



Research Article

Application of magnetic nanoadsorbent functionalized with bis[(3,4-salicylic imino)benzophen imine] for zinc ions removal

Maryam Chinisaz¹, Majid Soleimani¹, Majid Ghahraman Afshar^{2,*}

¹Chemistry Department, Faculty of Science, Imam Khomeini International University (IKIU), Qazvin, Iran

²Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 28/Feb/2025

Revised: 27/Aug/2025

Accepted: 30/Sep/2025

Keywords:

Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles,
bis(3,4-salicylicimino)
benzophen imine,
effective adsorption,
zinc ion,
magnetic adsorbent,
magnetic separation.

ABSTRACT

In the present study, Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles are initially synthesized using coprecipitation and Stöber methods. Afterwards, these nanoparticles are functionalized with bis (3,4-salicylic imino) benzophen imine ligand. Finally, the synthesized nanoparticle is applied as an effective nanoadsorbent for the adsorption of zing ions. For this purpose, the structural features, morphology and particle size of the synthetic nanoadsorbent are evaluated using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray (EDX) and vibrating sample magnetometer (VSM). Moreover, the performance of the adsorbent is evaluated by optimizing the adsorption parameters such as adsorbent dosage, pH, initial concentration and adsorbent contact time. The results indicate that the use of 25 mg of adsorbent in 50 mL of zing ion solution (initial concentration 0.55 mmol/L) for a contact time of 28 min at pH 7 results in the adsorption of 93% of the target ion. In addition, the nanoadsorbent has the ability to be recovered and reused in sequential adsorption-desorption processes for 7 times without appreciable decrease in adsorption activity. The proposed adsorbent has high coordination strength, high surface area to volume ratio, high adsorption active sites, easy synthesis, magnetic separation, high adsorption capacity, and the suitable ability to be recycled.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.37019.2350>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Analytical Chemistry. E-mail address: mghahramanafshar@nri.ac.ir

How to cite this article: Chinisaz, M., Soleimani, M., & Ghahraman Afshar, M. (2025). Application of magnetic nanoadsorbent functionalized with bis[(3,4-salicylic imino)benzophen imine] for zinc ions removal. *Applied Chemistry Today*, 20(76), 9-30. (in Persian)

کاربرد نانوجاذب مغناطیسی عامل دار شده با بیس [(۴۳-۳) -سالیسیلیک ایمینو] بنزوفن

ایمین برای حذف یون روی

مریم چینی ساز^۱، مجید سلیمانی^۱، مجید قهرمان افشار^{۲*}

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

^۲ گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۲/۱۰ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۶/۰۵ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۷/۰۸	در پژوهش حاضر در ابتدا نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ با استفاده از روش های همر سوبی و استویر سنتز شدند. سپس عامل دار شدن این نانوذرات با بیس [(۴۳-۳) -سالیسیلیک ایمینو] بنزوفن انجام گرفت و به عنوان یک نانوجاذب مؤثر در جهت جذب یون های روی مورد استفاده قرار گرفت. به این منظور ویژگی های ساختاری، مورفولوژی و اندازه ذرات نانوجاذب سنتزی با بکارگیری آزمون های پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) و مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس عملکرد جاذب با بهینه سازی پارامترهای جذب از قبیل دوز جاذب، pH، غلظت اولیه و زمان تماس جاذب انجام گرفت. نتایج حاکی از آن است که استفاده از ۲۵ میلی گرم جاذب در ۵۰ میلی لیتر محلول یون روی (غلظت اولیه ۰.۵۵mmol/L) در مدت زمان تماس ۲۸ دقیقه در $pH=7$ منجر به جذب ۹۳٪ یون هدف می شود. علاوه بر این، نانوجاذب توانایی بازیابی و استفاده مجدد در فرایندهای متوالی جذب-واحد را برای ۷ مرتبه بدون کاهش محسوس در فعالیت جذبی را دارا می باشد. جاذب پیشنهادی دارای قدرت کتوردیناسیون بالا، نسبت سطح به حجم بالا، سایت های فعال جذبی بالا، سنتز آسان، جداسازی با مگنت، ظرفیت جذب بالا، قابلیت بازیابی مناسب می باشد.

کلمات کلیدی:

نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ ، بیس [(۴۳-۳) -سالیسیلیک ایمینو] بنزوفن، ایمین، جذب مؤثر، یون روی، جاذب مغناطیسی، جداسازی مغناطیسی.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.37019.2350>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

در سالیان اخیر با توجه به فعالیت های روزافزون صنعتی میزان آلودگی های محیطی افزایش یافته که یکی از معضلات و چالش های آن افزایش تولید فلزات سنگین می باشد. این یون های فلزی منجر به اختلالات در متابولیسم موجودات زنده و مولکول های زیستی نظیر پروتئین ها و نوکلئیک اسیدها شده و باعث مشکلات اساسی برای سلامتی انسانها خواهد شد [۱-۴]. بنابراین امروزه از روش های مختلفی از قبیل الکتروشیمی، رسوب گذاری شیمیایی، استخراج، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، روش های جذبی و اسمز معکوس در راستای جذب یون های فلزی سنگین از پساب ها، فاضلاب ها و محلول های آبی استفاده می شود. از بین این روش ها، استفاده از تکنیک های جذبی در حذف مقادیر ناچیز یون های فلزی سنگین بخاطر تأثیر گذاری

مؤثر و یکنواخت، مقرون به صرفه بودن، بکارگیری ترکیبات متعدد زیست سازگار و سادگی روش به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۵-۹].

در میان تمامی یونها، یون روی و آهن و به دنبال آن سنجش این دو یون در نمونه های آب آشامیدنی و فاضلاب بسیار کلیدی می باشد. همانطور که در مقالات و مراجع پیشین ذکر گردیده است، یونهای مس و آهن در غلظتهای پایین (حدود ۲ ppm و کمتر) ضروری و در غلظت های بالا سمی می باشند. لذا در سنجش غلظت این دو یون نکته مهم این است که در درجه اول این دو یون در آب وجود دارند و در درجه دوم غلظت آنها از استاندارد تبعیت می کند. لذا سنجش این دو یون در نمونه های آبی از درجه اولویت بالایی برخوردار است [۱۴-۱۰].

روی از جمله یونهای فلزی می باشد که منجر به تجمع در بافت های موجودات زنده، اختلالات در عملکرد اعضا بدن و در نهایت مرگ می شود. از دیگر عوارض ناشی از تجمع این فلز در بافت های بدن می توان به اگزما، تاول، فیروز ریه، کاهش وزن کبد، زخم های پوستی و بسته شدن مجاری غدد چربی اشاره کرد [۱۵-۱۹].

در سالیان اخیر نانوذرات Fe_3O_4 بخاطر خواص منحصربه فردشان نظیر خصلت مغناطیسی بالا، کوچکی ذرات، جداسازی آسان با میدان مغناطیسی، نسبت سطح به حجم بالا و سمیت پایین کاربردهای گسترده ای در جاذب ها، سنسورهای گازی، سنسورهای حالت جامد، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، تبادلگرهای یونی و کاتالیست ها پیدا کرده اند [۲۰-۲۵].

با این وجود این نانوذرات تمایل به تجمع و کلوخه شدن بخاطر فعالیت های سطحی بالا را دارند که منجر به کاهش کاربردهای آنها شده است. از طرف دیگر، این ذرات در معرض اکسیژن هوا اکسید شده و شرایط اسیدی منجر به انحلال و تخریب ساختاری آنها می شود. از اینرو به منظور غلبه بر این معضلات، این نانوذرات با پایدارکننده های سطحی پوشانده می شوند. استفاده از پوشش های سطحی مانع از رشد و تخریب نانوذرات و منجر به کنترل اندازه ذرات خواهد شد. از بین پایدارکننده ها، بکارگیری از سیلیکا بخاطر گروه های هیدروکسیل آزاد، جلوگیری از تماس بین ذرات و امکان اتصال مولکول های آلی در جهت کاربردهای ویژه بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است [۲۶-۳۱].

ساختار هسته-پوسته تولید شده فاقد گروه های عاملی جاذب فلزات سنگین می باشد. از اینرو، لیگاند بیس (۴و۳-سالیسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین به عنوان یک لیگاند کاربردی با قابلیت اتصال بالا به گروه های عاملی موجود در سطح نانوذره مغناطیسی مورد استفاده قرار گرفت. از سوی دیگر این لیگاند دارای گروه های عاملی اکسیژن دار و نیتروژن دار در سطح می باشد که وجود این هترواتم ها قابلیت کئوردیناسیون فلزات سنگین توسط این لیگاند را افزایش می دهد. در این راستا به دلیل قابلیت اتصال مناسب به سطح نانوذره، وجود هترواتم ها در سطح ساختار و کیلیت کردن فلزات سنگین، لیگاند بیس (۴و۳-سالیسیلیک ایمینو) به عنوان عامل شناساگر و جداسازی به سطح نانوذره مغناطیس انتخاب گردید [۳۵-۳۲].

از اینرو در کار حاضر در ابتدا نانوذرات Fe_3O_4 با بکارگیری روش هم‌رسوبی اشتوبر سنتز شدند و سپس پوشش سطحی این نانوذرات با نانوسیلیکا و فرآیند اشتوبر انجام گرفت که منجر به سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ شد. روش اشتوبر یک تکنیک سنتز نانو ذرات با کنترل اندازه و مورفولوژی است که بر اساس واکنش هم‌رسوبی در محلول‌های حاوی مولکول‌های سورفکتانت عمل می‌کند. این روش به ویژه برای تولید نانو ذرات سیلیسی (سیلیکا) و اکسید فلزی به کار می‌رود. این روش شامل مراحل خودآرایی مولکول‌های سورفکتانت و سنتز نانو ذرات در اطراف این ساختارها است که امکان کنترل تخلخل و ساختار داخلی ذرات را فراهم می‌کند. پس از انجام مراحل اشتوبر، عامل‌دار کردن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با بیس [۳۳-۴۰-سالسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین لیگاند به منظور سنتز نانوجاذب مورد نظر انجام گرفت (طرح ۱). خصوصیات و ویژگی‌های بارز این نانوجاذب با استفاده از آزمون‌های XRD ، FT-IR ، FE-SEM ، TEM ، VSM و EDX مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در نهایت عملکرد نانوجاذب در فرآیند جذب یون روی با بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر از قبیل دوز جاذب، غلظت اولیه، pH، زمان تماس مؤثر جاذب و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد جاذب در فرآیندهای متوالی جذب-واجذب مورد بررسی قرار گرفت [۳۶].

۲- بخش تجربی

تمامی حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز سنتز نانوجاذب و ارزیابی فرآیند جذبی از شرکت سیگما آلدריچ خریداری شدند. از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips EM208 به منظور بررسی و ارزیابی اندازه ذرات سنتزی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) با دستگاه مدل HITACHI S-4160 ثبت شد. از دستگاه پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) مدل Philips scanning به منظور تعیین نوع عناصر استفاده شد. از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Bruker AXS D8-advance با طول موج تابشی $1.5418 \text{ \AA}$ (Cu-K α radiation) به منظور تعیین ساختار نانوذرات سنتزی استفاده شد. بررسی مرحله به مرحله سنتزی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Shimadzu FT-IR 8300 انجام گرفت. از دستگاه مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل BHV-55 به منظور بررسی خواص مغناطش نانوجاذب استفاده شد. از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مدل Perkin Elmer به منظور تعیین غلظت یون‌های روی در محلول استفاده شد.

۲-۱- سنتز نانوذرات Fe_3O_4

سنتز نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از روش هم‌رسوبی و مطابق با روش زیر انجام گرفت. بدین منظور در ابتدا به ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر، ۱،۳ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۴/۸ میلی‌مول)، ۱ گرم پلی‌وینیل الکل ۱۵۰۰ و ۰،۹ گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (۵ میلی‌مول) اضافه شد و مخلوط حاصل تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس هگزامتیلن تترآمین (1 mol/L) قطره به قطره به مخلوط

افزوده شد تا هنگامی که pH به ۱۰ برسد. سپس این مخلوط به مدت ۲h در دمای ۶۰°C تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سیاه رنگ سنتزی Fe_3O_4 با مگنت مغناطیسی جداسازی می گردد. در ادامه نانوذرات سنتزی به منظور کاهش pH و حذف ناخالصی با اتانول شسته و در نهایت در دمای ۸۰°C به مدت ۱۰h خشک شدند [۳۷].

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

سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ با استفاده از روش اشتوبر انجام گرفت. در ابتدا به مخلوط ۰,۵ گرم Fe_3O_4 و ۰,۲ میلی لیتر تتراآتوکسی سیلان، ۵ میلی لیتر آب مقطر و ۵۰ میلی لیتر اتانول اضافه شد. سپس قطره به قطره ۱۰ NaOH درصد وزنی (۵ میلی لیتر) به این مخلوط افزوده شد و در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی با میدان مغناطیسی جداسازی و با آب و اتانول شسته و در نهایت به مدت ۱۰h در دمای ۸۰°C خشک شدند [۳۸].

۲-۳- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با ۳-کلروپروپیل (تری اتوکسی) سیلان

در ابتدا ۱ گرم نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ به ۲۰ میلی لیتر اتانول افزوده شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت تأثیر امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۳-کلروپروپیل (تری اتوکسی) سیلان (۶ میلی مول) در محیط اتمسفر گاز بی اثر N_2 به این مخلوط اضافه و به مدت ۱۲h تحت چرخش مکانیکی و شرایط رفلاکس قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cl}$ با مگنت مغناطیسی جداسازی و با آب مقطر و اتانول شسته و در نهایت در دمای ۶۰°C خشک شدند [۳۹].

۲-۴- سنتز SBP لیگاند (۲)

به ۱۵ میلی لیتر اتانول، ۰/۱۴ گرم ۴-کلرو فنیل دی آمین (۱ میلی مول) و ۰,۴۳ گرم ۳ و ۴-دی آمینو بنزوفنون (۲ میلی مول) اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۴h تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. بعد از فیلتراسیون محصول، با کریستال گیری از متانول خالص سازی بیشتر محصول انجام گرفت که نتیجه آن جامد خالص DBP (۱) شد. سپس به ۰,۲۷ گرم DBP (۰,۵ میلی مول)، ۱۵ میلی لیتر آب مقطر و ۰,۲۵ گرم سالیسیل آلدئید (۲ میلی مول) اضافه شد و این مخلوط به مدت ۸h در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. محصول جامد ناخالص پس از فیلتراسیون با کریستال گیری از متانول خالص سازی شد و جامد زرد رنگ ۴-کلرو بیس [(۳و۴-سالیسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین فنیل (SBP) بدست آمد.

۲-۵- نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با ۴-کلرو بیس [(۳و۴-سالیسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین فنیل

دی آمین لیگاند

به ۱۵ میلی لیتر استونیتریل، ۰,۵۵ گرم پتاسیم کربنات (۴ میلی مول، K_2CO_3 ، ۰,۰۲ گرم تترا بوتیل آمونیوم برمید (TBAB) (۰,۰۶ میلی مول)، ۱ گرم نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cl}$ و ۱ میلی مول ۴-کلرو بیس [(۳و۴-سالیسیلیک ایمینو)

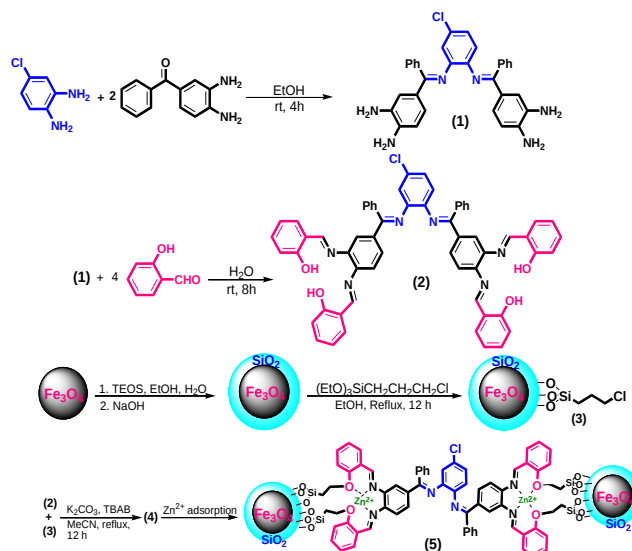
بنزوفن ایمین فنیل دی آمین لیگاند اضافه شد و این مخلوط به مدت ۱۲h تحت چرخش مکانیکی و شرایط رفلکس قرار گرفت. نانوذرات حاصل شده ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$) با یک میدان مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب شسته و در نهایت در دمای 70°C خشک شدند.

۲-۶- رفتار جذبی نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ در جذب یون های روی

فرآیند جذبی یون روی در 50 میلی لیتر محلول (غلظت اولیه یون روی: 0.55 mmol/L) در حضور 25 میلی گرم نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ در $\text{pH}=7$ و در مدت زمان تماس 28 دقیقه در دمای محیط مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. پس از خاتمه فرآیند جذب، نانوجاذب با مگنت مغناطیسی جدا سازی و با اسید هیدروکلریدریک 0.1 mol/L شسته و در دمای 60°C خشک شد تا آماده بکارگیری در فرایندهای متوالی جذب-واحد شود. غلظت یون های روی نیز با بکارگیری پلاسمای جفت القایی (ICP) اندازه گیری شد. بررسی و ارزیابی غلظت یون ها در محلول در حالت تعادل (q_e) با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

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

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



طرح ۱. مراحل سنتز مرحله به مرحله نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$.

۳- بحث و نتایج

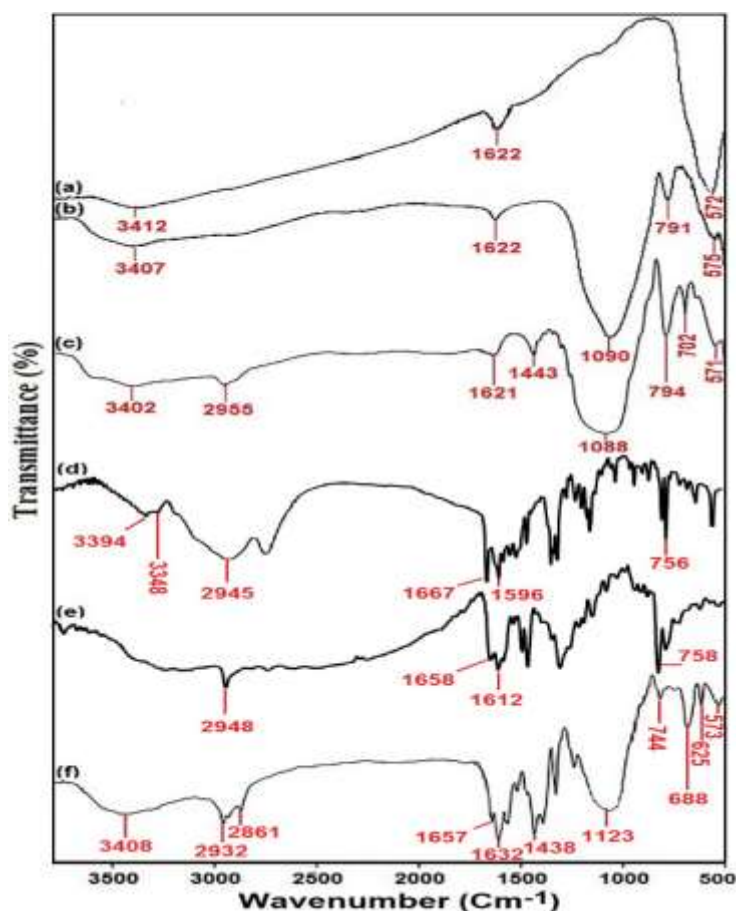
۳-۱- بررسی خصوصیات نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$

طیف FT-IR نانوذرات سنتزی (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. DBP, e. SBP, f و g) در شکل ۱ نشان داده شده است. حضور پیک های جذبی در ناحیه های 3400 و 1620 cm^{-1} که به

ترتیب به ارتعاشات کششی و خمشی پیوند O-H اختصاص دارد مؤید حضور مولکول های آب، حلال و گروه های هیدروکسی سطح نانوذرات می باشد. سنتز موفقیت آمیز نانوذرات مگنتیت از طریق حضور پیک در ناحیه 570 cm^{-1} (ارتعاشات کششی Fe-O) در شکل ۱a مشخص می باشد [۴۱، ۴۰].

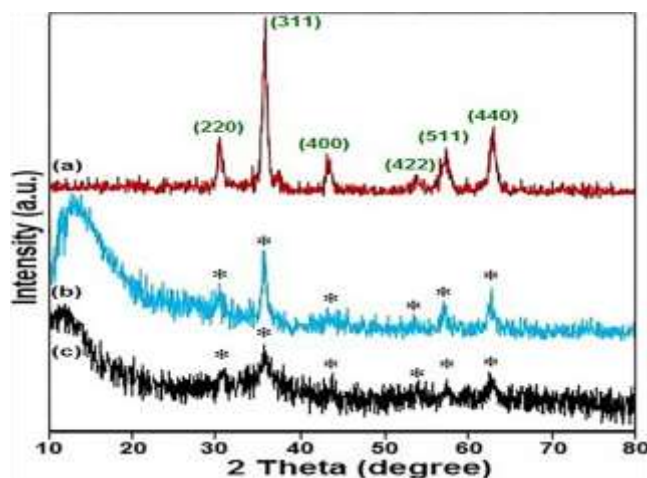
پس از سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ حضور پیک ها در نواحی 575 cm^{-1} (ارتعاشات کششی Fe-O)، 791 cm^{-1} (ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si)، $1100-1150\text{ cm}^{-1}$ (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si) و 3400 cm^{-1} (ارتعاشات کششی O-H) پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا را تأیید می کند (شکل ۱b) [۴۲]. همچنین عامل دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با ۳-کلروپروپیل (تری اتوکسی) سیلان از طریق حضور پیک ها در نواحی 702 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-Cl)، 1443 cm^{-1} (ارتعاشات خمشی CH_2) و 2955 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-H) مورد تأیید می باشد (شکل ۱c). حضور پیک ها در 2945 ، 1667 ، 1596 ، 756 و $3394-3348\text{ cm}^{-1}$ که به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند C-Cl، ارتعاشات خمشی N-H، ارتعاشات کششی C=N، ارتعاشات کششی C-H و ارتعاشات کششی پیوند N-H اختصاص دارند سنتز ترکیب DBP را مطابق با شکل ۱d نشان می دهد. برای ترکیب SBP، حضور پیک های جذبی در ناحیه های 1658 ، 1612 ، 2948 و 3401 cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند C=N، ارتعاشات کششی C-H و پیوند O-H اختصاص دارند سنتز موفقیت آمیز این ترکیب را تأیید می کند (شکل ۱e). پس از عامل دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$ با ترکیب SBP، حضور پیک های جدید در نواحی 3408 cm^{-1} (ارتعاشات کششی O-H)، $2845-2970\text{ cm}^{-1}$ (ارتعاشات کششی C-H) و 1632 و 1657 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=N) سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ را نشان می دهد (شکل ۱f).

از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) به منظور تعیین ساختار نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ استفاده شد. همانگونه که از شکل ۲ نمایان می باشد حضور پیک های پراش در زوایای 30.1° ، 35.4° ، 43.1° ، 53.4° و 57.0° که به ترتیب به اندیس های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص دارند مؤید ساختار اسپینل مکعبی (Fd3m) می باشد (JCPDS card no. 01-075-0449) (شکل ۲a) [۲۶].



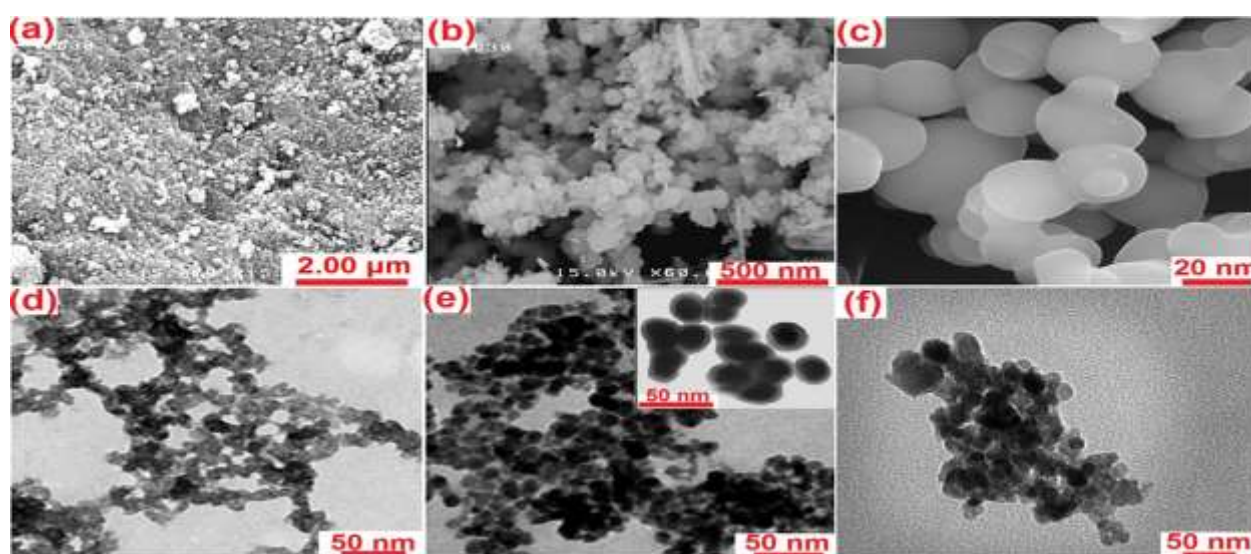
شکل ۱. طیف FT-IR نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cl}$ ، (d) DBP، (e) SBP و (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$. SBP

با سنتز نانوذرات هسته-پوشسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت شدت پیک‌های پراش کاهش می‌یابد بدون اینکه تغییری در موقعیت پیک‌ها ایجاد شود (شکل‌های ۲b,c). حضور یک پیک پهن در زاویه پراش $2\theta = 10^\circ - 20^\circ$ وجود سیلیکا بی‌شکل را نشان می‌دهد (شکل ۲b). با عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ با بیس [۳-۴-سالیسیک ایمینو) بنزوفن ایمین لیگاند این پیک پهن بی‌شکل به زوایای پراش پایین‌تر انتقال می‌یابد (شکل ۲c).



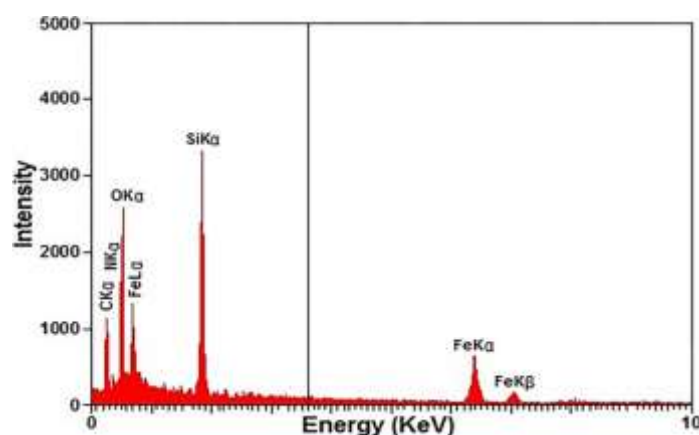
شکل ۲. آنالیز XRD نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-SBP}$.

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات سنتزی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. همانگونه که شکل‌های ۳a,d مشخص می‌باشد نانوذرات Fe_3O_4 دارای ذرات یکنواخت در شکل و دارای اندازه ذرات حدود ۱۵ نانومتر می‌باشند. پس از سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا، نانوذرات حاصل دارای مورفولوژی کروی با اندازه ذرات حدود ۲۰ نانومتر می‌باشند (شکل‌های ۳b,e). اندازه ذرات با عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با ۴-کلرو بیس [(۳و۴-سالیسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین فنیل دی‌آمین مطابق با تصویر TEM به ۲۵ نانومتر افزایش می‌یابد (شکل ۳f). همچنین تصویر FE-SEM نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ مورفولوژی یکنواخت، منظم و کروی را برای ذرات نشان می‌دهد (شکل ۳c).



شکل ۳. تصاویر FE-SEM نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ و تصاویر TEM نانوذرات (d) Fe_3O_4 ، (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$.

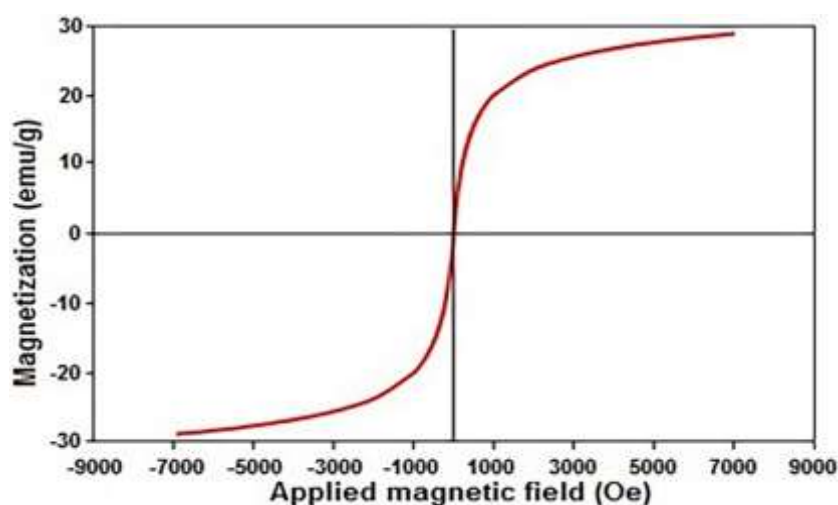
به منظور بررسی ترکیبات شیمیایی و نوع عناصر در نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ از آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) استفاده شد. همانگونه که از طیف شکل ۴ مشخص می‌باشد حضور عناصر کربن، نیتروژن، سیلیسیم، اکسیژن، آهن در ساختار این نانوذرات تأیید می‌شود (شکل ۴).



شکل ۴. آنالیز EDX نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$

از آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) به منظور بررسی و ارزیابی خواص مغناطش نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -SBP در دمای ۳۰۰ درجه کلوین استفاده شد. شکل ۵ عدم وجود پدیده هیستریسیس را نشان می‌دهد که تأییدی بر خواص سوپرپارامغناطیس نانوجاذب سنتزی می‌باشد. مطابق با این نمودار مقدار مغناطش اشباع برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -SBP برابر با 29.87 emu/g می‌باشد که امکان جداسازی مغناطیسی جاذب از محلول را با بکارگیری یک مگنت امکان‌پذیر می‌سازد. مقدار مغناطش ترکیب Fe_3O_4 در حدود 64.8 emu/g می‌باشد. که در طی هر مرحله عامل‌دار کردن به شرح پوشش دادن با پوسته سیلیکاتی، عامل‌دار کردن توسط تری اتوکسی سیلان و در نهایت قرار دادن لیگاند ۴-کلو بیس [۳و۴-سالسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین فنیل دی‌آمین لیگاند مقدار مغناطش اشباع به مقدار 29.87 emu/g می‌رسد. ساختار نانوذره Fe_3O_4 مغناطش بالایی دارد که به دلیل کوت شدن و عامل‌دار شدن توسط لایه‌های غیر مغناطیسی سیلیکا، بازو و لیگاند، مغناطش آن به شدت کاهش می‌یابد. اما نکته قابل توجه این است که با وجود قرار گرفتن تمام این لایه‌ها با خواص غیرمغناطیسی، نانوساختار نهایی عامل‌دار شده با لیگاند هنوز مقدار مغناطش قابل توجهی دارد که امکان جداسازی آن با مگنت در فرایندهای استخراج فاز جامد امکان‌پذیر می‌باشد.

معیار اصلی خواص سوپرپارامغناطیس، صفر بودن میدان پسماند می‌باشد. همانطوری که در شکل ۵ مشخص می‌باشد نمودار VSM به نمودار هیستریزیس مغناطیسی اشاره دارد که نشان‌دهنده رابطه بین میدان مغناطیسی اعمال شده (H) و مغناطش القایی (M یا B) یک ماده فرومغناطیس در طی یک چرخه کامل روبش است. این نمودار شامل دو بخش است: بخش اول، روبش از مغناطش صفر به سمت اشباع مغناطیسی (از قطب منفی به قطب مثبت میدان مغناطیسی اعمالی) و بخش دوم، روبش از اشباع به سمت مغناطش صفر در جهت مخالف است. بر اساس منحنی بدست آمده بخش اول منحنی (روبش از مغناطش صفر به سمت اشباع) و بخش دوم منحنی (روبش از اشباع به سمت مغناطش صفر) کاملاً با هم همپوشانی دارد و این نشان از صفر بودن میدان پسماند دارد.



شکل ۵. نمودار VSM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -SBP در دمای ۳۰۰°K.

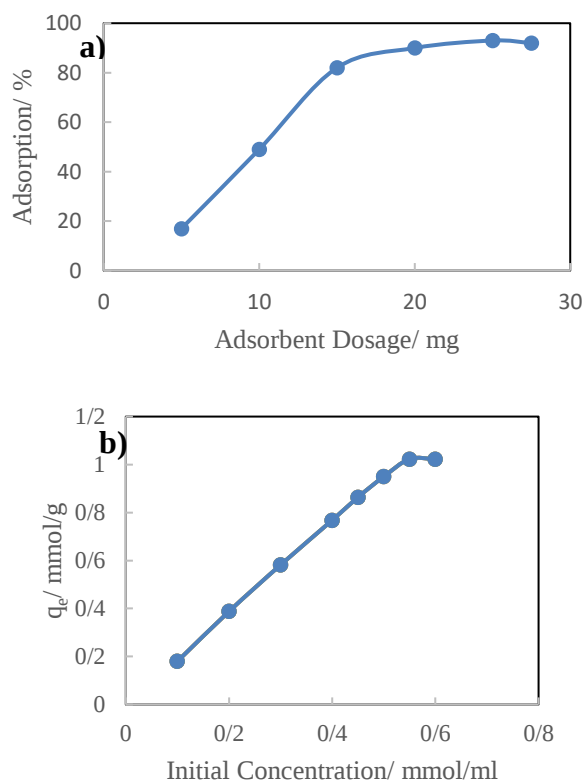
۳-۲- ارزیابی عملکرد جذبی نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SB}$ در حذف یون‌های روی از محلول

۳-۲-۱- بهینه‌سازی دوز جاذب بر میزان جذب یون روی

عملکرد جذبی جاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول (غلظت اولیه ۰,۵۵ mmol/L) در دمای محیط و $\text{pH}=7$ در مدت زمان ۳۰ دقیقه در یک دامنه مقدار ۵-۲۷,۵ میلی‌گرم از جاذب مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (شکل ۶a). مطابق با نمودار شکل ۶a با افزایش مقدار جاذب میزان جذب یون روی افزایش می‌یابد و ماکزیمم میزان جذب با بکارگیری ۲۵ میلی‌گرم نانوجاذب اتفاق می‌افتد که منجر به جذب ۹۳٪ یون‌های فلزی می‌شود. با افزایش مقدار جاذب تا ۲۵ میلی‌گرم تعداد سایتهای قابل دسترس و فعال نانوجاذب افزایش یافته که نتیجه آن ماکزیمم جذب یون روی از محلول می‌باشد. استفاده از مقادیر بالاتر از ۲۵ میلی‌گرم با توجه به احتمال تجمع و کلوخه شدن نانوذرات و همچنین کاهش غلظت یون روی در محلول منجر به جذب بیشتر نخواهد شد [۱۵].

۳-۲-۲- تأثیر غلظت اولیه یون روی بر میزان جذب

تأثیر غلظت اولیه یون روی در یک دامنه غلظتی ۰,۶-۰,۱ mmol/L در حضور ۲۵ میلی‌گرم جاذب در $\text{pH}=7$ در ۵۰ میلی‌لیتر محلول و در مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. مطابق با شکل ۶b، ماکزیمم میزان جذب در غلظت اولیه ۰,۵۵ mmol/L مشاهده شد. بهبود راندمان جذب را می‌توان به افزایش شیب جرمی بین محلول‌های فلزی و نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ نسبت داد که غلظت فلز اولیه افزایش می‌یابد [۴۳].



شکل ۶ (a) بهینه‌سازی مقدار جاذب در جذب یون روی و (b) تأثیر غلظت اولیه بر میزان جذب.

۳-۲-۳- تأثیر pH بر میزان جذب یون روی

از جمله پارامترهای اساسی و مهم در تعیین شکل غالب یون فلزی و تغییر بار سطحی جاذب به منظور جذب یون‌های فلزی از محلول، pH می‌باشد. از اینرو بهینه سازی pH محلول در حضور ۲۵ میلی گرم نانوجاذب در ۵۰ میلی لیتر محلول (غلظت اولیه ۰.۵۵mmol/L) در مدت زمان ۳۰ دقیقه در دامنه pH=۳-۷ انجام گرفت. تنظیم pH محلول ها توسط افزودن محلول اسید و باز رقیق انجام گرفته است و هیچ گونه بافری در تنظیم pH مورد استفاده قرار نگرفته است. مطابق با شکل ۷ قسمت a، در pHهای پایین با توجه به پروتونه شدن و غیرفعال شدن گروه‌های هترواتی اکسیژن و نیتروژن (طرح ۱) و ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های روی و سایت‌های مثبت جاذب، قدرت کنوردیناسیون این گروه‌ها کاهش می‌یابد که در نتیجه آن از میزان جذب کاسته می‌شود. با افزایش مقدار pH جذب یون روی افزایش یافته و ماکزیمم میزان جذب در pH=۷ اتفاق می‌افتد. در pHهای بالاتر از ۷ بخاطر تبدیل یون‌های فلزی به نمک‌های هیدروکسی و رسوب کردن آنها (معادله شیمیایی ۱) یک کاهش در میزان جذب یون‌های روی مشاهده می‌شود [۴۴] (شکل ۷).

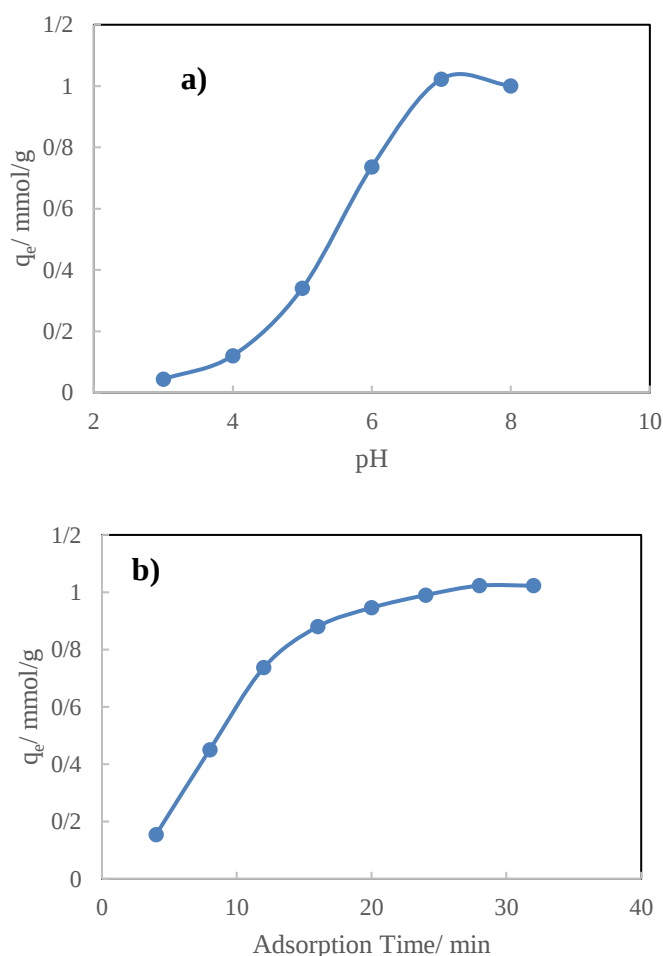


نقطه ایزوالکتریک (pI) به pH محلولی اشاره دارد که در آن یک مولکول یا ذره دارای بار الکتریکی خالص صفر است و در میدان الکتریکی حرکت نمی‌کند. در این حالت، مولکول نه بار مثبت دارد و نه بار منفی، و به همین دلیل پدیده‌های الکتروستاتیکی از بین می‌روند. این مفهوم برای بررسی pH بهینه فرایندهای استخراج فاز جامد بسیار کاربرد دارد. زیرا در pHهای پایینتر از pI، سطح ذره دارای بار مثبت است فلذا یون فلزی با بار مثبت بر روی سطح نانوذره جذب نمی‌گردد. از سوی دیگر در pHهای بالاتر از pI، سطح ذره بار منفی دارد که تمایل جذب یون فلز سنگین بر روی سطح ذره پیش بینی می‌گردد افزایش یابد. از سوی دیگر به دلیل غلظت بالای یون هیدروکسی در pHهای خیلی بالا به دلیل تشکیل رسوب هیدروکسی یون فلز، میزان جذب در pHهای بالا نیز کاهش می‌یابد. فلذا دانستن نقطه pI به تنهایی برای بررسی تاثیر pH بر روی راندمان استخراج کافی نیست و می‌بایست اطلاعات جامع از رسوبگذاری فلز در pHهای بالا نیز ارائه گردد. بر اساس اندازه گیری انجام شده میزان pI نانوذره در حدود ۶.۸ می باشد که بر اساس داده های بدست آمده بهینه سازی، بهینه جذب در pH حدود ۷ حاصل می گردد.

۳-۲-۴- تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب یون روی

تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب در دامنه زمانی ۲۴-۴ دقیقه در ۵۰ میلی لیتر محلول یون روی (غلظت اولیه ۰.۵۵mmol/L) و در حضور ۲۵ میلی گرم جاذب Fe₃O₄@SiO₂-SBP در pH=۷ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (شکل ۷b). همانگونه که از نمودار مشخص می‌باشد میزان جذب یون روی با افزایش زمان تماس جاذب افزایش می‌یابد و پس از ۲۸

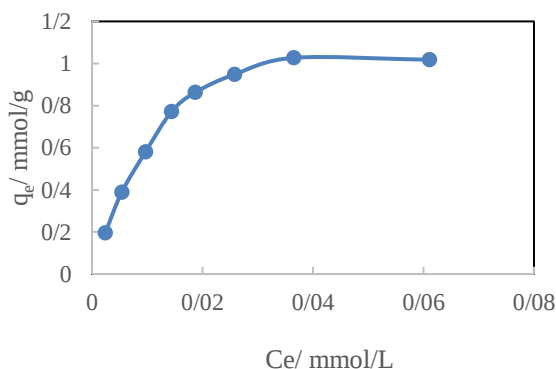
دقیقه منجر به ماکزیمم جذب ۹۳٪ می شود. شکل ۷b نشان می دهد که افزایش بیشتر زمان تماس (۳۲ دقیقه) تأثیری در افزایش جذب یون روی نخواهد داشت.



شکل ۷. بهینه سازی pH محلول در حضور نانوجاذب Fe₃O₄@SiO₂-SBP (b) تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب یون روی.

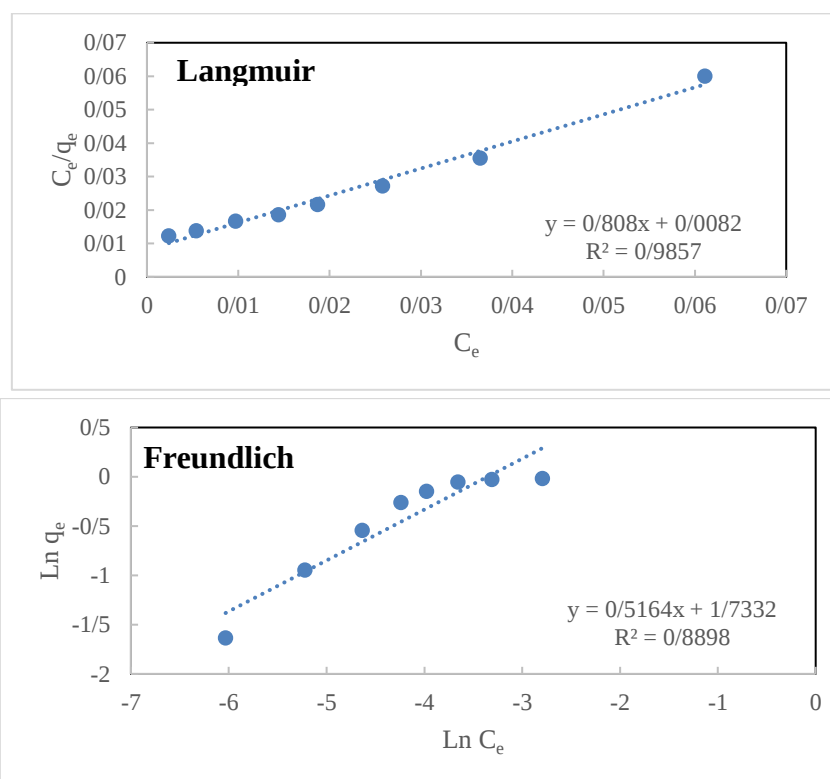
ایزوترم های جذب لانگمویر و فرنلج

شکل ۸ نمودار ایزوترم جذبی یون های روی را در حضور نانوجاذب سنتزی Fe₃O₄@SiO₂-SBP نشان می دهد. براساس این نمودار، تمایل زیاد نانوجاذب در حذف یون های روی با توجه به شیب سریع اولیه قابل مشاهده می باشد.



شکل ۸: نمودار ایزوترم جذب یون های روی در حضور نانوجاذب سنتزی Fe₃O₄@SiO₂-SBP.

نمودارهای شکل ۹ ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فرن‌دلیچ را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر بالاتر R^2 در مدل ایزوترم جذبی لانگمویر نسبت به فرن‌دلیچ، مکانیسم با جذب تک لایه همگن یون‌های روی مطابقت دارد.



شکل ۹: مدل‌های لانگمویر و فرن‌دلیچ در جذب یون‌های روی در حضور نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$

نتایج حاصل از مدل‌های ایزوترم جذبی یون‌های روی در جدول ۱ خلاصه شده است. براساس این نتایج و تطابق داده‌های تجربی و تئوری در مدل جذبی لانگمویر، بیشینه ظرفیت جذب یون‌های هدف توسط نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ برابر با $1,24 \text{ mmol/g}$ می‌باشد.

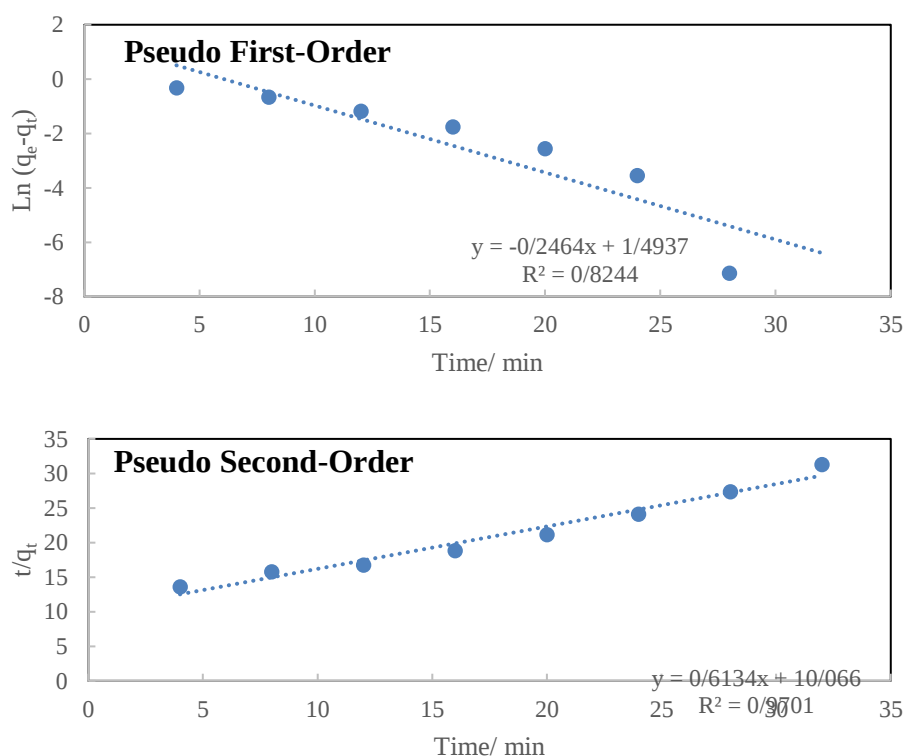
جدول ۱: پارامترهای مؤثر در مدل‌های ایزوترم جذبی لانگمویر و فرن‌دلیچ.

یون فلزی	مدل لانگمویر			مدل فرن‌دلیچ		
	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	n	K_F (mmol/g)	R^2
یون روی	۱,۲۴	۹۸,۵۴	۰,۹۸۶	۱,۸۹	۶,۰۵	۰,۸۸۹

بررسی سینتیک جذب یون‌های روی در حضور نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$

از مدل‌های متداول سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم به منظور مطالعه سینتیک جذب یون‌های روی توسط نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ و دستیابی به زمان بهینه استفاده شد. در زمان‌های اولیه با توجه به تعدد سایت‌های فعال جاذب، فرایند جذب یون‌های هدف با شیب بالایی انجام می‌شود و بهترین عملکرد جذبی از نظر زمانی پس از ۲۸ دقیقه اتفاق می‌افتد. نمودارهای سینتیک جذب یون‌ها توسط جاذب سنتزی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به مقدار بالاتر R^2 در مدل

سینتیک شبه درجه دوم نسبت به شبه درجه اول، همخوانی بهتری میان داده‌ها و مدل سینتیک جذبی شبه درجه دوم مشاهده می‌شود. این مدل سینتیک، جذب شیمیایی و الکترواستاتیکی یون‌های روی توسط جاذب سنتزی را تأیید می‌کند.



شکل ۱۰: نمودارهای سینتیک جذب یون‌های روی در حضور نانوجاذب سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$.

جدول ۲: پارامترهای مؤثر سینتیک جذب یون‌های روی با بکارگیری نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$.

یون فلزی	مدل شبه درجه اول			مدل شبه درجه دوم		
	q_e (mmol/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mmol/g)	K_2 (g/mmol.min)	R^2
یون روی	۴,۴۵	-۰,۲۴۶	۰,۸۲۴	۱,۶۳	۰,۰۳۷۴	۰,۹۷۰

۳-۲-۵-مقایسه نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ با جاذب‌های مختلف

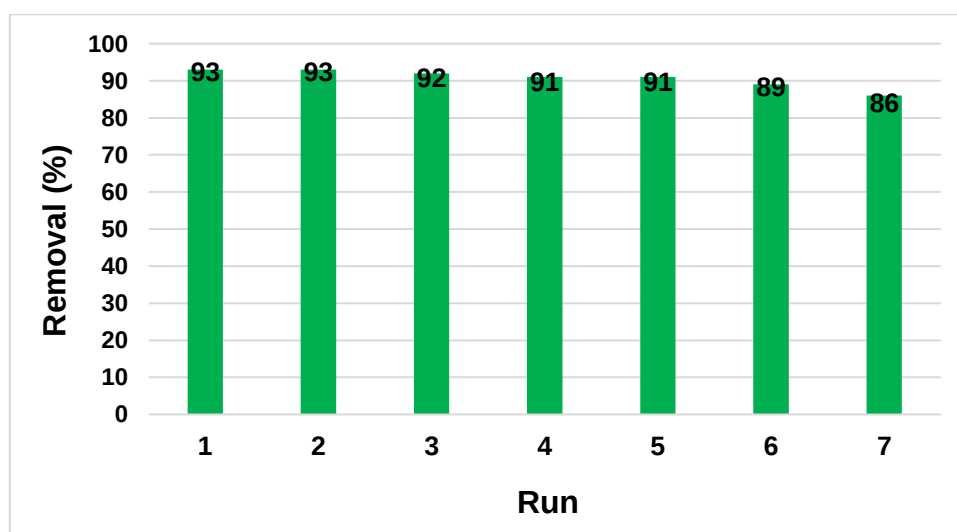
به منظور بررسی و ارزیابی عملکرد نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ در جذب یون‌های روی، مقایسه‌ای بین این جاذب سنتزی و جاذب‌های گوناگون در مقالات علمی انجام گرفت (جدول ۱). براساس نتایج حاصل از جدول ۱، ماکزیم ظرفیت جذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ در حذف یون‌های روی از محلول برابر با 81.1 mg/g می‌باشد که این مقدار در مقایسه با جاذب‌های گوناگون قابل توجه می‌باشد. همچنین نانوجاذب سنتزی دارای خصوصیات و ویژگی‌های بارزی از قبیل سرعت جذب بالا، بکارگیری از مقادیر کم جاذب، قدرت کئوردیناسیون بالا، پایداری حرارتی مناسب، جداسازی آسان با میدان مغناطیسی و توانایی استفاده در فرایندهای متوالی جذب-واجذب را بدون کاهش جدی در فعالیت جذبی را دارا می‌باشد. از اینرو این ویژگی‌ها جاذب سنتزی را نسبت به بسیاری از جاذب‌های دیگر متمایز می‌کند.

جدول ۱. مقایسه بیشینه ظرفیت جذب نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ در مقایسه با جاذب‌های گوناگون در حذف یون روی.

Adsorbent	Ads. Capacity (mg/g)/ Zn^{2+}	Ref.
Natural (clinoptilolite) zeolites	8.7	[45]
Dithiocarbamate -modified starch (DTCS)	34.2	[46]
Natural bentonite	13.9	[47]
NiO-MgO SBNs	37.7	[15]
Montmorillonite modified with SDS	13.2	[48]
Multicarboxyl-functionalized silica gel	39.9	[49]
MWCNTs	32.7	[50]
Phosphate rock	8.5	[51]
Salicylic acid-type chelate adsorbent	31.2	[52]
Hydroxyapatite	37.5	[53]
Sodium saturated Brazilian clay	7.9	[54]
Cyshtcc- Fe_3O_4	13.6	[55]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@AA\text{-co-CA}$	43.4	[56]
Magnetic chitosan	61.2	[57]
Zeolite coated with iron oxide	8.9	[58]
Natural bentonite (NB) coated with synthesized Fe_3O_4 NPs	22.5	[59]
Iron-based magnetic particles loaded chitinous microcage	48.5	[60]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$	81.1	Presented

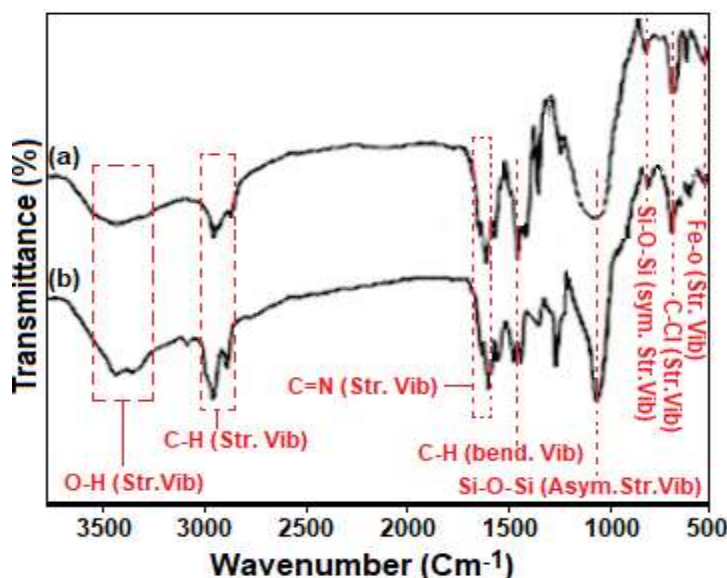
۳-۲-۶- توانایی بازیافت و استفاده مجدد نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$

قابلیت بازیافت و استفاده مجدد در فرایندهای پی‌درپی جذب-واحد، ظرفیت جذب بالا و ویژگی‌های واجد عالی از خصوصیات و ویژگی‌های بارز یک جاذب مؤثر و نیرومند می‌باشد. از اینرو در کار حاضر قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان‌دهنده آن است که بعد از ۷ مرتبه استفاده در چرخه‌های متعدد کاهش محسوسی در فعالیت جذب مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۱). پس از اتمام فرایند جذب، نانوجاذب با مغناطیسی جداسازی و به منظور حذف یون‌های روی با HCl (۰.۱ mol/L) شسته شد. در نهایت نانوجاذب در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد تا مهبای استفاده در فرایندهای بعدی جذب یون روی از محلول شود.



شکل ۱۱: بررسی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد نانوجاذب در چرخه‌های متوالی جذب-واحد.

شکل ۱۲ آنالیز FT-IR نانوجاذب سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ قبل (a) و بعد از ۷ مرتبه بکارگیری در چرخه های متوالی جذب-واجذب (b) را نشان می دهد. حضور پیکها در نواحی حدود ۵۷۰، ۷۲۰، ۷۹۰، ۱۱۰۰، ۱۴۴۰، ۱۶۶۰-۱۶۳۰، ۲۸۴۰-۲۹۷۰ و cm^{-1} ۳۴۰۰ که به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوندهای Fe-O ، C-Cl ، Si-O-Si (متقارن)، Si-O-Si (نامتقارن)، ارتعاشات خمشی CH_2 ، ارتعاشات کششی C=N و C-H و O-H اختصاص دارند نشاندهنده عدم تغییر و پایداری ساختار جاذب پس از فرایندهای متوالی جذب-واجذب یون روی از محلول می باشد.



شکل ۱۲: طیف FT-IR نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ قبل (a) و بعد از ۷ مرتبه بکارگیری در چرخه های متوالی جذب-واجذب (b).

۴- نتیجه گیری

از اینرو در کار حاضر در ابتدا نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با بکارگیری روش های همرسوبی و اشتوبر سنتز شدند و سپس این نانوذرات با بیس [(۳و۴-سالیسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین لیگاند عامل دار شدند که ظرفیت جذب عالی در حذف یون روی از محلول را نشان می دهد. توانایی کنوردینا سیون بالا با یون روی، نسبت سطح به حجم بالا و گروه های هترو اتمی فعال سطحی در نانوجاذب منجر به ایجاد سایت های فعال جذبی فراوان در جهت جذب یون های فلزی می شود. از طرف دیگر نانوجاذب سنتزی دارای مزایایی نظیر امکان بازیابی و استفاده مجدد در فرایندهای متوالی جذب-واجذب، ظرفیت جذب بالا، سنتز آسان، استفاده از مقادیر کم و قابلیت جداسازی مغناطیسی به عنوان یک راهکار مناسب و مؤثر می باشد. از اینرو با توجه به ویژگی های ذکر شده، این نانوجاذب توانایی بکارگیری در جذب یون های فلزی سنگین از پساب های صنعتی و فاضلاب ها را دارا می باشد.

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

- [1] Eliasson J. (2015). The rising pressure of global water shortages. *Nature*. 517(7532):6.-
- [2] Yuan J, Hung W-S, Zhu H, Guan K, Ji Y, Mao Y, et al. (2019). Fabrication of ZIF-300 membrane and its application for efficient removal of heavy metal ions from wastewater. *Journal of Membrane Science*. 572:20-7.
- [3] Ghahraman Afshar M, Rajabi M, Payehghadr M, Bahrami Panah N. (2024). Fe₃O₄@ SiO₂ Magnetic Core-Shell Nanoparticles Functionalized with 1, 4-dihydroxyanthraquinone as an Effective and Recyclable Adsorbent for Removal of Copper Ion from Aqueous Solutions. *Applied Chemistry Today*. 19(73):123-38.
- [4] Asgharinezhad AA, Esmailpour M, Afshar MG. (2024). Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu (II) and Cd (II) ions removal from aqueous solution. *Chemical Papers*. 78(6):3799-814.
- [5] Yurekli Y. (2019). Determination of adsorption characteristics of synthetic NaX nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 378:120743.
- [6] Krivoshapkin P, Ivanets A, Torlopov M, Mikhaylov V, Srivastava V, Sillanpää M, et al. (2019). Nanochitin/manganese oxide-biodegradable hybrid sorbent for heavy metal ions. *Carbohydrate polymers*. 210:135-43.
- [7] Hargreaves AJ, Vale P, Whelan J, Alibardi L, Constantino C, Dotro G, et al. (2018). Impacts of coagulation-flocculation treatment on the size distribution and bioavailability of trace metals (Cu, Pb, Ni, Zn) in municipal wastewater. *Water research*. 128:120-8.
- [8] Goh P, Ismail A. (2018). A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. *Desalination*. 434:60-80.
- [9] Kameda T, Suzuki Y, Yoshioka T. (2014). Removal of arsenic from an aqueous solution by coprecipitation with manganese oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2(4):2045-9.
- [10] Zarabadipour M, Soleimani M, Afshar MG. (2025). Application of functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles as an adsorbent for heavy metal removal. *Results in Chemistry*. 102514.
- [11] Esmailpour M, Ghahraman Afshar M, Kazemnejadi M, Yousefpour A. (2024). Synthesis and characterization of Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles functionalized with glucosamine as an effective and magnetic adsorbent with recycling capability in removing Ni²⁺ ions from aqueous solutions. *Journal of New Materials*. 14(54):71-88.
- [12] Zwain HM, Vakili M, Dahlan I. (2014). Waste material adsorbents for zinc removal from wastewater: a comprehensive review. *International Journal of Chemical Engineering*. 2014(1):347912.
- [13] Javadi A, Maleki A, Bahrami Panah N, Ghahraman Afshar M. (2025). Removal of nickel ions from aqueous solutions using theophylline-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic nanoparticles. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*. 8(3):40-9.

- [14] 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.
- [15] Abuhatab S, El-Qanni A, Al-Qalaq H, Hmoudah M, Al-Zerei W. (2020). Effective adsorptive removal of Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Cr^{3+} heavy metals from aqueous solutions using silica-based embedded with NiO and MgO nanoparticles. *Journal of Environmental Management*. 268:110713.
- [16] Ibrahim Y, Naddeo V, Banat F, Hasan SW. (2020). Preparation of novel polyvinylidene fluoride (PVDF)-Tin (IV) oxide (SnO_2) ion exchange mixed matrix membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Separation and purification technology*. 250:117250.
- [17] Esmaeilpour M, Larimi A, Ghahraman Afshar M, Faghihi M. (2023). Ethylenediaminetetraacetic acid coated $Fe_3O_4@SiO_2$ nanocomposite: An effective adsorbent for the removal of copper ions from aqueous system. *Applied Chemistry Today*. 17(65):45-54.
- [18] Soleimani M, Afshar MG. (2014). Octaethylporphyrin as an ionophore for aluminum potentiometric sensor based on carbon paste electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*. 50:554-60.
- [19] Esmaeilpour M, Ghahraman Afshar M, Kazemnejadi M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles for removal of lead (II) from aqueous solutions. *Applied Chemistry Today*. 18(66):125-46.
- [20] Esmaeilpour M, Zahmatkesh S, Fahimi N, Nosratabadi M. (2018). Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified $Fe_3O_4@SiO_2$ nanospheres as an efficient and magnetically separable catalyst for Suzuki and Sonogashira cross-coupling reactions. *Applied Organometallic Chemistry*. 32(4):e4302.
- [21] Xin X, Wei Q, Yang J, Yan L, Feng R, Chen G, et al. (2012). Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe_3O_4 nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 184:132-40.
- [22] Liu Q, Yan Y, Yang X, Qian J, Cai J, Wang K. (2013). Fe_3O_4 -functionalized graphene nanoribbons: preparation, characterization, and improved electrochemical activity. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 704:86-9.
- [23] Niknam E, Naffakh-Moosavy H, Afshar MG. (2022). Electrochemical performance of Nickel foam electrode in Potassium Hydroxide and Sodium Sulfate electrolytes for supercapacitor applications. *Journal of Composites and Compounds*. 4(12):149-52.
- [24] Yuan D, Anthi AH, Ghahraman Afshar M, Pankratova N, Cuartero M, Crespo GA, et al. (2015). All-solid-state potentiometric sensors with a multiwalled carbon nanotube inner transducing layer for anion detection in environmental samples. *Analytical chemistry*. 87(17):8640-5.

- [25] Ghahraman Afshar M, Barashroudi P, Bahramipناه N, Maleki A. (2025). Theophylline-functionalized magnetic nanoadsorbent: synthesis, characterization, solid phase extraction of copper, modeling of isotherms and adsorption kinetics. *Applied Chemistry Today*.
- [26] Esmailpour M, Sardarian AR, 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):43376-87.
- [27] 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.
- [28] Esmailpour M, Javidi J. (۲۰۱۵). Fe₃O₄@ SiO₂-imid-PMAn Magnetic Porous Nanosphere as Reusable Catalyst for Synthesis of Polysubstituted Quinolines under Solvent-free Conditions. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 62(4):328-34.
- [29] Crespo GA, Afshar MG, Barrabés N, Pawlak M, Bakker E. (2015). Characterization of salophen Co (III) acetate ionophore for nitrite recognition. *Electrochimica Acta*. 179:16-23.
- [30] Soleimani M, Mahmodi MS, Morsali A, Khani A, Afshar MG. (2011). Using a new ligand for solid phase extraction of mercury. *Journal of Hazardous Materials*. 189(1-2):371-6.
- [31] Narimani E, Zarei M, Darbandi M. (2025). Synthesis, Characterization and Electrophoretic Deposition of Fe-doped TiO₂ Nanoparticles and Investigation of Its Application in the Methylene Blue Degradation. *Applied Chemistry Today*. 20(75):109-16.
- [32] Nakhostin Panahi P, Norouzi F. (2025). Synthesis and investigation of CdS/ZSM-5 photocatalytic activity for removal of xylene vapors from air. *Applied Chemistry Today*. 20(75):139-50.
- [33] Bahmaie M, Abbasi L, Faraji M. (2013). Synthesis of magnetic nanoparticles (Fe₃O₄) and its application for extraction and preconcentration of drug sample from environmental samples. *Applied Chemistry Today*. 8(26):29-37.
- [34] Niknam E, Naffakh-Moosavy H, Moosavifard SE, Afshar MG. (2021). Multi-shelled bimetal V-doped Co₃O₄ hollow spheres derived from metal organic framework for high performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 44:103508.
- [35] Moradi M, Hasanvandian F, Afshar MG, Larimi A, Khorasheh F, Niknam E, et al. (2021). Incorporation of Fe in mixed CoCu-alkoxide hollow sphere for enhancing the electrochemical water oxidation performance. *Materials Today Chemistry*. 22:100586.
- [36] Zhou L, Gao C, Xu W. (2010). Robust Fe₃O₄/SiO₂-Pt/Au/Pd magnetic nanocatalysts with multifunctional hyperbranched polyglycerol amplifiers. *Langmuir*. 26(13):11217-25.
- [37] Sardarian AR, 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.
- [38] Esmaeilpour M, Sardarian AR, 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):9236-48.
- [39] Sardarian AR, Mohammadi F, Esmaeilpour M. (2019). Dendrimer-encapsulated copper (II) immobilized on Fe₃O₄@ SiO₂ NPs: a robust recoverable catalyst for click synthesis of 1, 2, 3-triazole derivatives in water under mild conditions. *Research on Chemical Intermediates*. 45:1437-56.
- [40] Kazemnejadi M, Shakeri A, Nikookar M, Mohammadi M, Esmaeilpour 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*. 43:6889-910.
- [41] Inaloo ID, 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):3481-8.
- [42] Liu S, Wu G, Chen H-Z, Wang M. (2012). Preparation and characterization of Fe₃O₄/SiO₂ particles for dual-particle electrophoretic display. *Synthetic metals*. 162(1-2):89-94.
- [43] Gu M, Hao L, Wang Y, Li X, Chen Y, Li W, et al. (2020). The selective heavy metal ions adsorption of zinc oxide nanoparticles from dental wastewater. *Chemical Physics*. 534:110750.
- [44] Sharma M, Poddar M, Gupta Y, Nigam S, Avasthi DK, Adelung R, et al. (2020). Solar light assisted degradation of dyes and adsorption of heavy metal ions from water by CuO–ZnO tetrapodal hybrid nanocomposite. *Materials Today Chemistry*. 17:100336.
- [45] Erdem E, Karapinar N, Donat R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*. 280(2):309-14.
- [46] Xiang B, Fan W, Yi X, Wang Z, Gao F, Li Y, et al. (2016). Dithiocarbamate-modified starch derivatives with high heavy metal adsorption performance. *Carbohydrate polymers*. 136:30-7.
- [47] Varank G, Demir A, Bilgili MS, Top S, Sekman E, Yazici S, et al. (2014). Equilibrium and kinetic studies on the removal of heavy metal ions with natural low-cost adsorbents. *Environment Protection Engineering*. 40.(۳)
- [48] Lin S-H, Juang R-S. (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. 92(3):315-26.
- [49] 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*. 314:1063-9.

- [50] Abbas A, Al-Amer AM, Laoui T, Al-Marri MJ, Nasser MS, Khraisheh M, et al. (2016). Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Separation and purification technology*. 157:141-61.
- [51] 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):412-20.
- [52] 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):956-62.
- [53] 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):876-84.
- [54] Araujo ALPd, Gimenes ML, Barros MASDd, Silva MGCd. (2013). A kinetic and equilibrium study of zinc removal by Brazilian bentonite clay. *Materials Research*. 16:128-36.
- [55] 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*. 136:581-92.
- [56] Ge F, Li M-M, Ye H, Zhao B-X. (2012). Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 211:366-72.
- [57] Charpentier TV, Neville A, Lanigan JL, Barker R, Smith MJ, Richardson T. (2016). Preparation of magnetic carboxymethylchitosan nanoparticles for adsorption of heavy metal ions. *ACS omega*. 1(1):77-83.
- [58] Irannajad M, Hhaghighi H, Soleimanipour M. (2016). Adsorption of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} on zeolites coated by manganese and iron oxides. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 52(2):894-908.
- [59] Mohammed AA, Brouers F, Sadi SIa, Al-Musawi TJ. (2018). Role of Fe_3O_4 magnetite nanoparticles used to coat bentonite in zinc (II) ions sequestration. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 10:17-27.
- [60] 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*. 207:200-10.