

Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic Nanoadsorbent for Removing Zn²⁺ Ions from Aqueous Solutions

Mohsen Esmailpour*, Majid Ghahraman Afshar, Ali Akbar Asgharinezhad, Afsanehsadat Larimi

*Assistant Professor, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran
Corresponding author: mesmaeilpour@nri.ac.ir*

Abstract

In the present study, magnetite nanoparticles are synthesized using the co-precipitation method and sequentially these nanoparticles are converted into Fe₃O₄@SiO₂ magnetic core-shell particles with a silica layer and Stöber method. Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles are functionalized using cyanuric chloride and polyvinyl alcohol molecules and they are used as an effective adsorbent to remove Zn²⁺ from 75 ml of solution with initial concentration of 0.55 mmol. The structural features, size and morphology of nanoadsorbents in different stages of functionalization of magnetite nanoparticles are investigated using X-ray diffraction, X-ray energy diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, vibrating sample magnetometer, thermal gravimetric analysis, Transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. Afterwards, the effect of pH, adsorbent dosage and adsorbent contact time are evaluated on the absorption performance. In the optimum condition, the adsorption capacity of 92% is achieved in a period of 27 minutes, pH of 7 and using 28 mg of adsorbent. Moreover, the synthetic adsorbent indicates the ability to be recycled and reused in successive cycles of the absorption-desorption process for 8 times without a noticeable decrease in activity and absorption capacity.

Keywords: Core-shell nanoparticles, magnetic adsorbent, polyvinyl alcohol, excellent removal ability, Zn²⁺ ion, adsorbent recovery, magnetic separation.

نانوذرات هسته-پوسته عامل دار شده با مولکول های پلی وینیل الکل: یک نانوجاذب مغناطیسی مؤثر در جهت حذف یون های Zn^{2+} از محلول های آبی

محسن اسماعیل پور*، مجید قهرمان افشار، علی اکبر اصغری نژاد، افسانه سادات لاریمی

استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

نویسنده مسئول: mesmaeilpour@nri.ac.ir

چکیده

در پژوهش حاضر، در ابتدا نانوذرات مگنتیت با استفاده از روش هم رسوبی سنتز شدند و سپس این نانوذرات با لایه سیلیکا و روش استور به ذرات هسته-پوسته مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ تبدیل شدند. نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ با استفاده از سیانوریک کلرید و مولکول های پلی وینیل الکل عامل دار شده و به عنوان یک جاذب مؤثر در راستای حذف Zn^{2+} از ۷۵ میلی لیتر محلول (غلظت اولیه ۰/۵۵mmol/l) استفاده شدند. بررسی ویژگی های ساختاری، اندازه و مورفولوژی نانوجاذب در مراحل مختلف عامل دار شدن نانوذرات مگنتیت با استفاده از پراش اشعه ایکس، پراش انرژی پرتو ایکس، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، مغناطیس سنج نمونه مرتعش، آنالیز توزین حرارتی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. سپس تأثیر pH، دوز جاذب و مدت زمان تماس جاذب در عملکرد جذبی توسط جاذب مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسی ها نشان دهنده آن است که با افزایش میزان pH تا ۷ و استفاده از مقادیر ۲۸ میلی گرم جاذب در مدت زمان ۲۷ دقیقه بالاترین بازدهی در حذف یون Zn^{2+} (۹۲٪) مشاهده می شود. همچنین جاذب سنتزی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد در چرخه های پی در پی فرآیند جذب-واجذب را برای ۸ مرتبه بدون کاهش محسوس در فعالیت و ظرفیت جذبی را از خود نشان می دهد.

کلمات کلیدی: نانوذرات هسته-پوسته، جاذب مغناطیسی، پلی وینیل الکل، توانایی حذف عالی، یون Zn^{2+} ، بازیابی جاذب، جداسازی مغناطیسی.

۱-مقدمه

در سالیان اخیر آلودگی های ناشی از تولید فلزات سنگین با توجه به گسترش فعالیت های صنعتی افزایش یافته است. این یون های فلزی سنگین منجر به اختلال در متابولیسم موجودات زنده، مولکول های زیستی از قبیل نوکلئیک اسیدها و پروتئین ها می شوند و مشکلات اساسی را برای سلامتی انسان ها بوجود می آورند [۱-۳].

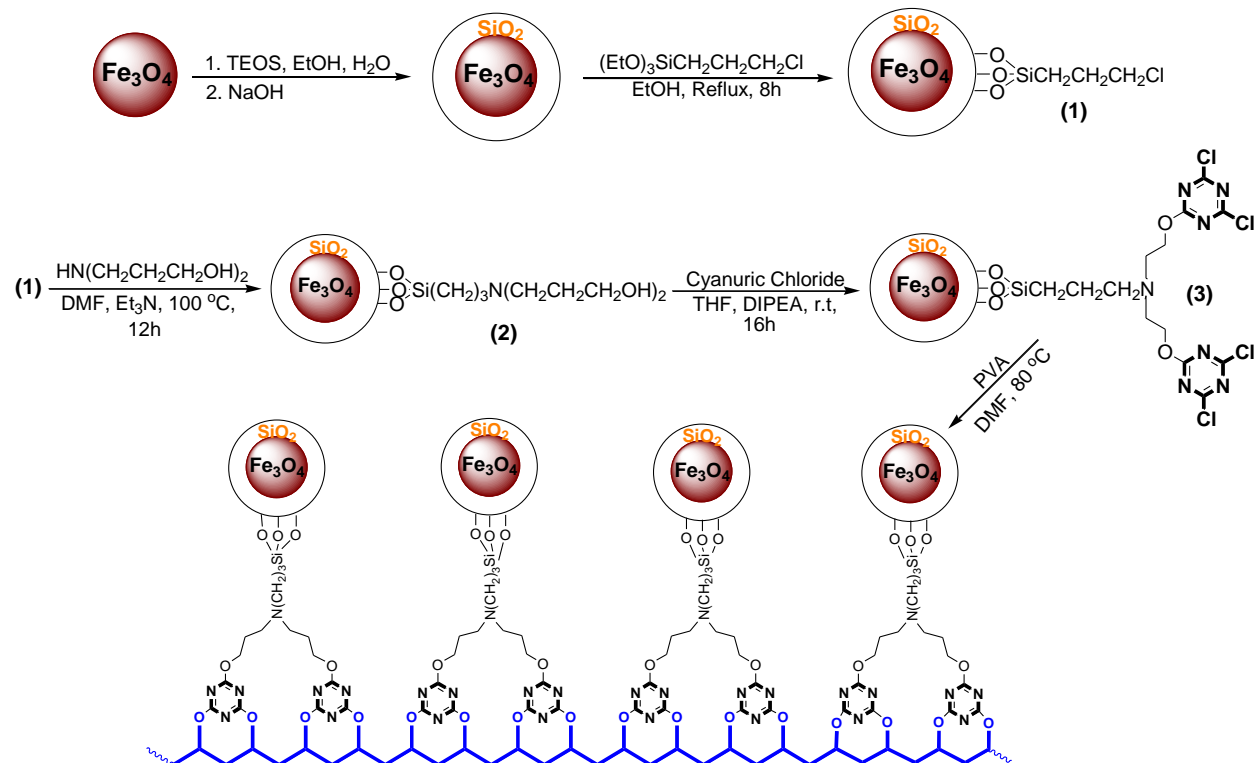
از این رو به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین از پساب‌ها و محیط‌های آبی از روش‌های متعددی از قبیل الکتروشیمی، رسوب‌گذاری شیمیایی، فیلتراسیون غشایی، جذبی، استخراج، تبادل یونی و اسمز معکوس استفاده می‌گردد [۷-۴]. با توجه به بازدهی بالای فرآیندهای جذبی در حذف یون‌های فلزی سنگین در غلظت‌های پایین، سادگی روش، مقرون به صرفه بودن و قابلیت استفاده از ترکیبات گوناگون زیست سازگار، این روش نسبت به روش‌های فوق‌الذکر به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۱۰-۸].

روی از جمله فلزات سنگین می‌باشد که در غلظت‌های بالا سمیت قابل ملاحظه‌ای را از خود نشان داده و خطرات اساسی برای سلامتی انسان از قبیل درد معده، سوزش پوستی، حالت تهوع، تب، استفراغ، کم خونی و حتی مرگ ناگهانی ایجاد می‌کند. بنابراین کاهش غلظت فلز روی به دلایل ذکر شده لازم و ضروری می‌باشد، به گونه‌ای که سازمان بهداشت جهانی (WHO) حد مجاز غلظت روی در آب آشامیدنی را 3mg/L گزارش کرده است [۱۱-۱۳].

در سالیان اخیر استفاده از نانوتکنولوژی و نانوذرات در جهت حذف یون‌های فلزی سنگین با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد همچون نسبت سطح به حجم بالا و اثرات کوانتومی به شدت مورد توجه قرار گرفته است. با توجه به خصوصیات و ویژگی‌های بارز نانوذرات، کاربردهای آنها در زمینه‌های گوناگون از قبیل الکترونیک، نوری، کاتالیستی و جذبی توسعه یافته است [۶؛ ۱۴؛ ۱۵].

نانوذرات اکسید آهن به عنوان یه طبقه جذاب از مواد شناخته شده‌اند. این نانوذرات پتانسیل فوق العاده‌ای را در تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، سنسورهای گازی، جداسازی زیستی، ترکیبات کاتالیستی، تبادل گرهای یونی و جاذب‌ها در راستای خالص سازی آب از خود نشان می‌دهند [۱۸-۱۶]. از میان نانو اکسیدهای آهن، نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) بخاطر دارا بودن خواص فیزیکی منحصر به فرد نظیر اندازه کوچک، سمیت پایین، نسبت سطح به حجم بالا، مغناطش اشباع بالا و فرآیند جداسازی آسان با میدان مغناطیسی به شدت مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند [۱۹]. با این وجود، فعالیت‌های نانوذرات مگنتیت با توجه به تمایل این ذرات به کلوخه شدن تحت تأثیر قرار می‌گیرند. علاوه بر این، هنگامی که نانوذرات Fe_3O_4 در معرض اتمسفر قرار بگیرند تغییر ماهیت می‌دهند. همچنین شرایط اسیدی برای نانوذرات مگنتیت زیان‌بار می‌باشد زیرا این نانوذرات مستعد حل شدن و تخریب تحت چنین شرایطی می‌باشند. از اینرو استفاده از پایدارکننده‌ها به عنوان لایه محافظ به منظور کنترل رشد ذرات حیاتی می‌باشد. در سالیان اخیر در میان پایدارکننده‌ها، پوشش سیلیکا که از تماس بین ذرات جلوگیری می‌کند توجهات بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. همچنین گروه‌های هیدروکسیل آزاد بر روی سطح لایه سیلیکا امکان اتصال مولکول‌های عاملی گوناگون به منظور کاربردهای ویژه را فراهم می‌کند [۲۰-۲۳].

لذا در کار حاضر، سنتز و بررسی خصوصیات نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با سیانوریک کلرید (TCT) و پلی وینیل الکل انجام گرفت (طرح ۱). سپس پارامترهایی نظیر مقدار جاذب، ظرفیت جذب به عنوان تابعی از زمان تماس، اثر pH و چرخه های متوالی جذب-واجذب به منظور حذف یون Zn^{2+} از محلول های آبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند.



طرح ۱: شماتیک سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با سیانوریک کلرید و پلی وینیل الکل [۲۴].

Scheme 1. The schematic of functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ with cyanuric acid and polyvinyl chloride.

۲- بخش تجربی

تمامی مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت های مرک و فلوکا خریداری شدند. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات سنتزی با بکارگیری دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu FT-IR 8300 و با استفاده از پتاسیم برمید به دست آمد. پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه Bruker AXS D8-advance و تابش با طول موج ۱،۵۴۱۸ نانومتر (Cu-K α) و در دامنه $2\theta = 10-100^\circ$ تهیه شد. خصوصیات ریخت شناسی و اندازه نانوذرات سنتزی با بکارگیری دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Philips EM208) با یک ولتاژ شتاب دهنده ۱۰۰ کیلووات مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) با استفاده از دستگاه HITACHI S-4160 گرفته شد. از دستگاه HORIBA-LB550 به منظور بررسی توزیع اندازه ذرات (DLS) استفاده شد. نوع عناصر و درصد وزنی آنها با استفاده از دستگاه طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (Philips)

(scanning) تعیین شد. آنالیز توزین حرارتی (TGA) با استفاده از دستگاه Perkin Elmer و در یک سرعت حرارتی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و تحت اتمسفر نیتروژن از دمای محیط تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. خاصیت مغناطیسی نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM: BHV) (55 بررسی و ارزیابی شد. غلظت یون فلزی در محلول قبل و بعد از جذب بوسیله جاذب با استفاده از پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES, Perkin Elmer) مورد بررسی قرار گرفت [۲۴].

۲-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

نانوذرات مگنتیت با روش هم‌رسوبی و استفاده از یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} مطابق با روشی که در ادامه توضیح داده خواهد شد سنتز شدند. در ابتدا، ۱ گرم پلی‌وینیل الکل (PVA 15000) به عنوان فعال‌کننده سطحی، ۰٫۹ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۴٫۵ میلی‌مول) و ۱٫۳ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۴٫۸ میلی‌مول) در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شدند و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش مکانیکی شدید و اتمسفر نیتروژن قرار گرفت. سپس هگزامتیلن تترامین (HMTA, 1.0 mol/L) بصورت آهسته و قطره به قطره به محلول اضافه شد تا هنگامی که pH به ۱۰ برسد. مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت و سپس تا دمای محیط سرد شد. رسوب سیاه سنتزی با بکارگیری یک مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته شد و نهایتاً به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۲۵].

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

نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با سیلیکا از طریق روش آزمایشگاهی تو سعه یافته توسط گروه تحقیقاتی سرداریان و همکارانش سنتز شدند. برای این منظور در ابتدا ۰٫۲ میلی‌لیتر تترااتوکسی سیلان (TEOS) و ۰٫۵ گرم نانوذرات مگنتیت سنتزی به ۵ میلی‌لیتر آب مقطر و ۵۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شدند و مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه تحت چرخش مکانیکی شدید قرار گرفت. سپس ۵ میلی‌لیتر سود ۱۰ درصد وزنی قطره به قطره و آهسته به مخلوط اضافه شد. در نهایت نانوذرات سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2$ با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته شد و به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۲۶].

۲-۳- سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل شده با ۳-کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان

نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته عامل‌دار شده با گروه‌های کلر با بکارگیری ۳-کلرو پروپیل تری‌متوکسی سیلان مطابق با روش زیر سنتز شدند. به طور خلاصه، به ۱ گرم $Fe_3O_4@SiO_2$ ، ۰٫۷ میلی‌لیتر ۳-کلرو پروپیل تری‌متوکسی سیلان (۴ میلی‌مول) و ۱۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فرا صوت

قرار گرفت. سپس مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط رفلکس و چرخش مکانیکی قرار گرفت. رسوب سنتزی ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$) با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی جداسازی و چندین مرتبه با آب و اتانول شسته شد و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید.

۲-۴- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$ عامل دار شده با بیس (۳-هیدروکسی پروپیل) آمین ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N(OH)}_2$)

در ابتدا، ۰,۴ میلی‌لیتر تری‌اتیل آمین (۳ میلی‌مول) و ۰,۴ میلی‌لیتر بیس (۳-هیدروکسی پروپیل) آمین (۳ میلی‌مول) به ۲۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس ۱ گرم نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$ به آن اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی پیوسته قرار گرفت. محصول سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N(OH)}_2$ با استفاده از یک مگنت مغناطیسی جداسازی و به منظور حذف مواد شیمیایی واکنش نداده چندین مرتبه با آب و اتانول شسته و در نهایت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۲۷].

۲-۵- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$

به منظور سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ ، ۱ گرم نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N(OH)}_2$ ، ۱,۱ گرم تری‌کلرو تری‌آزین یا سیانوریک کلرید (TCT، ۶ میلی‌مول) و ۱ میلی‌لیتر دی‌ایزو پروپیل اتیل آمین (DIPEA، ۶ میلی‌مول) به ۱۵ میلی‌لیتر تترا هیدرو فوران (THF) اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۶ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی با بکارگیری یک میدان مغناطیسی از حلال جداسازی و چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شد. در نهایت نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

۲-۶- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل دار شده با مولکول‌های پلی‌وینیل الکل

به یک سوسپانسیون از ۱ گرم نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ در ۱۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید، محلولی شامل ۰,۷۵ گرم پلی‌وینیل الکل (PVA 15000) در ۱۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ با مگنت جداسازی و به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده با اتانول گرم شسته شدند و نهایتاً در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت خشک شدند.

۷-۲- جذب-واجذب یون‌های Zn^{2+} در حضور نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$

رفتار جذبی وابسته به زمان یون‌های روی دوظرفیتی با بکارگیری ۲۸ میلی‌گرم نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT-PVA در ۷۵ میلی‌لیتر محلول یون روی (غلظت اولیه روی: ۰.۵۵ mmol/L) در $\text{pH}=7$ و در مدت زمان ۲۷ دقیقه در دمای محیط مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. پس از پایان فرآیند جذب، نانوجاذب با بکارگیری یک مگنت مغناطیسی جدا سازی و محلول باقیمانده با بکارگیری طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی مورد بررسی قرار گرفت. سپس نانوجاذب جداسازی شده به منظور حذف یونهای روی با هیدروکلریک اسید ۱ mol/L شسته و در یک آون خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد که آماده بکارگیری در فرآیندهای متوالی جذب-واجذب متوالی شود. همچنین میزان جذب در حال تعادل (q_e) با به کارگیری معادله (۱) محاسبه شد.

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

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

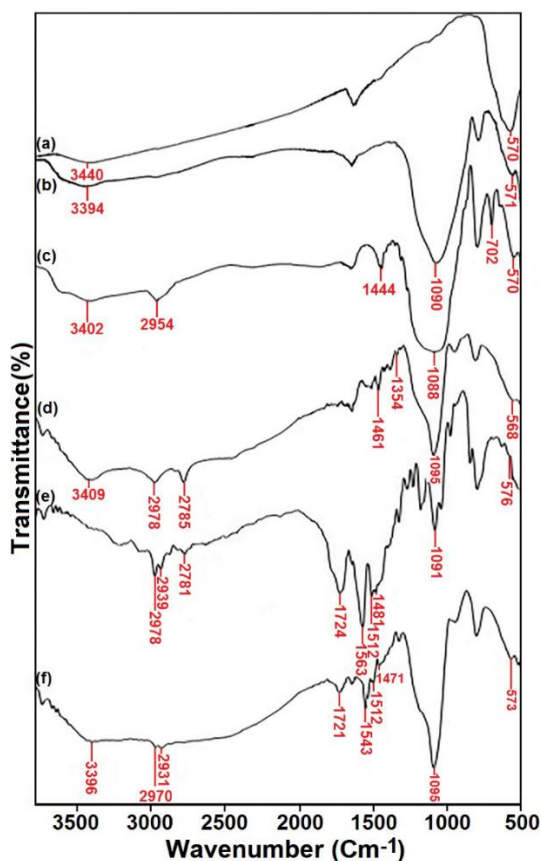
۳- بحث و نتایج

۳-۱- تعیین مشخصه $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT-PVA

شکل ۱ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -Cl، (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT-PVA (e) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT (f) را در $3700-500 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. حضور پیک در ناحیه 570 cm^{-1} که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O می‌باشد مؤید سنتز نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) می‌باشد (شکل ۱a). پیک‌های جذبی در نواحی 1620 و 3400 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی و کششی گروه‌های هیدروکسیل نانوذرات سنتزی اختصاص دارند. پیک‌های جذبی در 1100 و 850 cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند Si-O-Si اختصاص دارند تأییدکننده پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا می‌باشند (شکل ۱b) [۲۸؛ ۲۹]. برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با ۳-کلرومتوکسی پروپیل سیلان پیک‌های جذبی در 1444 ، 702 و 2954 cm^{-1} که به ترتیب مرتبط با پیوندهای کششی C-Cl، خمشی CH_2 و کششی C-H می‌باشند در طیف FT-IR شکل ۱c مشاهده می‌شوند. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -N(OH) $_2$ یک پیک جذبی جدید در ناحیه 1354 cm^{-1} را نشان می‌دهد که مربوط به تشکیل پیوند C-N و تأییدی بر حذف پیوند C-Cl می‌باشد (شکل ۱d). این نانوذرات سنتزی پس از واکنش با سیانوریک کلرید، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT را تشکیل می‌دهند که پیک‌های جذبی در ناحیه 1512 ، 1553 و 1724 cm^{-1} که اختصاص به پیوند کششی C=N دارند و همچنین

پیک‌های جذبی در ناحیه ۲۹۷۸-۲۷۸۱ و 1481 cm^{-1} که به ترتیب مرتبط با پیوندهای کششی و خمشی C-H می‌باشند شاهدی بر سنتز این نانوذرات می‌باشند (شکل ۱e). علاوه بر این پیک در 1100 cm^{-1} به پیوند کششی C-Cl اختصاص دارد که با پیوند ارتعاشی کششی Si-O-Si همپوشانی دارد (شکل ۱e).

شکل ۱f طیف FT-IR نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ را نشان می‌دهد. وجود پیک‌های جذبی در نواحی ۲۹۷-۲۹۳۱، ۱۴۷۱، ۱۰۸۵ و 573 cm^{-1} که به ترتیب اختصاص به پیوندهای C-H (ارتعاش کششی)، CH_2 (ارتعاش خمشی)، Si-O-Si (کششی نامتقارن) و Fe-O (کششی متقارن) دارند سنتز موفقیت‌آمیز این نانوذرات را نشان می‌دهد. از طرف دیگر، پیک‌های ضعیف در ۱۷۲۴، ۱۵۴۳ و 1512 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=N در سیانوریک کلرید در ساختار جاذب می‌باشد (شکل ۱f). از این رو آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه عامل‌دار کردن موفقیت‌آمیز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با لایه‌های آلی را به خوبی نشان می‌دهد.

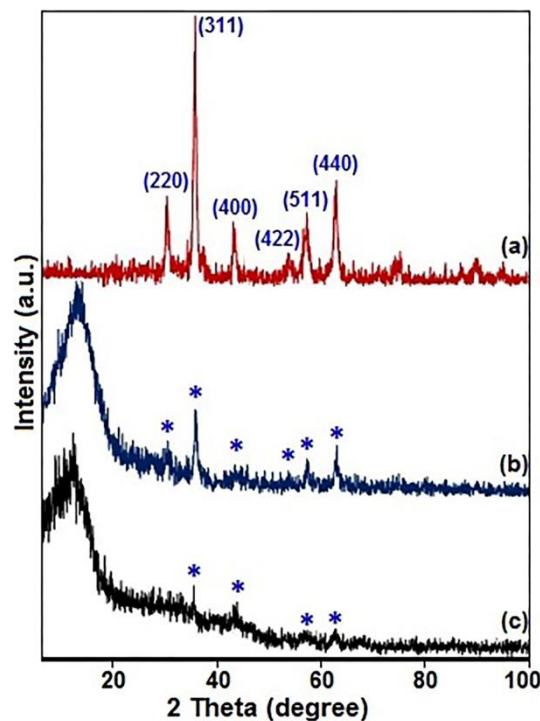


شکل ۱: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$, (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-(OH)}_2$, (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ و (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PV}$

[۲۴] $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$, (f) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$

Figure 1. FTIR spectra of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$, d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-(OH)}_2$, e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ and f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PV}$

ساختار نانوذرات سنتزی با بکارگیری تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی و ارزیابی شد. مطابق با نتایج حاصل از XRD، حضور پیک‌های پراش در زوایای 30.1° ، 35.4° ، 43.1° ، 53.4° و 62.6° که به ترتیب به اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص دارند تأییدکننده وجود نانوذرات Fe_3O_4 کریستالی با ساختار اسپینل مکعبی معکوس می‌باشد (JCPDS card no. 19-0629) (شکل ۲a) [۲۴]. این پیک‌ها در طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA نیز مشاهده شدند (شکل ۲b,c). بعد از پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت با سیلیکا، شدت پیک‌ها کاهش می‌یابد در حالیکه موقعیت پیک‌ها دستخوش تغییر نمی‌شود. این نتایج حاکی از آن است که عامل دار شدن سطحی نانوذرات Fe_3O_4 منجر به تغییر فاز نمی‌شود و با عامل دار شدن بیشتر فقط شدت پیک‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۲b,c). علاوه بر این، پیک پهن در $2\theta = 10-20^\circ$ مؤید حضور نانوذرات سیلیکا و پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت می‌باشد. در طیف مربوط به نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA، پیک پهن به زاویه‌های پایین‌تر انتقال می‌یابد که به سبب اثر برهمکنشی بین سیلیکای بی‌شکل و مولکول‌های پلی‌وینیل الکل می‌باشد (شکل ۲c).

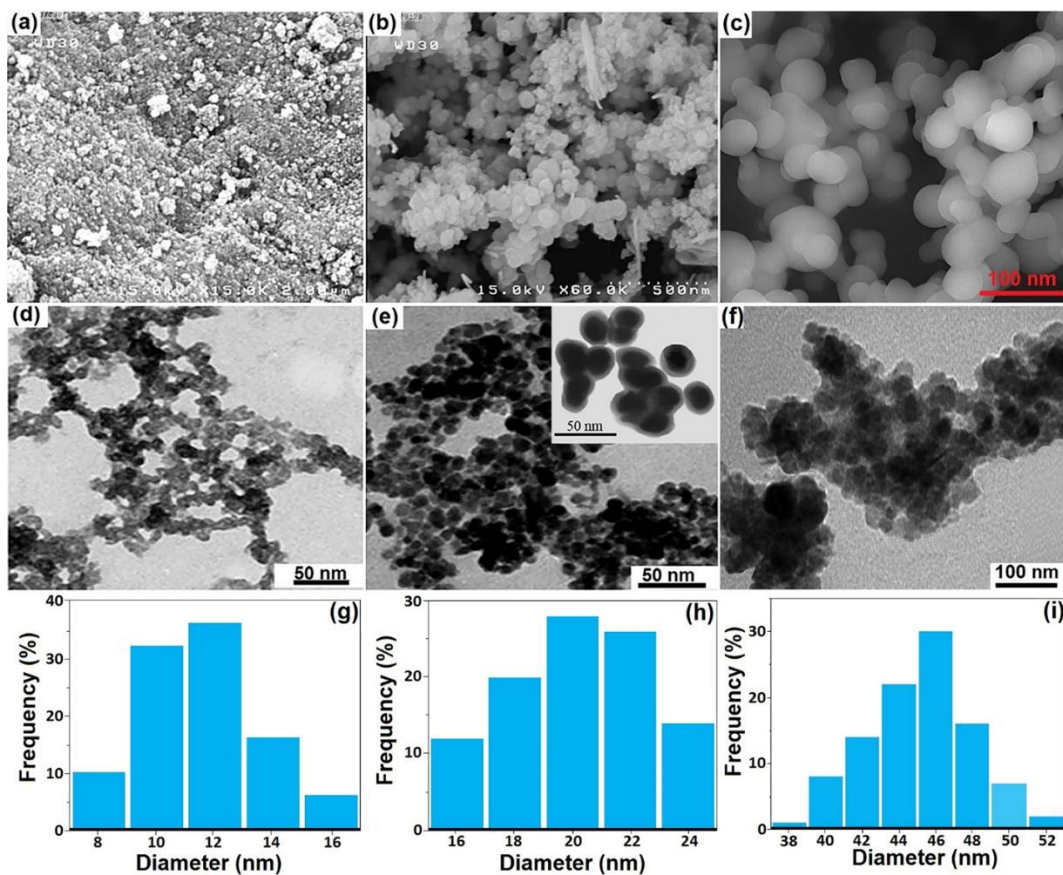


شکل ۲: طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA [۲۴].

Figure 2. XRD of a) Fe_3O_4 , b) $Fe_3O_4@SiO_2$ and c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PV

اندازه، شکل و مورفولوژی نانوذرات سنتزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند (شکل ۳). همانگونه که از شکل ۳a نمایان

می‌باشد ذرات Fe_3O_4 دارای شکل تقریباً کروی می‌باشند. همچنین شکل‌های c و ۳b تصاویر FE-SEM نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA را نشان می‌دهند که به طور واضح نمایانگر مورفولوژی و شکل تقریباً کروی و افزایش اندازه ذرات ناشی از عامل دار شدن می‌باشد. همچنین تصاویر TEM ساختار تقریباً کروی در ذرات مگنتیت با یک میانگین اندازه ذرات ۱۲ نانومتر را تأیید می‌کند (شکل ۳d). علاوه بر این، شکل‌های f و ۳e تصاویر TEM ذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA را نشان می‌دهند که تأییدکننده شکل‌های کروی یکنواخت ذرات با میانگین اندازه ۲۰ و ۴۵ نانومتر می‌باشند. به منظور توسعه و ارزیابی بیشتر خصوصیات جاذب سنتزی، آنالیز توزیع اندازه ذرات (DLS) انجام گرفت. شکل‌های ۳g-i نشان می‌دهند که توزیع اندازه ذرات برای Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA به ترتیب در دامنه ۱۶-۸، ۲۴-۱۶ و ۳۸-۵۲ نانومتر می‌باشند.

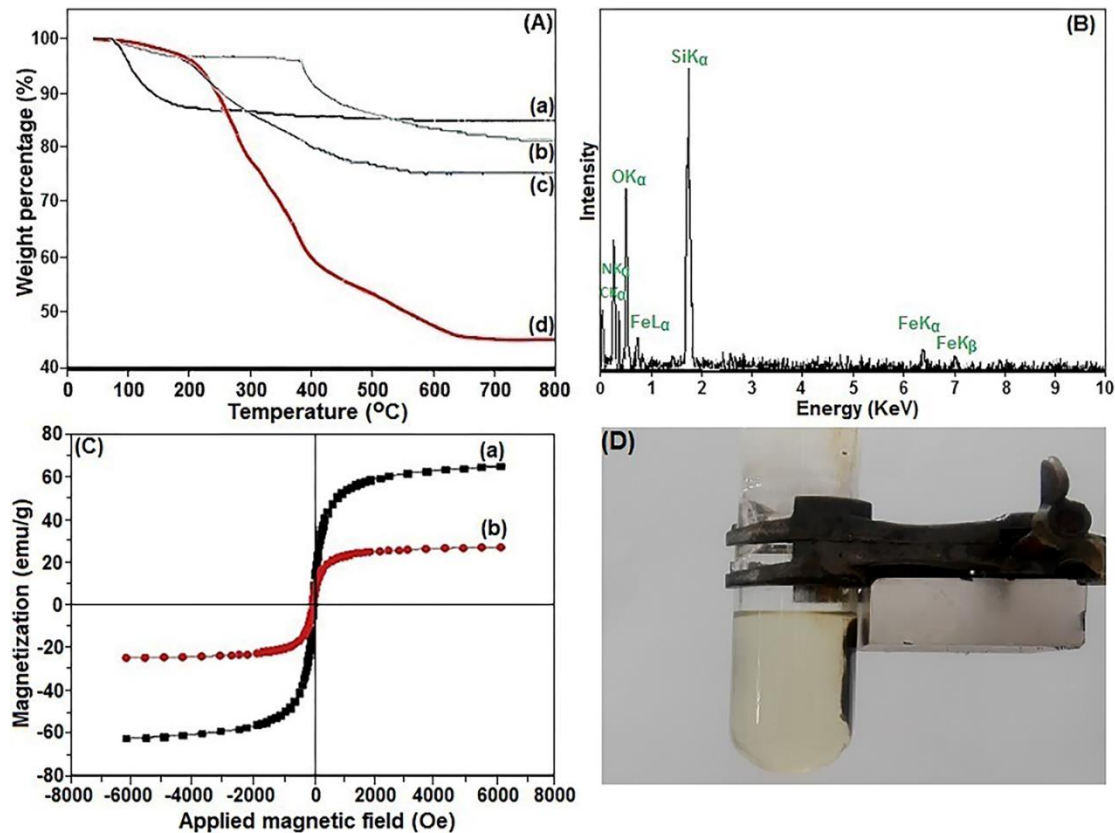


شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات (a) Fe₃O₄, (b) Fe₃O₄@SiO₂ و (c) Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات (d) Fe₃O₄, (e) Fe₃O₄@SiO₂ و (f) Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA و توزیع اندازه ذرات (g) Fe₃O₄, (h) Fe₃O₄@SiO₂ و (i) Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA

Figure 3. SEM image of a) Fe₃O₄, b) Fe₃O₄@SiO₂ and c) Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PV. TEM image of d) Fe₃O₄, e) Fe₃O₄@SiO₂ and f) Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PV. The DLS of g) Fe₃O₄, h) Fe₃O₄@SiO₂ and i) Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PV.

پایداری نانوذرات مغناطیسی سنتزی با استفاده از آنالیز توزین حرارتی (TGA) مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (شکل ۴). این نانوذرات دو مرحله کاهش وزنی را نشان می‌دهند. کاهش وزنی اولیه در دامنه دمایی ۱۰۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بخاطر حذف آب، حلال باقیمانده و گروه‌های هیدروکسیل سطحی در نمونه‌ها می‌باشد (شکل ۴a). کاهش وزنی دوم بعد از دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به حذف ترکیبات آلی ساپورت شده بر روی نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ MNPs می‌باشد که برای نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-Cl، Fe₃O₄@SiO₂-TCT و Fe₃O₄@SiO₂-TCT-PVA به ترتیب برابر با ۱۲،۱، ۲۴،۳ و ۵۲،۷٪ می‌باشد. بنابراین نتایج آنالیز توزین حرارتی عامل‌دار شدن مرحله به مرحله نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ را تایید می‌نماید.

پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) یک ابزار قوی به منظور آنالیز عنصری نانوذرات سنتزی می‌باشد. از اینرو طیف EDX نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ تمامی عناصر موجود در ساختار نانوجاذب سنتزی همچون کربن، نیتروژن، اکسیژن، سیلیکون و آهن را نشان می‌دهد (شکل ۴b). خصلت مغناطیسی نانوذرات سنتزی با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) در دمای محیط و در یک میدان مغناطیس خارجی در دامنه 6 kOe تا 6 kOe مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (شکل ۴c). نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ به ترتیب دارای مقادیر مغناطیس اشباع $64,8$ و $25,9\text{ emu/g}$ می‌باشند.



شکل ۴: (A) نمودارهای آنالیز توزین حرارتی (TGA) برای (a) نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ (c) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ (d). (B) نمودار پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) نانوذرات

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ (C) نمودار مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) نانوذرات (a) Fe_3O_4 و (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ در دمای 300 K و (D) توانایی بازیابی جاذب با استفاده از یک مگنت مغناطیسی.

عامل دار شدن نانوذرات مگنتیت و اتصال ترکیبات آلی بخاطر توزیع وزنی بخش غیر مغناطیسی، منجر به کاهش قدرت مغناطیسی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ می‌شود. با این وجود جاذب همچنان خاصیت مغناطیسی

Figure 4. (A) TGA graph for a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ and d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PV}$. (B) EDX of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$. (C) VSM of a) Fe_3O_4 and b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ at 300° K . (D) ability of adsorbent with the magnet.

عامل دار شدن نانوذرات مگنتیت و اتصال ترکیبات آلی بخاطر توزیع وزنی بخش غیر مغناطیسی، منجر به کاهش قدرت مغناطیسی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ می‌شود. با این وجود جاذب همچنان خاصیت مغناطیسی

بالایی را از خود نشان می‌دهد که قابلیت جداسازی مؤثر و آسان از سوسپانسیون با بکارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی را فراهم می‌سازد (شکل ۴d).

همچنین بررسی ناحیه سطح ویژه و قطر منافذ با بکارگیری روش‌های BET و BJH انجام گرفت و نتایج نشان می‌دهد که ناحیه سطح ویژه برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ به ترتیب برابر با ۴۸۰، ۴۳۰ و $391 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد (جدول ۱).

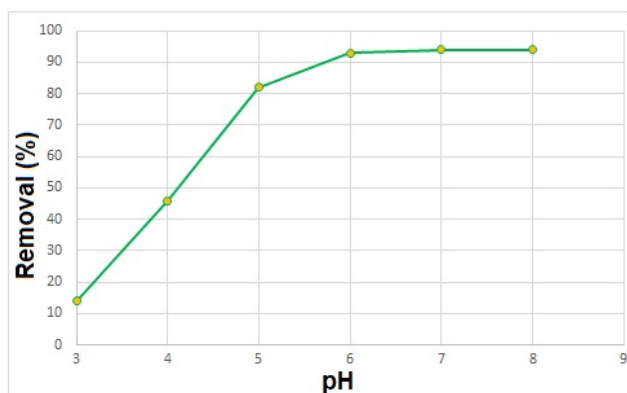
جدول ۱: نتایج BET نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$

ردیف	نمونه	ناحیه سطح ویژه (m^2/g)	حجم منافذ (cm^3/g)	میانگین قطر منافذ (nm)
۱	Fe_3O_4	۴۸۰	۰٫۸۰۳	۱٫۲۵۴
۲	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$	۴۳۰	۰٫۷۵۵	۱٫۷۸۷
۳	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$	۳۹۱	۰٫۷۱۱	۱٫۹۲۵

۳-۲- بررسی اثر pH بر میزان جذب Zn^{2+}

از جمله فاکتورهای اساسی و مهم در حذف یون‌های فلزی pH است که نقش مهمی در شکل یون فلزی و تغییر بار سطحی جاذب ایفا می‌کند. بنابراین تغییرات pH در جذب یون Zn^{2+} در حضور جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-PVA}$ در ۷۵ میلی‌لیتر محلول با غلظت اولیه ۰٫۵۵ mmol/L بررسی شد. همانگونه که از نمودار شکل ۵ مشخص است در pH های پایین با توجه به پروتونه شدن گروه‌های هترواتی جاذب، توانایی کئوردیناسیون این گروه‌ها با یون Zn^{2+} کاهش می‌یابد که منجر به کاهش حذف یون فلزی از محلول می‌شود. با افزایش میزان pH

میزان جذب افزایش یافته و بیشینه ظرفیت جذب جذب در pH=7 مشاهده می‌گردد. در pHهای بالاتر نیز تغییری در میزان افزایش جذب مشاهده نمی‌شود (شکل ۵).

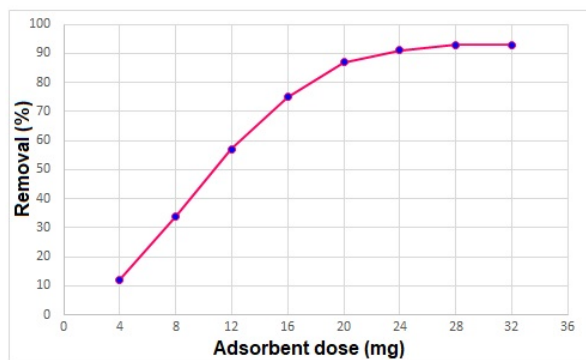


شکل ۵: اثر pH بر میزان حذف یون Zn²⁺

Figure 5. pH effect on the Zn²⁺ removal.

۳-۳- بررسی اثر مقادیر مختلف جاذب در عملکرد جذبی Zn²⁺

مطابق با شکل ۶، تأثیر مقدار جاذب در یک دامنه ۳۲-۴ میلی‌گرم در یک محلول ۷۵ میلی‌لیتری از یون Zn²⁺ (غلظت اولیه ۰.۵۵ mmol/L) مشاهده می‌گردد. با افزایش مقدار جاذب میزان جذب Zn²⁺ افزایش می‌یابد و بیشترین میزان جذب با بکارگیری ۲۸ میلی‌گرم جاذب اتفاق می‌افتد. مطابق با نمودار شکل ۶، افزایش بیشتر مقادیر جاذب (۳۲ میلی‌گرم) تأثیری در افزایش مقدار جذب نخواهد داشت. بهینه‌سازی مقدار جاذب نشان می‌دهد که استفاده از ۲۸ میلی‌گرم منجر به ماکزیمم میزان جذب Zn²⁺ به میزان ۹۲٪ خواهد شد.

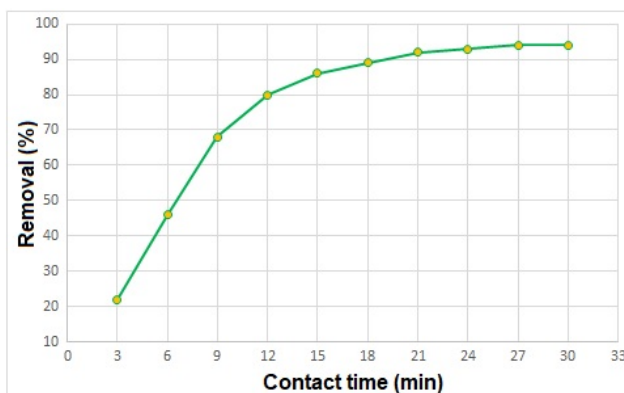


شکل ۶: تأثیر دوز جاذب بر میزان جذب Zn²⁺

Figure 6. The effect of adsorbent dosage on the Zn²⁺ recovery.

۳-۴- بررسی اثر تماس بر میزان جذب Zn^{2+}

اثر زمان تماس تماس جاذب در راستای جذب یون Zn^{2+} با استفاده از ۲۸ میلی گرم جاذب در ۷۵ میلی لیتر محلول (غلظت اولیه ۰,۵۵ mmol/L) در یک دامنه زمانی ۳-۳۰ دقیقه بررسی شد. نتایج حاصل از نمودار شکل ۷ نشان دهنده آن است که با افزایش زمان تماس میزان جذب یون Zn^{2+} افزایش می یابد و بیشترین ظرفیت جذب پس از مدت زمان ۲۷ دقیقه اتفاق می افتد که منجر به حذف ۹۲٪ یون فلزی می شود. افزایش بیشتر زمان تماس تا ۳۰ دقیقه تأثیری در افزایش میزان جذب نخواهد داشت (شکل ۷).



شکل ۷: بهینه سازی زمان تماس جاذب در جهت حذف یون Zn^{2+} .

Figure 7. Contact time optimization of Zn^{2+} adsorption recovery.

۳-۵- سینتیک و ایزوترم های جذبی

رابطه بین میزان یون فلزی جذب شده و غلظت تعادلی آن در محلول در دمای ثابت را ایزوترم جذب سطحی می نامند. بررسی ایزوترم های جذبی در طراحی جاذب های کارآمد بسیار مهم است. در این تحقیق دو مدل لانگمویر و فرنرندلیچ به عنوان مرسوم ترین مدل های ایزوترمی مورد بررسی قرار گرفتند. شکل خطی ایزوترم های اشاره شده به ترتیب در معادله های (۲) و (۳) نشان داده شده است.

است.

$$\text{Langmuier model: } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (2)$$

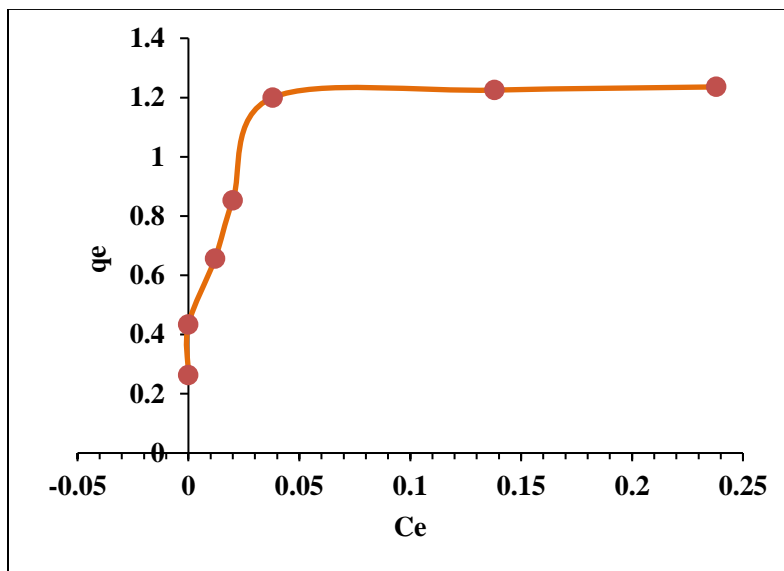
$$\text{Freundlich model: } \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

در این معادله ها q_{max} ، نشان دهنده ماکزیمم ظرفیت جذب، q_e ظرفیت جذب در حالت تعادل و C_e غلظت تعادلی گونه جذب شده در محلول است. b نمایانگر ثابت شیمی فیزیکی مربوط به انرژی جذب بوده و با زیاد

شدن میزان نیروی پیوندهای جذبی، افزایش می‌یابد [۲۴]. در رابطه‌ی ۳ ($K_F \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ و n ثابت‌هایی برای معادله فرندلیچ‌اند و به ترتیب نمایان‌گر ظرفیت جذب و نظم عمل‌کرد جاذب هستند [۲۴]. به عبارتی $\frac{1}{n}$ (شیب منحنی فرندلیچ)، بیان‌گر میزان اشباع‌شدگی^۱ جاذب می‌باشد.

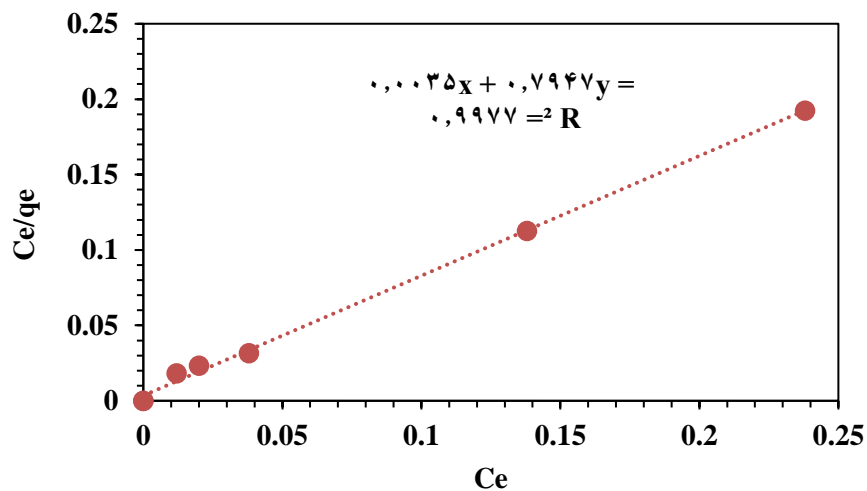
به منظور ارزیابی ایزوترم‌های جذبی، محلول‌های یون Zn(II) در محدوده‌ی غلظتی $0.1-0.6 \text{ mmol L}^{-1}$ با pH برابر ۷ تهیه شدند و به هر محلول میزان ۲۸ میلی‌گرم از جاذب اضافه شد. در ادامه فرآیند جذب در زمان ۲۷ دقیقه انجام شد. سپس، داده‌ها با شکل خطی ایزوترم‌های لانگمویر و فرندلیچ ارزیابی شدند (شکل ۸). براساس مقادیر R^2 به دست آمده، می‌توان نتیجه گرفت که جذب یون Zn(II) از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند. در نهایت ماکزیمم ظرفیت جذب و ثابت لانگمویر برابر با 97 mg g^{-1} و $192.5 \text{ L mmol}^{-1}$ بدست آمد.

(a)

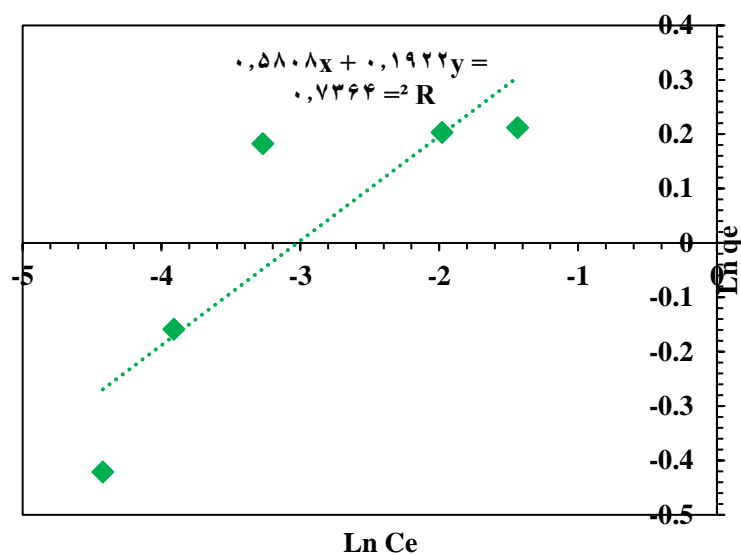


^۱ Saturation

(b)



(c)



شکل ۸: (a) ایزوترم جذبی یون Zn^{2+} بر روی جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-PVA$, (b) شکل خطی ایزوترم لانگمویر، (c) شکل خطی ایزوترم فروندلیچ.

Figure 8. (a) Adsorption isotherm of Zn(II) on $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-PVA$, (b) linear form of Langmuir isotherm, (c) linear form of Freundlich isotherm.

مطالعه سینتیکی جذب یون Zn^{2+} در مکان‌های فعال جاذب از طریق برازش داده‌های تجربی با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم بررسی شد [۲۴]. این سنجش در فواصل زمانی مختلف (۲،۵-۴۰ دقیقه)، دمای ۲۵ درجه

سانتی‌گراد و غلظت اولیه ۰,۲ میلی مول بر لیتر یون Zn^{2+} انجام شد. در این خصوص، q_t (mmol/g) با استفاده از رابطه (۴) محاسبه شد:

$$q_t = \frac{V}{W} (C_0 - C_t) \quad (4)$$

در این رابطه C_t (mmol g^{-1}) نمایان‌گر غلظت یون Zn^{2+} در زمان t است.

شکل خطی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب در معادلات (۵) و (۶) نشان داده شده است:

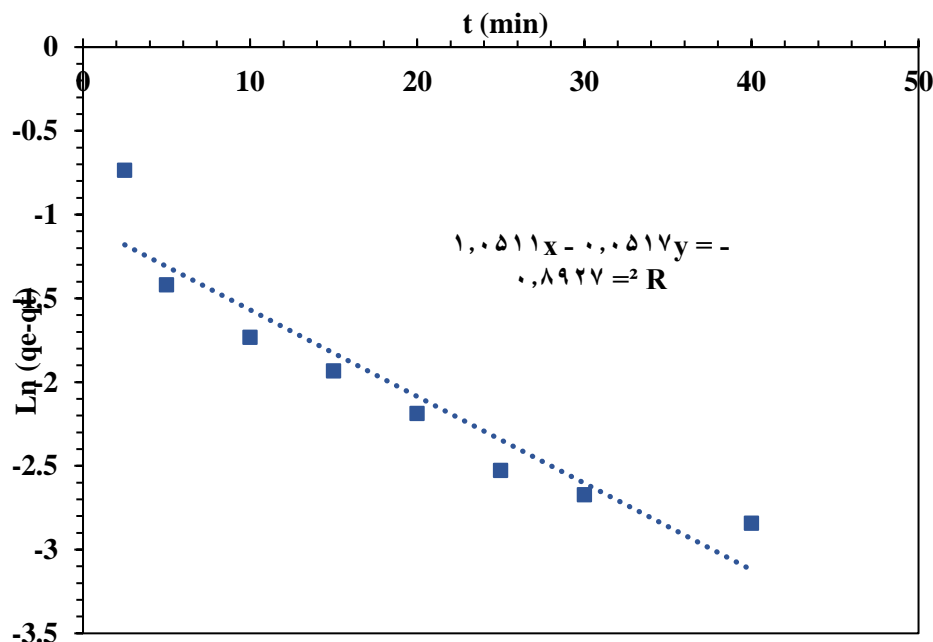
$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

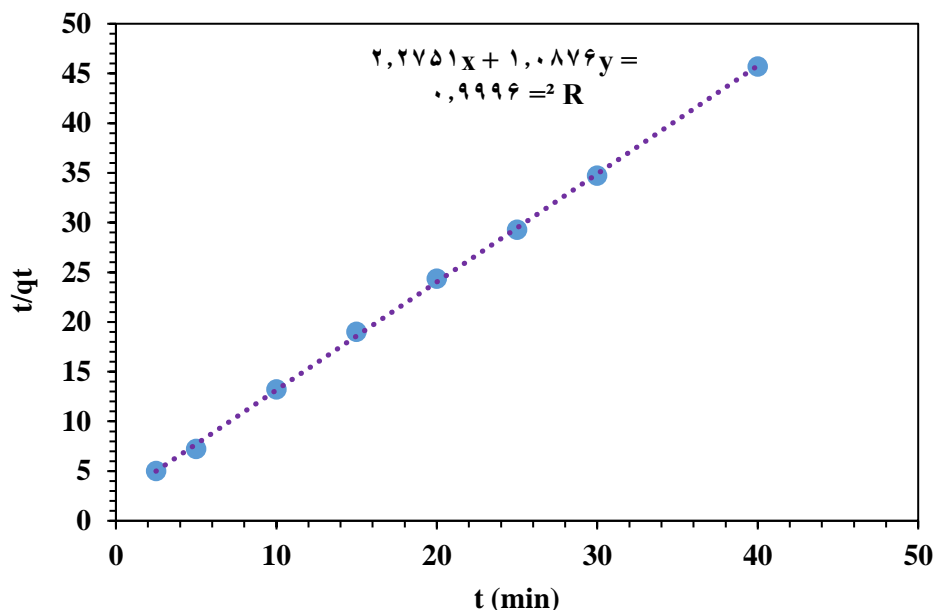
در این روابط q_t (mmol/g) ظرفیت جذب در زمان t است و K_1 و K_2 به ترتیب ثابت‌های سرعت مدل‌های شبه مرتبه اول (min^{-1}) و شبه مرتبه دوم (g/mmol min) می‌باشند.

بر اساس معادلات خطی به دست آمده (شکل ۹) و مقادیر r^2 اثبات شد که فرآیند جذب از معادله سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند به این دلیل که این مقدار برای سینتیک شبه مرتبه دوم بسیار نزدیک یک است. در نهایت، بر اساس این معادله ثابت سرعت جذب برابر با 0.5199 g/mg.min به دست آمد.

(a)



(b)



شکل ۹: (a) شکل خطی معادله سینتیکی شبه مرتبه ۱، (b) شکل خطی معادله سینتیکی شبه مرتبه ۲.
Figure 9. (a) Linear form of pseudo first-order, and (b) pseudo second-order kinetic models.

۳-۶- مقایسه عملکرد نانوجاذب با جاذب‌های مختلف در مقالات علمی

جدول ۱ بررسی و ارزیابی جاذب سنتزی براساس بیشینه ظرفیت جذب یون Zn^{2+} و مقایسه با جاذب‌های گوناگون در مقالات علمی را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب سنتزی برابر با 97 mg/g می‌باشد که نسبت به جاذب‌های دیگر عملکرد مطلوب‌تری را نشان می‌دهد. علاوه بر این نانوجاذب سنتزی دارای ویژگی‌هایی از قبیل کثوردینا سیون عالی با یون فلزی، استفاده از مقادیر کم، بازدهی و سرعت جذب بالا و قابلیت جدا سازی از محلول با استفاده از میدان مغناطیسی به منظور کاربرد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب را دارا می‌باشد.

جدول ۱: مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در حذف یون فلزی Zn^{2+}

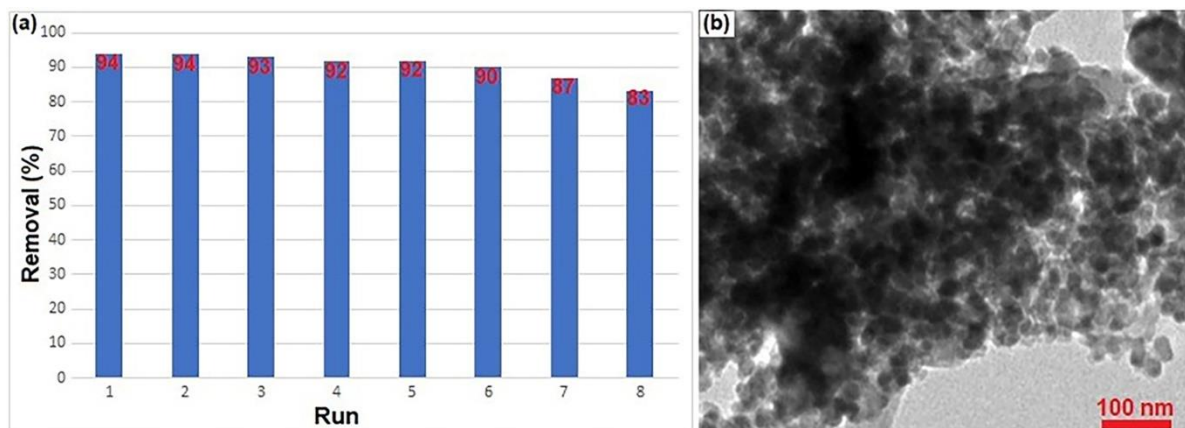
Table 1. The comparison between the various adsorbent in Zn^{2+} removal.

Adsorbent	Adsorption Capacity (mg/g)/ Zn^{2+}	Ref.
Magnetic maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	84.9	[30]
Multicarboxyl-functionalized silica gel	39.9	[31]
Salicylic acid-type chelate adsorbent	31.2	[32]
CSTG	52	[33]
Cyshtcc- Fe_3O_4	13.6	[34]
Phosphate rock	8.5	[35]
Kaolinite	4.9	[36]
Sodium saturated Brazilian clay	7.9	[37]
Natural bentonite	13.9	[38]
Zeolite coated with iron oxide	8.9	[39]
Na-Bentonite	9.4	[40]
Natural bentonite (NB) coated with synthesized Fe_3O_4 NPs	22.5	[41]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-PVA}$	97.0	This work

۳-۷- توانایی بازیابی جاذب و استفاده در فرآیند متوالی جذب-واجذب

توانایی بازیابی و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب به عنوان یکی از فاکتورهای مهم و اساسی در زمینه سازگاری با محیط زیست، شیمی سبز و از لحاظ اقتصادی مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین در پژوهش حاضر نانوجاذب مورد نظر پس از جداسازی با میدان مغناطیسی با محلول (۱ mol/L) HCl شسته و در دمای 70°C خشک گردید. سپس در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب برای ۸ مرتبه بدون کاهش جدی در فعالیت و ظرفیت جذبی مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱۰a).

شکل ۱۰b تصویر میکرو سکوپ الکترونی عبوری نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-PVA}$ بعد از چرخه هشتم فرآیند جذبی نشان می‌دهد. ذرات همچنان دارای مورفولوژی تقریباً کروی می‌باشند و کلوخه شدن و افزایش اندازه ذرات در تصویر مشخص می‌باشد. با این وجود همچنان نانوجاذب سنتزی فعالیت و عملکرد عالی در جذب یون Zn^{2+} (۸۳٪) از خود نشان می‌دهند.



شکل ۱۰: (a) توانایی بازیافت و استفاده مجدد از نانوجاذب در فرآیند جذب-واجذب متوالی، (b) تصویر TEM نانوجاذب بعد از چرخه هشتم فرآیند جذب.

Figure 10. a) The ability of adsorption-desorption of nanoadsorbent, b) The TEM image after eight cycles of adsorption-desorption.

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر در ابتدا سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با استفاده از روش هم رسوبی و استوبر انجام گردید و سپس این نانوذرات با مولکولهای پلی وینیل الکل عامل دار شدند. خصوصیات نانوذرات سنتزی با بکارگیری تکنیک های EDX، TGA، VSM، XRD، FT-IT، TEM و FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت و به عنوان یک نانوجاذب مؤثر در حذف یونهای Zn^{2+} استفاده شد. قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در چرخه های متوالی جذب-واجذب، سرعت و ظرفیت جذب بالا، قدرت کثوردینا سیون بالا با یون فلزی، نسبت سطح به حجم بالا، آسانی سنتز و استفاده از مقادیر کم از جمله ویژگی های جاذب سنتزی می باشند که توانایی استفاده از آن را در حذف یون های فلزی سنگین از پساب ها را امکان پذیر می سازد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی و ایجاد بستر مناسب علمی از گروه شیمی و فرآیند پژوهشگاه نیرو کمال قدردانی و تشکر را به عمل می آورند.

۶- مراجع

- Hande, P. E., Kamble, S., Samui, A. B., & Kulkarni, P. S. (2016). Chitosan-based lead ion-imprinted interpenetrating polymer network by simultaneous polymerization for selective extraction of lead (II). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(12): 3668-3678.

2. Esmaeilpour, M., Ghahraman Afshar, M., Noroozi Tisseh, Z., & Ghahremanzadeh, R. (2023). Removal of copper and chromium ions from aqueous solutions with magnetic nanoparticles functionalized with N-phosphonomethyl amino diacetic acid. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 7(1): 33-46.
3. Esmaeilpour, M., & Ghahraman Afshar, M. (2023). Magnetic Nanoadsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions. *Applied Chemistry*.
4. Kong, D., Wang, N., Qiao, N., Wang, Q., Wang, Z., Zhou, Z., & Ren, Z. (2017). Facile preparation of ion-imprinted chitosan microspheres enwrapping Fe₃O₄ and graphene oxide by inverse suspension cross-linking for highly selective removal of copper (II). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(8): 7401-7409.
5. Khoutoul, M., Lamsayah, M., Al-blewi, F. F., Rezki, N., Aouad, M. R., Mouslim, M., & Touzani, R. (2016). Liquid-liquid extraction of metal ions, DFT and TD-DFT analysis of some 1, 2, 4-triazole Schiff Bases with high selectivity for Pb (II) and Fe (II). *Journal of Molecular Structure*, 1113: 99-107.
6. Musielak, M., Gagor, A., Zawisza, B., Talik, E., & Sitko, R. (2019). Graphene oxide/carbon nanotube membranes for highly efficient removal of metal ions from water. *ACS applied materials & interfaces*, 11(31): 28582-28590.
7. Nezhadali, A., Mohammadi, R., Akbarpour, M., & Ebrahimi, J. (2016). Selective transport of Cu (II) ions from a mixture of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), and Pb (II) cations through a bulk liquid membrane using benzyl bis (thiosemicarbazone) as carrier. *Desalination and Water Treatment*, 57(29): 13818-13828.
8. Zhu, J., Liu, Q., Liu, J., Chen, R., Zhang, H., Yu, J., . . . Wang, J. (2018). Novel ion-imprinted carbon material induced by hyperaccumulation pathway for the selective capture of uranium. *ACS applied materials & interfaces*, 10(34): 28877-28886.
9. Asgharinezhad, A. A. A., Esmaeilpour, M., & Afshar, M. G. (2023). Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for heavy metal ion removal from aqueous solution.
10. Esmaeilpour, M., Ghahraman Afshar, M., & Kazemnejadi, M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for removal of lead (II) from aqueous solutions. *Applied Chemistry*, 18(66): 125-146.
11. Esmaeilpour, M., Larimi, A., Ghahramanafshar, M., & Faghihi, M. (2023). Ethylenediaminetetraacetic acid coated Fe₃ O₄ @ SiO₂ nanocomposite: An effective adsorbent for the removal of copper ions from aqueous system. *Applied Chemistry*, 17(65): 45-54.
12. Esmaeilpour, M., Larimi, A., Asgharinezhad, A., Ghahramanafshar, M., & Faghihi, M. (2022). Silica nanoparticles extracted from rice husk and functionalized with dendrimer as an effective recyclable adsorbent to remove divalent cadmium from aqueous solutions. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 6(1): 63-76.
13. Larimi, A., Esmaeilpour, M., Ghahramanafshar, M., Faghihi, M., & Asgharinezhad, A. (2021). EDTA-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic nanoadsorbent for divalent cadmium removal from aqueous solutions. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 5(3): 95-106.
14. Wang, R., Shi, X., Wang, H., & Lei, C. (2015). Novel silica sorbents surface-functionalized with a salicylhydroxamic acid-based ion-imprinting polymer for the selective removal of Pb (II) from aqueous solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(5): 1454-1463.
15. 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.
16. Inaloo, I. D., Majnooni, S., & Esmaeilpour, M. (2018). Superparamagnetic Fe₃O₄ 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.

17. Khanmohammadi, M., Soleimani, M., Afshar, M., & BAGHERI GARMARUDI, A. (2011). Partial least squares for simultaneous determination of Fe (III) and hg (II) in water and pharmaceutical preparations by rp-hplc using 1, 4-bis-(4-pyridil)-2, 3-diazo-1, 3-butadiene chelating agent. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 56(3): 774-777.
18. 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.
19. Kazemnejadi, M., Mahmoudi, B., Sharafi, Z., Nasser, M. A., Allahresani, A., & Esmailpour, M. (2019). Synthesis and characterization of a new poly α -amino acid Co (II)-complex supported on magnetite graphene oxide as an efficient heterogeneous magnetically recyclable catalyst for efficient free-coreductant gram-scale epoxidation of olefins with molecular oxygen. *Journal of Organometallic Chemistry*, 896: 59-69.
20. Esmailpour, 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.
21. Zhou, L., Gao, C., & Xu, W. (2010). Robust Fe₃O₄/SiO₂-Pt/Au/Pd magnetic nanocatalysts with multifunctional hyperbranched polyglycerol amplifiers. *Langmuir*, 26(13): 11217-11225.
22. Liu, H., Wang, C., Gao, Q., Liu, X., & Tong, Z. (2010). Magnetic hydrogels with supracolloidal structures prepared by suspension polymerization stabilized by Fe₂O₃ nanoparticles. *Acta biomaterialia*, 6(1): 275-281.
23. Schaetz, A., Hager, M., & Reiser, O. (2009). Cu (II)- Azabis (oxazoline)- Complexes Immobilized on Superparamagnetic Magnetite@ Silica- Nanoparticles: A Highly Selective and Recyclable Catalyst for the Kinetic Resolution of 1, 2- Diols. *Advanced Functional Materials*, 19(13): 2109-2115.
24. Asgharinezhad, A. A., Esmailpour, M., & Afshar, M. G. (2024). Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu (II) and Cd (II) ions removal from aqueous solution. *Chemical Papers*: 1-16.
25. 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(31): 13266-13278.
26. Sardarian, A., Kazemnejadi, M., & Esmailpour, M. (2021). 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.
27. Sardarian, A. R., Eslahi, H., & Esmailpour, M. (2019). Green, cost- effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(7): e4856.
28. Šulek, F., Drogenik, M., Habulin, M., & Knez, Ž. (2010). Surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles for covalent attachment of cholesterol oxidase. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(2): 179-185.
29. Jiang, Y., Guo, C., Xia, H., Mahmood, I., Liu, C., & Liu, H. (2009). Magnetic nanoparticles supported ionic liquids for lipase immobilization: Enzyme activity in catalyzing esterification. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 58(1-4): 103-109.
30. Roy, A., & Bhattacharya, J. (2012). Removal of Cu (II), Zn (II) and Pb (II) from water using microwave-assisted synthesized maghemite nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 211: 493-500.
31. 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.

32. An, F., Gao, B., Dai, X., Wang, M., & Wang, X. (2011). Efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution using salicylic acid type chelate adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 192(3): 956-962.
33. Monier, M. (2012). Adsorption of Hg²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan–thioglyceraldehyde Schiff's base. *International journal of biological macromolecules*, 50(3): 773-781.
34. Song, X., Li, L., Zhou, L., & Chen, P. (2018). Magnetic thiolated/quaternized-chitosan composites design and application for various heavy metal ions removal, including cation and anion. *Chemical Engineering Research and Design*, 136: 581-592.
35. Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F., & Montiel, A. (2008). Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *Journal of hazardous materials*, 156(1-3): 412-420.
36. Shahmohammadi-Kalalagh, S., Babazadeh, H., Nazemi, A., & Manshoury, M. (2011). Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 9(2): 243-255.
37. Araujo, A. L. P. d., Gimenes, M. L., Barros, M. A. S. D. d., & Silva, M. G. C. d. (2013). A kinetic and equilibrium study of zinc removal by Brazilian bentonite clay. *Materials Research*, 16: 128-136.
38. Varank, G., Demir, A., Bilgili, M. S., Top, S., Sekman, E., Yazici, S., & Erkan, H. S. (2014). Equilibrium and kinetic studies on the removal of heavy metal ions with natural low-cost adsorbents. *Environment Protection Engineering*, 40(3): 43--61.
39. Irannajad, M., Hhaghghi, H., & Soleimanipour, M. (2016). Adsorption of Zn²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ on zeolites coated by manganese and iron oxides. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(2): 894-908.
40. Burham, N., & Sayed, M. (2016). Adsorption behavior of Cd²⁺ and Zn²⁺ onto natural Egyptian bentonitic clay. *Minerals*, 6(4): 129.
41. Mohammed, A. A., Brouers, F., Sadi, S. I. a., & Al-Musawi, T. J. (2018). Role of Fe₃O₄ magnetite nanoparticles used to coat bentonite in zinc (II) ions sequestration. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10: 17-27.