares regression methods to predict of breakdown voltage for transformer oils samples in power industry using ATR-FTIR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 273, 120999, 2022.
8. Rahmani-Sani A., Singh P., Raizada P., Lima E. C., Anastopoulos I., Giannakoudakis D. A., Sivamani S., Dontsova T. A., Hosseini-Bandegharaei A., Use of chicken feather and eggshell to synthesize a novel magnetized activated carbon for sorption of heavy metal ions, *Bioresource Technology*, 297, 122452, 2020.
9. Xu L., Chen J., Wen Y., Li H., Ma J., Fu D., Fast and effective removal of cadmium ion from water using chitosan encapsulated magnetic Fe_3O_4 nanoparticles, *Desalination and Water Treatment*, 57(18), 8540-8548, 2016.
10. Niknam E., Naffakh-Moosavy H., Moosavifard S. E., Afshar M. G., Multi-shelled bimetal V-doped Co3O4 hollow spheres

Khorasheh F., Niknam E., Setayesh S. R., Incorporation of Fe in mixed CoCu-alkoxide hollow sphere for enhancing the electrochemical water oxidation performance, *Materials Today Chemistry*, 22, 100586, 2021.
26. Kazemnejadi M., Alavi S. A., Rezazadeh Z., Nasseri M. A., Allahresani A., Esmaeilpour M., Fe_3O_4@SiO_2@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.
27. Ray P. C., Size and shape dependent second order nonlinear optical properties of nanomaterials and their application in biological and chemical sensing, *Chemical reviews*, 110(9), 5332-5365, 2010.
28. Esmaeilpour M., Zahmatkesh S., Fahimi N., Nosratabadi M., Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified Fe_3O_4@SiO_2 nanospheres as an efficient and magnetically separable catalyst for Suzuki and Sonogashira cross-coupling reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4), e4302, 2018.
29. Zeng T., Yang L., Hudson R., Song G., Moores A. R., Li C.J., Fe_3O_4 nanoparticle-supported copper (I) pybox catalyst: magnetically recoverable catalyst for enantioselective direct-addition of terminal alkynes to imines, *Organic letters*, 13(3), 442-445, 2011.
30. Niknam E., Ghahraman Afshar M., Ghaseminejad H., Esamaeilpour M., Pharmaceutical Pollutants Removal by Using Electrochemical Oxidation Technique, *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)*, 33(4), 71-81, 2022.
31. Niknam E., Naffakh-Moosavy H., Afshar M. G., Electrochemical performance of Nickel foam electrode in Potassium Hydroxide and Sodium Sulfate electrolytes for supercapacitor applications, *Journal of Composites and Compounds*, 4(12), 149-152, 2022.
32. Safir I., Ngo K. X., Abraham J. N., Afshar M. G., Pavlova E., Nardin C., Synthesis and structure formation in dilute aqueous solution of a chitosan-DNA hybrid, *Polymer*, 79, 29-36, 2015.
33. Baig R. N., Varma R. S., Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis, *Chemical Communications*, 49(8), 752-770, 2013.
34. Sardarian A. R., Eslahi H., Esmaeilpour M., Green, cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized Fe_3O_4@ SiO_2 by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst, *Applied Organometallic Chemistry*, 33(7), e4856, 2019.
35. Zahmatkesh S., Esmaeilpour M., Javidi J., 1, 4-Dihydroxyanthraquinone–copper(II) supported on superparamagnetic Fe_3O_4@SiO_2: An efficient catalyst for *N*-arylation of nitrogen heterocycles and alkylamines with aryl halides and click synthesis of 1-aryl-1, 2, 3-triazole derivatives, *RSC Advances*, 6(93), 90154-90164, 2016.
36. Pankratova N., Crespo G. A., Afshar M. G., Crespi M. C., Jeanneret S., Cherubini T., Tercier-Waeber M.-L., Pomati F., Bakker E., Potentiometric sensing array for monitoring aquatic systems, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(5), 906-914, 2015.
37. Inaloo I. D., Majnooni S., Esmaeilpour M., Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles in a deep eutectic solvent: An efficient and recyclable catalytic system for the synthesis of primary carbamates and monosubstituted ureas, *European Journal of Organic Chemistry*, 2018(26), 3481-3488, 2018.
38. Esmaeilpour M., Javidi J., Fe_3O_4@SiO_2-imid-PMA^n Magnetic Porous Nanosphere as Reusable Catalyst for Synthesis of Polysubstituted Quinolines under Solvent-free Conditions, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 62(4), 328-334, 2015.

derived from metal organic framework for high performance supercapacitors, *Journal of Energy Storage*, 44, 103508, 2021.
11. Fang L., Xiao X., Kang R., Ren Z., Yu H., Pavlostathis S. G., Luo J., Luo X., Highly selective adsorption of antimonite by novel imprinted polymer with microdomain confinement effect, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63(5), 1513-1523, 2018.
12. Özdemir S., Yalçın M. S., Kılınç E., Preconcentrations of Ni (II) and Pb (II) from water and food samples by solid-phase extraction using Pleurotus ostreatus immobilized iron oxide nanoparticles, *Food Chemistry*, 336, 127675, 2021.
13. Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Kazemnejadi M., Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe_3O_4@SiO_2 nanoparticles for removal of lead (II) from aqueous solutions, *Applied Chemistry Today*, 18(66), 125-146, 2023.
14. Esmaeilpour M., Larimi A., Ghahramanafshar M., Faghihi M., Ethylenediaminetetraacetic acid coated Fe_3O_4@ SiO_2 nanocomposite: An effective adsorbent for the removal of copper ions from aqueous system, *Applied Chemistry Today*, 17(65), 45-54, 2023.
15. 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.
16. Lam K. F., Yeung K. L., McKay G., Efficient approach for Cd^{2+} and Ni^{2+} removal and recovery using mesoporous adsorbent with tunable selectivity, *Environmental science & technology*, 41(9), 3329-3334, 2007.
17. Soleimani M., Afshar M. G., Highly selective solid phase extraction of mercury ion based on novel ion imprinted polymer and its application to water and fish samples, *Journal of Analytical Chemistry*, 70, 5-12, 2015.
18. Soleimani M., Ghahraman Afshar M., 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(1), 674289, 2013.
19. Soleimani M., Ghaderi S., Afshar M. G., 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.
20. Soleimani M., Mahmodi M. S., Morsali A., Khani A., Afshar M. G., Using a new ligand for solid phase extraction of mercury, *Journal of hazardous materials*, 189(1-2), 371-376, 2011.
21. Norouzian R.-S., Lakouraj M. M., Preparation and heavy metal ion adsorption behavior of novel supermagnetic nanocomposite based on thiacalix [4] arene and polyaniline: conductivity, isotherm and kinetic study, *Synthetic Metals*, 203, 135-148, 2015.
22. Esmaeilpour M., Sardarian A. R., Jarrahpour A., Ebrahimi E., Javidi J., Synthesis and characterization of *β*-lactam functionalized superparamagnetic Fe_3O_4@SiO_2 nanoparticles as an approach for improvement of antibacterial activity of *β*-lactams, *RSC Advances*, 6(49), 43376-43387, 2016.
23. Ghahramanafshar M., Noroozi T. Z., Ghahremanzadeh R., Esmaeilpour M., Evaluation of the Performance of $MnFe_2O_4$ Nanoparticles Functionalized with N-Phosphonomethyl Amino Diacetic Acid as an Effective Magnetic Nanosorbent for the Removal of Ni(II), Pb(II), V(V) Ions from Aqueous Solutions, 2023.
24. Zandbaaf S., Khorrami M. R. K., Afshar M. G., Prediction of dielectric dissipation factor by ATR-FTIR spectroscopy based on multivariate calibration methods for transformer oil samples in power industry, *Infrared Physics & Technology*, 128, 104528, 2023.
25. Moradi M., Hasanvandian F., Afshar M. G., Larimi A.,

adsorption of cadmium from aqueous solutions, *Journal of hazardous materials*, 188(1-3), 29-36, 2011.
55. Liang J., Liu J., Yuan X., Dong H., Zeng G., Wu H., Wang H., Liu J., Hua S., 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.
56. Tajar A. F., Kaghazchi T., Soleimani M., Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells, *Journal of hazardous materials*, 165(1-3), 1159-1164, 2009.
57. Molino A., Erto A., Natale F. D., Donatelli A., Iovane P., Musmarra D., Gasification of granulated scrap tires for the production of syngas and a low-cost adsorbent for Cd(II) removal from wastewaters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(34), 12154-12160, 2013.
39. Esmaeilpour M., Sardarian A. R., Firouzabadi H., Theophylline supported on modified silica-coated magnetite nanoparticles as a novel, efficient, reusable catalyst in green one-Pot synthesis of spirooxindoles and phenazines, *ChemistrySelect*, 3(32), 9236-9248, 2018.
40. Kazemnejadi M., Nikookar M., Mohammadi M., Shakeri A., Esmaeilpour M., Melamine-Schiff base/manganese complex with denritic structure: an efficient catalyst for oxidation of alcohols and one-pot synthesis of nitriles, *Journal of colloid and interface science*, 527, 298-314, 2018.
41. Inaloo I. D., Majnooni S., Eslahi H., 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.
42. Sardarian A., Kazemnejadi M., Esmaeilpour M., Functionalization of superparamagnetic $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles with a Cu(II) binuclear Schiff base complex as an efficient and reusablenanomagnetic catalyst for *N*-arylation of α-amino acids and nitrogen-containing heterocycles with aryl halides, *Applied Organometallic Chemistry*, 35(1), e6051, 2021.
43. Ahmadi M., Niari M. H., Kakavandi B., Development of maghemite nanoparticles supported on cross-linked chitosan (γ-Fe_2O_3@CS) as a recoverable mesoporous magnetic composite for effective heavy metals removal, *Journal of Molecular Liquids*, 248, 184-196, 2017.
44. Huang X., Gao N.Y., Zhang Q.L., Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon, *Journal of Environmental Sciences*, 19(11), 1287-1292, 2007.
45. Semerjian L., Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated Pinus halepensis sawdust, *Journal of hazardous materials*, 173(1-3), 236-242, 2010.
46. Lü H., An H., Xie Z., Ion-imprinted carboxymethyl chitosan–silica hybrid sorbent for extraction of cadmium from water samples, *International journal of biological macromolecules*, 56, 89-93, 2013.
47. Ünlü N., Ersoz M., Removal of heavy metal ions by using dithiocarbamated-sporopollenin, *Separation and Purification Technology*, 52(3), 461-469, 2007.
48. Rao M. M., Ramana D., Seshaiah K., Wang M., 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.
49. Azouaou N., Sadaoui Z., Djaafri A., Mokaddem H., Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of hazardous materials*, 184(1-3), 126-134, 2010.
50. Jaafarzadeh N., Teymouri P., Babaei A. A., Alavi N., Ahmadi M., Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by NaCl-treated Ceratophyllum demersum, *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 13(4), 2014.
51. Wang Z., Shen D., Shen F., Wu C., Gu S., Equilibrium, kinetics and thermodynamics of cadmium ions (Cd^{2+}) removal from aqueous solution using earthworm manure-derived carbon materials, *Journal of Molecular Liquids*, 241, 612-621, 2017.
52. Naiya T., Bhattacharya A., Das S., Removal of Cd(II) from aqueous solutions using clarified sludge, *Journal of colloid and interface science*, 325(1), 48-56, 2008.
53. Kuo C.Y., Lin H.Y., Adsorption of aqueous cadmium(II) onto modified multi-walled carbon nanotubes following microwave/chemical treatment, *Desalination*, 249(2), 792-796, 2009.
54. Wang Z., Nie E., Li J., Zhao Y., Luo X., Zheng Z., Carbons prepared from Spartina alterniflora and its anaerobically digested residue by H_3PO_4 activation: Characterization and