

سنتر و شناسایی نانوذرات سوپرپارامغناطیسی اکسید گرافن - اکسید آهن پوشانده شده با چیتوزان و اصلاح شده با آمینواسید

رضا زارعی نژاد^۱، بیژن هنرور^{۲*}، معصومه عمادی^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۴/۲۶، ش.ص: ۷۶-۶۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۷/۰۹)

چکیده

نانوذرات موادی امید بخش با کاربردهای مختلف هستند که اصلاح سطح آن‌ها یک تکنیک مهم برای توسعه این کارآیی‌ها می‌باشد. در این پژوهش یک نانو ساختار جدید طی چهار مرحله سنتز شد که می‌تواند به منظور حذف آلاینده‌ها از پساب مورد استفاده قرار گیرد. نخست نانوذرات اکسید گرافن (GO) به روش هامر اصلاح شده سنتز و سپس با ترسیب هم‌زمان یون‌های فروس و فریک در یک محیط بازی بر سطح نانوذرات، اکسید گرافن، مغناطیسی گردید. پس از آن نانوذرات اکسید گرافن مغناطیسی (m-GO) با پلیمرهای ساکاریدی چیتوزان، با اتصال کووالانسی پوشش داده شدند. سپس نانوذرات اکسید گرافن مغناطیسی پوشش داده شده با چیتوزان (m-GO@Chi)، با روش اتصال عرضی به ترکیب بازشیف سیستمین-گلو تار آلدئید (CG) متصل شده و سطح آن با اسید آمینه‌ی گوگرد دار سیستمین اصلاح شد (m-GO@Chi-Cys). پس از آن فرآیند اصلاح سطح نانوذرات با استفاده از آنالیزهای شناسایی، بررسی شد. نتایج طیف‌سنجی FT-IR حاکی از آن بود که اصلاح سطح در هر مرحله موفقیت‌آمیز بوده و حضور گروه‌های عاملی اپوکسید، کربونیل، آمینو و تیول در سطح نانوذرات تایید شد. مطابق تصاویر FESEM، ذرات GO سنتز شده دو بعدی و با ضخامت میانگین ۲۹-۱۶۵ نانومتر بودند و پس از مغناطیسی شدن، نانوذرات اکسید آهن با اندازه میانگین ۵۰-۳۵ نانومتر در سطح GO مشاهده شد. جهت بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات از آنالیز VSM استفاده شد. عدم وجود پسماند در نمودار مغناطیسی شدن نانوذرات و کاهش قابل اغماض در مغناطش اشباع نانوذرات m-GO@Chi-Cys در مقایسه با m-GO را نشان داد که به دلیل حضور لایه نازک چیتوزان بر روی ذرات اولیه است.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات اصلاح شده، سوپرپارامغناطیس، اکسید گرافن، مگنتیت، سیستمین.

^۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

^۲ - دانشیار گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

^۳ - استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

*-نویسنده‌ی مسئول مقاله: hanarvar2@gmail.com

بیشگفتار

یکی از بزرگترین چالش‌های پیش روی بشر در قرن حاضر، مسأله‌ی کمبود آب مصرفی و صنعتی است. با توسعه‌ی شهرها و افزایش جمعیت و گسترش روزافزون صنایع، نیاز به منابع آبی بیش از پیش احساس می‌گردد. یکی از راهکارهای جبران کم‌آبی تصفیه و بازیابی آب‌های استفاده شده می‌باشد که این مهم مستلزم وجود روش و فرآیندهای موثر جهت تصفیه‌ی آب‌های آلوده به ترکیبات خطرناک، نظیر کاتیون‌های فلزی می‌باشد [۱]. بنابراین روش‌های گوناگونی برای کاهش و حذف فلزات از منابع آبی مورد استفاده قرار گرفته است که جذب سطحی [۲]، اسمز معکوس [۳]، استخراج با حلال [۴]، ترسیب [۵]، تبادل یونی [۶] و استفاده از سل‌های الکتروشیمیایی [۷] از متداول‌ترین روش‌ها می‌باشند. اخیراً با پیشرفت فناوری نانو و امکان سنتز نانوساختارهایی با آرایش مولکولی از پیش طراحی شده به منظور استفاده‌های خاص و هدفمند، نانوذرات به عنوان مواد امیدبخش، کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف علوم پیدا کرده‌اند که یکی از کاربردهای نانوذرات استفاده به عنوان جاذب در فرآیند جذب سطحی کاتیون‌های سنگین از محلول‌های آبی می‌باشد [۸ و ۹].

از این رو استفاده از نانوساختارهای اصلاح شده در سالیان توجه محققین را معطوف به خود کرده است. در مبحث اصلاح سطح، ساختار پایه باید از استحکام کافی برخوردار باشد و سطح ویژه‌ی زیاد و فعالی به جهت امکان ترکیب با گروه‌های عاملی داشته باشد [۱۰]. بنابراین نانوذرات گرافن، که به دلیل پیوند کووالانسی هر اتم کربن با سه اتم کربن دیگر ساختار مستحکمی دارد و همچنین بواسطه وجود یک اوربیتال خارج صفحه در سطح آن که مکان مناسبی برای پیوند با اتم‌های هیدروژن و گروه‌های عاملی می‌باشد و میل ترکیب‌شوندگی بالایی دارد، به عنوان ساختار پایه در پژوهش حاضر انتخاب شد [۱۱]. بهبود در روش‌های تولید و اصلاح سطح گرافن اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته است. روش‌های کلی سنتز گرافن و محدودیت هر روش در جدول ۱ فهرست شده است.

از چالش‌های پیش رو در فرآیند جذب سطحی، باقی ماندن جاذب در محلول پس از اتمام فرآیند می‌باشد. لذا

جدایش و بازیابی جاذب از محلول به دلیل مسائل اقتصادی و احتمالاً آلودگی‌های ثانویه امری مهم و اجتناب ناپذیر است. یک راه‌حل برای این موضوع ترکیب نانوذرات جاذب با ذرات مغناطیسی به سبب استفاده از خاصیت مغناطیسی در فرآیند جدایش نانوذرات می‌باشد که امکان جداسازی آسان ذرات از محلول توسط یک میدان مغناطیسی خارجی را فراهم می‌آورد [۱۷].

اگر چه نانو ذرات مغناطیسی می‌توانند از عناصر مختلفی تولید شوند؛ اما اغلب به صورت اکسید آهن هستند. معمول-ترین اکسیدهای آهن عبارتند از: مگنتیت، مگهمیت، هماتیت و ژئوتیت؛ که از بین این ساختارهای مختلف اکسید آهن، مگنتیت به دلیل خصوصیات مغناطیسی برتر ترجیح داده می‌شود. بر اساس شرایط آزمایشگاهی در طی فرآیند سنتز نانوذرات مغناطیسی، یک یا چند فاز اکسید آهن ممکن است به صورت هم‌زمان با هم تشکیل شوند [۱۸]. روش هم‌رسوبی ساده‌ترین و کارآمدترین روش شیمیایی برای سنتز نانوذرات مغناطیسی است. مزیت اصلی هم‌رسوبی، توانایی آن در سنتز حجم زیادی از نانوذرات است. هرچند، کنترل توزیع اندازه ذرات در این روش محدود است و فاکتورهای سینتیکی رشد ذرات را کنترل می‌کنند [۱۹]. یک روش دیگر برای سنتز نانوذرات مغناطیسی، استفاده از روش میکرومولسیون می‌باشد. میکرومولسیون مجموعه‌ای غیرقابل اختلاط از فاز آبی-آلی است که به وسیله یک عامل فعال‌کننده سطحی پایدار می‌شوند. از میکرومولسیون آب در روغن به طور وسیعی برای سنتز یکنواخت نانوذرات استفاده می‌شود. با مخلوط کردن آب، روغن و مواد واکنش‌دهنده به صورت مداوم قطراتی تشکیل شده، با هم برخورد کرده، ادغام می‌شوند و مجدداً شکسته می‌شوند که در نهایت منجر به تشکیل رسوب خواهد شد. با افزودن حلال‌هایی مانند استون و یا اتانول، می‌توان رسوب‌ها را لخته نمود و سپس با فیلتر کردن و یا سانتریفوژ، آن‌ها را از میکرومولسیون جدا نمود. از جمله معایبی که کارآمدی این فرآیند را کم می‌کند، استفاده زیاد از حلال می‌باشد [۲۰]. علاوه بر روش‌های مذکور روش‌های متعدد دیگری مانند هیدروترمال و استفاده از امواج فراصوت نیز استفاده می‌شود. هیدروترمال، روشی سنتزی است که در

اغلب پساب‌های صنعتی حاوی آلاینده‌های کاتیونی متنوعی از جمله فلزات سنگین و رنگ‌های آلی هستند و به منظور جداسازی آن‌ها باید سطح نانوذرات آن‌ها با یک گروه عاملی که امکان تشکیل لیگاند قوی و اختصاصی داشته باشد، اصلاح شود. موادی که در سطح خود دارای عوامل آمین (NH_2) - و تیول ($-\text{SH}$) هستند، امکان کئوردینه شدن بیشتری با آلاینده‌های کاتیونی دارند. لذا اسید آمینه گوگرددار سیستئین به سبب زیست‌سازگاری و تمایل به جذب فلز بواسطه داشتن جفت الکترون آزاد، یک انتخاب مناسب به عنوان اصلاح‌کننده نهایی سطح نانوذرات به منظور افزایش راندمان جذب می‌باشد [۲۹]. در عین حال اصلاح سطح نانو ذرات و سایر نانومواد توسط اسید آمینه با توجه به کاربردهای سطوح اصلاح شده با اسید آمینه مانند دارورسانی، به دام اندازی باکتری و جذب فلزات سنگین دارای اهمیت بسیار می‌باشند [۳۰-۳۲]. در پژوهش‌های صورت گرفته از اسید آمینه‌های مختلفی مانند گلوتامین [۳۰]، هیستیدین [۳۱] و تیروسین [۳۲] به عنوان عامل اصلاح‌کننده بر سطح نانوذرات اکسید گرافن استفاده شده است. این پژوهش‌ها علی‌رغم شباهت‌های ذاتی در نوع سنتز و ساختار حاصل، دارای تفاوت‌هایی نیز می‌باشند که مهم‌ترین تفاوت آن‌ها در تجهیزات مورد استفاده جهت سنتز و نوع اتصال اسید آمینه به ساختار پایه می‌باشد که در آن‌ها یا از دستگاه‌های گران‌قیمت استفاده شده و یا نوع اتصال غیر پیوندی می‌باشد. در این پژوهش با استفاده از حمام بازروانی که یک دستگاه ساده و ارزان‌قیمت می‌باشد، سطح نانوذرات با سیستئین اصلاح شده است. همچنین نوع اتصال سیستئین به پایه‌ی گرافنی، پیوند کووالانسی می‌باشد. با توجه به اطلاعات بدست آمده از متون علمی گزارشی مبنی بر سنتز نانوذرات سوپر پارامغناطیسی اکسید گرافن پوشش داده شده با چیتوزان و اصلاح‌شده با سیستئین وجود ندارد. لذا در این پژوهش یک جاذب مناسب و نوین جهت حذف فلزات سنگین از نمونه‌های آبی معرفی می‌گردد. در این پژوهش از تلفیق مزایای گرافن به عنوان نانوذره با سطح بالا و نانوذرات مغناطیسی جهت جداسازی آسان و راحت (در زمان کم‌تر از ۱ دقیقه به کمک آهن‌ربا) استفاده می‌شود. روش سنتز مورد استفاده، بهینه شده و به سادگی و نسبتاً ارزان‌قیمت می‌باشد.

محیط آبی و دمای بالا انجام می‌شود. معایب این روش دمای بالا و مزیت آن سرعت بالای هسته‌زایی و رشد نانوذرات و درنهایت به وجود آمدن نانوذرات بسیار ریز می‌باشد [۲۱]. مبنای روش سنتز با استفاده از امواج فراصوت (سنتز نانومواد با استفاده از روش‌های سونوشیمیایی) است. استفاده از این روش، بر پایه فرآیندی به نام حفره‌زایی استوار است که بر اثر تشکیل، رشد و انفجار حباب‌ها در داخل مایع صورت می‌پذیرد. در اثر انفجار درونی این حباب‌ها، گرمای موضعی زیادی به وجود می‌آید که می‌توان از آن جهت انجام واکنش‌های مختلف بهره برد. مهم‌ترین مزیت این روش سادگی فرآیند می‌باشد. از جمله معایب آن هم می‌توان به عدم کنترل مناسب بر پارامترهای رشد نانوذرات و استفاده از تجهیزات گران‌قیمت اشاره کرد [۲۲].

نانوذرات مغناطیسی نظیر مگنتیت، در مجاورت اکسیژن، اکسید شده و خاصیت مغناطیسی خود را از دست می‌دهند. برای رفع این مشکل می‌توان سطح آن‌ها با یک لایه نازک پلیمری مانند چیتوزان پوشش داد [۲۳]. چیتوزان یک ترکیب آمینوپلی‌ساکاریدی است که به دلیل خاصیت چسبندگی، توانایی تشکیل فیلم و دارا بودن سه گروه عاملی فعال، شامل گروه‌های آمید نوع اول، نوع دوم و گروه هیدروکسیل در موقعیت‌های ۲- C ، ۳- C و ۶- C امکان انجام اصلاحات ویژه و بدون ایجاد مشکل در موقعیت ۲- C و واکنش‌های جانبی مستقیم مانند گرفت شدن را می‌دهد [۲۴]. چیتوزان به عنوان یک عامل اصلاح‌کننده نهایی در پژوهش‌های متعددی به کار رفته است [۲۵-۲۸]؛ اما در پژوهش حاضر چیتوزان به عنوان یک لایه میانی بین گرافن مغناطیسی شده و اصلاح‌کننده نهایی که اسید آمینه سیستئین می‌باشد، استفاده شده است؛ زیرا اتصال کووالانسی سیستئین به اکسید گرافن مستقیماً و بدون افزودن یک واسطه تا حدی غیر قابل دسترسی و یا در صورت امکان بسیار سخت و با استفاده از روش‌های پیچیده امکان‌پذیر است. اتصال چیتوزان در این پژوهش با تکنیک ساده‌ی ترسیب هم‌زمان و افزودن تدریجی سود رقیق به مخلوط چیتوزان و اکسید گرافن مغناطیسی است که نیاز به تجهیزات خاصی ندارد.

در سنتز گرافن از روش هامر اصلاح شده و در سنتز نانو ذرات مغناطیسی از روش مازارت اصلاح شده استفاده گردید. به عنوان پوشاننده سطح نانوذرات و همچنین مکانی برای نشان دادن مولکول های آلی از چیتوزان که یک پلیمر طبیعی، زیست سازگار و در عین حال دوستدار محیط زیست می باشد استفاده شد. جهت بررسی اصلاح سطح نانوذرات ذکر شده در بالا با اسیدهای آمینه، سیستئین به عنوان یک نمونه اسید آمینه انتخاب شد، علاوه بر این، انتخاب سیستئین به دلیل داشتن گروه عاملی سولفیددار می تواند نانوذره اصلاح شده را در بررسی های بعدی به عنوان جاذب فلزات سنگین مانند یون های مس معرفی نماید.

مواد و روش ها

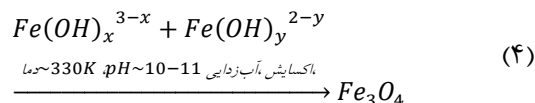
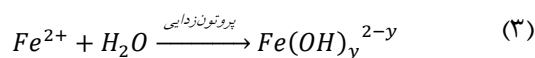
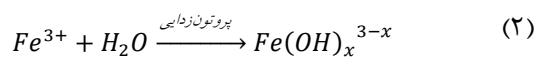
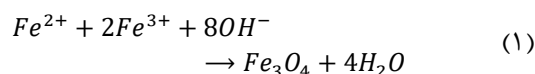
تمامی مواد استفاده شده از خلوص تجزیه ای برخوردار بوده و بدون تغلیظ و خالص سازی بیش تر مورد استفاده قرار

گرفتند. پودر گرافیت (>99% C)، نترات سدیم (>98% NaNO₃), پرمنگنات پتاسیم (>98% KMnO₄), کلرید آهن (II) و (III) آبدار (>98% FeCl₃.6H₂O و >98% FeCl₂.4H₂O), پودر چیتوزان (>99% (C₈H₁₃NO₅)_n), پیپریدن (>99% C₅H₅N), کلسیم کلرید (>99% CaCl₂) و پودر سیستئین (>98% C₃H₇NO₂S) از شرکت مرک تهیه شد. سولفوریک اسید (>99% H₂SO₄), محلول آب اکسیژنه (>30% H₂O₂), هیدروکلریک اسید (>37% HCl), آمونیاک (>99% NH₃), استیک اسید (>99% C₂H₄O₂) و نیتریک اسید (>67% CaCl₂) از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه گردید. آب یون زدایی شده از شرکت سینا (>99% H₂O) و گاز نیتروژن (>99% N₂) نیز از شرکت پارس بالن خریداری شد. برای تهیه ی تمامی محلول ها از آب یون زدایی شده استفاده شد.

جدول ۱- روش های کلی سنتز گرافن

مرجع	معایب	مزایا	ماهیت ماده ی اولیه	گرافن سنتز شده	اندازه ی ذرات	تعداد لایه ها	روش تولید
[۱۲]	لزوم انجام فرآیند تحت خلاء	کیفیت بالای تولید	اکسید گرافیت	آغازین	۱۰۰-۲۰ nm	تک لایه	رسوب شیمیایی از فاز بخار به کمک پلاسما (PECVD)
[۱۳]	تجهیزات گران قیمت	کیفیت بالای تولید	اکسید گرافیت	آغازین	۱۰۰-۵۰ nm	تک لایه	تخلیه ی قوس الکتریکی
[۱۴]	نیاز به دمای بسیار بالا	سرعت بالای فرآیند سنتز	هیدروکربن	آغازین	کمتر از ۱۰ میکرون	تک و چند لایه	رشد هم بافته
[۱۵]	پیچیدگی فرآیند سنتز	تنوع در تولید لایه های گرافن	گرافیت	آغازین	۱۰ میکرون	تک و چند لایه	لایه برداری مکانیکی
[۱۶]	سنتز غیر مستقیم	سادگی فرآیند	نانولوله ی کربنی	اصلاح شده ی شیمیایی	کمتر از ۵۰ میکرون	چند لایه	شکافت نانولوله های کربنی
[۸]	زمان بر بودن سنتز و حجیم بودن ساختار	هزینه ی پایین و ظرفیت تولید انبوه	گرافیت	اصلاح شده ی شیمیایی	بیشتر از ۵۰ میکرون	چند لایه	اکسیداسیون گرافیت

نانوذرات مغناطیسی به روش هم‌رسوبی با کمی تغییر در روش گزارش شده در مراجع سنتز شد [۳۴ و ۳۵]. مطابق این روش ۲/۳۳g کلرید آهن، ۶III، آب و ۰/۸۶g کلرید آهن II ۴ آب به دقت وزن شده و درون ۱۰۰mL محلول ۰/۴M هیدروکلریک اسید حل شد و ذرات GO سنتز شده در مرحله ی قبل به آن اضافه گردید. سپس مخلوط با گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شد. هم‌زمان، ۴۰۰mL محلول ۱/۴M آمونیاک ساخته شده و با گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شد. بعد از آن محلول آمونیاکی تحت امواج فراصوت قرار داده شده و در حالی که همچنان گاز زدایی می‌شد، مخلوط آهن (II) و (III) به طور ناگهانی درون محلول آمونیاکی ریخته شد و این شرایط به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت. پس از آن ذرات با آهن‌بار از محلول جدا گردید، چندین بار با آب یون زدایی شده شسته شده و ذرات حاصل (m-GO) در آون خلاء تحت دمای ۶۰°C به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. واکنش تشکیل نانوذرات مگنتایت به صورت زیر است:



سنتز نانوذرات اکسید گرافن مغناطیسی پوشی داده شده

با چیتوزان (m-GO@Chi)

چیتوزان به روش ترسیب هم‌زمان روی صفحات اکسید گرافن مغناطیسی نشانده شد [۳۶]. ابتدا ۰/۵g پودر چیتوزان به آرامی به ۱۰۰mL محلول ۵٪ حجمی استیک اسید-آب افزوده شد و در حمام فراصوت قرار داده شد تا کاملاً حل شود و سپس محلول فیلتر شد تا ناخالصی‌های احتمالی جدا شود. پس از آن ذرات m-GO سنتز شده در مرحله قبل به محلول چیتوزانی افزوده شد و در حالی که محلول تحت امواج فراصوتی قرار داشت، محلول سود ۰/۱M، قطره قطره به آن

تنظیم pH با استفاده از pH متر مدل Metrohm 728 ساخت شرکت متروهم انجام شد. از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز مدل Spectrum 2 ساخت شرکت پرکین-المر به منظور بررسی فرآیند اصلاح سطح نانوذرات استفاده شد. شناسایی فاز و بررسی ساختار کریستالی ترکیب نانوذرات سنتز شده با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس مدل X Pert Pro ساخت شرکت پانالیتیکال صورت پذیرفت. از میکروسکوپ گسیل میدانی مدل SIGMA VP ساخت کمپانی زیس جهت تصویربرداری از نانوذرات سنتز شده استفاده شد. خواص مغناطیسی نانوذرات با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) شرکت کویر کاشان (Co. MDK6) بررسی شد. از آهن‌ربای نئودیمیم-آهن-بور با قدرت ۲ تسلا جهت جداسازی نانوذرات از محلول استفاده شد.

سنتز نانوذرات اکسید گرافن (GO)

در این تحقیق نانوذرات اکسید گرافن (GO) با روش هامر اصلاح شده سنتز شد [۳۳]. ۲g پودر گرافیت تحت شرایط اختلاط کامل در دمای ۰°C به محلول ۵۰mL سولفوریک اسید غلیظ و ۲g نیترات سدیم اضافه گردید. محلول به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰°C مخلوط شده و با استفاده از همزن مغناطیسی، مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط هم زده شد و سپس در حالی که مخلوط به شدت بهم زده می‌شد، ۶g پرمنگنات پتاسیم در دمای ۱۵°C به آن اضافه گردید. هم‌زدن در دمای ۱۵°C ادامه یافت تا هنگامی که مخلوط تبدیل به خمیر قهوه‌ای رنگ گردید. سپس مخلوط با افزودن آب یون زدایی شده رقیق شد. پس از آن ۱۰mL محلول آب اکسیژنه (۳۰٪ وزنی) به آرامی به مخلوط اضافه شد، در این مرحله رنگ مخلوط به زرد روشن تغییر کرد. بعد از آن ذرات سانتریفیوژ شده و چندین بار با محلول هیدروکلریک اسید (به نسبت حجمی ۱ به ۱۰) شستشو داده شد تا یون‌های فلزی رسوبی حذف شوند. پودر حاصل تحت خلاء و در دمای محیط خشک شد.

سنتز نانوذرات اکسید گرافن مغناطیسی (m-GO)

به منظور بررسی تاثیر اصلاح سطح صورت گرفته بر میزان جذب فلزات سنگین، پس از هر مرحله سنتز، یک مقدار از نمونه کنار گذاشته شد و تست‌های جذب با آن انجام شد. این نمونه‌ها به ترتیب GO، m-GO، m-GO@Chi و m-GO@Chi-Cys بودند. ابتدا محلول $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ از فلز سنگین مس ساخته شده و درون پنج ظرف آزمایش ۵۰ mL از محلول مس ریخته شد و به هر کدام از نمونه‌ها ۵۰ mg جذب اضافه شد. سپس محلول حاوی جاذب به مدت ۳۰ دقیقه تحت شرایط مافوق صوت با شدت ۱۰۰W قرار گرفت و پس از آن نانوذرات با استفاده از آهن‌ربا از محلول جدا شده و غلظت محلول با دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری شد و راندمان و ظرفیت جذب طبق رابطه‌ی ۵ محاسبه شد:

$$\text{میزان حذف} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

میزان جذب توسط هر کدام از نمونه‌های جاذب در شکل ۷ آورده شده است.

بحث و نتایج

از آنالیزهای شناسایی XRD، FT-IR، VSM، EDS و FESEM جهت بررسی و تعیین مشخصات نانوذرات سنتز شده استفاده شد.

طیف‌سنجی مادون قرمز

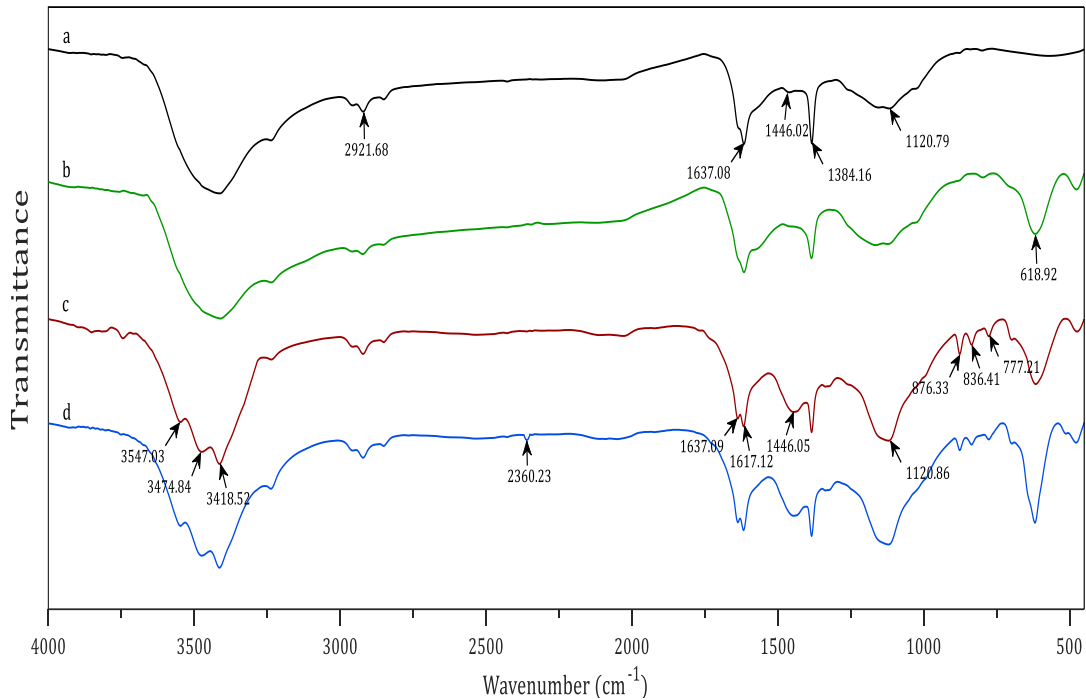
برای شناسایی ماهیت سطح نانوذرات، طیف FT-IR از مواد سنتز شده در چهار مرحله در ناحیه 4000 تا 450 cm^{-1} ثبت شد. طیف‌های FT-IR بدست آمده از GO، m-GO، m-GO@Chi و m-GO@Chi-Cys در شکل ۴-۱ به ترتیب از الف تا د نشان داده شده است.

اضافه شد تا pH محلول به ۱۰ برسد. پس از تنظیم pH در میزان مطلوب، محلول به مدت ۲ ساعت تحت امواج فوق صوتی با شدت ۱۰۰W قرار گرفت و سپس به مدت نیم روز در دمای 60°C به صورت مکانیکی بهم زده شد. سپس ذرات فیلتر شده و چندین مرتبه با اتانول مطلق و آب یون‌زدایی شده شستشو داده شدند. نهایتاً محلول در آون تحت خلاء و در دمای پایین خشک شده و توسط آسیاب پودر شد.

سنتز نانوذرات اکسید گرافن مغناطیسی پوشی داده شده با چیتوزان و اصلاح شده با سیستئین (m-GO@Chi-Cys)

اصلاح سطح نهایی جاذب، بوسیله اتصال عرضی مولکول‌های سیستئین به چیتوزان موجود در سطح m-GO@Chi از طریق واکنش بازشیف انجام می‌گیرد [۳۷]. ابتدا ۲ mL گلو تار آلدهید و ۱ mL گلاسیال استیک اسید به ۳۰ mL اتانول مطلق اضافه شده و تا 80°C حرارت داده شد. سپس 0.3 g سیستئین با دقت وزن شده و به ۱۰ mL اتانول مطلق در دمای 120°C اضافه شده و به محلول قبل اضافه گردید. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در ظرف رفلکس، تحت دمای 120°C بازروانی شد. پس از آن رسوبات ته‌نشین شده، فیلتر شد، با ۵۰ mL اتانول داغ شستشو داده شد و درون یک دسیکاتور خلاء، روی کلسیم کلرید به مدت ۴۸ ساعت خشک گردید. رسوبات بازشیف سیستئین-گلو تار آلدهید (CG)، روغنی شکل سبزرنگ هستند. رسوبات CG به ۱۰۰ mL اتانول مطلق اضافه شد. ۲ mL گلو تار آلدهید و ۰/۱ mL پیپریدین به محلول افزوده شد. نانوذرات m-GO@Chi درون محلول ریخته شد و مخلوط برای مدت ۴۸ ساعت در دمای 120°C درون ظرف رفلکس بازروانی شد. سپس ذرات فیلتر شده، با اتانول داغ چندین مرتبه شستشو داده شده و درون آون الکتریکی در دمای 40°C قرار گرفت تا کاملاً خشک شود و جهت مراحل شناسایی از پودر خشک شده استفاده گردید.

بررسی اثر اصلاح سطح بر میزان جذب

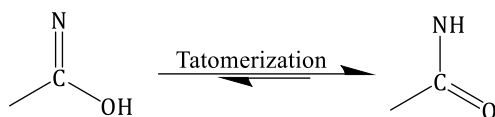


شکل ۱- طیف FT-IR نانوذرات: الف) GO، ب) m-GO، ج) m-GO@Chi و د) m-GO@Chi-Cys

در طیف الف شکل ۲ که مربوط به GO می‌باشد، نوار جذبی پهن در ناحیه‌ی $1120/79\text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی (v) پیوند C-O اتری می‌باشد که با توجه به افزایش پیوندهای اتری در اثر اتصال چیتوزان به گرافن در طیف ج شکل ۲ با شدت پیک در ناحیه‌ی $1120/86\text{cm}^{-1}$ همراه شده است. به طور مشابه نوار جذبی متوسط موجود در عدد موجی $1446/02\text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات $\nu(\text{C}=\text{C})$ حلقه‌ی آروماتیک گرافن می‌باشد که با توجه به تشکیل گروه الکلی نوع اول CH-OH بواسطه اتصال زنجیره چیتوزانی به گرافن و وجود پیوند C-O در آن به صورت یک نوار جذبی قوی‌تر در عدد موجی $1446/05\text{cm}^{-1}$ در طیف ج شکل ۲ نمایان می‌شود. سه نوار جذبی دیگر موجود در طیف الف شکل ۲ مربوط به پیک‌های قوی نواحی $1384/16\text{cm}^{-1}$ و $1637/09\text{cm}^{-1}$ و پیک متوسط ناحیه‌ی $2921/68\text{cm}^{-1}$ (و اطراف آن) می‌باشد که به ترتیب مربوط به ارتعاشات $\nu(\text{C}-\text{O})$ گروه الکلی نوع اول CH_2OH ، $\nu(\text{C}=\text{O})$ گروه کربوکسیلیک اسیدی و ارتعاشات کششی گروه‌های C-H درون مولکول در نواحی مختلف است. ظهور پیک در ناحیه

$618/92\text{cm}^{-1}$ در طیف ب شکل ۲ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O است که در مقایسه با نوار جذبی Fe-O موجود در ذرات مغناطیسی توده‌ای ($570/12\text{cm}^{-1}$)، به دلیل اندازه کوچک ذرات سنتز شده (ابعاد نانومتری ذرات) به سمت عدد موجی بلندتر جابجا شده است. این موضوع در کنار منحنی مغناطیس‌پذیری (شکل ۶) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و اندازه نانومتری ذرات مگنتیت (شکل ۳) موید وجود خاصیت سوپرپارامغناطیسی در ذرات می‌باشد.

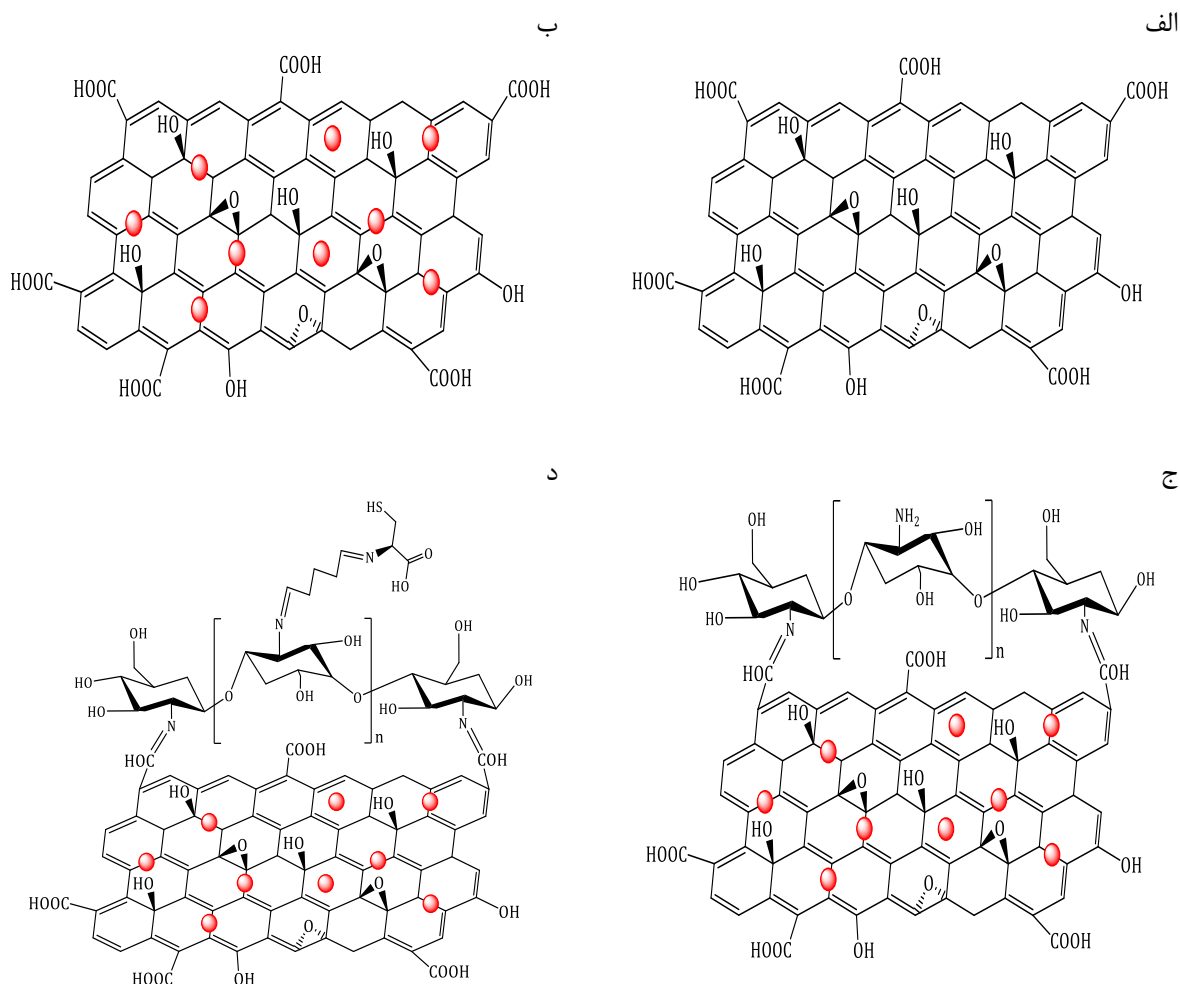
نوارهای جذبی متوالی نواحی $3547/03\text{cm}^{-1}$ و $3474/84\text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات خمشی (δ) خارج از صفحه پیوند N-H است که به وضوح حضور این گروه در ساختار مولکول را تایید می‌کند. تمام پیوندها تاتومره می‌شوند و به صورت آمینی در می‌آیند. به طور مشابه پیک $1617/12\text{cm}^{-1}$ هم مربوط به پیوند $\text{C}=\text{O}$ گروه آمیدی است که در نتیجه‌ی تاتومریزاسیون پیوند آمینی مطابق شمای ۱ ایجاد می‌شود و ساختار پایدارتر ترکیب نیز می‌باشد:



شمای ۱- واکنش تانومریزاسیون پیوند آمینی

پیک ضعیف موجود در ناحیه $2360/23\text{cm}^{-1}$ به ارتعاشات $\nu(\text{S}-\text{H})$ می‌باشد که به خوبی وجود سیستین در ساختار ذره را بیان می‌کند و حضور سیستین به صورت مشخص در طیف EDX دیده می‌شود [۳۸-۴۱]. مراحل اصلاح سطح نانوذرات در شمای ۲ نشان داده شده است.

ظهور نوار جذب دو شاخه در اعداد موجی $3474/84\text{cm}^{-1}$ و $3547/03\text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی گروه NH_2 و پیک موجود در ناحیه $3418/52\text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات $\nu(-\text{NH})$ می‌باشد که همزمان با ارتعاشات کلی گروه OH هم‌پوشانی کرده و به صورت یک نوار جذب پهن ظاهر شده‌اند.



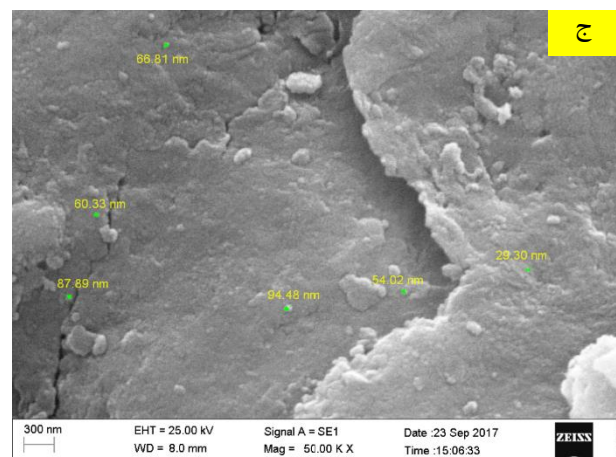
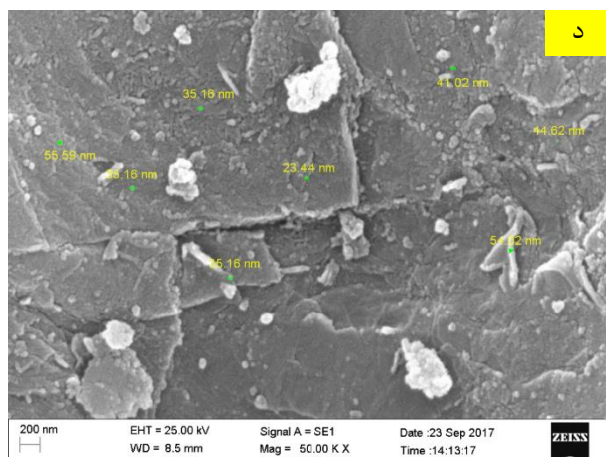
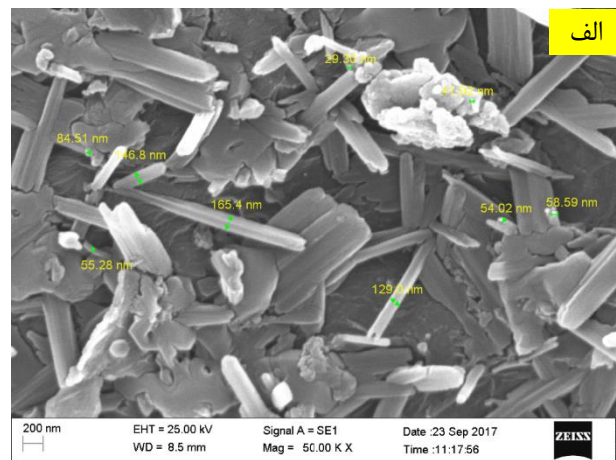
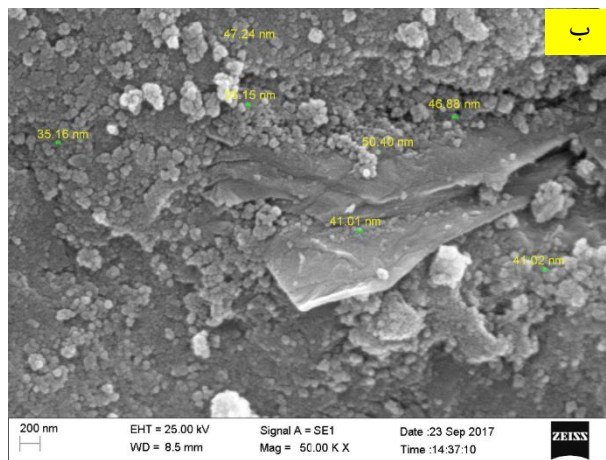
شمای ۲- ساختار مولکولی نانوذرات: الف (GO، ب) m-GO، ج) m-GO@Chi، د) m-GO@Chi-Cys

تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی

تصاویر FESEM نانوذرات در چهار مرحله اصلاح سطح در شکل ۲ نشان داده شده است. آنالیز مذکور به منظور بررسی مورفولوژی و ویژگی سطحی نانوذرات در ۲۵KV انجام شد.

در شکل ۲-الف مشاهده می‌شود که اکسید گرافن دارای ساختاری ورقه‌ای و دو بعدی با ضخامت میانگین ۱۶۵-۲۹ نانومتر می‌باشد که موجب افزایش سطح تماس جاذب و آلاینده و متعاقباً راندمان جذب می‌شود. شکل ۲-ب نانوذرات کروی و بعضاً نامتقارن مگنتیت با متوسط اندازه ذره‌ی ۳۵-۵۰

نانومتر را نشان می‌دهد که در سطح اکسید گرافن پراکنده شده‌اند. در این تصویر قابل ملاحظه است که ذرات مغناطیسی شده از تخلخل نسبتاً یکنواختی در سطح برخوردار می‌باشند. از شکل ۲-ج قابل مشاهده است که فضاهای متخلخل سطحی مرحله‌ی قبل، توسط یک لایه‌ی نازک بهم‌پیوسته‌ی چیتوزان پوشانده شده است. شکل ۲-د که تصویر آخرین مرحله‌ی اصلاح سطح می‌باشد، به خوبی نشان می‌دهد که مولکول‌های کوچک و سفیدرنگ سیستین (با توزیع اندازه ذره‌ی ۲۳-۵۴ نانومتر) در سطح جاذب پخش شده‌اند.



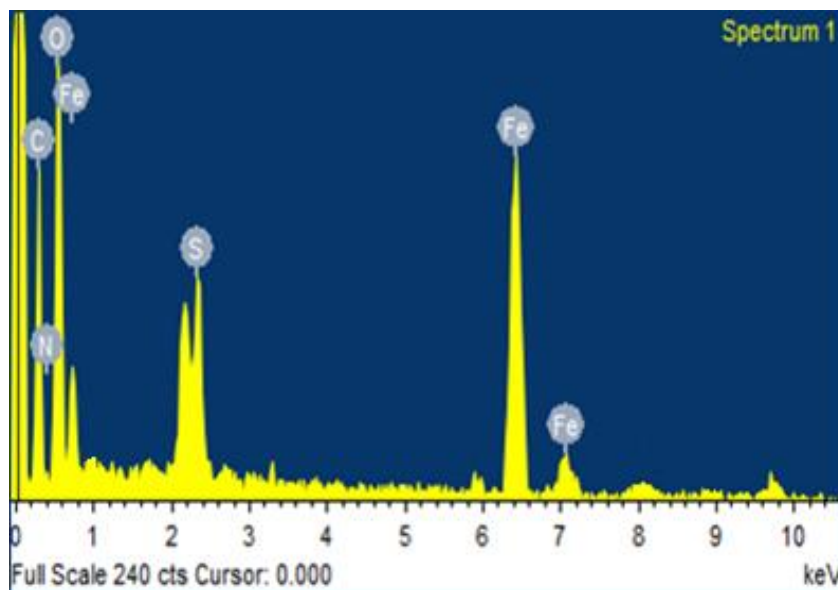
شکل ۲- تصویر FESEM و ساختار نانوذرات: الف) GO، ب) m-GO، ج) m-GO@Chi، د) m-GO@Chi

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

نتایج حاصل از طیف EDX نانوذرات سنتز شده به ترتیب در شکل ۳ و جدول ۲ آورده شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که نانوساختار سنتز شده عناصر کربن، اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و آهن را ساختار خود دارد که به ترتیب وجود زنجیره‌های کربنی، گروه‌های اپوکسید، گروه‌های عاملی آمینی و تیول و ذرات مغناطیسی را در ساختار ذرات تایید می‌کند [۴۲].

طیف‌سنجی پرتو ایکس

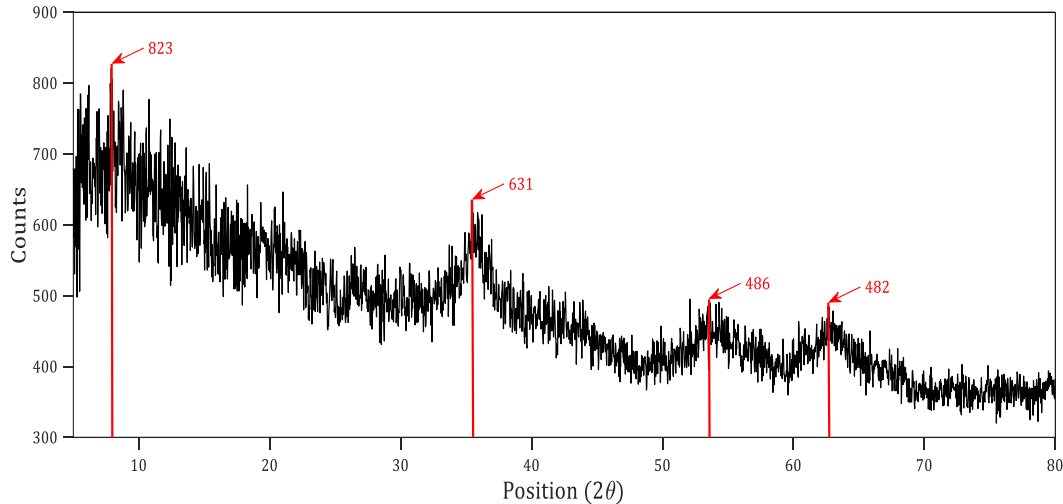
شکل ۴ الگوی XRD نانوذرات m-GO@Chi-Cys سنتز شده را نشان می‌دهد. مطابق این طیف، نانوذرات مغناطیسی سنتز شده تک فازی و دارای سیستم بلوری اورتورومبیک هستند و وجود فاز مگنتایت مشهود است. نانوذرات مغناطیسی با الگوی استاندارد ۱۶۰۹-۰۷۵-۰۱ تطابق دارند. بیشینه‌ی مقادیر 2θ برای الگوی تفرق در شکل ۴ نشان داده شده است. دانسیته‌ی ذرات $5/22 \text{ g.cm}^{-3}$ محاسبه شد. میانگین اندازه ذرات نیز با استفاده از معادله‌ی دبای شرر ۵۲ نانومتر محاسبه شد [۴۳].



شکل ۳- طیف EDX کمپلکس m-GO@Chi-Cys

جدول ۲- نتایج مربوط به طیف EDX کمپلکس m-GO@Chi-Cys

عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
کربن (C)	۳۵/۸۲	۴۶/۵۹
نیتروژن (N)	۶/۴۳	۷/۱۸
اکسیژن (O)	۴۲/۶۳	۴۱/۶۳
گوگرد (S)	۱/۸۴	۰/۸۹
آهن (Fe)	۱۳/۲۸	۳/۷۱
مجموع	۱۰۰	۱۰۰



شکل ۴- طیف XRD کمپلکس m-GO@Chi-Cys

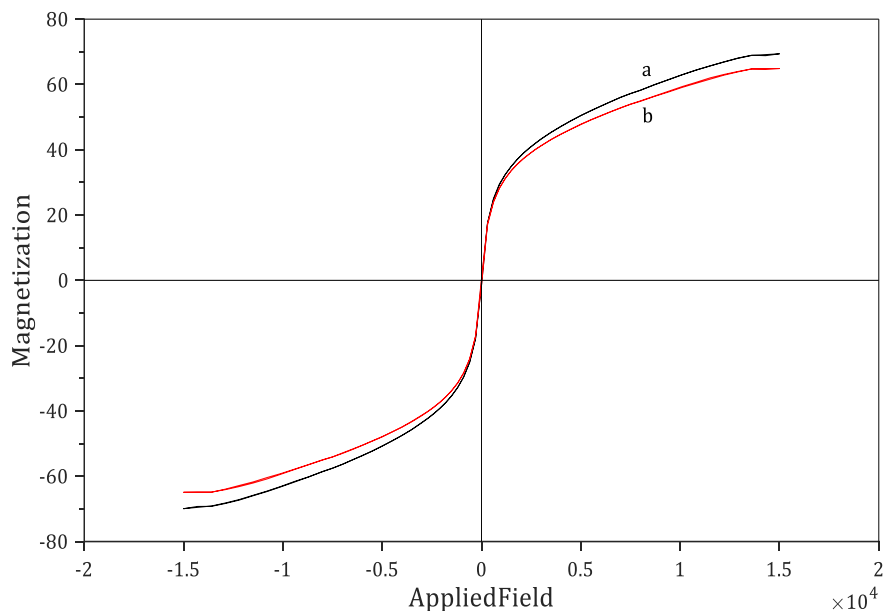
نمودار مغناطیسی شدن

نانوساختار پس از فرآیند اصلاح سطح می‌باشد که بسیار مطلوب است. با توجه به شکل ۶، در دمای انجام آزمون VSM (دمای اتاق) حلقه‌ای مشاهده نمی‌شود و مساحت حلقه هیستریزیس نانوذرات ناچیز و در حد صفر است و روند مغناطش برگشت‌پذیر، بدون بازدارندگی مغناطیسی و فاقد مغناطش پسماند می‌باشد که این مطلب نشان‌دهنده رفتار سوپرپارامغناطیس نانوذرات سنتز شده می‌باشد. نتایج تصاویر FESEM نانوذرات (شکل ۲-ب) و جابجایی $\nu(\text{Fe}-\text{O})$ در طیف FT-IR نانوذرات (شکل ۱-ب) و همچنین رفتار ذرات در حضور آهن‌ربای خارجی (شکل ۵) تک‌حوزه‌ای بودن و رفتار سوپرپارامغناطیس نانوذرات را به خوبی توجیه می‌کند [۴۴].

نمودار مربوط به نتایج آنالیز VSM نمونه‌های m-GO و m-GO@Chi-Cys با مغناطش اشباع به ترتیب $69/4 \text{ emu.g}^{-1}$ و $64/9 \text{ emu.g}^{-1}$ در شکل ۶ نشان داده شده است. از آنجا که وجود پوشش در سطح نانوذرات مگنتایت، گشتاور مغناطیسی را کاهش می‌دهد، کاهش اندک مغناطش اشباع نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده نسبت به نمونه اولیه می‌تواند مربوط به وجود یک‌لایه پوشش چیتوزان در نانوذرات گرافن اکساید مغناطیسی باشد. با این حال، این کاهش قابل اغماض در مغناطش اشباع، بیان‌گر پوشش نازک چیتوزان بر سطح نانوذرات مغناطیسی می‌باشد که این موضوع بیان‌کننده حفظ ابعاد نانومتری ذرات و عدم حجیم شدن



شکل ۵- رفتار نانوذرات مغناطیسی (الف) قبل و (ب) بعد از قرار گرفتن در مجاورت آهن‌ربای خارجی

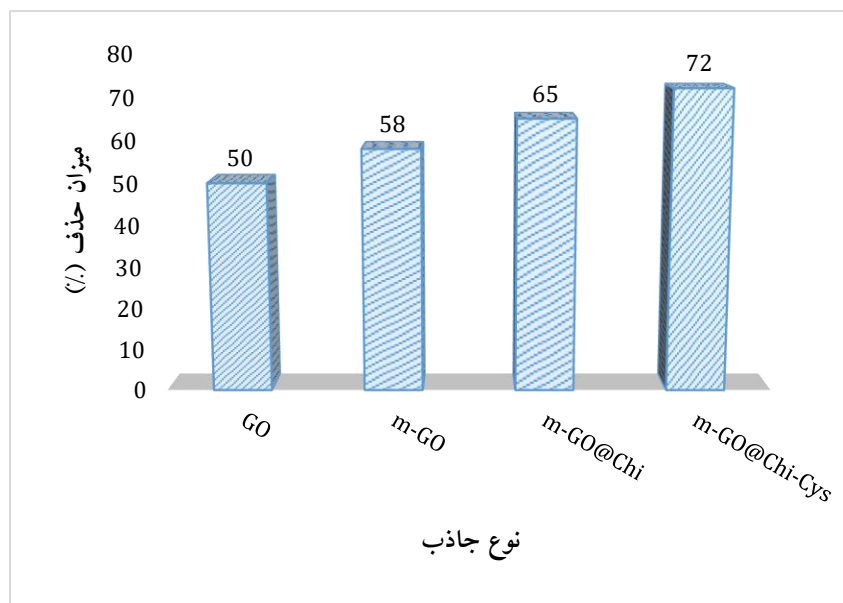


شکل ۶- نمودار VSM نانوذرات: الف) m-GO و ب) m-GO@Chi-Cy

یک نانوساختار از پیش طراحی شده می‌باشد، به درستی صورت پذیرفته است.

بررسی اثر اصلاح سطح

بررسی شکل ۷ نشان می‌دهد که پس از هر مرحله اصلاح سطح، ظرفیت جذب افزایش یافته است و اصلاح سطح جاذب نهایی که



شکل ۷- نمودار اثر اصلاح سطح بر میزان حذف یون‌های مس

شرایط: ۵۰ mL محلول $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ مس، مقدار 50 mg جاذب، $\text{pH} = 5/3$ ، زمان تماس ۳۰ دقیقه و دمای محیط (20°C)

نتیجه گیری

در این پژوهش ابتدا نانوذرات اکسید گرافن بر مبنای روش هامر اصلاح شده سنتز شد که یک روش مبتنی بر اکسیداسیون گرافیت بوده و به دلیل توجیه اقتصادی مناسب و قابلیت تولید در مقیاس انبوه یک روش مناسب شناخته می‌شود. سپس نانوذرات اکسید گرافن با روش هم‌رسوبی یون‌های فروس و فریک مغناطیسی شدند. روش هم‌رسوبی به دلیل سادگی و توانایی آن در سنتز حجم زیادی از نانوذرات متداول‌ترین روش سنتز نانوذرات مغناطیسی محسوب می‌شود. بعد از آن سطح نانوذرات مغناطیسی با پلی‌ساکارید

چیتوزان پوشانده شده و در نهایت سطح نانوساختار با اسید آمینه سیستین با اتصال کووالانسی اصلاح شد. نتیجه این سنتز تهیه اکسید گرافن اصلاح شده می‌باشد که یک ساختار زیست‌سازگار است که به دلیل دارا بودن تک حوزه‌های مغناطیسی به سهولت توسط یک آهن‌ربای نئودیم-آهن-بور پس از انجام فرآیند جدا می‌گردد. همچنین به دلیل وجود گروه‌های عاملی آمین و تیول در سطح آن می‌تواند جاذبی مناسب و اختصاصی جهت جداسازی آلاینده‌ها، به‌ویژه کاتیون‌های فلزی نظیر مس، جیوه، سرب و غیره از پساب باشد.

References:

1-Salgot, M. and M. Folch, Wastewater treatment and water reuse. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2018. 2: p. 64-74.

2-Peng, W., et al., A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. 230: p. 496-504.

3-Jamaly, S., et al., A short review on reverse osmosis pretreatment technologies. *Desalination*, 2014. 354: p. 30-38.

4-Kim, B.-K., et al., Application of ionic liquids for metal dissolution and extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018. 61: p. 397-388.

5-Hao, J., et al., Rapid, efficient and economic removal of organic dyes and heavy metals from wastewater by zinc-induced in-situ reduction and precipitation of graphene oxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018. 88: p. 137-145.

6-Luo, T., S. Abdu, and M. Wessling, Selectivity of ion exchange membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 2018. 555: p. 429-454.

7-Bansod, B., et al., A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017. 94: p. 443-455 .

8-Ramsden, J.J., Chapter 4 - Why Nanotechnology?. in *Applied Nanotechnology (Third Edition)*, J.J. Ramsden, Editor. 2018, William Andrew Publishing. p. 47-57.

۹-س. شیخعلی، م. عمادی، ن. کراچی، "بررسی سینتیک و مدل‌های ایزوترمی جذب رنگ‌های آلی بوسیله‌ی نانوذرات مغناطیسی"، *مجله‌ی مواد نوین*، جلد ۵، شماره‌ی ۴، ص ۴۲-۲۹، تابستان ۱۳۹۴.

10-Akhlaghian, F., M. Ghadermazi, and B. Chenarani, Removal of phenolic compounds by adsorption on nano structured aluminosilicates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014. 2(1): p. 543-549.

11-Ren, S., P. Rong, and Q. Yu, Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. *Ceramics International*, 2018. 44(11): p. 11940-11955.

- 12-Kumar, A., et al., Low temperature synthesis and field emission characteristics of single to few layered graphene grown using PECVD. *Applied Surface Science*, 2017. 402: p. 161-167.
- 13-Cheng, G.-W., et al., Fabrication of graphene from graphite by a thermal assisted vacuum arc discharge system. *Superlattices and Microstructures*, 2017. 104: p. 258-265.
- 14-Hazarika, A., et al., Microwave-induced hierarchical iron-carbon nanotubes nanostructures anchored on polypyrrole/graphene oxide-grafted woven Kevlar® fiber. *Composites Science and Technology*, 2016. 129: p. 137-145.
- 15-Jiang, F., et al., A novel synthesis route of graphene via microwave assisted intercalation-exfoliation of graphite. *Materials Letters*, 2017. 200: p. 39-42.
- 16-Janowska, I., et al., Catalytic unzipping of carbon nanotubes to few-layer graphene sheets under microwaves irradiation. *Applied Catalysis A: General*, 2009. 371(1): p. 22-30.
- ۱۷-ف. قاسمی، س. داداشیان، ف. باورسی‌ها، "سنتز نانوکامپوزیت‌های با ساختار هسته-پوسته و بررسی خواص مغناطیسی آن‌ها"، *مجله‌ی مواد نوین*، جلد ۸، شماره‌ی ۳، ص ۶۰-۵۱، بهار ۱۳۹۷.
- 18-Mohammed, L., et al., Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. *Particuology*, 2017. 30: p. 1-14.
- 19-Khalil, M.I., Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015. 8(2): p. 279-284.
- 20-Li, Y., et al., Single-microemulsion-based solvothermal synthesis of magnetite microflowers. *Ceramics International*, 2014. 40(3): p. 4791-4795.
- 21-Attallah, O.A., E. Girgis, and M.M.S.A. Abdel-Mottaleb, Synthesis of non-aggregated nicotinic acid coated magnetite nanorods via hydrothermal technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016. 399: p. 58-63.
- 22-Rahmawati, R., et al., Optimization of Frequency and Stirring Rate for Synthesis of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles by Using Coprecipitation- Ultrasonic Irradiation Methods. *Procedia Engineering*, 2017. 170: p. 55-59.
- 23-Hedayatnasab, Z., F. Abnisa, and W.M.A.W. Daud, Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application. *Materials & Design*, 2017. 123: p. 174-196.
- 24-Ahmed, S., et al., A review on chitosan centred scaffolds and their applications in tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018. 116: p. 849-862.
- 25-Hosseinzadeh, H. and S. Ramin, Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018. 113: p. 859-868.
- 26-Jiang, Y., et al., Magnetic chitosan-graphene oxide composite for anti-microbial and dye removal applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016. 82: p. 702-710.
- 27-Seidi, S., et al., Magnetic nanocomposite of chitosan-Schiff base grafted graphene oxide for lead analysis in whole blood. *Analytical Biochemistry*, 2018. 553: p. 28-

37.

28-Sheshmani, S., A. Ashori, and S. Hasanzadeh, Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan: A promising nano-adsorbent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014. 68: p. 218-224.

29-Kefeni, K.K., B.B. Mamba, and T.A.M. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review. *Separation and Purification Technology*, 2017. 188: p. 399-422.

30-Banazadeh, A., S. Mozaffari, and B. Osoli, Facile synthesis of glutamine functionalized magnetic graphene oxide nanosheets: Application in solid phase extraction of cadmium from environmental sample. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015. 3(4): p. 2801-2808.

31-Wang, H., R. Li, and Z. Li, Nanohybrid of Co₃O₄ and histidine-functionalized graphene quantum dots for electrochemical detection of hydroquinone. *Electrochimica Acta*, 2017. 255: p. 323-334.

32-Mollarasouli, F., et al., Ultrasensitive determination of receptor tyrosine kinase with a label-free electrochemical immunosensor using graphene quantum dots-modified screen-printed electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 2018. 1011: p. 28-34.

33-Chandra, V., et al., Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano*, 2010 : (v) 4 .p. 3979–3986.

34-Teymourian, H., A. Salimi, and S. Khezrian, Fe₃O₄ magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide

nanosheets as a novel electrochemical and bioelectrochemical sensing platform. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013. 49: p. 1-8.

35-Haridas, V., S. Sugunan, and B.N. Narayanan, One-pot low-temperature green synthesis of magnetic graphene nanocomposite for the selective reduction of nitrobenzene. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018. 262: p. 287-293 .

36-Ye, N., et al., Synthesis of magnetite/graphene oxide/chitosan composite and its application for protein adsorption. *Materials Science and Engineering: C*, 2014. 45: p. 8-14.

37-Abou El-Reash, Y.G., Magnetic chitosan modified with cysteine-glutaraldehyde as adsorbent for removal of heavy metals from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016. 4(4): p. 3835-3847.

38-Yuan, R., et al., Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation. *Applied Surface Science*, 2017. 416: p. 868-877.

39-Yu ,B., et al., Adsorption behaviors of tetracycline on magnetic graphene oxide sponge. *Materials Chemistry and Physics*, 2017. 198: p. 283-290.

40-Hosseinzadeh, H. and S. Ramin, Effective removal of copper from aqueous solutions by modified magnetic chitosan/graphene oxide nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018. 113: p. 859-868.

41-Banazadeh, A., S. Mozaffari, and B. Osoli, Facile synthesis of cysteine functionalized magnetic graphene oxide nanosheets: Application in solid phase extraction of cadmium from environmental

sample. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015. 3(4): p. 2801-2808.

42-Shen, Q., et al., Highly sensitive photoelectrochemical cysteine sensor based on reduced graphene oxide/CdS:Mn nanocomposites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015. 759: p. 61-66.

43-Liu, J., et al., Synthesis of thiol-functionalized magnetic graphene as

adsorbent for Cd(II) removal from aqueous systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015. 3(2): p. 617-621.

44-Cui, X., et al., Sonochemical fabrication of folic acid functionalized multistimuli-responsive magnetic graphene oxide-based nanocapsules for targeted drug delivery. *Chemical Engineering Journal*, 2017. 326: p. 839-848.