Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 5, No.3 page 95-106 ,fall 2021

key words

Fe₃O₄@SiO₂ nanocomposite

Ethylene diamine tetraacetic acid

Bivalent cadmium

Effective removal

EDTA-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoadsorbent for divalent cadmium removal from aqueous solutions

Mohsen Esmaeilpour^{*,1}, Afsanehsadat Larimi¹, Majid Ghahramanafshar¹, 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 $Fe_3O_4@SiO_2magnetic nanocomposites with core-shell structure were synthesized to remove divalent cadmium ions from aqueous solutions.$

Research approach: During the first step, Fe₂O₂@SiO₂ 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 ethylendiaminetetraacetic 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 $Fe_3O_4@SiO_2$ -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 $Fe_3O_4@SiO_2$ -EDTA is an effective, recyclable adsorbent with excellent performance for the removal of divalent cadmium.

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

نانوجاذب مغناطیسی _۲ e _۶ O _۶ @SiO عاملدار شده با EDTA بهمنظور حذف کادمیوم دوظرفیتی از محلولهای آبی	ىژوىش يى كارىردى پر
محسن اسماعیل پور ^{۱و»} ،افسانه سادات لاریمی [،] ، مجید قهرمان افشار [،] ، مرتضی فقیهی [،] ، علیاکبر اصغرینژاد ^ا ۱ استادیار رشته مهندسی شیمی، گروه پژوهشی شیمیوفرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران	مہندسی شیمی - پلیمر
چگیده موضوع تحقیق: در این پژوهش، نانوکامپوزیتهای مغناطیسی Fe ₇ 0 ₇ ، SiO ₇ @Fe ₇ 0 عاملدار شده با اتیلن دیآمین تترااستیک اسید با ساختار هسته-پوسته بهمنظور حذف یونهای کادمیوم دوظرفیتی از محلولهای آبی سنتز شده و مورد بررسی قرار گرفتند.	فصلنامه علمی – پژوهشی بین رشته ای سال پنجم، شماره ۳، نسخه ۱ پاییز ۱۴۰۰ ، صفحه ۱۰۶–۹۵
روس تحقیقی در مرحله اول، نانودرات کروی هسته پوسته پرساله ۱۰ با ۲۹۵۶ با (TEOS) به کارگیری نانوذرات ۴۹٫۵ به عنوان هسته، تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع سیلیکات (TEOS) به عنوان منبع سیلیکات (TEOS) به عنوان منبون منبون فعال کننده سطحی سنتز شدند. سپس در مرحله بعدی، خصوصیات گروههای عاملی سطحی ساختی سلخی، ساختار بلوری، خواص مغناطیسی، اندازه و ریختار سطحی این نانوذرات با به کارگیری میکرسیکو الکترونی عبوری (TEOS)، میکرسیکو الکترونی ایکسته در ایک (TEOS) به عنوان فعال کننده سطحی این (TEOS) می منبود مرحله بعدی، خصوصیات گروههای عاملی سطحی سلخی، ساختار بلوری، خواص مغناطیسی، اندازه و ریختار سطحی این نانوذرات با به کارگیری (TEOS)، میکرسیکو الکترونی ایکس (TEOS)، میکرسیکو الکترونی	
پویسی (FE-SEM)، توریع انداره دران (DLS)، معاطیسسیج نمونی مرابعیش (VSM) و اندازه گیری سیطح ویژه و تخلخیل (BET) میورد بررسی، شناسیایی و تجزیهوتحلیل قیرار گرفتنید. به دلیل خصوصیات مغناطیسی جیاذب، این	کلمـات کلیـدی
نانوذرات قابلیت جداسازی ساده از مخلوط واکنش با به کار گیری مگنت مغناطیسی و استفاده مجدد در پنج چرخه متوالی بدون کاهش جدی در فعالیت را دارند.	نانوکامپوزیت Fe _r O _r @SiO _r نانوکامپوزیت
نتایی را در این	اتیلن دی امین ترااستیک اسید (EDTA)
تماس جاذب به منظور حذف یون های کادمیوم دوظرفیتی از محلول های آبی، مقدار جذب بیشینه ۹۴٪ را در دمای محیط نشان میدهد. تمامی	یون های فلزی سنگین
نتایج مطالعات نشان میدهند که نانو کامپوزیت سانتری Fe _r U _r -EDTA و Fe _r U _r -EDTA جانو کامپوزیت سانتری Fe _r U _r کا جاذبی مؤثر، قابل بازیافت با عملکرد عالی برای حاذف کادمیوم دوظرفیتی	کادمیوم دوظرفیتی ۰۰۰ م
دوظرفیتی برای چرخه-های متوالی جذب-واجذب مورد بررسی قرار گرفت.	حدف مؤتر

«مسئول مكاتبات: Mesmaeilpour@nri.ac.ir

۱ مقدمه

یون های فلزی سنگین در پساب های صنعتی از لحاظ زيستمحيطي و سلامتي انسانها مشكلات و معضلات متعددی را بهوجود می آورند. از این رو موضوع حذف یون های فلزی سنگین حائز اهمیت و پایش مداوم غلظت آنها در محيط بسيار لازم و ضروری است [۱–۳]. در سالیان اخیر، روش های متعددی همچون فرایندهای زیستی و شیمی فیزیکی شامل جذب، تبادل يوني، تەنشست ، جذب زيستى، اسمز معكوس، صافــش و جداسـازیهای غشایی بهطـور گسـتردهای بهمنظـور خالصسازی آب از یونهای فلـزی سـنگین با غلظتهای بالا مورد مطالعه قرار گرفته است [۴–۶]. در ميان اين روشها، تكنيكهاى جذبى بهخاطر قابليت به کار گیری ترکیبات متعدد زیست سازگار و هزینه های سنتزى پايين بەشدت مورد توجه قرار گرفتەاند. همچنین تأثیر گذاری یکنواخت و مؤثر بهمنظور حذف مقادیر ناچیز یونهای فلزی سنگین از دیگر ویژگیهای بارز فرایندهای جذبی است [۷-۹]. یکے از فلزات سنگین سمی کے اخیرا تحقیقات

گستردهای بهمنظور جذب آن از پساب صورت پذیرفته است، كادميوم است. نتايج مطالعه Singh و همكاران با عنوان حذف كادميوم از محلول هاى آبى بهوسيله جـذب سـطحى بـا اسـتفاده از نانوكامپوزيـت پلى آكريـل آمید اصلاحشدہ با صمغ - سیلیکا نشان داد کے این جاذب به طور 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 همدماهای لانگمویر و فروندليــچ بهترتيــب ۰/۹۹ و ۰/۸۳ اسـت [۱۰]. Ferguson و همكارانـش سـيليس متخلخـل سلسـلهمراتبي SA و سیلیس متخلخل شیش ضلعی ۶۱۲ و ۶۱۶ را با روش قالببندى غيرمعمول بهكمك ماده سطحفعال تهيه كردند. آن ها همچنين مواد سيليس متخلخل عامل دار شده با منافذ و ریختار قابل تنظیم با پیوند لیگاندهای مونوآمینو، دی آمینو یا تری آمینو را سنتز کردند. نتایج نشان میدهد که توانایی جاذبها با ساختار منافد، چگالی منافذ و دسترسی به گروههای آمینی پیوندی مرتبط است و سیلیکا عاملدار شده با مونوآمین (S۱۶-۱۸) می تواند به طور کامل (Cd(II) را حذف کند [۱۱]. همچنین معینیان و همکارانش سیلیکای تولید شده از زائدات کشاورزی را برای حذف (Cd(II به کار گرفتند. در این پژوهش تجربی، برای تولید سیلیکا از شلتوک برنج از پیش تصفیه ی اسلیدی با اسلتفاده 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 قبرار گرفت. حداکثیر بنازده حندف

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 میلی گرم در لیتر برای سیلیکای تولید شده با زائدات آب لیمو و تولید شده با زائدات سرکه سیب به ترتیب برابر ۶۱ و ۵۸ درصد به دست آمد و نمودارهای جذب با مقدار ضریب همبستگی بیش از

۱۰/۹۹ از همدمای فروندلیچ تبعیت کردند [۱۲]. نانوجاذب ها از مباحث داغ روز در حوزه جذب یون های فلزى بهويژه (Cd(II) هستند. امروزه نانوذرات اكسيدى آهن به طور گستردهای به عنوان طبقهای جذاب از دیـدگاه کاربردهـای نظـری و کاربـردی مـورد توجـه قـرار گرفتهاند که تواناییهای شگرف خود را در تصویربرداری رزونانیس مغناطیس، حسرگرهای گازی، جاذبهای زیستسازگار، ترکیبات کاتالیستی، تبادل گرهای یونی و جاذب ها نشان میدهند [۱۳-۱۵]. از میان نانوذرات اکسیدآهن، نانوذرات مغناطیسی مگنتیت (¿Fe_nO) بهدلیل خصوصيات فيزيكي بينظيرشان همچون سميت پايين، کوچکی ذرات، خصلت مغناطیسی بالا، نسبت سطح به حجم بالا و فرایندهای جداسازی آسان با به کارگیری یک میدان مغناطیسی در میان محققان مورد توجه قرار گرفتهاند [۱۶٬۱۷]. با این وجود فعالیت سطحی این نانوذرات اکسیدی منجر به تمایل آن ها به کلوخه شدن و کاهش کاربردهای آنها می شود. علاوه بر این، وقتے نانوذرات Fe_0 در معرض اتمسفر قرار می گیرند بهخاط_ر گروهه_ای فعالکنن_ده س_طحی اکس_ید می شوند. شرایط اسیدی نیز یک محیط نامناسب برای این نانوذرات محسوب می شود. به دلیل اینکه این ذرات مستعد حل شدن تحت چنین شرایطی هستند [۱۸-۲۰]. از اینرو به کارگیری پایدارکنندهها به عنوان یک لایه و پوشش به منظور کنترل اندازه و جلوگیری از رشد ذرات بسیار لازم و ضروری است. در میان پایدار کنندهها، پوشش با لایه سیلیکا بهعنوان پایدارکننده که از تماس بیـن نانـوذرات جلوگیـری میکنـد در سـالیان اخیـر بسـیار مـورد توجـه قـرار گرفتـه اسـت. عـلاوه برايـن گروههـای هیدروکسیل آزاد روی سطح لایه سیلیکا یک محیط مناسب بهمنظور اتصال مولكول هاى عاملي كوناكون 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 می کنند و معمولاً اتمهایی کے در مرکز یک نانوتودہ قرار می گیرند نقـش عملكـردى مسـتقيم ندارنـد. بهوسـيله سـنتز نانومـواد با ساختارهای هسته-پوسته با ترکیبهای مختلف، مىتوان زيستسازگارى، أبدوستى يا أبگريزى

سطحی و نیز پیوند آن ها با مولکول های زیستی را

بهبود بخشید. نانوذرات هسته-پوسته به روشهای

گوناگونے تولید می شوند کے عبارتند از از قالب گیری

سـخت رسـوب بخـار شـيميايی، قالبگيـری نـرم ماننـد ميسـل، ميكروامولسـيون، سـل-ژل، دندريمـر و روشهـای جديدتـر اسـتفاده از قالبهـای فداشـونده جانشـينی [۲۲]. بابابرايـن در ايـن پژوهـش پـس از آمادهسـازی نانـوذرات مگنتيـت بـه روش همرسـوبی، نانـوذرات مگنتيـت محصـور در پوشـش سـيليكای غيرمتخلخـل بـا اسـتفاده از روش سـاده و دقيـق سـل-ژل (روش اسـتوبر) توليـد شـدند. سـيس ايـن نانـوذرات هسـته پوسـته رSiO چاب اتيلـن سپس ايـن نانـوذرات هسـته پوسـته رSiO چاب اتيلـن دیآميـن تترااسـتيک اسـيد عامـل دار شـدند (طـرح ۱) و خصوصيـات آنهـا بـا بهکارگيـری فنـون ،FT-IR، XRD و خصوصيات آنهـا بـا بهکارگيـری فنـون ،FT-IR، XRD و خصوصيـات آنهـا بـا بهکارگيـری فنـون ،FT-IR، تروی جـذب و خطوميـات آنهـا بـا بهکارگيـری فنـون ،FT-IR، کرف.ت و خطوميـات آنهـا بـا بهکارگـرد آن بـروی جـذب سپس مقاديـر مختلـف جـاذب و عملکـرد آن بـروی جـذب و ظرفيـت جـذب بهعنـوان يـک عامـل از زمـان تمـاس دوظرفيتـی از محلولهـای آبـی مـورد بررسـی قـرار گرفت.

۲ تجربی

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 Shimadzu با استفاده از دستگاه طیفسنج Shimadzu نمونهها با استفاده از دستگاه طیفسنج T-IR 8300 آزمایش و نمک KBr ایجاد شد. طرح پراش پرتوی ایکس توسط دستگاه Bruker AXS D8 با تابش م

(λ= ١.۵۴۱۸) ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در میکروسکوپ انتقال الکترونی فیلیپس EM208 بـا افزايـش ولتـاث ١٠٠ كيلوولـت بهدسـت آمـد و پراش نور دینامیکی (DLS) با دستگاه -HORIBA LB550 بهدست آمد. نانوذرات سنتزى با استفاده از ارتعاش فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول پخش شدند و یک قطره از این امولوسیون برای تحلیل TEM بـر روی شـبکه مـس یوشـش داده شـده بـا کربـن قـرار گرفت. ریختار سطحی نانوذرات با به کارگیری دستگاه ميكرسكوپ الكتروني پويشي نشر ميداني مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. سطح BET و تخلخل کاتالیزور از جذب-واجـذب همدمـای نیتـروژن بـا روش (-Brunauer Emmett-Teller (BET مشخص شد و تعیین اندازه حفره توزيع بهوسيلهى روش Barrett Joyner-Halenda (BJH) بهدست آمد. غلظت یون ها با استفاده از طیفسنجی پلاسمای جفتشده القایمی محاسبه شد.

Fe_rO_r@SiO_r پوستهی - پوستهی Fe_rO_r@SiO_r میلیمول) به مخلوطی از FeCl_r,۶H_rO (۱/۳ گرم، ۴/۸ میلیمول) و پلیوینیل الکل (۱ گرم، 15000 PVA، فعالکننده FeCl_r,۴H_rO فیرم) در ۱۵ میلیلیتر آب، ۹/۹ گرم (۴/۹ میلیلیتر آب (۴/۵ میلیمول) حل شده در ۱۵ میلیلیتر آب

اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در ۸۰ درجــه سـانتیگراد هـمزده شـد. سـپس، هگزامتیلـن تتراآمین(HMTA) (۱ مول/لیتر) قطره قطره با همزدن شـدید بـرای تولیـد محصـول جامـد سـیاه تـا زمانـی کـه pH=۱۰ برسـد، اضافـه شـد. مخلـوط حاصـل در حمـام آب بــه مــدت ۲ سـاعت در ۶۰ درجــه سـانتیگراد گـرم شد و محصول جامد سیاه صاف شد و با اتانول سه بار شسته شده و پس از آن در ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد. سیس، نانوذرات سنتزی ,Fe_rO (۵/۵ گـرم، ۲/۱ میلیمـول) در مخلوطـی از اتانـول (۵۰ میلیلیت_ر)، آب مقط_ر (۵ میلیلیت_ر) و تترااتوکس_، سیلان (TEOS) (۲/۲ میلی لیتر (پراکنده شد و به دنبال آن ۵ میلی لیتر NaOH (۱۰ در صدوزنی) قطرهقطره به آن اضافه شد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق همزده شد. سيس محصول Fe_rO_r@SiO توسط آهنربای خارجی از هم جدا شد و با آب مقطر و اتانول برای سه بار شسته شد و در ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد [۲۳].

Fe, O, @SiO, -NH, MNPs سنتز نانوذرات

نانوذرات مغناطیسی ، SiO((گرم) سنتز شده در مرحله قبل در ۱۰ میلی لیتر اتانول با به کارگیری امواج فراصوت پراکنده شدند و سپس ۲۸۵ میلی لیتر ۳-آمینوپروپیل (تری اتوکسی)سیلان (۱ میلیمول، ۲۳۴ میلی لیتر) به آن اضافه شد. سپس مخلوط حاصل مکانیکی قرار گرفت تا نانوذرات ، Fe₁Q₈GiO عامل دار شده با گروههای آمینی به دست آیند. سپس نانوذرات شدن یا به کارگیری میدان مغناطیسی خارجی جدا شدند و به منظور حذف گونههای واکنش نداده چندین بار با آب و اتانول شسته شد. نهایتاً نانوذرات سنتزی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت خشک شد (۲۴].

الملادار شده با $Fe_rO_r = SiO_r - NH_r$ عامل دار شده با $Fe_rO_r = SiO_r - TCT$ تری کلرو تری آزین ($Fe_rO_r = SiO_r - TCT$)

۱ گرم از نانوذرات ۲۰۰_۲ SiO_۲ – NH_۲ در ۱۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران (THF) پراکنده شد و سپس تری کلرو تری آزین (TCT، ۱ میلی مول، ۱۰۵۵ گرم) و دی ایزوپروپیل اتیل آمین (DIPEA، ۱ میلی مول، ۱/۱۷ میلی لیتر) به آن اضافه شد و این مخلوط به مدت ۱۶ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس ۲۰_۲ – SiO₂ هاملدار شده با تری کلرو تری آزین با به کار گیری آهن ایا جمع آوری و چندین بار با آب و اتانول شسته شد و نهایتاً در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت خشک شد.

 $Fe_rO_r@SiO_r - TCT-NH_r$ سنتز نانوذرات مغناطیسی $\Delta - Y$ در ابتـدا نانــوذرات $Fe_rO_r@SiO_r - TCT$ ســنتزی در د

میلیلیتر DMF پراکنده شدند و پس از اضافه شدن بیس(۳–آمینوپروپیل)آمین (۲ میلیمول، ۲۵/۰ میلیلیتر) و دیایزوپروپیل اتیل آمین (DIPEA، ۲ میلیمول، ۳۵/۰ میلیلیتر)، مخلوط در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سیس، نانوذرات سنتزی Fe[°]O[°] SiO[°] – TCT-NH[°] با به کارگیری آهنربا جمع آوری و چندین بار با آب و اتانول شسته و نهایتا در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مـدت ۴ سـاعت خشـک شـدند.

Fe_vO_v@SiO_v-EDTA سنتز نانوذرات

بهمنظور اتصال اتيلندي آمين تترااستيک اسيد (EDTA) به Fe_vO_v@SiO_v -TCT-NH، در ابتدا ۲ میلیمول EDTA با ۲۰ میلے لیتر DMSO مخلوط شد و سیس تیونیل کلرید (SOCl) (۲ میلیمـول) آهستهآهسـته بـه مخلـوط اضافـه شـد. سـپس ۱/۵ گـرم Fe_nO_nO_sO_n-TCT-NH, ابه مخلـوط اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات Fe₂O₄OSiO₄-EDTA سنتزی با به کارگیری آهنربا، و VSM مورد بررسی قرار گرفت.

جداسازی شده و با استون، سدیم کربنات (۱/۱ mol/l) و آب مقطر شسته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشـک شـد (شـکل ۱) [۲۳]. ۲−۷ رفتار وابسته به زمان نانوجاذب @Fe[°]0 SiO₂-EDTA در جـــذب یون هـای کادمیــوم

رفتار جذبي وابسته به زمان يونهاى كادميوم دوظرفیتی با به کارگیری ۱۲ میلی گرم نانوجاذب Fe_vO_v@SiO_v -EDTA در ۵۰ میلیلیتـر محلـول یـون كادميوم (غلظت اوليه ١/٢ mmol/L كادميوم دوظرفيتي) در دمای محیط و در بازه زمانی ۲۰–۲/۵ دقیقه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. سپس نانوذرات مغناطیسی جاذب با به کار گیری آهن ربای مغناطیسی جداسازی و مقــدار یونهـای باقیمانـده در محلـول بـا اســتفاده از طيفسنجى پلاسماى جفتشده القايم تحليل شدند. ۳ نتایج و بحث

در ابتدا شناسایی و بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتزی FT-IR، XRD، TEM، FE-SEM، DLS با به کارگیری فنون





۲−۳ آزمون FT–IR

در شــکل (a۲) قلههایــی در ناحیــه ۳۴۰۰ و ^۱-۱۶۲۰ cm مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی H-D برای نانوذرات مغناطیسی مشاهده می شود و قله در ناحیه ^۱ به پیوند C-0 ترکیب ،Fe مربوط می شود. سطح نانوذرات Fe_vO₂ با لایههای سیلیکا پوشش داده شده است. طيف فروسرخ مربوط به Fe_vO_vSiO ، قلههايي را در ناحیـه ^۱ ۵۷۱ cm^{-۱} (Fe-O)، ۲۰۶ (ارتعاشـات کششے متقارن Si-O-Si)، ۱۰۰۰۰-۱۱۵۰ (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si) و ۳۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی H-O را نشان میدهد (شکل b۲) FT-IR ترکیب ، Fe_vO_v@SiO_v-NH ترکیب . [۱۸]. در طیف قلههایــی در نواحــی ۵۷۶، ۱۱۵۰–۱۰۰۰، ۱۱۲۳ و ^{۲۱}

است. همچنین بهدلیل تداخل قله Si-O-Si (ارتغاشات کششی نامتقارن) با قله C-Cl (ارتعاشات کششی)، قله مربوط به ارتعاشات کششی کربن-کلر قابل شناسایی نيسـت (شـكل d۲).

همچنین قلههای جدید در ۱۲۵۷، ۱۴۵۱ و ^{۲۰} ۲۸۷۱–۳۰۵۷ کـه مرتبط با پیوندهای C-N (ارتعاشات کششی)، CH₄ (خمشی) و C-H (ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) است تأییدکننده ساختاری نانوذرات @Fe_aO_s ,SiO,-TCT-NH است (شکل e۲). طيف SiO,-TCT-NH نانوذرات Fe_vO_v@SiO_v-EDTA در شــکل ۲۲ نشــان داده شــدهاند. طيف FT-IR قلههای مربوط به Fe_aO₄ (ارتعاشات کششے SiO, (۱۵۸۰-Fe-O، cm (ارتعاشات کششے نامتقارن EDTA (ارتعاشات) و EDTA (ارتعاشات



شکل ۲ طیف FT-IR مربوط به (e) ، Fe_rO_r@SiO_r-TCT (d) ، Fe_rO_r@SiO_r-NH_r (c) ، Fe_rO_r@SiO_r (b) ، Fe_rO_r (a) مربوط به FT-IR شکل ۲ طیف Fe₂O₂@SiO₂-EDTA (f), TCT-NH₂-SiO₂

Fig. 2 FT-IR spectra of (a) Fe_3O_4 (b) $Fe_3O_4@SiO_2$, (c) $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$, (d) $Fe_3O_4@SiO_2-TCT$, (e) Fe_3O_4 . TCT-NH₂ and (f) Fe₃O₄@SiO₂-EDTA

کششیے C=O، ۲۰۰ داکستان را آشیکار میسیازد. تمامی این قلهها مربوط به گروههای تعیینشده در طیف FT-IR، سينتز موفقيتآمير نانوذرات FT-IR، سينتز موفقيت را تأیید می کند.

۲-۳ آزمون XRD ساختارهای بلوری نانوذرات سنتزی بهوسیلهی پراش پرتوی ایکس (XRD) شناسایی شده است. الگوهای

۱۴۸۹ ظاهر شدند که بهترتیب مربوط به ارتعاشات کششے Fe-O، ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si، ارتعاشات کششی C-N و ارتعاشات خمشی CH_x هستند. همچنیـن قلـه در ناحیـه ^۱-۳۳۵۰ ۳۱۰۰ بـه ارتعاشـات كششيى N-H مربوط مىشود (شيكل C۲) [۱۸]. مطابق با شکل d۱، تغییرات سطحی موفقیت آمیز نانوذرات _Fe_0_@SiO_-NH بــا ســيانوريک کلريد تأييــد شــده اســت. حضور قلهها در اطراف ۱۵۱۱، ۱۵۶۴، ۱۷۱۱ و ^۲-cm ۲۶۴ مربوط به ارتعاشات کششی گروههای C=N و C-N و C=N مربوط به ارتعاشات کششی گروههای Fe₂O و C-N و Fe₂O

الکترونهای پر انرژی با نمونه است. با استفاده از آزمون TEM می توان دادههای مربوط به بلورسنجی و ترکیب نمونه و همچنین ریختار سطحی را بهدست آورد. FerOf (a) به FerOf و SiO₇-EDTA و FerOf (a) FerOf (b) (b) FerOf و SiO₇-EDTA و FerOf پر (b) FerOf (c) (c) FerOf و SiO₇-EDTA برای FerOf رe) Fe-SEM به Fe-SEM برای Fe-SEM برای FerOf به وضوح نشان می دهد که نانوذرات ₇O₈ توسط نمایه با متوسط وضوح نشان می دهد که نانوذرات ₇O₈ وشابه با متوسط شکل با قطر حدود ۲۱نانومتر و تقریباً مشابه با متوسط اندازه ذرات بهدست آمده از CRN هستند (شکل ۴۵). شکل با کا تصویر TEM نانوذرات ₇O₈ پوشش داده شده اندازه ذرات بهدست آمده است حدود ۲۰ نانومتر برای با لایه سیلیکا را نشان می دهد. اندازه نانوذرات که از Teof تقریباً توریباً SiOT@FerOf کروی است (شکل ۴۵). علاوه براین اندازه و ریختار 

۱۰ در طیف دیده می شود (شکل b۳). برای نانوذرات Fe₇O₈OSiO₇-EDTA ، به خاطر اثر تداخلی سیلیکات بی شکل و ترکیبات آلی قله پهن به زاویه های پایینتر منتقل می شود (شکل cm). همچنین اندازه ذرات بلوری میانگین Fe₇O₇ از طریق معادله شرر و از طریق قله (۳۱۱) قابل محاسبه است.

$$\mathbf{D} = \mathbf{k} \lambda / \beta \cos(\theta) \tag{1}$$

بر این اساس اندازه ذرات مگنتیت محاسبه شده از طریق معادله شرر برای نانوذرات مگنتیت محاسبه شده از و Fe₂O₄OSiO₇ ، Fe₇O₇ بهترتیب برابر با ۲۹/۳۴، ۲۹/۶۴ ۱۵/۱۷ نانومتر است. ۲**۳ آزمون TEM** روش مشخصهیابی قدرتمندی برای مطالعه و بررسی جزئیات نانومتری با استفاده از برهم کنش

FerOreSiOr-EDTA و FerOreSiOr ،FerOr ميكرسـكوپ الكترونـي پويشـي نشـر ميدانـي (FESEM) نشان داده شده است (شکل ۴c-e). تصاویر FESEM مدرک و دلیل دیگری بر پوشش موفقیت آمیز نانوذرات Fe_rO_r بـا سـیلیکات اسـت. همچنیـن شـکل ۴۴ نشـان میدهد که اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر و مرفولوژی تقريباً كروى است. برای بررسی توزیع اندازه این نانوذرات، نمودار ستونی اندازه ذرات برای ،Fe_aO₄ و Fe_aO₄ و Fe_aO₄ و Fe_aO₄ SiO₂-EDTA توسط آزمون DLS تهيه شدند (شکل -۴f h). ایـن متوسـط انـدازه در حـدود ۱۲ نانومتـر بـرای Fe_aO_e). $Fe_{_{r}}O_$ SiO_v-EDTA متمركز شده است. ۳–۴ آزمون VSM خـواص مغناطيسيي نانيوذرات ،Fe_nO₄ ،SiO₇ ،Fe_nO و Fe₂O₂@SiO₂-EDTA با استفاده از مغناطیس سنج نمونه



شکل ۴ تصاویر TEM برای نانوذرات (a) ،Fe_rO_r (b) ،Fe_rO_r و تصاویر BE-SEM و تصاویر BE-SEM و کار (b) ،Fe_rO_r (c) (f) ،Fe_rO_r (b) ،Fe_rO_r (b) ،Fe_rO_r (b) ،Fe_rO_r (b) ،Fe_rO_r (b) ،Fe_rO_r (c)) شکل ۴ تصاویر TEM برای نانوذرات (fe_rO_r (b) ،Fe_rO_r (b) »Fe_rO_r (b)

Fig. 4 TEM images for Fe_3O_4 (a) and Fe_3O_4 @SiO₂ (b) nanoparticles and FE-SEM and DLS images for Fe_3O_4 (c and f), Fe_3O_4 @SiO₂ (d and g) and Fe_3O_4 @SiO₂-EDTA (e) nanoparticles h)

مرتعش (VSM) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت م (شکل ۵). نتایج نشان میدهد که مقدار مغناطیس بر (شکل ۵). نتایج نشان میدهد که مقدار مغناطیس بر اشباع برای نانوذرات Fe_rO_rSiO_r ،Fe_rO و Fe_rO خ emu/g و ۴۰/۶ ،۶۴/۸ و ۳۲/۶ ۲۳/۶ است. این نتایج حاکی از آن است که مقدار مغناطیس اشباع نانوذرات Fe_rO با افزایش سیلیکا و مغناطیس اشباع نانوذرات به Fe_rO با افزایش سیلیکا و میدان مغناطیس در غیاب میدان مغناطیسی خارجی نا دارای ممانهای مغناطیسی دائمی نیستند؛ اما در حضور میدان مغناطیسی مسئولیت مغناطیسی خود را بروز میدان مغناطیسی عالی به منظ ور جداسازی از طریق میدان مغناطیسی را از خود نشان میدهد (شکل ۵).

آزمون جذب-واجذب نیتروژن بهمنظور بررسی تخلخل ساختارها و ناحیه سطحی ویژه برای نانوذرات ،Fe₇O₄ و Fe₇O₄@SiO₇-EDTA انجام گرفت. نتایج نشان میدهد که ناحیه سطح ویژه برای نانوذرات

Fe_rO_r@SiO_r -EDTA و Fe_rO_r@SiO_r ,Fe_rO_r برابر با ۴۸۰، ۳۰۰/۳ و ۳۶۷/۱ g/m^r است (جدول ۱). با پوشش سطحی ۴۳۰/۵ و ۳۶۷/۱ g/m^r و ۱۰۵/۱۰ است ذرات، ناحیه سطح ویژه در Fe_rO_r@SiO_r و ۵۶/۹۶ و Fe_rO_rO درات، ناحیه سطح ویژه در ۶۵۱ الاهش می یابد، اما میزان این کاهش در سطح ویژه نانوذرات سنتزی میزان این کاهش در سطح ویژه نانوذرات سنتزی نانوجاذب سنتزی دارای سطح ویژه بالا و در نتیجه عملکرد عالی در جذب یونهای فلزی است. **۲-۶ بررسی تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب کادمیوم دوظرفیتی**

مقادیر مختلف جاذب (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۲۲ و ۱۴ میلی گرم) در ۵۰ میلی لیتر محلول با غلظت اولیه ۲/۲ mmol/L به منظور جذب کادمیوم دوظرفیتی در دمای محیط بررسی شد. همان گونه که نتایج نشان می دهند بیشینه ظرفیت جذب هنگامی است که از ۱۲ میلی گرم جاذب استفاده شده است و مقادیر بالاتر جاذب (۱۴ میلی گرم) تأثیری در میزان جذب بیشتر از



Fe_rO_r@SiO_r-EDTA (c) و Fe_rO_r@SiO_r (b) ،Fe_rO_r (a) شکل ۵ منحنی های مغناطیسی در ۳۰۰ کلوین برای نانوذرات (a) ،Fe_rO_r (a) و (b) and Fe₃O₄@SiO₂-EDTA (c) nanoparticles for Fe₃O₄@SiO₂ (b) and Fe₃O₄@SiO₂-EDTA (c) nanoparticles

Sample	Crystal structure	Specific surface area (m²/g)	Magnetite particle size (nm) ^b
Fe ₃ O ₄	Cubic spinel	480	11.33
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Cubic spinel	430.3	12.64
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -EDTA	Cubic spinel	367.1	15.17

 $Fe_rO_r@SiO_r = EDTA$ (c) جدول ۱ خصوصیات برجسته نانوذرات (a) جدول ۱ خصوصیات برجسته نانوذرات (b)، Fe_rO_r (a) جدول ۱ خصوصیات برجسته نانوذرات (Table 1 Outstanding properties of Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$ and $Fe_3O_4@SiO_2=EDTA$ nanoparticles



شکل ۶ a) تأثیرات مقدار جاذب EDTA، Fe_vO (@SiO_v-EDTA بروی میزان جذب یون های کادمیوم دوظرفیتی، b) اثرات زمان تماس جاذب بروی جذب کادمیوم دوظرفیتی

Fig. 6 a) Effects of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA adsorbent amount on the adsorption rate of dual-capacity cadmium ions, b) Effects of adsorbent contact time on dual-capacity cadmium adsorption

> خود نشان نمی دهد (شکل ۵۶). بنابراین نتایج نشان می دهد که مقدار ۲/۱۲ گرم EDTA-Fe_rO_r@SiO_r-EDTA و MNPs در ۵۰ میلی لیتر 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 EDTA MNPs-EDTA MNPs پFe_rO_resio_r-EDTA MNPs را ۲۲ میلی گرم) در جاذب ۲۲ میلی گرم) در دامنه زمانی ۲/۵ تا ۲۰ دقیقه در غلظت اولیه ۲/۵ mmol/L در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. میزان جذب کادمیوم دوظرفیتی به طور محسوس با افزایش زمان تماس تا ۱۷/۵دقیقه افزایش مییابد و زمان تماس





بیشتر (۲۰ دقیقه) تأثیری در پیشرفت جذب یون فلزی

توسط جاذب ايفا نمي كند (شكل b۶). ازايان و با

گذشت زمان میران جذب یون های کادمیوم بهآرامی

قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب، موضوعی مهم و حیاتی در راستای شیمی سبز و سازگاری با

محيطزيست است. ازاينزو توانايي نانوجاذب سنتزى

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 جـذب، کاهـش

محسوسی در ظرفیت جدب و فعالیت جاذب مشاهده

افزایےش مییابد تا زمانے کے بے تعادل برسد.

نانوجاذب مغناطيسي "Fe_rO_r@SiO ...

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

۴ نتیجهگیری

در این پژوهش، نانوذرات Fe, 0, SiO عامل دار شده با اتیلن دی آمین تترااستیک اسید سنتز و عملکرد قابل ملاحظهای در حذف مؤشر کادمیوم دوظرفیتی از محلولهای آبی از خود نشان میدهد. نانوجاذب 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 نانوزرات قابلیت به کارگیری به عنوان جاذب در حذف مؤثر یونهای فلزی سنگین از پسابها را دارند. [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.

Ibrahim Y., Naddeo V., Banat F., Hasan [3] Preparation of Novel Polyvinylidene S.W., Fluoride (PVDF)- Tin(IV) Oxide (SnO2) Ion Exchange Mixed Matrix Membranes for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions, Separation and Purification Technology, 2020 ,117264-117250 ,250. Dindarloo Inaloo I., Majnooni S., Eslahi [4] H., Esmaeilpour M., Nickel(II) Nanoparticles Immobilized on EDTA-Modified Fe304@ SiO2 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 Fe3O4@ SiO2 Nanoparticles as an Approach for Improvement of Antibacterial Activity of β -Lactams, RSC Advances, ,43387-43376 ,6 2016.

Esmaeilpour M., Zahmatkesh S., Fahimi [7] N., Nosratabadi M., Palladium Nanoparticles Immobilized EDTA-Modified on Fe304@ Nanospheres as an Efficient and SiO2 Magnetically Separable Catalyst for Suzuki and Sonogashira Cross-Coupling Reactions, Applied Organometallic Chemistry, 32, e2018 ,4302. Liu L., Liu S., Zhao L., Su G., Liu X., Peng [8] 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-4Targeted 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., Djaoued 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/-2Aminobenzenthiol 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

...Fe 0.@SiO ينانوجاذب مغناطيسي. Fe 0.@SiO with the avy Metals from Wastewater, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015 ,38-31 ,470.

Karimi B., Tavakolian M., Mansouri [17] 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.

Rao R.A.K., Khan M.A., Removal and [18] 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 ,402-394.

Rudnicki P., Hubicki Z., Kołodyńska [19] D., Evaluation of Heavy Metal Ions Removal from Acidic Waste Water Streams, Chemical Engineering Journal, 2014 ,373-362 ,252. Jin S., Bum C.P., Ham W.S., Pan L., [20] Kim Y.K., Effect of the Magnetic Core Size of Amino-Functionalized Fe3O-4Mesoporous SiO2 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.

Xiong R., Wang Y., Zhang X., Lu C., Lan [23] L., In Situ Growth of Gold Nanoparticles on Magnetic γ-Fe2O3@Cellulose Nanocomposites: A Highly Active and Recyclable Catalyst for Reduction of -4Nitrophenol, RSC Advances, ,4 2014 ,6462-6454.

Zhang F., Wu X., Liang C., Li X., Wang Z., Li [24] 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.