

Research Paper

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

Mohsen Esmaeilpour*¹, Majid Ghahraman Afshar¹, 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

Received: 2024/08/02

Revised: 2024/09/10

Accepted: 2024/09/15

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33763.2050](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33763.2050)

Keywords:

Fe₃O₄@SiO₂ nanocomposite, Cyanuric chloride, Glucosamine, Effective removal, Bicapacitive nickel, Magnetic separation

Abstract

Introduction: In the present study, magnetite nanoparticles were synthesized by co-precipitation method with surface coating by silica nanoparticles. Afterwards, these nanoparticles were functionalized with glucosamine molecules. In the next step, these functionalized core-shell nanoparticles were used as a suitable adsorbent to remove nickel ions from aqueous solutions.

Methods: The synthetic adsorbent was investigated using techniques such as X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM), particle size distribution (DLS), vibrating sample magnetometer (VSM), X-ray energy diffraction (EDX) and thermogravimetric analysis (TGA) to evaluate the structure, morphology and size of the particles. Moreover, the absorption performance of the synthetic adsorbent was investigated by optimizing the amount of adsorbent, pH of the solution and contact time.

Findings: The results indicate that the maximum absorption capacity occurs when 24 mg of the adsorbent is added to 75 mL of the solution with an initial concentration of 0.65 mmol/L at pH=7 with contact time of 18 min. Additionally, the synthetic adsorbent possess the ability to be recovered and used repeatedly in successive absorption processes up to 7 times without a serious decrease in activity.

Citation: Mohsen Esmaeilpour, Majid Ghahraman Afshar, Milad Kazemnejadib, Abbas Yousefpour, 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, Quarterly Journal of New Materials. 2024; 14 (54): 71-88.

*Corresponding author: Mohsen Esmaeilpour

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

Tell: +982188079400

Email: mesmaeilpour@nri.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

The presence of heavy metal ions in sewage and industrial wastewater has led to the creation of problems in terms of the environment and human health. In recent years, various methods such as filtration, biological absorption, reverse osmosis, ion exchange, adsorption and membrane separation have been used in order to remove these heavy metal ions from wastewater. Among these methods, application of absorption techniques attracts more attention due to advantages such as the ability to remove small amounts of metal ions, effective and uniform effect, low costs of adsorbent synthesis and the ability to use various biocompatible compounds [1].

Nickel enters the human body through drinking water, food, air and smoking. Moreover, some nickel enters the human body through skin contact with contaminated water and soil and its excessive increase is dangerous for the human body and living organisms. Based on the American National Toxicological Classification (NTP), nickel and its compounds are considered cancer-causing factors. Additionally, based on the classification of the International Agency for Research on Cancer (IARC), nickel compounds are placed in group one, which is related to the elements that have enough evidence about their carcinogenicity. The results of high consumption of nickel on the human body include skin sensitivity, abdominal pain, shortness of breath, chest pain, delirium, lung problems such as reduced lung capacity, chronic bronchitis, lung and sinus cancer, kidney and blood problems, seizures, larynx cancer, prostate cancer and death. Therefore, due to the harms and problems of nickel on the metabolism of living organisms, it is necessary and important to remove them from sewage and wastewater [2].

In recent years, magnetite iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) have attracted a lot of attention due to their wide applications as adsorbents, catalysts, gas sensors, ion exchangers, targeted drug release and magnetic

resonance imaging as an attractive class [3]. Among the prominent features of these nanoparticles, it should be mentioned the high magnetic property, ease of separation with magnetic field, low toxicity, small particles, high volume to surface ratio, and existence of quantum effects. Due to their high surface activity, these nanoparticles tend to accumulate and clump which lead to a decrease in their surface activity. On the other hand, the acidic environment creates unstable conditions for these nanoparticles which leads to their dissolution and destruction. Moreover, these nanoparticles are oxidized when exposed to the atmosphere. Therefore, in order to solve these problems, it is necessary to use surface stabilizing coatings in order to control the size of particles and prevent the accumulation and clumping of particles [4]. In recent years, various types of Fe₃O₄ core-shell composite nanoparticles including Fe₃O₄@SiO₂, Fe₃O₄@Polymer, Fe₃O₄@Carbon and Fe₃O₄@MOF have been synthesized. Among surface coatings and stabilizers, silica layer has attracted the most attention due to its advantages such as easy surface changeability, high surface area and small size distribution. Moreover, the presence of hydroxy groups on the surface of silica makes it possible to connect multiple active molecules in line with various application [5].

Methodology

Here in this work, magnetite nanoparticles were synthesized using the co-precipitation method and coated with a silica layer using the Stöber method in order to remove heavy metal ions like nickel ions from industrial wastewater. Afterwards, these synthetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles were functionalized with 3-chlorotrimethoxypropylsilane, 3-(3-hydroxypropylamine)-propan-1-ol, cyanuric chloride and glucosamine respectively to obtain the desired nanoadsorbent. Investigating and evaluating the properties and structural features of the synthetic nanoadsorbent was performed using various techniques such as VSM, EDX, FE-SEM, TEM, XRD, TGA and FT-IR. Finally, optimization of adsorbent dose, effect of contact time on absorption rate, effect of

solution pH and ability to adsorbent recovery in successive adsorption-desorption cycles were evaluated in order to investigate the performance of synthetic nanoadsorbent in nickel ion absorption.

Findings and Discussion

Morphology and size of synthetic nanocomposites were investigated and evaluated using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM) and particle size distribution electron microscope. Magnetite nanoparticles were uniform in size and shape with an average size of about 10 nm. Thermal stability of magnetic nanoparticles was investigated using TGA thermal weighing analysis. According to the diagram of the samples, the weight loss of the first stage below the temperature of 200° C is due to the physical removal of water, solvent and hydroxyl groups from the samples. Moreover, the weight loss of the second stage in the temperature range of 200-700° C is related to the decomposition of organic compounds on the surface of nanoparticles.

After characterization of proposed nanoadsorbent, the adsorption capacity was optimized by changing the solution content and the amount of adsorbent. By increasing the amount of adsorbent, the removal rate of divalent nickel ion from the solution increases and the maximum absorption capacity of 94% occurs when 24 mg of adsorbent is used. A further increase in the amount of adsorbent more than 28 mg was not affect the amount of Ni²⁺ absorption from the solution. The results indicate that by increasing the contact time up to 18 minutes, the amount of Ni²⁺ absorption from the solution increases and further increase of the contact time was not be effective in improving the absorption performance. As the pH of the solution increases from 3 to 7, the amount of Ni²⁺ absorption increases and the maximum absorption capacity occurs at pH=7. Due to the reduction of absorption at higher pHs, the adsorbent performance was not investigated at pHs higher than 8. The results

show that after 7 times of recovery and reuse of the adsorbent, there is no serious decrease in the activity and absorption capacity of the adsorbent.

Conclusion

In the present work, Fe₃O₄ nanoparticles were firstly synthesized using the co-precipitation method by surface coating with silica nanoparticles using Stober's method. The proposed nanoadsorbent were finally functionalized with polyvinyl alcohol molecules. The structure, size and morphology of the synthetic nanoadsorbent was investigated using FT-IR, XRD, TEM, FE-SEM, DLS, TGA, EDX and VSM techniques. Finally, the performance of the nanoadsorbent in removing Ni²⁺ ions at 75 mL of solution with initial concentration 0.65 mmol/L was evaluated. This new nanoadsorbent offers several advantages such as high coordination power, easy synthesis, small amounts, high absorption capacity, ability to recover and use repeatedly in successive absorption-desorption cycles, high absorption speed and high surface-to-volume ratio. However, the proposed particle is possible to use as a great adsorbent in the removal of heavy metal ions from industrial effluents and wastewaters.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Esmailpour has proposed the idea of the research, Ghahraman Afshar has performed all the measurement and Kazamnejadi has written the paper.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

سنتز و تعیین مشخصه نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با گلوکزآمین به عنوان یک جاذب مؤثر و مغناطیسی با قابلیت بازیافت در حذف یون‌های Ni^{2+} از محلول‌های آبی

محسن اسماعیل‌پور^{۱*}، مجید قهرمان افشار^۱، میلاد کاظم‌نژادی^۲، عباس یوسف‌پور^۱

۱. استادیار، پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

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

چکیده

مقدمه: در پژوهش حاضر نانوذرات مگنتیت با روش هم‌رسوبی سنتز و پس از پوشش سطحی با نانوذرات سیلیکا با مولکول‌های گلوکزآمین عامل‌دار شدند. سپس از این نانوذرات هسته-پوسته عامل‌دار شده به عنوان یک جاذب مناسب در جهت حذف یون‌های نیکل از محلول‌های آبی استفاده شد.

روش: نانوذرات سنتزی با استفاده از تکنیک‌هایی از قبیل پراش اشعه ایکس (X-ray diffraction (XRD))، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR))، میکروسکوپ الکترونی روبشی (Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM))، میکروسکوپ الکترونی عبوری (Transmission Electron Microscopy (TEM))، توزیع اندازه ذرات ((Dynamic Light Scattering (DLS))، مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (Vibration Sample Magnetometry (VSM))، پراش انرژی پرتو ایکس (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)) و آنالیز توزین حرارتی (Thermogravimetric analysis (TGA)) مورد بررسی و ارزیابی ساختاری، مورفولوژی و اندازه ذرات قرار گرفت. سپس عملکرد جذب جاذب سنتزی با بهینه‌سازی مقادیر جاذب، pH محلول و مدت زمان تماس مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج حاکی از آن است که ماکزیمم ظرفیت جذب (۱۱۲ mg/g) زمانی اتفاق می‌افتد که از ۲۴mg جاذب در ۷۵mL محلول با غلظت اولیه ۰/۶۵mmol/L در pH=۷ و در مدت زمان تماس ۱۸min استفاده شود. بررسی عملکرد جاذب در یک نمونه نیروگاهی در حضور یون‌های مداخله‌گر نیز انجام گرفت که نتایج مؤید جذب عالی یون نیکل توسط جاذب در حضور یون‌های مختلف می‌باشد. همچنین جاذب سنتزی توانایی بازیابی و استفاده مکرر در فرآیندهای جذبی متوالی تا ۷ مرتبه را بدون کاهش جدی در فعالیت دارا می‌باشد.

نتیجه‌گیری: در این روش یک جاذب کاربردی برای جذب آلاینده‌های فلزی سنگین از نمونه‌های فاضلاب پیشنهاد گردیده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۱۲

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۰۶/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۶/۲۵

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33763.2050](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33763.2050)

واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، سیانوریک کلرید، گلوکزآمین، حذف مؤثر، نیکل دو ظرفیتی، جداسازی مغناطیسی

* نویسنده مسئول: محسن اسماعیل‌پور

نشانی: گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

تلفن: ۰۲۱۸۸۰۷۹۴۰۰

پست الکترونیکی: mesamaeilpour@nri.ac.ir

مقدمه

امروزه وجود یون‌های فلزی سنگین در فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی منجر به ایجاد مشکلات و معضلات اساسی از لحاظ زیست محیطی و سلامتی انسان‌ها شده است (۱۰-۶). بدین منظور در سالیان اخیر در راستای حذف این یون‌های فلزی سنگین از روش‌های گوناگونی از قبیل فیلتراسیون، جذب زیستی، اسمز معکوس، تبادل یونی، جذب و جداسازی غشایی استفاده شده است (۱۳-۱۱). از میان این روش‌ها، استفاده و بکارگیری از تکنیک‌های جذبی با توجه به مزایایی از قبیل قابلیت حذف مقادیر ناچیز یون‌های فلزی، اثرگذاری مؤثر و یکنواخت، هزینه‌های پایین سنتر جاذب و قابلیت استفاده از ترکیبات گوناگون زیست سازگار مورد توجه بسیاری قرار گرفته است (۲۰-۱۴).

نیکل از طریق آب آشامیدنی، غذا، هوا و سیگار کشیدن وارد بدن انسان می‌شود. همچنین مقداری از نیکل از طریق تماس پوست با آب آلوده و خاک وارد بدن انسان می‌شود و افزایش بیش از اندازه آن برای بدن انسان و موجودات زنده خطرناک می‌باشد. براساس تقسیم‌بندی سم‌شناسی ملی آمریکا ((National Toxicology Program (NTP)، نیکل و ترکیبات ناشی از آن جزء عوامل ایجاد کننده سرطان به حساب می‌آیند (۱۶، ۱۴). همچنین ترکیبات نیکل براساس طبقه‌بندی آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (International Agency for Research on Cancer (IARC)) در گروه یک قرار گرفته است که این گروه مربوط به عناصری می‌باشد که در مورد سرطان‌زایی آنها شواهد کافی بدست آمده است (۲۵-۲۲).

از نتایج مصرف بالای نیکل بر بدن انسان می‌توان به مواردی از قبیل حساسیت پوستی، شکم درد، تنگی نفس، درد سینه، هذیان‌گویی، مشکلات ریوی از قبیل کاهش توان ریه‌ها، برونشیت مزمن، سرطان ریه و سینوس‌های بینی، مشکلات کلیوی و خونی، تشنج، سرطان حنجره، سرطان پروستات و مرگ اشاره کرد (۲۶، ۲۷). بنابراین با توجه به مضرات و مشکلات نیکل بر متابولیسم موجودات زنده، لزوم و اهمیت جدی به منظور حذف آن‌ها از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی مورد توجه می‌باشد (۳۱-۲۸).

در سالیان اخیر نانوذرات اکسید آهن مگنتیت (Fe_3O_4) با توجه به کاربردهای گسترده به عنوان جاذب‌ها، کاتالیست‌ها، سنسورهای گازی، تبادلگرهای یونی، رهاسازی هدفمند دارو و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی به عنوان یک طبقه جاذب توجهات بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. از جمله خصوصیات و ویژگی‌های بارز این نانوذرات می‌توان به خصلت مغناطیسی بالا، آسانی جداسازی با میدان مغناطیسی، سمیت پایین، کوچکی ذرات، نسبت حجم به سطح بالا و وجود اثرات کوانتومی اشاره کرد. با توجه به فعالیت‌های سطحی بالا این نانوذرات تمایل زیادی به تجمع و کلوخه شدن دارند که منجر به کاهش فعالیت سطحی آنها خواهد شد (۳۲-۳۴). از طرف دیگر محیط اسیدی شرایط ناپایداری را

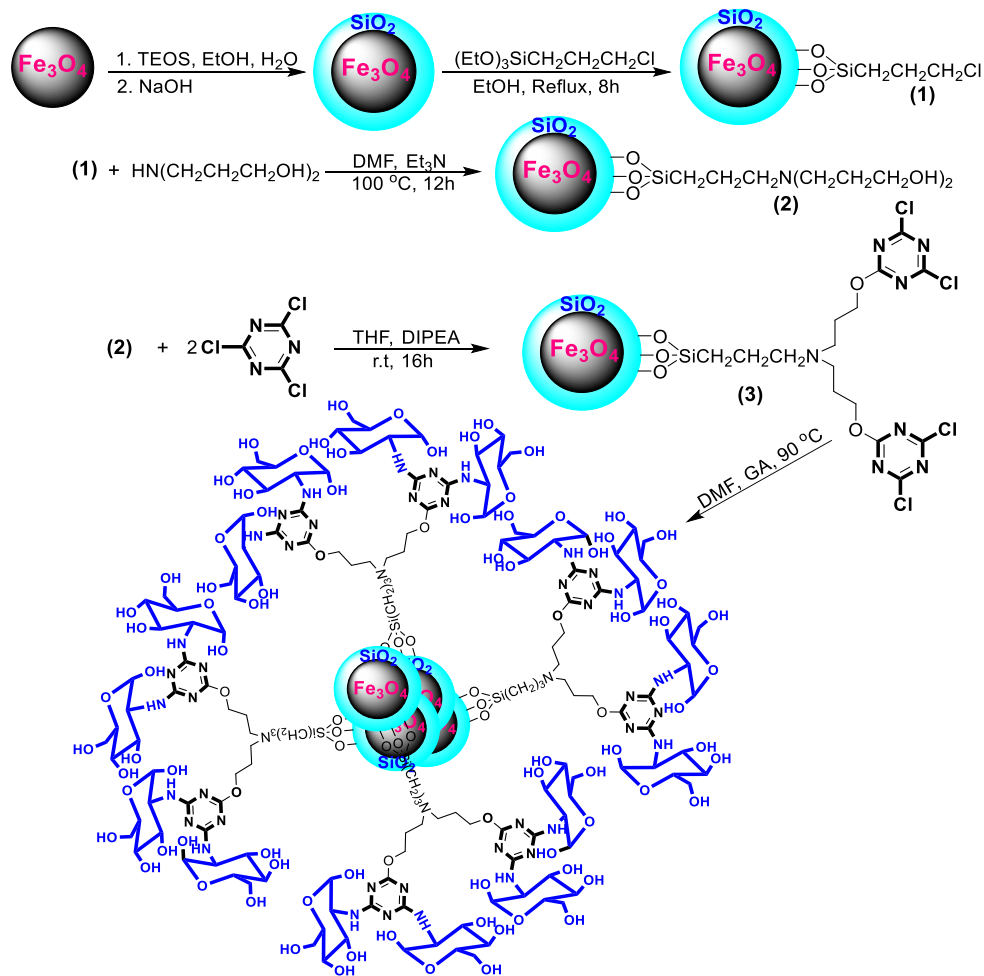
برای این نانوذرات ایجاد کرده که منجر به حل شدن و تخریب آنها می‌گردد. همچنین، این نانوذرات در معرض اتمسفر اکسید می‌شوند (۳۹-۳۵).

بنابراین در راستای رفع این معضلات، استفاده از پوشش‌های پایدارکننده سطحی به منظور کنترل اندازه ذرات و جلوگیری از تجمع و کلوخه شدن ذرات لازم و ضروری می‌باشد. از اینرو در سالیان اخیر، انواع گوناگونی از نانوذرات کامپوزیتی هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ شامل $Fe_3O_4@Polymer$ ، $Fe_3O_4@Carbon$ ، $Fe_3O_4@MOF$ و $Fe_3O_4@MOF$ سنتر شده‌اند (۴۲-۴۰). در میان پوشش‌ها و پایدارکننده‌های سطحی، لایه سیلیکا بخاطر مزایایی از قبیل قابلیت تغییر سطحی آسان، ناحیه سطحی بالا و توزیع اندازه کم بیشترین توجهات را به خود جلب کرده است (۴۴، ۴۳). همچنین، وجود گروه‌های هیدروکسی بروی سطح سیلیکا امکان اتصال مولکول‌های عاملی متعدد را در راستای کاربردهای گوناگون امکان‌پذیر می‌سازد (۴۹-۴۵).

بنابراین با توجه به لزوم حذف یون‌های فلزی سنگین از جمله یون نیکل از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی، در کار حاضر ابتدا نانوذرات مگنتیت با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتر و با بکارگیری روش اشتوبر با لایه سیلیکا پوشش‌دهی شدند. سپس این نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ سنتزی به ترتیب با ۳-کلرو تری متوکسی پروپیل سیلان، ۳-(۳-هیدروکسی-پروپیل آمین)-پروپان-۱-ال، سیانوریک کلرید و گلوکزآمین عامل‌دار شدند تا نانوجاذب مورد نظر حاصل گردد (طرح ۱). بررسی و ارزیابی خصوصیات و ویژگی‌های ساختاری نانوجاذب سنتزی با بکارگیری تکنیک‌های گوناگون نظیر VSM، EDX، FE-SEM، TEM، XRD، TGA و FT-IR انجام گرفت. سپس به منظور بررسی عملکرد نانوجاذب سنتزی در جذب یون نیکل، بهینه‌سازی دوز جاذب، اثر زمان تماس بر میزان جذب، اثر pH محلول و قابلیت بازیابی جاذب در چرخه‌های متوالی جذب-واحدب مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

تمامی حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز این پژوهش از شرکت مواد شیمیایی مرک خریداری شدند. بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه VSM مدل Meghnatis Daghigh Kavir Co., Iran و در دمای محیط انجام گرفت. بررسی توزیع اندازه ذرات با استفاده از دستگاه HORIBA-LB550 انجام گرفت. پایداری حرارتی نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه TGA مدل Perkin Elmer instrument با سرعت حرارتی ۲۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه و تحت گاز نیتروژن انجام گرفت. پراش انرژی پرتو ایکس به منظور بررسی نوع عناصر، با بکارگیری دستگاه Philips scanning electron microscopy انجام گرفت.



طرح ۱- فرآیند مرحله به مرحله سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ عامل دار شده با گلوکزآمین

عنوان فعال کننده سطحی در ۳۰ میلی لیتر آب مقطر استفاده شد. این مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس هگزا متیلن تترامین (HMTA)، Hexamethylenetetramine (۱ مول بر لیتر) قطره به قطره به مخلوط واکنش افزوده شد تا هنگامی که pH مخلوط به ۱۰ برسد. پس از چرخش مکانیکی به مدت ۱۵ دقیقه، مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. پس از کامل شدن رسوب، نانوذرات سنتزی با بکارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول شسته شد و در نهایت به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک گردید (۵۰).

به منظور سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ، از روش تغییر یافته اشتوبر مطابق با روش زیر استفاده شد. به طور کلی، ۰.۵ گرم نانوذرات Fe_3O_4 به مخلوطی از ۵۰ میلی لیتر اتانول، ۵ میلی لیتر آب مقطر و ۵ میلی لیتر NaOH (۱۰ درصد وزنی) اضافه شد. سپس ۰.۲ میلی لیتر تترائیل اورتوسیلیکات افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت چرخش

بررسی ساختاری و روند سنتز مرحله به مرحله نانوذرات با استفاده از Shimadzu FT-IR 8300 و در دامنه $4000-500\text{ cm}^{-1}$ انجام گرفت. غلظت یون‌های موجود در محلول با استفاده از پلاسما جفت شده القایی (Inductively coupled plasma (ICP), Varian, Vista-pro) اندازه-گیری شد. بررسی مورفولوژی نانوذرات با FE-SEM, HITACHI S-4160 انجام گرفت. بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات سنتزی با دستگاه TEM مدل Philips EM208 انجام گرفت. بررسی فاز ساختاری نانوذرات با استفاده از XRD مدل Bruker AXS D8-advance و در تابش $\text{Cu K}\alpha$ و در طول موج 1.5418 \AA انجام گرفت.

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

به منظور سنتز نانوذرات Fe_3O_4 از روش هم‌رسوبی استفاده شد. در راستای این سنتز از ۰.۹ گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (۴.۵ میلی مول)، ۱.۳ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۴.۸ میلی مول) و ۱ گرم پلی‌وینیل الکل ۱۵۰۰ به

۱ گرم نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ به 20 میلی لیتر دی متیل فرمامید اضافه شد و به مدت 15 دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس گلوکز آمین (0.75 گرم) به مخلوط اضافه و به مدت 6 ساعت در دمای 80 درجه سانتی گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. بعد از جداسازی مغناطیسی، محصول جامد سنتزی ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$) با اتانول گرم شسته شد و در دمای 60 درجه سانتی گراد تحت خلأ خشک گردید.

بحث و نتایج

تعیین مشخصه نانوذرات

به منظور بررسی نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل دار شده با گلوکز آمین و روند مرحله به مرحله سنتز از طیف-سنجی مادون قرمز تبدیل فوری استفاده شد. حضور پیک جذبی در ناحیه 570 cm^{-1} اختصاص به ارتعاش کششی پیوند Fe-O و مؤید سنتز نانوذرات مگنتیت می باشد (شکل 1a) (53). وجود پیکها در ناحیه 1620 و 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند O-H می باشند که به گروه های هیدروکسی و آب جذبی در نمونه ها اختصاص دارند (54). پیکها در ناحیه 1090 و 790 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه Si-O-Si اختصاص دارند که تأییدکننده سنتز ساختار هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ می باشد (شکل 1b) (55). حضور پیکهای جذبی در نواحی 702 (ارتعاشات کششی C-Cl)، 1444 (ارتعاشات خمشی CH_2) و 2954 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-H) عامل دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با 3 -کلرو تری متوکسی پروپیل سیلان را نشان می دهد (شکل 1c). وجود سه پیک جذبی در ناحیه های 1354 ، 1461 و 2978 cm^{-1} که به ترتیب مرتبط با ارتعاشات کششی پیوند C-O ، ارتعاشات خمشی پیوند CH_2 و ارتعاشات کششی پیوند C-H دارند عامل دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$ با 3 - (3)-هیدروکسیل-پروپیل آمین-پروپان-1-ال را تأیید می کند (شکل 1d). علاوه بر این، حذف پیک C-Cl سنتز موفقیت آمیز $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N(OH)}_2$ را تأیید می کند.

در طیف مادون قرمز تبدیل فوری نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ ، حضور پیکها در 1512 ، 1542 و 1724 cm^{-1} که اختصاص به ارتعاشات کششی پیوند C=N دارند مؤید سنتز این نانوذرات می باشند (شکل 1e). سرانجام، پیک جدید ظاهر شده در 1172 cm^{-1} که به گروه های آمینو در گلوکز آمین ارتباط دارند اتصال موفقیت آمیز این گروه را بر روی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ نشان می دهند (شکل 1f).

مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با استفاده از یک مگنت مغناطیسی جداسازی و با اتانول و آب مقطر شسته و نهایتاً به مدت 10 ساعت در دمای 80 درجه سانتی گراد خشک گردید (51).

سنتر نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل دار شده با 3 -کلرو تری-

متوکسی پروپیل سیلان

در ابتدا 1 گرم نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ در 20 میلی لیتر اتانول تحت امواج فراصوت پراکنده شدند و سپس به آن 0.5 میلی لیتر 3 -کلرو تری متوکسی پروپیل سیلان (3 میلی مول) اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت 12 ساعت تحت شرایط رفلکس و چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل دار شده ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$) با بکارگیری میدان مغناطیسی خارجی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب شسته و در نهایت به مدت 6 ساعت در دمای 60 درجه سانتی گراد خشک گردید (52).

سنتر نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل دار شده با 3 -

هیدروکسی-پروپیل آمین-پروپان-1-ال

به یک مخلوطی از 0.4 میلی لیتر تری اتیل آمین (3 میلی مول) و 20 میلی لیتر دی متیل فرمامید، 0.4 میلی لیتر 3 - (3 -هیدروکسی-پروپیل آمین)-پروپان-1-ال (3 میلی مول) اضافه شد و به مدت 2 ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس 1 گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$ به مخلوط حاصل اضافه و به مدت 12 ساعت در دمای 100 درجه سانتی گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N(OH)}_2$ با استفاده از خاصیت مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب شسته و در نهایت در دمای 70 درجه سانتی گراد به مدت 2 ساعت تحت شرایط خلأ خشک گردید.

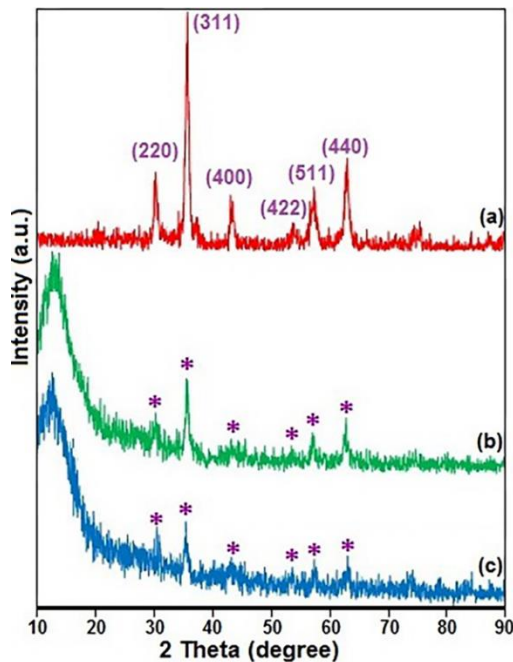
سنتر نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل دار شده با سیانوریک

کلرید

مخلوطی از 1 میلی لیتر دی ایزوپروپیل اتیل آمین (6 میلی مول)، 15 میلی لیتر تتراهیدروفوران و 1 گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N(OH)}_2$ به مدت 1 ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. سپس 1.1 گرم سیانوریک کلرید (6 میلی مول) به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت 16 ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی عامل دار شده ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$) از طریق مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب شسته شد تا گونه های واکنش نداده حذف گردند و نهایتاً در دمای 70 درجه سانتی گراد به مدت 4 ساعت خشک گردید (52).

سنتر نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ عامل دار شده با گلوکز

آمین

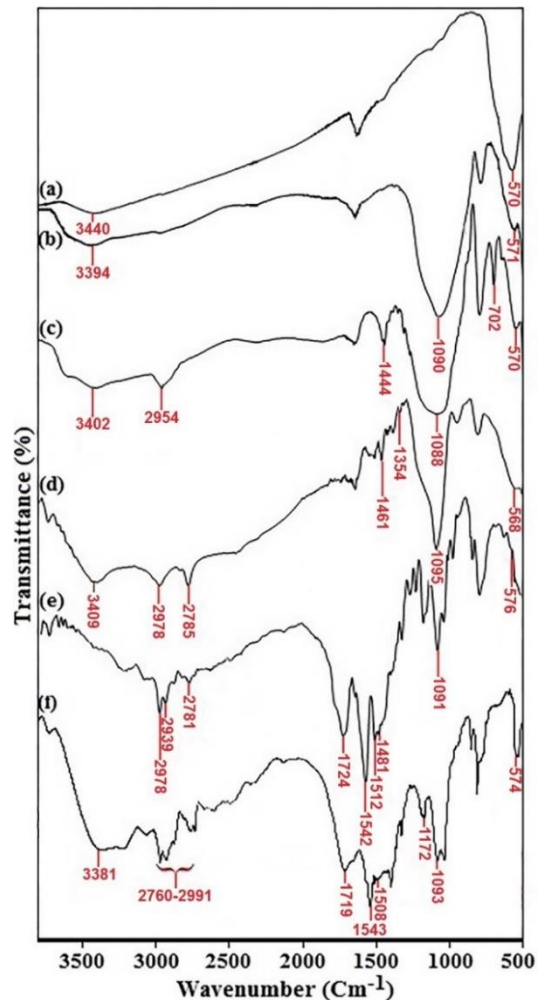


شکل ۲- پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 (a)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (b) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ (c)

مورفولوژی و اندازه نانوکامپوزیت‌های سنتزی با بکارگیری دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی، عبوری و توزیع اندازه ذرات مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (شکل ۳). مطابق با شکل‌های ۳a,d، نانوذرات مگنتیت یکنواخت در اندازه و شکل با یک میانگین اندازه حدود ۱۰ نانومتر می‌باشند. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری نشان می‌دهند که نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ دارای ساختار تقریباً کروی شکل با اندازه میانگین حدود ۲۵-۱۵ نانومتر می‌باشند (شکل‌های e و ۳b). فرآیند تغییر سطحی نانوذرات مگنتیت منجر به تشکیل ساختار هسته-پوسته و تأیید تشکیل لایه سیلیکا با یک ضخامت حدود ۸ نانومتر اطراف Fe_3O_4 می‌شود.

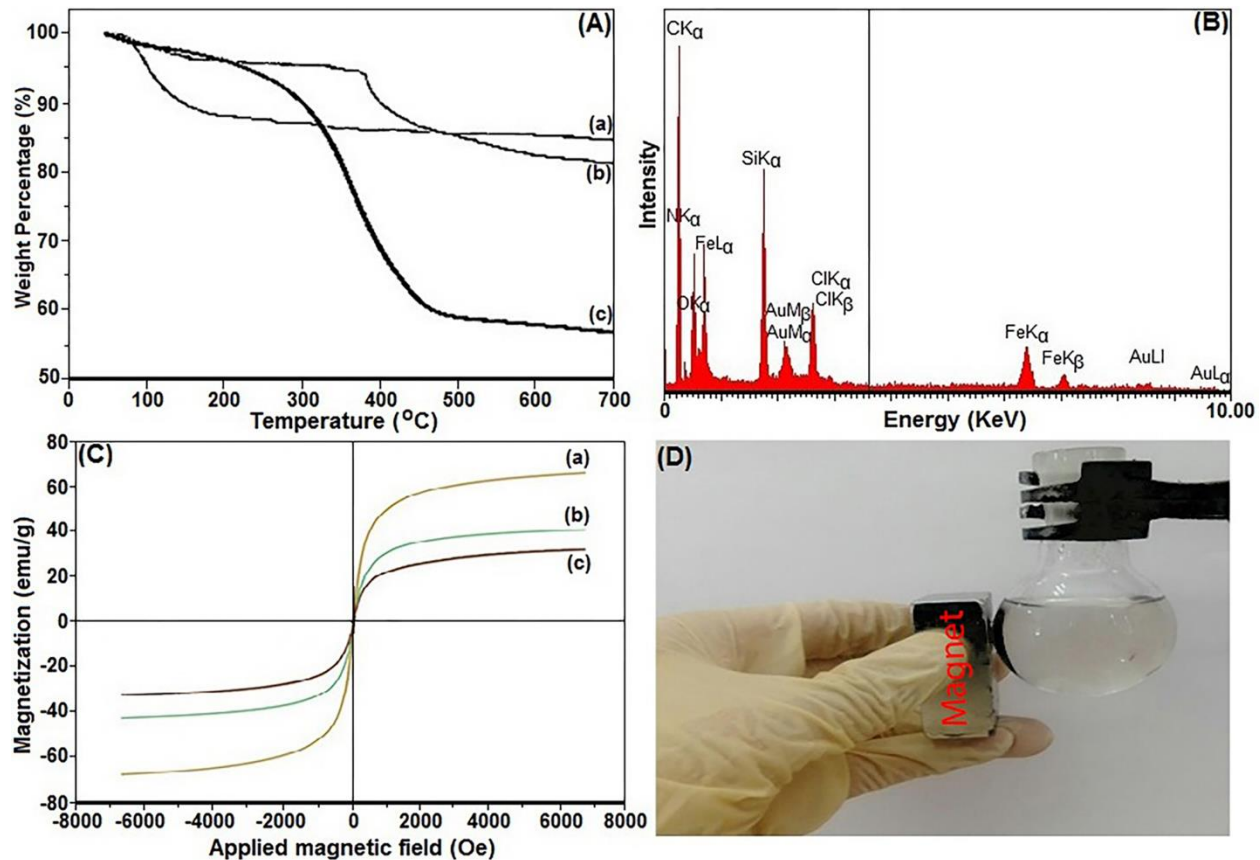
براساس تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با گلوکزآمین دارای ذرات یکنواخت و منظم با اندازه دانه در دامنه ۲۵-۴۵ نانومتر می‌باشند (شکل ۳c). همچنین براساس تصاویر TEM، بررسی مورفولوژی سطحی $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ کلوخه شدن تعدادی از نانوذرات 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 نانوجاذب سنتزی برابر با ۳۵ نانومتر می‌باشد (شکل ۳f).

علاوه بر این، نمودارهای توزیع اندازه ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ ، Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ در شکل ۳g-i نشان داده شده است و نتایج حاکی از آن است که این ذرات به ترتیب در اندازه‌های ۱۲، ۲۰ و ۳۴ نانومتر متمرکز شده‌اند.



شکل ۱- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات (a) Fe_3O_4 (b)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (c)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-Cl}$ (d)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-(OH)}_2$ (e)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ (f) و TCT

پراش اشعه ایکس نانوذرات در مراحل مختلف سنتزی در شکل ۲ نشان داده شده است. حضور پیک‌ها در زاویه پراش‌های 30.1° ، 35.4° ، 43.1° ، 53.4° ، 57° و 62.6° که به ترتیب به اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص دارند تشکیل نانو ساختار اسپینل مکعبی Fe_3O_4 (Fd3m) را نشان می‌دهند (JCPDS card no. 01-075-0449). (شکل ۲a). با عامل‌دار شدن و پوشش لایه‌ای نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا شدت این پیک‌های پراش کاهش می‌یابد بدون اینکه تغییری در موقعیت پیک‌ها ایجاد گردد (شکل‌های ۲b,c) (۵۷، ۵۶) همچنین پیک پهن در $2\theta = 10^\circ - 20^\circ$ به سیلیکا بی‌شکل مرتبط می‌باشد که با عامل‌دار شدن بیشتر ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ با مولکول‌های گلوکزآمین این پیک به سمت زاویه‌های پراش پایین‌تر شیف‌ت می‌کند (شکل ۲c).



شکل ۴- (A) نمودارهای TGA نانوذرات (a Fe_3O_4 , b $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, c $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$), آنالیز EDX (B) نانوذرات (a Fe_3O_4 , b $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, c $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$) نمودارهای مغناطیسی نانوذرات (C) توانایی بازیافت مؤثر جاذب در انتهای فرآیندی جذبی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی (D) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$

مقدار فلز جذب شده روی جاذب با استفاده از معادله زیر قابل محاسبه می‌باشد:

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

در روابط فوق C_o غلظت اولیه محلول شامل یون های فلزی، C_e غلظت تعادلی محلول شامل یون های فلزی بر حسب ppm، V حجم محلول بر حسب لیتر و M مقدار جاذب بر حسب گرم است. شایان ذکر است که بررسی عملکردی ۲۴ میلی گرم جاذب در غلظت های اولیه مختلف یون نیکل از ۰٫۷-۰٫۴ میلی مول بر لیتر (۷۵ میلی لیتر محلول یون Ni^{2+}) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه تا ۰٫۶۵ میلی مول بر لیتر میزان جذب توسط جاذب عالی می‌باشد و استفاده از غلظت ۰٫۷ میلی مول بر لیتر منجر به کاهش محسوس در جذب یون نیکل دوظرفیتی توسط جاذب خواهد شد. از اینرو غلظت ۰٫۶۵ میلی مول بر لیتر به عنوان غلظت مطلوب انتخاب گردید.

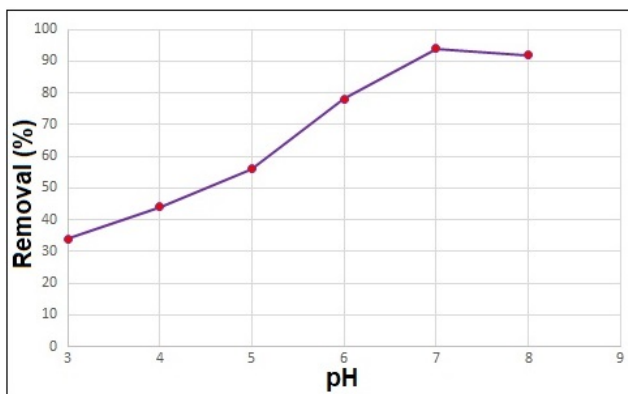
بهینه سازی جذب

بهینه سازی مقدار جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-GA}$ در جذب Ni^{2+}

به منظور بهینه سازی مقادیر جاذب، بررسی و ارزیابی در یک دامنه ۲۸-۴ میلی گرم در حذف Ni^{2+} (غلظت اولیه ۰٫۶۵ میلی مول/لیتر، ۷۵ میلی لیتر محلول یون Ni^{2+}) در دمای محیط و $\text{pH}=7$ در مدت زمان تماس ۲۰ دقیقه انجام گرفت. نتایج حاکی از آن است که با افزایش مقدار جاذب میزان حذف یون نیکل دو ظرفیتی از محلول افزایش می‌یابد و ماکزیم ظرفیت جذب (۹۴٪) زمانی اتفاق می‌افتد که از ۲۴ میلی گرم جاذب استفاده شود. مطابق با شکل ۵، افزایش بیشتر مقدار جاذب (۲۸ میلی گرم) تأثیری در میزان جذب Ni^{2+} از محلول نخواهد داشت. افزایش تدریجی در مقدار جاذب منجر به افزایش سایت های فعال به منظور حذف یون فلزی خواهد شد در حالیکه افزایش بیش از اندازه جاذب (۲۸ میلی گرم) با توجه به کاهش و ثابت ماندن غلظت یون نیکل تأثیری در افزایش میزان جذب نخواهد داشت.

تأثیر pH محلول بر میزان جذب Ni^{2+}

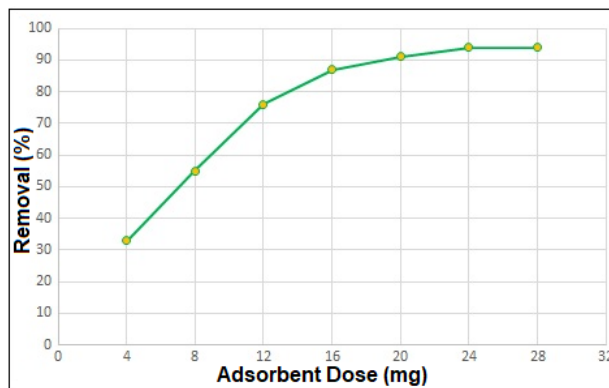
از جمله پارامترهای اساسی و مهم در حذف یون‌های فلزی از محلول‌های آبی، pH می‌باشد که منجر به تغییر شکل غالب یون فلزی و بار سطحی جاذب می‌شود. از اینرو بهینه‌سازی pH به عنوان یک فاکتور مهم در حذف یون‌های فلزی حائز اهمیت می‌باشد. گروه‌های هتروآتمی در جاذب‌ها در pH‌های پایین پروتونه شده که منجر به دفعه الکترواستاتیکی بین یون‌های فلزی و سایت‌های مثبت، کاهش قدرت کئوردیناسیون این گروه‌ها با فلز و در نتیجه کاهش حذف یون‌های فلزی خواهد شد. همچنین در pH‌های بالای ۷ بخاطر تبدیل یون‌های فلزی به نمک‌های هیدروکسی و رسوب کردن آنها، میزان جذب کاهش می‌یابد (شکل ۷). با افزایش میزان pH محلول از ۳ تا ۷، میزان جذب Ni^{2+} افزایش می‌یابد و ماکزیم ظرفیت جذب در pH=۷ اتفاق می‌افتد. با توجه به کاهش جذب در pH‌های بالاتر بررسی عملکرد جاذب در pH های بالاتر از ۸ انجام نگرفت.



شکل ۷- بهینه‌سازی pH محلول در حذف Ni^{2+} در حضور جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$

مقایسه جاذب‌ها

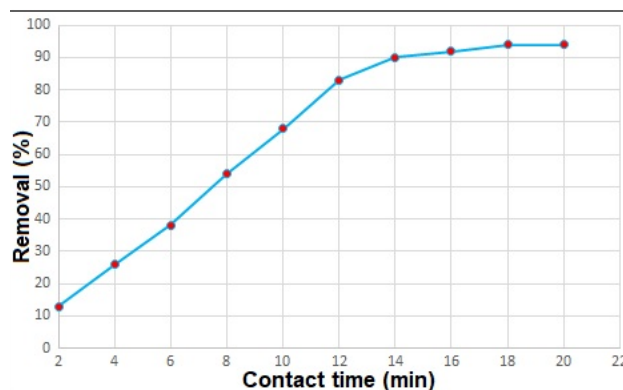
مقایسه بیشینه ظرفیت جذب سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ با جاذب‌های موجود در مقالات علمی در جدول ۱ انجام گرفته است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که بیشینه ظرفیت جذب یون نیکل توسط جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ برابر با 112.06 mg/g می‌باشد که نسبت به جاذب‌های دیگر عملکرد بهتری را نشان می‌دهد. همچنین جاذب سنتزی دارای مزایای دیگری نظیر قابلیت بکارگیری در فرآیندهای متوالی جذب-واجذب، سرعت جذب بالا، استفاده از مقادیر کم و توانایی کئوردیناسیون قوی با یون فلزی می‌باشد.



شکل ۵- بهینه‌سازی مقدار جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ بر میزان جذب Ni^{2+}

بهینه‌سازی زمان تماس جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ در حذف Ni^{2+}

بررسی و ارزیابی زمان تماس جاذب در یک دامنه زمانی ۲۰-۲ دقیقه در ۷۵ میلی‌لیتر محلول یون نیکل (غلظت اولیه 0.65 mg/L) در pH=۷ در حضور 24 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ در محیط انجام گرفت. نتایج شکل ۶ حاکی از آن است که با افزایش زمان تماس تا ۱۸ دقیقه میزان جذب Ni^{2+} از محلول افزایش می‌یابد و افزایش بیشتر زمان تماس در بهبود عملکرد جذبی مؤثر نخواهد بود. همچنین با افزایش زمان تماس با توجه به کاهش غلظت Ni^{2+} در محلول و اشباعیت سایت‌های فعال جاذب، سرعت جذب کاهش می‌یابد.



شکل ۶- تأثیر زمان تماس $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ بر میزان جذب Ni^{2+}

جدول ۱- مقایسه عملکرد جذبی جاذب سنتزی با جاذب‌های گوناگون در مقالات علمی

منابع	ماکزیمم ظرفیت جذب q_m (mg/g)	جاذب
(۵۸)	۲۴,۳۹	Polyurethane
(۵۹)	۷,۴۱	Carbon nanotubes
(۶۰)	۷,۱	Coal combustion ashes
(۶۱)	۲۷,۵۹	Polyacrylonitrile nanofibers
(۶۲)	۲,۸	Carbon aerogel
(۶۳)	۰,۸۷	Chitosan methacrylic acid composite
(۶۴)	۷,۷۴	ZW5
(۶۵)	۱۰,۲۱	CZW5
(۶۶)	۹۲,۵۹	Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ -CN
(۶۷)	۱۰,۵	PVA/TEOS/TMPTMS hybrid membrane
	۱۸	Bare and oxidized CNT
کار حاضر	۱۱۲,۰۶	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -TCT-GA

از جاذب Fe₃O₄@SiO₂-TCT-GA در جذب یون Ni²⁺ تحت شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها حاکی از آن است که بعد از ۷ مرتبه بازیابی و استفاده مجدد از جاذب، کاهش جدی در فعالیت و ظرفیت جذبی جاذب مشاهده نمی‌شود (شکل ۸). پس از انجام فرآیند جذب، جاذب با استفاده از مگنت مغناطیسی جداسازی و با هیدروکلریک اسید (۰,۱mol/L) به منظور حذف یون‌های Ni²⁺ شسته و در نهایت در دمای ۶۰°C خشک شد تا آماده استفاده در چرخه‌های متوالی جذب-وا جذب گردد.

به‌منظور بررسی بیشتر خصوصیات و ویژگی‌های جاذب بازیافت شده، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری بعد از چرخه هفتم فرآیند جذب-وا جذب مطابق با شکل ۸b مورد ارزیابی قرار گرفت. تصویر TEM نشان می‌دهد که ذرات دارای مورفولوژی تقریباً کروی می‌باشند و کلوخه شدن ذرات همراه با افزایش اندازه ذرات (حدود ۴۰ نانومتر) بعد از چرخه‌های متوالی جذب-وا جذب قابل مشاهده می‌باشد. با این وجود، جاذب سنتزی همچنان عملکرد عالی و مؤثری (۸۶٪ جذب) در فرآیند جذبی از خود نشان می‌دهد.

تأثیر جاذب بر روی نمونه آب برج خنک‌کننده واحد بخار نیروگاه منتظر قائم

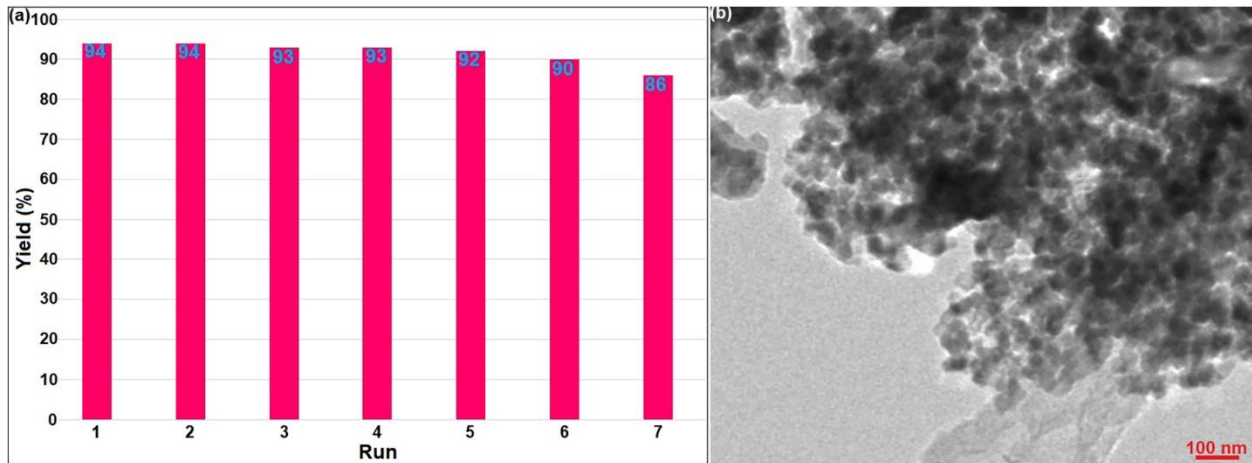
بررسی غلظت یون‌های فلزی در نمونه آب برج خنک‌کننده واحد ۴ نیروگاه منتظر قائم با استفاده از آنالیز ICP به منظور بررسی عملکرد جاذب سنتزی در نمونه‌های طبیعی انجام گرفت و نتایج در جدول ۲ خلاصه شده است. به منظور بررسی فرآیند جذب، ۳۰ میلی‌گرم جاذب به ۷۵ میلی‌لیتر از نمونه آب برج خنک‌کننده افزوده شد که پس از مدت زمان ۲۰ دقیقه نتایج حاصل از ICP میزان جذب به ترتیب ۹۱٪، ۸۲٪، ۷۳٪، ۸۴٪ و ۸۹٪ از یون‌های مس، آهن، کروم، روی و نیکل را نشان می‌دهد. این نتایج عملکرد عالی جاذب در حذف یون‌های فلزی و قابلیت استفاده از این جاذب در تصفیه فاضلاب و پساب‌های صنعتی را نشان می‌دهد.

توانایی بازیابی جاذب و استفاده در چرخه‌های متوالی جذب-وا جذب و تصویر TEM بعد از چرخه هفتم

از جمله ویژگی‌های بارز و حیاتی یک جاذب، توانایی بازیابی و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی فرآیند جذب-وا جذب، خصوصیات و جذب عالی و ظرفیت جذب بالا می‌باشد. بنابراین توانایی بازیافت و استفاده مجدد

جدول ۲- آنالیز آب نمونه آب برج خنک‌کننده واحد ۴ بخار نیروگاه منتظر قائم

یون فلزی	واحد	مقدار
مس (Cu)	μg/l	۴۴
آهن (Fe)	μg/l	۶۳
کروم (Cr)	μg/l	۲۴
روی (Zn)	μg/l	۳۱
نیکل (Ni)	μg/l	۴۲



شکل ۸- (a) توانایی بازیافت نانوجاذب در فرآیند جذب یون‌های Ni^{2+} در چرخه‌های متوالی، (b) تصویر TEM نانوجاذب بعد از چرخه هفتم فرآیند جذب-واجذب

نتیجه‌گیری

در کار حاضر، در ابتدا نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شدند و بعد از پوشش سطحی با نانوذرات سیلیکا با روش اشتوبر، در نهایت با مولکول‌های پلی‌وینیل الکل عامل‌دار شدند. سپس بررسی ساختاری، اندازه و مورفولوژی نانوجاذب سنتزی با استفاده از تکنیک‌های VSM و EDX، TGA، DLS، FE-SEM، TEM، XRD، FT-IR انجام گرفت و سپس عملکرد نانوجاذب در حذف یون‌های Ni^{2+} در ۷۵ میلی‌لیتر محلول (غلظت اولیه 0.65mmol/L) مورد ارزیابی قرار گرفت. از جمله ویژگی‌های جاذب سنتزی شامل: استفاده از مقادیر کم، قدرت کثوردیناسیون بالا، سنتز آسان، ظرفیت جذب بالا، توانایی بازیابی و استفاده مکرر در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب، سرعت جذب بالا و نسبت سطح به حجم بالا می‌باشد که قابلیت استفاده از این جاذب در حذف یون‌های فلزی سنگین از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی را امکان‌پذیر می‌سازد.

تشکر و قدردانی

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

References:

1. Asgharinezhad AA, Esmailpour M, Ghahraman Afshar M. Synthesis of magnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu(II) and Cd(II) ions removal from aqueous solution, *Chemical Papers*. 2024; 78:3799-3814.
2. Musielak M, Gagor A, Zawisza B, Talik E, Sitko R. Graphene Oxide/Carbon Nanotube Membranes for Highly Efficient Removal of Metal Ions from Water, *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019; 11: 28582-28590
3. Huang X, Wang G, Yang M, Guo W, Gao H. Synthesis of polyaniline-modified Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composite microspheres and their photocatalytic application, *Materials Letters*. 2011; 65: 2887-2890
4. Azadi S, Sardarian AR, Esmailpour M. Nano Cr (III) Schiff-base complex supported on magnetic Fe₃O₄@SiO₂: efficient, heterogeneous, and recoverable nanocatalyst for chemoselective synthesis of 1, 2-disubstituted benzimidazoles, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2023; 154: 887-903
5. Zhang N, Peng H, Hu B. Light-induced pH change and its application to solid phase extraction of trace heavy metals by high-magnetization Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ nanoparticles followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection, *Talanta*. 2012; 94: 278-283.
6. Afshar MG, Crespo GA, Bakker E. Thin-Layer Chemical Modulations by a Combined Selective Proton Pump and pH Probe for Direct Alkalinity Detection. *Angewandte Chemie*. 2015;127(28):8228-8231.
7. Crespo GA, Afshar MG, Bakker E. Reversible sensing of the anticoagulant heparin with protamine permselective membranes. *Angewandte Chemie*. 2012;124(50):12743-6.
8. Esmailpour M, Ghahraman Afshar M. Magnetic Nano-adsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions. *Applied Chemistry Today*. 2023;18(69):11-20.
9. Esmailpour M, Ghahraman Afshar M, Kazemnejadi M. 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*. 2023;18(66):125-46.
10. de Aragao Umbuzeiro G, Freeman HS, Warren SH, De Oliveira DP, Terao Y, Watanabe T, Claxton LD. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere*. 2005;60(1):55-64.
11. Zhang S, Zhang Y, Liu J, Xu Q, Xiao H, Wang X, et al. Thiol modified Fe₃O₄@SiO₂ as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal. *Chemical Engineering Journal*. 2013;226:30-8.
12. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*. 2011;92(3):407-18.
13. Zhang F, Lan J, Zhao Z, Yang Y, Tan R, Song W. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using Fe₃O₄-SiO₂-poly (1, 2-diaminobenzene) core-shell sub-micron particles. *Journal of colloid and interface science*. 2012;387(1):205-12.
14. Esmailpour M, Ghahraman Afshar M, Noroozi Tisseh Z, Ghahremanzadeh R. 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*. 2023;7(1):33-46.
15. Larimi A, Asgharinezhad AA, Ghahraman Afshar M, Faghihi M. Silica nanoparticles extracted from rice husk and functionalized with dendrimer as an effective recyclable adsorbent to remove divalent cadmium from aqueous solutions. *Journal of*

Applied Research of Chemical-Polymer Engineering. 2022;6(1):63-76.

16. Larimi A, Ghahraman Afshar M, Faghihi M. Ethylenediaminetetraacetic acid coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite: An effective adsorbent for the removal of copper ions from aqueous system. Applied Chemistry Today. 2023;17(65):45-54.

17. Ghahraman Afshar M, Esmailpour M. Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles for removal of cadmium(II) from aqueous solutions. Iranian Chemical Engineering Journal. 2023:-.

18. Peng X, Wang Y, Tang X, Liu W. Functionalized magnetic core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles as selectivity-enhanced chemosensor for Hg(II). Dyes and Pigments. 2011;91(1):26-32.

19. Xiao D, Hao Z, Xiaogang H, Guoqing G, Abuliti A. Facile Preparation of Ion-Imprinted Composite Film for Selective Electrochemical Removal of Nickel(II) Ions. 2014.

20. Y, Li L, Luo C, Wang X, Duan H. Removal of Pb^{2+} from water environment using a novel magnetic chitosan/graphene oxide imprinted Pb^{2+} . International journal of biological macromolecules. 2016;86:505-11.

21. Bora AJ, Dutta RK. Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH. Journal of Water Process Engineering. 2019;31:100839.

22. Ghahraman Afshar M, Esmailpour M, Ghaseminejad H, Esmaili N. Detection and Analysis of Microbial Influenced Corrosion in Cooling Tower of Shahid Mofateh Power Plant. journal of New Materials. 2023;13(50):46-59.

23. Ghahraman Afshar M, Esmailpour M, Larimi A, Asgharinezhad A. Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic

Nanoadsorbent for Removing Zn^{2+} Ions from Aqueous Solutions. Iranian Chemical Engineering Journal. 2024: Article in Press.

24. Ghahraman Afshar M, Ghaseminejad H, Esmailpour M. Microbial Corrosion in Cooling Water of Lushan Shahid Beheshti Power Plant. journal of New Materials. 2022;13(49):26-15.

25. Ghahraman Afshar M, Payehghadr M, Bahrami Panah N, Akbari M. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 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. 2024 Article in Press.

26. Musielak M, Gagor A, Zawisza B, Talik E, Sitko R. Graphene oxide/carbon nanotube membranes for highly efficient removal of metal ions from water. ACS applied materials & interfaces. 2019;11(31):28582-28590.

27. Kazemnejadi M, Alavi G SA, Rezazadeh Z, Nasserri MA, Allahresani A, Esmailpour M. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles-functionalized Cu (II) Schiff base complex with an imidazolium moiety as an efficient and eco-friendly bifunctional magnetically recoverable catalyst for the Strecker synthesis in aqueous media at room temperature. Applied Organometallic Chemistry. 2020;34(2):e5388.

28. Ghahraman Afshar M, Noroozi TZ, Ghahremanzadeh R, Esmailpour M. Evaluation of the Performance of MnFe_2O_4 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. 2023.

29. Khanmohammadi M, Soleimani M, Afshar M, Bagheri Garmarudi A. Partial least squares for simultaneous determination of Fe(III) and Hg(II) in water and pharmaceutical preparations by rp-hplc using 1, 4-bis-(4-pyridil)-2, 3-diazo-1, 3-butadiene chelating agent. Journal of the Chilean Chemical Society. 2011;56(3):774-7.

30. Esmailpour M, Ghahramanfar M, Faghihi M, Asgharinezhad A. EDTA-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic nanoadsorbent for divalent cadmium removal from aqueous solutions. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*. 2021;5(3):95-106.
31. Moradi M, Hasanvandian F, Afshar MG, Larimi A, Khorasheh F, Niknam E, Rahman Setayesh S. Incorporation of Fe in mixed CoCu-alkoxide hollow sphere for enhancing the electrochemical water oxidation performance. *Materials Today Chemistry*. 2021;22:100586.
32. Eslahi H, Sardarian AR, Esmailpour M. Green and sustainable palladium nanomagnetic catalyst stabilized by glucosamine-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for Suzuki and Heck reactions. *Applied Organometallic Chemistry*. 2021;35(7):e6260.
33. Esmailpour M, Zahmatkesh S, Javidi J, Rezaei E. A green one-pot three-component synthesis of α -aminophosphonates under solvent-free conditions and ultrasonic irradiation using Fe₃O₄@SiO₂-imid-PMAN as magnetic catalyst. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2017;192(5):530-7.
34. Sardarian A, Kazemnejadi M, Esmailpour M. 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*. 2021;35(1):e6051.
35. Niknam E, Ghahraman Afshar M, Ghaseminejad H, Esmaeilpour M. Pharmaceutical Pollutants Removal by Using Electrochemical Oxidation Technique. *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)*. 2022;33(4):71-81.
36. Niknam E, Naffakh-Moosavy H, Afshar MG. Electrochemical performance of Nickel foam electrode in Potassium Hydroxide and Sodium Sulfate electrolytes for supercapacitor applications. *Journal of Composites and Compounds*. 2022;4(12):149-52.
37. Niknam E, Naffakh-Moosavy H, Moosavifard SE, Afshar MG. Multi-shelled bimetal V-doped Co₃O₄ hollow spheres derived from metal organic framework for high performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*. 2021;44:103508.
38. Pankratova N, Crespo GA, Afshar MG, Crespi MC, Jeanneret S, Cherubini T, Tercier-Waeber ML, Pomati F, Bakker E. Potentiometric sensing array for monitoring aquatic systems. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2015;17(5):906-14.
39. Safir I, Ngo KX, Abraham JN, Afshar MG, Pavlova E, Nardin C. Synthesis and structure formation in dilute aqueous solution of a chitosan-DNA hybrid. *Polymer*. 2015; 79: 29-36.
40. Zhang J, Sun W, Bergman L, Rosenholm JM, Lindén M, Wu G, et al. Magnetic mesoporous silica nanospheres as DNA/drug carrier. *Materials Letters*. 2012;67(1):379-82.
41. Chen H, Deng C, Zhang X. Synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂@PMMA core-shell-shell magnetic microspheres for highly efficient enrichment of peptides and proteins for MALDI-TOF MS analysis. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010;3(49):607-611.
42. Zhang YF, Qiu LG, Yuan YP, Zhu YJ, Jiang X, Xiao JD. Magnetic Fe₃O₄@C/Cu and Fe₃O₄@CuO core-shell composites constructed from MOF-based materials and their photocatalytic properties under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;144:863-869.
43. Sardarian AR, Zohourian-Mashmoul N, Esmailpour M. Salen complex of Cu(II) supported on superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles: an efficient and magnetically recoverable catalyst for N-arylation of imidazole with aryl halides. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2018;149:1101-1109.

44. Deng Y, Qi D, Deng C, Zhang X, Zhao D. Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO_2 shell for removal of microcystins. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(1):28-29.
45. Soleimani M, Afshar MG. Octaethylporphyrin as an ionophore for aluminum potentiometric sensor based on carbon paste electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2014;50:554-560.
46. Soleimani M, Afshar MG. 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*. 2015;70:5-12.
47. Soleimani M, Ghaderi S, Afshar MG, Soleimani S. Synthesis of molecularly imprinted polymer as a sorbent for solid phase extraction of bovine albumin from whey, milk, urine and serum. *Microchemical Journal*. 2012;100:1-7.
48. Soleimani M, Ghahraman Afshar M, Sedghi A. Amino-Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes and Its Use for Solid Phase Extraction of Mercury Ions from Fish Sample. *International Scholarly Research Notices*. 2013;2013(1):674289.
49. Zandbaaf S, Khorrami MRK, Afshar MG. Genetic algorithm based artificial neural network and partial least squares regression methods to predict of breakdown voltage for transformer oils samples in power industry using ATR-FTIR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2022;273:120999.
50. Azadi S, Sardarian AR, Esmaeilpour M. Magnetically-recoverable Schiff base complex of Pd (II) immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles: an efficient catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds to aniline derivatives. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2021;152:809-821.
51. Esmaeilpour M, Zahmatkesh S. Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$: a highly stable and efficient magnetically recoverable catalyst for the Heck-Mizoroki coupling reactions. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. 2019;49(8):267-276.
52. Eslahi H, Sardarian AR, Esmaeilpour M. Green Approach for Preparation of New Hybrids of 5-Substituted-1H-Tetrazoles Using Novel Recyclable Nanocatalyst based on Copper(II) Anchored onto Glucosamine Grafted to $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. *ChemistrySelect*. 2021;6(9):1984-1993.
53. Inaloo ID, Majnooni S, Esmaeilpour M. Superparamagnetic Fe_3O_4 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;2018(26):3481-3488.
54. Kazemnejadi M, Shakeri A, Nikookar M, Mohammadi M, Esmaeilpour M. 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*. 2017;43:6889-6910.
55. Esmaeilpour M, Sardarian AR, Firouzabadi H. Theophylline supported on modified silica-coated magnetite nanoparticles as a novel, efficient, reusable catalyst in green one-Pot synthesis of spirooxindoles and phenazines. *ChemistrySelect*. 2018;3(32):9236-9248.
56. Kazemnejadi M, Mahmoudi B, Sharafi Z, Nasserri MA, Allahresani A, Esmaeilpour M. Synthesis and characterization of a new poly α -amino acid Co(II)-complex supported on magnetite graphene oxide as an efficient heterogeneous magnetically recyclable catalyst for efficient free-coreductant gram-scale epoxidation of olefins with molecular oxygen. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2019;896:59-69.

57. Sardarian AR, Eslahi H, Esmaeilpour M. 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*. 2019;33(7):e4856.
58. Mangaleswaran L, Thirulogachandar A, Rajasekar V, Muthukumaran C, Rasappan K. Batch and fixed bed column studies on nickel(II) adsorption from aqueous solution by treated polyurethane foam. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;55: 112-118.
59. Abdel-Ghani NT, El-Chaghaby GA, Helal FS. Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes. *Journal of advanced research*. 2015;6(3):405-415.
60. Sočo E, Kalembkiewicz J. Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013;1(3):581-588.
61. Ndayambaje G, Laatikainen K, Laatikainen M, Beukes E, Fatoba O, van der Walt N, Petrik L, Sainio T. Adsorption of nickel(II) on polyacrylonitrile nanofiber modified with 2-(2'-pyridyl) imidazole. *Chemical Engineering Journal*. 2016;284:1106-16.
62. Argun ME, Dursun S, Karatas M. Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark. *Desalination*. 2009;249(2):519-27.
63. Heidari A, Younesi H, Mehraban Z, Heikkinen H. Selective adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) ions from aqueous solution using chitosan-MAA nanoparticles. *International journal of biological macromolecules*. 2013;61:251-263.
64. Abdelrahman EA, Hegazey R. Utilization of waste aluminum cans in the fabrication of hydroxysodalite nanoparticles and their chitosan biopolymer composites for the removal of Ni(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions: kinetic, equilibrium, and reusability studies. *Microchemical Journal*. 2019;145:18-25.
65. Mousavi SV, Bozorgian A, Mokhtari N, Gabris MA, Nodeh HR, Ibrahim WAW. A novel cyanopropylsilane-functionalized titanium oxide magnetic nanoparticle for the adsorption of nickel and lead ions from industrial wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Microchemical Journal*. 2019;145:914-920.
66. Irani M, Keshtkar AR, Mousavian MA. Removal of Cd(II) and Ni(II) from aqueous solution by PVA/TEOS/TMPTMS hybrid membrane. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 175: 251-259.
67. Kandah MI, Meunier JL. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of hazardous materials*. 2007;146(1-2):283-288.