

Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles functionalized with glucosamine molecules as an effective and recyclable magnetic adsorbent to remove Zn²⁺

Mohsen Esmailpour*¹, Majid Ghahraman Afshar*¹, Milad Kazemnejadi², Abbas Yousefpour¹

¹*Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran*

²*Polymer Chemistry Lab, Chemistry Department, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran*

Corresponding author: mesmaeilpour@nri.ac.ir

Abstract

In the current research, Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles were synthesized and functionalized with cyanuric chloride and glucosamine molecules as an effective adsorbent in removing Zn²⁺ ions. These nanoparticles were synthesized by using co-precipitation and Stober synthetic methods. Investigation of the structure, morphology and size of synthetic adsorbent particles were examined using X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric analysis (TGA), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR), Transmission electron microscopy (TEM), Vibrating sample magnetometer (VSM) and Particle size distribution (DLS). Afterwards, adsorbent dosage, contact time and pH of the solution were optimized in order to obtain the best adsorption capacity. The maximum removal of Zn²⁺ was obtained with the 60 ml of solution in the presence of 20 mg of adsorbent at pH=7 (initial concentration 0.55 mmol/L) with contact time of 16 minutes. Also, the effect of pH on the adsorption rate in the range of 3-8 shows that with increasing pH, the amount of Zn²⁺ ions absorption increases and the maximum absorption performance was observed at pH=7. Also, the desorption of Zn²⁺ ions was done by using HCl solution (0.1 mmol/L), which provides the ability to recycle and reuse the adsorbent in consecutive adsorption-desorption processes (8 times) without serious reduction in adsorption activity.

Keywords: Magnetic Nanoparticles, Glucosamine, Adsorption, Zinc ion, Recovery Capability,

نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با مولکول های گلوکز آمین به عنوان یک جاذب مغناطیسی مؤثر و قابل بازیافت به منظور حذف Zn^{2+}

محسن اسماعیل پور*^۱، مجید قهرمان افشار^۱، میلاد کاظم نژادی^۲، عباس یوسف پور^۱

^۱گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

^۲آزمایشگاه شیمی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

آدرس ایمیل نویسنده مسئول: mesmaeilpour@nri.ac.ir

چکیده

در پژوهش حاضر با بکارگیری روش های هم رسوبی و اشتوبر نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ سنتز شدند و پس از عامل دار شدن با مولکول های سیانوریک کلرید و گلوکز آمین به عنوان یک جاذب مؤثر در حذف یون های Zn^{2+} مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. بررسی ساختاری، ریخت شناسی (شکل ظاهری) و اندازه ذرات جاذب سنتزی با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، توزیع اندازه ذرات (DLS)، آنالیز توزین حرارتی (TGA)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) انجام گرفت. سپس بهینه سازی دوز جاذب، مدت زمان تماس و pH محلول انجام گرفت که نتایج نشان دهنده آن است که هنگامی که فرایند جذبی در حضور ۲۰ mg جاذب، pH=۷ در ۶۰ mL محلول (غلظت اولیه ۰٫۵۵ mmol/L) و در زمان تماس ۱۶ min انجام می گیرد منجر به جذب ماکزیمم یون های Zn^{2+} (۹۳٪) از محلول خواهد شد. همچنین تأثیر pH بر میزان جذب در دامنه ۳-۸ نشان می دهد که با افزایش میزان pH مقدار جذب یون های Zn^{2+} افزایش می یابد و ماکزیمم عملکرد جذبی در شرایط با pH=۷ مشاهده شد. همچنین، واجذب یون های Zn^{2+} با بکارگیری محلول HCl (۰٫۱ mmol/L) انجام گرفت که قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب در فرآیندهای متوالی جذب-واجذب (۸ مرتبه) را بدون کاهش جدی در فعالیت جذبی فراهم می سازد.

واژه های کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، گلوکز آمین، جذب، یون روی، قابلیت بازیابی

۱-مقدمه

امروزه یون های فلزی سنگین با توجه به سمیت و سرطان زا بودن، پایداری بالا و قابلیت تجمع زیستی در مواد غذایی تهدید جدی و اساسی برای موجودات زنده و سلامتی انسان ها به حساب می آیند. این فلزات حتی در غلظت های ناچیز منجر به ایجاد مشکلات جدی شده و از اینرو به طور قابل توجهی مورد توجه جامعه جهانی واقع شده اند. کارخانجات شیمیایی نظیر کودسازی، خمیر کاغذ، پتروشیمی و پالایشگاه ها منجر به ایجاد

فاضلاب‌ها و پساب‌های حاوی یون‌های فلزی سنگین شده که اثرات سمی و مخربی بر محیط پیرامون خود بجا خواهند گذاشت [۱؛ ۲].

بنابراین از روش‌های متعددی از جمله تبادل یونی، جذبی، فیلتراسیون، جداسازی غشایی، اسمز معکوس و جذب زیستی به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین در سالیان اخیر استفاده شده است. از بین روش‌های ذکر شده در بالا، استفاده از روش‌های جذبی بخاطر ویژگی‌هایی نظیر قابلیت بکارگیری از ترکیبات متنوع زیست‌سازگار، هزینه‌های اقتصادی و پایین مراحل سنتزی جذاب، تأثیرگذاری یکنواخت، مؤثر و توانایی در حذف غلظت‌های پایین یون‌های فلزی بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. فلزات سنگین با توجه به تجزیه‌ناپذیری، تجمع‌پذیری در بافت‌ها و مقاومت به تغییرات بیولوژیکی در محیط زیست وارد زنجیره غذایی و چرخه حیات شده و با تجمع در بافت‌های چربی موجودات زنده منجر به سمیت و اختلال در متابولیسم موجودات زنده می‌شوند [۳-۵].

از جمله یون‌های فلزی سنگین که عوارض ناشی از آن در گزارش‌های مختلف به آن اشاره شده است روی (Zn) می‌باشد. عنصر Zn با تجمع در بافت موجودات زنده منجر به اختلال در عملکرد اعضا بدن و سرانجام مرگ می‌شود. از جمله عوارض ناشی از فلز Zn می‌توان به فیروز ریه، بسته شدن مجاری غدد چربی، تاول، اگزما، زخم‌های پوستی و کاهش وزن کبد اشاره کرد [۶-۸].

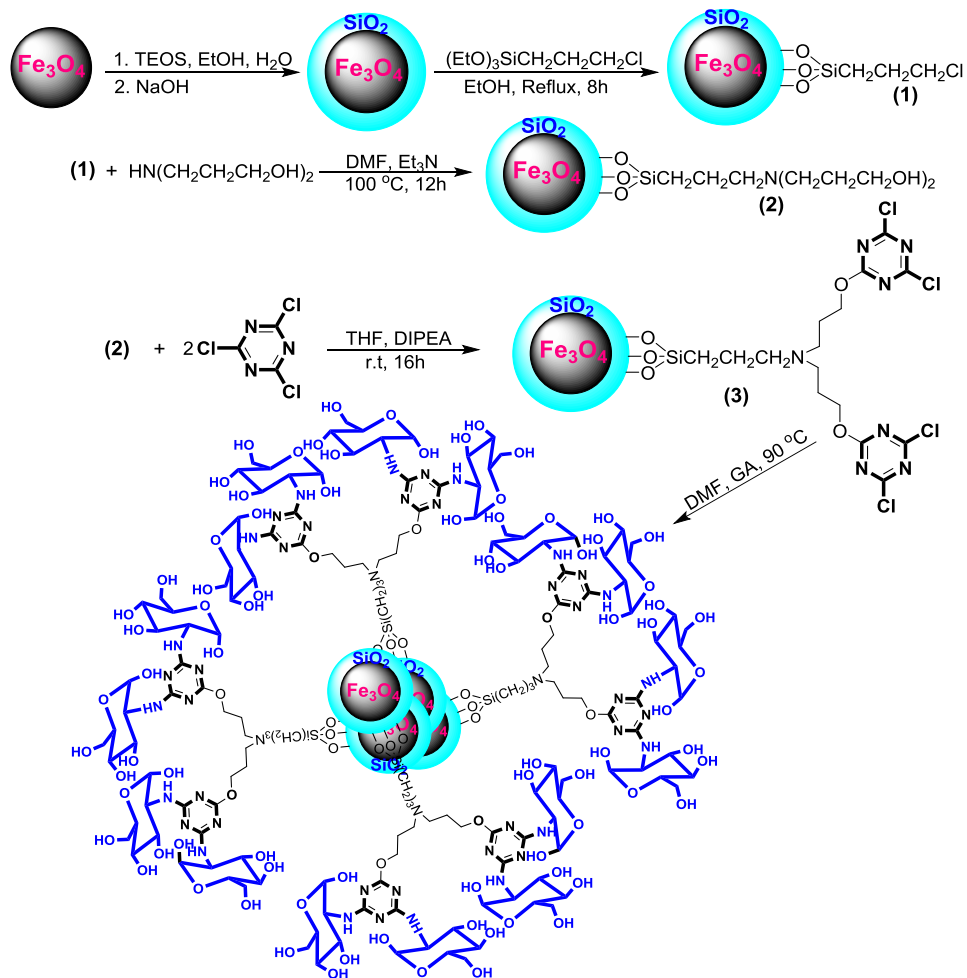
نانوجاذب‌ها از مباحث داغ روز در حوزه جذب یون‌های فلزی هستند. امروزه نانوذرات اکسید آهن با توجه به خصوصیات منحصر به فردشان و وجود اثرات کوانتومی در زمینه‌های گوناگون نظیر تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، آزاد سازی دارو، سنسورهای گازی، کاتالیزورها، تبادل‌گرهای یونی و نانوجاذب‌ها پیدا کرده‌اند. از میان نانوذرات اکسید آهن، نانوذرات مغناطیسی مگنتیت (Fe_3O_4) به دلیل خصوصیات فیزیکی بی‌نظیرشان از قبیل خصلت مغناطیسی بالا، نسبت سطح به حجم بالا، کوچکی ذرات، سمیت پایین و قابلیت جداسازی آسان با استفاده از میدان مغناطیسی در میان محققان مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این وجود این نانوذرات اکسیدی بخاطر فعالیت‌های سطحی بالا تمایل زیادی به انباشتگی و کلوخه شدن دارند که منجر به کاهش فعالیت آنها خواهد شد [۹؛ ۱۰].

همچنین محیط اسیدی منجر به تخریب و انحلال نانوذرات اکسیدی Fe_3O_4 خواهد شد و از طرف دیگر این نانوذرات در حضور اکسیژن هوا اکسید و تخریب می‌شوند. یکی از راهکارهای مؤثر در راستای حذف این معضلات و مشکلات، بکارگیری پوشش‌ها و پایدارکننده‌های سطحی می‌باشد که از تجمع، انباشتگی و تخریب این نانوذرات در محیط‌های مختلف جلوگیری می‌کند. امروزه از نانوپوشش‌های مختلف به منظور سنتز ساختار هسته-پوسته استفاده می‌شود که از جمله این ساختارهای کامپوزیتی می‌توان به $Fe_3O_4@Carbon$ ، $Fe_3O_4@MOF$ ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@Polymer$ اشاره کرد [۱۱-۱۴].

از میان پایدارکننده‌های سطحی، استفاده از لایه سیلیکا به عنوان یک پوشش مناسب که مانع از تماس بین نانوذرات می‌شود به شدت مورد توجه محققین قرار گرفته است. این نانوذرات سیلیکا بخاطر ویژگی‌های قابل توجه از جمله توزیع اندازه ذرات بسیار کم، ناحیه سطحی بالا و قابلیت اصلاح سطحی آسان توجه زیادی را به

خود جلب کرده‌اند. همچنین، وجود گروه‌های هیدروکسی بروی سطح سیلیکا امکان اتصال مولکول‌های عاملی متعدد را در راستای کاربردهای گوناگون امکان‌پذیر می‌سازد. بنابراین ساختار هسته-پوسته به عنوان یکی از ساختارهای اساسی و مهم در نانوذرات شناخته می‌شود. این نانوذرات به روش‌های مختلفی از قبیل سل-ژل، قالب‌گیری نرم مانند میسل، قالب‌های فداشونده جانشینی، قالب‌گیری سخت رسوب بخار شیمیایی، دندریمر و میکروامولسیون تولید می‌شوند. در این نوع نانو ساختارها، اتم‌های سطحی نقش اساسی را ایفا کرده و اتم‌های موجود در مرکز نانوتوده تأثیر عملکردی مستقیمی ندارند. از طرف دیگر با عامل‌دار کردن نانو ساختارهای هسته-پوسته می‌توان ویژگی‌هایی از قبیل آبگریزی سطحی، زیست‌سازگاری و قابلیت پیوند آن‌ها با مولکول‌های زیستی را بهبود بخشید [۲۰-۱۵].

از اینرو با توجه به اهمیت نانوذرات هسته-پوسته عامل‌دار شده به عنوان نانوجاذب و لزوم حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی، در این پژوهش ابتدا نانوذرات هسته-پوسته با استفاده از روش‌های هم‌رسوبی و اشتوبر سنتز شدند. پس از عامل‌دار کردن این نانوذرات با سیانوریک کلرید و گلوکز آمین و سنتز نانوجاذب مورد نظر، ویژگی‌های ساختاری نانوجاذب سنتزی مرحله به مرحله با بکارگیری آنالیزهای XRD, EDX, FT-IR, VSM, TGA, TEM و FE-SEM مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. سرانجام، بهینه سازی مقدار جاذب، تأثیر زمان تماس بر میزان جذب، pH، قابلیت بازیافت و عملکرد جاذب در چرخه‌های متوالی جذب-و جذب مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج نشان می‌دهد که پایداری بالای جاذب سنتزی، جداسازی آسان، سرعت جذب و ظرفیت جذب بالا، استفاده از مقادیر کم نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA$ ، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد منجر می‌شود که نانوجاذب سنتزی به عنوان یک جاذب مؤثر و قدرتمند به منظور حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها شناخته شود [۲۴-۲۱].



طرح ۱: فرایند سنتز مولکول‌های گلوکزآمین ساپورت شده بر روی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$

Scheme 1: Synthesis process of glucosamine molecules supported on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles.

۲- مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد نیاز سنتز جاذب و ارزیابی فرایند جذبی از شرکت مرک خریداری شدند. بر سی پایداری حرارتی نمونه‌های سنتزی با دستگاه آنالیز توزین حرارتی (TGA, Perkin Elmer instrument) تحت گاز N_2 و سرعت $20^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام گرفت. از آنالیز پراش اشعه ایکس (Philips scanning electron microscopy, XRD) به منظور بررسی ساختاری نمونه‌های سنتزی در طول موج 1.5418 nm استفاده شد. بررسی خواص مغناطیسی نمونه‌های سنتزی با دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM, Meghnatis Daghigh Kavir Co., Iran) انجام گرفت. بررسی ساختاری مرحله به مرحله نمونه‌های سنتزی با استفاده از دستگاه Shimadzu FT-IR 8300 انجام گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, HITACHI S-4160) به منظور بررسی و ارزیابی ریخت شناسی نمونه‌های سنتزی استفاده شد. به منظور بررسی نوع عنا صر موجود در نانوجاذب از دستگاه پراش انرژی پرتو ایکس (Philips scanning electron

HORIBA-LB550 (microscopy EDX) استفاده شد. بررسی توزیع اندازه ذرات با بکارگیری دستگاه TEM, Philips EM208) به منظور بررسی و ارزیابی ریخت‌شناسی و اندازه نمونه‌های سنتزی استفاده شد. تعیین غلظت یون‌های Zn^{2+} موجود در محلول با بکارگیری دستگاه Varian, Vista-pro (پلاسمای جفت شده القایی) انجام گرفت.

۲-۱- سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با گلوکز آمین

به منظور سنتز این نانوذرات از روش هم‌رسوبی استفاده شد. در ابتدا، ۱٫۳g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۴٫۸mmol)، ۱g پلی‌وینیل الکل (PVA, 15000) و ۰٫۹g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۴٫۵mmol) به ۳۰mL آب مقطر اضافه شد و مخلوط مورد نظر برای مدت ۵h در دمای $80^\circ C$ تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس قطره به قطره هگزامتیلن تتراآمین (HMTA) با غلظت ۱mol/L به مخلوط واکنش اضافه شد تا هنگامی که pH به ۱۰ برسد. پس از ۱۵min چرخش مکانیکی، مخلوط به مدت ۲h در دمای $60^\circ C$ قرار گرفت. نانوذرات سیاه رنگ Fe_3O_4 سنتزی با بکارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و پس از شستشوی چندین باره با آب و اتانول، سرانجام در دمای $80^\circ C$ به مدت ۱۰h خشک شدند [۲۵]. سپس از روش اشتوبر به منظور سنتز نانوذرات هسته-پوسته استفاده گردید. از اینرو در ابتدا ۰٫۵g Fe_3O_4 به مخلوطی از ۵۰mL اتانول، ۵mL آب مقطر و ۵mL NaOH (10W%) اضافه شد. به مخلوط مورد نظر تترااتوکسی سیلان (TEOS) به مقدار ۰٫۲mL قطره به قطره اضافه شد و به مدت ۰٫۵h تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2$ با مگنت جدا سازی، با آب و اتانول شسته و به مدت ۱۰h در دمای $80^\circ C$ خشک شدند [۱۵]. به منظور سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$ ۱g از نانوذرات هسته-پوسته مرحله قبل در ۲۰mL اتانول با بکارگیری امواج فراصوت پراکنده شدند. پس از اضافه کردن ۰٫۵mL ۳۰-کلرو متوکسی پروپیل سیلان (میلی مول)، این مخلوط به مدت ۱۲h تحت شرایط رفلاکس (بازروانی) قرار گرفت. پس از جداسازی مغناطیسی، این ذرات سنتزی چندین مرتبه با اتانول و آب شسته و سرانجام به مدت ۶h در دمای $60^\circ C$ خشک شدند [۲۶؛ ۲۷]. سپس به منظور سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-N(OH)_2$ ۰٫۴mL ۳۰-۳-هیدروکسی-پروپیل آمین-پروپان-۱-ال (۳mmol) به ۰٫۴mL تری اتیل آمین (۳mmol) و ۲۰mL دی‌متیل فرمامید اضافه شد و به مدت ۲h در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس به مخلوط حاصل، $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$ به میزان ۱g افزوده و به مدت ۱۲h در دمای $100^\circ C$ تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $(Fe_3O_4@SiO_2-N(OH)_2)$ پس از جداسازی مغناطیسی، با اتانول و آب شسته و سرانجام در دمای $70^\circ C$ به مدت ۲h خشک شدند. سپس به منظور سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با سیانوریک کلرید، در ابتدا مخلوط واکنش حاصل از ۱mL دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین (DIEA، ۶ میلی مول)، ۱۵mL دی‌متیل فرمامید و ۱g نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-N(OH)_2$ با استفاده از امواج فرا صوت پراکنده شدند. سپس ۱٫۱g سیانوریک کلرید (TCT، ۶mmol) به مخلوط حاصل اضافه شد و این مخلوط به مدت ۱۶h در دمای محیط تحت همزدن مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2-TCT$ با بکارگیری میدان مغناطیسی

جداسازی، با اتانول و آب شسته و سرانجام در دمای 70°C به مدت ۴h خشک شدند. سرانجام از امواج فراصوت به منظور پراکنده کردن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ (۱g) در ۲۰mL دی‌متیل فرمامید استفاده شد. سپس ۰,۷۵g گلوکزآمین افزوده و به مدت ۶h در دمای 80°C تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سرانجام نانوذرات سنتزی ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$) با مگنت مغناطیسی جداسازی، با اتانول گرم شسته و در دمای 60°C خشک شدند.

۲-۲- رفتار وابسته به زمان نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ در جذب یون‌های Zn^{2+}

رفتار جذبی وابسته به زمان یون‌های Zn^{2+} با بکارگیری ۲۰mg نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ در ۶۰mL محلول یون Zn^{2+} (غلظت اولیه ۰,۵۵ mmol/L) در دمای محیط، $\text{pH}=7$ و در بازه زمانی ۱۸- min مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. سپس نانوجاذب با بکارگیری یک مگنت مغناطیسی جداسازی و مقدار یون‌های باقیمانده در محلول با بکارگیری طیف‌سنجی پلاسما جفت شده القایی مورد بررسی و تحلیل قرار گرفتند.

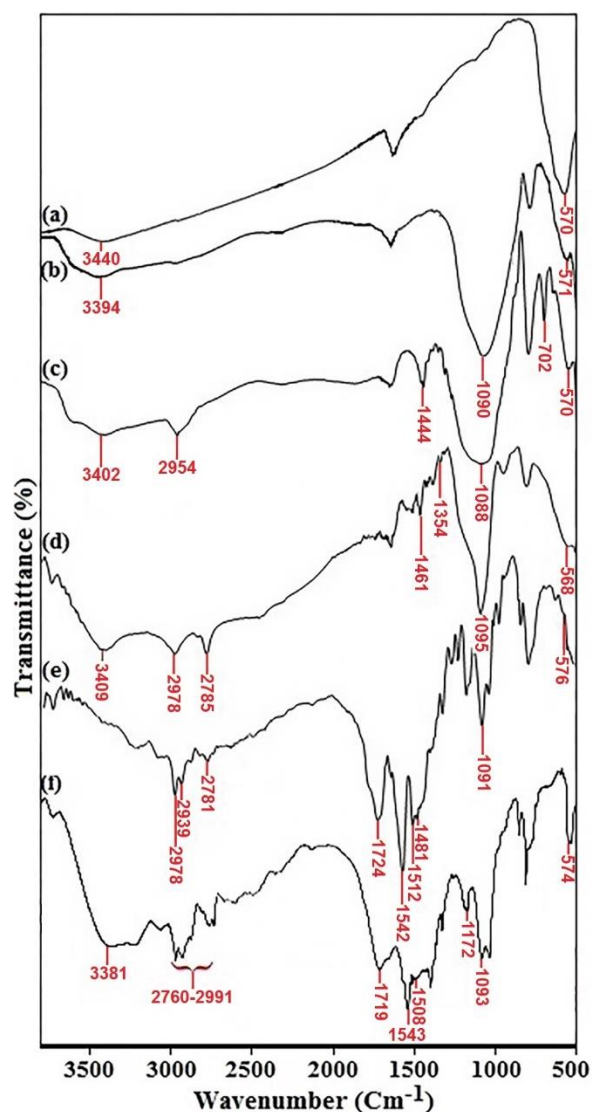
۲-۳- جذب-واجذب یون‌های Zn^{2+} در حضور نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$

رفتار جذبی وابسته به زمان یون‌های Zn^{2+} با بکارگیری ۲۰mg نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ در ۶۰mL محلول یون فلزی (غلظت اولیه ۰,۵۵ mmol/L) در $\text{pH}=7$ و در مدت زمان ۱۶min در دمای محیط مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. پس از پایان فرآیند جذب، نانوجاذب با بکارگیری یک مگنت مغناطیسی جداسازی و محلول باقیمانده با بکارگیری طیف‌سنجی پلاسما جفت شده القایی مورد بررسی قرار گرفت. سپس نانوجاذب جداسازی شده به منظور حذف یون‌های Zn^{2+} با هیدروکلریک اسید ۰,۱ mol/L شسته و در یک آون خلا در دمای 70°C خشک شد که آماده بکارگیری در فرآیندهای متوالی جذب-واجذب شود.

۳- بحث و نتایج

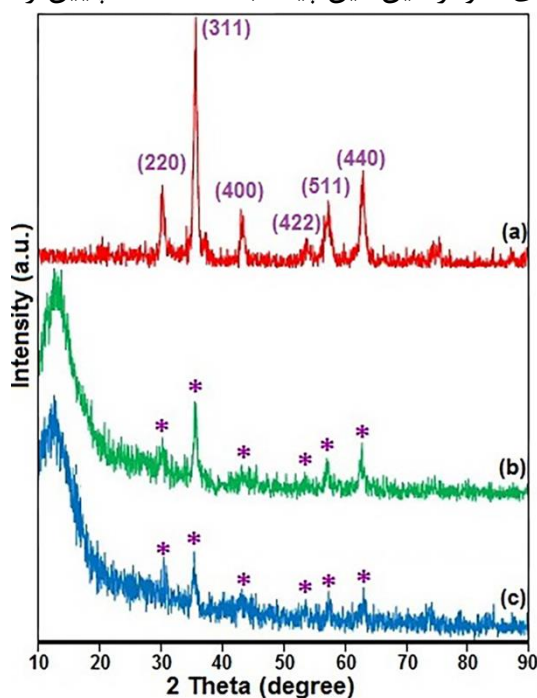
به منظور سنتز مرحله به مرحله جاذب و عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با گلوکزآمین از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR استفاده شد. وجود پیک در ناحیه 570Cm^{-1} که مرتبط با پیوند Fe-O (ارتعاشات کششی) می‌باشد سنتز نانوذرات Fe_3O_4 را تأیید می‌کند (شکل ۱a) [۲۷]. ارتعاشات کششی و خمشی پیوند O-H که به صورت پیک‌هایی در نواحی 3400 و 1620Cm^{-1} مشخص می‌باشند تأییدکننده وجود آب در نمونه‌ها و گروه‌های هیدروکسی سطحی می‌باشند [۲۸]. پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا از طریق پیک‌های جذبی در نواحی 790 (ارتعاشات کششی متقارن) و 1090cm^{-1} (ارتعاشات کششی نامتقارن) که به پیوند Si-O-Si اختصاص دارند سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ را تأیید می‌کند (شکل ۱b) [۲۹]. عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با ۳-کلرو متوکسی پروپیل سیلان از طریق حضور

پیک‌های جذبی در نواحی ۲۹۵۴، ۱۴۴۴ و 702cm^{-1} که به ترتیب اختصاص به ارتعاشات کششی پیوند C-H، ارتعاشات خمشی پیوند C-H و ارتعاشات کششی پیوند C-Cl دارند مورد تأیید می‌باشد (شکل ۱c). حضور پیک‌های جذبی در نواحی ۲۹۷۸-۲۷۸۵ (ارتعاشات کششی C-H)، ۱۴۶۱ (ارتعاشات خمشی پیوند C-H) و 1354cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-O) و همچنین حذف پیک C-Cl تأییدکننده عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$ با ۳- (۳-هیدروکسی-پروپیل-آمین)-پروپان-۱-ال و سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N(OH)}_2$ می‌باشد (شکل ۱d). همچنین سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ از طریق حضور پیک‌های جذبی در نواحی ۱۷۲۴، ۱۵۴۲ و 1512cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=N) در طیف FT-IR نشان داده شده است (شکل ۱e). سرانجام حضور پیک جذبی در 1172cm^{-1} (ارتعاشات کششی پیوند C-N) عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ با مولکول‌های گلوکزآمین و سنتز موفقیت‌آمیز نانوجاذب مورد نظر را نشان می‌دهد (شکل ۱f).



شکل ۱: طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (a) نانوذرات مگنتیت، (b) نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-(OH)}_2$ (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ (f) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ (g).
 Figure 1: FT-IR spectra a) Magnetite, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell NPs, 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) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$.

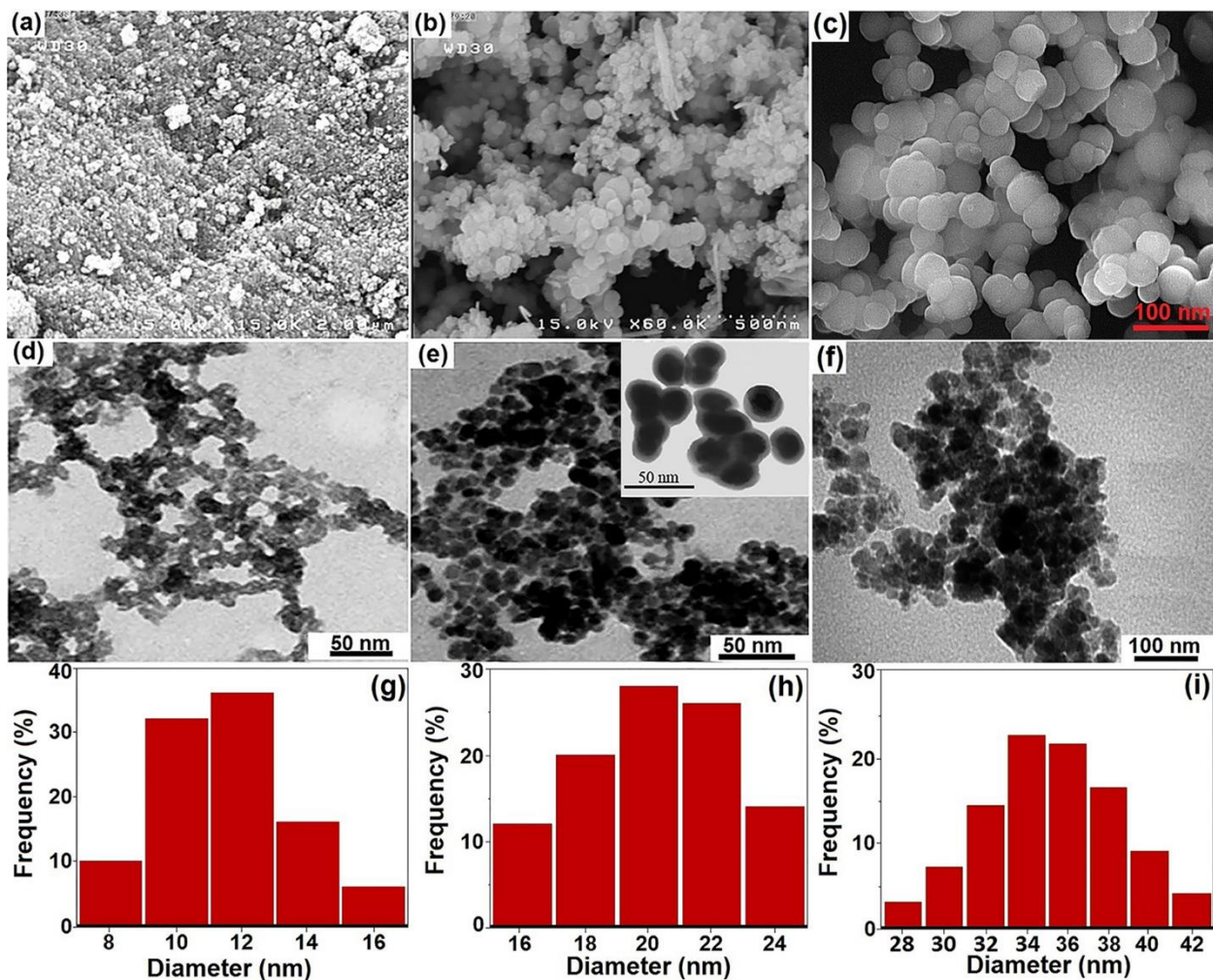
بررسی ساختاری نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ از طریق پراش اشعه ایکس (XRD) انجام گرفت و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. حضور پیک‌ها با اندیس‌های میلر (۴۴۰)، (۴۲۲)، (۴۰۰)، (۳۱۱) و (۲۲۰) که به ترتیب به زاویه پراش های 57.7° ، 53.5° ، 43.8° ، 34.7° و 31.1° اختصاص دارند تأییدکننده حضور نانوذرات مگنتیت با ساختار اسپینل مکعبی (Fd3m) می‌باشند (JCPDS card no. 01-075-0449) (شکل ۲a) [۳۰]. شدت پیک‌ها با پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا کاهش می‌یابد در حالیکه تغییری در موقعیت پیک‌ها ایجاد نمی‌گردد (شکل‌های ۲b,c) [۳۱]. علاوه بر این یک پیک پهن در زاویه $2\theta = 10-20^\circ$ مشخص می‌باشد که اختصاص به سیلیکا بی‌شکل دارد که با عامل دار شدن بیشتر با مولکول‌های گلوکزآمین، این پیک به سمت 2θ پایین‌تر منتقل می‌شود (شکل ۲c).



شکل ۲: آنالیز XRD نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (c) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$.
 Figure 2: XRD analysis of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ nanoparticles.

بررسی و ارزیابی اندازه و ریخت‌شناسی نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه‌های TEM، FE-SEM و DLS انجام گرفت (شکل ۳). تصاویر شکل ۳a و ۳d حضور نانوذرات مگنتیت با توزیع یکنواخت در شکل و اندازه میانگین 10 nm را نشان می‌دهند. برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و

عبوری ساختار کروی شکل با میانگین اندازه ذرات ۱۵-۲۵nm را نشان می‌دهند (شکل‌های e و ۳b). این تصاویر تأییدکننده آن است که ضخامت لایه سیلیکا اطراف نانوذرات Fe_3O_4 حدوداً برابر با ۸nm می‌باشد. برای مولکول‌های گلوکزآمین ساپورت شده بر روی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، تصاویر FE-SEM و TEM و پراکندگی منظم و یکنواخت ذرات با اندازه ۲۵-۴۵ nm را نشان می‌دهند (شکل f و ۳c). برای نانوذرات سنتزی، توزیع اندازه ذرات در شکل ۳g-i نشان داده شده است. نمودارهای توزیع نشان‌دهنده آن است که میانگین اندازه ذرات برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ به ترتیب برابر با ۲۰، ۱۲ و ۳۴nm می‌باشند.

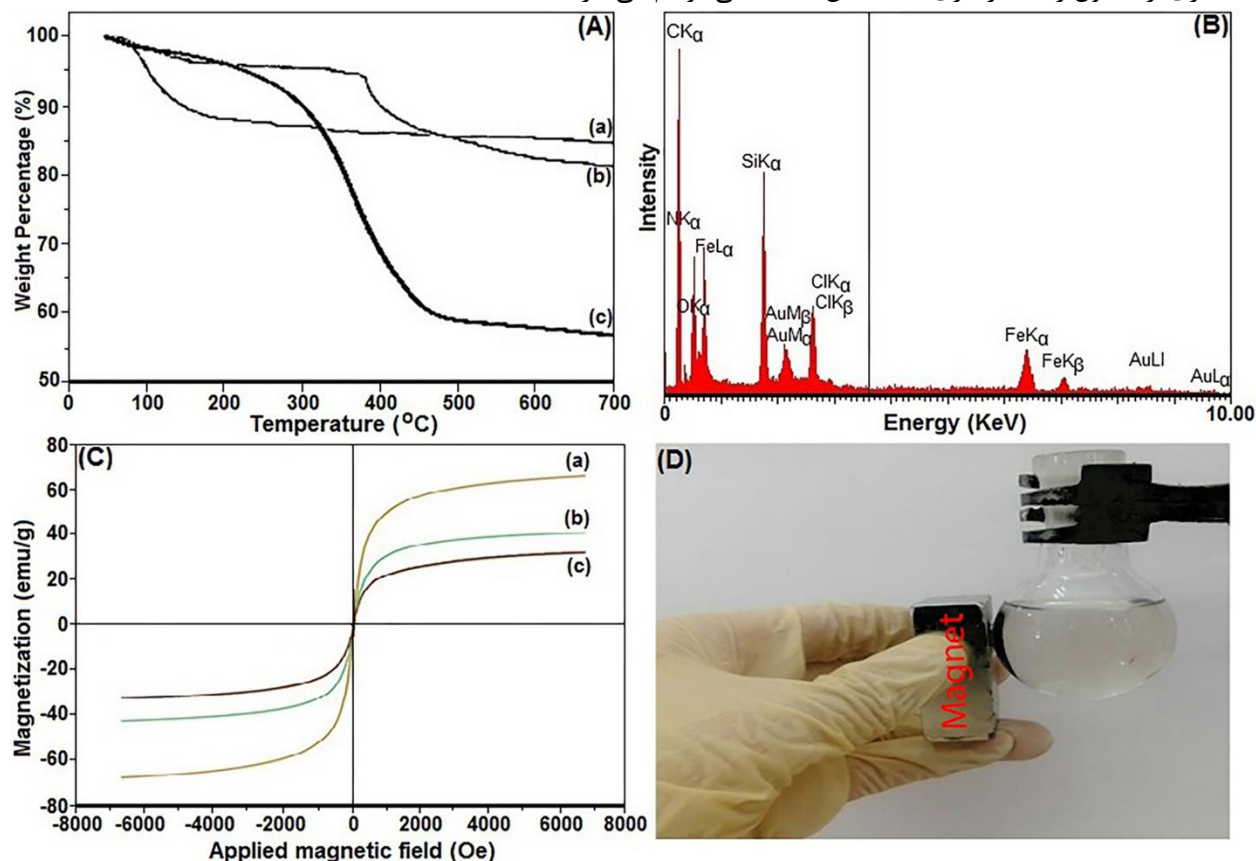


شکل ۳: تصاویر FE-SEM، TEM و DLS برای نمونه‌های (a، d و g) Fe_3O_4 ، (b، e و h) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، (c، f و i) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$.

Figure 3: FE-SEM, TEM and DLS images for samples (a, d and g) Fe_3O_4 , (b, e and h) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, (c, f and i) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$.

آنالیز توزین حرارتی نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Cl}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ به منظور بررسی و ارزیابی پایداری حرارتی مطابق با شکل ۴A انجام گرفت. در نمودارهای آنالیز توزین حرارتی TGA دو مرتبه کاهش وزنی مشاهده می‌شود. کاهش وزنی زیر 200°C به دلیل حذف گروه‌های هیدروکسی سطحی، حلال و آب از نمونه‌های سنتزی می‌باشد در حالیکه کاهش وزنی مرحله دوم بالای 200°C اختصاص به حذف ترکیبات آلی و مولکول‌های گلوکزآمین از روی سطح نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ دارند. مطابق با نمودارهای شکل ۴A میزان کاهش وزنی مرحله دوم ناشی از حذف و تجزیه ترکیبات آلی برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Cl}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ برابر با ۲۴,۳ و ۴۰,۲٪ می‌باشند (شکل ۴A, B, C).

بررسی و ارزیابی ترکیبات شیمیایی جاذب سنتزی با استفاده از آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) انجام گرفت که نتایج نشان‌دهنده حضور عناصر آهن، اکسیژن، سیلیس، نیتروژن و کربن در ساختار این جاذب می‌باشد. (شکل ۴B). بررسی و ارزیابی خصلت مغناطش نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ مطابق با شکل ۴C در دمای 300°K انجام گرفت. نمودارهای VSM مقدار مغناطش اشباع ۴۰,۳، ۶۴,۸ و $33,2 \text{ emu/g}$ را به ترتیب برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ نشان می‌دهند. همچنین بررسی نتایج حاصل از مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی نشان می‌دهد که برای نانوذرات سنتزی، مغناطش باقی‌مانده (Remanent magnetization) و نیروی وادار ندگی (Coercivity) مشاهده نشد که این موضوع تأییدکننده سوپراپارامغناطیس بودن این نانوذرات می‌باشد. از طرف دیگر، با افزایش عامل دار شدن نانوذرات مگنتیت با سیلیکا پوششی، ترکیبات آلی و مولکول‌های گلوکزآمین مقدار مغناطش اشباع به دلیل افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد. با این وجود نانوجاذب سنتزی همچنان خصلت مغناطیسی مناسبی را از خود نشان می‌دهند که امکان جداسازی از محلول را با بکارگیری یک میدان مغناطیسی فراهم می‌سازند.

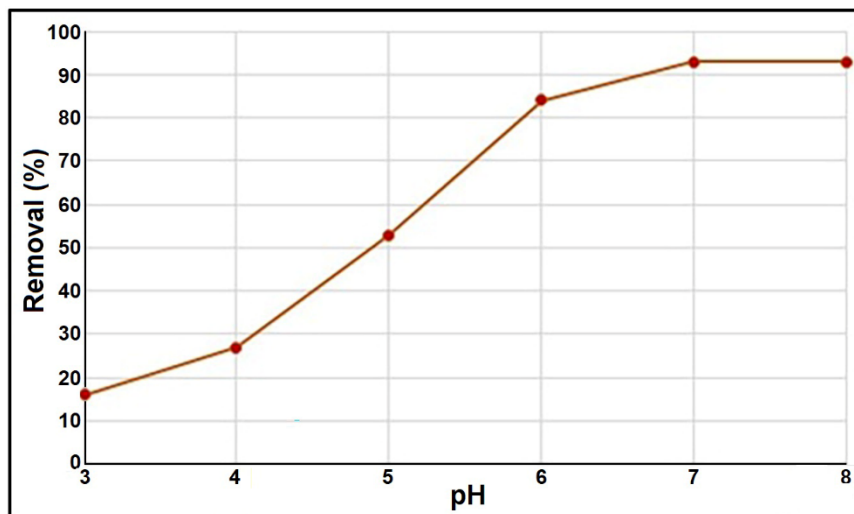


شکل ۴: (A) نمودارهای آنالیز توزین حرارتی نانوذرات (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ (c) (B) EDX (C) مغناطش (emu/g) در برابر میدان مغناطیسی اعمال شده (Oe) برای نانوذرات (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ (c) (D) جداسازی از محلول با بکارگیری یک میدان مغناطیسی فراهم می‌سازند.

آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ (C، نمودارهای VSM نانوذرات Fe_3O_4 (a، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (b، قابلیت جداسازی جاذب با بکارگیری مگنت مغناطیسی. Figure 4: A) Thermogravimetric analysis diagrams of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$, B) X-ray energy diffraction analysis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ nanoparticles, C) VSM diagrams nanoparticles a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ and D) ability to separate the adsorbent by using a magnetic magnet.

بهینه‌سازی pH محلول در میزان جذب یون روی

pH نقش اساسی در تغییر بار سطحی جاذب و شکل غالب یون فلزی در محلول دارد و از اینرو فاکتوری مهم و اساسی در حذف یون‌های فلزی می‌باشد. بنابراین تغییرات pH در ۶۰ mL محلول Zn^{2+} (غلظت اولیه ۰٫۵۵ mmol/L) در دمای محیط و در حضور جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵). در pH‌های پایین با توجه به پروتونه شدن هترواتم‌های جاذب، قابلیت کئوردیناسیون این گروه‌ها با یون فلزی کاهش می‌یابد که نتیجه آن، کاهش عملکردی جاذب در حذف یون‌های فلزی می‌باشد. با افزایش pH میزان جذب یون‌های Zn^{2+} از محلول افزایش می‌یابد و ماکزیمم درصد جذب زمانی اتفاق می‌افتد که pH به ۷ برسد (شکل ۵). شایان ذکر است که افزایش بیشتر در pH (بالتر از ۷) تأثیری در میزان جذب یون‌های فلزی ایجاد نمی‌کند.



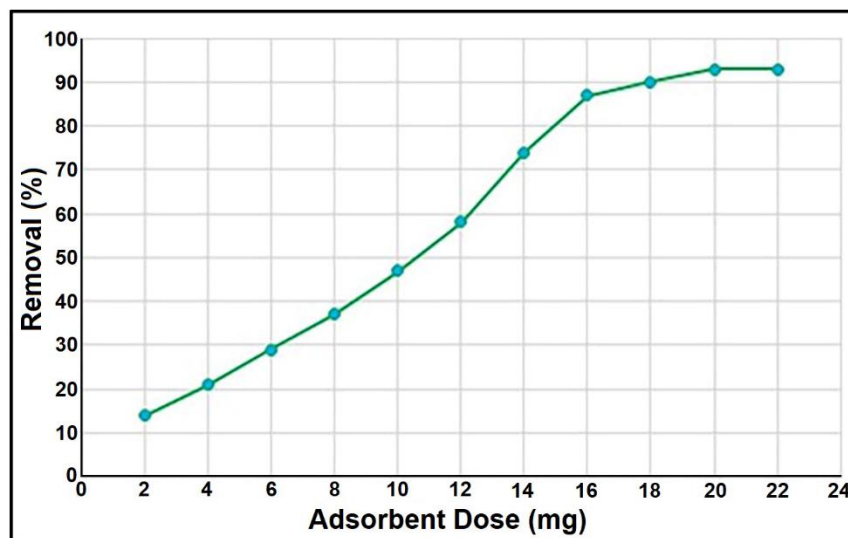
شکل ۵: تأثیر pH بر میزان جذب Zn^{2+} .

Figure 5: Effect of pH on Zn^{2+} adsorption.

تأثیر مقادیر گوناگون جاذب در جذب Zn^{2+}

تأثیر مقادیر مختلف جاذب (۲-۲۲ mg) در محلول ۶۰ mL محلول Zn^{2+} (غلظت اولیه ۰٫۵۵ mmol/L) در دمای محیط و pH=۷ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. مطابق با نتایج حاصل از شکل ۶، با افزایش مقدار جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ از ۲ به ۲۰ mg، میزان جذب یون‌های Zn^{2+} از محلول افزایش می‌یابد و

ماکزیمم درصد جذبی هنگامی اتفاق می‌افتد که از ۲۰ mg جذب استفاده شود. همچنین بکارگیری مقادیر بیشتر جذب (۲۲ mg) تغییری در افزایش میزان جذب یون‌های Zn^{2+} از محلول ایجاد نمی‌کند. بنابراین مقدار بهینه جذب ۲۰ mg می‌باشد که منجر به حذف یون‌های Zn^{2+} به میزان ۹۳٪ از محلول می‌شود (شکل ۶).

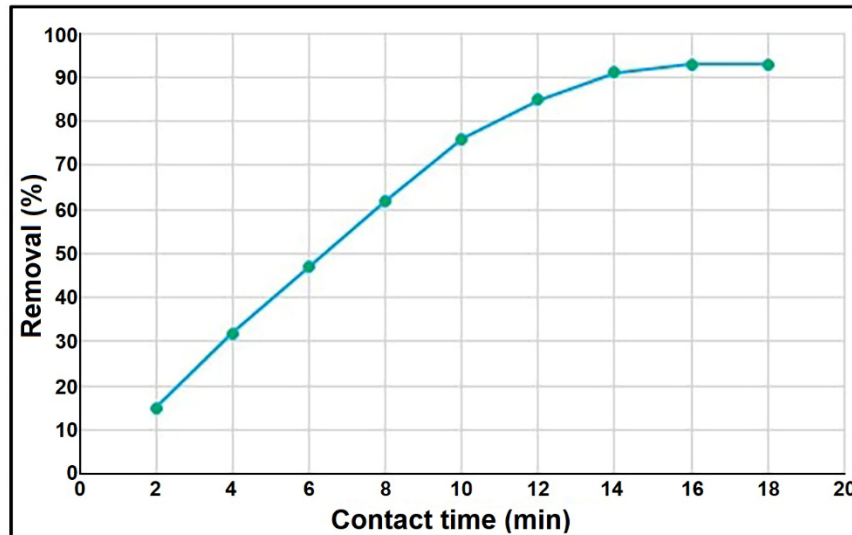


شکل ۶: بهینه‌سازی مقدار جذب در فرایند جذبی یون‌های Zn^{2+} .

Figure 6: Optimizing the amount of adsorbent in Zn^{2+} ions absorption process.

بهینه‌سازی زمان تماس جذب در حذف یون‌های Zn^{2+}

به منظور بررسی و ارزیابی زمان مؤثر تماس جذب، از ۲۰ mg جذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA$ در ۶۰ mL محلول با غلظت اولیه ۰,۵۵ mmol/L، در دمای محیط و $pH=7$ استفاده شد. همانگونه که از نمودار شکل ۷ مشخص می‌باشد با افزایش زمان تماس جذب از ۲ تا ۱۶ min، میزان جذب افزایش می‌یابد و بیشینه جذبی ۹۳٪ در مدت زمان تماس ۱۶ min مشاهده می‌شود. علاوه بر این نتایج نشان می‌دهند که افزایش بیشتر زمان تماس (۱۸ min) در افزایش میزان جذب یون‌های Zn^{2+} تأثیری نداشته است (شکل ۷).



شکل ۷: تأثیر زمان تماس جاذب در فرایند جذب یون‌های Zn^{2+}

Figure 7: Effect of adsorbent contact time on Zn^{2+} ions adsorption process.

مقایسه جاذب‌ها

به منظور ارزیابی عملکرد جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA$ با جاذب‌های مختلف در مقالات علمی، مقایسه‌ای در راستای بررسی ماکزیمم درصد جذب انجام گرفت. مقدار فلز جذب شده روی جاذب با استفاده از معادله زیر قابل محاسبه می‌باشد:

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

در روابط فوق C_0 غلظت اولیه محلول شامل یون‌های فلزی، C_e غلظت تعادلی محلول شامل یون‌های فلزی بر حسب ppm، V حجم محلول بر حسب لیتر و M مقدار جاذب بر حسب گرم است. با جایگذاری مقادیر بهینه جذب ($0.02g$ جاذب، $0.06L$ محلول، $0.55 mmol/L$ ، C_0 ، $0.385 mmol/L$ ، C_e) در معادله بالا همانگونه که از جدول ۱ مشخص می‌باشد بیشینه درصد جذب یون‌های Zn^{2+} برای جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA$ برابر با 100.32 محاسبه شد که عملکرد بهتری را نسبت به جاذب‌های دیگر از خود نشان می‌دهد. علاوه بر این، جاذب سنتزی ویژگی‌هایی نظیر قدرت کئوردینا سیون بالا، استفاده از مقادیر کم، توانایی استفاده در فرایندهای متوالی جذب-واجذب و سرعت جذب بالا را دارا می‌باشد.

جدول ۱: مقایسه ماکزیمم درصد جذب جاذب سنتزی با جاذب‌های مختلف در مقالات علمی.

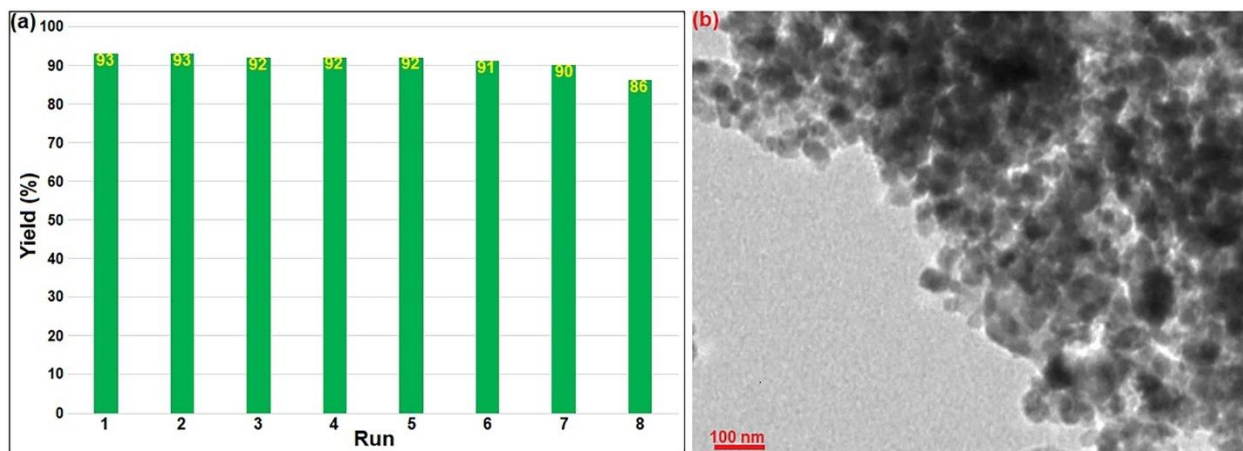
Table 1: Comparison of the maximum adsorption capacity of synthetic adsorbent with various adsorbents in scientific articles.

Adsorbent	Maximum Adsorption Capacity q_m (mg/g)	References
Montmorillonite modified with SDS	13.2	[32]
$Fe_3O_4@APS@AA-co-CA$	43.4	[33]
MnO_2	54.5	[34]

Hydroxyapatite	37.5	[35]
Natural (clinoptilolite) zeolites	8.7	[36]
NiO-MgO SBNs	37.7	[37]
FAICS	55.5	[38]
CNT	1.1	[39]
Magnetic chitosan	61.0	[40]
Dithiocarbamate -modified starch (DTCS)	34.2	[41]
Iron-based magnetic particles loaded chitinous microcage	48.5	[42]
Nano -alumina material	77.5	[43]
Palygorskite	2.4	[44]
MWCNTs	32.7	[45]
Fe₃O₄@SiO₂-TCT-GA	100.3	کار حاضر

قابلیت بازیافت و استفاده جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ در حذف یون های Zn^{2+}

از جمله فاکتورهای مهم و اساسی جاذبها در فرایندهای جذب، توانایی سازگاری با محیط زیست، شیمی سبز و جنبه های اقتصادی می باشد که با توجه به قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب در فرایندهای متوالی جذب-واجذب این مزایا محقق شده است. از اینرو جاذب سنتزی بعد از فرایند جذب یون های Zn^{2+} با استفاده از مگنت مغناطیسی جدا سازی و با محلول اسید هیدروکلریدیریک (0.1 mol/L) شسته شد. سپس در دمای 80°C خشک و برای ۸ مرتبه در چرخه های متوالی فرایند جذب-واجذب بدون کاهش محسوس در فعالیت و در صد جذبی استفاده شد (شکل ۸a). شایان ذکر است که در کار حاضر استفاده از مقادیر کم جاذب، ظرفیت جذبی بالا، سرعت جذب عالی، پایداری حرارتی، قابلیت بازیابی آسانی با استفاده از مگنت مغناطیسی و عدم کاهش محسوس در فعالیت جاذب پس از فرآیندهای متوالی جذب از مزایای نانوجاذب سنتزی نسبت به بسیاری از جاذب های گوناگون در پژوهش های علمی می باشد. تصویر TEM نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ بعد از چرخه هشتم فرایند جذب-واجذب یون های Zn^{2+} در شکل ۸b نمایش داده شده است. مطابق با شکل، نانوذرات همچنان دارای شکل ظاهری تقریباً کروی بوده و افزایش اندازه ذرات به دلیل کلوخه شدن و نسبت سطح به حجم بالا در نانوذرات اتفاق می افتد. با این وجود نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ همچنان فعالیت و درصد جذبی بالایی را در حذف یون های Zn^{2+} از محلول نشان می دهند (۸۶٪).



شکل ۸: (a) فرایند بازیابی جاذب در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب و (b) تصویر TEM جاذب بعد از چرخه هشتم فرایند جذب-واجذب

Figure 8: a) adsorbent recovery process in successive adsorption-desorption processes and b) TEM image of the adsorbent after the eighth cycle of adsorption-desorption process.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ به عنوان یک جاذب مؤثر و قدرتمند به منظور حذف یون‌های Zn^{2+} از محلول‌های آبی از طریق عامل‌دار کردن نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با مولکول‌های سیانوریک کلرید و گلوکزآمین سنتز شد. نتایج نشان می‌دهد که نانوجاذب سنتزی توانایی بالایی در حذف یون‌های Zn^{2+} با دارا بودن ویژگی‌هایی همچون استفاده از مقادیر کم جاذب، پایداری حرارتی بالا، سرعت جذب بالا، ماکزیمم ظرفیت جذب، توانایی جداسازی با مگنت مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد در فرآیندهای جذب-واجذب متوالی را به دلیل حضور گروه‌های هترواتی متعدد سطحی (گروه‌های هیدروکسی و نیتروژنی) را دارا می‌باشد. همچنین نتایج بهینه‌سازی مقدار دوز جاذب، جذب وابسته به زمان و pH در جذب یون‌های Zn^{2+} با غلظت اولیه ۰٫۵۵mmol/l در ۶۰mL محلول نشان می‌دهد که مطلوب‌ترین شرایط زمانی می‌باشد که از ۲۰mg جاذب در مدت زمان ۱۶min، در pH=۷ و در دمای محیط استفاده شود که منجر به ماکزیمم ظرفیت جذب (۱۰۰٫۳mg/g) با راندمان ۹۳٪ خواهد شد. بنابراین نتایج حاصل از این پژوهش مؤید آن است که $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ قابلیت استفاده به عنوان یک جاذب مؤثر و مقرون به صرفه از لحاظ اقتصادی (۸ مرتبه استفاده در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب) به منظور حذف یون‌های فلزی از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی با ماکزیمم ظرفیت جذب را دارا می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویدسندگان مقاله و پژوهش حاضر از حمایت‌های مالی پژوهشگاه نیرو و همکاری و مساعدت دانشگاه پیام نور استهبان مراتب قدردانی را به عمل می‌آورد.

1. Esmaeilpour, M., & Ghahraman Afshar, M. (2023). Magnetic Nanoadsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions. *Applied Chemistry Today*, 18(69): 11-20. (In Persian)
2. 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 Today*, 18(66): 125-146.
3. 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. (In Persian)
4. Esmaeilpour, M., Larimi, A., Ghahramanafshar, M., & Faghihi, M. (2023). Ethylenediaminetetraacetic acid coated Fe₃O₄@ SiO₂ nanocomposite: An effective adsorbent for the removal of copper ions from aqueous system. *Applied Chemistry Today*, 17(65): 45-54. (In Persian)
5. Ghahraman Afshar, M., Payehghadr, M., Bahrami Panah, N., & Akbari, M. (2024). Fe₃O₄@SiO₂ magnetic core-shell nanoparticles functionalized with 1,4-dihydroxyanthraquinone as an effective and recyclable adsorbent for the removal of divalent nickel from aqueous solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*: - doi:10.22034/ijche.2024.432519.1384 (In Persian)
6. Ghahraman Afshar, M., & Esmaeilpour, M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles for removal of cadmium(II) from aqueous solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*: - doi:10.22034/ijche.2023.359408.1233. (In Persian)
7. Ghahraman Afshar, M., Esmaeilpour, M., Larimi, A., & Asgharinezhad, A. (2024). Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic Nanoadsorbent for Removing Zn²⁺ Ions from Aqueous Solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*: - doi:10.22034/ijche.2024.433533.1385. (In Persian)
8. Ibrahim, Y., Naddeo, V., Banat, F., & Hasan, S. W. (2020). Preparation of novel polyvinylidene fluoride (PVDF)-Tin (IV) oxide (SnO₂) ion exchange mixed matrix membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 250: 117250.
9. Dindarloo Inaloo, I., Esmaeilpour, M., Majnooni, S., & Reza Oveisi, A. (2020). Nickel-Catalyzed Synthesis of N-(Hetero) Aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride. *ChemCatChem*, 12(21): 5486-5491.
10. Kazemnejadi, M., Alavi, S. A., Rezazadeh, Z., Nasserli, M. A., Allahresani, A., & Esmaeilpour, M. (2019). Fe₃O₄@ SiO₂@ Im [Cl] Mn (III)-complex as a highly efficient magnetically recoverable nanocatalyst for selective oxidation of alcohol to imine and oxime. *Journal of Molecular Structure*, 1186: 230-249.
11. Ghahramanafshar, M., Noroozi, T. Z., Ghahremanzadeh, R., & Esmaeilpour, M. (2023). Evaluation of the Performance of MnFe₂O₄ 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. (In Persian)
12. 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.

13. 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.
14. 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.
15. Esmailpour, M., Sardarian, A. R., Jarrahpour, A., Ebrahimi, E., & Javidi, J. (2016). Synthesis and characterization of β -lactam functionalized superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles as an approach for improvement of antibacterial activity of β -lactams. *RSC Advances*, *6*(49): 43376-43387.
16. Hosseinzadeh, G., Sadeghiazar Sharabiani, A., Hermani, M., Etemadi, H., Shafaati, E., Sajjadi, S. M., & Zinatloo-Ajabshir, S. (2024). Construction of PVC/PVA WO₃ 3D nanostructure thin film nanocomposite for treatment of oil refinery wastewater. *Journal of Polymers and the Environment*, *32*(4): 1879-1891.
17. Mahdavi, K., Zinatloo-Ajabshir, S., Yousif, Q. A., & Salavati-Niasari, M. (2022). Enhanced photocatalytic degradation of toxic contaminants using Dy₂O₃-SiO₂ ceramic nanostructured materials fabricated by a new, simple and rapid sonochemical approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, *82*: 105892.
18. Zinatloo-Ajabshir, S., Morassaei, M. S., & Salavati-Niasari, M. (2019). Eco-friendly synthesis of Nd₂Sn₂O₇-based nanostructure materials using grape juice as green fuel as photocatalyst for the degradation of erythrosine. *Composites Part B: Engineering*, *167*: 643-653.
19. Zinatloo-Ajabshir, S., & Salavati-Niasari, M. (2019). Preparation of magnetically retrievable CoFe₂O₄@ SiO₂@ Dy₂Ce₂O₇ nanocomposites as novel photocatalyst for highly efficient degradation of organic contaminants. *Composites Part B: Engineering*, *174*: 106930.
20. Tabatabaiejad, S. M., Zinatloo-Ajabshir, S., Amiri, O., & Salavati-Niasari, M. (2021). Magnetic Lu₂Cu₂O₅-based ceramic nanostructured materials fabricated by a simple and green approach for an effective photocatalytic degradation of organic contamination. *RSC Advances*, *11*(63): 40100-40111.
21. Niknam, E., Ghahraman Afshar, M., Ghaseminejad, H., & Esmaeilpour, M. (2022). Pharmaceutical Pollutants Removal by Using Electrochemical Oxidation Technique. *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)*, *33*(4): 71-81.
22. Niknam, E., Naffakh-Moosavy, H., & Afshar, M. G. (2022). Electrochemical performance of Nickel foam electrode in Potassium Hydroxide and Sodium Sulfate electrolytes for supercapacitor applications. *Journal of Composites and Compounds*, *4*(12): 149-152.
23. Niknam, E., Naffakh-Moosavy, H., Moosavifard, S. E., & Afshar, M. G. (2021). Multi-shelled bimetal V-doped Co₃O₄ hollow spheres derived from metal organic framework for high performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, *44*: 103508.
24. Özdemir, S., Yalçın, M. S., & Kılınc, E. (2021). Preconcentrations of Ni (II) and Pb (II) from water and food samples by solid-phase extraction using Pleurotus ostreatus immobilized iron oxide nanoparticles. *Food Chemistry*, *336*: 127675.
25. Zahmatkesh, S., Esmailpour, M., & Javidi, J. (2016). 1, 4-Dihydroxyanthraquinone-copper (II) supported on superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂: 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*(93): 90154-90164.
26. Esmailpour, M., Sardarian, A. R., & Firouzabadi, H. (2018). Dendrimer-encapsulated Cu (II) nanoparticles immobilized on superparamagnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles as a novel recyclable catalyst for N-arylation of nitrogen heterocycles and green synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles. *Applied Organometallic Chemistry*, *32*(4): e4300.

27. 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.
28. Kazemnejadi, M., Shakeri, A., Nikookar, M., Mohammadi, M., & Esmailpour, M. (2017). Co (II) Schiff base complex decorated on polysalicylaldehyde as an efficient, selective, heterogeneous and reusable catalyst for epoxidation of olefins in mild and self-coreductant conditions. *Research on Chemical Intermediates*, 43: 6889-6910.
29. Peng, X., Wang, Y., Tang, X., & Liu, W. (2011). Functionalized magnetic core-shell Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles as selectivity-enhanced chemosensor for Hg (II). *Dyes and Pigments*, 91(1): 26-32.
30. Liu, G., Wang, H., & Yang, X. (2009). Synthesis of pH-sensitive hollow polymer microspheres with movable magnetic core. *Polymer*, 50(12): 2578-2586.
31. Eslahi, H., Sardarian, A. R., & Esmailpour, M. (2021). Green and sustainable palladium nanomagnetic catalyst stabilized by glucosamine-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for Suzuki and Heck reactions. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(7): e6260.
32. Lin, S.-H., & Juang, R.-S. (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of hazardous materials*, 92(3): 315-326.
33. Ge, F., Li, M.-M., Ye, H., & Zhao, B.-X. (2012). Effective removal of heavy metal ions Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 211: 366-372.
34. Su, Q., Pan, B., Wan, S., Zhang, W., & Lv, L. (2010). Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water. *Journal of colloid and interface science*, 349(2): 607-612.
35. Smičiklas, I., Onjia, A., Raičević, S., Janačković, Đ., & Mitrić, M. (2008). Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *Journal of hazardous materials*, 152(2): 876-884.
36. Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*, 280(2): 309-314.
37. Abuhatab, S., El-Qanni, A., Al-Qalqa, H., Hmoudah, M., & Al-Zerei, W. (2020). Effective adsorptive removal of Zn²⁺, Cu²⁺, and Cr³⁺ heavy metals from aqueous solutions using silica-based embedded with NiO and MgO nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, 268: 110713.
38. Adamczuk, A., & Kołodyńska, D. (2015). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 274: 200-212.
39. Mubarak, N., Alicia, R., Abdullah, E., Sahu, J., Haslija, A. A., & Tan, J. (2013). Statistical optimization and kinetic studies on removal of Zn²⁺ using functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3): 486-495.
40. Charpentier, T. V., Neville, A., Lanigan, J. L., Barker, R., Smith, M. J., & Richardson, T. (2016). Preparation of magnetic carboxymethylchitosan nanoparticles for adsorption of heavy metal ions. *ACS omega*, 1(1): 77-83.
41. Xiang, B., Fan, W., Yi, X., Wang, Z., Gao, F., Li, Y., & Gu, H. (2016). Dithiocarbamate-modified starch derivatives with high heavy metal adsorption performance. *Carbohydrate polymers*, 136: 30-37.
42. Sargin, I., Arslan, G., & Kaya, M. (2019). Production of magnetic chitinous microcages from ephippia of zooplankton *Daphnia longispina* and heavy metal removal studies. *Carbohydrate polymers*, 207: 200-210.
43. Wang, R.-y., Zhang, W., Zhang, L.-y., Hua, T., Tang, G., Peng, X.-q., . . . Zuo, Q.-t. (2019). Adsorption characteristics of Cu (II) and Zn (II) by nano-alumina material synthesized by the sol-gel method in batch mode. *Environmental Science and Pollution Research*, 26: 1595-1605.

44. Sheikhhosseini, A., Shirvani, M., & Shariatmadari, H. (2013). Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma*, 192: 249-253.
45. Abbas, A., Al-Amer, A. M., Laoui, T., Al-Marri, M. J., Nasser, M. S., Khraisheh, M., & Atieh, M. A. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*, 157: 141-161.