Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 7, No.1 page 33-46 ,spring 2023

key words

MnFe₂O₄@SiO₂ Nanoparticle

Phosphonomethyl Aminodiacetic Acid

Magnetic Nanoadsorbent

Ion Removal

Heavy Metal Ion

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 Tisseh^{*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- $Fe_2O_4@SiO_2$ 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 diagram for chromium ion is higher than the Langmuir isotherm. Therefore, the absorption of chromium ions on the adsorbent follows the Freundlich adsorption diagram for chromium ion. 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.

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

شده با N - فسفونو متیل آمینو دیاستیک اسید محسن اسماعیل پور'، مجید قهرمان افشار'، زینب نورورزی تیسه*۱، رامین قهرمان یژو،ش می کاربردی پر مہندسی شیمی - پلیمر ^rosl; ۱ استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران ۲ استادیار، مرکز تحقیقات نانوتکنولوژی، پژوهشگاه ابن سینا، تهران، ایران حكىدە موضوع تحقیق: آلودگی آب و خاک با فلزات سنگین خطرات و تهدیدهای فصلنامه علمي - پژوهشی بین رشته ای جدی برای سلامتی بشر و محیط زیست ایجاد میکند و بنابراین یافتن سال هفتم، شماره ۱، نسخه ۱ راهـكارى مؤثـر بـراى حـذف ايـن فلـزات ضـرورى اسـت. بهار ۱۴۰۲ ، صفحه ۴۶-۳۳ روش تحقیص: در این پژوهش ابتدا نانوذرات مغناطیسی ، MnFe_vO_v@SiO عاملدار شده با N- فسفونو متیل آمینو دیاستیک اسید با ساختار هسته-يوسته سنتز شدند. سيس خصوصيات گروه هاى عاملى سطحى، ساختار بلورى، خواص مغناطیسی، اندازه و مورفولوژی سطحی این نانوذرات با به کارگیری آزمون های طیفسنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتوی ایکس (XRD)، ميكروسكوپي الكتروني پويشي (FE-SEM)، توزين حرارتي (TGA) و مغناطیسسنجی نمونه مرتعش (VSM) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. نهایتا بررسی کارایی این نانوجاذب سنتزی در حذف یونهای مس و کروم از محلول های آبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. اثر پارامترهای مختلف همچـون pH، مقـدار جـاذب و زمـان تمـاس بـر ميـزان جـذب يونهـاي مـس و کـروم از محلـول بررسـی شـد. كلمسات كليسدى نتایے اصلی: نتایے نشان میدھید کیہ با افزاییش میےزان pH از ۲/۵ تا ۵ مینزان جندب دو یون فلزی منس (II) و کروم (VI) به طور چشمگیری افزایش مییاب.د و بالاتریـن بـازده جـذب در pH برابـر ۷ حاصـل شـد. میـزان R در $MnFe_2O_4 @SiO_2$ نانوذرات نمودار جـذب فرندليے يون مـس نسبت بـه همدماى لانگموير بيشـتر است و در نتیجـه جـذب يـون مـس بـر روى جـاذب از معادلـه جـذب فرندليـچ تبعيـت فسفونو متيل آمينو دياستيك اسيد می کند. همچنین میزان R در نمودار جذب فرندلیچ برای یون کروم نسبت به همدمای لانگمویر بیشتر است و از اینرو جذب یونهای کروم بر روی نانوجاذب مغناطيسي جاذب از معادله جـذب فرندليـچ پيروي ميكنـد. بهعـلاوه، در معادلـه فرندليـچ میےزان nبالا نشان دھندہ جـذب مطلـوب و مؤثـر اسـت. عـلاوہ بـر ایـن بررسـی حذف يون همدماهای جذب نشان میدهد که جذب فلزات کروم و مس از دو مدل لانگمویر و فرندلیچ پیروی میکند. همچنین قابلیت بازیافت و استفاده مجدد يونهاي فلزي سنگين جاذب در چرخه متوالی جذب-واجذب با به کارگیری مگنت مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان میدهد که کاهش قابل توجهی در فعالیت *مسئول مكاتبات: جـاذب مشـاهده نمىشـود.

حذف یونهای مس و کروم از محلولهای آبی با نانوذرات مغناطیسی عاملدار

ول مکاتبات: znoroozi@nri.ac.ir

۱ مقدمه

یون های فلزی سنگین در پسابهای صنعتی از لحاظ زیستمحیطی و سلامتی انسانها مشکلات و معضلات متعددی را بهوجود میآورند. از اینرو موضوع حــذف يونهـاى فلـزى ســنگين حائـز اهميـت و پايـش مداوم غلظت آنها در محيط بسيار لازم و ضروری است [۱–۴]. در سالیان اخیر، روش های متعددی همچون فرایندهای زیستی و شیمیفیزیکی شامل جذب، تبادل يوني، تەنشست، جـذب زيستى، اسـمز معكوس، صافـش و جداسازیهای غشایی به طور گستردهای به منظور خالصسازی آب از یون های فلزی سنگین با غلظت های بالا مورد مطالعه قرار گرفته است [۵-۸]. در میان این روش ها، تکنیک های جذبی به خاطر قابلیت به کارگیری ترکیبات متعدد زیستسازگار و هزینههای سانتزی پایین به شدت مورد توجه قرار گرفتهاند. همچنین تأثیرگـذاری یکنواخـت و مؤثـر بهمنظـور حـذف مقادیـر ناچیز یون های فلزی سنگین از دیگر ویژگی های بارز فرایندهای جذبی است [۹-۱۱].

ذرات مغناطیسی با نسبت سطح به حجم بالا خواص شیمیایی و فیزیکی افزایش یافتهای را از خود نشان مىدهند و خصوصيات مغناطيسي ويرثه أنها اجازه جداسازی سے یع از محلول آہے ہا بہ کار گیے ی مغناطیسی خارجی را امکانپذیر میسازد [۱۲]. در واقع نانوذرات مغناطيسي عاملدار شده بهعنوان طبقه جـذاب پنجـرهای جدیـد در راسـتای کاربردهـای نظـری و كاربردى همچون تصويربردارى رزونانىس مغناطيس، حسـگرهای گازی، جاذبهای زیستسازگار، ترکیبات کاتالیزوری، تبادل گرهای یونی و بازدارندههای خوردگی گشودهاند [۱۳-۱۶]. از میان نانوذرات مغناطیسی، نانـوذرات منگنـز فريـت (MnFe,0) بهدليـل خصوصيـات فیزیکی بینظیرشان همچون سمیت پایین، کوچکی ذرات، خصلت مغناطیسی بالا، نسبت سطح به حجم بالا و فرایندهای جداسازی آسان با به کارگیری میدان مغناطیسی در میان محققان مورد توجه قرار گرفتهاند [14.14]

با این وجود فعالیت سطحی این نانوذرات اکسیدی منجر به تمایل آنها به کلوخه شدن و کاهش کاربردهای آنها می شود. علاوه بر این، وقتی نانوذرات رکوه های در معرض اتمسفر قرار می گیرند به خاطر گروه های فعال کننده سطحی اکسید می شوند. شرایط اسیدی نیز محیطی نامناسب برای این نانوذرات محسوب می شود؛ به دلیل این که این ذرات مستعد حل شدن تحت چنین شرایطی هستند [۲۹, ۲۰]. از این رو به کار گیری پایدار کننده ها به عنوان لایه و پوشش به منظور کنترل اندازه و جلوگیری از رشد ذرات بسیار لازم و ضروری است. در میان پایدار کننده ها، پوشش با لایه سیلیکا به عنوان پایدار کننده که از تماس بین نانوذرات جلوگیری می کند در سالیان اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۰

.[٢٢].

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

۲ بخش تجربی

مـواد شـیمیایی استفادهشـده از شـرکتهای مـواد شیمیایی مرک و آلدریچ خریداری شدند. همه مواد دیگر در درجه تجزیهای هستند و بدون تخلیص اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. طيف فروسرخ تبديل فوريه (FT-IR) از نمونه هـا بـا اســتفاده از دســتگاه طيفســنج ۷۸۱ Perkin-Elmer انجام شد و قرص ها از نمونه های مـورد آزمایـش و نمـک KBr ایجـاد شـد. طـرح پـراش پرتوی X توسط دستگاه Holland Philips Xpert X-ray با تابش ابلیت شد. مورفولوژی ذرات سنتزی با (۱٬۵۴۱۸ =Cu Kα (λ بەكارگيرى مىكروسكوپ الكترونى پويشى (SEM; KYKY EM-۳۲۰۰) مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای حرارتی TGA در دستگاه Perkin Elmer و با استفاده از گاز حامل و سـرعت تغییـر دمایـی ۲۰ °C min و سـرعت تغییـر دمایـی N_v قـرار گرفتنـد. خـواص مغناطیسی نانـوذرات مغناطیسی بـا استفاده از دستگاه مغناطیسسنج نمونه مرتعش (:VSM BHV-۵۵) مورد ارزیابی قرار گرفت.

MnFe₂O₄ سنتز نانوذرات مغناطیسی

به منظور تهیه ی نانوذرات مغناطیسی با هسته منگنز فریت، مقدار ۲/۳۳ گرم از آهن (III) کلرید شش آبه و ۳/۲۷ گرم از منگنز (II) کلرید چهار آبه در ۵۰ میلی لیتر آب یون زدوده حل شده و قطره قطره به بالن محتوی سود اضافه شد. مخلوط حاصل تحت گاز آرگون در دمای ۵[°] ۹۵ به مدت ۲ ساعت توسط همزن مکانیکی همزده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد شد و رسوب سیاه رنگ با استفاده از آهن ربا جداسازی و چندین بار با آب یون زدوده شستشو داده شد. رسوب حاصله به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای ۵[°] ۶۰ قرار داده و خشک شد [۲۴].

۲-۲ ســـنتز نانـــوذرات هسته-پوســـته @ MnFe_vO SiO_v

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

مطابق روش ارائه شده در زیر محافظت شد. از طرف دیگر با توجه به اینکه وجود گروههای عاملے OH روی نانــوذرات مغناطیســی در مقایســه بــا ســیلیکا کمتــر 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 ایـنرو در بالـن تهگـرد مقـدار ۲ گـرم از نانـوذرات مغناطیسی منگنز فریت در ۴۰ میلی لیتر مخلوط آب و اتانول با نسبت حجمے ۱:۴ اضاف شد. نانوذرات به مـدت ۳۰ دقیقـه توسـط حمـام فراصـوت بهطـور كامـل پخت شدند، در ادامه بالن برروی همزن مغناطیسی ق_رار داده ش_د و ۲ میلی لیت_ر آمونیم هیدرو کس_ید ۲۵ درصد و ۶۰ میکرولیتر تترااتیل 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 عاملدارشده با سیلیکا با استفاده از آهنربا جداسازی و چندین بار با آب یون: دوده شستشو داده شدند. رسوب حاصل بهمندت ۱۲ سناعت تحنت دمنای C° ۶۰ قـرار گرفتـه و خشـک شـد (طـرحواره ۱) [۲۵].

۲−۲ ســنتز نانــوذرات مغناطیســی هسته-پوســته ۲٫MnFe٫0٫@SiO٫ عامــلدار شـــده بــا ۸- فســفونو متیـل آمینـو دی اســتیک اسـید (@MnFe٫0٫@SiO٫) PMIDA

ابتـدا در بالـن مقـدار ۵/۵ گـرم از نانـوذرات مغناطیسـی منگنـز فریـت سیلیکادارشـده کـه نحـوهی تهیـهی آن در بـالا آورده شـده ریختـه شـد و بـه آن ۲۵ میلیلیتـر آب یـونزدوده اضافـه شـد. مخلـوط حاصـل تحـت تأثیـر امـواج فراصـوت تولیدشـده توسـط حمـام فراصـوت بهمـدت ۳۰

دقیقه قرار داده شد تا ذرات مغناطیسی به طور کامل پخش شوند. سپس ۱/۲۵گرم از ترکیب ۸-فسفونو متیل آمینو دیاستیک اسید به محتویات بالن اضافه شد. در ادامه با افزودن NH₆OH (۲/۵ مولار) به صورت 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 [۶۰ کا

۳ نتایج و بحث ۳–۱ بررسیی خصوصیات و ویژگی های جاذب سانتزی ۳–۱–۱ طیفسانجی فروسرخ تبدیال فوریه (FT–IR)



طرحواره ۱ فرایند سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته SiO_y@MnFe۲O۴ عامل دارشده با N− فسفونو متیل آمینو دیاستیک اسید (-Mn Fe₂O_g@SiO_y@PMIDA).

Schematic 1. Synthesis process of MnFe2O4@SiO2 core-shell magnetic nanoparticles functionalized with N-phosphonomethylaminodiacetic acid (MnFe₂O₄@SiO₂@PMIDA)

آمینو دی استیک اسید، قله های شاخص در '-۱۲۰۸ cm و '-۱۱۵۶ مربوط به ارتعاش های کششی گروه های O-P و P=0 نمایان می شود. همچنین فرکانس ارتعاشی مربوط به گروه های -۲۹۵۰ (کمشی) و COOH، CH (ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) نیز بهترتیب در اعداد موجی ۱۷۲۰، ۱۴۵۷ و '-۲۹۶۰ cm کمشاهده می شود (شکل Ac۱).

۲-۱-۳ طیفسنجی پیراش پرتیوی ایکسس (XRD)

شکل ۲ تصویر SEM نانوذرات مغناطیسی ، MnFe, 0 و MnFe, 0, SiO, PMIDA را نشان میدهد. همان طور که مشاهده می شود نانوذرات منگنز فریت سنتزی تقریباً کروی شکل و به طور کاملاً یکنواخت هستند و اندازه ذرات سنتزی بین ۳۵-۳۰ نانومتر هستند که با نتایج حاصل از معادلهی شرر تطابق دارد. شکل MnFe, 0, تصویر MSE نانوذرات هسته-پوسته @, NnFe می عاملدار شده با لیگاند N- فسفونو متیل آمینو solution دی استد 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 می شود.

TGA) آزمون توزین حرارتی (TGA)

سودار آزمون توزین حرارتی نانوذرات @،MnFe_vO و نانوذرات @،MnFe_vO در شده است. SiO_v@PMIDA در شکل ۹۳ نشان داده شده است. کاهش وزن جزئی تا دمای ℃ ۲۰۰ مربوط به حذف آب و حلالهایی است که در نانوذرات به دام افتادهاند که معادل ۱ درصد است [۳۰]. همچنین کاهش وزن





Figure 1. (A) FT-IR spectra of (a) $MnFe_2O_4$, (b) $MnFe_2O_4@SiO_2$ and (c) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ nanoparticles and (B) X-ray diffraction characteristics for (a) $MnFe_2O_4$, (b) MnFe2O4 nanoparticles. $@SiO_2$ and (c) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$

از دمای ۵° ۵۵۰-۲۰۰ مربوط به حذف گروههای آلی قرار گرفته بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی است که معادل ۱۴ درصد بوده و نشاندهندهی قرار گرفتن ۱۶۵ mmol/g از ترکیب آلی قرار گرفته بر سطح نانوذرات مغناطیسی است.

۳−۱−۵ مغناطیسسنجی نمونه مر تعش (VSM) شــکل B۳ مقایســهی حلقههـای پســماند مغناطیســی (VSM) نانــوذرات عامــلدار شــده بــا N- فسـفونو متیـل ناحیـه ۵۰۸-۱۰۰ را نشـان میدهنـد کـه کامـلاً مشـابه بـا نانـوذرات ۵۴٫۹۴٫۹ اسـت. بنابرایـن ایـن موضـوع نشـان میدهـد کـه تغییـرات سـطحی نانـوذرات ۵٫۳۴۴٫۹ منجـر به تغییـر فاز نمیشود و نتایـج حاکـی از آن است کـه بعـد از پوشـش نانـوذرات ۵٫۳۴۴٫۹ بـا سـیلیکا و عاملدارشـدن سـطحی، شـدت قلههـا بهطـور واضـح کاهـش مییابـد (شـکل 2۵٫2۵). عـلاوه بـر ایـن، قطـر نانـوذرات ۵٫٫۷۳۴۱۵ شرر حـدود برابـر بـا ۶۰ نانومتـر است.

SEM) میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)



شکل ۲ تصویر SEM نانوذرات (MnFe۲O۴ و MnFe۲O۴) (MnFe۲O۴ (MnFe۲O۴) شکل ۲ تصویر SEM image of (a) MnFe2O4 and (b) MnFe2O4@SiO2@PMIDA nanoparticles

آمینو دی استیک اسید و نانوذرات مغناطیسی منگنز فریت را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود نانوذرات عامل دار شده با لیگاند N- فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید نیز به علت عدم آشکارسازی چرخه ی پسماند الگوبرداری مواد ابرپار امغناطیس را نشان می دهد ولی با کاهش مغناطش اشباع از ۵۷ emu/g به مغناطیسی به دلیل عامل دارشدن با N- فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید همچنان این نانوذرات، خاصیت مغناطیسی مطلوبی دارند و قابلیت جداسازی از طریق مغناطیسی خارجی را امکان پذیر می سازند.

۲-۳ بررسی عملک رد نانوذرات مغناطیسی فریت منگنز عاملدار شده با کربوکسیل N-فسفونو متیل آمینو دیاستیک اسید به منظور حـذف یونهای مـس (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)

با غلظت ppm ۱۰ اضافه شدند. مخلوط حاصل در دمای °C و PH 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 پلاسمای جفتشده القایی محاسبه شدند. **۳–۲–۱ بررسی تأثیر مقدار جاذب در میزان جـذب**

مقادیـر مختلـف جـاذب (۱۰، ۲۰ و ۴۰ میلیگـرم بـر لیتـر) در محلـول بـا غلظـت اولیـه ۲۰ سرسـی شـد. جـذب یونهـای فلـزی در دمـای محیـط بررسـی شـد. همانگونـه کـه نتایـج نشـان میدهنـد بیشـینه ظرفیـت جـذب هنگامـی است کـه از ۲۰ میلیگـرم جـاذب استفاده شـده اسـت و مقادیـر بالاتـر جـاذب (۴۰ میلیگـرم بـر لیتـر) تأثیـر محسوسـی در افزایـش میـزان جـذب از خـود نشـان نمیدهد (جـدول ۱). بنابرایـن نتایج نشـان میدهـد کـه مقـدار ۲۰ گـرم MNFe

PH بررسی اثرات pH بر میزان جذب



شكل ۳ (A) الگوى آزمون توزين حرارتى MnFe₂O₄@SiO₂@PMIDA، (B) تصوير VSM نانوذرات (A) MnFe₂O₄ (b) و MnFe₂O₄ (C) الگوى آزمون توزين حرارتى SiO_@PMIDA

Figure 3. (A) Thermal weightings analysis pattern of $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$, (B) VSM image of (a) $MnFe_2O_4$ and (b) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ nanoparticles

جدول ۱ بررسی تأثیر مقادیر مختلف جاذب بر میزان جذب یون های مس (II) و کروم (VI) در PH=۷ در دمای C° ۲۵
Fable 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

در ادامه، بهمنظور بررسی اثر pH بر روی بازده جذب از ۲/۵ تا ۵ میران بازده جذب یونهای فلزی کروم (VI) و مـس (II) افزایـش چشـمگیری داشـته اسـت کـه پس از آن با افزایش pH میزان بازده جذب با شیب ملایم تری افزایش می یابد و در نهایت، PH =۶-۷ در بالاترین بازده جـذب بـرای دو فلـز کـروم (VI) و مـس (II) مشاهده می شود (شکل ۴).

فلـزات سـنگین، آزمـون حـذف فلـزات در شـرایط pHهـای مختلف (pH=۳-۷) و در غلظت ppm ۱۰ از هریک از یون های فلزات سنگین کروم (VI) و مس (II) در حضور ۲۰ mg/l نانوجاذب (MnFe_vO_v@SiO_v@PMIDA) انجام شـد کـه نتایـج در جـدول ۲ و شـکل ۴ نشـان داده شـده اسـت.

بهمنظور بررسی اثر زمان بر روی بازده جذب فلزات

۳-۲-۳ تأثیر زمان بر عملکرد جاذب

همان گونیه کیه نتاییج نشان میدهید با افزایش pH

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

No	Cr(VI) Adsorption/%	Cr(VI) Adsorption/ % Cu(II) Adsorption/ %	
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 یون های فلزی کروم (VI) و مس (II) Figure 4. The effect of pH on the absorption rate of chromium (VI) and copper (II) metal ions

ســنگین، آزمـون حــذف فلـزات در بـازه زمانــی ۱۰۰-۱۰ جــذب اســتفاده میشـود. متداول تریــن همدماهایــی کـه دقیقـه و در غلظـت ۱۰ ppm از هریـک از یونهـای فلـزات بدیـن منظـور اسـتفاده میشـود لانگمویـر و فرندلیـچ اسـت.

۳-۲-۴-۱هم دمای جذب لانگمویر

در همدمای جذبی لانگمویر فرض می شود که جذب شونده تنها با تعداد محدودی از سایت های جذبی یکنواخت برهم کنش دارد و جذب تنها به تک لایه روی سطح محدود می شود. بنابراین، برای تمام یون های محلول در فرایند جذب، انرژی و آنتالپی یکسانی وجود خواهد داشت [۳۱]. معادله ۱ هم دما جذب لانگمویر را نشان می دهد.

$$q_{eq} = \frac{q_{max}bC_{eq}}{1+bC_{eq}} \tag{1}$$

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

سنگین، آزمون حذف فلزات در بازه زمانی ۱۰۰–۱۰ دقیقه و در غلظت ۱۰ ppm از هریک از یونهای فلزات سنگین کروم (VI) و مس (II) در حضور ۲۰ ppm از نانوجاذب (MnFe₂O₄@SiO₄@PMIDA) در PH=۷ انجام شد که نتایج در جدول ۳ و شکل ۵ نشان داده شده است.

همان گونه 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 همدماهای جذب

بهمنظور تعریف جرم جذب شده از ماده جذب شونده به ازای واحد جرم ماده جاذب، از مدل های هم دمایی

جدول ۳ بررسی اثر زمان بر میزان جذب یون های 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

🔹 ጵ فصلنامه علمی پژوهشی بین رشته ای پژوهش های کاربردی مهندسی شیمی – پلیمر



شکل ۵ اثرات زمان تماس جاذب بر روی جذب یون های مس (II) و کروم (VI) Figure 5. Effects of adsorbent contact time on the absorption of copper (II) and chromium (VI) ions

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} : نشان دهنده 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].

۲-۲-۴ هم دمای جذب فرندلیچ

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

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \tag{(Y)}$$

$$\ln(q_{eq}) = \frac{1}{n} \ln\left(C_{eq}\right) + \ln\left(K_{f}\right) \tag{(7)}$$

رابطـه فرندليـچ هيـچ اطلاعـی در مـورد بيشـينه ظرفيـت جــذب نمیدهــد.

پارامترهای K_f و n بهترتیب بر ظرفیت جـذب و شـدت جـذب دلالت دارنـد. با تغییر درجه ناهمگنی، n نیز تغییر می کنـد. در معادلـه فرندلیچ n/۱ مقـدار کمتـر از ۱ (n یا بیـن ۱ تـا ۱۰) نشـاندهنده جـذب مطلـوب و سـودمند است.

e -۲-۳-۳ بررسی همدمیای جندب لانگموییر و فرندلیے یون های (Cu (II بر روی جاذب

داده های به دست آمده از آزمون ها برای فلز سنگین ۹٫۴ SAS ۲۰۱۶ Excel توسط نرمافزارهای ۹٫۴ SAS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (جدول ۴). هم دمای جذب های لانگمویر و فرندلیچ محاسبه شد که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. همان گونه که نتایج نشان می دهد میزان R برای فلز (IL) برای هر دو هم دمای لانگمویر و فرندلیچ ۰ <r<۱ است و نشان دهنده سامانه جذبی مطلوب است.

میـزان R در نمـودار جـذب فرندلیـچ (R= ۰/۹۷۶۷) اسـت

0	0		1	()	
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	": 36.49635	n: 2.19202	21	

جدول ۴ بررسی همدمای جذب لانگمویر و فرندلیچ یون های (Cu(II بر روی جاذب Table 4. Investigation of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm of Cu(II) ions on the adsorbent

که نسبت به همدمای لانگمویر (R= ۰/۸۵۰۹) بیشتر است و در نتیجه جذب (Cu(II) بر روی جاذب از معادله جــذب فرندليــچ تبعيــت مىكنــد. همچنيــن در معادلــه فرندلیے میےزان n (R=۲/۱۹۲۰۲۱) نشان دهنده جدب مطلـوب و سـودمند اسـت.

۳-۲-۴ بررسی هم دمیای جـذب لانگمویـر و فرندلیے یون های (Cr (VI بر روی جاذب

دادههای بهدستآمده از آزمونها برای یونهای فلـزى سـنگين (Cr(VI توسـط نرمافزارهـاى ۲۰۱۶،

جـذب فرندلیـچ پیـروی میکنـد. همچنیـن در معادلـه فرندلیے میےزان n (n=٢/١٠١٧٢٣) نشان دهنده جدب 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 پیشرفته ای است و ظرفیت جـذب بـالا تـوأم بـا ویژگیهـای واجـذب عالـی از خصوصیات بارز این جاذبها است که اثرات بسزایی به لحاظ اقتصادی و هزینه کلی سامانه خواهد داشت. از



شکل ۶ a) همدمای جذب لانگمویر و b) همدمای جذب فرندلیچ یون های (Cu(II بر روی جاذب Figure 6. a) Langmuir adsorption isotherm and b) Freundlich adsorption isotherm of Cu(II) ions on the adsorbent

اينزو بهمنظور بررسي فرايند جذب-واجذب، نانوجاذب سنتزى با غلظت بهينه به آب حاوى يونهاى فلزى با غلظت ۱۰ ppm اضافه شد و مخلوط حاصل تحت چرخش مکانیکی به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. سیس نانوذرات جاذب با به کارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و غلظت یون های موجود در محلول با طيفسنجي پلاسماي جفتشده القايمي (ICP) اندازه گیری شد. سیس نانوذرات جاذب در محلول ۰/۱ مـولار اسـیدکلریدریک بـه مـدت ۳۰ دقیقـه قـرار گرفـت و با آب و اتانول شسته و نهایت کر دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. سپس جاذب بازیافت شده

SAS ۹.۴ مـورد تجزیهوتحلیـل قـرار گرفـت (جـدول ۵). همدمای جذبهای لانگمویر و فرندلیچ محاسبه شد کـه نتایـج در شـکل ۷ نشـان داده شـده اسـت. همان گونـه کے نتایے نشان میدھےد میےزان R بےرای یونھے ای فلےزی (Vr(VI) برای هـر دو همدمای لانگمویر و فرندلیچ ۰<R< است و نشاندهنده سامانه جذبی مطلوب است.

همچنین میزان R در نمودار جذب فرندلیچ (R=۰/۹۸۴۱) نسبت به همدمای لانگمویر (R=۰/۷۳۰۹) بیشتر است و از ایـنرو جـذب یون.هـای (Cr(VI بـر روی جـاذب از معادلـه

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
	Ç	Q _m : 41.8410	n: 2.10172	3	

جدول ۵ بررسی همدمای جذب لانگمویر و فرندلیچ یون های (Cr(VI بر روی جاذب Table 5. Investigation of Langmuir and Freundlich adsorption isotherm of Cr(VI) ions on the adsorbent





شکل ۵ k) همدمای جذب لانگمویر و b) همدمای جذب فرندلیچ یون های (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 چرخه های 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 ایت پژوهش، نانوذرات MnFe_vO_vOSiO عامل دار شده با N-فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید سنتز شدند که عملکرد مؤشری در حذف یون های فلزی مس (II) و کروم (VI) از محلول های آبی از خود نشان می دهند. نانوجاذب MnFe_vOSiO_vOPMIDA به دلیل می دهای هترواتمی گوناگون سطحی، توانایی و استعداد قوی به منظور حذف آسان یون های فلزی با دارا بودن مزایای بیشینه جذب، جداسازی آسان مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد را از خود نشان می دهد. از این رو این نتایج مؤید آن است که جاذب سنتزی توانایی استفاده در حذف مؤشر یون های فلزی از پساب ها را درد. [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 Fe304@Si02 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 MnFe2O4@SiO2 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 MnFe2O4@SiO2@ 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 Fe3O4@SiO2 Nanoparticles with a Cu (II) Binuclear Schiff Base Complex as an Efficient and Reusable Nanomagnetic Catalyst for N-Arylation of α -Amino Acids and Nitrogen-Containing Heterocycles with Aryl Halides, Applied Organometallic Chemistry, 35(1), e6051, 2021.

[28] Esmaeilpour M., Javidi J. and Zandi M., Preparation and Characterization of Fe3O4@ SiO2@ 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 MnFe2O4@SiO2–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 Mn-Fe2O4 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 MnFe2O4@ CS-SiO2 microsphere and its adsorption performance of Zn2+ and MB studies, Journal of Environmental Management, 263, 110377, 2020.

[20] Rashid Z., Ghahremanzadeh R., Nejadmoghaddam 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 SiO2@ NHPhNH2 Functionalized Nanoparticles of Mn-Fe2O4 as a Recyclable Catalyst for the Preparation of Tetrahydrobenzo [b] Pyran and Indazolo [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 Mn-Fe2O4 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.