



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Bis-Salophen Schiff Base Ligand Immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ as an Efficient and Recyclable Sorbent for Lead(II) Removal from Aqueous Solution

Mohsen Esmaeilpour^{a,*}, Majid Ghahraman Afshar^a , Milad Kazemnejadi^b 

^aChemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Golestan University, Gorgan, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 10/Mar/2022

Revised: 29/June/2022

Accepted: 03/July/2022

Keywords:

Fe₃O₄@SiO₂ NPs; Bis-salophen Schiff base ligand; Adsorption kinetics; Lead ions; Magnetic separation

ABSTRACT

Here in this research a novel bis-salophen schiff base ligand anchored magnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles was prepared and applied for removal of Pb(II) from aqueous solutions. The obtained adsorbent Fe₃O₄@SiO₂/Schiff base MNPs was characterized by using broad range of characterization techniques including fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and vibration sample magnetometry (VSM). After synthesizing bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles, the adsorption activity of this adsorbent for lead ions by nonmagnetic, in terms of effect of adsorbent dosage on the adsorption and kinetics behavior was investigated in detail. Furthermore, the adsorption and regeneration experiment showed there was about 91% in the adsorption capacity of the prepared Fe₃O₄@SiO₂/Schiff base MNPs for lead. Finally, our results suggested that the Fe₃O₄@SiO₂/Schiff base composites have a great potential to be employed for treatment of water and wastewater containing lead(II).

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.26312.2054>

© 2023 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, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Email address: mesmaeilpour@nri.ac.ir

How to cite this article: Esmaeilpour, M., Ghahraman Afshar, M., & Kazemnejadi, M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for removal of lead (II) from aqueous solutions. *Applied Chemistry*, 18(66), 125-146. (in Persian)

شیف باز سالوفن لیگاند ساپورت شده بروی نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ به عنوان یک جاذب مؤثر و قابل بازیافت به منظور حذف سرب دو ظرفیتی از محلول‌های آبی

آبی

محسن اسماعیل پور^{۱*}، مجید قهرمان افشار^۱، میلاد کاظم نژادی^۲

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

^۲گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان

تاریخ دریافت: ۰۰/۱۲/۱۹

تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۴/۰۸

تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۴/۱۲

چکیده

در این پژوهش، نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با شیف باز سالوفن لیگاند سنتز شدند و به منظور حذف یون‌های Pb^{2+} از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفتند. در این تحقیق، خصوصیات گروه‌های عاملی سطحی، ساختار کریستالی، خواص مغناطیسی، اندازه و مورفولوژی سطحی این نانوذرات با بکارگیری آنالیزهای تعیین مشخصه $FT-IR$ ، XRD ، TEM ، $FE-SEM$ ، EDX و VSM مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. پس از سنتز شیف باز سالوفن لیگاند ساپورت شده بروی نانوذرات مغناطیسی، مطالعات سینتیکی و تأثیر مقادیر مختلف جاذب به منظور حذف یون‌های سرب دو ظرفیتی از محلول‌های آبی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. برای این جاذب پیشنهادی مقدار جذب ماکزیمم ۹۱٪ در دمای محیط محاسبه می‌گردد که راندمان ایده آلی محسوب می‌گردد. همچنین قابلیت بازیافت $Fe_3O_4@SiO_2$ -Schiff base به منظور حذف Pb^{2+} برای چرخه‌های متوالی جذب-واجذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2$ -Schiff base یک جاذب مؤثر، قابل بازیافت با عملکرد عالی برای حذف کادمیوم دو ظرفیتی از محلول‌های آبی می‌باشد.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@SiO_2$ ، شیف باز سالوفن لیگاند، تغییرات سطحی، سرب دو ظرفیتی، حذف مؤثر، جداسازی مغناطیسی،

۱- مقدمه

در سالیان اخیر یون‌های فلزی سنگین مشکلات و چالش‌های زیادی را از لحاظ سلامتی انسان‌ها و تأثیرات زیست محیطی ایجاد کرده‌اند و از اینرو اهمیت حذف مؤثر و پایش غلظت آنها در محیط بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱-۳]. امروزه از روش‌های مختلفی همچون فرآیندهای بیولوژیکی و شیمی فیزیکی به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین از آب استفاده می‌شود که این تکنیک‌ها عبارتند از جذب زیستی، تبادل یونی، اسمز معکوس، جداسازی غشایی، جذب و فیلتراسیون [۴-۶]. در بین روش‌های ذکر شده، استفاده از روش‌ها و تکنیک‌های جذبی به‌خاطر قابلیت حذف مقادیر ناچیز یون‌های فلزی سنگین، بکارگیری ترکیبات متعدد زیست سازگار و هزینه‌های سنتزی پایین نسبت به دیگر روش‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷-۹].

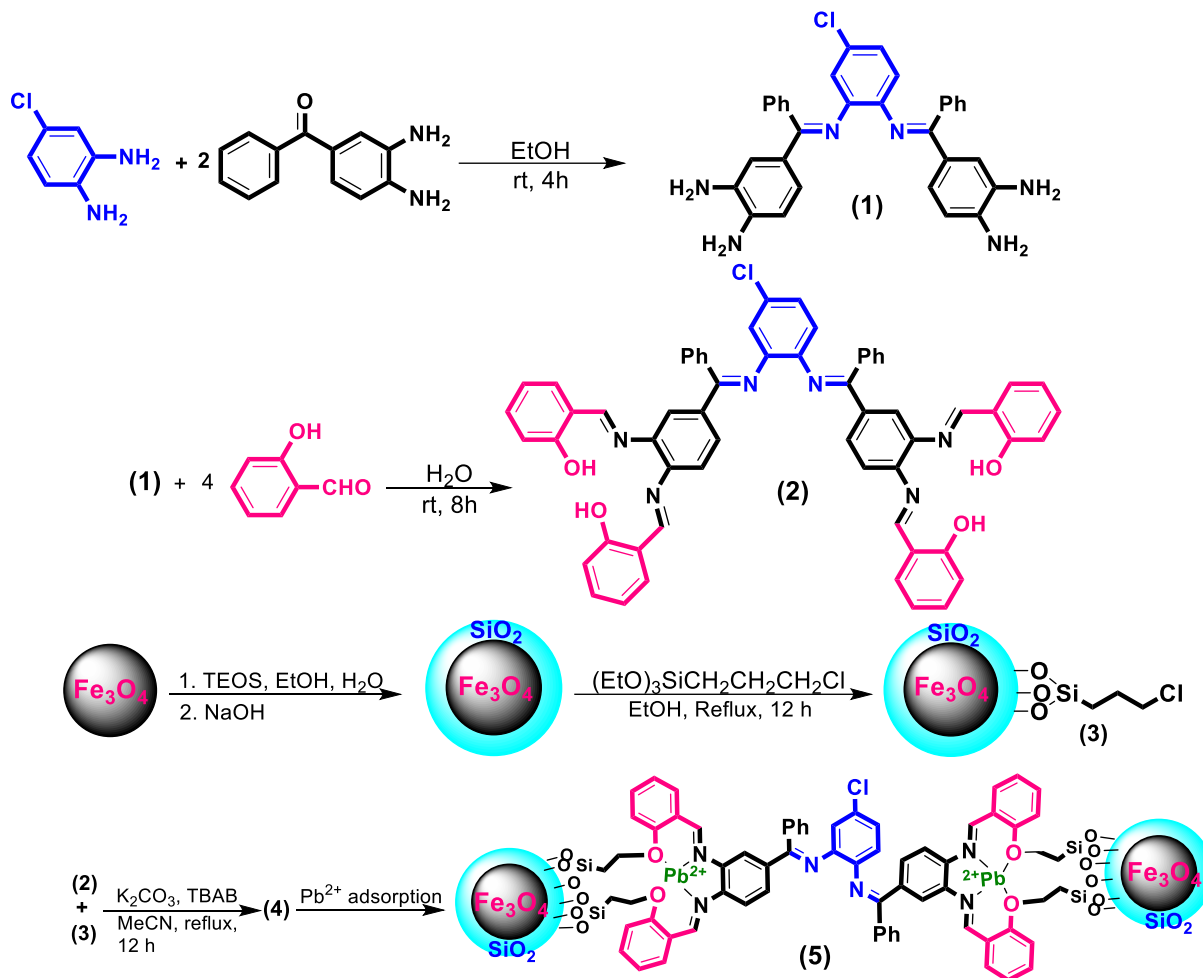
۹]. سرب یکی از فلزات سمی و خطرناک موجود در محیط زیست می باشد که اثرات مخربی بروی ارگانیزم انسان ها از جمله کبد، آسیب به سیستم ایمنی، کلیه و آسیب های احتمالی به DNA را شامل می شود [۱۰، ۱۱].

در سالیان اخیر نانوذرات اکسید آهن بویژه مگنتیت (Fe_3O_4) به عنوان یک طبقه جذاب از دیدگاه کاربردهای تئوری و کاربردی مورد توجه قرار گرفته اند که با توجه به ویژگی های فیزیکی منحصر به فرد شان همچون سمیت پایین، نسبت سطح به حجم بالا، کوچکی ذرات، خصلت مغناطیسی بالا و فرآیندهای جداسازی آسان با میدان مغناطیسی کاربردهای خارق العاده ای را در کاتالیست ها، تبادل گرهای یونی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، سنسورهای گازی و جاذب ها پیدا کرده اند [۱۵-۱۲].

اما این نانوذرات به دلیل فعالیت های سطحی بالا تمایل به کلوخه شدن دارند که منجر به کاهش کاربردهای آنها می شود. از طرف دیگر، شرایط اسیدی منجر به حل شدن این اکسیدهای فلزی و ایجاد یک محیط نامناسب برای آنها می شود. همچنین این نانوذرات بخاطر حضور گروه های فعال کننده سطحی زمانی که در معرض اکسیژن اتمسفر قرار گیرند اکسید می شوند [۱۶، ۱۷].

بنابراین به منظور غلبه بر این مشکلات، پوشش سطحی این نانوذرات با پایدارکننده ها در راستای جلوگیری از رشد، تخریب و کنترل اندازه ذرات بسیار حائز اهمیت می باشد. بنابراین در سالیان اخیر استفاده از سیلیکا در میان پایدارکننده ها با توجه به گروه های هیدروکسیل آزاد روی سطح، امکان اتصال مولکول های آلی در جهت کاربردهای ویژه و جلوگیری از تماس بین ذرات بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۸، ۱۹].

بنابراین در پژوهش حاضر، ابتدا نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با شیف باز سالوفن لیگاند سنتز شدند (طرح ۱) و سپس خصوصیات و ویژگی های آنها با استفاده از تکنیک های FT-IR، XRD، TEM، FE-SEM، EDX و VSM مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. نهایتاً عملکرد این نانوذرات از طریق فاکتورهایی همچون تأثیر مقادیر مختلف جاذب و زمان تماس بروی ماکسیمم جذب، قابلیت بازیافت و بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات بعد از چرخه های متوالی فرآیند جذب-واجذب مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.



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

۲- بخش تجربی

مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت‌های مرک و آلدریچ خریداری شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) از نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Shimadzu FT-IR 8300 انجام شد و قرص‌ها از نمونه‌های مورد آزمایش و نمک KBr ایجاد شد. طیف‌های NMR نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی Bruker avance DPX 500 MHz در حلال DMSO و در حضور تری‌متیل سیلان (TMS) به‌عنوان یک مرجع داخلی ثبت گردید. آنالیز عنصری C، N، H، و S با استفاده از دستگاه تحلیل‌گر CHNSO مدل Thermofinigan Flash EA-1112 انجام شد. نقطه ذوب نمونه‌ها با دستگاه Buchi 510 و در لوله‌های موئین اندازه‌گیری شد. طرح پراش اشعه X توسط دستگاه Bruker AXS D8 با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$) ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با میکروسکوپ انتقال الکترونی فیلیپس EM208 و افزایش ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت به‌دست آمد. نانوذرات سنتزی با استفاده از ارتعاش فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول پخش شدند و یک قطره از این امولسیون جهت آنالیز

TEM بر روی شبکه مس پوش داده شده با کربن قرار گرفت. تصاویر مورفولوژی سطحی نانوذرات و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس با بکارگیری دستگاه Hitachi S-4160 مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. خواص مغناطش نانوجاذب سنتزی با استفاده از مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM: BHV-55) مورد ارزیابی قرار گرفت. غلظت یون‌ها با استفاده از طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP: Varian, Vista-Pro) محاسبه شد.

۱-۲- سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$

در ابتدا نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از روش هم‌سویی سنتز شدند: به منظور این سنتز، ابتدا مخلوطی از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۱/۳ گرم، ۴/۸ میلی‌مول)، $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (۰/۹ گرم، ۴/۵ میلی‌مول) و پلی‌وینیل الکل (PVA15000) به‌عنوان یک فعال‌کننده سطحی به ۳۰ میلی‌لیتر آب اضافه شدند. سپس هگزامتیلن تتراآمین (HMTA) (۱ مول/لیتر) قطره قطره و با چرخش مکانیکی شدید به مخلوط واکنش اضافه شد تا زمانیکه مقدار pH به ۱۰ برسد. مخلوط سیاه رنگ حاصل در حمام آب به مدت ۲ ساعت در ۶۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد. پس از فیلتراسیون نانوذرات سنتزی و شستشو با اتانول، ذرات حاصل در ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شدند. سپس، نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 (۰/۵ گرم) در مخلوطی از اتانول (۵۰ میلی‌لیتر)، آب مقطر (۵ میلی‌لیتر) و تترااتوکسی سیلان (TEOS) (۰/۲ میلی‌لیتر) پراکنده شدند و به دنبال آن ۵ میلی‌لیتر NaOH (۱۰ درصدوزنی) قطره قطره به آن اضافه شد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق همزده شد. سپس محصول $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ توسط یک آهنربای خارجی از هم جدا شد و با آب مقطر و اتانول برای سه بار شسته شد و در ۸۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد [۲۰].

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

نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (۱ گرم) سنتز شده در مرحله قبل در ۲۰ میلی‌لیتر اتانول با بکارگیری امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه پراکنده شدند و سپس ۶ میلی‌مول ۳-کلروپروپیل (تری‌اتوکسی) سیلان به آن اضافه شد. سپس مخلوط حاصل تحت شرایط رفلکس به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی شدید قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی با بکارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی جدا شدند و به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده چندین بار با آب و اتانول شسته شدند. نهایتاً نانوذرات سنتزی در یک آون خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند [۲۱].

۲-۳- سنتز ۴-کلرو بیس [۴و۳-سالسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین فنیل دی آمین (SBP)

در ابتدا، ۰/۱۴ گرم ۴-کلرو فنیل دی‌آمین (۱ میلی‌مول) در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول حل شد و سپس ۰/۴۳ گرم ۳ و ۴-دی‌آمینو بنزوفنون (۲ میلی‌مول) به آن اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. محصول جامد

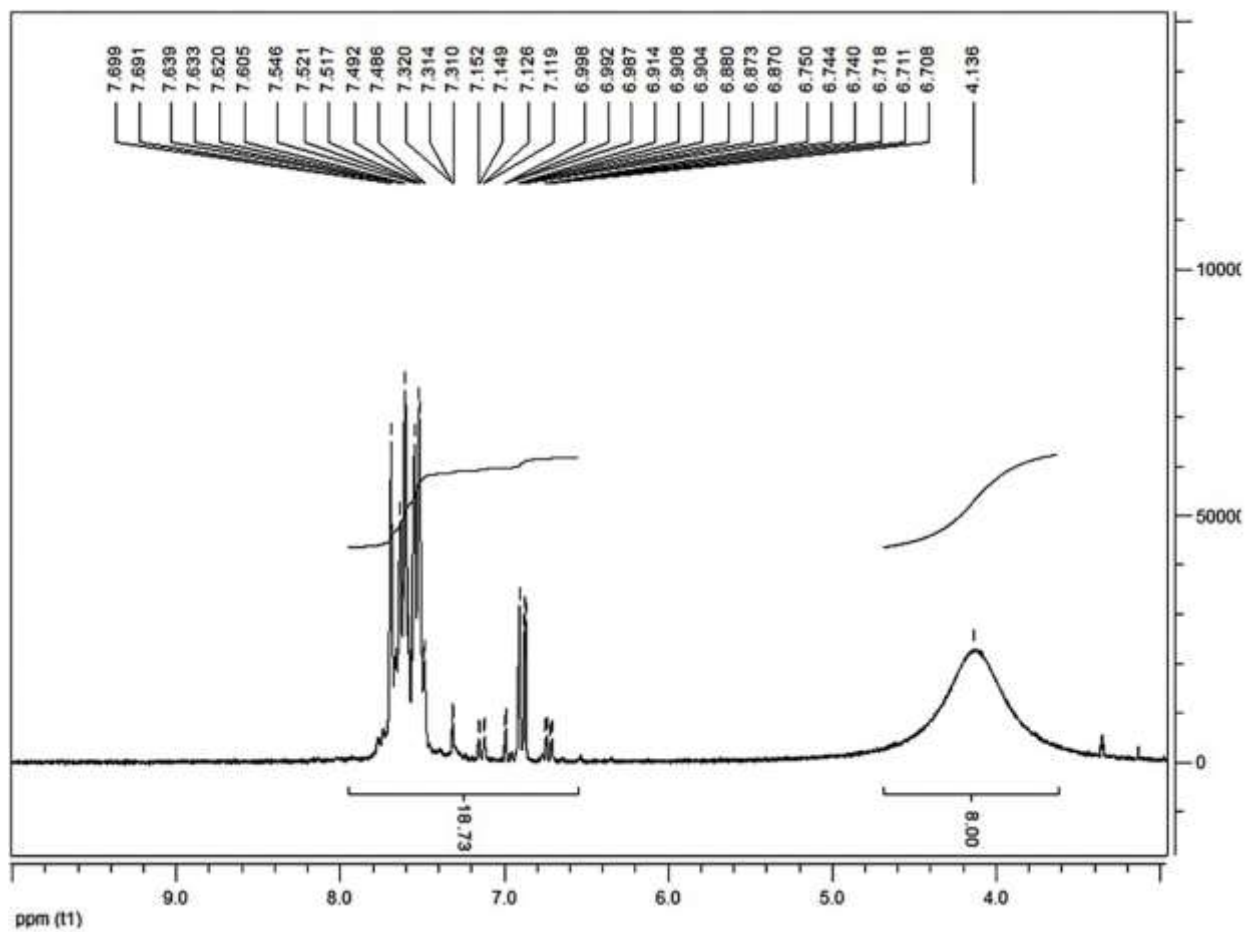
آجری رنگ حاصل فیلتر و به منظور خالص سازی بیشتر از متانول کریستال گیری مجدد شد که منجر به تولید محصول خالص DBP شد (۰/۵ گرم، راندمان جداسازی شده: ۹۳٪، نقطه ذوب ۲۰۲-۲۰۰ درجه سانتی گراد).

DBP: $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, DMSO) δ : 4.13 (brs, 8H, NH), 6.70-7.69 (m, 19H, ArH); $^{13}\text{C NMR}$ (62.5 MHz, DMSO) δ : 115.7, 116.3, 117.3, 123.4, 124.8, 126.8, 128.1, 128.3, 128.9, 131.0, 131.6, 137.9, 139.7, 146.2, 150.4, 193.0 (-C=N); IR (KBr, Cm^{-1}): 3348, 3394 (N-H, Stretching), 2945 (C-H, Stretching), 1667 (C=N, Stretching), 1596 (N-H, Bending), 1480-1580 (C-C, Stretching, in ring), 756 (C-Cl, Stretching); Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{ClN}_6$: C: 72.37, H: 5.12%, N: 15.83%; Found. C: 72.76, H: 5.03%, N: 16.07%.

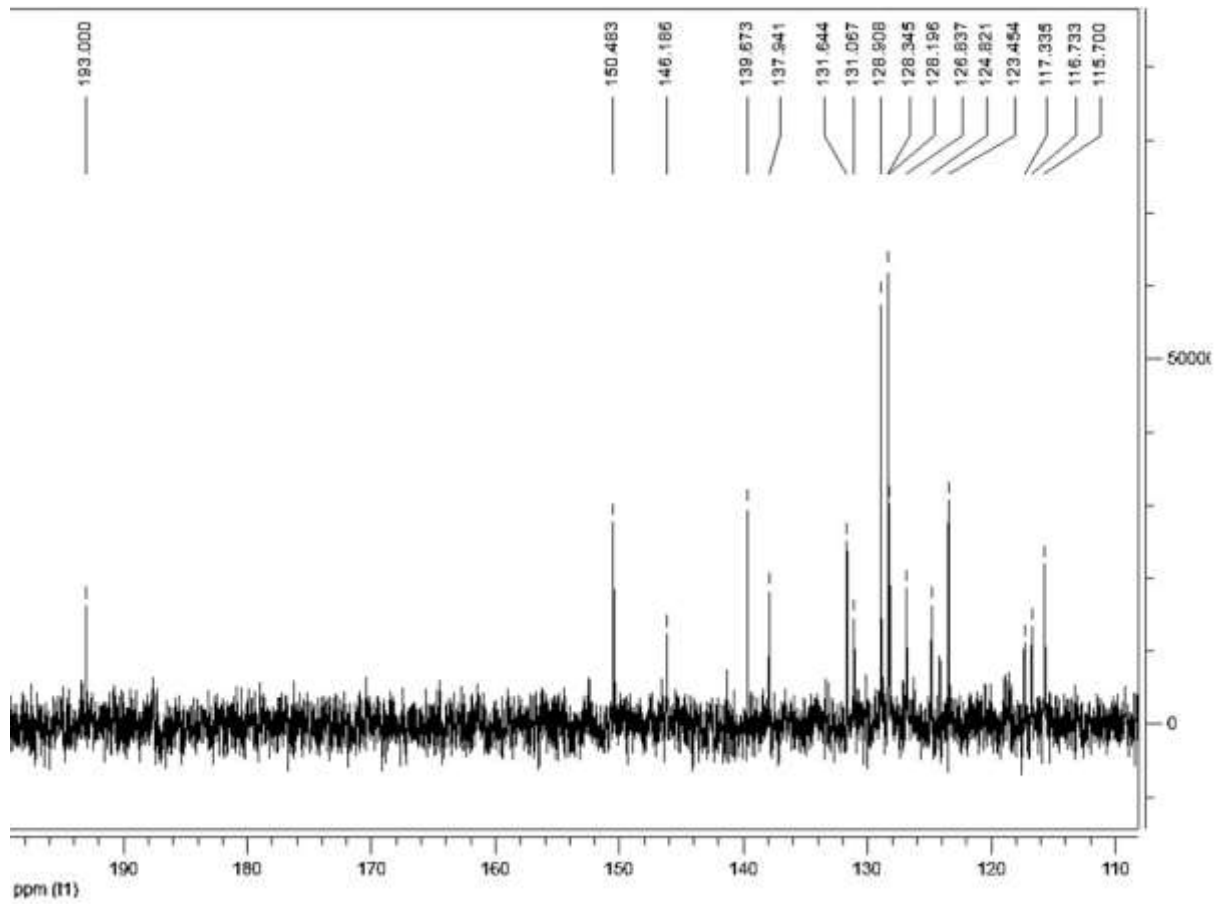
شکل های ۱ و ۲ طیف های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب DBP را نشان می دهد. سپس ۰/۲۷ گرم DBP (۰/۵ میلی مول) و ۰/۲۵ گرم سالیسیل آلدئید (۲ میلی مول) به ۱۵ میلی لیتر آب به عنوان حلال اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۸ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نهایتاً محصول جامد زرد رنگ سنتزی (SBP) فیلتر و به منظور خالص سازی بیشتر از متانول کریستال گیری مجدد شد (۰/۳۸ گرم، راندمان ۸۱٪، نقطه ذوب ۱۴۳-۱۴۱ درجه سانتی گراد).

SBP: $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, DMSO) δ : 6.41-7.43 (m, 35H, ArH), 9.02 (s, 4H, C=N-H), 12.40 (s, 4H, OH); $^{13}\text{C NMR}$ (62.5 MHz, DMSO) δ : 110.3, 114.1, 117.7, 119.3, 120.4, 121.2, 123.0, 126.8, 128.3, 130.3, 130.4, 131.3, 133.2, 133.6, 133.9, 134.0, 134.7, 139.4, 141.5, 144.3, 147.2, 158.8, 159.5, 179.5; IR (KBr, Cm^{-1}): 3401 (OH, Stretching), 2948 (C-H, Stretching), 1658, 1612 (C=N, Stretching), 1480-1600 (C-C, Stretching, in ring), 758 (C-Cl, Stretching); Anal. Calcd for $\text{C}_{60}\text{H}_{43}\text{ClN}_6\text{O}_4$: C: 76.06, H: 4.57%, N: 8.87%, Found. C: 76.93, H: 4.31%, N: 8.58%.

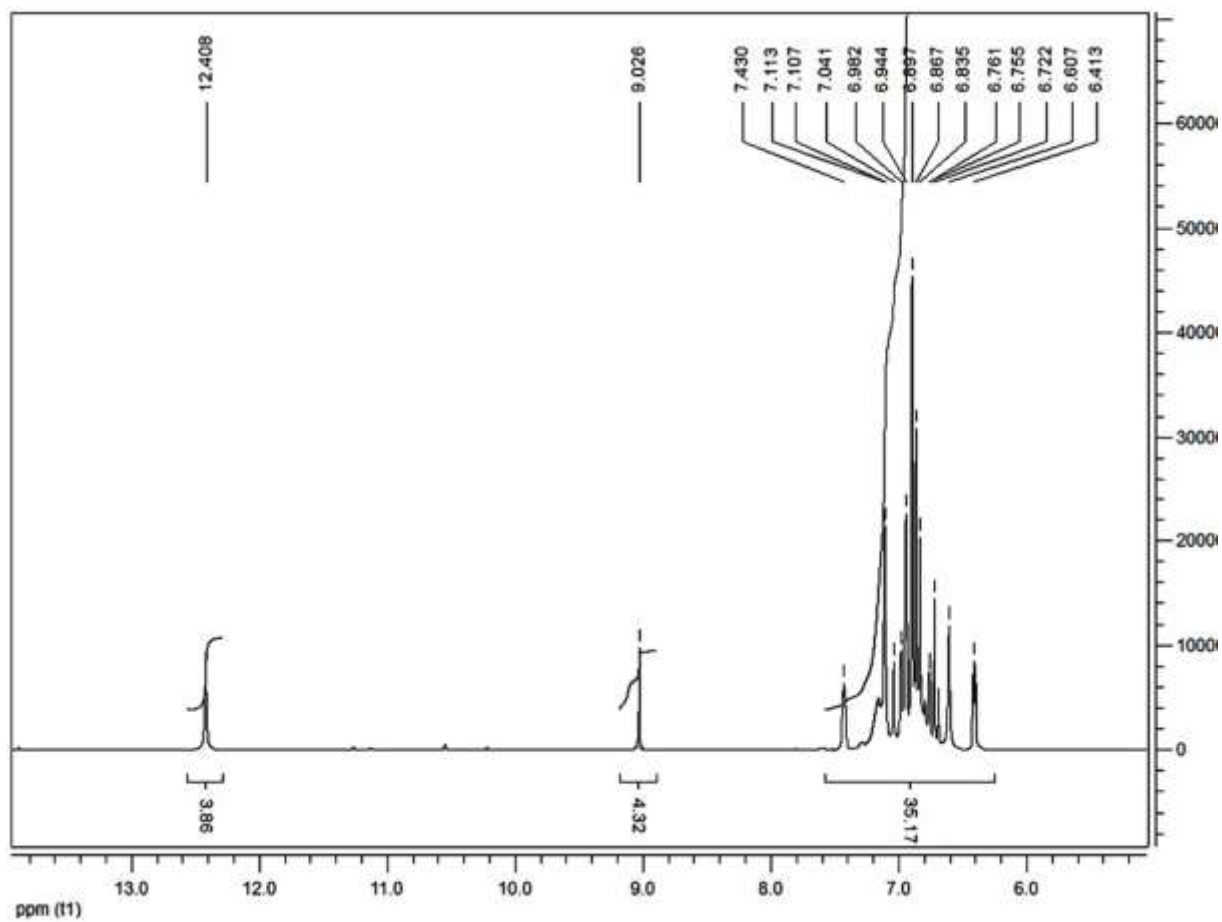
شکل های ۳ و ۴ طیف های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب SBP را نشان می دهد.



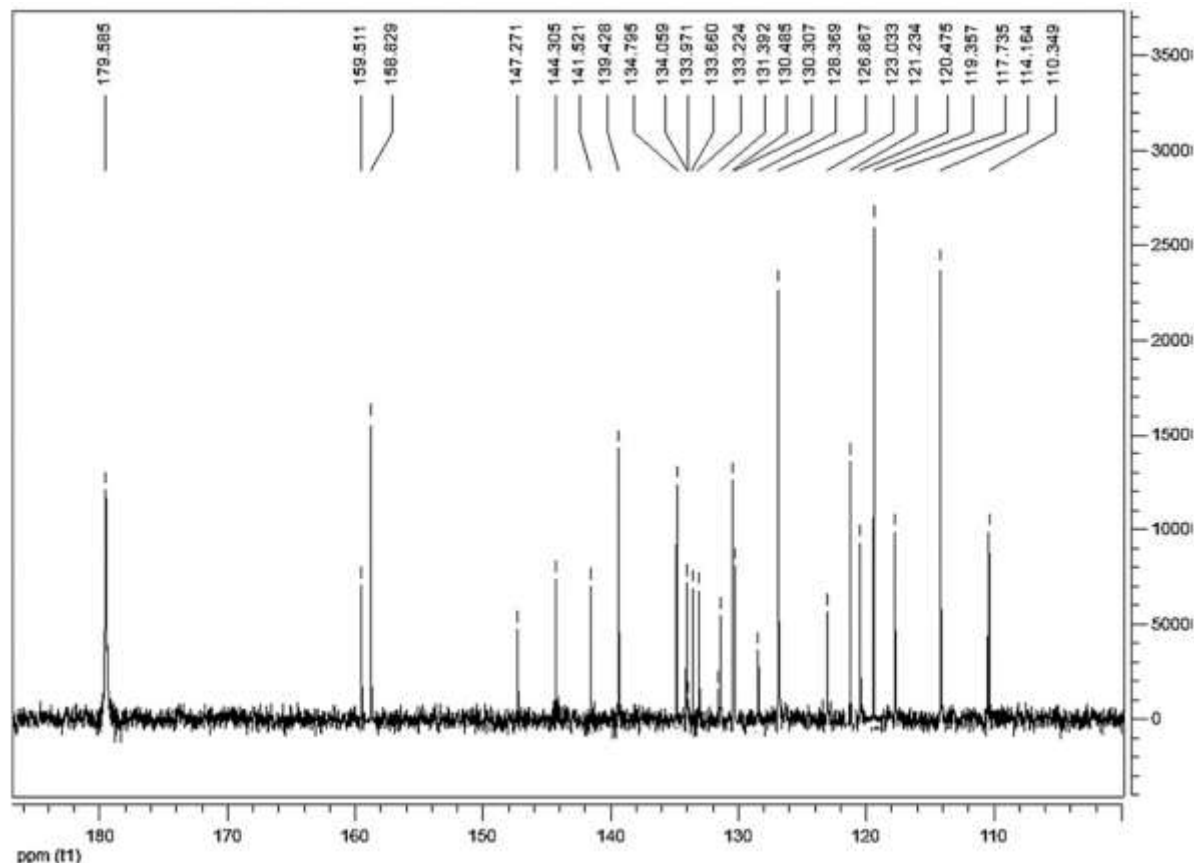
شکل ۱. طیف ^1H NMR ترکیب DBP.



شکل ۲. طیف C NMR ترکیب DBP.



شکل ۳. طیف ^1H NMR ترکیب SBP.



شکل ۴. طیف C NMR ترکیب SBP.

۴-۲- نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ عامل دار شده با شیف باز سالوفن لیگاند ($\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$)

۰٫۰۲ گرم تتراپتیل آمونیوم برمید (TBAB، ۰٫۰۶ میلی مول) و ۰٫۵۳ گرم پتا سیم کربنات (۴ میلی مول) به سو سپاز سیون حاصل از ۱ گرم نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$ و ۱ میلی مول PSPB در ۱۵ میلی لیتر استونیتریل اضافه شدند و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی با بکارگیری یک مگنت، جداسازی و چندین بار با آب و اتانول به منظور حذف گونه های واکنش نداده شسته و نهایتاً در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک شدند.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی خصوصیات نانو جاذب سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$

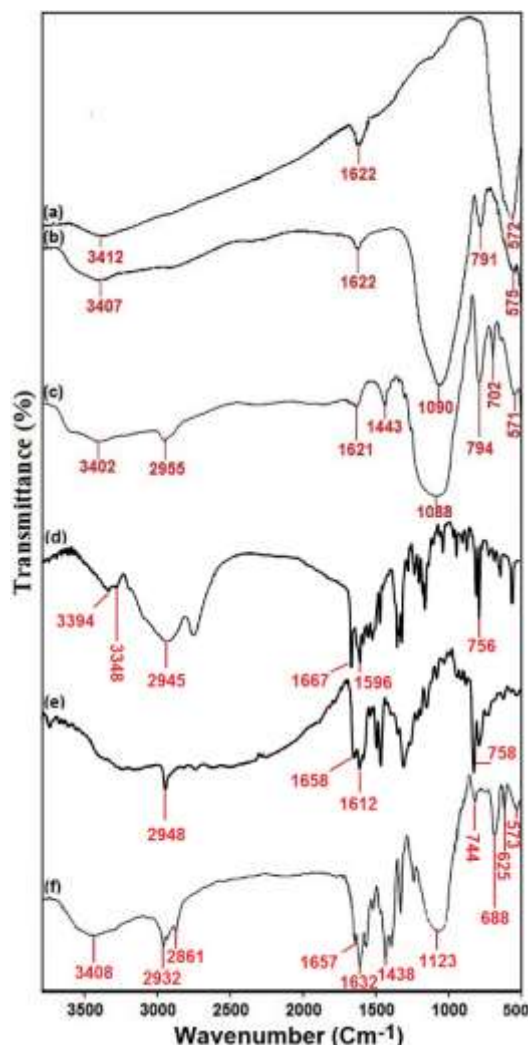
در ابتدا شناسایی و بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتزی با بکارگیری تکنیک های FT-IR، XRD، TEM، FE-SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱-۱- طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR)

طیف FT-IR نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$ ، PSBP، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ و در شکل ۵ نشان داده شده است. در شکل (۵a) پیکهایی در ناحیه ۳۴۰۰ و 1620 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی

O-H برای نانوذرات مغناطیسی مشاهده می‌شود و پیک در ناحیه 570 cm^{-1} به پیوند Fe-O در ترکیب Fe_3O_4 مربوط می‌شود [۲۲]. سپس سطح نانوذرات Fe_3O_4 با لایه‌های سیلیکا پوشش داده شده است. طیف مادون قرمز مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، پیک‌هایی را در ناحیه 575 cm^{-1} (Fe-O)، 791 cm^{-1} (ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si)، $1000-1150 \text{ cm}^{-1}$ (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si) و 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H را نشان می‌دهد (شکل ۵b) [۲۳]. واکنش $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ با ۳-کلرومتوکسی پروپیل سیلان و تشکیل نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cl}$ با توجه به حضور پیک‌های C-H (کششی)، -CH₂- (خمشی) و C-Cl (کششی) به ترتیب در 2955 ، 1443 و 702 cm^{-1} قابل تأیید می‌باشد (شکل ۵c). در شکل ۵d به ترتیب وجود پیک‌ها در 756 cm^{-1} (C-Cl، کششی)، 1596 cm^{-1} (N-H، خمشی)، 1667 cm^{-1} (C=N، کششی)، 2945 cm^{-1} (C-H، کششی)، 3348 و 3394 cm^{-1} (N-H، کششی) تأییدکننده تشکیل ترکیب DBP می‌باشند. همچنین حضور پیک‌های C=N (ارتعاش کششی) در 1658 و 1612 cm^{-1} ، C-H (ارتعاشات کششی) در 2948 و ارتعاشات کششی OH در 3401 cm^{-1} سنتز موفقیت آمیز مولکول SBP را نشان می‌دهد (شکل ۵e). بعد از عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cl}$ با SBP، پیک‌های جدیدی در 3408 cm^{-1} (O-H، کششی)، $2845-2970 \text{ cm}^{-1}$ (C-H،

کششی)، ۱۶۵۷، 1632 cm^{-1} (C=N، کششی) مشاهده می‌شود که این نتایج تأیید کننده سنتز موفقیت آمیز جاذب می‌باشند (شکل ۵f).

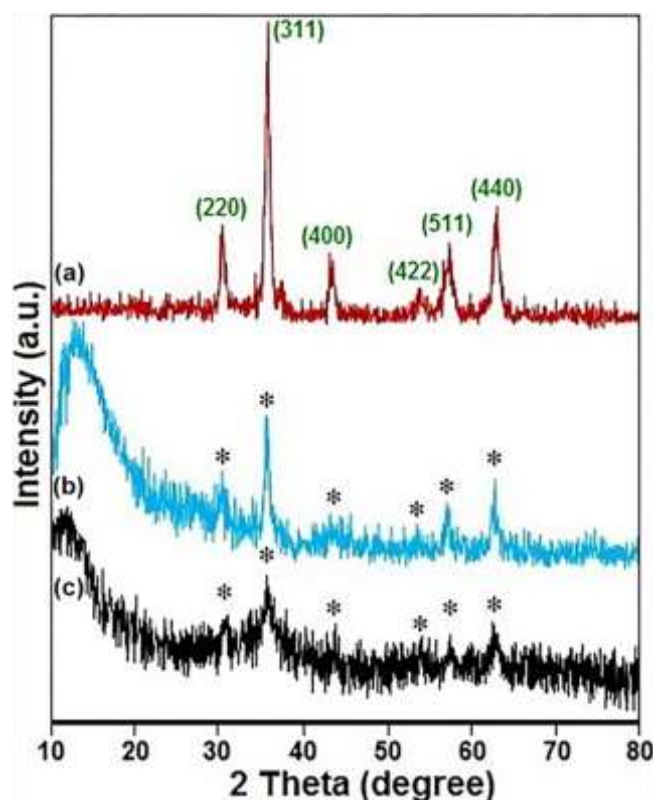


شکل ۵. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Cl}$ (d) DBP (e) SBP (f) و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$.

۳-۱-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

ساختارهای کریستالی نانوذرات سنتزی به وسیله پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی شده است. الگوهای پراش اشعه ایکس برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ در شکل (۶) نشان داده شده است. در شکل (۶a) پیک‌های پراش در $2\theta = 30/1^\circ$ ، $35/4^\circ$ ، $43/1^\circ$ ، $53/4^\circ$ ، 57° و $62/6^\circ$ و (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص داده شده‌اند که به خوبی حضور هسته Fe_3O_4 با ساختارهای اسپینل مکعبی کریستالی را تأیید می‌کنند. الگوی پراش اشعه ایکس برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ پیک‌های مشابه با شدت پایین‌تر مطابق با نانوذرات Fe_3O_4 را نشان می‌دهد که این موضوع حاکی از آن است که تغییرات

سطحی نانوذرات Fe_3O_4 منجر به تغییر فاز نمی شود (شکل c و ۶b) [۲۴]. پوشش نانوذرات Fe_3O_4 با سیلیکا و عامل دار شدن سطحی منجر به کاهش شدت پیک‌ها و تشکیل یک پیک پهن مربوط به سیلیکات بی شکل در ناحیه 10° - 20° می شود (شکل ۶b). برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ ، بخاطر اثر تداخلی سیلیکات بی شکل و مولکول‌های شیف باز سالوفن، پیک پهن به زاویه‌های پایین تر منتقل می شود (شکل ۶c).

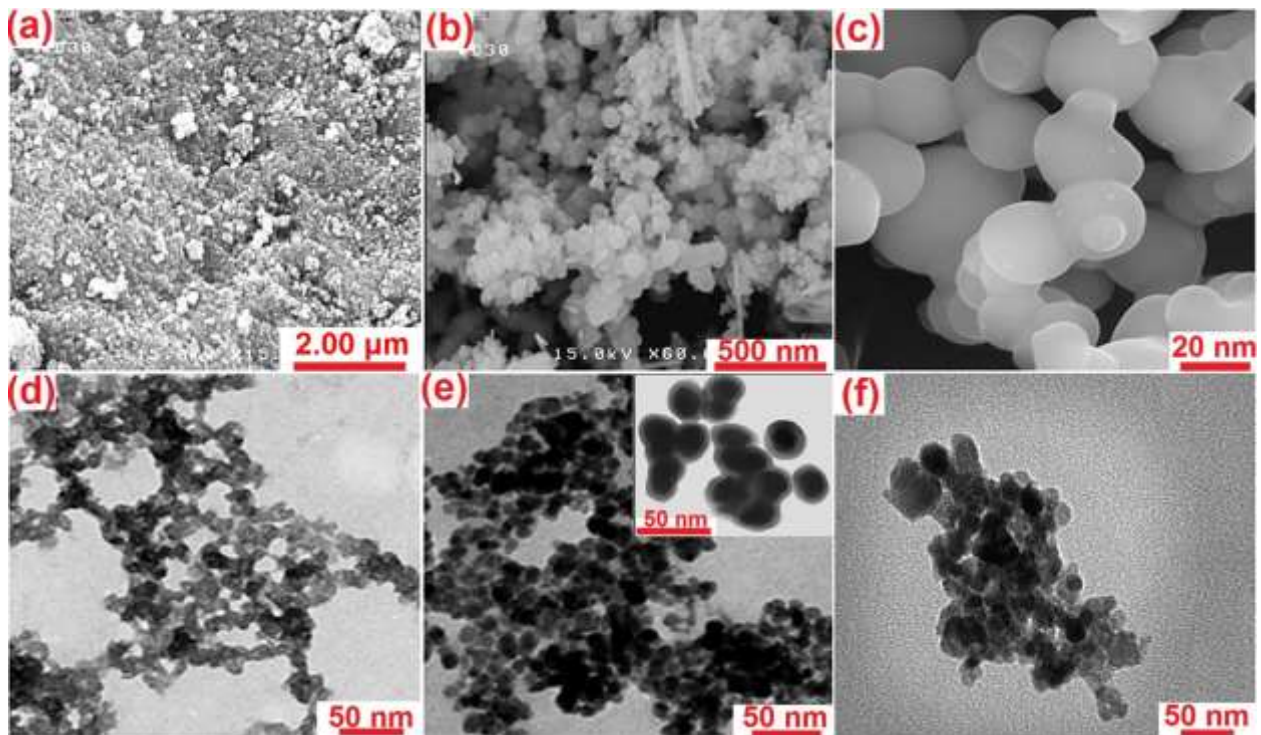


شکل ۶. پراش اشعه ایکس نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$.

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

مورفولوژی و اندازه نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ با بکارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفتند (شکل a-c ۷). مطابق با شکل ۷a نانوذرات Fe_3O_4 یک پراکندگی نسبی با قطر میانگین حدود ۱۵ نانومتر را نشان می دهند. مطابق با شکل ۷b، نانوذرات Fe_3O_4 با پوشش سیلیکا تقریباً کروی شکل و دارای اندازه ذرات حدود ۲۰ نانومتر می باشد. اصلاح ساختاری نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ با شیف باز سالوفن منجر به افزایش اندازه ذرات به حدود ۲۵ نانومتر می شود (شکل ۷c). به منظور بررسی دقیق تر و واضح تر مورفولوژی و اندازه ذرات، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ، Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ در شکل ۷ d-f نمایش داده شده است. تصویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 نشان دهنده یک

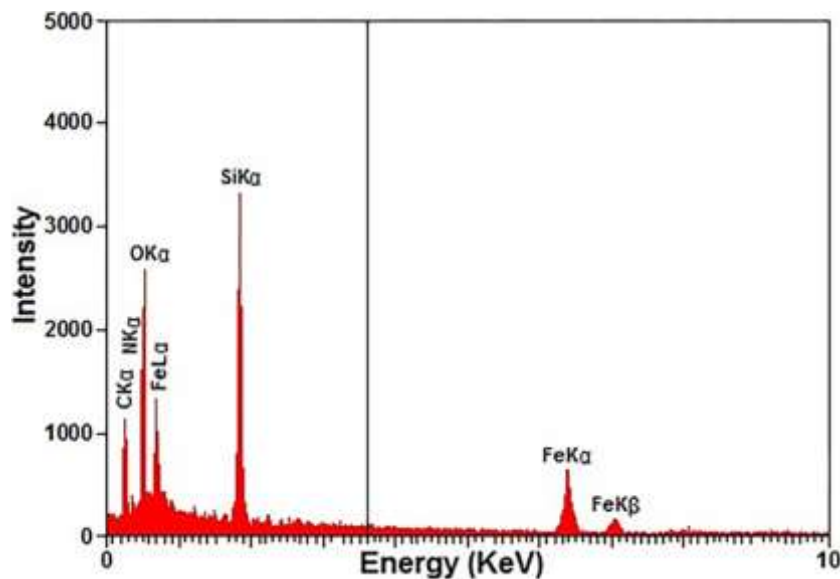
قطر میانگین حدود ۱۵ نانومتر با مورفولوژی نزدیک به کروی می‌باشد (شکل ۷d). براساس تصاویر TEM، بررسی مورفولوژی سطحی $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ کلوخه شدن تعدادی از نانوذرات را نشان می‌دهد که با توجه به ویژگی‌های ذاتی نانوذرات (نسبت سطح به حجم بالا) و برهمکنش بین آنها قابل توجیه می‌باشد. با این وجود قطر متوسط این نانوذرات سنتزی به ترتیب برابر با ۲۰ و ۲۵ نانومتر می‌باشد (شکل ۷e,f).



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات (d) Fe_3O_4 ، (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$.

۳-۱-۴- پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

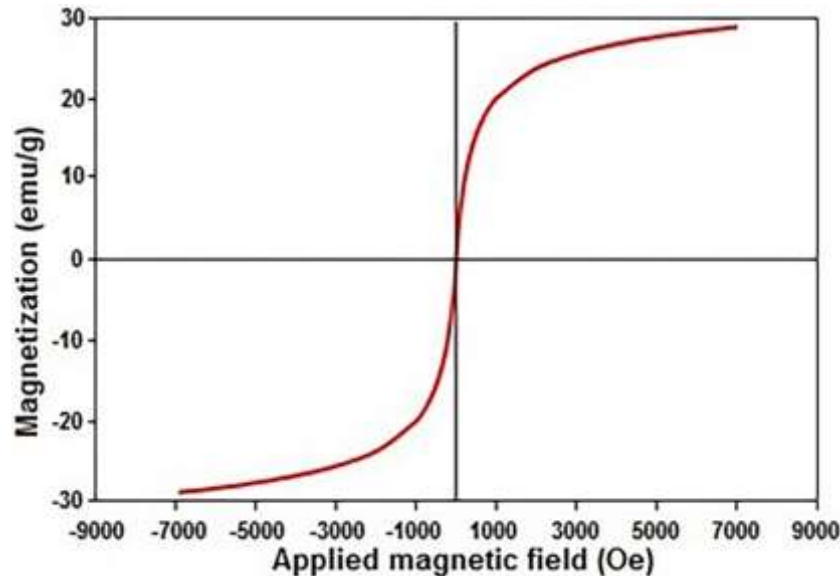
آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج طیف پراش، وجود عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، آهن و سیلیس را تأیید می‌کند که در توافق خوبی با ساختار جاذب پیشنهادی می‌باشد.



شکل ۸. طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$.

۵-۱-۳- مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM)

خواص مغناطیسی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ با استفاده از مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) در یک میدان مغناطیسی با دامنه -7 تا 7 kOe در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۹). مقدار مغناطیس اشباع نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ برابر با 29.87 emu/g می باشد که مسئولیت مغناطیسی قوی این نانوذرات را نشان می دهد. در غیاب میدان مغناطیسی خارجی این نانوذرات سوپرپارا مغناطیس دارای ممان های مغناطیسی دائمی نمی باشند اما در حضور میدان مغناطیسی مسئولیت مغناطیسی خود را بروز می دهند. به هر حال نانوجاذب سنتزی خاصیت مغناطیسی عالی را از خود نشان داده و قابلیت جداسازی از طریق میدان مغناطیسی خارجی را دارا می باشند.



شکل ۹. منحنی‌های مغناطیسی در ۳۰۰ درجه کلون برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$.

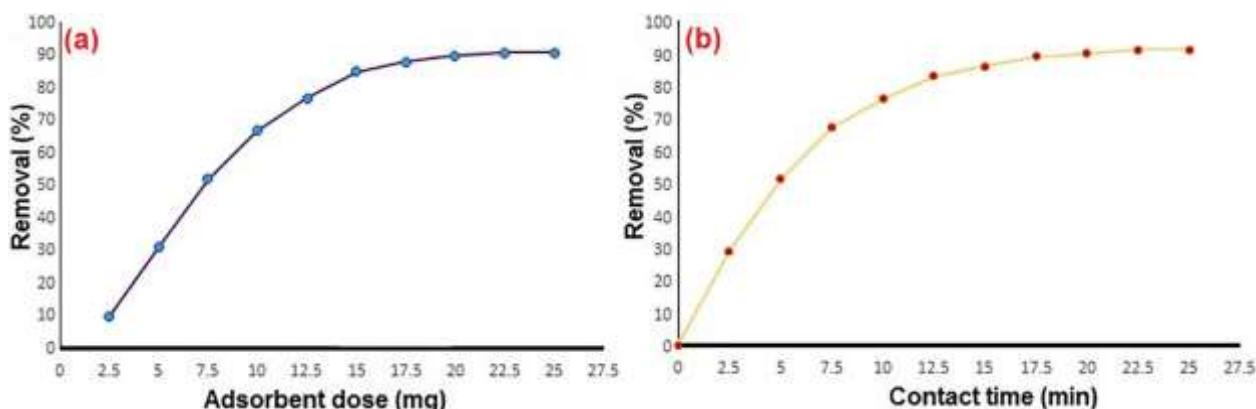
۳-۲- بررسی عملکردی جاذب در میزان جذب سرب دو ظرفیتی

۳-۲-۱- بررسی تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب سرب دو ظرفیتی

تأثیر مقادیر مختلف جاذب (۲۵-۲/۵ میلی گرم) بر میزان جذب سرب دو ظرفیتی در ۵۰ میلی لیتر محلول با غلظت اولیه $0/25 \text{ mmol/L}$ مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که با افزایش مقدار جاذب میزان جذب یون‌ها افزایش می‌یابد به طوری که ماکسیمم ظرفیت جذب زمانی اتفاق می‌افتد که از ۲۲/۵ میلی گرم جاذب استفاده شود و بکارگیری مقادیر بالاتر جاذب (۲۵ میلی گرم) تأثیری در افزایش ظرفیت جذب از خود نشان نمی‌دهد (شکل ۱۰a). از اینرو نتایج نشان می‌دهد که مقدار ۲۲/۵ میلی گرم از نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ در ۵۰ میلی لیتر محلول یک مقدار بهینه و مطلوب در فرآیند جذبی یون‌های سرب می‌باشد [۲۷-۲۵].

۳-۲-۳- بررسی رفتار وابسته به زمان جاذب

رفتار وابسته به زمان جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ (۲۲/۵ میلی گرم) در جذب سرب دو ظرفیتی در دامنه زمانی ۲/۵ تا ۲۵ دقیقه در غلظت اولیه $0/25 \text{ mmol/L}$ در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. نتایج موجود در شکل ۱۰b نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس جاذب، ظرفیت جذب سرب دو ظرفیتی افزایش می‌یابد بطوریکه ماکسیمم ظرفیت جذب (۹۱٪) پس از ۲۲/۵ دقیقه اتفاق می‌افتد و افزایش بیشتر زمان تماس (۲۵ دقیقه) تأثیری در جذب بیشتر نخواهد داشت.

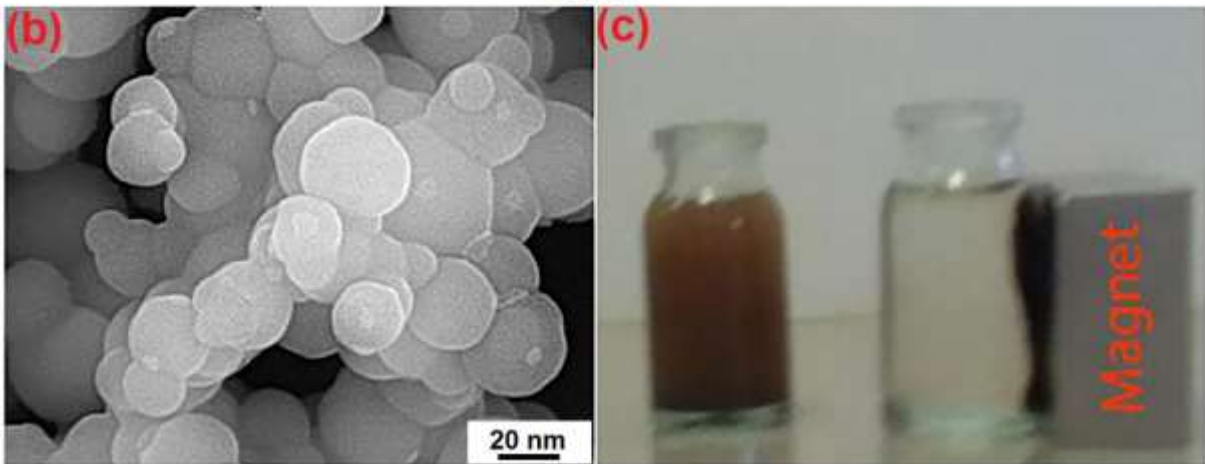
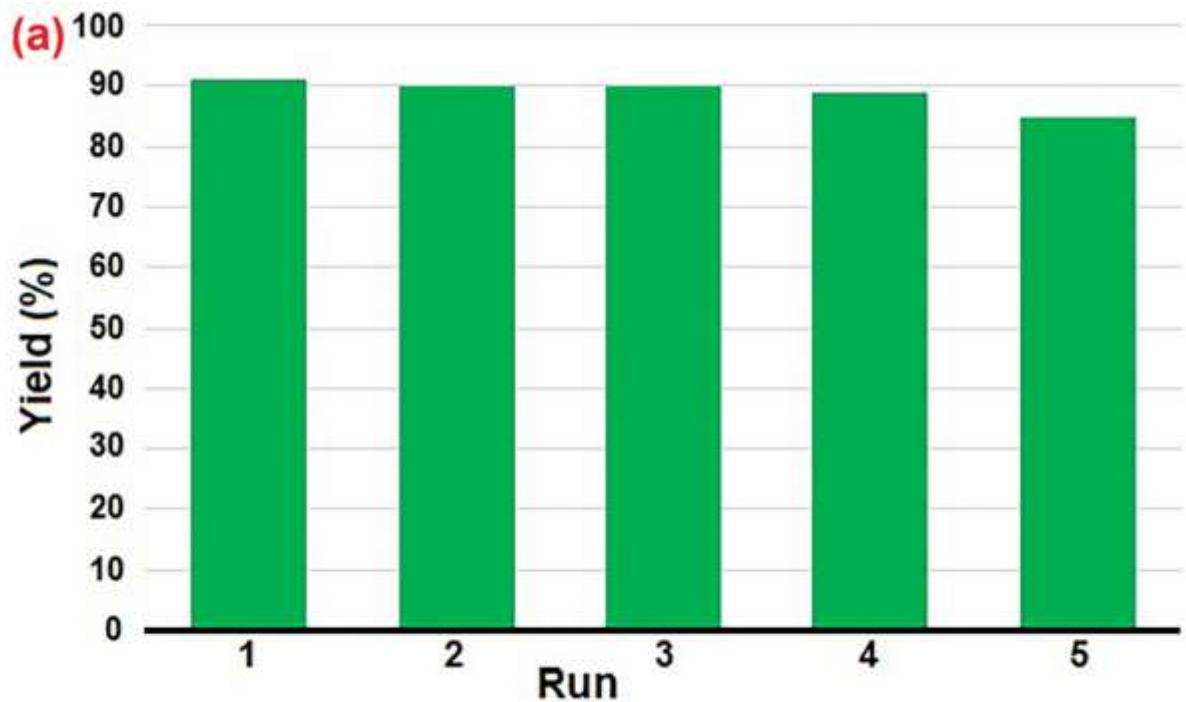


شکل ۱۰. (a) تأثیرات مقدار جاذب $Fe_3O_4@SiO_2/Schiff$ base بروی میزان جذب یون‌های سرب دوظرفیتی، (b) اثرات زمان تماس جاذب بروی جذب سرب دوظرفیتی.

۳-۲-۳- قابلیت باز یافت و استفاده مجدد جاذب، تصویر FE-SEM بعد از چرخه پنجم و قابلیت جداسازی با میدان

مغناطیسی

قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب یک موضوع اساسی و پراهمیت در راستای سازگاری با محیط زیست، شیمی سبز و از لحاظ اقتصادی می‌باشد. بنابراین قابلیت بازیافت نانوجاذب سنتزی در جذب سرب دوظرفیتی از محلول مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاکی از آن است که $Fe_3O_4@SiO_2/Schiff$ base قابلیت بکارگیری در ۵ چرخه متوالی جذب-واجذب بدون کاهش جدی در فعالیت جاذب و ظرفیت جذب را دارا می‌باشد (شکل ۱۱a). در پایان فرآیند جذب، نانوذرات جاذب با بکارگیری یک مگنت مغناطیسی جداسازی و به‌منظور واجذب یون‌های سرب با هیدروکلریک اسید ۱ mol/L شسته و نهایتاً در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند تا آماده بکارگیری در فرآیندهای متوالی جذب-واجذب متوالی شوند. پس از فرآیند جذب-واجذب به‌منظور بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانوذرات پس از چرخه پنجم گرفته شد (شکل ۱۱b) که نشان می‌دهد که نانوذرات همچنان دارای ساختار تقریباً کروی بوده و تغییر محسوسی در اندازه ذرات دیده نمی‌شود. شکل ۱۱c خصلت مغناطیسی عالی نانوجاذب را نشان می‌دهد که به‌راحتی با بکارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی قابل جداسازی می‌باشد.



شکل ۱۱. (a) قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب در چرخه‌های متوالی، (b) تصویر FE-SEM جاذب بعد از چرخه پنجم و (c) قابلیت جداسازی جاذب با مگنت مغناطیسی.

۴- نتیجه گیری

از اینرو در این پژوهش، در ابتدا نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل دار شده با شیف باز سالوفن لیگاند سنتز شدند و پس از بررسی خصوصیات و ویژگی‌های این نانوذرات سنتزی با آنالیزهای FT-IR، XRD، TEM، FE-SEM، EDX و VSM در حذف یون‌های سرب دوظرفیتی از محلول مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. ظرفیت جذبی عالی بدلیل گروه‌های هیدروکسیل و نیتروژنی گوناگون سطحی، بکارگیری از مقادیر کم جاذب به منظور ماکسیمم ظرفیت جذب، آسانی سنتز، کاربرد، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از ویژگی‌های بارز نانوجاذب سنتزی می‌باشد. بنابراین این نتایج مؤید آن است که

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Schiff base}$ قابلیت بکارگیری به عنوان یک جاذب قوی در حذف مؤثر یون های فلزی سنگین از پسابها را دارا می باشد.

۵- تقدیر و تشکر

بدین وسیله نویسندگان این اثر علمی از حمایت های معاونت پژوهشی پژوهشگاه نیرو که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند مراتب تقدیر و تشکر را به عمل می آورند.

۶- مراجع

- [1] Zhang, X., Jin, P., Xu, D., Zheng, J., Zhan, Z.-M., Gao, Q., Yuan, S., Xu, Z.-L., and Van der Bruggen, B. (2022). Triethanolamine modification produces ultra-permeable nanofiltration membrane with enhanced removal efficiency of heavy metal ions. *Journal of Membrane Science*, 644, 120127.
- [2] Shah, L.A., Khan, M., Javed, R., Sayed, M., Khan, M.S., Khan, A., and Ullah, M. (2018). Superabsorbent polymer hydrogels with good thermal and mechanical properties for removal of selected heavy metal ions. *Journal of cleaner production*, 201, 78-87.
- [3] Wang, J., Liu, M., Duan, C., Sun, J., and Xu, Y. (2019). Preparation and characterization of cellulose-based adsorbent and its application in heavy metal ions removal. *Carbohydrate Polymers*, 206, 837-843.
- [4] Tian, W., Rong, Y., Li, D., Tian, J., Lin, N., and Wang, Z. (2022). Self-templated formation and characterization of polyhedral CoS hollow nanocage (HNC) for heavy metal ions (Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+}) removal in aqueous solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 162, 110516.
- [5] Zare, E.N., Motahari, A., and Sillanpää, M. (2018). Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: a review. *Environmental Research*, 162, 173-195.
- [6] Vunain, E., Mishra, A., and Mamba, B. (2016). Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: a review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 570-586.
- [7] Lin, P.-Y., Wu, H.-M., Hsieh, S.-L., Li, J.-S., Dong, C., Chen, C.-W., and Hsieh, S. (2020). Preparation of vaterite calcium carbonate granules from discarded oyster shells as an adsorbent for heavy metal ions removal. *Chemosphere*, 254, 126903.
- [8] Shi, Y., Xing, Y., Deng, S., Zhao, B., Fu, Y., and Liu, Z. (2020). Synthesis of proanthocyanidins-functionalized Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with high solubility for removal of heavy-metal ions. *Chemical Physics Letters*, 753, 137600.
- [9] Naseem, K., Begum, R., Wu, W., Usman, M., Irfan, A., Al-Sehemi, A.G., and Farooqi, Z.H. (2019). Adsorptive removal of heavy metal ions using polystyrene-poly (N-isopropylmethacrylamide-acrylic

- acid) core/shell gel particles: adsorption isotherms and kinetic study. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 522-531.
- [10] Ge, F., Li, M.-M., Ye, H., and 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*, 211.۳۷۲-۳۶۶ ,
- [11] Priastomo, Y., Setiawan, H.R., Kurniawan, Y.S., and Ohto, K. (2020). Simultaneous removal of lead (II), chromium (III), and copper (II) heavy metal ions through an adsorption process using C-phenylcalix [4] pyrogallolarene material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103971.
- [12] Inaloo, I.D., Majnooni, S., Eslahi, H., and Esmaeilpour, M. (2020). Efficient nickel (II) immobilized on EDTA-modified Fe₃O₄@ SiO₂ nanospheres as a novel nanocatalyst for amination of heteroaryl carbamates and sulfamates through the cleavage of CO bond. *Molecular Catalysis*, 492, 110915.
- [13] Baby, T.T. and Ramaprabhu, S. (2010). SiO₂ coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticle dispersed multiwalled carbon nanotubes based amperometric glucose biosensor. *Talanta*, 80(5), 2016-2022.
- [14] Lei, Z., Li, Y., and Wei, X. (2008). A facile two-step modifying process for preparation of poly (SSiNa)-grafted Fe₃O₄/SiO₂ particles. *Journal of solid state chemistry*, 181(3), 480-486.
- [15] Dindarloo Inaloo, I., Majnooni, S., Eslahi, H., and Esmaeilpour, M. (2020). Nickel (II) nanoparticles immobilized on EDTA-modified Fe₃O₄@ SiO₂ nanospheres as efficient and recyclable catalysts for ligand-free Suzuki–Miyaura coupling of aryl carbamates and sulfamates. *ACS omega*, 5(13), 7406.۷۴۱۷-
- [16] Fried, T., Shemer, G., and Markovich, G. (2001). Ordered two-dimensional arrays of ferrite nanoparticles. *Advanced Materials*, 13(15), 1158-1161.
- [17] Jafari, A.A., Mahmoudi, H., and Firouzabadi, H. (2015). A copper acetate/2-aminobenzenthioil complex supported on magnetite/silica nanoparticles as a highly active and recyclable catalyst for 1, 2, 3-triazole synthesis. *RSC advances*, 5(130), 107474-107481.
- [18] Wang, L., Sun, Y., Wang, J., Wang, J., Yu, A., Zhang, H., and Song, D. (2011). Preparation of surface plasmon resonance biosensor based on magnetic core/shell Fe₃O₄/SiO₂ and Fe₃O₄/Ag/SiO₂ nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84(2), 484-490.
- [19] Abu-Reziq, R., Wang, D., Post, M., and Alper, H. (2008). Separable catalysts in one-pot syntheses for greener chemistry. *Chemistry of Materials*, 20(7), 2544-2550.
- [20] Esmaeilpour, M., Sardarian, A.R., and Firouzabadi, H. (2018). Theophylline Supported on Modified Silica-Coated Magnetite Nanoparticles as a Novel, Efficient, Reusable Catalyst in Green One-Pot Synthesis of Spirooxindoles and Phenazines. *ChemistrySelect*, 3(32), 9236-9248.

- [21] Sardarian, A.R., Kazemnejadi, M., and Esmaeilpour, M. (2019). Bis-salophen palladium complex immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles as a highly active and durable phosphine-free catalyst for Heck and copper-free Sonogashira coupling reactions. *Dalton Transactions*, 48(9), 3132-3145.
- [22] Esmaeilpour, M., Javidi, J., and Zandi, M. (2014). Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PMA}$:AS an efficient and recyclable nanocatalyst for the synthesis of 1-amidoalkyl-2-naphthols. *Materials Research Bulletin*, 55, 78-87.
- [23] Vyas, G., Bhatt, S., and Paul, P. (2021). Functionalized magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{PTA}$ (PTA=(2-pyrimidylthio (acetic acid) for efficient removal of mercury from water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611, 125861.
- [24] Moghanian, H., Mobinikhaledi, A., Blackman, A., and Sarough-Farahani, E. (2014). Sulfanilic acid-functionalized silica-coated magnetite nanoparticles as an efficient, reusable and magnetically separable catalyst for the solvent-free synthesis of 1-amido-and 1-aminoalkyl-2-naphthols. *RSC advances*, 4(54), 28176-28185.
- [25] Soleimani, M., Ghaderi, S., Afshar, M.G., and 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.
- [26] Soleimani, M., Mahmodi, M.S., Morsali, A., Khani, A., and Afshar, M.G. (2011). Using a new ligand for solid phase extraction of mercury. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 371-376.
- [27] Soleimani, M. and Afshar, M.G. (2015). Highly selective solid phase extraction of mercury ion based on novel ion imprinted polymer and its application to water and fish samples. *Journal of Analytical Chemistry*, 70(1), 5-12.

