



Evaluation of the Performance of MnFe_2O_4 Nanoparticles Functionalized with N-Phosphonomethyl Amino Diacetic Acid as an Effective Magnetic Nanosorbent for the Removal of Ni(II), Pb(II), V(V) Ions from Aqueous Solutions

M. Esmailpour¹, M. Ghahramanfar¹, Z. Noroozi Tisseh^{1*}, R. Ghahremanzadeh²

1- Assistant Professor of Chemistry, Niroo Research Institute

2- Associate Professor of Chemistry, Avicenna Research Institute, ACECR

Email: znoroozi@nri.ac.ir

Abstract

Contamination of soil and water with heavy metal ions poses serious dangers and threats to the environment and human health, therefore it is very important to find an effective solution to remove these heavy metals from water. In this study, surface modified magnetic nanoparticles by N-phosphono-methylamino - diacetic acid with a core-shell structure were first synthesized. These nanoparticles were characterized. The performance of this synthetic nanoadsorbent for removing nickel (II), lead (II) and vanadium (V) ions from aqueous solutions was evaluated by various parameters such as adsorbent amount, contact time effect on adsorption rate and pH effect. The results show that the adsorption efficiency increases with raising pH and the best adsorbent performance in the adsorption process of nickel (II), vanadium (V) ions at pH = 6-7 and lead (II) at pH = 5-5.5 was observed. Also, the adsorption data were analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherm model. In addition, the recyclability and reuse of the adsorbent shows that the adsorbent can be easily separated by using a magnetic magnet without any significant reduction in activity that can be used in successive metal ion adsorption-desorption cycles.

Received: 4 October 2022

Accepted: 18 January 2023

Page Number: 90-104

Keywords:

MnFe_2O_4 @ SiO_2
Nanoparticles,
N-Phosphono-
Methylamino-Diacetic
Acid,
Magnetic Nanosorbent,
Heavy Metal Ions,
Effective Removal

Please Cite this Article Using:

Esmailpour, M., Ghahramanfar, M., Noroozi Tisseh, Z., & Ghahremanzadeh, R. (2024). Evaluation of the Performance of MnFe_2O_4 Nanoparticles Functionalized with N-Phosphonomethyl Amino Diacetic acid as an Effective Magnetic Nanosorbent for the Removal of Ni(II), Pb(II), V(V) Ions from Aqueous Solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(130), 90-104, [In Persian].



ارزیابی عملکرد نانوذرات $MnFe_2O_4$ عامل دار شده با N-فسفونومتیل آمینو دی استیک اسید به عنوان یک نانوجاذب مغناطیسی مؤثر به منظور حذف یون های نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) از محلول های آبی

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

۱- استادیار شیمی، پژوهشگاه نیرو

۲- دانشیار شیمی، پژوهشگاه ابن سینا

پیام نگار: znoroozi@nri.ac.ir

چکیده

آلودگی آب و خاک با یون های فلزی سنگین برای محیط زیست و سلامتی بشر خطرناک و تهدیدهای جدی ایجاد می کند؛ لذا یافتن راهکاری مؤثر برای حذف این فلزها بسیار مهم است. در پژوهش حاضر، ابتدا نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده سطحی با N-فسفونومتیل آمینو دی استیک اسید سنتز و سپس خصوصیات این نانوذرات شناسایی شدند. سپس عملکرد این نانوجاذب سنتزی در حذف یون های نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) از محلول های آبی با بررسی مشخصه های مختلف هم چون مقدار جاذب، اثر زمان تماس بر میزان جذب و اثر pH ارزیابی شد. نتایج نشان می دهد که با افزایش میزان pH، بازده جذب افزایش می یابد و بهترین عملکرد جاذب در فرایند جذبی یون های نیکل (II) و وانادیوم (V) در pH=6-7 و سرب (II) در pH=5-5/5 مشاهده شد. اینوترم های جذب یون های فلزی با مدل های لانگمیر و فرندلیچ، بررسی و ارزیابی شد. علاوه بر این قابلیت بازیافت و بازاستفاده جاذب نشان می دهد که این جاذب به راحتی با به کارگیری یک مگنت مغناطیسی قابل جداسازی و بدون کاهش جدی در فعالیت قابل استفاده در چرخه های متوالی جذب-واجذب یون های فلزی است. ظرفیت جذبی عالی به دلیل گروه های کربوکسیلیک اسید و هتروآتمی سطحی، به کارگیری از مقادیر کم جاذب به منظور بیشینه ظرفیت جذب، آسانی سنتز، عملکرد جذبی در دمای محیط، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از ویژگی های بارز نانوجاذب سنتزی است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۷/۱۲
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۸
شماره صفحات: ۹۰ تا ۱۰۴

کلیدواژه ها:

نانوذرات $MnFe_2O_4@SiO_2$ ،
N-فسفونومتیل آمینو دی استیک
اسید،
نانوجاذب مغناطیسی،
یون های فلزی سنگین،
حذف مؤثر

* تهران، پژوهشگاه نیرو، گروه پژوهشی شیمی و فرایند

استناد به مقاله:

اسماعیل پور، محسن، قهرمان افشار، مجید، نوروزی تیسسه، زینب و قهرمانزاده، رامین. (۱۴۰۲). ارزیابی عملکرد نانوذرات $MnFe_2O_4$ عامل دار شده با N-فسفونومتیل آمینو دی استیک اسید به عنوان یک نانوجاذب مغناطیسی مؤثر به منظور حذف یون های نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) از محلول های آبی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۲ (۱۳۰)، ۹۰-۱۰۴.

۱. مقدمه

امروزه با افزایش فعالیت‌های صنعتی میزان آلودگی‌های محیطی ناشی از تولید فلزهای سنگین به شدت افزایش یافته است. یون‌های فلزی سنگین می‌توانند بعضی مولکول‌های زیستی را هم چون نوکلئیک اسیدها، پروتئین‌ها و حتی متابولیسم‌ها در اندامگان زنده دچار اختلال کنند و مشکلات جدی را در سلامتی به وجود آورند [۱-۳]. از این رو امروزه ترفندهای گوناگونی به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین شامل فیلتراسیون غشایی، رسوب‌گذاری شیمیایی، تبادل یونی، استخراج، الکتروشیمی، اسمز معکوس و روش‌های جذبی برای حذف آن‌ها از پساب‌ها و محیط‌های آبی گسترش یافته‌اند [۴-۱۰]. با این وجود در میان روش‌های ذکر شده، روش‌های جذبی به دلیل سادگی، تأثیرگذاری و هزینه پایین تر بسیار طرفدار پیدا کرده‌اند [۱۱-۱۲].

در سالیان اخیر از جاذب‌های گوناگون هم چون زئولیت‌ها، بیومس‌ها، خاک رس، ترکیبات پلیمری و جاذب‌های مغناطیسی شده از قبیل نانولوله‌های کربنی برای جذب Pb ، Ni ، Sr ، کربن فعال برای جذب Hg ، چیتوسان برای حذف Fe و زئولیت برای حذف Zn ، Cu و Cr از محلول‌های آبی استفاده شده است. همچنین ناسار^۱ و همکارانش از نانوجاذب مغناطیسی Fe_3O_4 به منظور حذف یون‌های سرب دوظرفیتی از محلول استفاده کردند [۱۵]. علاوه بر این، گروه تحقیقاتی نداجی^۲ و همکارانش با به کارگیری جاذب کربن فعال مغناطیسی، حذف یون‌های کروم را بررسی کردند [۱۶]. با این وجود، تعداد زیادی از این جاذب‌ها دارای کاستی‌هایی هم چون ظرفیت جذب پایین، مراحل سنتزی طاقت فرسا، جداسازی نامناسب، شرایط عملکرد جذبی دشوار و کاهش فعالیت جدی در چرخه‌های جذب-واجذب هستند. از این رو با توجه به اهمیت جاذب‌ها در حذف فلزهای سنگین، نیاز شدیدی به یک جاذب جدید و مؤثر وجود دارد که بسیاری از مشکلات جاذب‌های پیشین را نداشته باشد. با توجه به پیشرفت‌ها در نانو فناوری، به کارگیری نانوذرات در حذف یون‌های فلزی سنگین از محلول‌های آبی با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد این نانوذرات به طور چشم‌گیری افزایش یافته است [۱۷-۱۸] و از این رو امروزه سنتز نانوذرات به عنوان یک موضوع تحقیقاتی رو به توسعه در علوم مختلف و منطبق با توسعه گسترده نانو فناوری

شناخته شده است [۲۱-۱۹]. بنابراین در سالیان اخیر توسعه کاربردهای جدید در ناحیه‌هایی هم چون جذب، کاتالیزتی، نوری و الکترونیک با توجه به خصوصیات و ویژگی‌های کاهش اندازه ذرات امکان پذیر شده است [۲۲]. نانوذرات 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 محلول‌های آبی با به کارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی را امکان پذیر می‌سازد [۲۵-۲۳]. در واقع نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده به عنوان یک طبقه جاذب، یک پنجره جدید در راستای کاربردهای تئوری و کاربردی هم چون تصویربرداری بازاوایی (رزونانس) مغناطیسی، سنسورهای گازی، جاذب‌های زیست‌سازگار، ترکیبات کاتالیزتی، تبادل گرهای یونی و بازدارنده‌های خوردگی گشوده‌اند [۳۰-۲۶]. از میان نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات منگنز فریت^۳ به دلیل خصوصیات فیزیکی بی نظیرشان هم چون سمیت پایین، کوچکی ذرات، خلصت مغناطیسی بالا، نسبت سطح به حجم بالا و فرایندهای جداسازی آسان با به کارگیری یک میدان مغناطیسی نظر محققان را جلب کرده‌اند [۳۲ و ۳۱]. با این وجود فعالیت سطحی این نانوذرات اکسیدی منجر به تمایل آن‌ها به کلوخه شدن و کاهش کاربردهای آن‌ها می‌شود. علاوه بر این، وقتی نانوذرات منگنز فریت در معرض هوا قرار می‌گیرند، به دلیل گروه‌های فعال کننده سطحی اکسید می‌شوند. شرایط اسیدی نیز یک محیط نامناسب برای این نانوذرات محسوب می‌شود؛ زیرا این ذرات مستعد حل شدن تحت چنین شرایطی هستند [۳۴ و ۳۳]. از این رو 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 پایدارکننده‌ها، پوشش با لایه سیلیکا به عنوان پایدارکننده که از تماس بین نانوذرات جلوگیری می‌کند در سالیان اخیر توجه بسیاری را جلب کرده است [۳۶ و ۳۵]. علاوه بر این گروه‌های هیدروکسیل آزاد بر روی سطح لایه سیلیکا یک محیط مناسب به منظور اتصال مولکول‌های عاملی گوناگون برای کاربردهای ویژه متعدد هستند [۳۷]. از این رو در کار حاضر نانوذرات فریت منگنز با لایه سیلیکا پوشش داده شدند و پس از عامل دار شدن با N -فسفونو میتیل آمینو دی‌استیک اسید [۳۸] به عنوان یک جاذب مؤثر به منظور حذف یون‌های فلزی نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) از

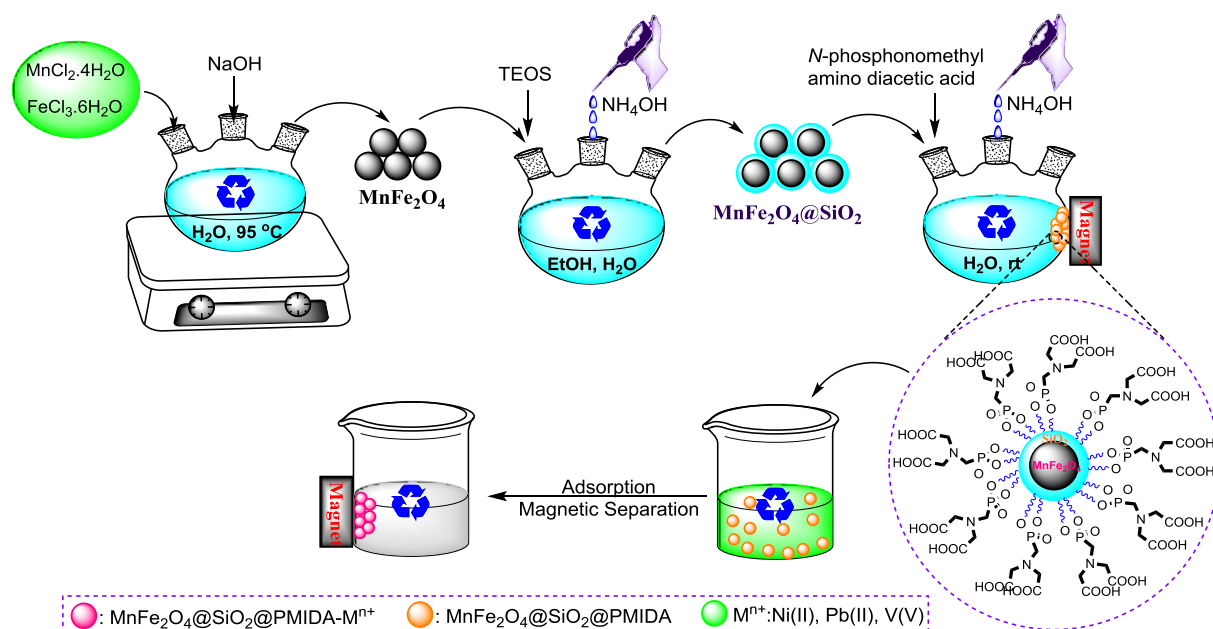
1 Nassar
2. Nethaji

3. $MnFe_2O_4$

محلول‌های آبی، بررسی و ارزیابی شدند (شکل (۱)). باتوجه به تمایل نانوذرات مغناطیسی $MnFe_2O_4$ به کلوخه شدن به دلیل برهمکنش قوی بین ذرات، در ابتدا این مشکل با پوشش دهی با به کارگیری لایه سیلیکا به عنوان پایدارکننده و کاهش دهنده برهمکنش بین ذرات برطرف شد. سپس به منظور سنتز و طراحی یک نانوجاذب با ظرفیت جذب بالا، از N -فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید به دلیل داشتن هترو اتم‌ها و گروه‌های عاملی با اشباعیت بالا و امکان کئوردیناسیون عالی، در جذب فلزها استفاده شد. علاوه بر این N -فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید امکان اتصال مناسب و قوی را با سطح $MnFe_2O_4@SiO_2$ به منظور پایداری ساختاری نانوجاذب سنتزی فراهم می‌سازد. ظرفیت جذب و سرعت جذب عالی، پایداری بالا و مقادیر کم نانوجاذب $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ به همراه برتری‌هایی هم چون جداسازی آسان، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد، باعث می‌شود که این نانوجاذب قابلیت استفاده به عنوان یک جاذب مناسب و درخور برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها داشته باشد.

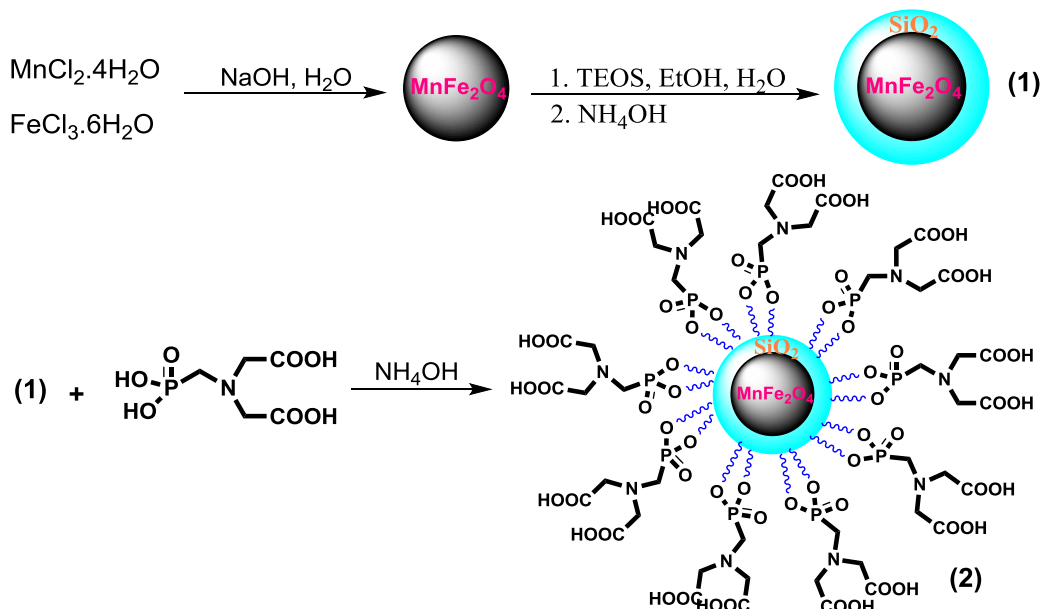
۲. بخش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت‌های آلدریچ و



شکل ۱. طرحواره کلی سنتز نانوجاذب و فرایند جذبی یون‌های نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) از محلول آبی.

Scheme 1. Schematic of synthesis nanoadsorbent and the adsorption process of Nickel (II), Lead (II) and Vanadium (II).



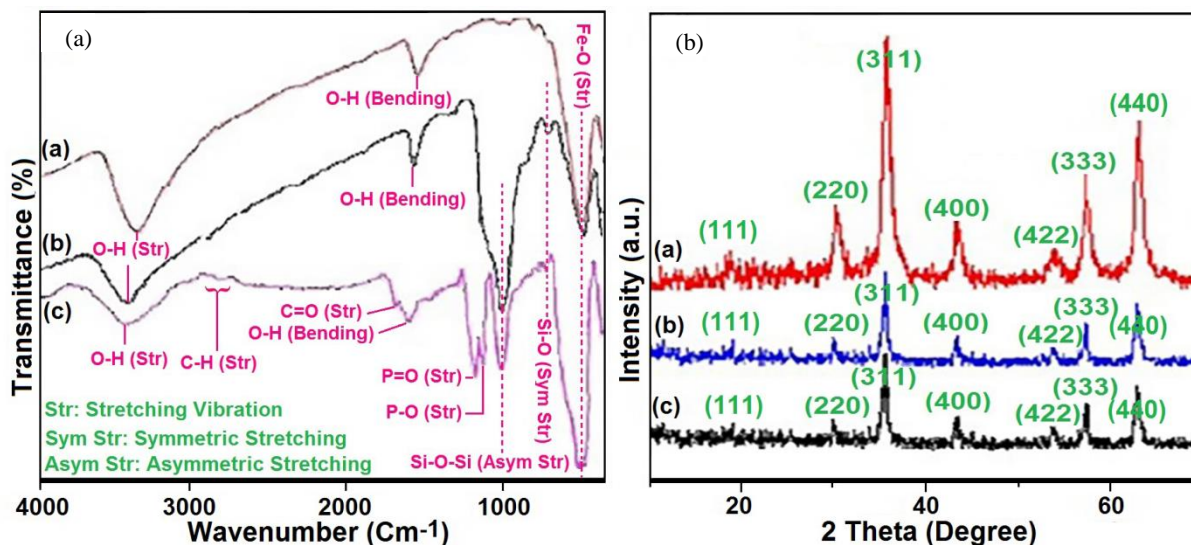
شکل ۲. فرایند سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $MnFe_2O_4@SiO_2$ عامل دار شده با N-فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید ($MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$).

Scheme 2. Synthesis process of $MnFe_2O_4@SiO_2$ core-shell nanomagnetic functionalized with N-phosphono methyl amino diacetic acid ($MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$).

شده است. پیک مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O در عدد موجی 585 cm^{-1} قابل مشاهده است. پیکهای مشاهده شده در اعداد موجی 3394 cm^{-1} و 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاشهای کششی پیوند O-H است [۳۸ و ۴۳]. ارتعاشهای کششی نامتقارن و متقارن پیوند Si-O نیز به ترتیب در اعداد موجی 1047 cm^{-1} و 803 cm^{-1} مشاهده می شوند که تأییدکننده پوشش سطحی $MnFe_2O_4$ با سیلیکا و تشکیل ساختار هسته-پوسته $MnFe_2O_4@SiO_2$ است (شکل (۳)-). [۴۴] (a,b). پس از اصلاح سطح $MnFe_2O_4@SiO_2$ با N-فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید، پیکهای شاخص در 1208 cm^{-1} و 1156 cm^{-1} مشاهده شدند که مربوط به ارتعاشهای کششی گروههای P=O و P-O است. همچنین فرکانسهای ارتعاشی مربوط به گروههای $-COOH$ ، CH_2 (خمشی) و C-H (ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) نیز به ترتیب در اعداد موجی 1720 ، 1457 و 2960 - 2870 cm^{-1} مشاهده می شوند (شکل (۳)-) (a,c) [۴۵].

۳-۱-۲ طیفسنجی پراش پرتو ایکس (XRD)
 طیف پراش پرتو ایکس $MnFe_2O_4$ (a)، $MnFe_2O_4@SiO_2$ (b) و $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ (c) در شکل (۱)- (b) نشان داده شده است. پیکهای پراش در $62/5^\circ$ و $57/1^\circ$ ، $52/8^\circ$ ، $43/2^\circ$ ، $35/6^\circ$ ، $30/5^\circ$ ، $17/4^\circ$ به ترتیب به اندیسهای میلر (۱۱۱)، (۲۲۰) (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۳۳۳) و (۴۴۰) اختصاص داده شده اند که به خوبی حضور هسته $MnFe_2O_4$ با ساختارهای بلورین را تأیید می کنند. موقعیت و شدت نسبی تمامی پیکها در شکل (۳)- (b) با طرح XRD استاندارد $MnFe_2O_4$ مطابقت دارد که وجود منگنز فریت با ساختار مکعبی در هر سه ترکیب را نشان می دهد [۴۶]. در شکل (۳)- (a,b,c) الگوهای پراش پرتو ایکس $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ و $MnFe_2O_4@SiO_2$ چندین پیک پراش در ناحیه 10° - 80° قابل مشاهده است که کاملاً با پیکهای پراش نانوذرات $MnFe_2O_4$ مشابه هستند. این موضوع مؤید آن است که تغییرات سطحی نانوذرات $MnFe_2O_4$ منجر به تغییر فاز نمی شود و نتایج حاکی از آن است که بعد از پوشش نانوذرات $MnFe_2O_4$ با سیلیکا و عامل دار شدن سطحی، از شدت پیکها کاسته می شود (شکل (۳)- (a,b,c) [۳۸]. علاوه بر این، قطر نانوذرات $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ مطابق با نتایج حساب شده با معادله شرر حدوداً برابر با 60 نانومتر است.

۳-۱-۲ طیفسنجی پراش پرتو ایکس (XRD)
 طیف پراش پرتو ایکس $MnFe_2O_4$ (a)، $MnFe_2O_4@SiO_2$ (b) و $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ (c) در شکل (۱)- (b) نشان داده شده است. پیکهای پراش در $62/5^\circ$ و $57/1^\circ$ ، $52/8^\circ$ ، $43/2^\circ$ ، $35/6^\circ$ ، $30/5^\circ$ ، $17/4^\circ$ به ترتیب به اندیسهای میلر (۱۱۱)، (۲۲۰) (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۳۳۳) و (۴۴۰) اختصاص داده شده اند که به خوبی حضور هسته $MnFe_2O_4$ با ساختارهای بلورین را تأیید می کنند. موقعیت و شدت نسبی تمامی پیکها در شکل (۳)- (b) با طرح XRD استاندارد $MnFe_2O_4$ مطابقت دارد که وجود منگنز فریت با ساختار مکعبی در هر سه ترکیب را نشان می دهد [۴۶]. در شکل (۳)- (a,b,c) الگوهای پراش پرتو ایکس $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ و $MnFe_2O_4@SiO_2$ چندین پیک پراش در ناحیه 10° - 80° قابل مشاهده است که کاملاً با پیکهای پراش نانوذرات $MnFe_2O_4$ مشابه هستند. این موضوع مؤید آن است که تغییرات سطحی نانوذرات $MnFe_2O_4$ منجر به تغییر فاز نمی شود و نتایج حاکی از آن است که بعد از پوشش نانوذرات $MnFe_2O_4$ با سیلیکا و عامل دار شدن سطحی، از شدت پیکها کاسته می شود (شکل (۳)- (a,b,c) [۳۸]. علاوه بر این، قطر نانوذرات $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ مطابق با نتایج حساب شده با معادله شرر حدوداً برابر با 60 نانومتر است.



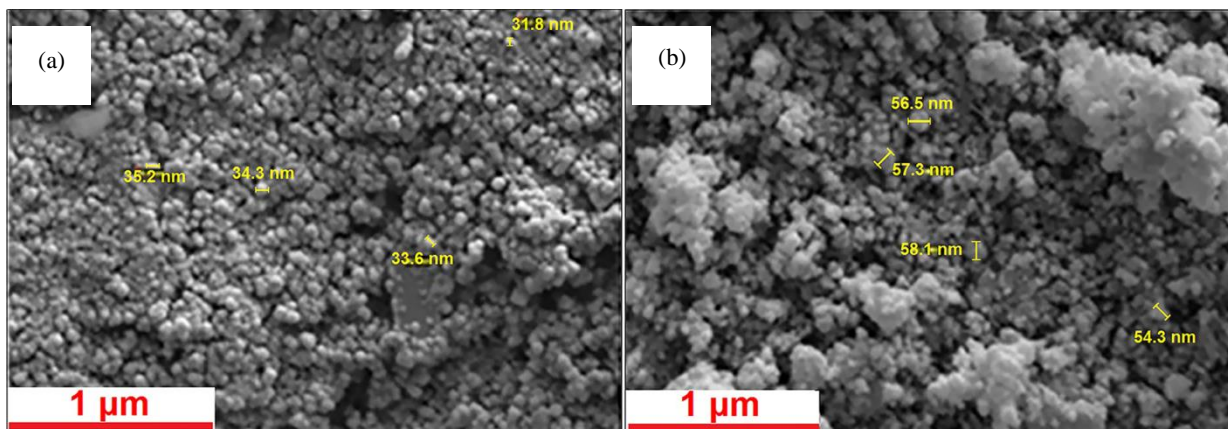
شکل ۳. (a) طیف FT-IR نانوذرات (a) $MnFe_2O_4$, (b) $MnFe_2O_4@SiO_2$ و (c) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ و (b) خصوصیات پراش پرتو ایکس برای نانوذرات (a) $MnFe_2O_4$, (b) $MnFe_2O_4@SiO_2$ و (c) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$.

Figure 3. (a) The FT-IR spectra of magnetic nanoparticle of (a) $MnFe_2O_4$, (b) $MnFe_2O_4@SiO_2$ and (c) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ and (b) X-Ray properties of nanomagnetic (a) $MnFe_2O_4$, (b) $MnFe_2O_4@SiO_2$ and (c) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$.

هسته- پوسته $MnFe_2O_4@SiO_2$ عامل دار شده با لیگاند N -فسفونو متیل آمینو دی استیک اسید (شکل (۴)-b) نیز وجود ذرات کروی شکل و یک نواخت با اندازه ذرات حدود ۵۵-۶۰ نانومتر را نشان می دهد هر چند که در بعضی نقاط تا حدودی کلوخه شدن نانوذرات مشاهده می شود.

۳-۱-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM نانوذرات سنتزی $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ در شکل (۴) نشان داده شده است. براساس شکل (۴)-a) نانوذرات تقریباً کروی شکل و کاملاً یک نواخت هستند و اندازه این نانوذرات بین ۳۰-۳۵ نانومتر و با نتایج حاصل از معادله شرر مطابقت دارند. تصویر SEM نانوذرات



شکل ۴. تصویر SEM نانوذرات (a) $MnFe_2O_4$ و (b) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$.

Figure 4. SEM image of nanoparticle (a) $MnFe_2O_4$ and (b) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$.

۳-۱-۴ آنالیز توزین حرارتی (TGA)

نمودار آنالیز توزین حرارتی نانوذرات $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ در شکل (۵-ا) نشان داده شده است. کاهش وزنی زیر ۲۰۰ درجه سلسیوس مربوط به حذف فیزیکی آب و حلال‌های در دام‌افتاده در ساختار نانوذرات است که معادل ۰/۷۳ درصد است. کاهش وزنی ۱۵/۸ درصدی بین دمای ۲۰۰-۷۰۰ °C به ترکیبات آلی روی سطح نانوذرات $MnFe_2O_4@SiO_2$ اختصاص دارند که نشان می‌دهد که مقدار ۰/۷۳ mmol/g از ترکیبات آلی بر روی سطح هسته-پوسته قرار گرفته‌اند.

۳-۱-۵ مغناطیس‌سنج نمونه مرعش

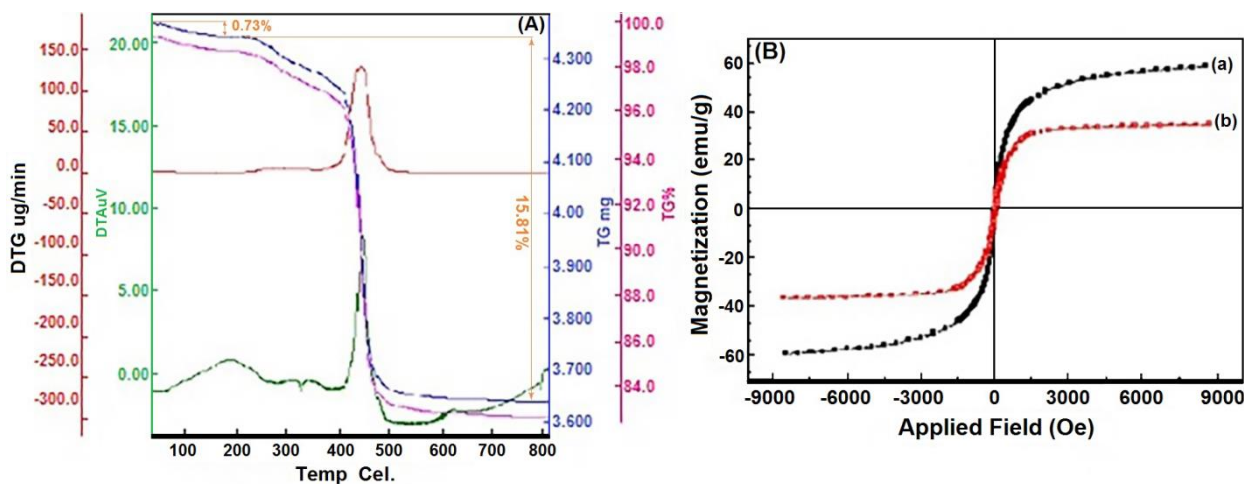
مقایسه حلقه‌های پسماند مغناطیسی نانوذرات منگنز فریت و $MnFe_2O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با N -فسفونومتیل آمینو دی‌استیک اسید در شکل (۳-ب) نشان داده شده است. این نانوذرات عامل‌دار شده به دلیل عدم آشکارسازی چرخه پسماند ابر پارامغناطیس هستند؛ اما نسبت به نانوذرات منگنز فریت با یک کاهش مغناطش اشباع از ۵۷ emu/g به ۳۶ emu/g مواجه شده‌اند. با وجود کاهش خاصیت مغناطیسی به دلیل عامل‌دار شدن با

N -فسفونومتیل آمینو دی‌استیک اسید، همچنان این نانوذرات، خاصیت مغناطیسی مطلوبی دارند و قابلیت جداسازی را از راه یک میدان مغناطیسی خارجی امکان‌پذیر می‌سازند [۳۸].

۳-۲ بررسی عملکرد نانوذرات مغناطیسی فریت منگنز عامل‌دار شده با کربوکسیل N -فسفونومتیل آمینو دی‌استیک

اسید به منظور حذف یون‌های $Ni(II)$ ، $Pb(II)$ و $V(V)$

به منظور بررسی عملکردی جاذب سنتزی و تأثیر آن بر میزان جذب یون‌های فلزی سنگین از نمک‌های نیترات نیکل^۱، نیترات سرب^۲ و آمونیوم پنتاوانادات^۳ استفاده شد. در ادامه، برای انجام آزمون حذف فلزهای سنگین، نانوذرات فریت منگنز عامل‌دار شده با غلظت مشخص و در شرایط دمایی و pH معین به آب حاوی فلزهای سنگین اضافه شدند و مخلوط حاصل در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوجاذب با به‌کارگیری یک مگنت مغناطیسی جداسازی و غلظت یون‌های موجود در محلول با استفاده از طیف‌سنجی پلاسما جفت‌شده القایی بررسی و ارزیابی شد.



شکل ۵. (a) الگوی آنالیز توزین حرارتی $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$. (b) تصویر VSM نانوذرات (a) $MnFe_2O_4$ و (b) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$.

Figure 5. (a) Thermal analysis of $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$, (B) VSM image of nanoparticle (a) $MnFe_2O_4$, and (b) $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$.

1. $Ni(NO_3)_2$
3. NH_4VO_3

2. $Pb(NO_3)_2$

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

تأثیر مقادیر مختلف جاذب (۱۰، ۲۰ و ۴۰ mg) در فرایند جذبی یون‌های نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) در محلول با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر (غلظت اولیه یون فلزی ۱۰ mg/L) در دمای ۲۵ °C، pH=۷ و در مدت زمان ۶۰ دقیقه بررسی شد. در ابتدای اضافه کردن جاذب به دلیل وجود تراکم بالای گروه‌های کربوکسیلیک اسید و هترواتم‌های آزاد و قدرت کئوردیناسیون بالای این گروه‌های هترواتمی با یون‌های فلزی، سینتیک و ترمودینامیک جذب بالا است. در ادامه و با گذشت زمان به دلیل کئوردیناسیون گروه‌های کربوکسیلیک اسیدی و اشباعیت این گروه‌ها با یون‌های فلزی و در نتیجه کاهش گروه‌های هترواتمی آزاد بر روی سطح جاذب و متعاقباً کاهش غلظت یون‌های فلزی در محلول، سرعت جذب کاهش می‌یابد. نتایج جدول (۱) نشان می‌دهد که بیشینه ظرفیت جذب زمانی مشاهده می‌شود که از ۲۰ میلی‌گرم جاذب استفاده

شود و به کارگیری مقادیر بالاتر (۴۰ mg) تأثیر به‌سزایی در افزایش میزان جذب نشان نمی‌دهد.

۳-۲-۲ بررسی اثرات pH بر میزان جذب

یکی از مشخصه‌های مؤثر در استخراج و حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی pH است که علاوه بر تعیین شکل غالب یون فلزی در محلول نمونه، منجر به تغییر بار سطحی روی جاذب نیز می‌شود. از این رو به‌عنوان اولین و مهم‌ترین عامل بهینه‌سازی pH انجام گرفت و درصد حذف به‌کمک رابطه زیر تعیین شد:

$$\text{Removal\%} = (C_A - C_B / C_A) \times 100 \quad (1)$$

C_A : غلظت اولیه یون در محلول استاندارد و C_B : غلظت به‌دست‌آمده یون پس از انجام عملیات حذف

جدول ۱. بررسی تأثیر مقادیر مختلف جاذب بر میزان جذب یون‌های نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) در pH=۷ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس.

Table 1. Investigation of various amount of adsorbent for nickel (II), lead (II) and vanadium (II) at pH 7 in 25°C.

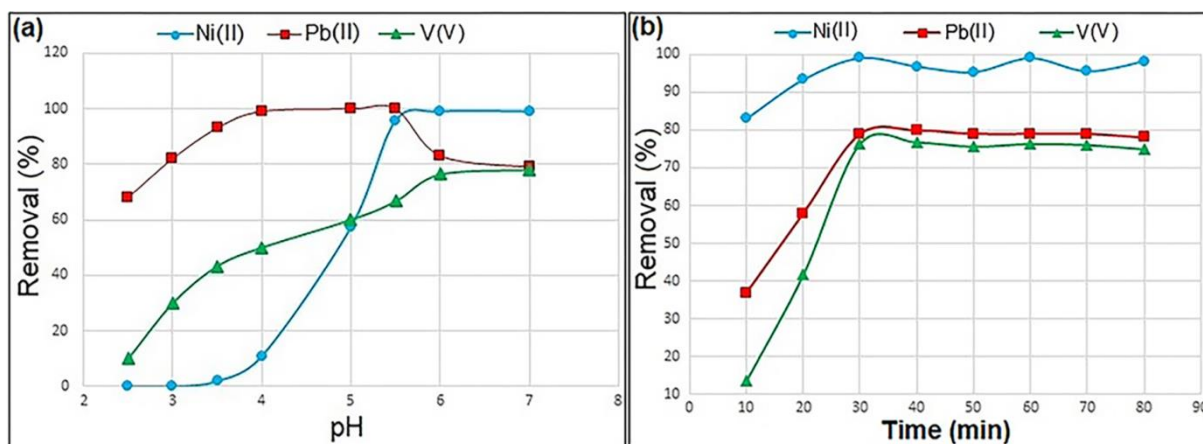
Heavy Metal	Ni(II)	Pb(II)	V(V)
First Test			
Initial Concentration (mg/l)	10	10	10
Amount of Nanoadsorbent (mg)	10	10	10
Final Concentration (mg/l)	5.30	2.70	5.15
Adsorbition Recovery (%)	47±0.3	73 ± 0.5	48.5 ±0.2
Second Test			
Initial Concentration (mg/l)	10	10	10
Amount of Nanoadsorbent (mg)	20	20	20
Final Concentration (mg/l)	0.10	2.10	2.37
Adsorbition Recovery (%)	99 ±0.4	79 ±0.2	76.3±0.4
Third test			
Initial Concentration (mg/l)	10	10	10
Amount of Nanoadsorbent (mg)	40	40	40
Final Concentration (mg/l)	0.10	2.10	2.22
Adsorbition Recovery (%)	99±0.2	79±0.4	77.8±0.3

حاصل می‌شود و پس از آن با افزایش pH بازده جذب کاهش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۵/۵ میزان انحلال یون‌های سرب در محلول کاهش می‌یابد؛ لذا میزان جذب این یون‌ها با نانوجاذب سیر نزولی به خود می‌گیرد.

۳-۲-۳ تأثیر زمان بر عملکرد جاذب

در ادامه کار، به منظور بررسی اثر زمان بر روی بازده جذب، آزمون حذف فلزها تحت شرایط زمانی مختلف در بازه ۸۰-۱۰ دقیقه و در غلظت ۱۰ ppm از هر یک از یون‌های فلزها سنگین نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) در حضور ۲۰ ppm از نانوجاذب مغناطیسی انجام شد که نتایج در شکل (۶-ب) نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش زمان از ۱۰ دقیقه تا ۳۰ دقیقه میزان بازده جذب تمام فلزهای سنگین مورد آزمون افزایش می‌یابد؛ ولی در ادامه با افزایش زمان تا ۸۰ دقیقه تغییر چشم‌گیری در بازده جذب حاصل نمی‌شود. از این رو براساس نتایج، بهترین زمان بهینه برای جذب فلزهای سنگین به وسیله جاذب ۳۰ دقیقه است که منجر به حذف یون‌های فلزی نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) به ترتیب با بازده‌های ۹۹، ۷۹ و ۷۶٫۳٪ از محلول می‌شود (شکل (۶-ا)).

از این رو اثر pH بر میزان جذب یون‌های فلزی نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) در دامنه pH های ۷-۲/۵ و در غلظت ۱۰ ppm در حضور ۲۰ mg از نانوجاذب سنتزی بررسی و نتایج در شکل (۶-ا) نشان داده شد. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد با افزایش pH از ۲/۵ تا ۵ میزان بازده جذب یون‌های فلزی نیکل (II) افزایش چشم‌گیری داشته است که پس از آن با افزایش pH، میزان بازده جذب با شیب ملایم‌تری افزایش می‌یابد و در نهایت در pH= ۶-۷ بالاترین بازده جذب مشاهده می‌شود (شکل (۶-ب)). برای فلز وانادیوم (V) با افزایش pH از ۲/۵ تا ۷ بازده جذب افزایش داشته است و در بازه pH= ۶-۷ جذب مناسب و قابل قبولی حاصل می‌شود (جدول (۲)، شکل (۶-ا)). افزایش میزان جذب در یون‌های نیکل و وانادیوم در pH های بالا (۶ و ۷) به دلیل اشتراک‌گذاری جفت الکترون‌های آزاد در هترو اتم‌های اکسیژن و نیتروژن و اثر کئوردیناسیون گروه‌های کربوکسیلیک جاذب با یون‌هاست که منجر به افزایش بازده جذب به وسیله $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ می‌شود؛ در حالی که در pH های پایین‌تر، گروه‌های فعال سطح جاذب پروتونه شده، نمی‌توانند با یون‌ها کوئوردینه^۱ شوند که این به علت دافعه الکتروستاتیکی بین محل‌های مثبت جاذب و یون فلزی است. برای فلز سرب (II) با افزایش pH از ۲/۵ تا ۴ بازده جذب افزایش چشم‌گیری داشته است و در pH= ۵-۵/۵ بالاترین بازده جذب

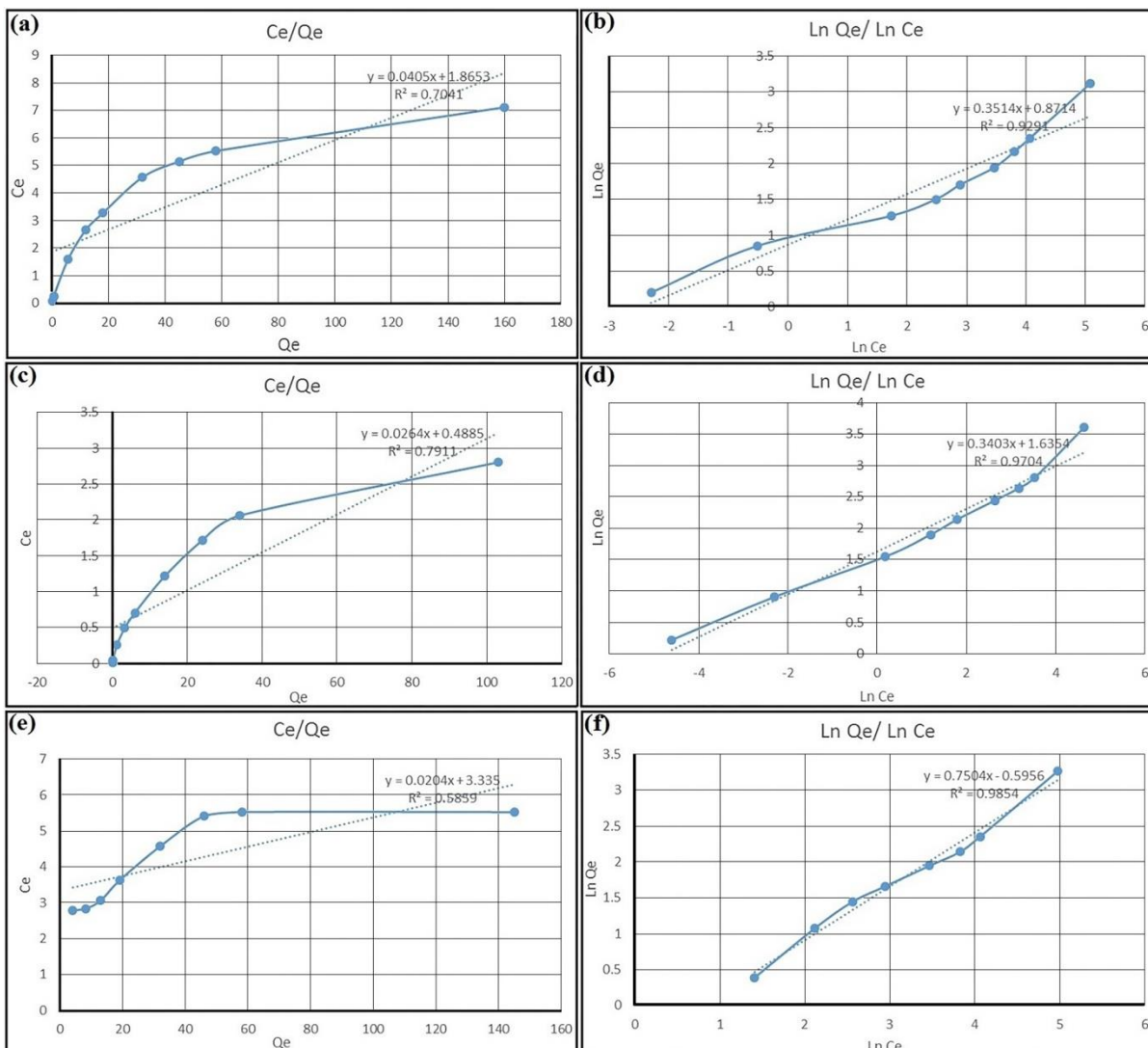


شکل ۶. (a) اثر pH بر میزان جذب یون‌های فلزی نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) به وسیله نانوجاذب مغناطیسی، (b) تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب یون‌های نیکل (II)، سرب (VI) و وانادیوم (V).

Figure 6. (a) The pH effect of nickel (II), lead (II) and vanadium (II) with magnetic nanoadsorbent, (b) the effect of interaction time on the adsorbent efficiency for nickel (II), lead (II) and vanadium (II) ion.

نمودارهای جذب فرندلیچ برای یون‌های فلزی نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) به ترتیب برابر با 0.7041 ، 0.7911 و 0.5859 است که نسبت به میزان R در ایزوترم‌های لانگمویر (0.7041 ، 0.7911 و 0.5859) بیشتر است؛ لذا فرایند جذب این یون‌ها بر روی جاذب از معادله فرندلیچ تبعیت می‌کند (شکل (V)-b,d,f). هم‌چنین در معادله فرندلیچ میزان n مرتبط با جذب یون‌های نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) به ترتیب برابر با $2/84576$ ، $2/938584$ و $1/332623$ است که نشان‌دهنده جذب مطلوب و مؤثر است.

۴-۲-۳ بررسی ایزوترم جذب لانگمویر^۱ و فرندلیچ^۲ یون‌های نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) با به‌کارگیری جاذب مغناطیسی به‌منظور تعریف جرم جذب‌شده از ماده جذب‌شونده به‌ازای واحد جرم ماده جاذب، از مدل‌های ایزوترمی جذب استفاده می‌شود؛ متداول‌ترین ایزوترم‌هایی که بدین منظور استفاده می‌شود لانگمویر و فرندلیچ است. داده‌های به‌دست‌آمده برای یون‌های فلزی نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) با نرم‌افزارهای Excel 2016، SAS 9.4 تجزیه و تحلیل شد. ایزوترم جذب‌های لانگمویر و فرندلیچ حساب شدند که نتایج در شکل (V) آمده‌است. میزان R در



شکل ۷. (a)، (c) و (e) ایزوترم‌های جذب فرندلیچ به‌ترتیب برای یون‌های نیکل (II)، سرب (II) و وانادیوم (V) در حضور جاذب مغناطیسی.

Figure 7. (a), (c) and (e) Langmuir adsorption isotherm and (b), (d) and (f) Freundlich adsorption Isotherm for nickel (II), lead (II) and vanadium (II) ion in the presence of magnetic nanoparticle.

1. Langmuir Model

2. Freundlich Model

غلظت ۲۰ ppm به آب حاوی فلزهای سنگین با غلظت ۱۰ ppm اضافه شد و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات با به کارگیری یک آهن ربای مغناطیسی از مخلوط واکنش خارج و میزان یون های فلزی در محلول با طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی اندازه گیری شد. سپس نانوجاذب حاوی فلزهای سنگین به مدت ۳۰ دقیقه در محلول اسید کلریدریک با غلظت ۰/۱ مولار قرار گرفت و با آب و اتانول شسته و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. این نانوجاذب در چرخه های متوالی جذب- واجذب یون های فلزی برای ۴ مرتبه بدون کاهش جدی در فعالیت استفاده شد.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات $MnFe_2O_4@SiO_2$ عامل دار شده با N-فسفونومتیل آمینو دی استیک اسید سنتز و برای جذب یون های فلزی از محلول استفاده شدند. نتایج نشان می دهد که این نانوذرات توانایی بالایی در حذف یون ها با دارا بودن ویژگی هایی- هم چون بیشینه ظرفیت جذب، سرعت جذب بالا، مقادیر کم جاذب و قابلیت جداسازی با میدان مغناطیسی و استفاده مجدد در چرخه های متوالی- جذب- واجذب؛ به دلیل حضور گروه های کربوکسیلیک

۳-۲-۵ مقایسه نانوجاذب $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ با جاذب های

دیگر

به منظور مقایسه کارایی نانوجاذب سنتز شده، بیشینه ظرفیت جذب آن با جاذب های گزارش شده در مطالعات پیشین مقایسه شد (جدول ۲). بررسی ها مشخص کرد که بیشینه ظرفیت جذب یون های نیکل بر روی نانوجاذب سنتزی به میزان ۴۹/۵ میلی گرم بر گرم است که بیشترین ظرفیت جذب را در مقایسه با مطالعات پیشین نشان می دهد. همچنین از جمله برتری های دیگر جاذب سنتزی شامل: سنتز آسان، بیشینه عملکرد جذبی در دمای محیط، جداسازی با مگنت مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد در چرخه های متوالی جذب- واجذب بدون کاهش جدی در فعالیت است.

۳-۲-۶ قابلیت بازیافت و بازاستفاده جاذب

قابلیت استفاده مجدد و بازسازی ظرفیت جذب، یک عامل اساسی برای هر جاذب پیشرفته است. ظرفیت جذب بالا همزمان با خصوصیات واجذب عالی دو ویژگی بارز این گونه جاذب هاست که تأثیر به سزایی در کاهش هزینه کلی سامانه دارد، از این رو برای بررسی تعداد چرخه های جذب- واجذب، نانوجاذب سنتزی با

جدول ۲. مقایسه بیشینه ظرفیت جذب $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ با بعضی از جاذب های گزارش شده در مقالات علمی.

Table 2: Comparison of the maximum adsorption capacities of $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ with those of some other adsorbents reported in literature.

Kind of Adsorbent	Max. Amount of Adsorbed Ni(II) - q_m (mg/g)	Ref.
Multicarboxyl-functionalized silica gel	30.8	[47]
Fe_3O_4 onto tea waste (Fe_3O_4 -TW)	38.3	[48]
Scrap tire	25.0	[49]
Silica gel functionalized with EDTA	26.0	[50]
Iron oxide nanoparticles	11.3	[51]
Fe_3O_4 /montmorillonitenanocomposite	17.3	[52]
$MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$	49.5	This Work

- سطحی و گروه‌های هتروآتمی با قدرت کئوردیناسیون بالا- دارد. نیز، نتایج بهینه‌سازی مقدار دوز جاذب، جذب وابسته به زمان و pH در جذب یون‌ها نشان می‌دهد که مطلوب‌ترین شرایط جذب زمانی است که از ۲۰ میلی‌گرم جاذب در مدت زمان ۳۰ دقیقه در pH=۵-۵/۵ برای سرب (II) و pH=۶-۷ برای یون‌های وانادیوم (V) و نیکل (II) استفاده شود که منجر به بیشینه ظرفیت جذب با بازده‌های به ترتیب ۷۶٫۳٪، ۷۹٪ و ۹۹٪ در دمای محیط می‌شود. هم‌چنین فرایند جذب یون‌ها با ایزوترم فرن‌دلیج و جذب چندلایه مطابقت دارد. افزون بر این، نانوجاذب $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ به دلیل گروه‌های هتروآتمی گوناگون سطحی، توانایی و استعداد قوی در حذف آسان یون‌های فلزی- با دارا بودن برتری‌های بیشینه جذب، جداسازی آسان مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد- را داراست. نتایج گویای این است که این نانوذرات قابلیت به‌کارگیری به‌عنوان یک جاذب در حذف مؤثر یون‌های فلزی سنگین را از پساب‌ها دارند.
- مراجع**
- [1] Zhong, L. S., Hu, J. S., Cao, A. M., Liu, Q., Song, W. G., & Wan, L. J. (2007). 3D flowerlike ceria micro/nanocomposite structure and its application for water treatment and CO removal. *Chemistry of Materials*, 19(7): 1648-1655.
 - [2] Rajput, S., Pittman Jr, C. U., & Mohan, D. (2016). Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water. *Journal of colloid and interface science*, 468: 334-346.
 - [3] Soleimani, M., Mahmodi, M. S., Morsali, A., Khani, A., & Afshar, M. G. (2011). Using a new ligand for solid phase extraction of mercury. *Journal of hazardous materials*, 189(1-2): 371-376.
 - [4] Ghahraman Afshar, M., Esmailpour, M., & Faghihi, M. (2023). Technical-economic evaluation of the proposed solutions to modify the pattern of water consumption in Tarasht power plant. *Journal of Iranian Chemical Engineering*. doi:10.22034/ijche.2023.369608.1252
 - [5] Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 92(3): 407-418.
 - [6] Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical engineering journal*, 118(1-2): 83-98.
- [7] Cavaco, S. A., Fernandes, S., Quina, M. M., & Ferreira, L. M. (2007). Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. *Journal of hazardous materials*, 144(3): 634-638.
 - [8] Kumari, M., Pittman Jr, C. U., & Mohan, D. (2015). Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe_3O_4) nanospheres. *Journal of colloid and interface science*, 442: 120-132.
 - [9] Chakraborty, S., Dasgupta, J., Farooq, U., Sikder, J., Drioli, E., & Curcio, S. (2014). Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of membrane science*, 456: 139-154.
 - [10] Sultana, M.-Y., Akrotos, C. S., Pavlou, S., & Vayenas, D. V. (2014). Chromium removal in constructed wetlands: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 96: 181-190.
 - [11] Doke, S. M., & Yadav, G. D. (2014). Process efficacy and novelty of titania membrane prepared by polymeric sol-gel method in removal of chromium (VI) by surfactant enhanced microfiltration. *Chemical engineering journal*, 255: 483-491.
 - [12] Neel, B., Ghahraman Afshar, M., Crespo, G. A., Pawlak, M., Dorokhin, D., & Bakker, E. (2014). Nitrite-Selective Electrode Based On Cobalt (II) tert-Butyl-Salophen Ionophore. *Electroanalysis*, 26(3): 473-480.
 - [13] Gupta, V., & Nayak, A. (2012). Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe_2O_3 nanoparticles. *Chemical engineering journal*, 180: 81-90.
 - [14] Neeraj, G., Krishnan, S., Kumar, P. S., Shriaishvarya, K. R., & Kumar, V. V. (2016). Performance study on sequestration of copper ions from contaminated water using newly synthesized high effective chitosan coated magnetic nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 214: 335-346.
 - [15] Soleimani, M., & Afshar, M. G. (2014). Octaethylporphyrin as an ionophore for aluminum potentiometric sensor based on carbon paste electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 50: 554-560.
 - [16] Nassar, N. N. (2010). Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3): 538-546.
 - [17] Soleimani, M., Afshar, M. G., & Ganjali, M. R. (2013). High selective methadone sensor based on molecularly imprinted polymer carbon paste electrode modified with carbon nanotubes. *Sensor Letters*, 11(10): 1983-1991.

- [18] Ghahraman Afshar, M. & Esmailpour, M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles for removal of cadmium(II) from aqueous solutions. *Journal of Iranian Chemical Engineering*. doi:10.22034/ijche.2023.359408.1233
- [19] Nethaji, S., Sivasamy, A., & Mandal, A. (2013). Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr (VI). *Bioresource technology*, 134: 94-100.
- [20] Ghahraman Afshar, M., Azimi, M., Habibi & N., Esmailpour, M. (2023). Providing operational solution to reduce water consumption of cooling water cycle of Montazer Ghaem power plant by chemical modification of clarifier water. *Journal of Iranian Chemical Engineering*. doi:10.22034/ijche.2023.405752.1331
- [21] Li, K., Wang, Y., Huang, M., Yan, H., Yang, H., Xiao, S., & Li, A. (2015). Preparation of chitosan-graft-polyacrylamide magnetic composite microspheres for enhanced selective removal of mercury ions from water. *Journal of colloid and interface science*, 455: 261-270.
- [22] Javidi, J., Esmailpour, M., Rahiminezhad, Z., & Dodeji, F. N. (2014). Synthesis and characterization of $H_3PW_{12}O_{40}$ and $H_3PMo_{12}O_{40}$ nanoparticles by a simple method. *Journal of Cluster Science*, 25: 1511-1524.
- [23] Dindarloo Inaloo, I., Esmailpour, M., Majnooni, S., & Reza Oveisi, A. (2020). Nickel-Catalyzed Synthesis of N-(Hetero) Aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride. *ChemCatChem*, 12(21): 5486-5491.
- [24] Ekrami, E., Poursmaeili, M., sadat Hashemiyoon, E., Noorbakhsh, N., & Mahmoudifard, M. (2022). Nanotechnology: a sustainable solution for heavy metals remediation. *Environmental Nanotechnology. Monitoring & Management*, 18: 100718.
- [25] He, R., Li, L., Zhang, T., Ding, X., Xing, Y., Zhu, S., ... Hu, H. (2023). Recent advances of nanotechnology application in autoimmune diseases—A bibliometric analysis. *Nano Today*, 48: 101694.
- [26] He, D., Garg, S., & Waite, T. D. (2012). H_2O_2 -mediated oxidation of zero-valent silver and resultant interactions among silver nanoparticles, silver ions, and reactive oxygen species. *Langmuir*, 28(27): 10266-10275.
- [27] Inaloo, I. D., Majnooni, S., & Esmailpour, M. (2018). Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles in a deep eutectic solvent: an efficient and recyclable catalytic system for the synthesis of primary carbamates and monosubstituted ureas. *European Journal of Organic Chemistry*, 2018(26): 3481-3488.
- [28] Chavan, N., Dharmaraj, D., Sarap, S., & Surve, C. (2022). Magnetic nanoparticles—A new era in nanotechnology. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*: 103899.
- [29] Cao, G., Wang, W., & Du, A. (2023). Simulation of the AC susceptibility for a core-shell magnetic nanoparticle. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 565: 170144.
- [30] Hu, P., Morabito, J. V., & Tsung, C.-K. (2014). Core-shell catalysts of metal nanoparticle core and metal-organic framework shell. *Acs Catalysis*, 4(12): 4409-4419.
- [31] Lu, A. H., Salabas, E. e. L., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8): 1222-1244.
- [32] Park, C. P., & Kim, D. P. (2010). A microchemical system with continuous recovery and recirculation of catalyst-immobilized magnetic particles. *Angew. Chem. Int. Ed*, 49: 6825-6829.
- [33] Sardarian, A. R., Eslahi, H., & Esmailpour, M. (2018). Copper (II) complex supported on $Fe_3O_4@SiO_2$ 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.
- [34] Gupta, A. K., & Gupta, M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *biomaterials*, 26(18): 3995-4021.
- [35] Mounkachi, O., Lamouri, R., Salmani, E., Hamedoun, M., Benyoussef, A., & Ez-Zahraouy, H. (2021). Origin of the magnetic properties of $MnFe_2O_4$ spinel ferrite: Ab initio and Monte Carlo simulation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 533: 168016.
- [36] Akhlaghi, N., & Najafpour-Darzi, G. (2021). Manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) Nanoparticles: From synthesis to application-A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 103: 292-304.
- [37] Liu, Z., Chen, G., Hu, F., & Li, X. (2020). Synthesis of mesoporous magnetic $MnFe_2O_4@CS-SiO_2$ microsphere and its adsorption performance of Zn^{2+} and MB studies. *Journal of environmental management*, 263: 110377.
- [38] Rashid, Z., Naeimi, H., Zarnani, A. -H., Nazari, M., Nejadmoghaddam, M. -R., & Ghahremanzadeh, R. (2016). Fast and highly efficient purification of 6× histidine-tagged recombinant proteins by Ni-decorated $MnFe_2O_4@SiO_2@NH_2@2AB$ as novel and efficient affinity adsorbent magnetic nanoparticles. *RSC Advances*, 6(43): 36840-36848.
- [39] Mozafari, R., & Heidarizadeh, F. (2019). Phosphotungstic acid supported on $SiO_2@NHPH_2$

- functionalized nanoparticles of $MnFe_2O_4$ as a recyclable catalyst for the preparation of tetrahydrobenzo [b] pyran and indazolo [2, 1-b] phthalazine-triones. *Polyhedron*, 162: 263-276.
- [40] Dippong, T., Levei, E. A., Goga, F., & Cadar, O. (2021). Influence of Mn^{2+} substitution with Co^{2+} on structural, morphological and coloristic properties of $MnFe_2O_4/SiO_2$ nanocomposites. *Materials Characterization*, 172: 110835.
- [41] Esmaeilpour, M., Sardarian, A. R., & Firouzabadi, H. (2018). 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.
- [42] Rashid, Z., Soleimani, M., Ghahremanzadeh, R., Vossoughi, M., & Esmaeili, E. (2017). Effective surface modification of $MnFe_2O_4@SiO_2@PMIDA$ magnetic nanoparticles for rapid and high-density antibody immobilization. *Applied Surface Science*, 426: 1023-1029.
- [43] Fuat, G., & Cumali, Y. (2021). Synthesis, characterization, and lead (II) sorption performance of a new magnetic separable composite: $MnFe_2O_4@$ wild plants-derived biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1): 104567.
- [44] Eyvazi, B., Jamshidi-Zanjani, A., & Darban, A. K. (2020). Synthesis of nano-magnetic $MnFe_2O_4$ to remove Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution: A comprehensive study. *Environmental Pollution*, 265: 113685.
- [45] Asghar, K., Qasim, M., & Das, D. (2020). Preparation and characterization of mesoporous magnetic $MnFe_2O_4@mSiO_2$ nanocomposite for drug delivery application. *Materials Today: Proceedings*, 26: 87-93.
- [46] Malakootikhah, J., Rezayan, A. H., Negahdari, B., Nasser, S., & Rastegar, H. (2018). Porous $MnFe_2O_4@SiO_2$ magnetic glycopolymer: A multivalent nanostructure for efficient removal of bacteria from aqueous solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 166: 277-284.
- [47] Sardarian, A., Kazemnejadi, M., & Esmaeilpour, M. (2021). Functionalization of superparamagnetic $Fe_3O_4@SiO_2$ 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.
- [48] Esmaeilpour, M., Sardarian, A. R., & Firouzabadi, H. (2018). Dendrimer-encapsulated Cu(II) nanoparticles immobilized on superparamagnetic $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles as a novel recyclable catalyst for N-arylation of nitrogen heterocycles and green synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4): e4300.
- [49] Li, N., Fu, F., Lu, J., Ding, Z., Tang, B., & Pang, J. (2017). Facile preparation of magnetic mesoporous $MnFe_2O_4@SiO_2$ -CTAB composites for Cr(VI) adsorption and reduction. *Environmental Pollution*, 220: 1376-1385.
- [50] Li, M., Li, M. Y., Feng, C.G., & Zeng, Q. X. (2014). Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 314: 1063-1069.
- [51] Panneerselvam, P., Morad, N., & Tan, K. A. (2011). Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel(II) from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, 186(1): 160-168.
- [52] Gupta, V. K., Nayak, A., Agarwal, S., Chaudhary, M., & Tyagi, I. (2014). Removal of Ni(II) ions from water using scrap tire. *Journal of Molecular Liquids*, 190: 215-222.
- [53] Repo, E., Kurniawan, T. A., Warchol, J. K., & Sillanpää, M. E. (2009). Removal of Co(II) and Ni(II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents. *Journal of hazardous materials*, 171(1-3): 1071-1080.
- [54] Nassar, N. N. (2012). Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on the adsorptive removal of nickel, cadmium and cobalt from wastewater by superparamagnetic iron oxide nano-adsorbents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(5): 1231-1238.
- [55] Kalantari, K., Ahmad, M. B., Masoumi, H. R. F., Shameli, K., Basri, M., & Khandanlou, R. (2015). Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe_3O_4 /montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study. *Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers*, 49: 192-198.