



DOI: 10.22034/ijche.2023.359408.1233

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Preparation, Characterization, and Adsorption Properties of Bis-Salophen Schiff Base Ligand Immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ Nanoparticles for Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solutions

M. Esameilpour*, M. Ghahraman Afshar

Assistant Professor of Chemistry, Niroo Research Institute (NRI)

Email: mesmaeilpour@nri.ac.ir

Abstract

Here in this research, a novel $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ /Schiff base nanoparticles was developed, aiming to remove Cd(II) ions from aqueous media. At first, iron oxide nanoparticles were synthesized by co-precipitation method, then $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ core-shell structure was formed from iron oxide nanoparticles by Stöber method with coating silica and using tetraethoxysilane as a silica source. Afterwards, the core-shell nanoparticles were functionalized with 3-chloropropyl (triethoxy)silane, the synthetic molecule para-bis[(3,4-salicylicimino) benzophenimine] was supported on these nanoparticles and the final composition of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ /Schiff base was synthesized. The properties of surface functional groups, crystal structure, magnetism and surface morphology of magnetic nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), vibrating sample magnetometer (VSM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). Then, the adsorption kinetics and the effects of synthetic nanoadsorbents dosage on the removal of divalent cadmium ions were investigated that the results show the maximum absorption value of 92% at the ambient temperature. Also, the effect of pH on the amount of absorption in the range of 3-8 shows that the absorption of cadmium(II) increases with increasing pH and the maximum adsorption performance was observed at pH=7. Furthermore, the desorption of Cd(II) ions was done effectively using HCl solution, thereby proving that $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -Schiff base can be regenerated and reused effectively for further process of removal.

Received: 27 August 2022

Accepted: 20 September 2023

Page Number: 8-20

Keywords:

$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ NPs,
Bis-Salophen Schiff Base
Ligand,
Adsorption Kinetics,
Cadmium Ions,
Magnetic Separation

Please Cite this Article Using:

Esameilpour, M. & Ghahraman Afshar, M. (2025). Preparation, Characterization, and Adsorption Properties of Bis-Salophen Schiff Base Ligand Immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ Nanoparticles for Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(138), 8-20, [In Persian].



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).



نانوذرات هسته- پوسته مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل دار شده با بیس سالوفن لیگاند به عنوان یک جاذب مؤثر و قابل بازیافت به منظور حذف کادمیوم دوظرفیتی از محلول های آبی

محسن اسماعیل پور*، مجید قهرمان افشار

استادیار شیمی، پژوهشگاه نیرو

پیام نگار: mesmaeilpour@nri.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات هسته- پوسته مغناطیسی جدید $Fe_3O_4@SiO_2$ /Schiff base سنتز و به منظور حذف یون های کادمیوم دوظرفیتی از محلول های آبی، استفاده شد. در ابتدا نانوذرات اکسید آهن با روش هم رسوبی سنتز شد، سپس به روش استور با سیلیکای پوششی و با استفاده از تتراتوکسی سیلان ساختار هسته- پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ از نانوذرات اکسید آهن تشکیل شد. در ادامه، پس از عامل دار شدن نانوذرات هسته- پوسته با ۳- کلرو پروپیل (تری اتوکسی) سیلان، مولکول سنتزی پارا- بیس [(۳ و ۴- سالیسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین] بر روی این نانوذرات ساپورت شد و ترکیب نهایی $Fe_3O_4@SiO_2$ /Schiff base سنتز شد. خصوصیات گروه های عاملی سطحی، ساختار بلوری، خواص مغناطیسی، اندازه و ریخت شناسی سطحی این نانوذرات با به کارگیری آنالیزهای مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) و پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) بررسی و شناسایی شدند. سپس، مطالعات سینتیکی و تأثیر مقادیر مختلف جاذب به منظور حذف یون های کادمیوم دوظرفیتی از محلول های آبی، بررسی شد، که نتایج مقدار جذب بیشینه ۹۲٪ را در دمای محیط نشان می دهد. همچنین تأثیر pH بر میزان جذب در دامنه ۸-۳ نشان می دهد که با افزایش میزان pH مقدار جذب کادمیوم دوظرفیتی افزایش می یابد و بیشینه عملکرد جذبی در شرایط با pH=۷ مشاهده شد. علاوه بر این، واجذب یون های کادمیوم با به کارگیری محلول HCl انجام گرفت که قابلیت بازیافت و باز استفاده و مؤثر $Fe_3O_4@SiO_2$ -Schiff base در فرایندهای متوالی جذب را امکان پذیر می سازد.

کلیدواژه ها:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۰۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۲۹
شماره صفحات: ۸ تا ۲۰
نانوساختار هسته- پوسته
 $Fe_3O_4@SiO_2$
تغییرات سطحی،
شیف باز سالوفن لیگاند،
کادمیوم دوظرفیتی،
حذف مؤثر،
جداسازی مغناطیسی

* تهران، پژوهشگاه نیرو، گروه پژوهشی شیمی و فرایند

استناد به مقاله:

اسماعیل پور، محسن، و قهرمان افشار، مجید. (۱۴۰۴). نانوذرات هسته- پوسته مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل دار شده با بیس سالوفن لیگاند به عنوان یک جاذب مؤثر و قابل بازیافت به منظور حذف کادمیوم دوظرفیتی از محلول های آبی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۳۸)، ۸-۲۰.

۱. مقدمه

وجود یون‌های فلزی سنگین در پساب و فاضلاب‌های صنعتی، معضلات و مشکلات فراوانی را از لحاظ زیست‌محیطی و سلامتی انسان‌ها ایجاد می‌کند و از این‌رو، حذف کمی آن‌ها از محیط و پایش پایدار غلظت آن‌ها بسیار مهم است [۴-۱]. بنابراین در سالیان اخیر به‌منظور خالص‌سازی آب از یون‌های فلزی سنگین، روش‌های متعددی همچون فرایندهای بیولوژیکی و شیمی- فیزیکی، شامل جذب زیستی، تبادل یونی، فیلتراسیون، جداسازی غشایی، اسمز معکوس و جذب، جلب توجه کرده‌است [۸-۵]. از بین روش‌های ذکر شده، شکردهای جذبی به‌دلیل هزینه‌های سنتزی پایین، تأثیرگذاری یک‌نواخت و مؤثر، قابلیت به‌کارگیری ترکیبات متعدد زیست‌سازگار و حذف مقادیر ناچیز یون‌های فلزی سنگین، بسیار طرفدار دارند [۱۰، ۹]. کادمیوم یکی از فلزات سنگین خطرناک، مضر و سمی در محیط زیست است. از ویژگی‌های مهم زهرشناسی کادمیوم، نیمه‌ عمر طولانی ۱۰ تا ۳۰ سال آن در ارگانسیم انسان و تأثیرات زیانبار آن بر روی سیستم عصبی مرکزی، ناباروری، کلیه‌ها، شکستگی استخوان، آسیب به سیستم ایمنی، تراکم استخوان، کبد، سرطان، آسیب احتمالی به DNA و ناهنجاری‌های روانی می‌توان اشاره کرد [۱۱]. در سالیان اخیر، نانوذرات اکسید آهن به‌ویژه مگنتیت (Fe_3O_4) به‌دلیل خصوصیات فیزیکی بی‌مانندی همچون نسبت سطح به حجم بالا، کوچکی ذرات، سمیت پایین، خصلت مغناطیسی بالا و فرایندهای جداسازی آسان با به‌کارگیری یک میدان مغناطیسی به‌عنوان یک طبقه جذب از دیدگاه کاربردهای تئوری و کاربردی، به‌طور گسترده‌ای رواج یافته‌است. این نانوذرات، توانایی‌ها و کاربردهای خارق‌العاده‌ای را در سنسورهای گازی، کاتالیست‌ها، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، تبادل گرهای یونی و جذب‌ها نشان می‌دهد [۱۶-۱۲]؛ اما این به‌دلیل فعالیت‌های سطحی بالا تمایل به کلوخه شدن دارد که منجر به کاهش کاربردهای آن می‌شود. هم‌چنین نانوذرات مگنتیت به‌دلیل گروه‌های فعال‌کننده سطحی، وقتی در معرض هوا قرار می‌گیرد، اکسید می‌شود و علاوه بر این، شرایط اسیدی منجر به حل شدن آن و ایجاد یک محیط نامناسب برای این نانوذرات می‌شود [۲۰-۱۷]. از این‌رو برای غلبه بر این مشکلات، استفاده از لایه و پوشش به‌عنوان پایدارکننده، به‌منظور جلوگیری از رشد و کنترل اندازه ذرات، بسیار مهم است. در سالیان

اخیر از میان پایدارکننده‌ها، سیلیکا به‌عنوان پایدارکننده در جلوگیری از تماس بین نانوذرات بسیار رایج شده‌است، که با توجه به گروه‌های هیدروکسیل آزاد روی سطح سیلیکا، محیط مناسبی برای اتصال مولکول‌های عاملی گوناگون در کاربردهای ویژه و متعدد است [۲۳-۲۱].

از این‌رو در این پژوهش، در ابتدا نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با شیف باز سالوفن لیگاند سنتز (طرح ۱) شد، سپس خصوصیات و ویژگی‌های نانوذرات سنتزی با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی و ارزیابی شد. سرانجام، مقادیر مختلف جاذب و عملکرد این مقادیر بر روی جذب، ظرفیت جذب به‌عنوان یک عامل از زمان تماس و هم‌چنین قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب برای حذف یون‌های کادمیوم دوظرفیتی از محلول‌های آبی بررسی شد که نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت جذب و سرعت جذب عالی، پایداری بالا و مقادیر کم نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ -Dendrimer به‌همراه برتری‌هایی همچون جداسازی آسان، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد سبب می‌شود که این نانوجاذب، قابلیت استفاده به‌عنوان یک جاذب مناسب و درخور را به‌منظور حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها داشته‌باشد.

۲. بخش تجربی

تمامی مواد شیمیایی استفاده‌شده، یعنی: امشل فریک کلرید هگزاآهیدرات ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، کلرید آهن تتراهیدرات ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)، پلی‌وینیل کلرید (PVA 15000)، هگزامتیلن تتراآمین (HMTA)، تتراآمین اورتوسیلیکات (TEOS)، ۳- کلروپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (3-Chloropropyl triethoxysilane)، بنزن ۱ و ۴- دی‌آمین (Benzene-1,4-diamine)، ۳ و ۴- دی‌آمینو بنزوفنون (3,4-Diaminobenzophenone)، سالیسیل آلدئید (Salicyl aldehyde)، تترا بوتیل آمونیوم برمید (Tetrabutylammonium bromide)، پتاسیم کربنات (K_2CO_3)، استونیتریل (CH_3CN)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و

۲-۲ سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ -Cl MNPs

به ۱ گرم نانوذرات هسته- پوسته سنتز شده، ۲۰ میلی لیتر اتانول، اضافه و مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه با امواج فراصوت پراکنده شد، سپس ۶ میلی مول ۳- کلروپروپیل (تری اتوکسی) سیلان به آن اضافه شد. این مخلوط تحت شرایط رفلاکس همراه با چرخش مکانیکی شدید، به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. نانوذرات سنتزی با استفاده از یک میدان مغناطیسی، جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب شسته شد تا جایی که گونه های واکنش نداده حذف شوند. سرانجام، نانوذرات سنتزی در یک آون خلأ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک [۲۵].

۲-۳ سنتز پارا- بیس [(۴و۳- سالسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین (PSBP)]

در ابتدا، ۰/۱۱ گرم بنزن-۱ و ۴-دی آمین (۱ میلی مول) در ۱۵ میلی لیتر اتانول، حل و سپس به آن ۰/۴۳ گرم ۳ و ۴-دی آمینو بنزوفنون (۲ میلی مول) اضافه شد؛ آمیزه حاصل به مدت ۴ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. محصول جامد ارغوانی حاصل فیلتر و به منظور خالص سازی بیشتر از متانول بلورگیری مجدد شد که منجر به تولید محصول خالص PDBP شد. سپس ۰/۲۵ گرم PDBP (۰/۵ میلی مول) و ۰/۵ گرم سالسیل آلدئید (۲ میلی مول) به ۱۵ میلی لیتر آب به عنوان حلال اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۸ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. در نهایت، محصول جامد زرد رنگ سنتزی (PSBP) فیلتر و به منظور خالص سازی بیشتر از متانول بلورگیری مجدد شد.

۲-۴ نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل دار شده با شیف باز سالوفن لیگاند ($Fe_3O_4@SiO_2/Schiff\ base$)

۰/۰۲ گرم تترا بوتیل آمونیوم برمید (TBAB، ۰/۰۶ میلی مول) و ۰/۵۳ گرم پتاسیم کربنات (۴ میلی مول) به سوسپانسیون حاصل از ۱ گرم نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ -Cl و ۱ میلی مول PSPB در ۱۵ mL استونیتریل اضافه شد و این آمیزه به مدت ۱۲ ساعت، زیر شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی با یک مگنت، جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب به منظور حذف گونه های واکنش نداده، شسته و سرانجام در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد.

اتانول (EtOH) از شرکت مواد شیمیایی سیگما آلد ریچ خریداری شدند.

طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) با استفاده از دستگاه طیف سنج Shimadzu FT-IR 8300 انجام گرفت و قرص های مورد نیاز از نمک KBr و نمونه های مورد آزمایش تهیه شد. پراش پرتو ایکس با یخ کارگیری دستگاه تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (میکروسکوپ انتقال الکترونی فیلیمپس TEM EM208)، نانوذرات سنتزی با ارتعاش فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول پراکنده شد، سپس یک قطره از نمونه تهیه شده بر روی شبکه مس پوشش داده شده با کربن قرار داده شد. تصاویر ریخت شناسی سطحی نانوذرات و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس با به کارگیری دستگاه Hitachi S-4160 مطالعه و بررسی شد. خواص مغناطیسی نانوجاذب سنتزی با استفاده از مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM: BHV-55) ارزیابی شد. نیز، غلظت یون ها با استفاده از طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی حساب شد.

۲-۱ سنتز نانوذرات هسته- پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$

به منظور سنتز نانوذرات مگنتیت با روش هم رسوبی، در ابتدا ۱/۳ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۴/۸ میلی مول)، ۰/۹ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۵ میلی مول) و ۱ گرم پلی وینیل الکل (PVA15000) به ۳۰ mL آب اضافه شد. سپس هگزامتیلن تترا آمین (HMTA) (۱ مول/لیتر) قطره قطره به مخلوط واکنش تحت چرخش مکانیکی شدید، اضافه شد زمانی که میزان pH به ۱۰ برسد. سپس مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ °C تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. پس از فیلتراسیون نانوذرات سنتزی و شست و شو با اتانول، ذرات حاصل در ۸۰ °C به مدت ۱۰ ساعت خشک شد. سپس، ۰/۵ گرم نانوذرات مگنتیت، ۰/۲ میلی لیتر تترا اتوکسی سیلان به ۵ میلی لیتر آب مقطر و ۵۰ میلی لیتر اتانول، اضافه و قطره قطره به این مخلوط NaOH (۵ میلی لیتر، ۱۰ درصدوزنی) اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس، نانوذرات سنتزی هسته- پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ با استفاده از یک مگنت مغناطیسی، جداسازی و سه مرتبه با اتانول و آب مقطر شسته و سرانجام در دمای ۸۰ °C به مدت ۱۰ ساعت خشک شد [۲۴].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

در این معادله C_0 غلظت اولیه یون فلزی (میلی مول / لیتر)، C_e غلظت تعادلی در محلول (میلی مول / لیتر)، V حجم کلی محلول (لیتر) و M وزن جاذب (گرم) است.

۳. بحث و نتیجه گیری

۳-۱ بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتزی

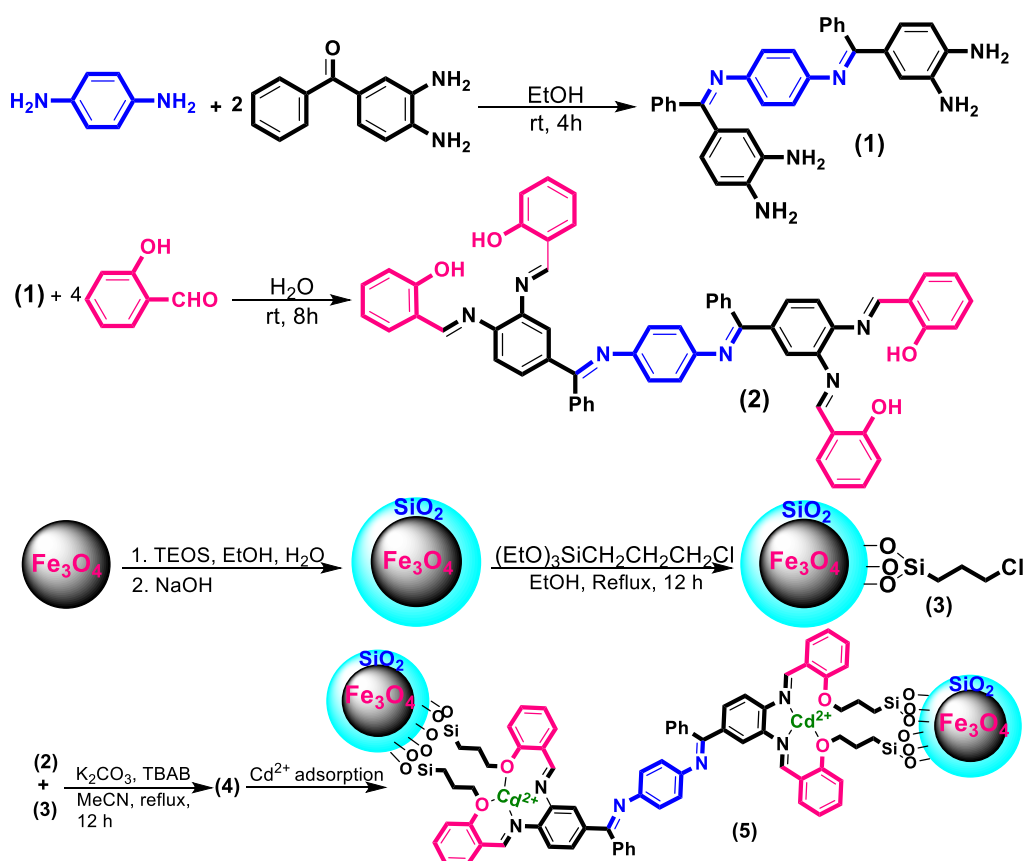
$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$

در ابتدا شناسایی و بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتزی با به کارگیری روش های EDX, FE-SEM, TEM, XRD, FT-IR و VSM بررسی شد.

۲-۵ جذب- واجذب یون های کادمیوم در حضور نانوجاذب

$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$

رفتار جذبی وابسته به زمان یون های کادمیوم دوظرفیتی با به کارگیری ۲۰ میلی گرم نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ در ۵۰ میلی لیتر محلول یون کادمیوم (غلظت اولیه کادمیوم: ۰/۳ mmol/L در pH=۷ و در مدت زمان ۲۰ دقیقه در دمای محیط، مطالعه و بررسی شد. پس از پایان فرایند جذب، نانوجاذب با یک مگنت مغناطیسی، جداسازی و محلول باقی مانده با طیفسنجی پلاسمای جفت شده القایی، بررسی شد، سپس نانوجاذب جداسازی شده، به منظور حذف یون های کادمیوم با هیدروکلریک اسید ۱ mol/L شسته و در یک آون خلأ در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد که آماده به کارگیری در فرایندهای متوالی جذب- واجذب متوالی شود. هم چنین میزان جذب در حال تعادل (q_e) با به کارگیری معادله (۱) حساب شد.



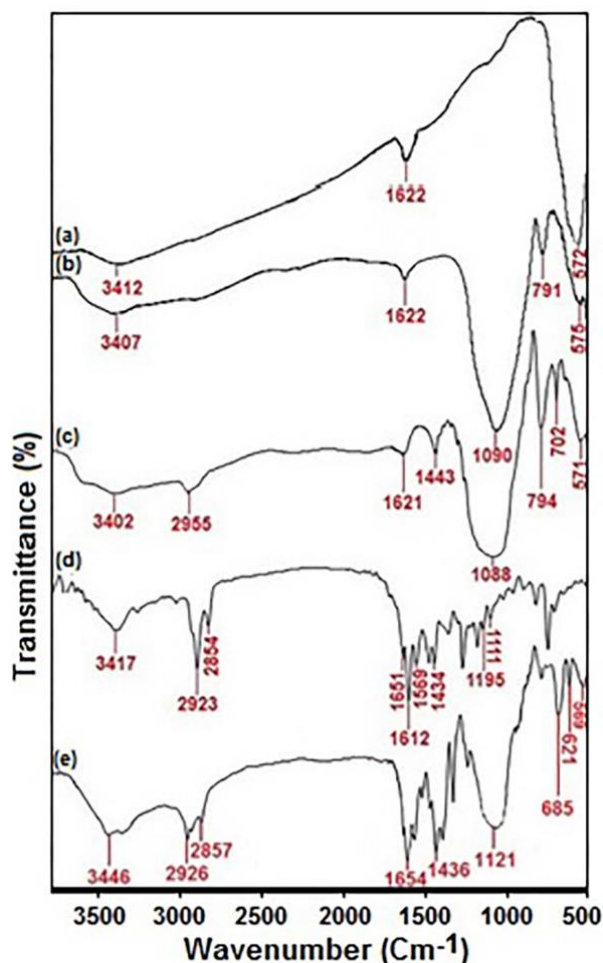
شکل ۱. نمایش طرحواره سنتز نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$.

Figure 1. Schematic representation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ nanosorbent synthesis.

واکنش $Fe_3O_4@SiO_2$ با ۳-کلرومتوکسی پروپیل سیلان و تشکیل نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$ با توجه به حضور پیک‌های C-H (کششی)، $-CH_2-$ (خمشی) و C-Cl (کششی) به ترتیب در ۲۹۵۵، ۱۴۴۳ و 702 cm^{-1} قابل تأیید است (شکل (۲)-c). حضور پیک‌های C=N (ارتعاش کششی) در 1651 cm^{-1} و همچنین ارتعاشات کششی پیوند C-H در 2923 cm^{-1} تا 2854 cm^{-1} سنتز موفقیت‌آمیز مولکول PSBP را نشان می‌دهد (شکل (۲)-d). بعد از عامل‌دار شدن نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$ با PSBP، پیک‌های جدیدی در 1654 cm^{-1} ، 1436 cm^{-1} و 1121 cm^{-1} (کششی) و C=N (کششی) و $-CH_2-$ (خمشی) مشاهده می‌شود که این نتایج تأییدکننده سنتز موفقیت‌آمیز جاذب است (شکل (۲)-e).

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

طیف FT-IR نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ ، $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$ و PSBP و $Fe_3O_4@SiO_2/Schiff\ base$ در شکل (۱) نشان داده شده است. در شکل (۲)-a، پیک‌ها در ناحیه 3400 cm^{-1} و 1622 cm^{-1} به ارتعاشات کششی و خمشی O-H در نانوذرات مغناطیسی اختصاص دارد و پیک در ناحیه 570 cm^{-1} به پیوند Fe-O در نانوذرات Fe_3O_4 مربوط می‌شود [۲۶]. بعد از پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت با لایه‌های سیلیکا، پیک‌هایی در ناحیه‌های 3400 cm^{-1} (ارتعاشات کششی O-H)، 1000 cm^{-1} تا 1150 cm^{-1} (نامتقارن Si-O-Si)، 791 cm^{-1} (ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si) و 575 cm^{-1} (Fe-O) مشاهده شد که تأییدکننده سنتز نانوذرات مغناطیسی هسته- پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ است (شکل (۲)-b) [۲۷].

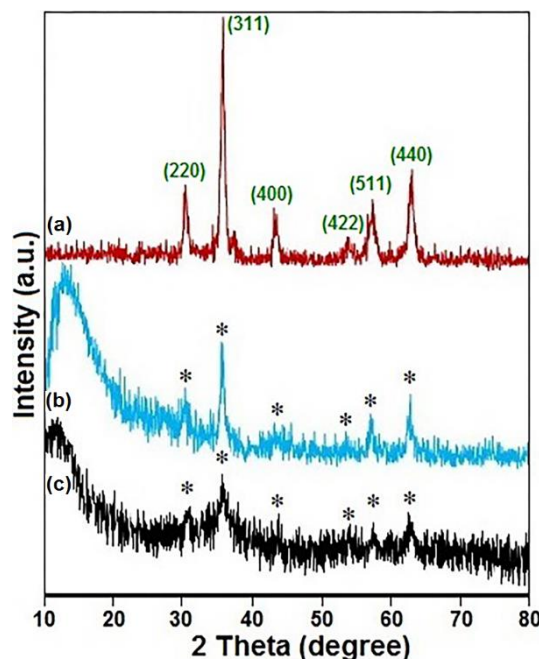


شکل ۲. طیف فروسرخ تبدیل فوریه نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ ، (c) $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$ ، (d) PSBP و (e) $Fe_3O_4@SiO_2/Schiff\ base$ نانوذرات.

Figure 2. Fourier transform infrared spectra of (a) Fe_3O_4 , (b) $Fe_3O_4@SiO_2$, (c) $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$, (d) PSBP and (e) $Fe_3O_4@SiO_2/Schiff\ base$ nanoparticles.

۳-۱-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس به منظور شناسایی ساختارهای بلوری در نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ، Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ به کار رفت. پیک‌های پراش در $2\theta = 30.1^\circ$ ، 35.4° ، 43.1° ، 53.4° ، 57° و 62.6° که به ترتیب به اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) مرتبط هستند؛ مؤید حضور نانوذرات Fe_3O_4 با ساختارهای اسپینل مکعبی بلوری اند [۲۸]. پیک‌های مشابه با نانوذرات Fe_3O_4 و با شدت پایین‌تر برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ در شکل (۳-ب) مشخص است که موضوع مؤید آن است که تغییرات سطحی نانوذرات مگنتیت منجر به تغییر فاز نمی‌شود [۲۹]. با پوشش سطحی نانوذرات مغناطیسی مگنتیت با سیلیکا و عامل دار شدن با بیس سالوفن لیگاند، شدت پیک‌ها کاهش و یک پیک پهن در ناحیه 20° - 10° مرتبط با سیلیکای بی‌شکل در طیف مشاهده می‌شود (شکل (۳-ب)). در نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ ، این پیک پهن به دلیل اثر تداخلی مولکول‌های شیف باز سالوفن و سیلیکای بی‌شکل به زاویه‌های پایین‌تر انتقال می‌یابد (شکل (۳-ج)).



شکل ۳. پراش پرتو ایکس نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$

Figure 3. X-ray diffraction of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ nanoparticles.

۳-۱-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی - نشر میدانی (FE-SEM) و

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

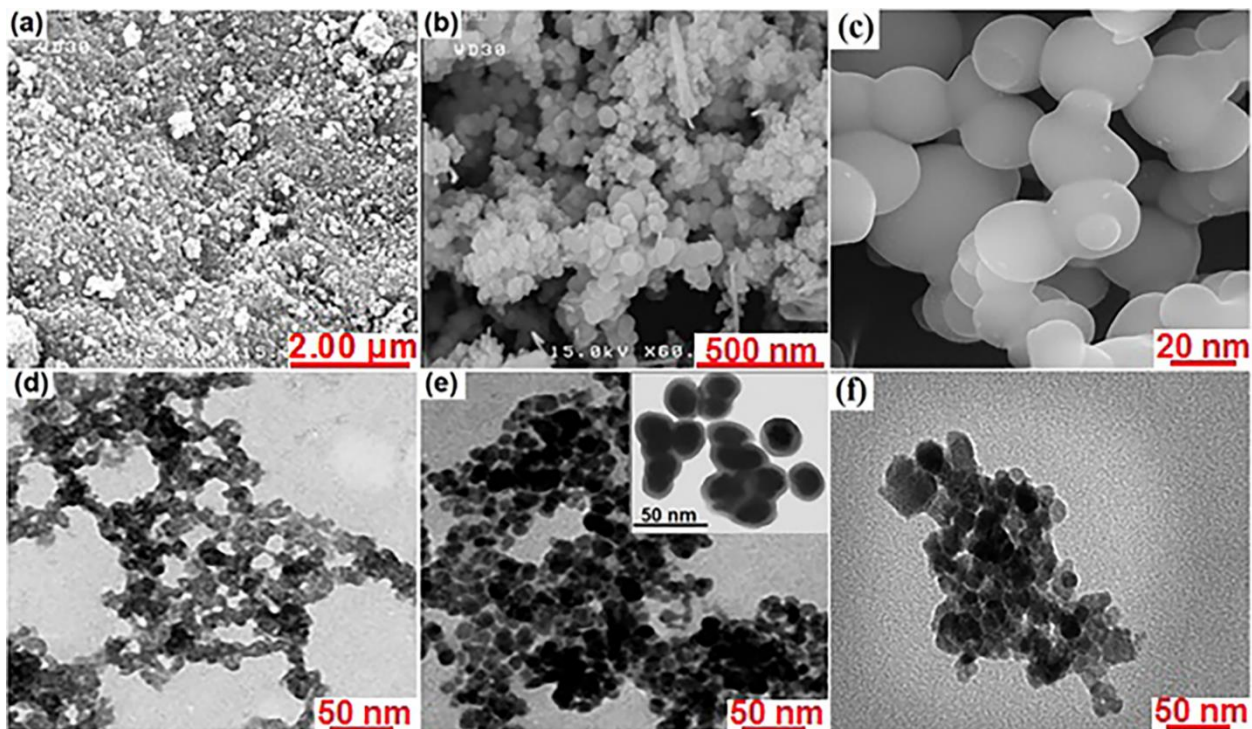
ریخت‌شناسی و اندازه‌نانه نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ با به‌کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) بررسی شد (شکل (۴-ا-ج)). مطابق با شکل (۴-ا) نانوذرات Fe_3O_4 یک پراکنندگی نسبی مناسب با قطر میانگین حدود ۱۵ نانومتر را نشان می‌دهد. مطابق با شکل (۴-ب)، نانوذرات Fe_3O_4 با پوشش سیلیکا تقریباً کروی شکل و دارای اندازه ذرات حدود ۲۰ نانومتر است. اصلاح ساختاری نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ با شیف باز سالوفن منجر به افزایش اندازه ذرات به حدود ۲۵ نانومتر می‌شود (شکل (۴-ج)). به منظور بررسی دقیق‌تر و واضح‌تر ریخت‌شناسی و اندازه ذرات، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ در شکل (۴-د-ف) نمایش داده شده است. تصویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 نشان‌دهنده یک قطر میانگین حدود ۱۵ نانومتر با ریخت‌شناسی نزدیک به کروی است (شکل (۴-د)). بر اساس تصاویر TEM، ریخت‌شناسی سطحی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ کلوخه شدن تعدادی از نانوذرات را نشان می‌دهد که با توجه به ویژگی‌های ذاتی نانوذرات (نسبت سطح به حجم بالا) و برهمکنش بین آن‌ها قابل توجیه است. با این وجود، قطر متوسط این نانوذرات سنتزی به ترتیب برابر با ۲۰ و ۲۵ نانومتر است (شکل (۴-ه-ف)).

۳-۱-۴ پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن است که در طیف پراش، عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، آهن و سیلیس نشان داده شده در توافق خوبی با ساختار جاذب پیشنهادی است.

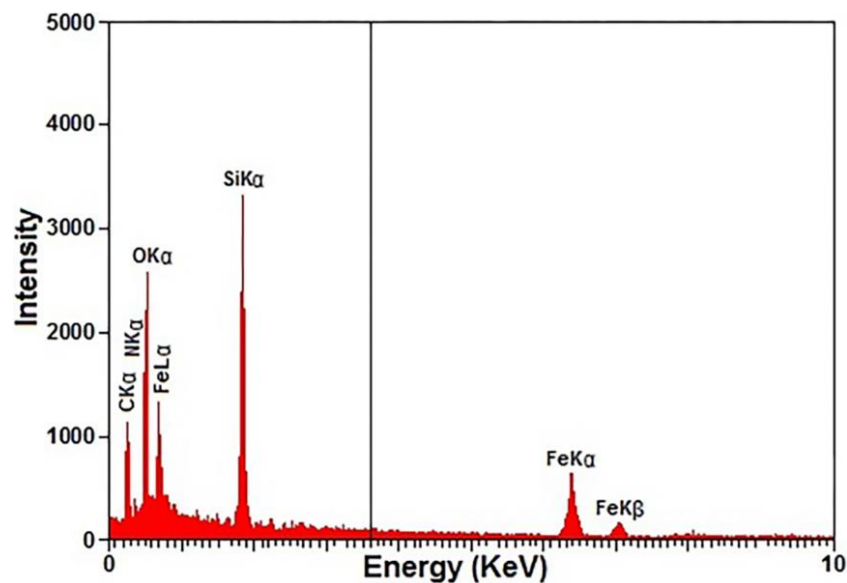
۳-۱-۵ مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM)

خواص مغناطیسی نانوذرات هسته- پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) در یک میدان مغناطیسی با دامنه 7 تا 7 kOe در دمای محیط، بررسی شد (شکل (۶)). مقدار مغناطیس اشباع نانوذرات



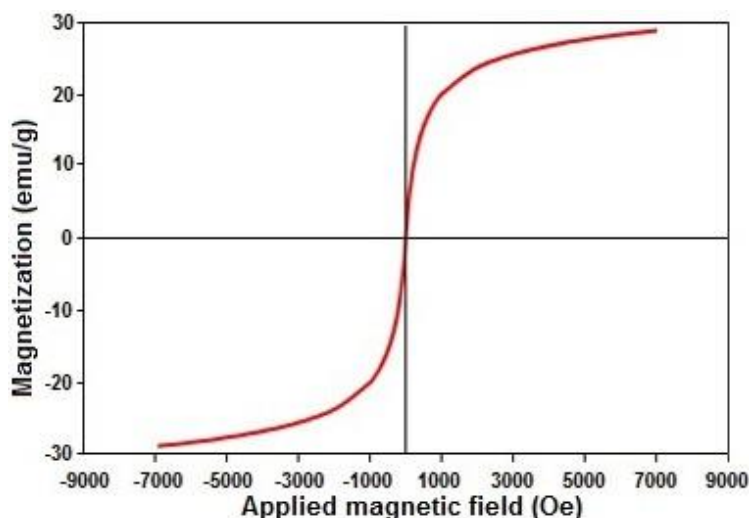
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانوذرات Fe_3O_4 (a)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ (b) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ (c). تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات Fe_3O_4 (d)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ (e) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ (f).

Figure 4. Field emission scanning electron microscope images of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ nanoparticles, transmission electron microscope images of (d) Fe_3O_4 , (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$, (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ nanoparticles.



شکل ۵. طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$.

Figure 5. X-ray energy dispersion spectroscopy of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ nanoparticles.



شکل ۶. منحنی‌های مغناطیسی در ۳۰۰ درجه کلوین برای نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2/Schiff$ base.

Figure 6. Magnetic curves at 300 °K for $Fe_3O_4@SiO_2/Schiff$ base nanoparticles.

با افزایش مقدار pH از ۳ به ۷ مطابق با نتایج شکل (۷) میزان جذب یون‌های کادمیوم افزایش می‌یابد و افزایش بیشتر در مقدار pH تأثیری در میزان جذب بیشتر یون‌ها ایجاد نمی‌کند. افزایش میزان جذب در pH های ۷ و ۸ می‌تواند به دلیل داشتن جفت الکترون‌های آزاد نیتروژن و گروه‌های هیدروکسی و تشکیل کمپلکس این هترو اتم‌ها با یون‌های کادمیوم باشد؛ در حالی که در pH های پایین‌تر گروه‌های فعال پروتونه می‌شوند و نمی‌توانند با یون‌های کادمیوم کوئوردینه^۱ شوند که به دلیل وجود دافعه الکتروستاتیکی بین یون‌های فلزی و جایگاه‌های مثبت موجود در جاذب است. یون‌های فلزی در pH های بالای ۸ به نمک‌های هیدروکسیدی تبدیل می‌شوند و رسوب می‌کنند که در نهایت، منجر به کاهش فرایند جذبی به وسیله جاذب خواهد شد و بر این اساس pH های بالاتر از ۸ بررسی نشد. نتایج حاصل در شکل (۷) آمده است.

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

دو ظرفیتی

به منظور بررسی تأثیر مقادیر جذب بر بیشینه جذب، مقادیر مختلف جاذب از ۲۲/۵-۲/۵ میلی گرم با غلظت اولیه ۰/۳ mmol/L در ۵۰ میلی لیتر محلول در راستای جذب کادمیوم دو ظرفیتی در دمای محیط، ارزیابی شد. نتایج موجود در شکل (۸-ا) نشان می‌دهد که بیشینه مقدار جذب زمانی است که از ۲۰ میلی گرم

$Fe_3O_4@SiO_2/Schiff$ base برابر با ۲۹/۸۷ emu/g است که مسئولیت مغناطیسی قوی این نانوذرات را نشان می‌دهد. این نانوذرات سوپر پارامگناطیس در حضور میدان مغناطیسی خصلت مغناطیسی خود را نشان می‌دهند، اما در غیاب میدان مغناطیسی دارای ممان‌های مغناطیسی دائمی نیستند. به هر حال، نانوجاذب سنتزی خاصیت مغناطیسی عالی را از خود نشان داده و قابلیت جداسازی از راه میدان مغناطیسی خارجی را دارد.

۲-۲-۲ بررسی عملکردی جاذب در میزان جذب کادمیوم

دو ظرفیتی

۲-۲-۱ بررسی اثر pH بر میزان جذب کادمیوم

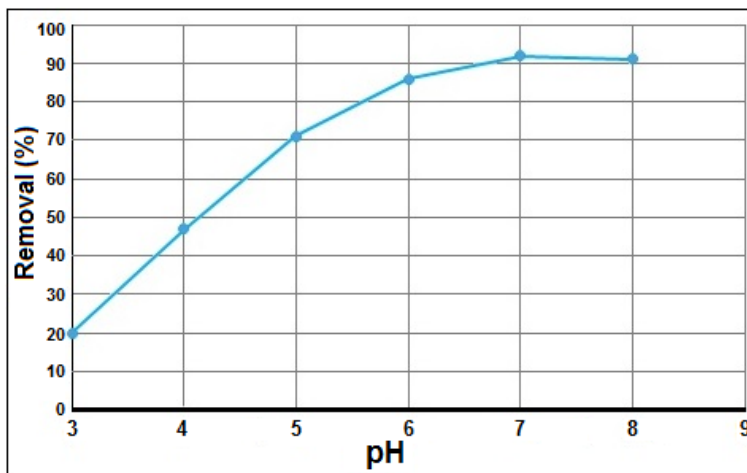
pH از جمله مشخصه‌هایی است که تأثیرات اساسی و مهمی در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی و استخراج فلزات دارد. مقدار pH بار سطحی جاذب را تغییر می‌دهد و از طرف دیگر، شکل غالب یون فلزی را در محلول تعیین می‌کند؛ از این رو، بهینه‌سازی pH به عنوان یک شاخص مهم و اساسی انجام گرفت. بدین منظور، pH در محدوده ۳ تا ۸ بررسی و درصد حذف به کمک معادله (۲) تعیین شد:

$$Removal\% = \left(\frac{CA - CB}{CA} \right) \times 100 \quad (2)$$

CA: غلظت اولیه یون کادمیوم در محلول استاندارد

CB: غلظت به دست آمده کادمیوم پس از انجام عملیات حذف

1. Coordinate

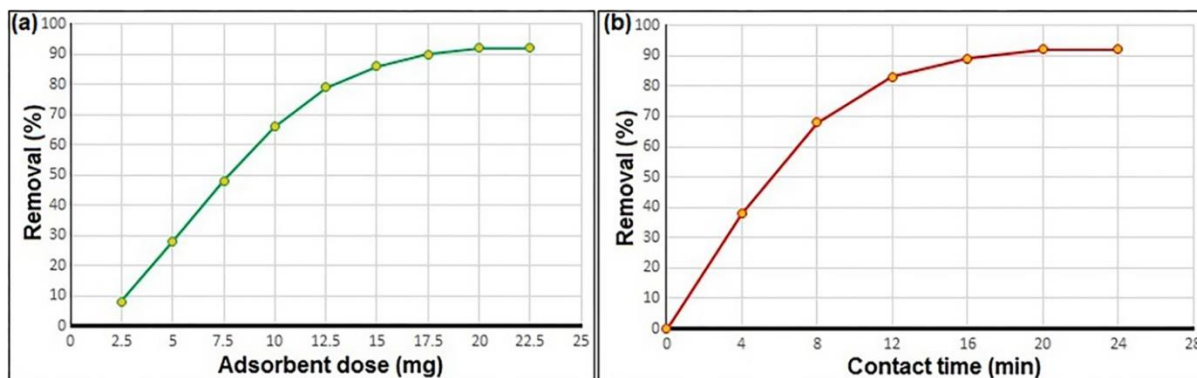


شکل ۷. بررسی اثر pH محلول بر میزان جذب یون‌های کادمیوم دوظرفیتی، شرایط جذب: میزان جذب، ۲۰ میلی‌گرم؛ زمان تماس، ۲۰ دقیقه.

Figure 7. Investigating the effect of solution pH on the absorption rate of divalent cadmium ions, absorption conditions: 20mg, contact time, 20min.

در دسترس جذب است و به دلیل ثابت بودن غلظت کادمیوم، افزایش میزان جذب بیش از ۲۰ میلی‌گرم اثری بر میزان جذب نشان نمی‌دهد. هم‌چنین، با افزایش دوز جذب با توجه به خصوصیات بارز نانوذرات (اثرات کوانتومی و نسبت سطح به حجم بالا) کلوخه شدن و افزایش اندازه ذرات و در نتیجه کاهش فعالیت جذب رخ خواهد داد. پس از اتمام فرایند جذبی، نانوجاذب با استفاده از یک مگنت مغناطیسی، جداسازی شد و به منظور واجذب یون‌های کادمیوم با اسید هیدروکلریدریک (۱ مول / لیتر) در دمای محیط شسته شد. سپس نانوجاذب در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، خشک و برای فرایند جذب- واجذب متوالی استفاده شد.

$Fe_3O_4@SiO_2/Schiff$ base به عنوان جاذب استفاده شود که منجر به حذف ۹۲ درصدی کادمیوم از محلول می‌شود. بر اساس نتایج، به کارگیری مقادیر کمتر جاذب، منجر به جذب پایین‌تر کادمیوم از محلول می‌شود و استفاده از مقادیر بالاتر تأثیری در افزایش میزان جذب از خود نشان نمی‌دهد؛ از این رو، مقدار بهینه و مطلوب جاذب در بیشینه فرایند جذب کادمیوم برابر با ۲۰ میلی‌گرم است [۳۰-۳۲]. مصرف کم جاذب، سینتیک سریع و کارایی استخراج بالا از مشخصه‌های مواد دارای ساختار نانو است. مقادیر به دست آمده برای زمان جذب و مقدار جاذب تأییدکننده همین امر است. افزایش بازده حذف تا میزان ۲۰ میلی‌گرم به دلیل افزایش جایگاه‌های



شکل ۸. (a) تأثیرات مقدار جاذب $Fe_3O_4@SiO_2/Schiff$ base بر روی میزان جذب یون‌های کادمیوم دوظرفیتی، (b) اثرات زمان تماس جاذب بر روی جذب کادمیوم دوظرفیتی.

Figure 8. (a) Effects of amount of $Fe_3O_4@SiO_2/Schiff$ base adsorbent, (b) Effects of adsorbent contact time on divalent cadmium adsorption.

۳-۲-۳ بررسی رفتار وابسته به زمان جاذب

بررسی و ارزیابی رفتار وابسته به زمان ۲۰ میلی گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ در جذب کادمیوم دوظرفیتی در غلظت اولیه 0.3 mmol/L ($50 \text{ میلی لیتر محلول}$) در دمای محیط و در دامنه زمانی ۴-۲۴ دقیقه، مطابق با شکل (۸-b) انجام گرفت. نتایج حاکی از آن است که با افزایش زمان تماس تا ۲۰ دقیقه، میزان جذب کادمیوم دوظرفیتی افزایش می یابد (۹۲٪)، درحالی که افزایش بیشتر زمانی تأثیری در پیشرفت ظرفیت جذب یون فلزی به وسیله جاذب ایفا نمی کند؛ بنابراین با گذشت زمان، میزان ظرفیت جذب یون ها افزایش می یابد تا هنگامی که به یک حالت تعادل برسد.

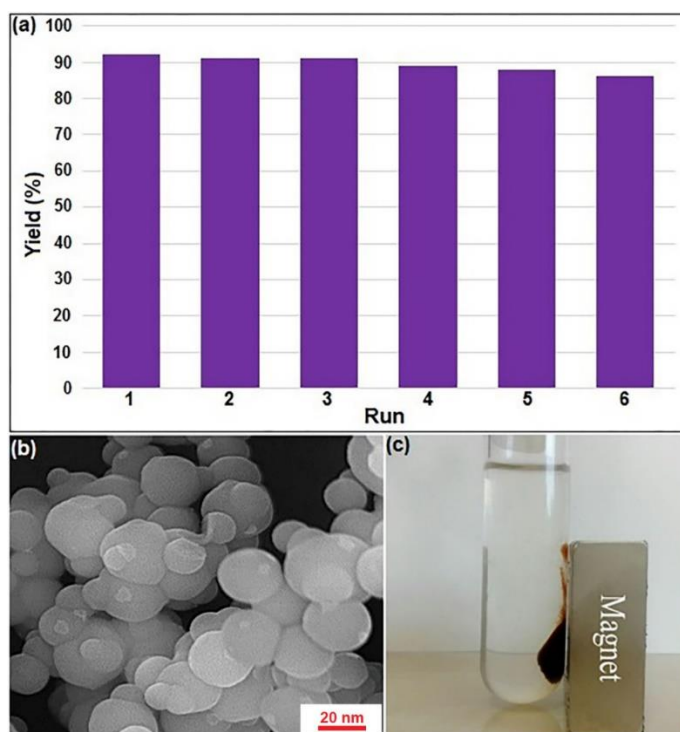
۴-۲-۳ قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب، تصویر FE-SEM

بعد از چرخه ششم و قابلیت جداسازی با میدان مغناطیسی

توانایی بازیافت و قابلیت بازاستفاده از جاذب، یک موضوع بسیار مهم و حیاتی در راستای شیمی سبز و سازگاری با محیط زیست است. بنابراین مطابق با شکل (۹-a)، قابلیت بازیافت و بازاستفاده از جاذب در چرخه های متوالی در جذب یون های کادمیوم دوظرفیتی،

بررسی و ارزیابی شد و نتایج حاکی از آن است که بعد از ۶ مرتبه بازیافت و به کارگیری در فرایند جذبی تأثیر محسوسی در کاهش ظرفیت جذب یون ها مشاهده نمی شود. پس از انجام فرایند جذب، نانوذرات جاذب با به کارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی و با اسید هیدروکلیدریک 1 mol/L - به منظور واجد یون های کادمیوم- شسته شد و سرانجام در دمای 60°C درجه سلسیوس، خشک و آماده به کارگیری در فرایند متوالی جذب- واجد شد.

به منظور بررسی بیشتر خصوصیات و ویژگی های جاذب بازیافت شده، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی بعد از چرخه ششم فرایند جذب- واجد، مطابق با شکل (۹-b) ارزیابی شد. تصویر نانوذرات نشان می دهد که ریخت شناسی و اندازه ذرات جاذب تغییر چندانی نداشته و پراکندگی خوب نانوذرات بعد از ۶ مرتبه بازیافت، به خوبی پیداست. شکل (۹-c)، قابلیت جداسازی آسان و مؤثر جاذب را با به کارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی (مگنت) بدون نیاز به فرایندهای فیلتراسیون و سانتریفیوژ، نشان می دهد.



شکل ۹. (a) قابلیت بازیافت و بازاستفاده جاذب در چرخه های متوالی، (b) تصویر FE-SEM جاذب بعد از چرخه ششم و (c) قابلیت جداسازی جاذب با مگنت مغناطیسی.

Figure 9. Ability to recycle and reuse the absorbent in successive cycles, (b) FE-SEM image of the sorbent after the sixth cycle and (c) ability to separate the absorbent with a magnetic magnet.

- Wang, Y., Wu, A., Peng, C. (2019). 3D MnO_2 nanotubes@ reduced graphene oxide hydrogel as reusable adsorbent for the removal of heavy metal ions, *Materials Chemistry and Physics*, 231: 105-108.
- [6] Chen, H., Zhao, Y., Yang, Q., Yan, Q. (2018). Preparation of poly-ammonium/sodium dithiocarbamate for the efficient removal of chelated heavy metal ions from aqueous environments, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6: 2344-2354.
- [7] Hojamberdiev, M., Daminova, S. S., Kadirova, Z. C., Sharipov, K.T., Mtalo, F., Hasegawa, M. (2018). Ligand-immobilized spent alumina catalyst for effective removal of heavy metal ions from model contaminated water, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6: 4623-4633.
- [8] Maghsoodi, B., Kahforooshan, D., Safari, A. (2018). The investigation of heavy metal removal from industrial wastewater by using adsorption, *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 16: 41-48.
- [9] 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.
- [10] Wang, L., Hu, D., Kong, X., Liu, J., Li, X., Zhou, K., Zhao, H., Zhou, C. (2018). Anionic polypeptide poly (γ -glutamic acid)-functionalized magnetic Fe_3O_4 -GO-(o-MWCNTs) hybrid nanocomposite for high-efficiency removal of Cd(II), Cu(II) and Ni (II) heavy metal ions, *Chemical Engineering Journal*, 346: 38-49.
- [11] Bora, A. J., Dutta, R. K. (2019). Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH, *Journal of Water Process Engineering*, 31: 100839.
- [12] Zahmatkesh, S., Esmailpour, M., Javidi, J. (2016). 1, 4-Dihydroxyanthraquinone-copper (II) supported on superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$: An efficient catalyst for N-arylation of nitrogen heterocycles and alkylamines with aryl halides and click synthesis of 1-aryl-1, 2, 3-triazole derivatives, *RSC Advances*, 6: 90154-90164.
- [13] Modo, M. M., Bulte, J. W., (2007). Molecular and cellular MR imaging. *CRC Press*.
- [14] Miller, M., Prinz, G., Cheng, S. F., Bounnak, S. (2002). Detection of a micron-sized magnetic sphere using a ring-shaped anisotropic magnetoresistance-based sensor: A model for a magnetoresistance-based biosensor, *Applied Physics Letters*, 81: 2211-2213.
- [15] Javidi, J., Esmailpour, M., Khansari, M.R. (2015). Synthesis, characterization and application of core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for selective recognition of clozapine from human serum, *RSC Advances*, 5: 73268-73278.

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با شیف باز سالوفن لیگاند، سنتز و به منظور بررسی حذف مؤثر کادمیوم دوظرفیتی، ارزیابی شد. نتایج نشان می دهد که این نانوذرات با دارا بودن ویژگی هایی همچون بیشینه ظرفیت جذب، سرعت جذب بالا، مقادیر کم جاذب و قابلیت جداسازی با میدان مغناطیسی و استفاده مجدد در چرخه های متوالی جذب- واجذب، توانایی بالایی در حذف یون های کادمیوم دوظرفیتی- به سبب حضور گروه های هیدروکسیل و نیتروژنی گوناگون سطحی- دارند. هم چنین نتایج بهینه سازی مقدار دوز جاذب، جذب وابسته به زمان و pH در جذب یون های کادمیوم با غلظت اولیه 0.3 mmol/L در 50 میلی لیتر محلول نشان می دهد که مطلوب ترین شرایط زمانی است که از 20 میلی گرم جاذب در مدت زمان 20 دقیقه و در $\text{pH}=7$ استفاده شود که منجر به بیشینه ظرفیت جذب با راندمان 92% در دمای محیط خواهد شد. از این رو، نتایج حاصل از این پژوهش مؤید آن است که این نانوذرات قابلیت استفاده به عنوان یک جاذب مؤثر و مقرون به صرفه (قابلیت ۶ مرتبه بازیافت و بازاستفاده) را در حذف یون های فلزی از پساب ها با حداکثر ظرفیت جذب دارند.

مراجع

- [1] Das, P. N., Jithesh, K., Raj, K.G. (2017). Recent developments in the adsorptive removal of heavy metal ions using metal-organic frameworks and graphene-based adsorbents, *Journal of the Indian Chemical Society*, 98: 100188.
- [2] Niu, Y., Hu, W., Guo, M., Wang, Y., Jia, J., Hu, Z. (2019). Preparation of cotton-based fibrous adsorbents for the removal of heavy metal ions, *Carbohydrate Polymers*, 225: p. 115218.
- [3] Guo, X., Feng, Q., Fan, D., Wang, Z., Ren, Y., Sun, B., Yang, D. (2022). An agent-based dynamic reliability modeling method for multistate systems considering fault propagation: A case study on subsea Christmas trees, *Process Safety and Environmental Protection*, 158: pp. 20-33.
- [4] Ghahraman Afshar, M., Esmailpour, M., Ghaseminejad, H. (2023). Investigation of water consumption in Shahid Montazer Ghaem steam power plant and technical-economic evaluation of the boilers' blowdown recycling solutions, *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*.
- [5] Zeng, T., Yu, Y., Li, Z., Zuo, J., Kuai, Z., Jin, Y.,

- [16] Alaie Shahmirzadi, M., Hosseini, S. (2015). The challenges of heavy metal removal from industrial wastewater by using membrane process, *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 13: 13-16.
- [17] Inaloo, I. D., Majnooni, S., Eslahi, H., Esmailpour, M. (2020). 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: 13266-13278.
- [18] Salemi, H., Kaboudin, B., Kazemi, F., Yokomatsu, T. (2016). Highly water-dispersible magnetite nanoparticle supported-palladium- β -cyclodextrin as an efficient catalyst for Suzuki-Miyaura and Sonogashira coupling reactions, *RSC Advances*, 6: 52656-52664.
- [19] Aghayee, M., Zolfigol, M.A., Keypour, H., Yarie, M., Mohammadi, L. (2016). Synthesis and characterization of a novel magnetic nano-palladium Schiff base complex: application in cross-coupling reactions, *Applied Organometallic Chemistry*, 30: 612-618.
- [20] Ghorbani, S., Tabandeh, F., Mehrnai, M. (2010). Heavy metal: The environmental effects and biological removal techniques, *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 9: 21-23.
- [21] Abu-Reziq, R., Wang, D., Post, M., Alper, H. (2008). Separable catalysts in one-pot syntheses for greener chemistry, *Chemistry of Materials*, 20: pp. 2544-2550.
- [22] Chen, X., Zhu, J., Chen, Z., Xu, C., Wang, Y., Yao, C. (2011). A novel bienzyme glucose biosensor based on three-layer Au- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ magnetic nanocomposite, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 159: 220-228.
- [23] Wang, Z., Zhu, S., Zhao, S., Hu, H. (2011). Synthesis of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{MS}$ (M= Pb, Zn, and Hg) microspheres and their application as photocatalysts, *Journal of alloys and compounds*, 509: 6893-6898.
- [24] Esmailpour, M., Javidi, J., Zahmatkesh, S. (2016). One-pot synthesis of 1-and 5-substituted 1H-tetrazoles using 1, 4-dihydroxyanthraquinone-copper (II) supported on superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ magnetic porous nanospheres as a recyclable catalyst, *Applied Organometallic Chemistry*, 30: 897-904.
- [25] Sardarian, A. R., Kazemnejadi, M., Esmailpour, M. (2019). Bis-salophen palladium complex immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles as a highly active and durable phosphine-free catalyst for Heck and copper-free Sonogashira coupling reactions, *Dalton Transactions*, 48: 3132-3145.
- [26] Esmailpour, M., Javidi, J., Zandi, M. (2014). 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.
- [27] Vyas, G., Bhatt, S., Paul, P. (2021). Functionalized magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PTA}$ (PTA=(2-pyrimidylthio) acetic acid) for efficient removal of mercury from water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611: 125861.
- [28] 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, *Eur. J. Org. Chem*, 2018: 3481-3488.
- [29] Moghanian, H., Mobinikhaledi, A., Blackman, A., Sarough-Farahani, E. (2014). Sulfanilic acid-functionalized silica-coated magnetite nanoparticles as an efficient, reusable and magnetically separable catalyst for the solvent-free synthesis of 1-amido-and 1-aminoalkyl-2-naphthols, *RSC Advances*, 4: 28176-28185.
- [30] Soleimani, M., Afshar, M. G. (2015). 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: 5-12.
- [31] Soleimani, M., Ghaderi, S., Afshar, M. G., Soleimani, S. (2012). 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.
- [32] 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: 371-376.