

# **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic core-shell nanoparticles functionalized with 1,4-dihydroxyanthraquinone as an effective and recyclable adsorbent for the removal of divalent nickel from aqueous solutions**

**Mahboobeh Akbari<sup>1</sup>, Majid Ghahraman Afshar\*<sup>2</sup>, Mahmood Payehghadr<sup>1</sup>, Niloufar Bahrami Panah<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran*

*<sup>2</sup>Assistant Professor, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran*

*Corresponding author: [mghahramanafshar@nri.ac.ir](mailto:mghahramanafshar@nri.ac.ir)*

## **Abstract**

In this research, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles are functionalized with 1 and 4-dihydroxyanthraquinone molecules. The aim of this study is synthesis a novel adsorbent for the removal of divalent nickel ions from aqueous solutions. The structural, crystalline, particle size, magnetic properties, and thermal stability of the synthesized nanoparticles are investigated. In order to characterize the synthesized nanomagnetic particles, X-ray diffraction, Fourier infrared spectroscopy, field emission scanning electron microscope, transmission electron microscope, vibrating sample magnetometer and thermal weighing are applied here. Afterwards, the adsorption kinetic of synthesized nanoparticles and the effect of adsorbent dosage are investigated in nickel ion removal process. The adsorption capacity of 36.6 mg/g is obtained at ambient temperature in a period of 28 minutes at pH 7. Finally, the possibility of reusing and recycling of magnetic nanoparticles are investigated in the adsorption-desorption process of divalent nickel ions and the results proved that the synthetic nanocomposite is an effective adsorbent with excellent performance for 7 consecutive cycles.

**Keywords:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanocomposite, 1,4-Dihydroxyanthraquinone, Properties of Nanoabsorbents, Bivalent Nickel, Adsorption, Magnetic Separation.

# نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با او-۴ دی-هیدروکسی آنتراکوئینون به عنوان یک جاذب مؤثر و قابل بازیافت به منظور جذب نیکل دو ظرفیتی از محلول های آبی

محبوبه اکبری<sup>۱</sup>، مجید قهرمان افشار<sup>۲\*</sup>، محمود پایه قدر<sup>۱</sup>، نیلوفر بهرامی پناه<sup>۱</sup>

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران  
گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران  
نویسنده مسئول: [mghahramanafshar@nri.ac.ir](mailto:mghahramanafshar@nri.ac.ir)

## چکیده

در این تحقیق نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با مولکول های ۱ و ۴- دی هیدروکسی آنتراکوئینون سنتز شدند. هدف از این تحقیق جذب یونهای نیکل دو ظرفیتی از محلولهای آبی می باشد. خصوصیات ساختاری، اندازه ذرات، خواص مغناطیسی و پایداری حرارتی نانوذرات سنتز شده مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق به منظور تعیین مشخصه ذرات نانومغناطیس سنتز شده روشهای طیف سنجی مادون قرمز فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی- نشر میدانی، پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی، توزین گرمایی مورد تحلیل و بررسی قرار گرفتند. در ادامه کاربرد نانوذرات مغناطیسی سنتز شده به منظور بررسی تاثیر مقادیر مختلف جاذب و مطالعه سینتیکی جذب در جذب یونهای نیکل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی ایزوترم جذب حاکی از آن است که ظرفیت جذب جاذب  $36.6 \text{ mg/g}$  در دمای محیط، در مدت زمان ۲۸ دقیقه و در  $\text{pH}$  ۷ می شود. در نهایت به منظور بررسی استفاده مجدد و بازیافت نانو ذرات مغناطیسی در فرآیند جذب - واجذب یون نیکل دو ظرفیتی نشان می دهد که این نانو کامپوزیت سنتزی یک جاذب مؤثر با عملکرد عالی به میزان ۷ چرخه متوالی می باشد.

کلید واژه ها: نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، او-۴ دی هیدروکسی آنتراکوئینون، خواص صیانت نانوجاذب،

نیکل دو ظرفیتی، جذب، جداسازی مغناطیسی

## ۱- مقدمه

فلزات سنگین به عنوان از آلاینده های شناخته شده محیط های آبی و تهدید کننده اصلی سلامت جانوران و گیاهان می باشند. فلزات سنگین از منابع گسترده ای همچون پساب معادن، فاضلابهای شهری، روانابهای شهری و فاضلابهای صنعتی متفاوت و بطور ویژه آبکاری، الکترونیک و صنایع فلزی نشات می گیرند. فلزات سنگین می توانند عوارضی نظیر مسمومیت، سرطان، اثرات ژنتیکی را ایجاد کنند. بنابراین جذب این آلاینده ها برای کنترل محیط زیست و بهداشت عمومی بسیار ضروری می باشد. فلز نیکل نیز از جمله فلزات سنگین می باشد که مورد توجه قرار گرفته شده است. مقادیر بسیار ناچیز فیون نیکل برای تولید گلبولهای قرمز ضروری است اما قرار داشتن پایدار و طولانی مدت در معرض این یون منجر به بیماری هایی مانند آسیب به قلب و کبد، تحریکات پوستی شود [۶-۱].

تا به امروز روشهای گوناگونی مانند تبخیر، تبادل یونی، جداسازی غشایی، انعقاد، لخته سازی، شناورسازی، احیا الکترونی، تصفیه بیولوژیکی برای حذف و جمع آوری فلزات سنگین از محلولهای آبی مورد استفاده شده است. روشهای نام برده شده در غلظت های بالایی از فلزات سنگین مورد استفاده می شود و برای غلظت های پایین از فلزات سنگین کاربرد ندارند [۱۳-۷].

از اصلی ترین روشهای حذف فلزات سنگین از محلولهای آبی می توان به استفاده از جاذبهای مختلف و روش جذب سطحی اشاره کرد. این روش نسبت به دیگر روشها مقرون به صرفه بوده و انعطاف پذیری بیشتری دارد. در صنعت تصفیه، فرایند جذب سطحی به انتقال جرم از یک فاز مایع و یا گاز به یک فاز جامد اطلاق می شود. فلزات سنگین موجود در آب در سطح منافذ جامد جذب می شوند. بازده جذب در این روش به عواملی چون مساحت سطح، اندازه ذرات، قطبیت و گروههای عاملی جاذب بستگی دارد. تعداد زیادی از جاذبها نظیر مواد طبیعی، ضایعات، بقایای کشاورزی، محصولات جانبی صنایع و .... در جهت پاکسازی آب و پساب استفاده می شوند [۵؛ ۱۸-۱۴].

در این پژوهش هدف تولید نانوذرات مغناطیسی برای جذب فلز نیکل از محلولهای آبی می باشد. خاصیت مغناطیسی نانوذرات این شرایط را فراهم می سازد که پس از فرآیند جذب فلز نیکل، نانوذرات را بتوان با آهنربا از محیط خارج کرد. نانو ذرات اکسید آهن به دلیل خصوصیات فیزیکی بی نظیرشان مانند سمیت پایین، کوچکی ذرات، نسبت سطح به حجم

بالا، فرآیندهای جدا سازی آسان با بکارگیری یک میدان مغناطیسی و خلصت مغناطیسی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۷؛ ۱۹؛ ۲۰].

بنابراین در پژوهش حاضر در ابتدا با سنتز ساختار هسته-پوسته مغناطیسی مگنتیت پوشش دار شده با سیلیس و سپس عامل دار کردن توسط لیگاند شیف بیس مولکولهای ۱ و ۴-دی هیدروکسی آنتراکوئینون ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$ ) جاذب مغناطیسی جهت جذب فلز نیکل از محلولهای آبی ساخته شد و مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه خصوصیات و ویژگیهای ساختاری، کریستالی، مورفولوژی، اندازه، خلصت مغناطیسی و پایداری حرارتی این نانوذرات سنتزی با بکارگیری روشهای پراش اشعه ایکس، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی نشر میدانی، مغناطیس سنج نمونه مرتعش و آنالیز توزین حرارتی مورد بررسی قرار گرفتند. سپس با بهینه سازی مقادیر جاذب، تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب نیکل دو ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت [۲۱-۲۳].

## ۲- بخش تجربی

مواد شیمیایی به کار برده شده در این تحقیق از شرکتهای تولید کننده مواد شیمیایی مرک و آلدریچ تهیه و خریداری شدند. مواد دیگر مورد استفاده در پروژه در درجه تجزیه ای هستند و بدون فرایندهای خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

طیف های FTIR نمونه های سنتز شده با استفاده از دستگاه طیف سنج Shimadzu FT-IR 8300 صورت پذیرفت و قرص های مورد استفاده در آزمون از نمونه های مورد آزمایش و نمک KBr تهیه شد. آزمون پراش اشعه X توسط دستگاه Bruker AXS D8 با تابش  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418$ ) مورد سنجش قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری در میکروسکوپ انتقال الکترونی مدل فیلیپس EM208 با افزایش ولتاژ تا ۱۰۰ کیلوولت مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات سنتز شده با بکارگیری از ارتعاش فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول پخش شدند و یک قطره از مخلوط حاصل جهت آنالیز TEM بر روی شبکه نیکل پوشش داده شده با کربن قرار داده شد. مورفولوژی نانوذرات سنتز شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Hitachi S-4160 instrument مورد ارزیابی قرار گرفت. خواص مغناطیسی ذرات با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM; BHV-55) مورد سنجش قرار گرفت.

آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP) به منظور اندازه‌گیری غلظت یک عنصر با دقت بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. از این روش در پژوهش حاضر به منظور تعیین غلظت یون نیکل در محلول‌های آبی و همچنین بررسی میزان جذب یون نیکل توسط جاذب از این آزمون استفاده گردید.

آنالیز ترموگراویمتری با تجهیز Perkin Elmer و با بهره‌گیری از گاز حامل نیتروژن و نرخ دمایی  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  مورد بررسی و سنجش قرار گرفتند. آزمون BET و میزان تخلخل ترکیب سنتز شده از جذب-و جذب ایزوترم نیتروژن بوسیله روش عمومی BET معین گردید و تعیین اندازه حفره توزیع بوسیله‌ی روش Barrett-Joyner-Halenda (BJH) بدست آمد. طیف‌های NMR نمونه‌های سنتز شده در هر مرحله و نمونه نهایی با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی Bruker avance DPX 500 MHz در حلال کلروفرم و در حضور تری‌متیل‌سیلان (TMS) به‌عنوان یک مرجع داخلی آنالیز گردید.

آنالیز عنصری کربن-نیتروژن-هیدروژن-گوگرد با استفاده از دستگاه CHNSO مدل Thermofinigan Flash EA-1112 بررسی گردید. غلظت یون‌ها به روش طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP: Varian, Vista-Pro) محاسبه و بررسی گردید.

## ۲-۱- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4$

در روش پیشنهادی، مخلوطی از ترکیب  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (۱/۳ گرم، ۴/۸ میلی‌مول) در ۱۵ میلی‌لیتر حلال آب به پلی‌وینیل‌الکل (PVA15000) به عنوان عامل فعال‌کننده سطحی و  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (۰/۹ گرم، ۴/۵ میلی‌مول) اضافه گردید. در ادامه، مخلوط بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در ۸۰ درجه سانتی‌گراد به سرعت هم‌زده شد. در مرحله بعد، هگزامتیلن تتراآمین (HMTA) به میزان ۱ mol/L قطره قطره با سرعت هم‌زدن بالا به منظور تولید محصول جامد سیاه تا زمانی که میزان pH به ۱۰ برسد، اضافه شد. مخلوط بدست آمده در حمام آب گرم به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد و محصول جامد سیاه فیلتر شد و با اتانول سه بار شسته و خالص‌سازی شده و پس از آن در دمای  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۱۰ ساعت خشک شد.

## ۲-۲- سنتز ساختار هسته-پوسته ی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

نانوذرات سنتز شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به میزان ۰/۵ گرم، ۲/۱ میلی‌مول در مخلوطی از 50 ml اتانول، ۵ ml آب مقطر و ۰/۲ ml تتراتوکسی سیلان پراکنده شد و به دنبال آن ۵ ml سدیم هیدروکسید ۱۰٪ وزنی قره قطره به آن اضافه شد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق همزده شد. سپس محصول حاصله  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  توسط آهنربا خارجی از سیستم جدا شد و با آب مقطر و اتانول برای سه بار شسته شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد.

## ۲-۳- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ MNPs

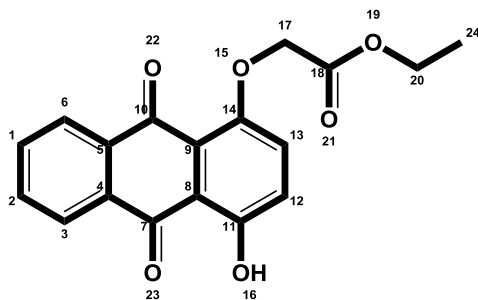
در حدود ۱ گرم از نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  سنتز شده در مرحله پیشین در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول با استفاده از امواج فراصوت پراکنده گردیدند. سپس، ۰,۲۵ میلی‌لیتر از ترکیب ۳-آمینوپروپیل(تری‌اتوکسی)سیلان (به میزان ۱ میلی‌مول) به آن افزوده گردید. به دنبال این مرحله، مخلوط حاصل در شرایط رفلکس به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. در این مرحله چرخش مکانیکی، نانوذرات پوشش داده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی حاصل می‌گردند. در نهایت، نانوذرات سنتز شده با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شدند. در مرحله بعد، حذف گونه‌های واکنش نداده چندین بار با آب و اتانول شسته شد تا محصول خالص حاصل گردد. در مرحله نهایی، نانوذرات سنتز شده تحت شرایط دمایی ۸۰ درجه سانتی‌گراد در زمان ۶ ساعت خشک شد و برای استفاده نهایی آماده گردید.

## ۲-۴- سنتز (۴-هیدروکسی ۱۰و۹-دی اکسو-۱۰و۹-دی هیدروآنتراسن-۱-یلوکسی)-استیک اسید

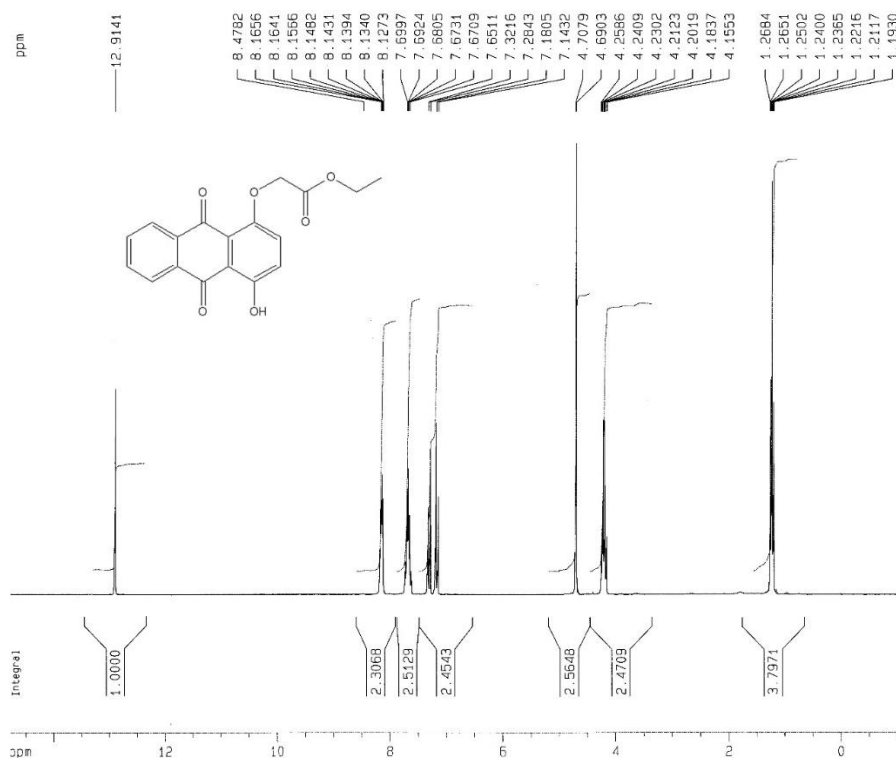
### اتیل استر (۲)

برای سنتز ترکیب انتخابگر آنتراکوئینونین، در مرحله اول یک مخلوط از ۱و۹-دی‌هیدروکسی آنتراکوئینون (۱ میلی‌مول)، اتیل ۲-برومواستات (۰,۵ میلی‌مول)، پتاسیم ترشیوبوتوکسی ( $t\text{-BuOK}$ ، ۰,۵ میلی‌مول) در میزان ۱۰ میلی‌لیتر حلال DMF تحت دمای محیط به مدت ۱۸ ساعت تحت شرایط چرخش مکانیکی قرار گرفت. در نهایت با کامل شدن واکنش (بررسی شده با TLC)، ۲۰ میلی‌لیتر آب به محلول اضافه گردید. به دنبال آن، مخلوط حاصل فیلتر شده و خشک گردید.

در این مرحله، محصول ناخالص سنتزی (۲) از طریق ستون کروماتوگرافی با بکارگیری حلال شسته شوی هگزان/اتیل استات (1:1/v:v) خالص گردید. شکل‌های ۱ و ۲ طیف HNMR و CNMR ترکیب سنتزی (۲) را نشان می‌دهد.

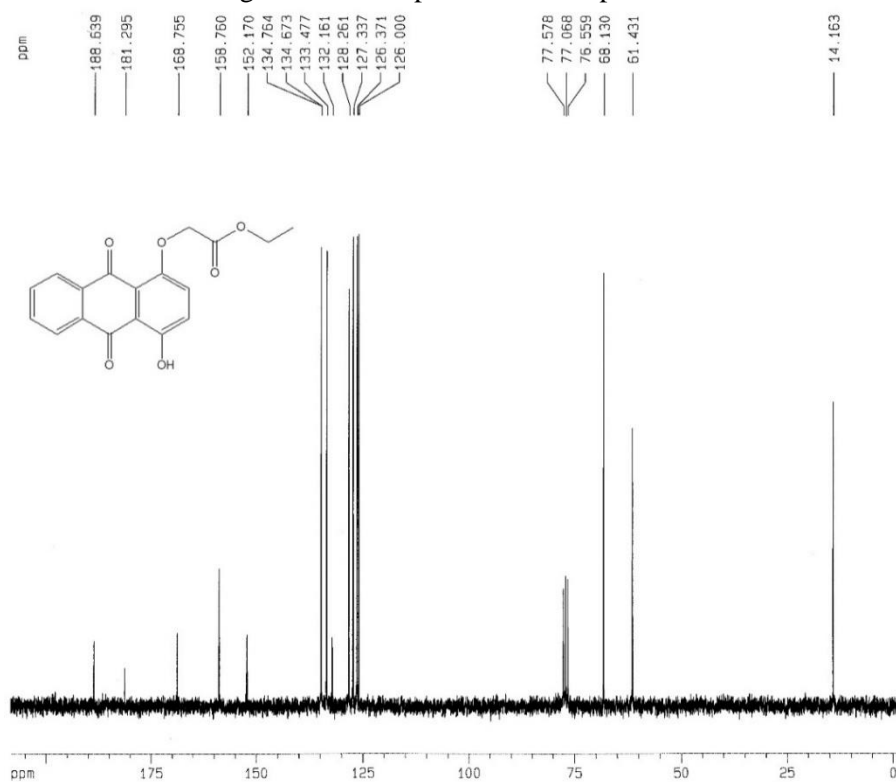


M.p. 155 °C;  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 1.24 (t,  $J$ = 7.1 Hz, 3H), 4.15-4.26 (q, 2H), 4.71 (s, 2H), 7.16 (d,  $J$ = 9.3 Hz, 1H), 7.30 (d,  $J$ = 9.3 Hz, 1H), 7.65-7.70 (m, 2H), 8.13-8.16 (m, 2H), 12.91 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ = 14.1 ( $\text{C}_{24}$ ), 61.4 ( $\text{C}_{20}$ ), 68.1 ( $\text{C}_{17}$ ), 126.0 ( $\text{C}_8$ ), 126.3 ( $\text{C}_9$ ), 127.3 ( $\text{C}_{12}$ ), 128.2 ( $\text{C}_3$ ), 132.1 ( $\text{C}_6$ ), 133.4 ( $\text{C}_{13}$ ), 134.6 ( $\text{C}_1, \text{C}_2$ ), 134.7 ( $\text{C}_4, \text{C}_5$ ), 152.1 ( $\text{C}_{14}$ ), 158.7 ( $\text{C}_{11}$ ), 168.7 ( $\text{C}_{18}$ ), 181.2 ( $\text{C}_{10}$ ), 188.6 ( $\text{C}_7$ ); FT-IR (KBr,  $\text{Cm}^{-1}$ ): 583, 730, 786, 1023, 1054, 1105, 1165, 1205, 1356, 1427, 1592, 1636, 1666, 1734, 2995, 3439; Anal. Calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ : C, 66.26; H, 4.32%; Found: C, 66.11; H, 4.43%.



شکل ۱: طیف H-NMR ترکیب (۲)

Figure 1. NMR spectrum of compound 2



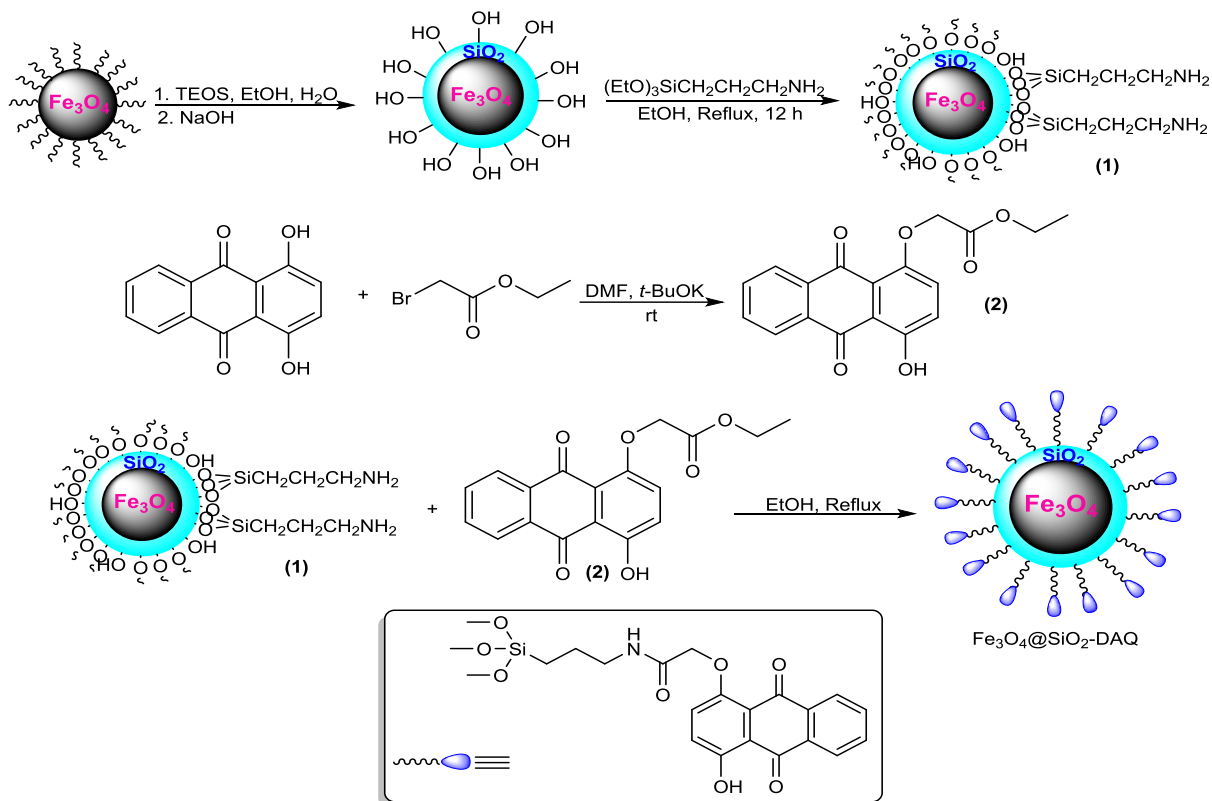
شکل ۲: طیف C-NMR ترکیب (۲)

Figure 2. C-NMR spectrum of compound 2

## ۲-۵- سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$

ساز و کار واکنش تغییرات سطح ترکیب سنتز شده  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$  با ۴-هیدروکسی-۹-و ۱۰-دی اکسو-۹ و ۱۰ دی هیدروآنتراسن-۱-ایلوکسی)-استیک اسید اتیل استر (۲) از طریق تشکیل پیوند بین گروه آمینی و گروه کربونیل استر اتفاق می افتد که در طرح پیشنهادی زیر نشان داده شده است. بدین منظور، در حدود ۰/۵ گرم نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$  و ۱ میلی مول-هیدروکسی-۹-و ۱۰-دی اکسو-۹ و ۱۰ دی هیدروآنتراسن-۱-ایلوکسی)-استیک اسید اتیل استر (۲) (۰,۳۲۵ گرم) در ۱۰ میلی لیتر اتانول مخلوط گردید. در ادامه و به منظور تهیه یک سوسپانسیون هموزن، مخلوط حاصله تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. در نهایت، مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفت. در ادامه، نانوذرات سنتزی  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$  با بکارگیری از یک مگنت مغناطیسی جداسازی گردید. به دنبال آن، نمونه حاصله چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته شدند. در نهایت، مخلوط بدست آمده در یک آون خلا در دمای ۷۰ درجه سانتی

گردد خشک گردید. فرآیند سنتزی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  عامل دار شده با ۱ و ۴-دی هیدروکسی آنتراکوئینون در طرح ۱ نشان داده شده است.



شکل ۳: فرآیند سنتز نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  عامل دار شده با ۱ و ۴-دی هیدروکسی آنتراکوئینون.

Figure 3. The synthesis process of functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  with anthraquinone.

## ۲-۶- رفتار وابسته به زمان نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$ در جذب یون های نیکل

در این بخش، رفتار جذبی بسته به زمان جذب یون های نیکل دوظرفیتی با استفاده از ۱۴ میلی گرم جاذب سنتز شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$  در میزان ۵۰ میلی لیتر از محلول یون نیکل (غلظت اولیه نیکل: ۰,۳۵ mmol/L) در شرایط دمایی محیطی،  $\text{pH}=7$  و بازه زمانی ۳۲-۴ دقیقه مورد آزمون قرار گرفت. در نهایت، ذرات سنتز شده با بکارگیری یک مگنت در میدان مغناطیسی جداسازی گردید. در ادامه، یون های باقیمانده در محلول با بکارگیری از روش طیفسنجی پلاسمای جفت شده القایی مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

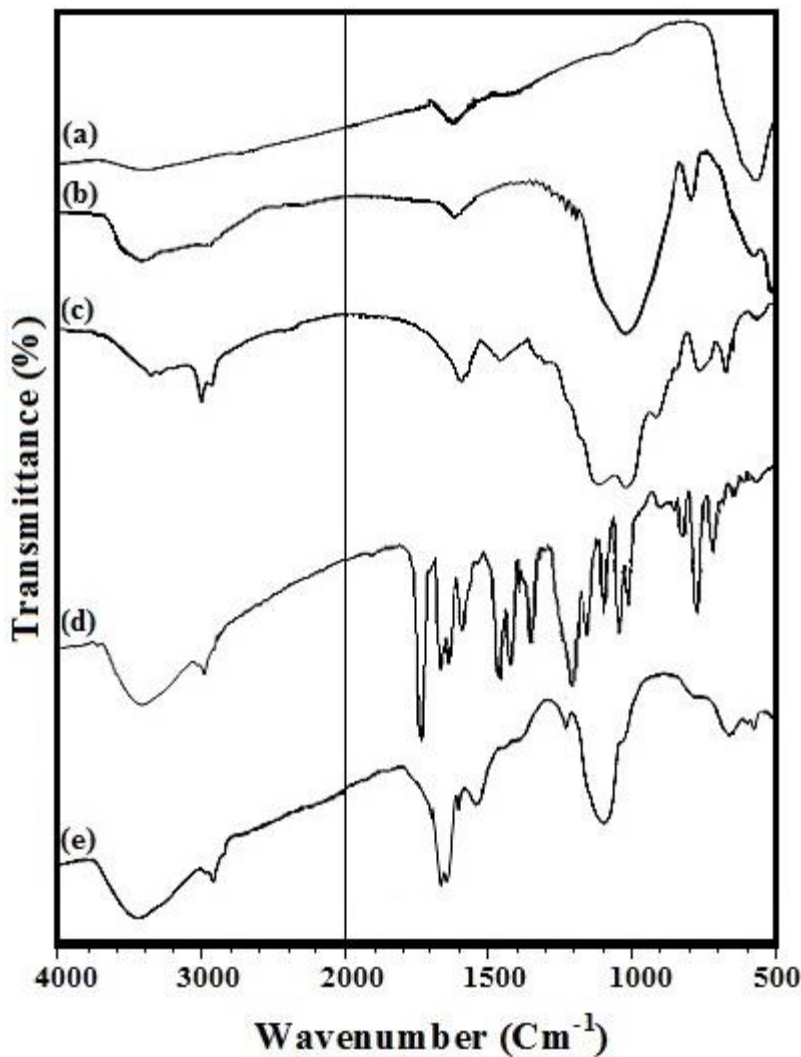
#### ۳-۱- بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتزی

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه به منظور سنتز مرحله به مرحله نانوذرات سنتزی انجام گرفت (شکل ۴). پیک در ناحیه حدود  $570\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O اختصاص دارد که سنتز نانوذرات مگنتیت را تأیید می‌کند. همچنین حضور پیک‌ها در نواحی  $3400$  و  $1620\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاشات کششی و خمشی پیوند O-H اختصاص دارند [۲۴].

پس از پوشش نانوذرات مگنتیت با سیلیکا پیک‌هایی در نواحی  $807$  و  $1080\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si اختصاص دارند (شکل ۴b). حضور این پیک‌ها تشکیل ساختار هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  را تأیید می‌کند. ارتعاشات کششی پیوند Fe-O، ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si، ارتعاشات کششی C-N و C-H که به ترتیب در اعداد موجی  $1150-1100$ ،  $1410-1400$ ،  $1546$  و  $2986-2810\text{ cm}^{-1}$  مشخص می‌باشند عامل دار شدن نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  با ۳-آمینوپروپیل (تری‌اتوکسی) سیلان را تأیید می‌کند (شکل ۴c). علاوه بر این، حضور پیک‌های جذبی در ناحیه‌های  $3031-2878$  (ارتعاشات کششی C-H)  $1734$  (ارتعاش کششی C=O | استر)،  $1665$  (ارتعاشات کششی C=O کتون)،  $1476$  (ارتعاشات خمشی  $\text{CH}_2$ )،  $1355\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات خمشی  $\text{CH}_3$ )،  $1038$  و  $1594\text{ cm}^{-1}$  (ارتعاشات ناشی از پیوند هیدروژنی گروه کربونیل با گروه هیدروکسی) سنتز موفقیت‌آمیز ترکیب ۲ را نشان می‌دهد (شکل ۴d) [۲۵].

حضور پیک‌های جذبی در نواحی  $1645$ ،  $1544$ ،  $1150-1100$  و  $578\text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب اختصاص به پیوندهای C=O (ارتعاشات کششی آمید و آنتراکوئینون)، C=O (ارتعاشات کششی پیوند هیدروژنی با گروه هیدروکسی حلقه)، Si-O-Si (ارتعاشات کششی) و Fe-O (ارتعاشات کششی) دارند سنتز موفقیت‌آمیز  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -DAQ را از طریق واکنش بین ترکیب استر (۲) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  را نشان می‌دهند (شکل ۴e) [۲۶].

در سیستم‌های هتروژن بررسی و سنتز مرحله به مرحله با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه انجام گرفته است. به عنوان مثال پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت و سنتز موفقیت آمیز نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  از طریق حضور پیک‌های شاخص Si-O-Si در  $807\text{ cm}^{-1}$  (کششی متقارن) و  $1080\text{ cm}^{-1}$  (کششی نامتقارن) مشخص می‌باشد. همچنین عامل دار شدن نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  از طریق حضور پیک‌های شاخص مشخص می‌باشد.



شکل ۴: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  (d) استر ۲ و (e)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$ .

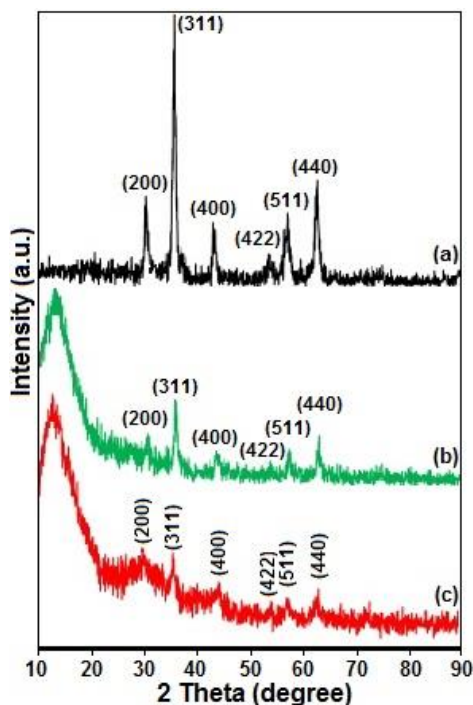
Figure 4. The FTIR spectra of (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ , (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ , (d) Ester-2 and (e)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$ .

### ۳-۱-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتزی در شکل ۵ نمایش داده شده است. تأیید ساختاری و حضور نانوذرات مگنتیت با پیک‌های پراش در زاویه‌های  $2\theta = 30.1^\circ$ ,  $35.4^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $53.4^\circ$ ,  $57^\circ$  و  $62.6^\circ$  که به ترتیب به اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص دارند قابل تشخیص می‌باشد (شکل ۵a). برای نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  و  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$ ، پیک‌هایی مشابه با نانوذرات مگنتیت مشاهده می‌شود که این موضوع مؤید آن است که پوشش سطحی و عامل‌دار شدن نانوذرات مگنتیت منجر به تغییر فاز نمی‌شود (شکل ۵b,c). با پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت و عامل‌دار شدن با مولکول‌های آنتراکوئینونی شدت پیک‌ها کاهش می‌یابد. همچنین در ناحیه  $10-20^\circ$  یک پیک پهن مرتبط با سیلیکا بی‌شکل قابل مشاهده می‌باشد که در مورد نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$  این پیک به دلیل اثر تداخلی سیلیکا و مولکول‌های آنتراکوئینونی به زاویه‌های پایین‌تر شیف‌تر می‌کند (شکل ۵c) [۲۷].

بر اساس معادله شرر و پیک شاخص با اندیس میلر (۳۱۱) اندازه ذرات مگنتیت محاسبه گردید که اندازه بلورک به ترتیب در  $Fe_3O_4@SiO_2$ ،  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$  و برابر با ۱۱،۳۳، ۱۲،۶۴ و ۱۴،۳۲nm می‌باشد.

در این قسمت، محاسبات از طریق استفاده از معادله شرر و پیک شاخص با اندیس میلر (311) صورت گرفته است که در این معادله K یک ثابت با مقدار ۰،۹ برای  $Cu-K\alpha$ ، D اندازه میانگین ذرات در آنگستروم،  $\beta$  پهنای پیک پراش شاخص در میانه شدت پیک،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس و  $\theta$  زاویه پراش براگ می‌باشد. براساس این معادله میانگین ذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$ ،  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$  و برابر با ۱۱،۳۳، ۱۲،۶۴ و ۱۴،۳۲nm می‌باشد.



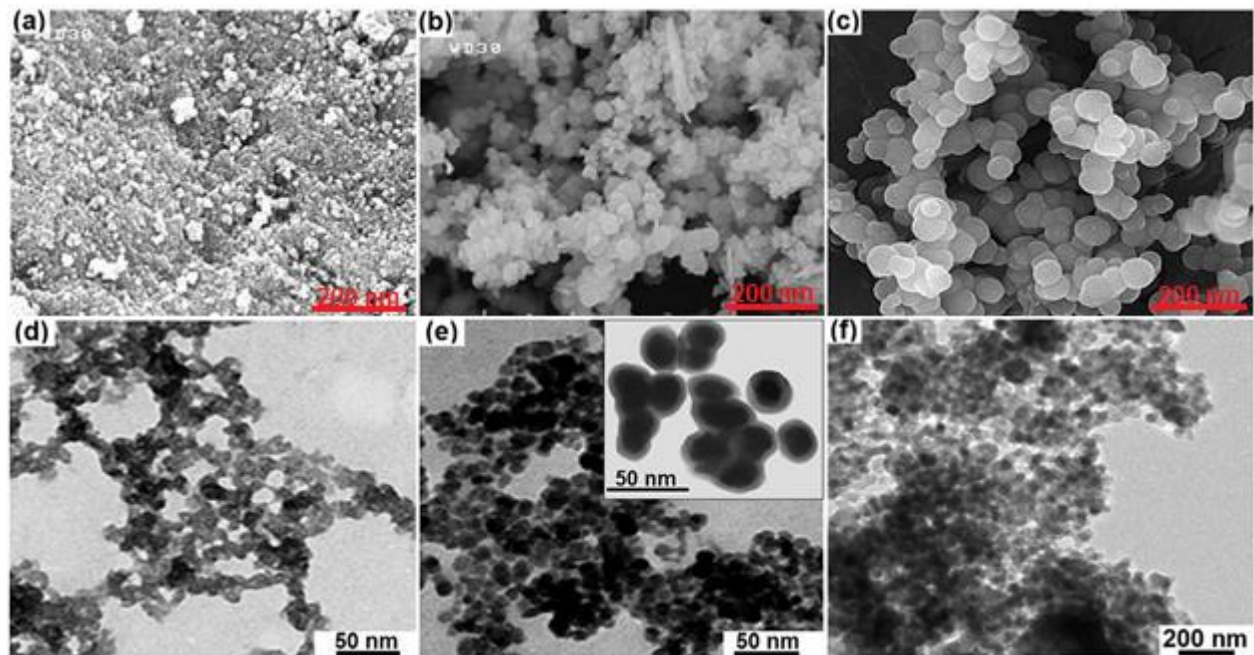
شکل ۵: آزمون پراش اشعه ایکس برای نانوذرات سنتزی (a)  $Fe_3O_4$ ، (b)  $Fe_3O_4@SiO_2$  و (c)  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$ .

Figure 5. The XRD of nanoparticle including (a)  $Fe_3O_4$ , (b)  $Fe_3O_4@SiO_2$  and (c)  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$

### ۳-۱-۳- تصاویر میکروپ الکترونی عبوری (TEM) و روبشی (FE-SEM)

به منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات سنتز شده در این تحقیق از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید (شکل ۶a-c). براساس این تصاویر پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا و ترکیبات آلی قابل مشاهده می باشد و این نانوذرات دارای مورفولوژی کروی می باشند (شکل ۶a-c). همچنین به منظور بررسی اندازه و مورفولوژی نانوذرات سنتزی از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد (شکل ۶d-f). براساس این تصاویر ذرات مگنتیت دارای مورفولوژی همگن و اندازه ذره حدود ۵nm می باشند (شکل ۶d). با پوشش سطحی نانوذرات  $Fe_3O_4$  با لایه سیلیکا اندازه ذرات افزایش یافته و به حدود ۲۰nm می رسد. این ذرات دارای ساختار کروی و ضخامت لایه سیلیکا حدوداً برابر با ۱۰nm می باشد. همچنین لازم به ذکر است که پیک های مشخصه در زوایای ۳۰، ۴۳، ۵۳، ۵۷، ۶۲، ۶۴ و ۶۵ نشان دهنده تهیه فاز اکسید آهن مکعبی  $Fe_3O_4$  می باشد. (شکل ۶e) همچنین

تصویر TEM نانوذرات هسته-پوسته عامل دار شده با مولکول‌های آنتراکوئینونی نشان‌دهنده مورفولوژی کروی و میانگین اندازه ذرات ۵۵nm می‌باشند (شکل ۶f).



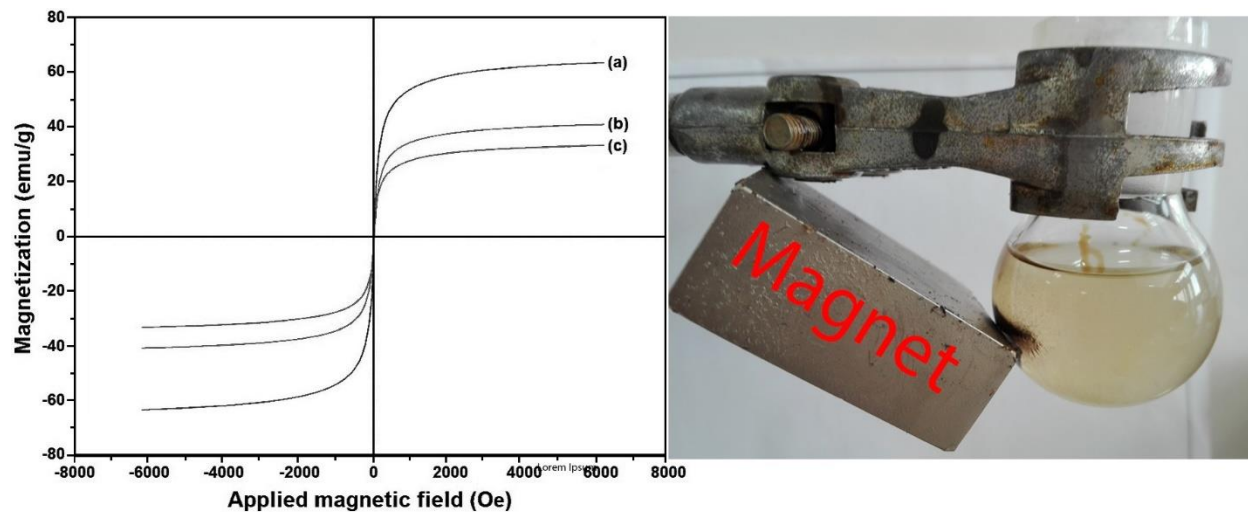
شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a-c) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (d-f) به ترتیب برای نانوذرات  $Fe_3O_4$ ،  $Fe_3O_4@SiO_2$  و  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$

Figure 6. The SEM image of (a-c) the SEM image and (d-f) for  $Fe_3O_4$ ،  $Fe_3O_4@SiO_2$  and  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$  respectively

### ۳-۱-۴- مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)

از مغناطیس سنج نمونه مرتعش به منظور بررسی و ارزیابی خصلت مغناطیسی نمونه‌های سنتزی استفاده شد. مطابق با نمودارهای شکل ۷، مقدار مغناطش اشباع برای نانوذرات سنتزی  $Fe_3O_4$ ،  $Fe_3O_4@SiO_2$  و  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$  به ترتیب برابر با ۴۰٫۳، ۶۴٫۸ و ۳۲٫۷ emu/g می‌باشد. با پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا و به دنبال آن عامل دار شدن با مولکول‌های آنتراکوئینونی مقدار مغناطش اشباع کاهش می‌یابد. با این وجود نانوذرات جاذب سنتزی  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$  همچنان خاصیت مغناطیسی محسوسی را از خود نشان داده و توانایی جداسازی از محلول با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی را دارا می‌باشند. همانگونه که از نمودار شکل ۷ مشخص می‌باشد هیستریسیس در مورد نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$ ،  $Fe_3O_4$  و

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-DAQ}$  مشاهده نمی شود و *coercivity* و مغناطش باقیمانده تقریباً برابر با صفر می باشد که این موضوع نشان دهنده رفتار سوپرپارامغناطیس در نمونه های سنتزی می باشد.

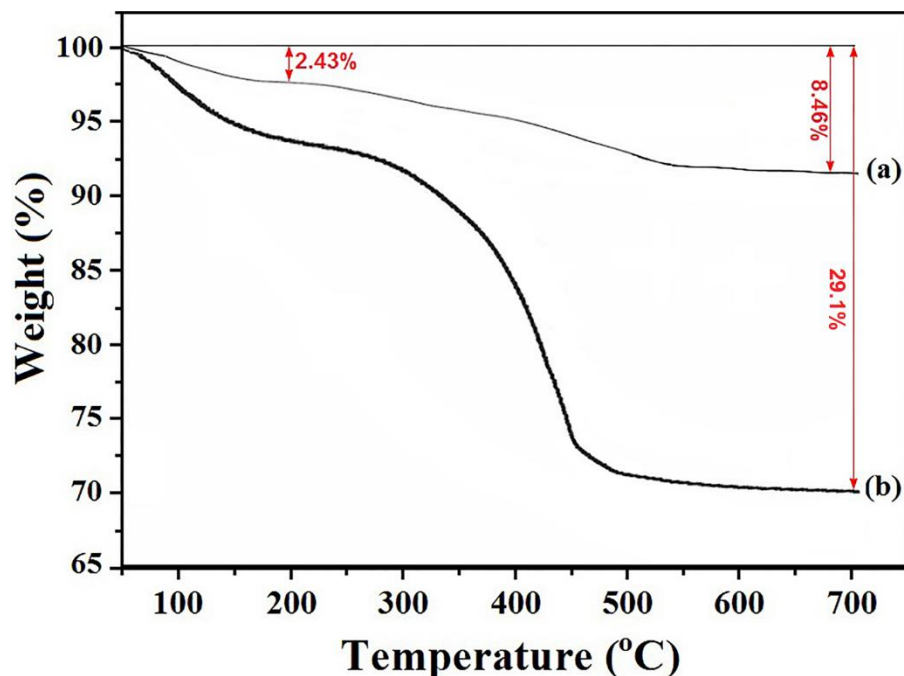


شکل ۷: نمودارهای مغناطش اشباع (a-c) به ترتیب برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-DAQ}$  و قابلیت جداسازی با بکارگیری یک مگنت مغناطیسی.

Figure 7. Magnetic saturated graph for nanoparticles (a-c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-DAQ}$  respectively.

### ۳-۱-۵- آنالیز توزین حرارتی (TGA)

نمودارهای توزین حرارتی به منظور بررسی پایداری حرارتی نانوذرات سنتزی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-DAQ}$  در دامنه دمایی  $50-700^\circ\text{C}$  در شکل ۸ نمایش داده شده است. کاهش وزنی زیر  $200^\circ\text{C}$  به حذف آب و حلال های آلی و بالای دمای  $200^\circ\text{C}$  اختصاص به حذف ترکیبات آلی عامل دار شده بر روی نانوذرات مگنتیت دارند. برای نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-DAQ}$ ، کاهش وزنی اولیه حدود ۶,۷٪ (حذف آب، حلال و گروه های هیدروکسی سطحی) و کاهش وزنی ثانویه در بالای دمای  $200^\circ\text{C}$  در حدود ۲۲,۴٪ (حذف ترکیبات آلی و مولکول های آنتراکوئینونی) مشاهده می شود.



شکل ۸: آنالیز توزین حرارتی TGA برای نانوذرات (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> و (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-DAQ.  
 Figure 8. TGA Analysis of (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> and (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-DAQ.

### ۳-۱-۶- آنالیز BET

از ایزوترم جذب نیتروژن (BET) و روش BJH به منظور تعیین سطح ویژه و قطر منافذ در نانوذرات Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-DAQ استفاده شد. ناحیه سطح ویژه برای نانوذرات مگنتیت، Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-DAQ به ترتیب برابر با ۴۸۰، ۴۳۰ و ۳۷۸ m<sup>2</sup>/g می‌باشد و با پوشش سطحی و عامل دار شدن با ترکیبات آلی میزان سطح ویژه کاهش می‌یابد. با این وجود نانوجاذب سنتزی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-DAQ همچنان سطح فعال بالایی را از خود نشان می‌دهند که منجر به افزایش توانایی در جداسازی یون نیکل از محلول خواهد شد.

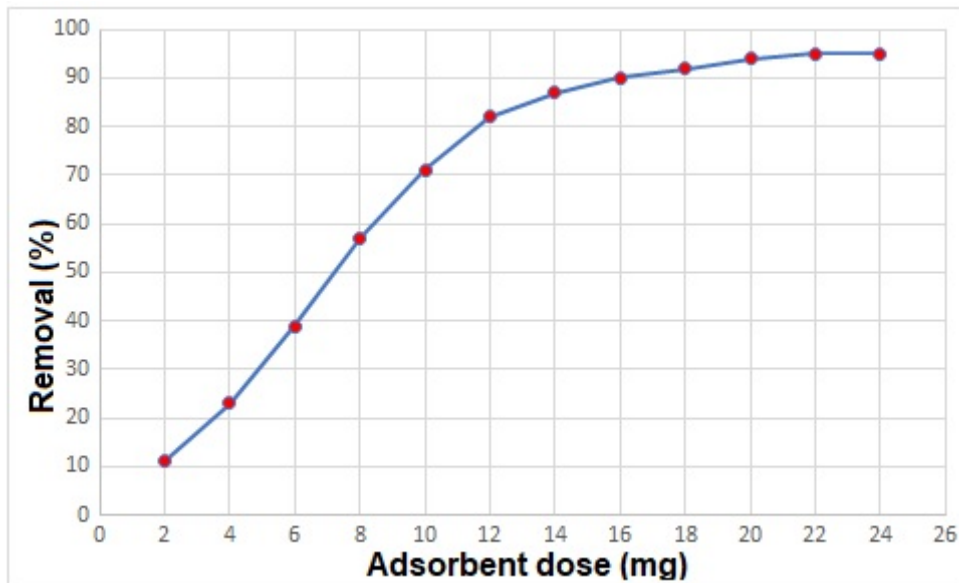
جدول ۱: نتایج BET برای نانوذرات مغناطیسی سنتزی.

Table 1. The BET analysis for nanoparticles.

No	Sample	Special Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Diameter (nm)
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	480	0.803	1.254
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	430	0.755	1.787
3	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -DAQ	378	0.741	1.896

### ۳-۱-۷- تأثیر مقدار جاذب در جذب یون نیکل

به منظور ارزیابی اثر مقدار جاذب بر میزان جذب، رفتار جذبی جاذب در یک محلول ۵۰ میلی لیتری از یون نیکل (غلظت اولیه ۰,۳ mmol/L) در pH=۷ در دمای محیط و در مدت زمان ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از یک دامنه مقداری از ۲-۲۴ میلی گرم جاذب Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-DAQ استفاده شد. همانگونه که از شکل ۹ نمایان می باشد با افزایش مقدار جاذب میزان جذب یون نیکل از محلول افزایش می یابد و بیشینه جذب هنگامی اتفاق می افتد که از ۲۲ میلی گرم جاذب استفاده شود. نتایج حاکی از آن است که افزایش بیشتر در مقدار جاذب (۲۴ میلی گرم) تأثیری در میزان جذب یون نیکل نخواهد داشت (شکل ۹). با توجه به کاهش و ثابت ماندن غلظت یون نیکل، افزایش بیش از اندازه جاذب تأثیری بر میزان جذب نخواهد داشت. با افزایش مقدار جاذب از یک مقدار خاص با توجه به کاهش غلظت یون مورد نظر در محلول، تأثیر بسزایی در افزایش عملکرد جاذب دیده نخواهد شد. همچنین در بعضی موارد افزایش بیش از اندازه جاذب با توجه به نسبت سطح به حجم بالا (ناحیه سطحی ویژه) منجر به کلوخه شدن و افزایش اندازه ذرات و در نتیجه کاهش فعالیت جذبی جاذب خواهد شد.

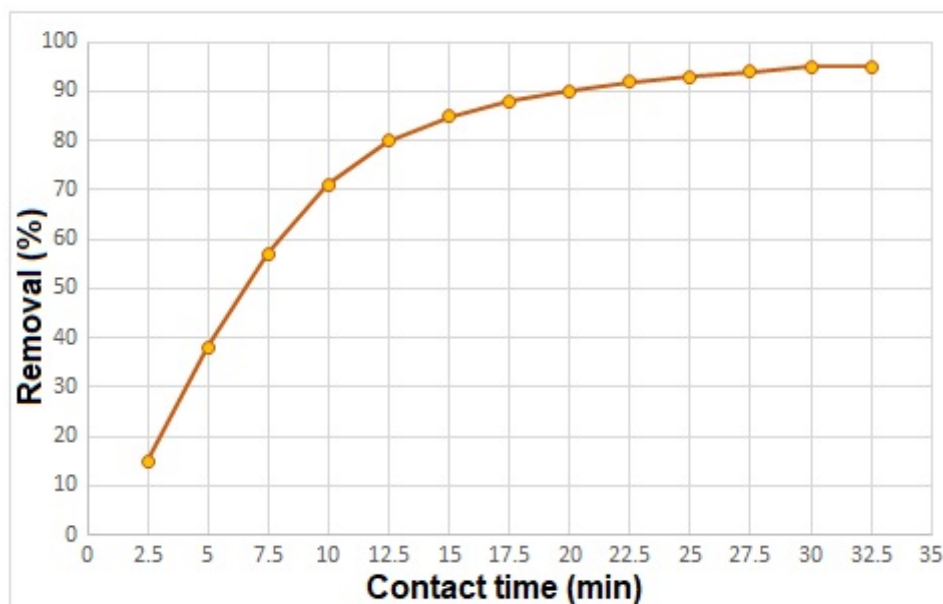


شکل ۹: اثر مقدار جاذب بر جذب یون نیکل

Figure 9. The effect of adsorbent amount on Ni removal.

### ۳-۱-۸- اثر زمان تماس جاذب بر عملکرد جذبی

به منظور ارزیابی تأثیر زمان تماس جاذب، عملکرد جذبی در ۵۰ میلی لیتر محلول یون نیکل (غلظت اولیه ۳ mmol/L) در pH=۷ در بازه زمانی ۲,۵-۳۲,۵ دقیقه و در حضور ۲۲ میلی گرم  $Fe_3O_4@SiO_2-DAQ$  در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها مطابق با نمودار شکل ۱۰ نشان دهنده آن است که با افزایش زمان تماس جاذب میزان جذب یون نیکل دو ظرفیتی از محلول افزایش می‌یابد و بیشترین میزان جذب (۹۵٪) در زمان ۳۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. افزایش بیشتر زمان تماس (۳۲,۵ دقیقه) تأثیری در افزایش میزان جذب از خود نشان نمی‌دهد همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس سرعت جذب یون نیکل کاهش می‌یابد که با توجه به اشباع سایت‌های فعال جاذب و کاهش غلظت یون‌های موجود در محلول توجیه پذیر می‌باشد (شکل ۱۰).

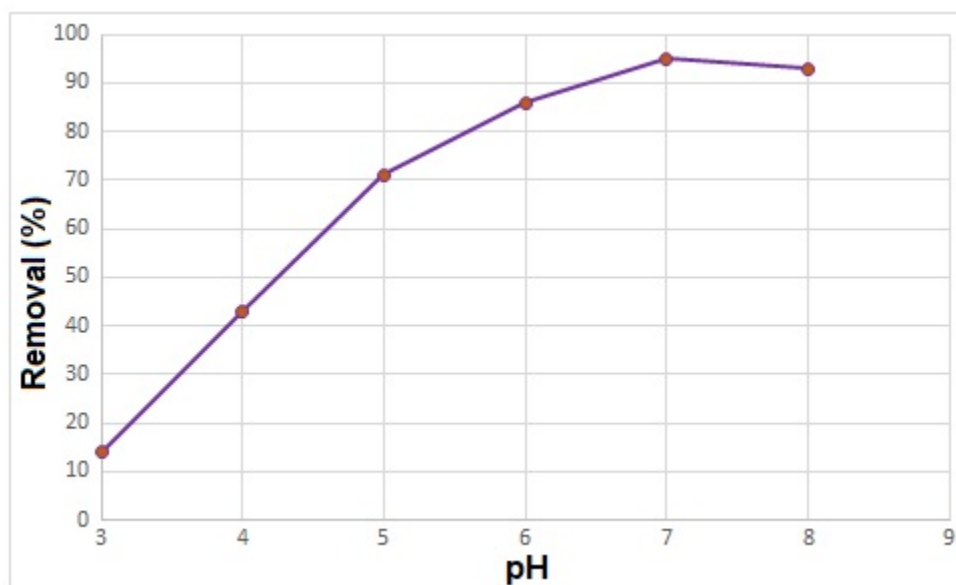


شکل ۱۰: تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب یون نیکل.

Figure 10. The effect of adsorption time on Ni removal.

### ۳-۱-۹- تأثیر pH محلول بر عملکرد جذبی جاذب

از جمله پارامترهای اساسی و مهم در حذف یون‌ها، pH محلول می‌باشد که تعیین‌کننده شکل غالب یون فلزی و تغییر بار سطحی جاذب می‌باشد. از این رو بهینه‌سازی pH به عنوان یک عامل مؤثر در جذب یون‌های فلزی حائز اهمیت می‌باشد. در pH‌های پایینتر از ۷ در بازه pH ۳-۷، گروه‌های هیدروکسیل جاذب پروتونه می‌گردند و به دنبال آن با ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های نیکل با بار مثبت و سایت‌های مثبت جاذب، جذب یون نیکل کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار pH، قدرت کئوردیناسیون هترواتم‌های جاذب با یون‌ها افزایش می‌یابد که منجر به حذف راحت‌تر و مؤثرتر یون‌های نیکل از محلول می‌شود. در pH = ۷ ماکزیمم در صد جذب ۹۵٪ در حضور ۲۲ میلی‌گرم جاذب (۵۰ میلی‌لیتر محلول، غلظت اولیه یون نیکل ۰.۳ mmol/L) انجام می‌شود. با افزایش میزان pH به بالای ۷ با توجه به تبدیل یون‌های نیکل به نمک‌های هیدروکسی و ایجاد رسوب، کاهش در میزان جذب مشاهده می‌شود (شکل ۱۱). از اینرو مناسب‌ترین pH به منظور عملکرد جذبی مناسب جاذب در ۷ اتفاق می‌افتد.



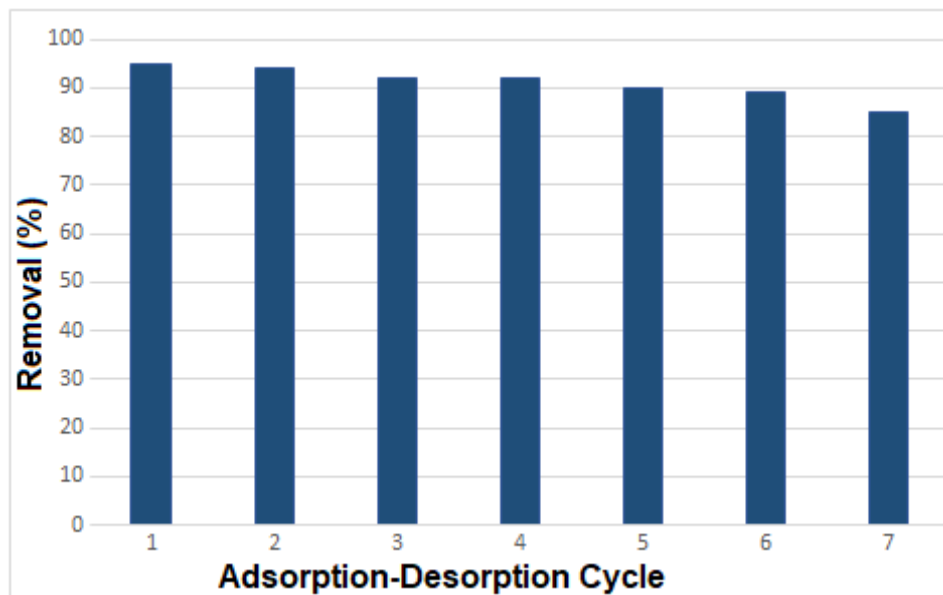
شکل ۱۱: تأثیر pH محلول بر میزان جذب یون نیکل توسط جاذب

Figure 11. The pH effect on Ni removal.

### ۳-۱-۱۰- قابلیت بازیابی جاذب

قابلیت بازیابی و استفاده مجدد جاذبها با توجه به مسائل زیست محیطی، اقتصادی و شیمی سبز بسیار مهم و حائز اهمیت میباشد. از اینرو قابلیت بازیابی جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-DAQ}$  در جذب یون نیکل از محلول تحت شرایط بهینه جذب (غلظت اولیه  $0.3 \text{ mmol/L}$  یون نیکل، دوز جاذب  $22 \text{ mg}$ ، حجم محلول:  $50 \text{ ml}$ ،  $\text{pH}=7$ ، دمای محیط) مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. همانگونه که از نمودار شکل ۱۲ مشخص میباشد بازیابی و استفاده مجدد جاذب در ۷ مرتبه چرخه متوالی جذب-واجذب کاهش محسوس را در میزان جذب یون نیکل ایجاد نمیکند و جاذب همچنان فعالیت بالایی را از خود نشان میدهد. پس از انجام فرآیند جذب، جاذب با استفاده از یک مگنت جداسازی و با کاربرد یک محلول  $\text{HCl } 1\text{M}$  شویش داده شده و در نهایت در دمای  $70^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت خشک گردید تا آماده استفاده در چرخه های متوالی جذب-واجذب شود.

همانگونه که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمایان می‌باشد نانوجاذب سنتزی دارای اندازه ذرات حدود ۵۵ نانومتر می‌باشد و با توجه به اندازه کوچک ذرات و مطابق با نتایج BET داری سطح ویژه بالا و نسبت سطح به حجم بالا بوده که منجر به ایجاد قابلیت ویژه در افزایش عملکرد جذبی خواهد شد. با انجام فرآیندهای جذب-واجذب متوالی اگر چه با توجه به فعالیت سطحی و سطح ویژه بالا احتمال کلوخه شدن و افزایش اندازه ذرات وجود دارد اما این تغییرات تأثیر محسوسی در فعالیت جاذب ایجاد نخواهد کرد و همچنان جاذب سنتزی عملکرد عالی در جذب یون نیکل از خود نشان می‌دهد. بنابراین خاصیت بارز در جاذب سنتزی، اندازه ذرات کوچک و نسبت سطح به حجم بالا ( سطح ویژه بالا) می‌باشد که منجر به تقویت عملکرد جذبی در چرخه های متوالی فرآیند جذب-واجذب خواهد شد. با افزایش تعداد چرخه های متوالی جذب-واجذب و بطور ویژه در چرخه هفتم و با توجه به خصوصیات بارز نانوذرات، تجمع و کلوخه شدن در نتیجه افزایش اندازه ذرات حادث می‌گردد که منجر به کاهش ناحیه سطح ویژه و کاهش محسوس‌تر در فعالیت جذبی خواهد شد.



شکل ۱۲: قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در چرخه های متوالی جذب-واجذب.

Figure 12. The capability of adsorption recycling for sequential adsorption-desorption cycle.

### ۳-۱-۱۱- عملکرد جاذب پیشنهادی از نقطه نظر ظرفیت جذب

در این بخش از تحقیق جاذب پیشنهادی از نقطه نظر ظرفیت جذب با سایر مطالعات انجام شده در حیطه دانش استخراج فاز جامد نیکل مورد قیاس قرار گرفته است. همانطوری که از نتایج جدول زیر قابل بحث و بررسی است، جاذب پیشنهادی از نظر میزان جذب کارایی بسیار بالا و در بسیاری موارد بهتر از سایر جاذب های تجاری را دارا می باشد.

جدول ۲: مقایسه ظرفیت جذب نیکل برای جاذب پیشنهادی در قیاس با مقالات پیشین.

Table 2. The comparison in between the adsorption capacity of nickel removal for presented adsorbent and previously published literature.

No	Adsorbent	Adsorption capacity (m <sup>2</sup> /g)	Ref.
1	Modified activated carbon	0.56	[28]
2	Imprinted silica sorbent	12.61	[29]
3	Ionic imprinted polymer	15.70	[30]
4	Ion imprinted polymer	21.6	[31]
5	Ambersorb-572 with EDTA	11.76	[32]
6	Multiplexed colorimetric-SPE	28.9	[33]
7	Modified silica gel by gallic acid	4.62	[34]
8	Amberlite XAD-16 resin	27.01	[35]
9	MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO	4.78	[36]
10	Presented adsorbent	36.6	کار حاضر

### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانو ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4@ SiO_2$  توسط مولکولهای آنتراکوئینون عامل دار، سنتز و تعیین مشخصه گردید. نانوذرات سنتز شده برای جذب یون نیکل از محلولهای آبی مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای کلیدی جذب نظیر میزان جاذب و pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که این نانو جاذب با داشتن ویژگی هایی همچون تخلخل بالا (نسبت سطح به حجم بالا) و داشتن قدرت کوردینانسیون بالا در جذب فلز نیکل بسیار موثر می باشد. این جاذب قادر است در مدت زمان ۳۵ دقیقه نیکل را با درصد جذب ۹۶٪ از محلول آبی جذب نماید. باتوجه به امکان جداسازی نانو جاذب مغناطیسی توسط آهنربا این امکان را فراهم می گردد که این نانوجاذب برای کاربردهای صنعتی با استفاده از درام مگنتیک مورد استفاده قرار گیرد.

۱. 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: 20-33 .
۲. Das, P. N., Jithesh, K., & Raj, K. G. (2021). 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(11): 10 .
۳. Esmaeilpour, M., & Ghahraman Afshar, M. (2023). Magnetic Nanoadsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions. *Applied Chemistry* .
۴. Esmaeilpour, M., Ghahraman Afshar, M., & Kazemnejadi, M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> nanoparticles for removal of lead (II) from aqueous solutions. *Applied Chemistry*, 18(66): 125-146 .
۵. 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 .
۶. Ghahraman Afshar, M., & Esmaeilpour, M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles for removal of cadmium(II) from aqueous solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*: - doi:10.22034/ijche.2023.359408.1233
۷. Hojamberdiev, M ,Daminova, S. S., Kadirova, Z. C., Sharipov, K. T., Mtaló, 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 .
۸. Zeng, T., Yu, Y., Li, Z., Zuo, J., Kuai, Z., Jin, Y., . . . Peng, C. (2019). 3D MnO<sub>2</sub> nanotubes@ reduced graphene oxide hydrogel as reusable adsorbent for the removal of heavy metal ions. *Materials Chemistry and Physics*, 231: 105-108 .
۹. Asgharinezhad, A. A. A., Esmaeilpour, M., & Afshar, M. G. (2023). Synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for heavy metal ion removal from aqueous solution .
۱۰. Esmaeilpour, M., & Afshar, M. G. (2024). Magnetic Nanoadsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions. *Journal of Applied Chemistry*, 18(69): 11-20 .
۱۱. 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 .
۱۲. Ghahraman Afshar, M., Esmaeilpour, M., & Faghihi, M. (2023). Technical-economic evaluation of the proposed solutions to modify the pattern of water consumption in Tarasht power plant. *Iranian Chemical Engineering Journal*: - doi:10.22034/ijche.2023.369608.1252
۱۳. Ghahraman Afshar, M., Azimi, M., Habibi, N., & Esmaeilpour, M. (2023). Providing Operational Solution to Reduce Water Consumption of Cooling Water Cycle in Montazer Ghaem Power Plant by Chemical Modification of Clarifier Water. *Iranian Chemical Engineering Journal*: - doi:10.22034/ijche.2023.405752.1331
۱۴. Gupta, V., & Nayak, A. (2012). Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Chemical engineering journal*, 180: 81-90 .
۱۵. Wang, L., Hu, D., Kong, X., Liu, J., Li, X., Zhou, K., . . . Zhou, C. (2018). Anionic polypeptide poly (γ-glutamic acid)-functionalized magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-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 .
۱۶. Esmaeilpour, M., Larimi, A ,Ghahramanafshar, M., & Faghihi, M. (2023). Ethylenediaminetetraacetic acid coated Fe<sub>3</sub> O<sub>4</sub> @ SiO<sub>2</sub> nanocomposite: An effective adsorbent for the removal of copper ions from aqueous system. *Applied Chemistry*, 17(65): 45-54 .
۱۷. 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 .
- 18 Pankratova, N., Crespo, G. A., Afshar, M. G., Crespi, M. C., Jeanneret, S., Cherubini, T., . . . Bakker, E. (2015). Potentiometric sensing array for monitoring aquatic systems. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17. 914-916 : (o)
- 19 Larimi, A., Esmailpour, M., Ghahraman Afshar, M., Faghihi, M., & Asgharinezhad, A. (2021). EDTA-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> magnetic nanoadsorbent for divalent cadmium removal from aqueous solutions. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 5(3): 95-106 .
- 20 Dorokhin, D., Crespo, G. A., Afshar, M. G., & Bakker, E. (2014). A low-cost thin layer coulometric microfluidic device based on an ion-selective membrane for calcium determination. *Analyst*, 139(1): 48-51 .
- 21 Ghahraman Afshar, M., Esmailpour, M., Larimi, A., & Asgharinezhad, A. (2024). Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic Nanoadsorbent for Removing Zn<sup>2+</sup> Ions from Aqueous Solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*: - doi:10.22034/ijche.2024.433533.1385
- 22 Esmailpour, M., Ghahraman Afshar, M., Noroozi Tisseh, Z., & Ghahremanzadeh, R. (2023). Evaluation of the Performance of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 doi:10.22034/ijche.2023.361493.1242
- 23 Afshar, M. G., Crespo, G. A., & Bakker, E. (2016). Thin - Layer Chemical Modulations by a Combined Selective Proton Pump and pH Probe for Direct Alkalinity Detection. *Angewandte Chemie*, 127(28): 8228-8231 .
- 24 Sardarian, A. R., Abbasi, F., & Esmailpour, M. (2023). Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Zein nanocomposites decorated with copper (II) as an efficient, durable, and biocompatible reusable catalyst for click synthesis of novel fluorescent 1, 4-disubstituted-1, 2, 3-triazoles in water. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 36: 101256 .
- 25 Bloom, H., Briggs, L., & Cleverley, B. (1991). Physical properties of anthraquinone and its derivatives. Part I. Infrared spectra. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*: 178-185 .
- 26 Sharghi, H., Beyzavi, M. H., Safavi, A., Doroodmand, M. M., & Khalifeh, R. (2009). Immobilization of porphyrinatocopper nanoparticles onto activated multi - walled carbon nanotubes and a study of its catalytic activity as an efficient heterogeneous catalyst for a click approach to the three - component synthesis of 1, 2, 3 - triazoles in water. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 351(14 - 15): 2391-2410 .
- 27 Mohsen, E., Jaber, J., Mehdi, M. A., & Fatemeh, N. D. (2014). Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>-polymer-imid-Pd magnetic porous nanospheres and their application as a novel recyclable catalyst for Sonogashira-Hagihara coupling reactions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 11: 499-510 .
- 28 Ghaedi, M., Ahmadi, F., & Soylak, M. (2007). Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples. *Journal of hazardous materials*, 147(1-2): 226-231 .
- 29 Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q., & Hu, Z. (2006). Selective solid-phase extraction of nickel (II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. *Analytica chimica acta*, 577(2): 225-231 .
- 30 Otero-Romaní, J., Moreda-Pineiro, A., Bermejo-Barrera, P., & Martin-Esteban, A. (2008). Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater. *Analytica chimica acta*, 630(1): 1-9 .
- 31 Saraji, M., & Yousefi, H. (2009). Selective solid-phase extraction of Ni (II) by an ion-imprinted polymer from water samples. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3): 1152-1157 .
- 32 Baytak, S., & Türker, A. R. (2006). Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA. *Journal of hazardous materials*, 129(1-3): 130-136 .
- 33 Gazda, D. B., Fritz, J. S., & Porter, M. D. (2004). Multiplexed colorimetric solid-phase extraction: determination of silver (I), nickel (II), and sample pH. *Analytical chemistry*, 76(16): 4881-4887 .
- 34 Xie, F., Lin, X., Wu, X., & Xie, Z. (2008). Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 74(4): 836-843 .

- .۳۵ Elci, L., Soylak, M., Uzun, A., Büyükpatır, E., & Doğan, M. (2000). Determination of trace impurities in some nickel compounds by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction using Amberlite XAD-16 resin. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 368: 358-361 .
- .۳۶ Vellaichamy, S., & Palanivelu, K. (2011). Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. *Journal of hazardous materials*, 185(2-3): 1131-1139 .