

Removal of Copper and Chromium ions from Aqueous Solutions with Magnetic Nanoparticles Functionalized with N-Phosphonomethyl Amino Diacetic Acid

Mohsen Esmaeilpour¹, Majid Ghahraman Afshar¹, Zeinab Noroozi Tis-seh^{*1}, Ramin Ghahremanzadeh²

¹Assistant Professor, Chemical and Process Engineering Department, Niroo Research Institute, Tehran, Iran

²Assistant Professor, Nanobiotechnology Research Center, Avicenna Research Institute, ACECR, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: Contamination of water and soil with heavy metals poses serious risks and threats to human health and the environment, and therefore finding an effective solution to remove these metals is very necessary.

Research approach: In this research, magnetic nanoparticles Mn-Fe₂O₄@SiO₂ functionalized with N-phosphonomethyl aminodiacetic acid with core-shell structure were synthesized. These nanoparticles were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), (TGA) thermal gravimetric analysis, and vibration sample magnetometry (VSM). The performance of this synthetic nanoadsorbent for removing Cr (VI), Cu (II) ions from aqueous solutions was evaluated by various parameters such as adsorbent amount, contact time effect on adsorption rate and pH effect.

Main results: The results show that the adsorption efficiency increases with raising pH (2.5-5) and the best adsorbent performance in the adsorption process of Cr ((VI) and Cu (II) ions at pH 7 was observed. The amount of R in the Freundlich adsorption diagram of copper ion is higher than the Langmuir isotherm. As a result, the adsorption of copper ions on the adsorbent follows the Freundlich adsorption equation. In addition, the amount of R in the Freundlich adsorption diagram for chromium ion is higher than the Langmuir isotherm. Therefore, the absorption of chromium ions on the adsorbent follows the Freundlich adsorption equation. In conclusion, a high n value indicates a favorable and effective absorption in the Freundlich equation. The adsorption data were analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherm model. In addition, the recyclability and reuse of the adsorbent was investigated. The results show that no significant reduction in adsorbent activity is observed.

key words

MnFe₂O₄@SiO₂ Nanoparticle

Phosphonomethyl Amino-diacetic Acid

Magnetic Nanoadsorbent

Ion Removal

Heavy Metal Ion

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

کلمات کلیدی

نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$

فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید

نانوجاذب مغناطیسی

حذف یون

یون‌های فلزی سنگین

*مسئول مکاتبات:

znoroozi@nri.ac.ir

حذف یون‌های مس و کروم از محلول‌های آبی با نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با N - فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید

محسن اسماعیل پور^۱، مجید قهرمان افشار^۱، زینب نوروزی تیسه^{۱*}، رامین قهرمان
زاده^۲

۱. استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران
۲. استادیار، مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی، پژوهشگاه ابن سینا، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: آلودگی آب و خاک با فلزات سنگین خطرات و تهدیدهای جدی برای سلامتی بشر و محیط زیست ایجاد می‌کند و بنابراین یافتن راهکاری مؤثر برای حذف این فلزات ضروری است.

روش تحقیق: در این پژوهش ابتدا نانوذرات مغناطیسی $\text{MnFe}_2\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با N- فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید با ساختار هسته-پوسته سنتز شدند. سپس خصوصیات گروه‌های عاملی سطحی، ساختار بلوری، خواص مغناطیسی، اندازه و مورفولوژی سطحی این نانوذرات با به‌کارگیری آزمون‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (FE-SEM)، توزین حرارتی (TGA) و مغناطیس‌سنجی نمونه مرتعش (VSM) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. نهایتاً بررسی کارایی این نانوجاذب سنتزی در حذف یون‌های مس و کروم از محلول‌های آبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف همچون pH، مقدار جاذب و زمان تماس بر میزان جذب یون‌های مس و کروم از محلول بررسی شد.

نتایج اصلی: نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان pH از ۲/۵ تا ۵ میزان جذب دو یون فلزی مس (II) و کروم (VI) به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد و بالاترین بازده جذب در pH برابر ۷ حاصل شد. میزان R در نمودار جذب فرندلیچ یون مس نسبت به هم‌دمای لانگمویر بیشتر است و در نتیجه جذب یون مس بر روی جاذب از معادله جذب فرندلیچ تبعیت می‌کند. همچنین میزان R در نمودار جذب فرندلیچ برای یون کروم نسبت به هم‌دمای لانگمویر بیشتر است و از این‌رو جذب یون‌های کروم بر روی جاذب از معادله جذب فرندلیچ پیروی می‌کند. به‌علاوه، در معادله فرندلیچ میزان n بالا نشان‌دهنده جذب مطلوب و مؤثر است. علاوه بر این بررسی هم‌دمای جذب نشان می‌دهد که جذب فلزات کروم و مس از دو مدل لانگمویر و فرندلیچ پیروی می‌کند. همچنین قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب در چرخه متوالی جذب-واجذب با به‌کارگیری مگنت مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان می‌دهد که کاهش قابل توجهی در فعالیت جاذب مشاهده نمی‌شود.

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 [۴-۱]. 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 [۵-۸]. 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 [۹-۱۱].

ذرات مغناطیسی با نسبت سطح به حجم بالا خواص شیمیایی و فیزیکی افزایش یافته‌ای را از خود نشان می‌دهند و خصوصیات مغناطیسی ویژه آن‌ها اجازه جداسازی سریع از محلول آبی با به‌کارگیری میدان مغناطیسی خارجی را امکان‌پذیر می‌سازد [۱۲]. در واقع نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده به‌عنوان طبقه جذاب پنجره‌ای جدید در راستای کاربردهای نظری و کاربردی همچون تصویربرداری رزونانس مغناطیس، حسگرهای گازی، جاذب‌های زیست‌سازگار، ترکیبات کاتالیزوری، تبادل‌گرهای یونی و بازدارنده‌های خوردگی گشوده‌اند [۱۳-۱۶]. از میان نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات منگنز فریت ($MnFe_2O_4$) به‌دلیل خصوصیات فیزیکی بی‌نظیرشان همچون سمیت پایین، کوچکی ذرات، خلصت مغناطیسی بالا، نسبت سطح به حجم بالا و فرایندهای جداسازی آسان با به‌کارگیری میدان مغناطیسی در میان محققان مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۷، ۱۸].

با این وجود فعالیت سطحی این نانوذرات اکسیدی منجر به تمایل آن‌ها به کلوخه‌شدن و کاهش کاربردهای آن‌ها می‌شود. علاوه بر این، وقتی نانوذرات $MnFe_2O_4$ در معرض اتمسفر قرار می‌گیرند به‌خاطر گروه‌های فعال‌کننده سطحی اکسید می‌شوند. شرایط اسیدی نیز محیطی نامناسب برای این نانوذرات محسوب می‌شود؛ به‌دلیل این‌که این ذرات مستعد حل‌شدن تحت چنین شرایطی هستند [۱۹، ۲۰]. از این‌رو به‌کارگیری پایدارکننده‌ها به‌عنوان 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 [۲۱].

[۲۲].

علاوه بر این گروه‌های هیدروکسیل آزاد روی سطح لایه سیلیکا محیطی مناسب به‌منظور اتصال مولکول‌های عاملی گوناگون برای کاربردهای ویژه متعدد هستند [۲۳]. از این‌رو در کار حاضر نانوذرات فریت منگنز با لایه سیلیکا پوشش داده شد و پس از عامل‌دار شدن با N-فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید به‌عنوان جاذبی مؤثر به‌منظور حذف یون‌های فلزی مس (II) و کروم (VI) از محلول‌های آبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

مواد شیمیایی استفاده‌شده از شرکت‌های مواد شیمیایی مرک و آلدیچ خریداری شدند. همه مواد دیگر در درجه تجزیه‌ای هستند و بدون تخلیص اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Perkin-Elmer ۷۸۱ انجام شد و قرص‌ها از نمونه‌های مورد آزمایش و نمک KBr ایجاد شد. طرح پراش پرتوی X توسط دستگاه Holland Philips Xpert X-ray با تابش $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.15418$) ثبت شد. مورفولوژی ذرات سنتزی با به‌کارگیری میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM; KYKY EM-۳۲۰۰) مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای حرارتی TGA در دستگاه Perkin Elmer و با استفاده از گاز حامل N_2 و سرعت تغییر دمایی $20^\circ C \text{ min}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفتند. خواص مغناطیسی نانوذرات مغناطیسی با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM: BHV-۵۵) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲-۱ سنتز نانوذرات مغناطیسی $MnFe_2O_4$

به‌منظور تهیه نانوذرات مغناطیسی با هسته منگنز فریت، مقدار $2/33$ گرم از آهن (III) کلرید شش‌آبه و $3/27$ گرم از منگنز (II) کلرید چهارآبه در 50 میلی‌لیتر آب یون‌زدوده حل شده و قطره‌قطره به بالن محتوی سود اضافه شد. مخلوط حاصل تحت گاز آرگون در دمای $95^\circ C$ به مدت 2 ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و رسوب سیاه رنگ با استفاده از آهن‌ربا جداسازی و چندین بار با آب یون‌زدوده شستشو داده شد. رسوب حاصله به مدت 12 ساعت تحت دمای $60^\circ C$ قرار داده و خشک شد [۲۴].

۲-۲ سنتز نانوذرات هسته-پوسته $MnFe_2O_4@SiO_2$

در ابتدا به‌منظور جلوگیری از تجمع نانوذرات و ایجاد پوششی مناسب برای افزایش سطح و جلوگیری در برابر اکسایش، سطح نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت سنتز شده در نتیجه‌ی واکنش با تترااتیل ارتوسیلیکات،

دقیقه قرار داده شد تا ذرات مغناطیسی به‌طور کامل پخش شوند. سپس ۱/۲۵ گرم از ترکیب N-فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید به محتویات بالن اضافه شد. در ادامه با افزودن NH_4OH (۲/۵ مولار) به‌صورت تدریجی pH محلول روی ۱۰ تنظیم شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. در نهایت نانوذرات مغناطیسی حاصل با استفاده از آهنربا جداسازی و چندین بار با آب یون‌زدوده و اتانول شستشو داده شد. سپس رسوب حاصل به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای 60°C قرار گرفت تا خشک شود (طرح‌واره ۱) [۲۶].

۳ نتایج و بحث

۳-۱ بررسی خصوصیات و ویژگی‌های جاذب

سنتزی

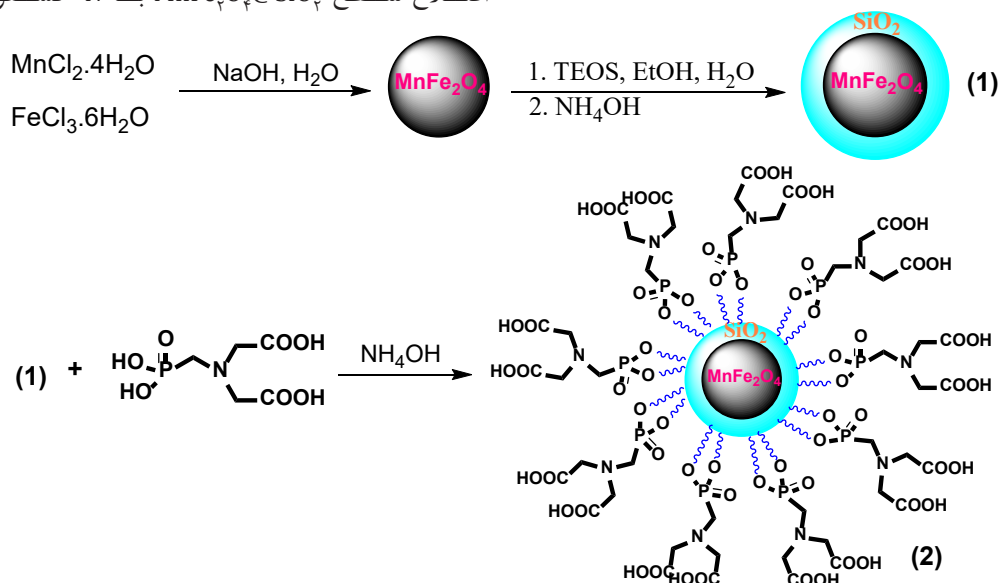
۳-۱-۱ طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

در شکل A۱ طیف FT-IR نانوذرات MnFe_2O_4 ، $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ نشان داده شده است. قله ظاهر شده در اعداد موجی 585 cm^{-1} ارتعاش کششی Fe-O را به وضوح نشان می‌دهد. همچنین قله‌های مشاهده شده در اعداد موجی 3394 cm^{-1} و 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند O-H است. ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن پیوند Si-O نیز به ترتیب در اعداد موجی 1047 cm^{-1} و 803 cm^{-1} مشاهده می‌شوند که تأییدکننده پوشش سطحی MnFe_2O_4 با سیلیکا و تشکیل ساختار هسته-پوسته $\text{SiO}_2@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ است (شکل A۱) [۲۷، ۲۸]. پس از اصلاح سطح $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با N-فسفونو متیل

مطابق روش ارائه شده در زیر محافظت شد. از طرف دیگر با توجه به اینکه وجود گروه‌های عاملی OH روی نانوذرات مغناطیسی در مقایسه با سیلیکا کمتر است، بنابراین با سیلیکادار کردن نانوذرات مغناطیسی تعداد این گروه‌های عاملی برای انجام واکنش‌های بعدی و در نتیجه کارایی بالای آن‌ها بسیار مناسب است. از این‌رو در بالن ته‌گرد مقدار ۲ گرم از نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت در ۴۰ میلی‌لیتر مخلوط آب و اتانول با نسبت حجمی ۱:۴ اضافه شد. نانوذرات به مدت ۳۰ دقیقه توسط حمام فراصوت به‌طور کامل پخش شدند، در ادامه بالن بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و ۲ میلی‌لیتر آمونیم هیدروکسید ۲۵ درصد و ۶۰ میکرولیتر تترائیل ارتوسیلیکات رقیق شده در مقداری اتانول قطره‌قطره به بالن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مکانیکی همزده شد. نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت عامل‌دار شده با سیلیکا با استفاده از آهنربا جداسازی و چندین بار با آب یون‌زدوده شستشو داده شدند. رسوب حاصل به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای 60°C قرار گرفته و خشک شد (طرح‌واره ۱) [۲۵].

۳-۲ سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با N-فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید ($\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ PMIDA)

ابتدا در بالن مقدار ۰/۵ گرم از نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت سیلیکادار شده که نحوه‌ی تهیه‌ی آن در بالا آورده شده ریخته شد و به آن ۲۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده اضافه شد. مخلوط حاصل تحت تأثیر امواج فراصوت تولید شده توسط حمام فراصوت به مدت ۳۰



طرح‌واره ۱ فرایند سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{SiO}_2@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ عامل‌دار شده با N-فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید ($\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ PMIDA).

Schematic 1. Synthesis process of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanoparticles functionalized with N-phosphonomethylaminodiacetic acid ($\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ PMIDA)

شکل ۲ تصویر SEM نانوذرات مغناطیسی MnFe_2O_4 و $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذرات منگنز فریت سنتزی تقریباً کروی شکل و به‌طور کاملاً یکنواخت هستند و اندازه ذرات سنتزی بین ۳۵-۳۰ نانومتر هستند که با نتایج حاصل از معادله‌ی شرر تطابق دارد. شکل B۲، تصویر SEM نانوذرات هسته-پوسته $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با لیگاند N- فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید نیز وجود ذرات کروی شکل و یکنواخت با اندازه ذرات حدود ۶۰-۵۵ نانومتر را نشان می‌دهد هر چند که در بعضی نقاط تا حدودی کلوخه شدن نانوذرات مشاهده می‌شود.

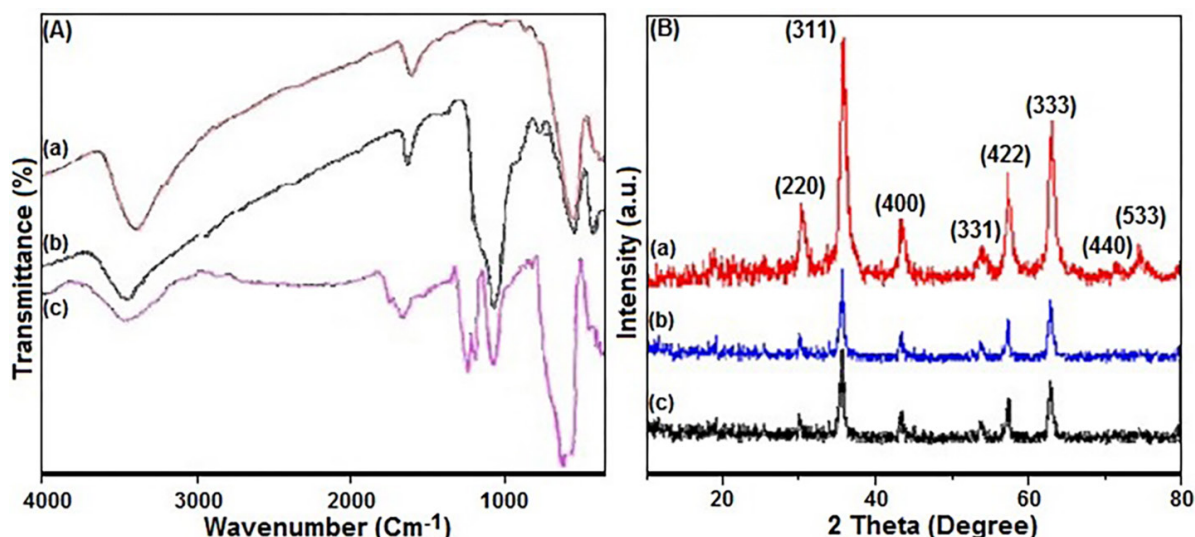
۳-۱-۴ آزمون توزین حرارتی (TGA)

نمودار آزمون توزین حرارتی نانوذرات MnFe_2O_4 و $\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ در شکل A۳ نشان داده شده است. کاهش وزن جزئی تا دمای 200°C مربوط به حذف آب و حلال‌هایی است که در نانوذرات به دام افتاده‌اند که معادل ۱ درصد است [۳۰]. همچنین کاهش وزن

آمینو دی‌استیک اسید، قله‌های شاخص در 1208 cm^{-1} و 1156 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های P=O و O-P نمایش می‌شود. همچنین فرکانس ارتعاشی مربوط به گروه‌های COOH ، CH_2 (خمشی) و C-H (ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) نیز به‌ترتیب در اعداد موجی ۱۷۲۰، ۱۴۵۷ و $2870-2960\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود (شکل A۱).

۳-۱-۲- طیف‌سنجی پراش پرتوی ایکس (XRD)

طیف پراش پرتوی ایکس MnFe_2O_4 (a)، $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b) و $\text{SiO}_2@\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (c) در شکل B۱ نشان داده شده است. موقعیت و شدت نسبی تمامی قله‌ها در شکل B۱ با طرح XRD استاندارد MnFe_2O_4 مطابقت دارد که وجود منگنز فریت با ساختار مکعبی در هر سه ترکیب را تأیید می‌کند [۲۹]. در شکل (Bb,c) الگوهای پراش پرتوی ایکس $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و SiO_2 چندین قله پراش در



شکل ۱ (A) طیف FT-IR نانوذرات MnFe_2O_4 (a)، $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b) و $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ (c) و (B) خصوصیات پراش پرتوی ایکس برای نانوذرات MnFe_2O_4 (a)، $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b) و $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ (c) Figure 1. (A) FT-IR spectra of (a) MnFe_2O_4 , (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and (c) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ nanoparticles and (B) X-ray diffraction characteristics for (a) MnFe_2O_4 , (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and (c) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$

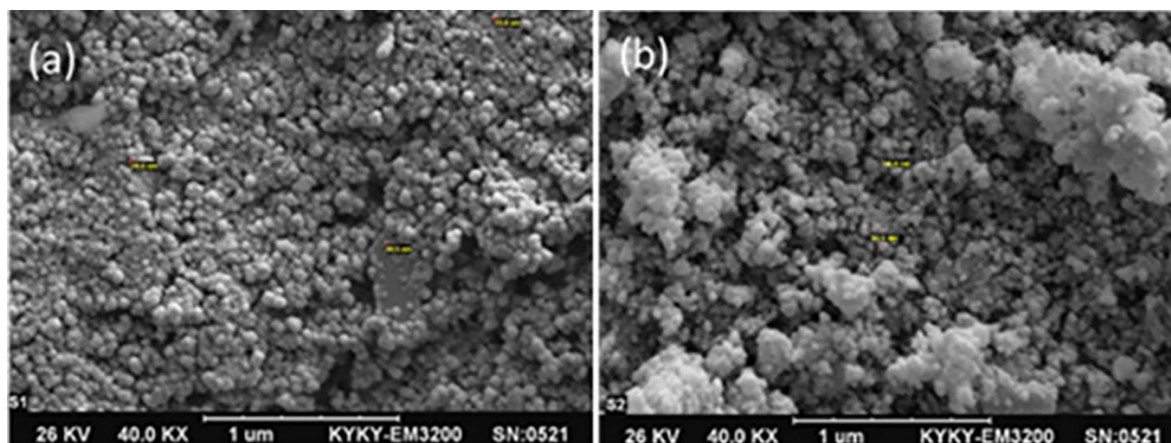
از دمای $200-550^\circ\text{C}$ مربوط به حذف گروه‌های آلی قرار گرفته بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی است که معادل ۱۴ درصد بوده و نشان‌دهنده‌ی قرار گرفتن 0.65 mmol/g از ترکیب آلی قرار گرفته بر سطح نانوذرات مغناطیسی است.

۳-۱-۵ مغناطیس‌سنجی نمونه مرعش (VSM)

شکل B۳ مقایسه‌ی حلقه‌های پسماند مغناطیسی (VSM) نانوذرات عامل‌دار شده با N- فسفونو متیل

ناحیه $80-100^\circ$ را نشان می‌دهند که کاملاً مشابه با نانوذرات MnFe_2O_4 است. بنابراین این موضوع نشان می‌دهد که تغییرات سطحی نانوذرات MnFe_2O_4 منجر به تغییر فاز نمی‌شود و نتایج حاکی از آن است که بعد از پوشش نانوذرات MnFe_2O_4 با سیلیکا و عامل‌دار شدن سطحی، شدت قله‌ها به‌طور واضح کاهش می‌یابد (شکل 2a,2b). علاوه بر این، قطر نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ مطابق با نتایج محاسبه شده با معادله شرر حدود برابر با ۶۰ نانومتر است.

۳-۱-۳ میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)



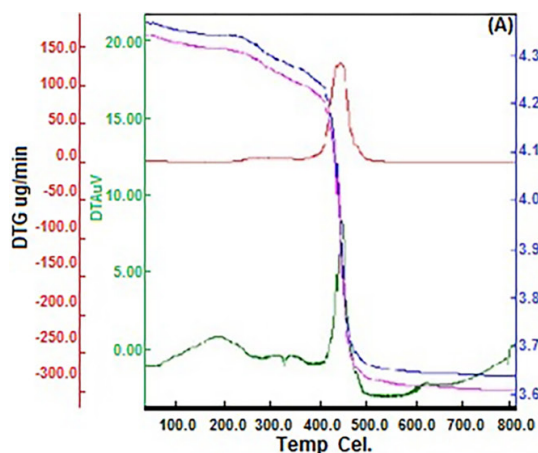
شکل ۲ تصویر SEM نانوذرات (a) MnFe_2O_4 و (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$
Figure 2. SEM image of (a) MnFe_2O_4 and (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ nanoparticles

با غلظت ۱۰ ppm اضافه شدند. مخلوط حاصل در دمای 25°C و $\text{pH} = 7$ به مدت ۶۰ دقیقه همزده شد، سپس نانوذرات مذکور با به کارگیری مگنت مغناطیسی از مخلوط واکنش جداسازی و غلظت یون‌ها با استفاده از طیف‌سنجی پلاسما جفت‌شده القایی محاسبه شدند.

۳-۲-۱ بررسی تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب

مقادیر مختلف جاذب (۱۰، ۲۰، ۴۰ میلی گرم بر لیتر) در محلول با غلظت اولیه 10 mg/L به منظور جذب یون‌های فلزی در دمای محیط بررسی شد. همان گونه که نتایج نشان می‌دهند بیشینه ظرفیت جذب هنگامی است که از ۲۰ میلی گرم جاذب استفاده شده است و مقادیر بالاتر جاذب (۴۰ میلی گرم بر لیتر) تأثیر محسوسی در افزایش میزان جذب از خود نشان نمی‌دهد (جدول ۱). بنابراین نتایج نشان می‌دهد که مقدار ۲۰ گرم $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ MNPs گرم مقدار بهینه و مطلوب در فرایند جذبی یون‌های مس و کروم است.

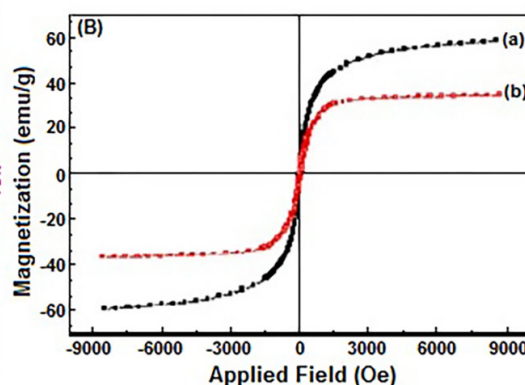
۳-۲-۲ بررسی اثرات pH بر میزان جذب



آمینو دی‌استیک اسید و نانوذرات مغناطیسی مگنیز فریت را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود نانوذرات عامل‌دار شده با لیگاند N- فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید نیز به علت عدم آشکارسازی چرخه‌ی پسماند الگوبرداری مواد ابرپارامغناطیس را نشان می‌دهد ولی با کاهش مغناطش اشباع از 57 emu/g به 36 emu/g روبرو شده است. علی‌رغم کاهش خاصیت مغناطیسی به دلیل عامل‌دار شدن با N- فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید همچنان این نانوذرات، خاصیت مغناطیسی مطلوبی دارند و قابلیت جداسازی از طریق میدان مغناطیسی خارجی را امکان‌پذیر می‌سازند.

۳-۲-۳ بررسی عملکرد نانوذرات مغناطیسی فریت مگنیز عامل‌دار شده با کربوکسیل N- فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید به منظور حذف یون‌های مس (II) و کروم (VI)

در ابتدا جهت انجام آزمون حذف فلزات سنگین، نانوذرات سنتزی با غلظت مشخص و در شرایط دمایی و pH معین به آب حاوی یون‌های مس (II) و کروم (VI)



شکل ۳ (A) الگوی آزمون توزین حرارتی $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$. (B) تصویر VSM نانوذرات (a) MnFe_2O_4 و (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$

Figure 3. (A) Thermal weightings analysis pattern of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$, (B) VSM image of (a) MnFe_2O_4 and (b) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ nanoparticles

جدول ۱ بررسی تأثیر مقادیر مختلف جاذب بر میزان جذب یون‌های مس (II) و کروم (VI) در pH=۷ در دمای ۲۵ °C
Table 1. Investigating the effect of different amounts of adsorbent on the absorption of copper (II) and chromium (VI) ions at pH 7 at a temperature of 25 °C

Heavy metal	Cr (VI)	Cu (II)
T (°C)	25	25
T (min)	60	60
pH	7	7
Test 1		
Initial Concentration (mg/l)	10	10
Nano adsorbent Concentration (mg/l)	10	10
Concentration after test (mg/l)	3.9	4.9
Removal efficiency (%)	61	51
Test 2		
Initial Concentration (mg/l)	10	10
Nano adsorbent Concentration (mg/l)	20	20
Concentration after test (mg/l)	0.1	0.1
Removal efficiency (%)	99	99
Test 3		
Initial Concentration (mg/l)	40	10
Nano adsorbent Concentration (mg/l)	40	40
Concentration after test (mg/l)	0.05	0.05
Removal efficiency (%)	99.5	99.5

از ۲/۵ تا ۵ میزان بازده جذب یون‌های فلزی کروم (VI) و مس (II) افزایش چشمگیری داشته است که پس از آن با افزایش pH میزان بازده جذب با شیب ملایم‌تری افزایش می‌یابد و در نهایت، pH=۶-۷ در بالاترین بازده جذب برای دو فلز کروم (VI) و مس (II) مشاهده می‌شود (شکل ۴).

۳-۲-۳ تأثیر زمان بر عملکرد جاذب

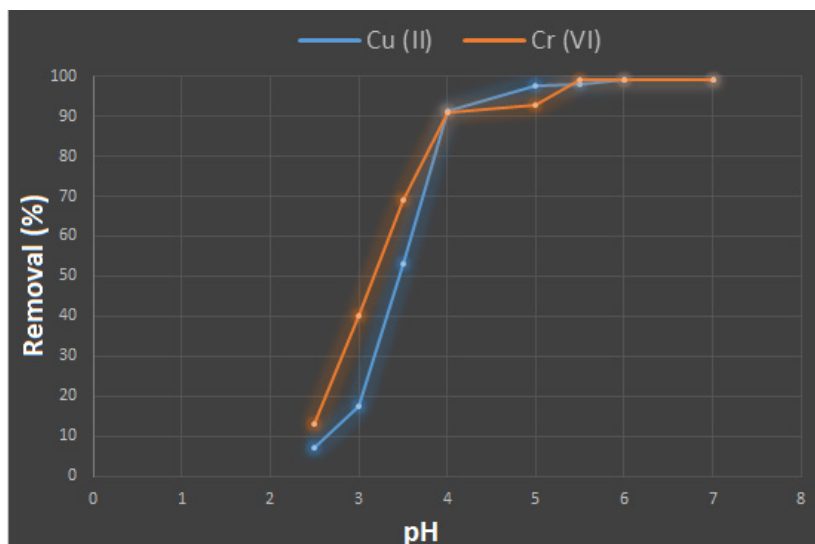
به‌منظور بررسی اثر زمان بر روی بازده جذب فلزات

در ادامه، به‌منظور بررسی اثر pH بر روی بازده جذب فلزات سنگین، آزمون حذف فلزات در شرایط pH‌های مختلف (pH=۳-۷) و در غلظت ۱۰ ppm از هریک از یون‌های فلزات سنگین کروم (VI) و مس (II) در حضور ۲۰ mg/l نانوجاذب (MnFe₂O₄@SiO₂@PMIDA) انجام شد که نتایج در جدول ۲ و شکل ۴ نشان داده شده است.

همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد با افزایش pH

جدول ۲ بررسی اثر pH بر میزان جذب فلزات سنگین توسط نانوذرات MnFe₂O₄@SiO₂@PMIDA
Table 2. Investigating the effect of pH on the absorption of heavy metals by MnFe₂O₄@SiO₂@PMIDA nanoparticles

No	Cr(VI) Adsorption/ %	Cu(II) Adsorption/ %	pH
1	13	7	2.5
2	40	17.5	3
3	69	53	3.5
4	91	91.3	4
5	93	97.5	5
6	99	97.9	5.5
7	99	99	6
8	99	99	7



شکل ۴ اثر pH بر میزان جذب یون‌های فلزی کروم (VI) و مس (II)

Figure 4. The effect of pH on the absorption rate of chromium (VI) and copper (II) metal ions

جذب استفاده می‌شود. متداول‌ترین هم‌دهماهایی که بدین منظور استفاده می‌شود لانگمویر و فرن‌دلیچ است.

۳-۲-۴ هم‌دهمای جذب لانگمویر

در هم‌دهمای جذبی لانگمویر فرض می‌شود که جذب‌شونده تنها با تعداد محدودی از سایت‌های جذبی یکنواخت برهم‌کنش دارد و جذب تنها به تک‌لایه روی سطح محدود می‌شود. بنابراین، برای تمام یون‌های محلول در فرایند جذب، انرژی و آنتالپی یکسانی وجود خواهد داشت [۳۱]. معادله ۱ هم‌دهما جذب لانگمویر را نشان می‌دهد.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (1)$$

در این معادله q_{eq} : غلظت یون فلزی در جامد در حالت

سنگین، آزمون حذف فلزات در بازه زمانی ۱۰-۱۰۰ دقیقه و در غلظت ۱۰ ppm از هریک از یون‌های فلزات سنگین کروم (VI) و مس (II) در حضور ۲۰ ppm از نانوجاذب ($MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$) در pH=۷ انجام شد که نتایج در جدول ۳ و شکل ۵ نشان داده شده است.

همان‌گونه که نتایج آزمایش نشان می‌دهد با افزایش زمان از ۱۰ دقیقه تا ۳۰ دقیقه میزان جذب یون‌های فلزی مس (II) و کروم (VI) افزایش می‌یابد؛ ولی در ادامه با افزایش زمان تا ۱۰۰ دقیقه تغییر چشمگیری در بازده جذب حاصل نشد. براساس نتایج به‌دست آمده زمان بهینه جهت جذب فلزات سنگین توسط این نانوجاذب برابر با ۳۰ دقیقه است.

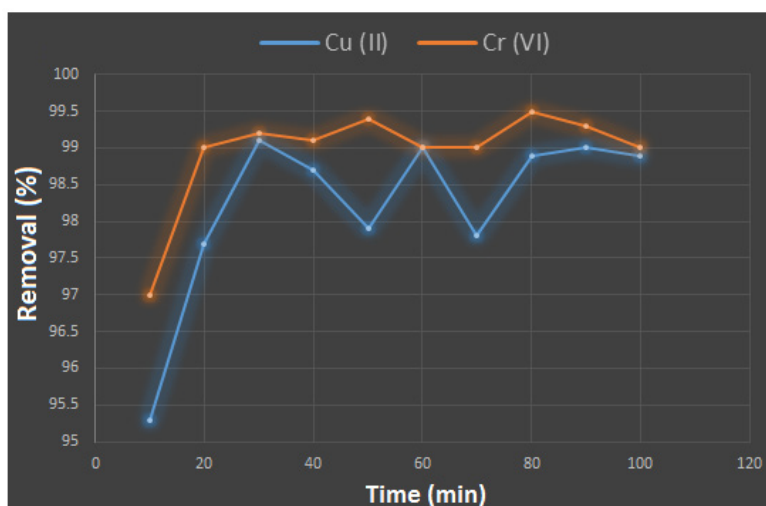
۳-۲-۴ هم‌دهماهای جذب

به‌منظور تعریف جرم جذب‌شده از ماده جذب‌شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب، از مدل‌های هم‌دهمایی

جدول ۳ بررسی اثر زمان بر میزان جذب یون‌های فلزی توسط نانوجاذب مغناطیسی

Table 3. Investigating the effect of time on the amount of absorption of metal ions by magnetic nano adsorbents

Time/ min	Cr(VI) Adsorption/ %	Cu(II) Adsorption/ %
10	97	95.3
20	99	97.7
30	99.2	99.1
40	99.1	98.7
50	99.4	97.9
60	99	99
70	99	97.8
80	99.5	98.9
90	99.3	99
100	99	98.9



شکل ۵ اثرات زمان تماس جاذب بر روی جذب یون‌های مس (II) و کروم (VI)

Figure 5. Effects of adsorbent contact time on the absorption of copper (II) and chromium (VI) ions

رابطه فرندلیچ هیچ اطلاعی در مورد بیشینه ظرفیت جذب نمی‌دهد.

پارامترهای K_f و n به ترتیب بر ظرفیت جذب و شدت جذب دلالت دارند. با تغییر درجه ناهمگنی، n نیز تغییر می‌کند. در معادله فرندلیچ $n/1$ مقدار کمتر از ۱ یا بین ۱ تا ۱۰ نشان‌دهنده جذب مطلوب و سودمند است.

۳-۴-۲-۳ بررسی همدمای جذب لانگمویر و فرندلیچ یون‌های Cu(II) بر روی جاذب

داده‌های به‌دست آمده از آزمون‌ها برای فلز سنگین Cu(II) توسط نرم‌افزارهای Excel ۲۰۱۶، SAS ۹.۴ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (جدول ۴). همدمای جذب‌های لانگمویر و فرندلیچ محاسبه شد که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد میزان R برای فلز Cu(II) برای هر دو همدمای لانگمویر و فرندلیچ $R > 0.9767$ است و نشان‌دهنده سامانه جذبی مطلوب است.

میزان R در نمودار جذب فرندلیچ ($R = 0.9767$) است

تعادل، q_{max} : بیشترین مقدار ممکن غلظت یون فلزی در جامد که هر دو بر حسب میلی گرم یون فلزی جذب شده به گرم جاذب، C_{eq} : نشان‌دهنده غلظت تعادلی یون فلزی بر حسب میلی گرم بر لیتر در فاز مایع و b : معیاری از ثابت توزیع یون فلزی بین دو فاز جامد و مایع بوده و واحد آن لیتر بر میلی گرم است [۳۲].

۳-۴-۲-۳ همدمای جذب فرندلیچ

رابطه تجربی فرندلیچ براساس جذب چندلایه به روی سطوح ناهمگن و توزیع ناهمگن انرژی به روی مکان‌های فعال جاذب استوار است [۳۳]. رابطه اصلی و شکل خطی آن به ترتیب در معادله ۲ و ۳ نشان داده شده است:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$\ln(q_{eq}) = \frac{1}{n} \ln(C_{eq}) + \ln(K_f) \quad (3)$$

جدول ۴ بررسی همدمای جذب لانگمویر و فرندلیچ یون‌های Cu(II) بر روی جاذب

Table 4. Investigation of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm of Cu(II) ions on the adsorbent

C_0 / ppm	C_e / ppm	Q_e / ppm	C_e/Q_e	$\ln C_e$	$\ln Q_e$
5	0.1	1.225	0.081633	2.30259-	0.202941
10	0.6	2.35	0.255319	0.51083-	0.854415
20	3.7	4.075	0.907975	0.308333	1.404871
30	6.8	5.8	1.172414	1.916923	1.757858
40	10	7.5	1.333333	2.3022585	2.014903
60	17	10.75	1.581395	2.833213	2.374906
80	26	13.5	1.925926	3.258097	2.60269
100	37	15.75	2.349206	3.610918	2.75684
250	123	13.75	3.874016	4.812184	3.457893
$Q_m : 36.49635$			$n: 2.192021$		

جذب فرندلیچ پیروی می‌کند. همچنین در معادله فرندلیچ میزان n ($n=2/101723$) نشان‌دهنده جذب مطلوب و مؤثر است.

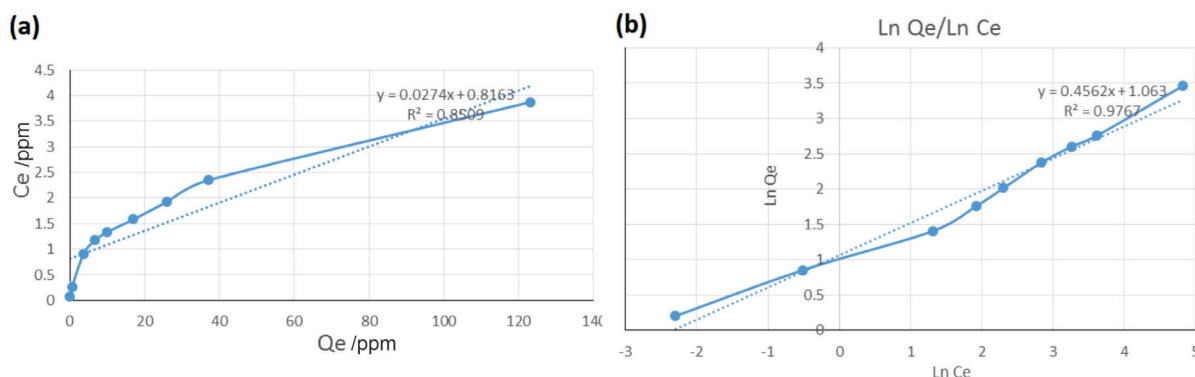
۳-۲-۵ قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب

قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از جاذب فاکتور مهم و اساسی برای هر جاذب پیشرفته‌ای است و ظرفیت جذب بالا توأم با ویژگی‌های واجد عالی از خصوصیات بارز این جاذب‌ها است که اثرات بسزایی به لحاظ اقتصادی و هزینه کلی سامانه خواهد داشت. از

که نسبت به همدمای لانگمویر ($R=0/8509$) بیشتر است و در نتیجه جذب Cu(II) بر روی جاذب از معادله جذب فرندلیچ تبعیت می‌کند. همچنین در معادله فرندلیچ میزان n ($R=2/192021$) نشان‌دهنده جذب مطلوب و سودمند است.

۳-۲-۴ بررسی همدمای جذب لانگمویر و فرندلیچ یون‌های Cr(VI) بر روی جاذب

داده‌های به‌دست‌آمده از آزمون‌ها برای یون‌های فلزی سنگین Cr(VI) توسط نرم‌افزارهای Excel ۲۰۱۶،



شکل ۶ (a) همدمای جذب لانگمویر و (b) همدمای جذب فرندلیچ یون‌های Cu(II) بر روی جاذب

Figure 6. a) Langmuir adsorption isotherm and b) Freundlich adsorption isotherm of Cu(II) ions on the adsorbent

این‌رو به‌منظور بررسی فرایند جذب-واجذب، نانوجاذب سنتزی با غلظت بهینه به آب حاوی یون‌های فلزی با غلظت ۱۰ ppm اضافه شد و مخلوط حاصل تحت چرخش مکانیکی به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. سپس نانوذرات جاذب با به‌کارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و غلظت یون‌های موجود در محلول با طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP) اندازه‌گیری شد. سپس نانوذرات جاذب در محلول ۰/۱ مولار اسیدکلریدریک به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت و با آب و اتانول شسته و نهایتاً در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. سپس جاذب بازیافت شده

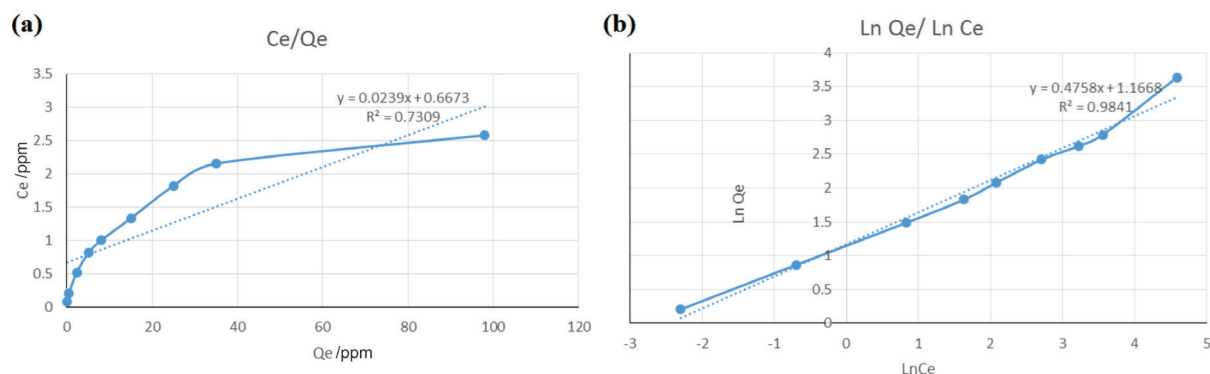
SAS ۹.۴ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (جدول ۵). همدمای جذب‌های لانگمویر و فرندلیچ محاسبه شد که نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد میزان R برای یون‌های فلزی Cr(VI) برای هر دو همدمای لانگمویر و فرندلیچ $R > 0.9$ است و نشان‌دهنده سامانه جذبی مطلوب است.

همچنین میزان R در نمودار جذب فرندلیچ ($R=0/9841$) نسبت به همدمای لانگمویر ($R=0/7309$) بیشتر است و از این‌رو جذب یون‌های Cr(VI) بر روی جاذب از معادله

جدول ۵ بررسی همدمای جذب لانگمویر و فرندلیچ یون‌های Cr(VI) بر روی جاذب

Table 5. Investigation of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm of Cr(VI) ions on the adsorbent

C_0 / ppm	C_e / ppm	Q_e / ppm	C_e/Q_e	$\ln C_e$	$\ln Q_e$
0.1	5	1.225	0.081633	2.30259-	0.2022941
0.5	10	2.375	0.210526	0.69315-	0.864997
2.3	20	4.425	0.519774	0.832909	1.48727
5.1	30	6.225	0.8192771	0.629241	1.828573
8	40	8	1.333333	2.079442	2.079442
15	60	11.5	1.818182	2.70805	2.420328
25	80	13.75	2.153846	3.218876	2.621039
35	100	16.25	2.153846	3.555348	2.788093
98	250	38	2.578947	4.584967	3.637586
Q_m : 41.8410			n: 2.101723		



شکل ۷ (a) هم‌دمای جذب لانگمویر و (b) هم‌دمای جذب فرنرندلیچ یون‌های Cr (VI) بر روی جاذب
Figure 7. a) Langmuir adsorption isotherm and b) Freundlich adsorption isotherm of Cr (VI) ions on the adsorbent



شکل ۸ قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب در چرخه‌های متوالی
Figure 8. The possibility of adsorbent reusing after sequential adsorption cycles

در ۴ چرخه متوالی جذب-واجذب یون‌های مس بدون کاهش جدی در فعالیت مورد استفاده قرار گرفت.

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوذرات $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با N-فسفونو متیل آمینو دی‌استیک اسید سنتز شدند که عملکرد مؤثری در حذف یون‌های فلزی مس (II) و کروم (VI) از محلول‌های آبی از خود نشان می‌دهند. نانوجاذب $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ به دلیل گروه‌های هتروآتمی گوناگون سطحی، توانایی و استعداد قوی به‌منظور حذف آسان یون‌های فلزی با دارا بودن مزایای بیشینه جذب، جداسازی آسان مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد را از خود نشان می‌دهد. از این‌رو این نتایج مؤید آن است که جاذب سنتزی توانایی استفاده در حذف مؤثر یون‌های فلزی از پساب‌ها را دارد.

مراجع

- [1] Özdemir S., Yalçın M.S. and 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.
- [2] Chandra V., Park J., Chun Y., Lee J.W., Hwang I.-C. and Kim K.S., Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal, *ACS Nano*, 4(7), 3979-3986, 2010.
- [3] Hassan A.A., Mohamed A.A., Barakat A.-M. and Darwish A.S., New Insights on the Expediency of Egyptian Organoclays to Suppress Corrosiveness of Acidic-produced Water in Abu-Rudeis Oilfield, South Sinai, by Removal of Scale-Forming Cations and Sulfate-Reducing Bacteria: Is There a Direct Link to Clay Lamellar Ordering?, *Desalination and Water Treatment*, 207, 60-85, 2020.
- [4] Soleimani M., Mahmodi M.S., Morsali A., Khani A. and Afshar M.G., Using a New Ligand for Solid Phase Extraction of Mercury, *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 371-376, 2011.
- [5] Dindarloo Inaloo I., Majnooni S., Eslahi H. and Esmaeilpour M., Nickel (II) Nanoparticles Immobilized on EDTA-Modified Fe₃O₄@SiO₂ Nanospheres as Efficient and Recyclable Catalysts for Ligand-Free Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Carbamates and Sulfamates, *ACS Omega*, 5(13), 7406-7417, 2020.
- [6] Esmaeilpour M., Sardarian A.R., Jarrahpour A., Ebrahimi E. and Javidi J., Synthesis and Characterization of β -Lactam Functionalized Superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ Nanoparticles as an Approach for Improvement of Antibacterial Activity of β -Lactams, *RSC Advances*, 6(49), 43376-43387, 2016.
- [7] Soleimani M., Ghahraman Afshar M. and Sedghi A., Amino-Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes and its Use for Solid Phase Extraction of Mercury Ions from Fish Sample, *International Scholarly Research Notices*, 2013, 2013.
- [8] Ghahraman Afshar M., Crespo G.A. and Bakker E., Direct Ion Speciation Analysis with Ion-selective Membranes Operated in a Sequential Potentiometric/Time Resolved Chronopotentiometric Sensing Mode, *Analytical Chemistry*, 84(20), 8813-8821, 2012.
- [9] Esmaeilpour M., Zahmatkesh S., Fahimi N. and Nosratabadi M., Palladium Nanoparticles Immobilized on EDTA-Modified Fe₃O₄@SiO₂ Nanospheres as an Efficient and Magnetically Separable Catalyst for Suzuki and Sonogashira Cross-Coupling Reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4), e4302, 2018.
- [10] Liu L., Liu S., Zhao L., Su G., Liu X., Peng H., Xue J. and 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*, 313, 113593, 2020.
- [11] Soleimani M., Ghaderi S., Afshar M.G. and Soleimani S., Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer as a Sorbent for Solid Phase Extraction of Bovine Albumin from Whey, Milk, Urine and Serum, *Microchemical Journal*, 100, 1-7, 2012.
- [12] Inaloo I.D., Majnooni S., Eslahi H. and Esmaeilpour M., N-Arylation of (Hetero) Arylamines Using Aryl Sulfamates and Carbamates via C-O Bond Activation Enabled by a Reusable and Durable Nickel (0) Catalyst, *New Journal of Chemistry*, 44(31), 13266-13278, 2020.
- [13] Hu P., Morabito J.V. and Tsung C.-K., Core-Shell Catalysts of Metal Nanoparticle Core and Metal-Organic Framework Shell, *ACS Catalysis*, 4(12), 4409-4419, 2014.
- [14] Sardarian A.R., Eslahi H. and Esmaeilpour M., Copper (II) Complex Supported on Fe₃O₄@SiO₂ Coated by Polyvinyl Alcohol as Reusable Nanocatalyst in N-Arylation of Amines and N (H)-Heterocycles and Green Synthesis of 1H-Tetrazoles, *ChemistrySelect*, 3(5), 1499-1511, 2018.
- [15] Soleimani M. and 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(1), 5-12, 2015.
- [16] Yuan D., Anthis A.H., Ghahraman Afshar M., Pankratova N., Cuartero M., Crespo G.N.A. and Bakker E., All-Solid-State Potentiometric Sensors with a Multiwalled Carbon Nanotube Inner Transducing Layer for Anion Detection in Environmental Samples, *Analytical Chemistry*,

- E., Ferreira L.P., Cruz M.M., Yusefi M., Parvini E., Ogholbeyg A.B. and Ismail U.N., CTAB Assisted Synthesis of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia and MRI Application, *Materials Today Communications*, 31, 103412, 2022.
- [26] Rashid Z., Soleimani M., Ghahremanzadeh R., Vossoughi M. and Esmaeili E., Effective Surface Modification of $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMIDA}$ Magnetic Nanoparticles for Rapid and High-Density Antibody Immobilization, *Applied Surface Science*, 426, 1023-1029, 2017.
- [27] Sardarian A., Kazemnejadi M. and Esmaeilpour M., Functionalization of Superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Nanoparticles with a Cu (II) Binuclear Schiff Base Complex as an Efficient and Reusable Nanomagnetic Catalyst for N-Arylation of α -Amino Acids and Nitrogen-Containing Heterocycles with Aryl Halides, *Applied Organometallic Chemistry*, 35(1), e6051, 2021.
- [28] Esmaeilpour M., Javidi J. and Zandi M., Preparation and Characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMA}$: AS an Efficient and Recyclable Nanocatalyst for the Synthesis of 1-Amidoalkyl-2-Naphthols, *Materials Research Bulletin*, 55, 78-87, 2014.
- [29] Li N., Fu F., Lu J., Ding Z., Tang B. and Pang J., Facile Preparation of Magnetic Mesoporous $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -CTAB Composites for Cr (VI) Adsorption and Reduction, *Environmental Pollution*, 220, 1376-1385, 2017.
- [30] Esmaeilpour M., Sardarian A. and Javidi J., Dendrimer-Encapsulated Pd (0) Nanoparticles Immobilized on Nanosilica as a Highly Active and Recyclable Catalyst for the Copper-and Phosphine-Free Sonogashira-Hagihara Coupling Reactions in Water, *Catalysis Science & Technology*, 6(11), 4005-4019, 2016.
- [31] van Hullebusch E.D., Zandvoort M.H. and Lens P.N., Nickel and Cobalt Sorption on Anaerobic Granular Sludges: Kinetic and Equilibrium Studies, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 79(11), 1219-1227, 2004.
- [32] Hameed B., Din A.M. and Ahmad A., Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies, *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 819-825, 2007.
- 87(17), 8640-8645, 2015.
- [17] Mounkachi O., Lamouri R., Salmani E., Hamedoun M., Benyoussef A. and Ez-Zahraouy H., Origin of the Magnetic Properties of $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ Spinel Ferrite: Ab Initio and Monte Carlo Simulation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 533, 168016, 2021.
- [18] Xu X., Yang J., Hong Y. and Wang J., Nitrate Precursor Driven High Performance Ni/Co-MOF Nanosheets for Supercapacitors, *ACS Applied Nano Materials*, 5(6), 8382-8392, 2022.
- [19] Liu Z., Chen G., Hu F. and Li X., Synthesis of mesoporous magnetic $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CS-SiO}_2$ microsphere and its adsorption performance of Zn^{2+} and MB studies, *Journal of Environmental Management*, 263, 110377, 2020.
- [20] Rashid Z., Ghahremanzadeh R., Nejadmoghammad M.-R., Nazari M., Shokri M.-R., Naeimi H. and Zarnani A.-H., Nickel-Salen Supported Paramagnetic Nanoparticles for 6-His-Target Recombinant Protein Affinity Purification, *Journal of Chromatography A*, 1490, 47-53, 2017.
- [21] Mozafari R. and Heidarizadeh F., Phosphotungstic Acid Supported on $\text{SiO}_2@\text{NHPhNH}_2$ Functionalized Nanoparticles of $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ as a Recyclable Catalyst for the Preparation of Tetrahydrobenzo [b] Pyran and Indazole [2, 1-b] Phthalazine-Triones, *Polyhedron*, 162, 263-276, 2019.
- [22] Jarolímová Z., Crespo G.A., Afshar M.G., Pawlak M. and Bakker E., All Solid State Chronopotentiometric Ion-Selective Electrodes based on Ferrocene Functionalized PVC, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 709, 118-125, 2013.
- [23] Esmaeilpour M., Sardarian A.R. and 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.
- [24] Yadav R.S., Kuřitka I., Vilcakova J., Jamatia T., Machovsky M., Skoda D., Urbánek P., Masař M., Urbánek M. and Kalina L., Impact of Sonochemical Synthesis Condition on the Structural and Physical Properties of $\text{Mn-Fe}_2\text{O}_4$ Spinel Ferrite Nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry*, 61, 104839, 2020.
- [25] Kavkhani R., Hajalilou A., Abouzari-Lotf

[33] Naiya T., Bhattacharya A. and Das S., Removal of Cd (II) From Aqueous Solutions Using Clarified Sludge, *Journal of Colloid and Interface Science*, 325(1), 48-56, 2008.