

EDTA-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nano-adsorbent for divalent cadmium removal from aqueous solutions

Mohsen Esmaeilpour^{*1}, Afsanehsadat Larimi¹, Majid Ghahramanfar¹,
Morteza Faghihi¹, Aliakbar Asgharinezhad¹

¹ Assistant Professor; chemical and Process Engineering Department, Niroo
research Institute, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: In this study, EDTA-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nanocomposites with core-shell structure were synthesized to remove divalent cadmium ions from aqueous solutions.

Research approach: During the first step, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanosphere core-shell is synthesized using nano Fe_3O_4 as the core, TEOS as the silica source and PVA as the surfactant. This strategy relies on the covalently bonding of ethylenediaminetetraacetic acid to bis(3-aminopropyl)amine and cyanuric chloride functionalized magnetic nanoparticles. In the next step, characteristics of surface functional groups, crystal structure, magnetic properties, size and surface morphology of these nanoparticles were investigated, identified and analyzed using physico-chemical characterization techniques including Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), dynamic light scattering (DLS), vibration sample magnetometry (VSM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analyzer. The adsorbent, due to its magnetic property, could be simply separated from the reaction mixture by a permanent magnet and reused in five consecutive cycles without considerable loss in its activity.

Main results: To probe the nature of the adsorbent, various experiments were investigated like adsorbent dose and contact time were optimized. Kinetic studies and the effect of different amounts of adsorbent to remove divalent cadmium ions from aqueous solutions show a maximum adsorption of 94% at ambient temperature. Moreover, the recyclability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA was investigated in order to remove the divalent cation for successive adsorption-desorption cycles. All the results of studies show that the synthetic nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA is an effective, recyclable adsorbent with excellent performance for the removal of divalent cadmium.

key words

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite

Ethylene diamine
tetraacetic acid

Divalent cadmium

Effective removal

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

پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی - پلیمر

نانوجاذب مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با EDTA به منظور حذف کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی

محسن اسماعیل پور^{۱*}، افسانه سادات لاریمی^۱، مجید قهرمان افشار^۱، مرتضی فقیهی^۱، علی اکبر اصغری نژاد^۱

^۱ استادیار رشته مهندسی شیمی، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در این پژوهش، نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی $SiO_2@Fe_3O_4$ عامل‌دار شده با اتیلن دی‌آمین تتراسنتیک اسید با ساختار هسته-پوسته به منظور حذف یون‌های کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی سنتز شده و مورد بررسی قرار گرفتند.

روش تحقیق: در مرحله اول، نانوذرات کروی هسته-پوسته $SiO_2@Fe_3O_4$ با به کارگیری نانوذرات Fe_3O_4 به عنوان هسته، تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع سیلیکا و پلی‌وینیل‌الکل (PVA) به عنوان فعال‌کننده سطحی سنتز شدند. سپس در مرحله بعدی، خصوصیات گروه‌های عاملی سطحی، ساختار بلوری، خواص مغناطیسی، اندازه و ریختار سطحی این نانوذرات با به کارگیری طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM)، توزیع اندازه ذرات (DLS)، مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) و اندازه‌گیری سطح ویژه و تخلخل (BET) مورد بررسی، شناسایی و تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. به دلیل خصوصیات مغناطیسی جاذب، این نانوذرات قابلیت جداسازی ساده از مخلوط واکنش با به کارگیری مگنت مغناطیسی و استفاده مجدد در پنج چرخه متوالی بدون کاهش جدی در فعالیت را دارند.

نتایج اصلی: به منظور بررسی طبیعت جاذب، آزمایش‌های گوناگون همچون مقدار جاذب و زمان تماس بررسی و بهینه شدند. تأثیر مقادیر مختلف و زمان تماس جاذب به منظور حذف یون‌های کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی، مقدار جذب بیشینه ۹۴٪ را در دمای محیط نشان می‌دهد. تمامی نتایج مطالعات نشان می‌دهند که نانو کامپوزیت سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2$ -EDTA جاذبی مؤثر، قابل بازیافت با عملکرد عالی برای حذف کادمیوم دوظرفیتی است. همچنین قابلیت بازیافت $Fe_3O_4@SiO_2$ -EDTA به منظور حذف کاتیون دوظرفیتی برای چرخه‌های متوالی جذب-واحد مورد بررسی قرار گرفت.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال پنجم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۴۰۰، صفحه ۹۵-۱۰۶

کلمات کلیدی

نانو کامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2$

اتیلن دی‌آمین تتراسنتیک اسید (EDTA)

یون‌های فلزی سنگین

کادمیوم دوظرفیتی

حذف مؤثر

*مسئول مکاتبات:

Mesmaeilpour@nri.ac.ir

۱ مقدمه

یون‌های فلزی سنگین در پساب‌های صنعتی از لحاظ زیست‌محیطی و سلامتی انسان‌ها مشکلات و معضلات متعددی را به وجود می‌آورند. از این‌رو موضوع حذف یون‌های فلزی سنگین حائز اهمیت و پایش مداوم غلظت آن‌ها در محیط بسیار لازم و ضروری است [۱-۳]. در سالیان اخیر، روش‌های متعددی همچون فرایندهای زیستی و شیمی فیزیکی شامل جذب، تبادل یونی، ته‌نشست، جذب زیستی، اسمز معکوس، صافش و جداسازی‌های غشایی به‌طور گسترده‌ای به‌منظور خالص‌سازی آب از یون‌های فلزی سنگین با غلظت‌های بالا مورد مطالعه قرار گرفته است [۴-۶]. در میان این روش‌ها، تکنیک‌های جذبی به‌خاطر قابلیت به‌کارگیری ترکیبات متعدد زیست‌سازگار و هزینه‌های سنتزی پایین به‌شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین تأثیرگذاری یکنواخت و مؤثر به‌منظور حذف مقادیر ناچیز یون‌های فلزی سنگین از دیگر ویژگی‌های بارز فرایندهای جذبی است [۷-۹].

یکی از فلزات سنگین سمی که اخیراً تحقیقات گسترده‌ای به‌منظور جذب آن از پساب صورت پذیرفته است، کادمیوم است. نتایج مطالعه Singh و همکاران با عنوان حذف کادمیوم از محلول‌های آبی به‌وسیله جذب سطحی با استفاده از نانوکامپوزیت پلی‌آکریل امید اصلاح‌شده با صمغ-سیلیکا نشان داد که این جاذب به‌طور مؤثری در حذف کادمیوم عمل کرده، همچنین داده‌های تعادلی فرایند جذب از مدل لانگمویر با مقدار ضریب همبستگی ۰/۹۹ پیروی می‌کند و مقادیر ضرایب همبستگی برای هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ به‌ترتیب ۰/۹۹ و ۰/۸۳ است [۱۰]. Ferguson و همکارانش سیلیس متخلخل سلسله‌مراتبی S8 و سیلیس متخلخل شش‌ضلعی S12 و S16 را با روش قالب‌بندی غیرمعمول به‌کمک ماده سطح‌فعال تهیه کردند. آن‌ها همچنین مواد سیلیس متخلخل عامل‌دار شده با منافذ و ریختار قابل تنظیم با پیوند لیگاند‌های مونوآمینو، دی‌آمینو یا تری‌آمینو را سنتز کردند. نتایج نشان می‌دهد که توانایی جاذب‌ها با ساختار منافذ، چگالی منافذ و دسترسی به گروه‌های آمینی پیوندی مرتبط است و سیلیکا عامل‌دار شده با مونوآمین (S16-1N) می‌تواند به‌طور کامل Cd(II) را حذف کند [۱۱]. همچنین معینان و همکارانش سیلیکای تولید شده از زائادات کشاورزی را برای حذف Cd(II) به‌کار گرفتند. در این پژوهش تجربی، برای تولید سیلیکا از شلتوک برنج از پیش تصفیه‌ی اسیدی با استفاده از آب لیمو و سرکه سیب به عنوان ماده‌ی اسیدی ضعیف و سپس تصفیه‌ی حرارتی استفاده شد. کارایی جاذب‌های تولیدی تحت شرایط متفاوتی از نظر pH، غلظت فلز، دز جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت. حداکثر بازده حذف

کادمیوم در pH برابر با ۶، با استفاده از ۳ گرم جاذب در هر لیتر و پس از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه برای غلظت کادمیوم ۵ میلی‌گرم در لیتر برای سیلیکای تولید شده با زائادات آب لیمو و تولید شده با زائادات سرکه سیب به ترتیب برابر ۶۱ و ۵۸ درصد به‌دست آمد و نمودارهای جذب با مقدار ضریب همبستگی بیش از ۰/۹۹ از هم‌دمای فروندلیچ تبعیت کردند [۱۲].

نانوجاذب‌ها از مباحث داغ روز در حوزه جذب یون‌های فلزی به‌ویژه Cd(II) هستند. امروزه نانوذرات اکسیدی آهن به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان طبقه‌ای جاذب از دیدگاه کاربردهای نظری و کاربردی مورد توجه قرار گرفته‌اند که توانایی‌های شگرف خود را در تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، حسگرهای گازی، جاذب‌های زیست‌سازگار، ترکیبات کاتالیستی، تبادل‌گرهای یونی و جاذب‌ها نشان می‌دهند [۱۳-۱۵]. از میان نانوذرات اکسید آهن، نانوذرات مغناطیسی مگنتیت (Fe_3O_4) به‌دلیل خصوصیات فیزیکی بی‌نظیرشان همچون سمیت پایین، کوچکی ذرات، خلصت مغناطیسی بالا، نسبت سطح به حجم بالا و فرایندهای جداسازی آسان با به‌کارگیری یک میدان مغناطیسی در میان محققان مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۶، ۱۷]. با این وجود فعالیت سطحی این نانوذرات اکسیدی منجر به تمایل آن‌ها به کلوخه شدن و کاهش کاربردهای آن‌ها می‌شود. علاوه بر این، وقتی نانوذرات Fe_3O_4 در معرض اتمسفر قرار می‌گیرند به‌خاطر گروه‌های فعال‌کننده سطحی اکسید می‌شوند. شرایط اسیدی نیز یک محیط نامناسب برای این نانوذرات محسوب می‌شود. به‌دلیل اینکه این ذرات مستعد حل شدن تحت چنین شرایطی هستند [۱۸-۲۰]. از این‌رو به‌کارگیری پایدارکننده‌ها به‌عنوان یک لایه و پوشش به‌منظور کنترل اندازه و جلوگیری از رشد ذرات بسیار لازم و ضروری است. در میان پایدارکننده‌ها، پوشش با لایه سیلیکا به‌عنوان پایدارکننده که از تماس بین نانوذرات جلوگیری می‌کند در سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. علاوه بر این گروه‌های هیدروکسیل آزاد روی سطح لایه سیلیکا یک محیط مناسب به‌منظور اتصال مولکول‌های عاملی گوناگون برای کاربردهای ویژه‌ی متعدد هستند [۲۱].

از این‌رو یکی از ساختارهای مهم نانوذرات، ساختار هسته-پوسته است. در یک نانوساختار، این اتم‌های سطح هستند که نقش اصلی را ایفا می‌کنند و معمولاً اتم‌هایی که در مرکز یک نانوتوده قرار می‌گیرند نقش عملکردی مستقیم ندارند. به‌وسیله سنتز نانومواد با ساختارهای هسته-پوسته با ترکیب‌های مختلف، می‌توان زیست‌سازگاری، آبدوستی یا آب‌گریزی سطحی و نیز پیوند آن‌ها با مولکول‌های زیستی را بهبود بخشید. نانوذرات هسته-پوسته به روش‌های گوناگونی تولید می‌شوند که عبارتند از قالب‌گیری

اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در ۸۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. سپس، هگزامتیلن تتراآمین (HMTA) (۱ مول/لیتر) قطره قطره با هم‌زدن شدید برای تولید محصول جامد سیاه تا زمانی که $\text{pH}=10$ برسد، اضافه شد. مخلوط حاصل در حمام آب به مدت ۲ ساعت در ۶۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد و محصول جامد سیاه صاف شد و با اتانول سه بار شسته شده و پس از آن در ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد. سپس، نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (۵۰ میلی‌لیتر)، آب مقطر (۵ میلی‌لیتر) و تتراآتوکسی سیلان (TEOS) (۰/۲ میلی‌لیتر) پراکنده شد و به دنبال آن ۵ میلی‌لیتر NaOH (۱۰ درصدوزنی) قطره‌قطره به آن اضافه شد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. سپس محصول $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ توسط آهن‌ربای خارجی از هم جدا شد و با آب مقطر و اتانول برای سه بار شسته شد و در ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد [۲۳].

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

نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (۱ گرم) سنتز شده در مرحله قبل در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول با به‌کارگیری امواج فراصوت پراکنده شدند و سپس ۰/۲۵ میلی‌لیتر ۳-آمینوپروپیل‌تری‌آتوکسی-سیلان (۱ میلی‌مول، ۰/۲۳۴ میلی‌لیتر) به آن اضافه شد. سپس مخلوط حاصل تحت شرایط رفلکس به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت تا نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی به‌دست آیند. سپس نانوذرات سنتزی با به‌کارگیری میدان مغناطیسی خارجی جدا شدند و به‌منظور حذف گونه‌های واکنش‌نداده چندین بار با آب و اتانول شسته شد. نهایتاً نانوذرات سنتزی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک شد [۲۴].

۲-۴ سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ عامل‌دار شده با تری‌کلرو تری‌آزین $(\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT})$

۱ گرم از نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ در ۱۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران (THF) پراکنده شد و سپس تری‌کلرو تری‌آزین (TCT، ۱ میلی‌مول، ۰/۱۸۵ گرم) و دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین (DIPEA، ۱ میلی‌مول، ۰/۱۷ میلی‌لیتر) به آن اضافه شد و این مخلوط به مدت ۱۶ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ عامل‌دار شده با تری‌کلرو تری‌آزین با به‌کارگیری آهن‌ربا جمع‌آوری و چندین بار با آب و اتانول شسته شد و نهایتاً در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت خشک شد.

۲-۵ سنتز نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-NH}_2$

در ابتدا نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ سنتزی در ۵

سخت رسوب بخار شیمیایی، قالب‌گیری نرم مانند میسل، میکرومولسیون، سل-ژل، دندریمر و روش‌های جدیدتر استفاده از قالب‌های فداشونده جانیشینی [۲۲]. بنابراین در این پژوهش پس از آماده‌سازی نانوذرات مگنتیت به روش هم‌رسوبی، نانوذرات مگنتیت محصور در پوشش سیلیکای غیرمتخلخل با استفاده از روش ساده و دقیق سل-ژل (روش استور) تولید شدند. سپس این نانوذرات هسته پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با اتیلن دی‌آمین تترااستیک اسید عامل‌دار شدند (طرح ۱) و خصوصیات آن‌ها با به‌کارگیری فنون FT-IR، XRD، VSM، TEM، FE-SEM، DLS مورد بررسی قرار گرفت. سپس مقادیر مختلف جاذب و عملکرد آن بروی جذب و ظرفیت جذب به‌عنوان یک عامل از زمان تماس (جذب سینتیکی) در جهت حذف یون‌های کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

۲ تجزیه

۲-۱ مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت‌های موادشیمیایی مرک و آلدریچ خریداری شدند. همه مواد دیگر در درجه تجزیه‌ای هستند و بدون تخلیص اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف فروسرخ تبدیل‌فوریه (FT-IR) از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Shimadzu FT-IR 8300 انجام شد و قرص‌ها از نمونه‌های مورد آزمایش و نمک KBr ایجاد شد. طرح پراش پرتوی ایکس توسط دستگاه Bruker AXS D8 با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5418$) ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در میکروسکوپ انتقال الکترونی فیلیپس EM208 با افزایش ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت به‌دست آمد و پراش نور دینامیکی (DLS) با دستگاه HORIBA-LB550 به‌دست آمد. نانوذرات سنتزی با استفاده از ارتعاش فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول پخش شدند و یک قطره از این امولسیون برای تحلیل TEM بر روی شبکه مس پوشش داده شده با کربن قرار گرفت. ریختار سطحی نانوذرات با به‌کارگیری دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. سطح BET و تخلخل کاتالیزور از جذب-واجذب هم‌دمای نیتروژن با روش (Brunauer-) Emmett-Teller (BET) مشخص شد و تعیین اندازه حفره توزیع به‌وسیله‌ی روش Barrett Joyner-Halenda (BJH) به‌دست آمد. غلظت یون‌ها با استفاده از طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی محاسبه شد.

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

به مخلوطی از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۱/۳ گرم، ۴/۸ میلی‌مول) و پلی‌وینیل الکل (۱ گرم، PVA 15000، فعال‌کننده سطحی) در ۱۵ میلی‌لیتر آب، ۰/۹ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۴/۵ میلی‌مول) حل شده در ۱۵ میلی‌لیتر آب

جداسازی شده و با استون، سدیم کربنات (0.1 mol/l) و آب مقطر شسته شد و در دمای 60 درجه سانتی گراد خشک شد (شکل 1) [23].

۲-۷ رفتار وابسته به زمان نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ در جذب یون های کادمیوم

رفتار جذبی وابسته به زمان یون های کادمیوم دوظرفیتی با به کارگیری 12 میلی گرم نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA در 50 میلی لیتر محلول یون کادمیوم (غلظت اولیه 0.2 mmol/L کادمیوم دوظرفیتی) در دمای محیط و در بازه زمانی 20-2/5 دقیقه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. سپس نانوذرات مغناطیسی جاذب با به کارگیری آهن ربای مغناطیسی جداسازی و مقدار یون های باقی مانده در محلول با استفاده از طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی تحلیل شدند.

۳ نتایج و بحث

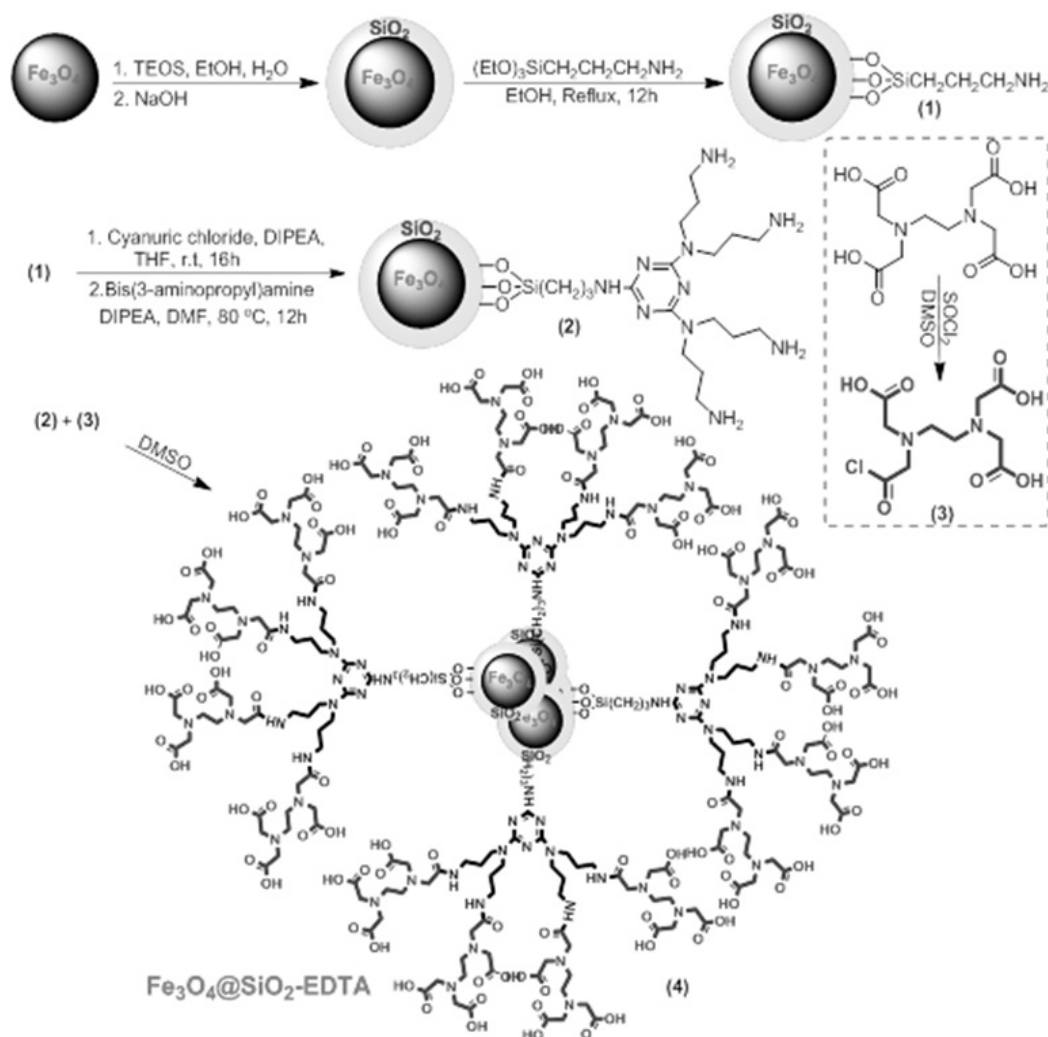
در ابتدا شناسایی و بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتزی با به کارگیری فنون FT-IR, XRD, TEM, FE-SEM, DLS و VSM مورد بررسی قرار گرفت.

میلی لیتر DMF پراکنده شدند و پس از اضافه شدن بیس (3-آمینوپروپیل) آمین (2 میلی مول، 0.25 میلی لیتر) و دی ایزوپروپیل اتیل آمین (2 میلی مول، 0.35 میلی لیتر)، مخلوط در دمای 80 درجه سانتی گراد و به مدت 12 ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت.

سپس، نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT-NH₂ با به کارگیری آهن ربای جمع آوری و چندین بار با آب و اتانول شسته و نهایتاً در دمای 70 درجه سانتی گراد به مدت 4 ساعت خشک شدند.

۲-۶ سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA

به منظور اتصال اتیلن دی آمین تتراسنتیک اسید (EDTA) به $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT-NH₂، در ابتدا 2 میلی مول EDTA با 20 میلی لیتر DMSO مخلوط شد و سپس تیونیل کلرید (SOCl₂) (2 میلی مول) آهسته آهسته به مخلوط اضافه شد. سپس 1/5 گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT-NH₂ به مخلوط اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت 2 ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA سنتزی با به کارگیری آهن ربا،



شکل 1 طرح واره سنتز نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA

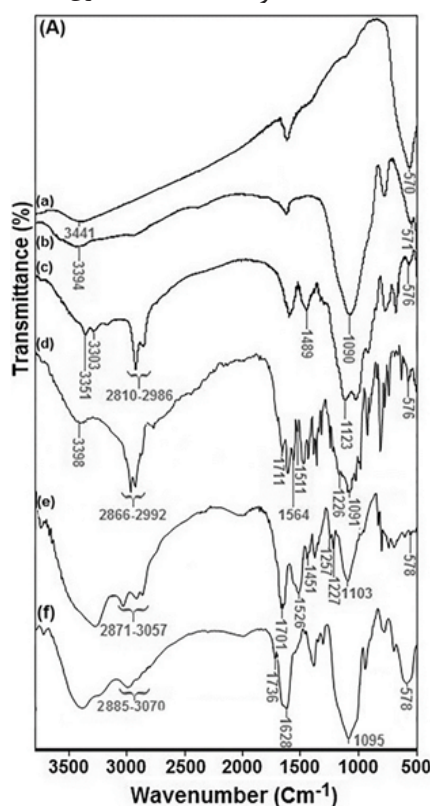
Fig. 1 Schematic representation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA nanosorbent synthesis

۳-۱ آزمون FT-IR

است. همچنین به دلیل تداخل قله Si-O-Si (ارتعاشات کششی نامتقارن) با قله C-Cl (ارتعاشات کششی)، قله مربوط به ارتعاشات کششی کربن-کلر قابل شناسایی نیست (شکل ۲d).

همچنین قله‌های جدید در ۱۲۵۷، ۱۴۵۱ و cm^{-1} ۲۸۷۱-۳۰۵۷ که مرتبط با پیوندهای C-N (ارتعاشات کششی)، CH_2 (خمشی) و C-H (ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) است تأییدکننده ساختاری نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (شکل ۲e) است. طیف FT-IR نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA در شکل ۲f نشان داده شده‌اند. طیف FT-IR قله‌های مربوط به Fe_3O_4 (ارتعاشات کششی cm^{-1} ۱۵۸۰-Fe-O، SiO_2 (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si، cm^{-1} ۱۱۰۰) و EDTA (ارتعاشات

در شکل ۲a) قله‌هایی در ناحیه ۳۴۰۰ و cm^{-1} ۱۶۲۰ مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی O-H برای نانوذرات مغناطیسی مشاهده می‌شود و قله در ناحیه cm^{-1} ۵۷۰ به پیوند Fe-O ترکیب Fe_3O_4 مربوط می‌شود. سطح نانوذرات Fe_3O_4 با لایه‌های سیلیکا پوشش داده شده است. طیف فرسرخ مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، قله‌هایی را در ناحیه cm^{-1} ۵۷۱ (Fe-O)، cm^{-1} ۸۰۶ (ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si)، cm^{-1} ۱۰۰۰-۱۱۵۰ (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si) و cm^{-1} ۳۴۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی O-H را نشان می‌دهد (شکل ۲b). در طیف FT-IR ترکیب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -NH₂، قله‌هایی در نواحی ۵۷۶، ۱۰۰۰-۱۱۵۰، ۱۱۲۳ و cm^{-1}



شکل ۲ طیف FT-IR مربوط به (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -NH₂، (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT، (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT-NH₂ و (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA

Fig. 2 FT-IR spectra of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -NH₂, (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT, (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT-NH₂ and (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA

کششی C=O، cm^{-1} ۱۶۳۰) را آشکار می‌سازد. تمامی این قله‌ها مربوط به گروه‌های تعیین شده در طیف FT-IR، سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA را تأیید می‌کند.

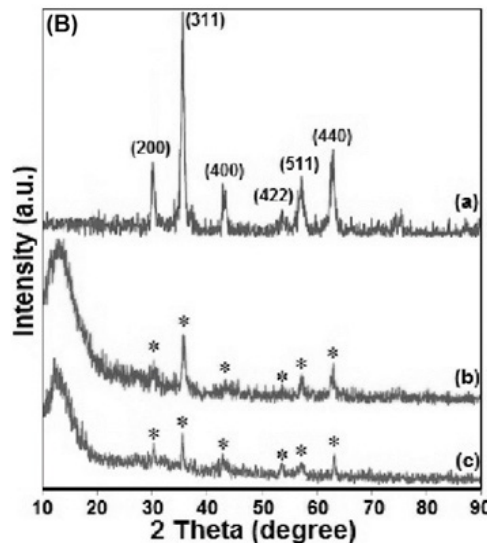
۳-۲ آزمون XRD

ساختارهای بلوری نانوذرات سنتزی به‌وسیله‌ی پراش پرتوی ایکس (XRD) شناسایی شده است. الگوهای پراش پرتوی ایکس برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@$

۱۴۸۹ ظاهر شدند که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O، ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si، ارتعاشات کششی C-N و ارتعاشات خمشی CH_2 هستند. همچنین قله در ناحیه cm^{-1} ۳۱۰۰-۳۳۵۰ به ارتعاشات کششی N-H مربوط می‌شود (شکل ۲c) [۱۸]. مطابق با شکل ۲d، تغییرات سطحی موفقیت‌آمیز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -NH₂ با سیانوریک کلرید تأیید شده است. حضور قله‌ها در اطراف ۱۵۱۱، ۱۵۶۴، ۱۷۱۱ و cm^{-1} ۱۲۶۴ مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=N و C-N

الکترون‌های پر انرژی با نمونه است. با استفاده از آزمون TEM می‌توان داده‌های مربوط به بلورسنجی و ترکیب نمونه و همچنین ریختار سطحی را به دست آورد. از اینرو بررسی اندازه ذرات سنتزی و ریختار Fe_3O_4 (a) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b) توسط TEM و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA توسط TEM و FE-SEM تعیین شدند. تصویر TEM برای Fe_3O_4 به وضوح نشان می‌دهد که نانوذرات Fe_3O_4 تقریباً کروی شکل با قطر حدود ۱۲ نانومتر و تقریباً مشابه با متوسط اندازه ذرات به دست آمده از XRD هستند (شکل a۴). شکل b۴ تصویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با لایه سیلیکا را نشان می‌دهد. اندازه نانوذرات که از تصاویر TEM به دست آمده است حدود ۲۰ نانومتر برای $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ را نشان می‌دهد و شکل این ذرات تقریباً کروی است (شکل b۴). علاوه بر این اندازه و ریختار

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA و SiO_2 در شکل (۳) نشان داده شده است. در شکل (a۳) قله‌های پراش در $2\theta = 30.1^\circ$ ، 35.4° ، 43.1° ، 53.4° ، 57.0° ، 62.6° به ترتیب به اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص داده شده‌اند که به خوبی حضور هسته Fe_3O_4 با ساختارهای بلوری را تأیید می‌کند [۲۴]. در شکل (b,c) الگوهای پراش پرتوی ایکس $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA چندین قله پراش در ناحیه $70^\circ - 0^\circ$ را نشان می‌دهند که کاملاً مشابه با نانوذرات Fe_3O_4 است. بنابراین این موضوع نشان می‌دهد که تغییرات سطحی نانوذرات Fe_3O_4 منجر به تغییر فاز نمی‌شود. بعد از پوشش نانوذرات Fe_3O_4 با سیلیکا و عامل دار شدن سطحی، شدت قله‌ها به طور واضح کاهش می‌یابد و قله پهنی مربوط به سیلیکات بی‌شکل در ناحیه $20^\circ -$



شکل ۳ خصوصیات پراش پرتوی ایکس برای نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA
Fig. 3 X-ray diffraction properties for nanoparticles (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA

Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی (FESEM) نشان داده شده است (شکل e-۴). تصاویر FESEM مدرک و دلیل دیگری بر پوشش موفقیت آمیز نانوذرات Fe_3O_4 با سیلیکات است. همچنین شکل e۴ نشان می‌دهد که اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر و مرفولوژی تقریباً کروی است.

برای بررسی توزیع اندازه این نانوذرات، نمودار ستونی اندازه ذرات برای Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA توسط آزمون DLS تهیه شدند (شکل f-۴). این متوسط اندازه در حدود ۱۲ نانومتر برای Fe_3O_4 ، ۲۰ نانومتر برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و ۲۹ نانومتر برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA متمرکز شده است.

۳-۴ آزمون VSM

خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه

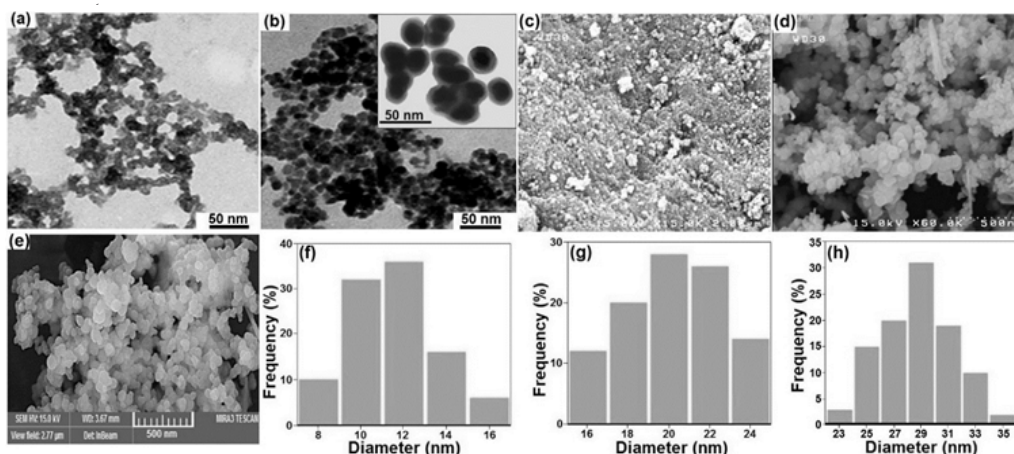
۱۰ در طیف دیده می‌شود (شکل b۳). برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA، به خاطر اثر تداخلی سیلیکات بی‌شکل و ترکیبات آلی قله پهن به زاویه‌های پایین‌تر منتقل می‌شود (شکل c۳). همچنین اندازه ذرات بلوری میانگین Fe_3O_4 از طریق معادله شرر و از طریق قله (۳۱۱) قابل محاسبه است.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

بر این اساس اندازه ذرات مگنتیت محاسبه شده از طریق معادله شرر برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA به ترتیب برابر با $11/33$ ، $12/64$ و $15/17$ نانومتر است.

۳-۳ آزمون TEM

آزمون TEM روش مشخصه‌یابی قدرتمندی برای مطالعه و بررسی جزئیات نانومتری با استفاده از برهم‌کنش



شکل ۴ تصاویر TEM برای نانوذرات (a) Fe_3O_4 و تصاویر FE-SEM و DLS برای نانوذرات (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (c) Fe_3O_4 ، (d) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (e) $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ و (f) Fe_3O_4 ، (g) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (h) $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ نانوذرات (f و g) Fe_3O_4 ، (d و e) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (h) $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ نانوذرات برای DLS و تصاویر FE-SEM و DLS برای نانوذرات (f و g) Fe_3O_4 ، (d و e) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (h) $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ نانوذرات

$Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ ، Fe_3O_4 به ترتیب برابر با 480 ، $430/3$ و $367/1$ g/m^2 است (جدول ۱). با پوشش سطحی Fe_3O_4 ، عامل دار شدن و افزایش اندازه ذرات، ناحیه سطح ویژه در $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ مطابق با جدول ۱ کاهش می‌یابد، اما میزان این کاهش در سطح ویژه نانوذرات سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ چندان محسوس نیست و همچنان نانوجاذب سنتزی دارای سطح ویژه بالا و در نتیجه عملکرد عالی در جذب یون‌های فلزی است.

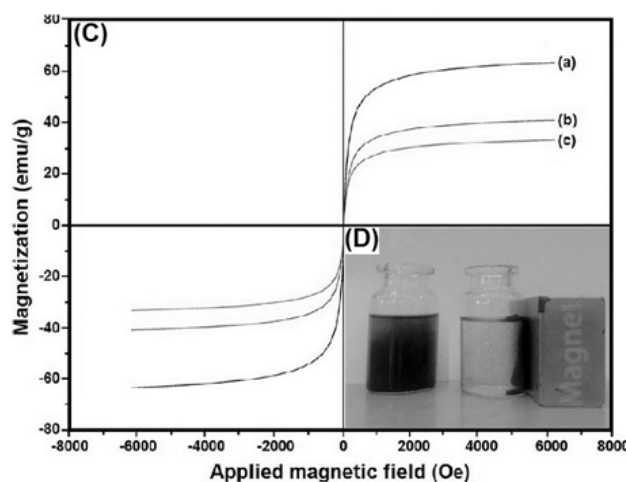
۳-۶ بررسی تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب کادمیوم دوظرفیتی

مقادیر مختلف جاذب (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲ و ۱۴ میلی‌گرم) در ۵۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت اولیه $0/2$ $mmol/L$ به منظور جذب کادمیوم دوظرفیتی در دمای محیط بررسی شد. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهند بیشینه ظرفیت جذب هنگامی است که از ۱۲ میلی‌گرم جاذب استفاده شده است و مقادیر بالاتر جاذب (۱۴ میلی‌گرم) تأثیری در میزان جذب بیشتر از

مرتعش (VSM) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). نتایج نشان می‌دهد که مقدار مغناطیس اشباع برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ به ترتیب برابر با $40/3$ ، $64/8$ و $33/6$ emu/g است. این نتایج حاکی از آن است که مقدار مغناطیس اشباع نانوذرات Fe_3O_4 با افزایش سیلیکا و لیگاند کمپلکس تدریجاً کاهش می‌یابد. این نانوذرات سوپراپارامغناطیس در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دارای ممان‌های مغناطیسی دائمی نیستند؛ اما در حضور میدان مغناطیسی مسئولیت مغناطیسی خود را بروز می‌دهند. با این وجود نانوجاذب همچنان خاصیت مغناطیسی عالی به منظور جداسازی از طریق میدان مغناطیسی را از خود نشان می‌دهد (شکل ۵).

۳-۵ آزمون BET

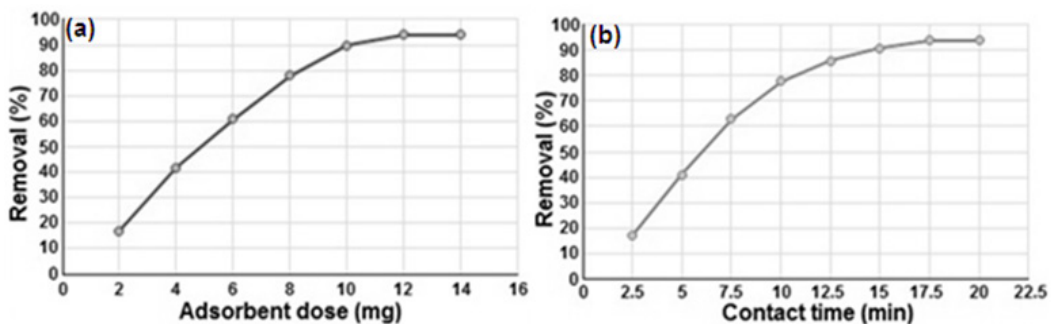
آزمون جذب-واحد نیتروژن به منظور بررسی تخلخل ساختارها و ناحیه سطحی ویژه برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ انجام گرفت. نتایج نشان می‌دهد که ناحیه سطح ویژه برای نانوذرات



شکل ۵ منحنی‌های مغناطیسی در ۳۰۰ کلوین برای نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (c) $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (c) $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ نانوذرات

جدول ۱ خصوصیات برجسته نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA
Table 1 Outstanding properties of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles

Sample	Crystal structure	Specific surface area (m^2/g)	Magnetite particle size (nm) ^b
Fe_3O_4	Cubic spinel	480	11.33
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Cubic spinel	430.3	12.64
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA	Cubic spinel	367.1	15.17

شکل ۶ (a) تأثیرات مقدار جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA بروی میزان جذب یون های کادمیوم دوظرفیتی، (b) اثرات زمان تماس جاذب بروی جذب کادمیوم دوظرفیتیFig. 6 a) Effects of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA adsorbent amount on the adsorption rate of dual-capacity cadmium ions, b) Effects of adsorbent contact time on dual-capacity cadmium adsorption

بیشتر (۲۰ دقیقه) تأثیری در پیشرفت جذب یون فلزی توسط جاذب ایفا نمی‌کند (شکل ۶b). از این رو با گذشت زمان میزان جذب یون های کادمیوم به آرامی افزایش می‌یابد تا زمانی که به تعادل برسد. قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب، موضوعی مهم و حیاتی در راستای شیمی سبز و سازگاری با محیط زیست است. از این رو توانایی نانوجاذب سنتزی در بازیافت و قابلیت استفاده مجدد در جذب کادمیوم دوظرفیتی بررسی شد و نتایج نشان می‌دهند که بعد از ۵ بار بازیافت و به کارگیری در فرایند جذب، کاهش محسوسی در ظرفیت جذب و فعالیت جاذب مشاهده

خود نشان نمی‌دهد (شکل ۶a). بنابراین نتایج نشان می‌دهد که مقدار ۰/۱۲ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA MNPs در ۵۰ میلی‌لیتر محلول کادمیوم، مقدار بهینه و مطلوبی در فرایند جذبی یون های کادمیوم است.

۳-۷ تأثیر زمان بر عملکرد جاذب

رفتار وابسته به زمان جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA MNPs (۱۲ میلی‌گرم) در جذب کادمیوم دوظرفیتی در دامنه زمانی ۲/۵ تا ۲۰ دقیقه در غلظت اولیه ۰/۲ mmol/L در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب کادمیوم دوظرفیتی به‌طور محسوس با افزایش زمان تماس تا ۱۷/۵ دقیقه افزایش می‌یابد و زمان تماس

شکل ۷ قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از جاذب در چرخه های متوالی
Fig. 7 Ability to recycle and reuse the adsorbent in successive cycles.

نشد (شکل ۷). پس از اتمام فرایند جذب، جاذب با به‌کارگیری میدان مغناطیسی خارجی (مگنت) جداسازی شد و به‌منظور واجذب یون‌های کادمیوم با اسید هیدروکلریدریک (۱ مول/لیتر) در دمای محیط شسته شد. سپس نانوجاذب در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و به‌منظور فرایند جذب-واجذب متوالی مورد استفاده قرار گرفت.

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با اتیلن‌دی‌آمین تتراستیک اسید سنتز و عملکرد قابل ملاحظه‌ای در حذف مؤثر کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی از خود نشان می‌دهد. نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA به‌دلیل گروه‌های هیدروکسیل و نیتروژنی گوناگون سطحی، توانایی و استعداد قوی به‌منظور حذف آسان کادمیوم دوظرفیتی با دارا بودن مزایای بیشینه جذب و جداسازی آسان مغناطیسی از خود نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که این نانوذرات قابلیت به‌کارگیری به‌عنوان جاذب در حذف مؤثر یون‌های فلزی سنگین از پساب‌ها را دارند.

مراجع

- [1] 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*, 2021 ,127675 ,336.
- [2] Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J.W., Hwang I.C., Kim K.S., Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano*, 4 2010 ,3986-3979.
- [3] Ibrahim Y., Naddeo V., Banat F., Hasan S.W., Preparation of Novel Polyvinylidene Fluoride (PVDF)- Tin(IV) Oxide (SnO_2) Ion Exchange Mixed Matrix Membranes for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions, *Separation and Purification Technology*, 2020 ,117264-117250 ,250.
- [4] Dindarloo Inaloo I., Majnooni S., Eslahi H., Esmaeilpour M., Nickel(II) Nanoparticles Immobilized on EDTA-Modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Nanospheres as Efficient and Recyclable Catalysts for Ligand-Free Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Carbamates and Sulfamates, *ACS Omega*, 2020 ,7417-7406 ,5.
- [5] 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*, ,9248-9236 ,3 2018.
- [6] Esmaeilpour M., Sardarian A.R., Jarrahpour A., Ebrahimi E., Javidi J., Synthesis and Characterization of β -Lactam Functionalized Superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Nanoparticles as an Approach for Improvement of Antibacterial Activity of β -Lactams, *RSC Advances*, ,43387-43376 ,6 2016.
- [7] Esmaeilpour M., Zahmatkesh S., Fahimi N., Nosratabadi M., Palladium Nanoparticles Immobilized on EDTA-Modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Nanospheres as an Efficient and Magnetically Separable Catalyst for Suzuki and Sonogashira Cross-Coupling Reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, 32, e2018 ,4302.
- [8] Liu L., Liu S., Zhao L., Su G., Liu X., Peng H., Xue J., Tang A., Fabrication of Novel Magnetic Core-Shell Chelating Adsorbent for Rapid and Highly Efficient Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution, *Journal of Molecular Liquids*, 2020 ,113593 ,313.
- [9] Gallo J., Kamaly N., Lavdas I., Stevens E., Nguyen Q.D., Wylezinska-Arridge M., Aboagye E.O., Long N.J., CXCR-4 Targeted and MMP-Responsive Iron Oxide Nanoparticles for Enhanced Magnetic Resonance Imaging, *Angewandte Chemie International Edition*, ,53 2014 ,9554-9550.
- [10] Singh V., Pandey S., Singh S., Sanghi R., Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by Adsorption Using Poly (Acrylamide) Modified Guar Gum-Silica Nanocomposites, *Separation and Purification Technology*, ,(3)67 2009 ,61-251.
- [11] Xia K., Ferguson R.Z., Losier M., Tchoukanova N., Brüning R., Djauoued Y., Synthesis of Hybrid Silica Materials with Tunable Pore Structures and Morphology and Their Application for Heavy Metal Removal from Drinking Water, *Journal of Hazardous Materials*, 2010 ,564-554 ,(1)183.
- [12] Moeinian K., Rastgoo T., The Use of Lemon Juice and Apple Cider Vinegar Waste in the Production of Silica from Rice Paddy and the Efficiency of Adsorbents Produced in the Removal of Cadmium from Aqueous Media. National Conference on Promoting Family Oral Health.
- [13] Dindarloo Inaloo I., Esmaeilpour M., Majnooni S., Oveisi A.R., Nickel-Catalyzed Synthesis of N-(Hetero)Aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride, *ChemCatChem*, -5486 ,12 2020 ,5491.
- [14] He R., Li W., Deng D., Chen W., Li H., Wei C., Tang Y., Efficient Removal of Lead from Highly Acidic Wastewater by Periodic Ion Imprinted Mesoporous SBA15- Organosilica Combining Metal Coordination and Co-Condensation, *Journal of Materials Chemistry A*, ,9798-9789 ,3 2015.
- [15] Jafari A.A., Mahmoudi H., Firouzabadi H., A Copper Acetate/-2Aminobenzenthioi Complex Supported on Magnetite/Silica Nanoparticles as a Highly Active and Recyclable Catalyst for -1,2,3Triazole Synthesis, *RSC Advances*, 2015 ,107481-107474 ,5.
- [16] Jiang L., Liu P., Zhao S., Magnetic ATP/FA/Poly(AA-co-AM) Ternary Nanocomposite Microgel as Selective Adsorbent for Removal

of Heavy Metals from Wastewater, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015 ,38-31 ,470.

[17] Karimi B., Tavakolian M., Mansouri F., Vali H., Nanopalladium on Magnetic Ionic Nanoparticle Network (MINN) as an Efficient and Recyclable Catalyst with High Ionic Density and Dispersibility, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019 ,3823-3811 ,7.

[18] Rao R.A.K., Khan M.A., Removal and Recovery of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) Ions from Single and Multimetal Systems by Batch and Column Operation on Neem Oil Cake (NOC), Separation and Purification Technology, ,57 2007 ,402-394.

[19] Rudnicki P., Hubicki Z., Kołodyńska D., Evaluation of Heavy Metal Ions Removal from Acidic Waste Water Streams, Chemical Engineering Journal, 2014 ,373-362 ,252.

[20] Jin S., Bum C.P., Ham W.S., Pan L., Kim Y.K., Effect of the Magnetic Core Size of Amino-Functionalized Fe_3O_4 Mesoporous SiO_2 Core-Shell Nanoparticles on the Removal of Heavy Metal Ions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, ,531 2017 ,140-133.

[21] Shiva M., Golmohammadi M., Ziatabar S.A., Preparation of Silica Powder from Rice Husk by Thermal Treatment and Comparison of its Performance with Commercial Silica in Blend of Passenger Radial Tire Belt, Journal of Applied Research of Chemical Polymer Engineering, ,4 2020 ,80-69.

[22] Shiva M., Golmohammadi M., Fekri M.R., Study of Operating Conditions of Silica Extraction from Rice Husk for Special Use in Rubber, Journal of Applied Research of Chemical Polymer Engineering, 2021 ,77-65 ,5.

[23] Xiong R., Wang Y., Zhang X., Lu C., Lan L., In Situ Growth of Gold Nanoparticles on Magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @Cellulose Nanocomposites: A Highly Active and Recyclable Catalyst for Reduction of 4-Nitrophenol, RSC Advances, ,4 2014 ,6462-6454.

[24] Zhang F., Wu X., Liang C., Li X., Wang Z., Li H., Highly Active, Water-Compatible and Easily Separable Magnetic Mesoporous Lewis Acid Catalyst for the Mukaiyama-Aldol Reaction in Water, Green Chemistry, 2014 ,3777-3768 ,16.