

Research Paper

Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles functionalized with bis[(3,4-salicylicimino) benzophenimine] ligand as a magnetic adsorbent for nickel ion removal from aqueous solutions

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

1. Chemistry Department, Faculty of Science, International Imam Khomeini University, Qazvin, Iran

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

Received: 2025/02/28

Accepted: 2025/05/01

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.71905/jnm.2025.1200765](https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1200765)

Keywords:

Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles, bis[(3,4-salicylicimino) benzophenimine] ligand, heavy metals, effective adsorption, divalent nickel.

Abstract

Introduction: In the present study, Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles functionalized with bis[(3,4-salicylic imino)benzophenimine] ligand is synthesized by co-precipitation method. In the next step, the proposed nano adsorbent is applied as an effective and powerful adsorbent to remove nickel ions from aqueous solutions. Finally, the proposed nanoadsorbent are characterized and the key parameters of the adsorption process are optimized.

Methods: Investigation and evaluation of particle size, morphology and structural characteristics are performed using transmission and scanning electron microscope analyses, Fourier transform infrared spectroscopy, vibrating sample magnetometer, X-ray energy diffraction and X-ray diffraction.

Findings: Afterwards, the optimization of the effective parameters of the adsorption process such as the adsorbent dose, the contact time with the target ion and the pH are carried out in 50 ml of nickel ion solution (initial concentration 0.35 mmol/L) at ambient temperature. According to the result, that the optimum performance of the magnetic adsorbent is obtained about 93% of nickel ions at pH 7 with the presence of 16 mg of adsorbent and a contact time of 22 min. Moreover, the synthetic adsorbent has the ability to be used in successive absorption-absorption cycles for 6 times without a serious decrease in absorption activity. The proposed nanoadsorbent possesses advantage including excellent coordination with metal ions, high surface-to-volume ratio, surface heteroatomic groups and creation of active absorption sites, easy synthesis, use of magnetic separation technique as a suitable and effective solution, use of small amounts of adsorbent, high adsorption capacity, recovery and reuse in successive absorption-desorption.

Citation: Chinisaz Maryam, Soleimani Majid, Ghahraman Afshar Majid (2024). Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles functionalized with bis[(3,4-salicylicimino)benzophenimine] ligand as a magnetic adsorbent for nickel ion removal from aqueous solutions. Journal of New Materials; 15(57):28-41

***Corresponding author:** Majid Ghahraman Afshar

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

Tell: +989121611961

Email: mghahramanafshar@nri.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Due to the problems and issues that heavy metal ions have caused in natural ecosystems and human health, the need to monitor and eliminate them has become particularly important. Today, various methods such as sedimentation, filtration, reverse osmosis, absorption, membrane techniques, ion exchange and biological adsorption are used to remove heavy metal ions from aqueous solutions. Among these methods, adsorption techniques have been highly considered due to features such as effective and uniform effect, the ability to remove low concentrations, economic synthesis, and the ability to use different biocompatible compounds. As a result, the adsorption technique by applying a new family of selective and efficient adsorbent are required to use in heavy metal removal purpose.

Nickel is lead to shortness of breath, chronic bronchitis, lung problems and allergic effects on humans. In addition, nickel have initial effects on the human body such as vomiting, cough, chest pain, nausea, headache, dizziness and chronic effects such as death, convulsions and delirium. Moreover, drinking water containing nickel (above the permissible limit) lead to symptoms such as blood problems, abdominal pain, lung cancer and kidney problems. Considering the problems caused by nickel on human health, it is necessary to remove it from sewage, effluents and aqueous solutions.

In recent years, various nanocoating have been used to synthesize core-shell structures such as Fe₃O₄@Polymer, Fe₃O₄@MOF, Fe₃O₄@SiO₂ and Fe₃O₄@Carbon composite structures. Among all the stabilizers and coating, the use of nanosilica as a coating has received much attention due to its remarkable features such as high specific surface area, very small particle size distribution and the possibility of surface modification. The presence of hydroxy groups on the surface of silica enables functionalization for broad range of applications. In the functionalized core-shell nanostructures, the atoms in the center of the nano mass do not have much functional effect and the surface atoms play an essential role. Moreover, the functionalization of core-shell nanostructures provides special properties such as biocompatibility, surface hydrophobicity, and the ability to bond with biological molecules.

In this research, a novel adsorbent is synthesized by co precipitation and Stober's method. Afterwards, the presented adsorbent is applied for heavy metal removal purposes. Finally. All adsorbent parameters and characteristic are optimized in this research.

Experimental

In the present study, initially Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles are synthesized by co-precipitation and Stober methods. Afterwards, these nanoparticles are functionalized with 3-chloropropyl(triethoxy) silane and bis[(3,4-salicylic imino)benzophenimine]

ligand. In the next step, the synthesized nano particle is used as an effective adsorbent to remove nickel ions from aqueous solutions. Evaluation of the synthesis steps, particle size, morphology and structural characteristics of nanoadsorbent are performed using Fourier transform infrared spectroscopy, transmission and scanning electron microscope, vibrating sample magnetometer, X-ray energy diffraction and X-ray diffraction. Moreover, the effective adsorbent parameters such as adsorbent contact time, adsorbent dosage and the effect of pH on the absorption rate are investigated and optimized.

Findings and Discussion

In order to optimize the adsorbent dose, pH and contact time of the adsorption process, various amounts of adsorbent in the range of 2-16 mg, various pH in the range of 3 to 8 and time period of 1 to 24 min is applied here. All experiments are performed in 50 ml of Ni²⁺ solution with initial concentration 0.35 mmol/L in pH 7 at ambient. The results are described by detail for each parameter.

The maximum adsorption capacity is obtained by using 16 mg of adsorbent which lead to the adsorption efficiency of 93%. Moreover, using higher amounts of adsorbent (18 mg) does not influence on increasing the amount of adsorption. However, using adsorbent less than 16 mg led to a decrease in the amount of adsorption efficiency. The number of accessible active sites of the adsorbent has increased by increasing the amount of adsorbent up to 16 mg which results in an increase in absorption. While the use of higher amounts of adsorbent do not indicate a greater effect on the amount of adsorption due to the constant concentration of Ni²⁺ ion.

The effect of contact time on the adsorption process is investigated in 50 ml of solution (initial concentration 0.35 mmol/L) in the presence of 16 mg of Fe₃O₄@SiO₂-SBP in the time range of 6-24 minutes in pH 7 at ambient temperature. The adsorption efficiency increases with increasing the contact time up to 22 minutes. The 22 min contact time result in adsorption of 93%. Further increase of contact time (about 24 min and more) has no effect on further increase of adsorption efficiency.

The Ni²⁺ adsorption efficiency increases with increasing pH value. The highest absorption capacity of 93% is observed at pH 7. The electrostatic repulsion created between Ni²⁺ ions and the positive sites of the adsorbent due to the protonation of the heteroatomic groups at low pH. As a result, the coordination power of the active sites decreases at lower pH which lead to a decrease in the amount of adsorption. At higher pH in the range of 7 to 8, the coordination of active sites with metal ions increases due to the presence of free electron

pairs in the sites which leads to 93% adsorption at pH 7.

Conclusion

In the present study, bis [(3,4-salicylicimino) benzopheniminephenyldiamine] ligands are supported on Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles. The synthesized adsorbent is used as an effective adsorbent in removal of nickel ions from aqueous solutions. Excellent coordination properties with metal ions, high surface-to-volume ratio and surface heteroatomic groups lead to the creation of active adsorption sites to adsorb Ni²⁺ ions. The proposed adsorbent possesses many advantages including easy synthesis of adsorbent, the use of magnetic separation technique as a suitable and effective solution, the use of small amounts of adsorbent, high adsorption capacity, the ability to recover and reuse in consecutive adsorption-desorption processes without a serious decrease in activity. Therefore, all

this advantage makes the proposed nanoadsorbent as efficient candidate enables to remove heavy metal ion from industrial effluents and sewage.

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

Design experiments and perform: Ghahraman Afshar. Performing Exp.: Chinisaz, writing draft: Soleimani

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با بیس [۳و۴-سالیسیلیک ایمینو] بنزوفن ایمین [لیگاند به عنوان یک جاذب مغناطیسی حذف Ni^{2+} از محلول های آبی

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

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

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

چکیده

مقدمه: در پژوهش حاضر، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با بیس [۳و۴-سالیسیلیک ایمینو] بنزوفن ایمین لیگاند با استفاده از روش هم رسوبی سنتز گردید. در مرحله بعد نانوجاذب پیشنهادی به عنوان یک جاذب مؤثر و قدرتمند به منظور حذف یون های Ni^{2+} از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت جاذب سنتزی تعیین مشخص گردید و پارامترهای کلیدی کاربرد جاذب در جذب یون نیکل بهینه سازی گردید.

روش: بررسی و ارزیابی اندازه ذرات، مورفولوژی و خصوصیات ساختاری با بکارگیری آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی، طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، مغناطیس سنج نمونه مرتعش، پراش انرژی پرتو ایکس و پراش اشعه ایکس انجام گرفتند. سپس بهینه سازی پارامترهای مؤثر فرایند جذب نظیر دوز جاذب، زمان تماس با یون هدف و pH در ۵۰ میلی لیتر محلول یون Ni^{2+} (غلظت اولیه ۰.۳۵ mmol/L) در دمای محیط انجام گرفت.

یافته ها: بررسی نتایج حاکی از آن است که بهترین عملکرد جاذب مغناطیسی در جذب ۹۳٪ یون های نیکل در pH=۷ با حضور ۱۶ میلی گرم جاذب و در مدت زمان تماس ۲۲ دقیقه اتفاق می افتد. همچنین جاذب سنتزی قابلیت بکارگیری در چرخه های متوالی جذب-واحد برای ۶ مرتبه بدون کاهش جدی در فعالیت جذبی را دارا می باشد.

نتیجه گیری: جاذب پیشنهادی دارای مزایایی کلیدی شامل قدرت کثوردیناسیون عالی با یون های فلزی، نسبت سطح به حجم بالا، گروه های هترواتی سطحی و ایجاد سایت های فعال جذبی، سنتز آسان، استفاده از تکنیک جداسازی مغناطیسی به عنوان یک راهکار مناسب و مؤثر، بکارگیری از مقادیر ناچیز جاذب، ظرفیت جذب بالا، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در فرایندهای متوالی جذب-واحد می باشد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۱۱

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



DOI:

[10.71905/jnm.2025.1200765](https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1200765)

واژه های کلیدی:

نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، بیس [۳و۴-سالیسیلیک ایمینو] بنزوفن ایمین لیگاند، فلزات سنگین، جذب مؤثر، نیکل دو ظرفیتی.

* نویسنده مسوول: مجید قهرمان افشار

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

تلفن: ۰۹۱۲۱۶۱۱۹۶۱

پست الکترونیکی: mghahramanafshar@nri.ac.ir

۱- مقدمه

با توجه به معضلات و مشکلات عدیده‌ای که یون‌های فلزی سنگین در اکوسیستم‌های طبیعی و سلامتی انسان‌ها بوجود آورده‌اند لزوم پایش و حذف آنها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شده است. امروزه از روش‌های مختلفی از جمله ته‌نشست، فیلتراسیون، اسمز معکوس، جذب، تکنیک‌های غشایی، تبادل یونی و جذب زیستی به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین از محلول‌های آبی استفاده می‌کنند (۱-۴).

از بین این روش‌ها، تکنیک‌های جذبی بخاطر ویژگی‌هایی از قبیل تأثیرگذاری مؤثر و یکنواخت، قابلیت حذف غلظت‌های پایین، سنتز اقتصادی و توانایی بکارگیری از ترکیبات مختلف زیست سازگار به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند (۵-۹).

از جمله فلزهایی که منجر به تنگی نفس، برونشیت مزمن، مشکلات ریوی و تأثیرات آلرژیک بر انسان‌ها می‌شود نیکل (Ni) می‌باشد. علاوه بر این، نیکل تأثیرات اولیه‌ای بر بدن انسان نظیر استفراغ، سرفه، درد سینه، تهوع، سردرد، سرگیجه و تأثیرات مزمن از جمله مرگ، تشنج و هذیان‌گویی را نیز در پی خواهد داشت. همچنین نوشیدن آب حاوی نیکل (بالا تر از حد مجاز) منجر به علائمی از قبیل مشکلات خونی، درد شکم، سرطان ریه و مشکلات کلیوی خواهد شد. بنابراین با توجه به معضلات و مشکلات ناشی از نیکل بر سلامتی انسان‌ها، حذف آن از فاضلاب‌ها، پساب‌ها و محلول‌های آبی لازم و ضروری می‌باشد (۱۰-۱۴).

در سالیان اخیر از جاذب‌های مختلف نظیر ترکیبات پلیمری، بیومس‌ها، کامپوزیت‌های مغناطیسی، خاک رس، زئولیت‌ها و جاذب‌های کربنی از جمله چیتوسان جهت جذب Fe ، نانولوله‌های کربنی در جذب Pb ، Ni ، Sr ، زئولیت برای جذب Cu ، Zn ، Cr و کربن فعال در جذب Hg استفاده شده است. همچنین Nethaji و همکارانش حذف یون Cr را با استفاده از جاذب کربن فعال مغناطیسی مورد ارزیابی قرار دادند. با این وجود بسیاری از جاذب‌ها دارای معایبی از قبیل جداسازی طاقت فرسا، کاهش فعالیت جدی در فرآیندهای متوالی جذب-واجذب، سنتز دشوار و شرایط نامطلوب فرآیند جذبی می‌باشند. از اینرو با توجه به اهمیت ویژه جاذب‌ها در جذب یون‌های فلزی سنگین، سنتز و بکارگیری یک جاذب مؤثر و جدید که مشکلات جاذب‌های پیشین را نداشته باشد به شدت احساس می‌شود (۱۵-۱۹).

در سالیان اخیر بکارگیری نانوجاذب‌ها در حوزه جذب یون‌های فلزی به طور چشمگیری گسترش یافته است. امروزه نانوذرات اکسید آهن با توجه به کاربردهای ویژه و توانایی‌های شگرف خود در زمینه‌هایی نظیر ترکیبات کاتالیستی، حسگرهای گازی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، جاذب‌ها و تبادلگرهای یونی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از میان اکسیدهای آهن، نانوذرات

Fe_3O_4 با توجه به خواص فیزیکی منحصر به فردشان از قبیل نسبت سطح به حجم بالا، خواص مغناطش بالا، کوچکی ذرات، سمیت پایین و جداسازی آسان با بکارگیری میدان مغناطیسی به شدت مورد توجه محققین قرار گرفته است (۲۰-۲۳).

با این وجود این نانوذرات به دلیل خواص ویژه‌شان تمایل به تجمع و کلوخه شدن دارند که منجر به کاهش فعالیت آنها خواهد شد. از طرف دیگر این نانوذرات در معرض اتمسفر هوا اکسید شده و محیط اسیدی منجر به تخریب ساختاری آنها خواهد شد. از اینرو استفاده از پایدارکننده‌های سطحی و پوشش‌ها از جمله راهکارهای اساسی و مؤثر در جهت حذف این مشکلات می‌باشد که از تجمع، کلوخه شدن و تخریب نانوذرات جلوگیری می‌کند (۲۴-۲۶).

در سالیان اخیر از نانوپوشش‌های گوناگون به منظور سنتز ساختارهای هسته-پوسته از قبیل ساختارهای کامپوزیتی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Polymer}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MOF}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Carbon}$ استفاده شده است. از بین این پایدارکننده‌ها، استفاده از نانوسیلیکا به عنوان پوشش به دلیل ویژگی‌های قابل ملاحظه همچون سطح ویژه بالا، توزیع اندازه ذرات بسیار کم و امکان اصلاح سطحی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند (۲۷-۳۰). وجود گروه‌های هیدروکسی بر روی سطح سیلیکا امکان عامل‌دار کردن به منظور کاربردهای بهتر را امکان‌پذیر می‌سازد. در نانوساختارهای هسته-پوسته عامل‌دار شده، اتم‌های مرکز نانوتوده تأثیر عملکردی چندانی ندارند و اتم‌های سطحی نقش اساسی را ایفا می‌کنند. همچنین عامل‌دار کردن نانوساختارهای هسته-پوسته خصوصیات ویژه‌ای نظیر زیست سازگاری، آبگریزی سطحی و توانایی پیوند با مولکول‌های زیستی را فراهم می‌سازد (۳۱).

بنابراین در پژوهش حاضر، در ابتدا نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با بکارگیری روش‌های هم‌رسوبی و اشتوبر سنتز شدند. سپس این نانوذرات به ترتیب با ۳-کلروپروپیل (تری-اتوکسی) سیلان و بیس [(۳و۴-سالسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین لیگاند عامل‌دار شدند و به عنوان یک جاذب مؤثر در جهت جذب یون‌های Ni^{2+} از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفتند. ارزیابی مراحل سنتزی، اندازه ذرات، مورفولوژی و ویژگی‌های ساختاری نانوجاذب با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی عبوری و روشی، مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش، پراش انرژی پرتو ایکس و پراش اشعه ایکس انجام گرفت. همچنین بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر جاذب در جذب

Ni^{2+} همچون زمان تماس جاذب، دوز جاذب و تأثیر pH بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- بخش تجربی

حلال‌ها و مواد شیمیایی مراحل سنتزی و ارزیابی فرآیند جذبی یون نیکل با خلوص بالا و از شرکت سیگما آلدیچ خریداری شدند. از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Shimadzu FT-IR 8300 به منظور بررسی مراحل سنتزی و عامل‌دار شدن نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ استفاده شد. از دستگاه HITACHI S-4160 برای ثبت تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) استفاده شد. به منظور بررسی اندازه نانوذرات سنتزی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips EM208 استفاده شد. تعیین ساختار نانوذرات سنتزی با پراش اشعه ایکس و دستگاه مدل Bruker AXS D8-advance در طول موج تابشی $1.5418 \text{ \AA}$ ($Cu-K\alpha$ radiation) انجام گرفت. به منظور تعیین نوع عناصر از آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) مدل Philips scanning استفاده شد. غلظت یون‌های نیکل در محلول با دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مدل Perkin Elmer اندازه‌گیری شد. خواص مغناطیس نمونه‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل BHV-55 اندازه‌گیری شد.

۲-۱- سنتز نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4)

به منظور سنتز این نانوذرات از روش هم‌رسوبی استفاده شد. در ابتدا، به مخلوط حاصل از ۱ گرم پلی‌وینیل الکل (۱۵۰۰، ۰.۹، ۰.۳ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۵ میلی‌مول) و ۱.۳ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۵ میلی‌مول) و ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و این مخلوط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس مقدار 1 mol/L هگزامتیلن تتراآمین قطره به قطره به مخلوط اضافه شد تا هنگامی که مقدار pH به ۱۰ برسد. این مخلوط در دمای ۶۰ درجه سانتی-گراد و به مدت ۲ ساعت در معرض چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی با مگنت مغناطیسی جداسازی و با اتانول شسته شدند. در نهایت این ذرات به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (۳۲).

۲-۲- سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$

به مخلوط ۵۰ میلی‌لیتر اتانول و ۵ میلی‌لیتر آب مقطر، ۰.۲ میلی-لیتر تترااتوکسی سیلان و ۰.۵ گرم نانوذرات Fe_3O_4 اضافه شد. سپس ۵ میلی‌لیتر سود ۱۰ درصد وزنی قطره به قطره به مخلوط حاصل افزوده شد و به مدت ۰.۵ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ سنتزی با میدان مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب شسته

شد. نهایتاً این ذرات در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک گردیدند (۳۳).

۳-۲- سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$

در ابتدا به ۲۰ میلی‌لیتر اتانول، ۱ گرم نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ اضافه شد و به منظور پراکندگی ذرات به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس به این مخلوط ۳-کلروپروپیل(تری‌اتوکسی)سیلان (۶ میلی‌مول) افزوده شد و به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط رفلکس و چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$ با میدان مغناطیسی جداسازی و با اتانول و آب مقطر شسته و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در یک آون خشک گردید.

۴-۲- سنتز SBP لیگاند (۲)

به مخلوط ۰.۴۳ گرم ۳ و ۴-دی‌آمینو بنزوفنون (۲ میلی‌مول) و ۰.۰۱۴ گرم ۴-کلرو فنیل دی‌آمین (۱ میلی‌مول)، ۱۵ میلی‌لیتر اتانول افزوده شد و به مدت ۴h در معرض چرخش مکانیکی قرار گرفت. پس از فیلتراسیون محصول جامد به منظور خالص‌سازی بیشتر، کریستال‌گیری از متانول انجام گرفت که منجر به تشکیل جامد خالص DBP (۱) شد. سپس به ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر، ۰.۲۵ گرم سالیسیل آلدهید (۲ میلی‌مول) و ۰.۲۷ گرم DBP (۰.۵ میلی‌مول) افزوده و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۸ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. پس از فیلتراسیون جامد زرد تشکیل شده، کریستال‌گیری از متانول به منظور خالص‌سازی بیشتر انجام گرفت و جامد زرد رنگ ۴-کلرو بیس [۳ و ۴-سالیسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین فنیل دی‌آمین (SBP) حاصل شد.

۵-۲- نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با ۴

کلرو بیس [۳ و ۴-سالیسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین فنیل دی‌آمین لیگاند ($Fe_3O_4@SiO_2-SBP$)

به مخلوط ۱ گرم نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$ ، ۰.۰۲ گرم تتراپتیل آمونیوم برمید (TBAB) (۰.۰۶ میلی‌مول)، ۱ میلی‌مول ۴-کلرو بیس [۳ و ۴-سالیسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین فنیل دی-آمین لیگاند و ۰.۵۳ گرم پتاسیم کربنات (۴ میلی‌مول، K_2CO_3)، ۱۵ میلی‌لیتر استونیتریل افزوده شد و مخلوط حاصل تحت شرایط بازروانی (رفلکس) به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2-SBP$ با بکارگیری یک میدان مغناطیسی جداسازی، چندین بار با آب و اتانول شسته و در نهایت در دمای ۷۰°C خشک گردید.

۱. 0.1 M HCl شسته شد و در دمای 60°C درجه سانتی‌گراد در یک آون خشک گردید تا مهبیای استفاده در چرخه‌های متوالی فرآیند جذب-واجذب شود. به منظور اندازه‌گیری مقدار جذب Ni^{2+} در حال تعادل (q_e) از معادله زیر استفاده شد:

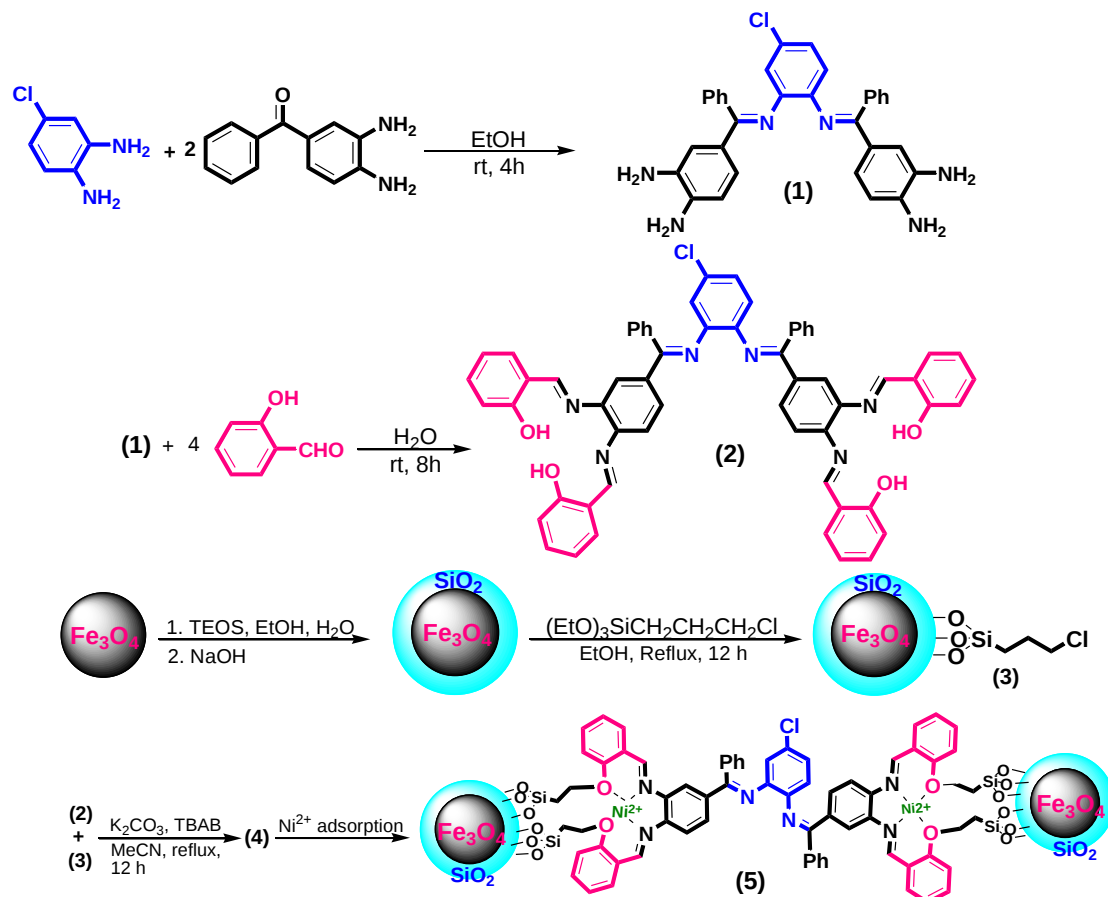
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M}$$

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

۲-۶- رفتار جذبی نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$

در حذف Ni^{2+}

بررسی و ارزیابی رفتار جذبی 16 mL میلی‌گرم نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PSBP}$ در حذف Ni^{2+} از 50 mL میلی‌لیتر محلول یون نیکل (غلظت اولیه نیکل: 0.35 mmol/L) در مدت زمان 22 دقیقه در $\text{pH}=7$ و در دمای محیط انجام گرفت. پس از اتمام فرآیند جذبی، نانوجاذب با میدان مغناطیسی جداسازی و غلظت یون‌های نیکل باقیمانده در محلول با بکارگیری ICP اندازه‌گیری شد. به منظور واجذب جاذب از یون‌های نیکل، جاذب با mol/L



طرح ۱- شماتیک سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با ۴-کلرو بیس [۳و۴-سالیسیلیک ایمینو] بنزوفن ایمین فیل دی‌آمین لیگاند.

اختصاص به پیوند Fe-O و نمایانگر سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد (شکل ۱a) (۳۴). پس از پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با نانوسیلیکا، حضور پیک‌ها در نواحی 1150 ، 3400 ، 791 و 575 cm^{-1} که به ترتیب اختصاص به ارتعاشات کششی O-H ، کششی نامتقارن Si-O-Si ، کششی متقارن Si-O-Si و ارتعاشات کششی Fe-O دارند سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ را تأیید می‌کند (شکل ۱b) (۳۵). همچنین حضور پیک‌ها در نواحی 1443 ، 702 و 2955 cm^{-1} که به ترتیب اختصاص به ارتعاشات کششی C-H ، ارتعاشات خمشی CH_2 و ارتعاشات کششی C-Cl دارند عامل دار شدن نانوذرات

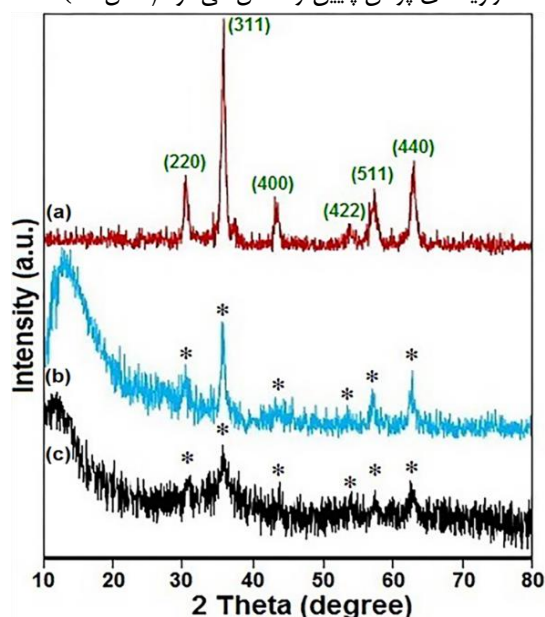
۳- بحث و نتایج

۳-۱- بررسی خصوصیات نانوجاذب سنتزی

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$

شکل ۱ طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) نانوذرات سنتزی (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Cl}$ ، (d) SBP ، (e) DBP و (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ را نشان می‌دهد. در شکل ۱a حضور پیک‌ها در نواحی 1620 و 3400 cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند O-H اختصاص دارند به مولکول‌های آب، حلال و گروه‌های هیدروکسی سطحی نانوذرات سنتزی ارتباط دارند. همچنین حضور پیک در 570 cm^{-1}

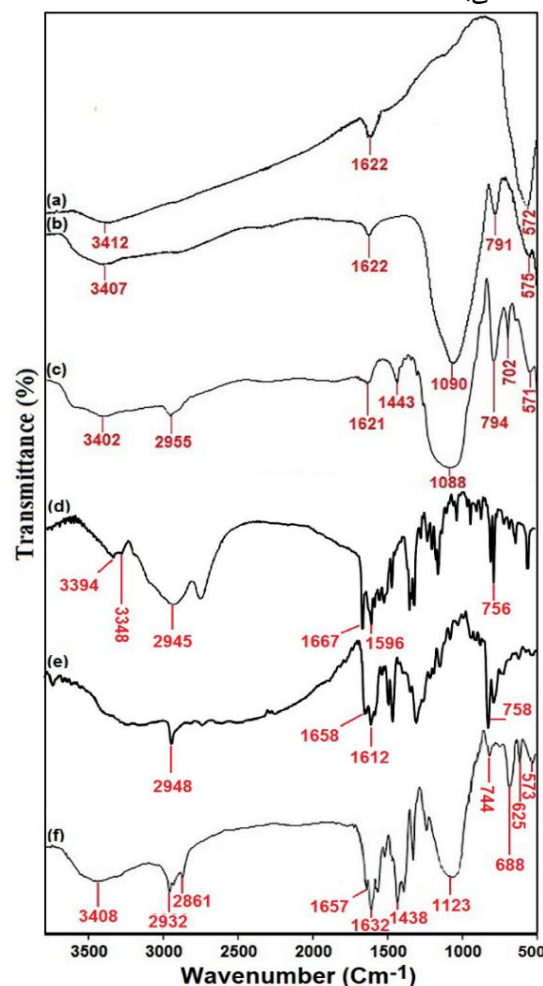
$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ با ۳-کلروپروپیل (تری اتوکسی) سیلان و سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$ را تأیید می کند (شکل ۱c). شکل ۱d حضور پیکها در نواحی ۳۳۴۸ و ۳۳۹۴ (N-H ، کششی)، ۲۹۴۵ (C-H ، کششی)، ۱۶۶۷ (C=N ، کششی)، ۱۵۹۶ (N-H ، خمشی) و cm^{-1} ۷۵۶^۱ (C-Cl ، کششی) را نشان می دهد که مؤید سنتز ترکیب DBP می باشد.



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

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به منظور بررسی و ارزیابی مورفولوژی و اندازه نانوساختارهای سنتزی استفاده شد (شکل ۳). تصاویر FE-SEM و TEM نانوذرات Fe_3O_4 نشان-دهنده ذرات در شکل و اندازه یکنواخت با میانگین اندازه حدود ۱۵nm می باشد (شکل ۳a,d). بعد از پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با نانوسیلیکا، نانوذرات هسته-پوسته تشکیل شده دارای مورفولوژی کروی با اندازه ذرات حدود ۲۰nm می باشند (شکل-های ۳b,e). این نتایج حاکی از آن است که ضخامت لایه پوششی سیلیکا بروی نانوذرات مگنتیت حدوداً برابر با ۲,۵nm می باشد. با عامل دار شدن نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ با ۴-کلرو بیس[۳-۴-سالیسیلک ایمینو] بنزوفن ایمین دی آمین اندازه ذرات به حدود ۲۵nm افزایش می یابد که تصور FE-SEM مورفولوژی منظم، یکنواخت و کروی را نشان می دهد (شکل های ۳c,f).

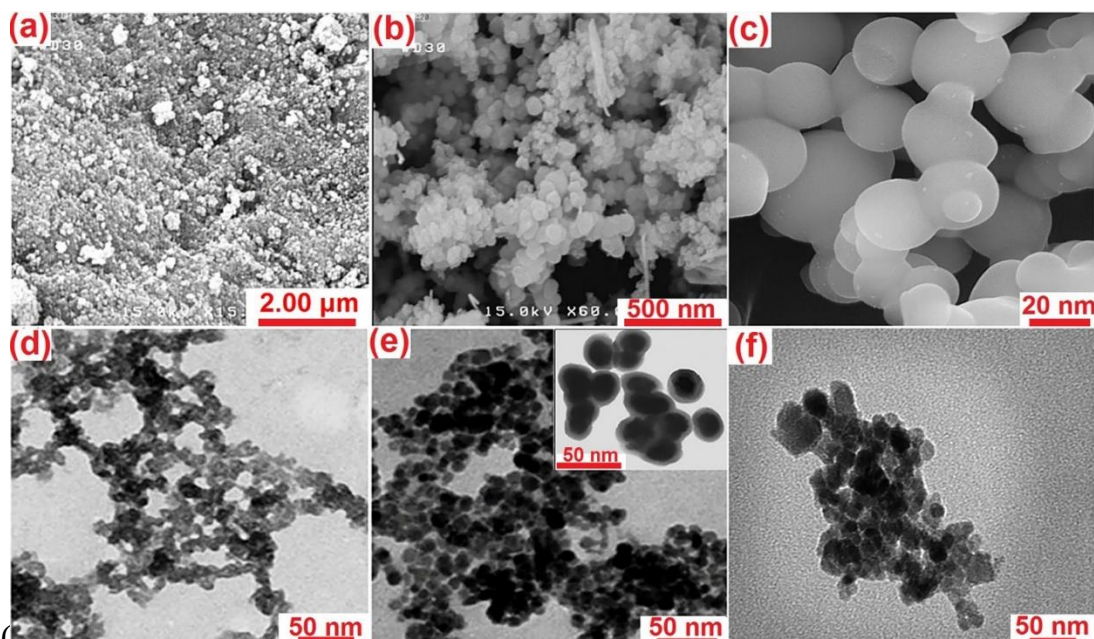
۳-کلروپروپیل (تری اتوکسی) سیلان و سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$ را تأیید می کند (شکل ۱c). شکل ۱d حضور پیکها در نواحی ۳۳۴۸ و ۳۳۹۴ (N-H ، کششی)، ۲۹۴۵ (C-H ، کششی)، ۱۶۶۷ (C=N ، کششی)، ۱۵۹۶ (N-H ، خمشی) و cm^{-1} ۷۵۶^۱ (C-Cl ، کششی) را نشان می دهد که مؤید سنتز ترکیب DBP می باشد.



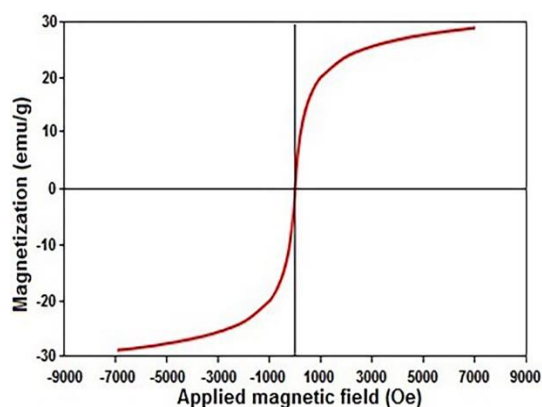
شکل ۱- طیف مادون قرمز تبدیل فوری نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-SBP}$ ، (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$ ، (e) DBP، (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-SBP}$.

در طیف FT-IR ترکیب SBP، حضور پیکها در نواحی ۳۴۰۱، ۲۹۴۸ و cm^{-1} ۱۶۱۲-۱۶۵۸ که به ترتیب اختصاص به ارتعاشات کششی O-H ، کششی C=N و C-H دارند سنتز موفقیت آمیز این ترکیب را نشان می دهد (شکل ۱e). حضور پیکهای جدید در نواحی ۱۶۳۲، ۱۶۵۷، ۲۹۷۰-۲۸۴۵ و cm^{-1} ۳۴۰۸ که به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوندهای C=N ، C-H و O-H مربوط می-باشند مؤید عامل دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-Cl}$ با SBP می باشد (شکل ۱f).

به منظور بررسی ساختاری نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-SBP}$ از پراش اشعه ایکس استفاده شد. حضور پیکهای پراش در زوایای 2θ ۶۲, ۵۷,



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانوذرات (a Fe_3O_4 , (b $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (c $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات (d Fe_3O_4 , (e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (f $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$.

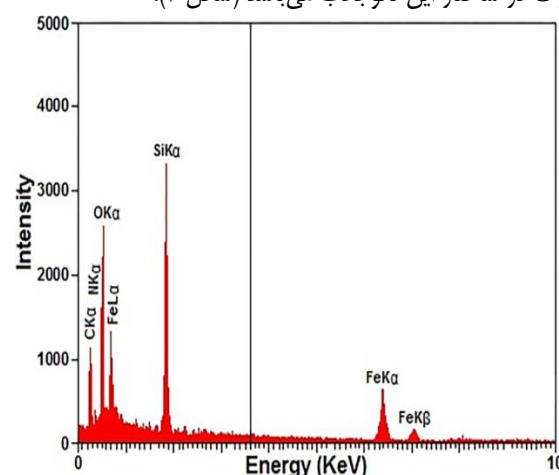


شکل ۵- منحنی مغناطیسی در ۳۰۰ درجه کلوین برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$.

۳-۲-۱- بهینه سازی دوز نانوجاذب در جذب Ni^{2+} از محلول

در راستای بهینه سازی دوز جاذب در فرآیند جذب، مقادیر مختلف جاذب در دامنه ۱۶-۲ میلی گرم در ۵۰ میلی لیتر محلول Ni^{2+} (غلظت اولیه ۰٫۳۵ mmol/L) در pH=۷ و در دمای محیط مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. همانگونه که از شکل ۶ مشخص می باشد ماکزیم ظرفیت جذب توسط جاذب هنگامی اتفاق می افتد که از ۱۶ میلی گرم جاذب استفاده شود که منجر به جذب ۹۳٪ Ni^{2+} خواهد شد. همچنین بکارگیری مقادیر بیشتر جاذب (۱۸ میلی گرم) تأثیری در افزایش میزان جذب نخواهد داشت و استفاده از مقادیر کمتر از ۱۶ میلی گرم نیز منجر به کاهش میزان جذب خواهد شد. با افزایش مقدار جاذب تا ۱۶ میلی گرم تعداد سایت های فعال قابل دسترس جاذب افزایش یافته که نتیجه آن

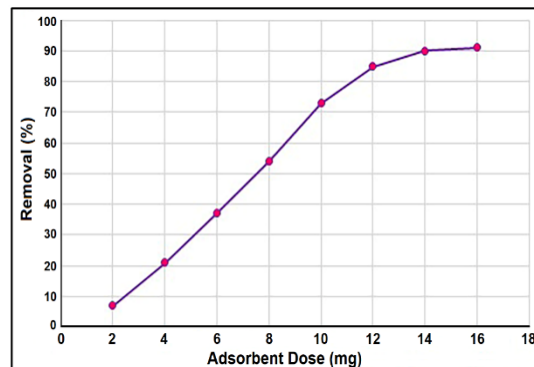
آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) به منظور ارزیابی ترکیبات شیمیایی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از EDX، مؤید وجود عناصر N، O، Si، Fe و C در ساختار این نانوجاذب می باشد (شکل ۴).



شکل ۴-طیف سنجی پراش انرژی اشعه ایکس نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$.

به منظور بررسی خواص مغناطش نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ از آنالیز مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) در دمای ۳۰۰°K استفاده شد. عدم وجود پدیده هیستریسیس در نمودار VSM شکل ۵ خواص سوپراپارامغناطیس نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBP}$ را تأیید می کند. براساس این منحنی مقدار مغناطش اشباع برای این نانوجاذب برابر با ۲۹٫۸۷ emu/g می باشد که قابلیت جداسازی از سوسپانسون را با استفاده از یک میدان مغناطیسی فراهم می سازد.

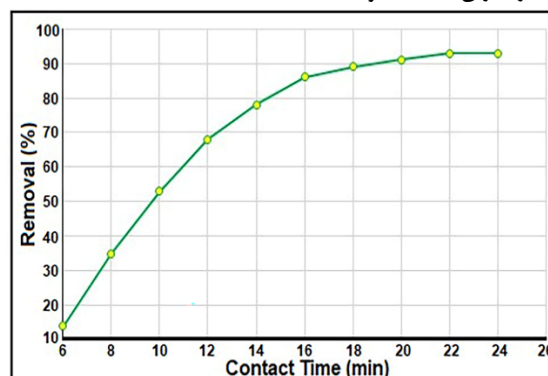
افزایش جذب می‌شود درحالی‌که استفاده از مقادیر بیشتر با توجه به ثابت بودن غلظت Ni^{2+} اثرگذاری بر میزان جذب بیشتر نخواهد داشت.



شکل ۶- بهینه‌سازی مقدار جاذب در جذب Ni^{2+} .

۳-۲-۲- تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب Ni^{2+}

بررسی تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب Ni^{2+} در ۵۰ میلی‌لیتر محلول (غلظت اولیه ۰.۳۵ mmol/L) در حضور ۱۶ میلی‌گرم جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-SBP$ در دامنه زمانی ۶-۲۴ دقیقه در $pH=7$ و در دمای محیط انجام گرفت. نتایج نمودار شکل ۷ نشان‌دهنده آن است که با افزایش زمان تماس تا ۲۲ دقیقه میزان جذب افزایش می‌یابد و منجر به جذب ۹۳٪ Ni^{2+} می‌شود. افزایش بیشتر زمان تماس (۲۴ دقیقه) تأثیری در افزایش بیشتر میزان جذب نخواهد داشت.



شکل ۷- تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب Ni^{2+} .

۳-۲-۳- تأثیر pH در میزان جذب Ni^{2+}

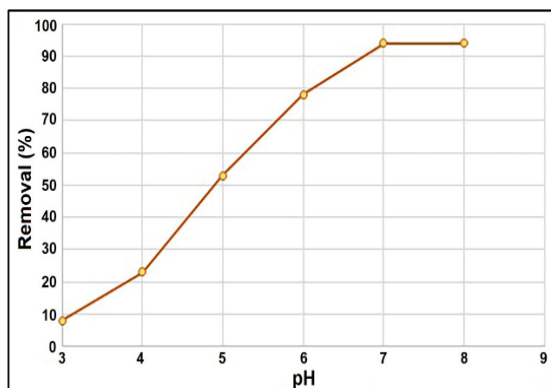
pH به عنوان یک پارامتر مؤثر در استخراج فلزات و حذف یونهای فلزی از محلول می‌باشد. تغییرات pH باعث تغییرات بار سطحی جاذب و تعیین‌کننده شکل غالب یون فلزی در محلول می‌باشد. بنابراین با توجه به اهمیت این پارامتر، بررسی و ارزیابی میزان pH در محلول انجام گرفت و با استفاده از رابطه ۱ درصد حذف یون فلزی از محلول محاسبه گردید:

$$\text{Removal\%} = \left(\frac{C_A - C_B}{C_A} \right) \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

C_A : غلظت اولیه Ni^{2+} در محلول استاندارد

CB: غلظت باقیمانده Ni^{2+} در محلول پس از فرآیند جذب با افزایش مقدار pH میزان جذب Ni^{2+} افزایش می‌یابد و در $pH=7$ بالاترین میزان جذب (۹۳٪) مشاهده می‌شود.

بدلیل پروتونه شدن گروههای هتروآتمی جاذب در pHهای پایین و دافعه الکترواستاتیکی ایجاد شده بین یونهای Ni^{2+} و سایت‌های مثبت جاذب، قدرت کئوردیناسیون سایت‌های فعال جاذب با یونهای فلزی کاهش می‌یابد که منجر به کاهش میزان جذب خواهد شد. در pHهای بالا (۷ و ۸) کئوردیناسیون سایت‌های فعال با یونهای فلزی بدلیل وجود جفت الکترون‌های آزاد در سایت‌ها افزایش می‌یابد که منجر به جذب ۹۳٪ در $pH=7$ می‌شود.



شکل ۸- بهینه‌سازی pH محلول بر میزان جذب Ni^{2+} .
در pHهای بالاتر از ۸ با توجه به اینکه یونهای فلزی به نمک‌های هیدروکسی تبدیل شده و رسوب می‌کنند در نتیجه کاهش جدی در میزان جذب Ni^{2+} مشاهده می‌شود.

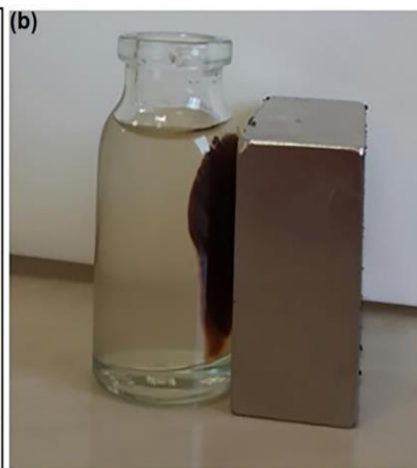
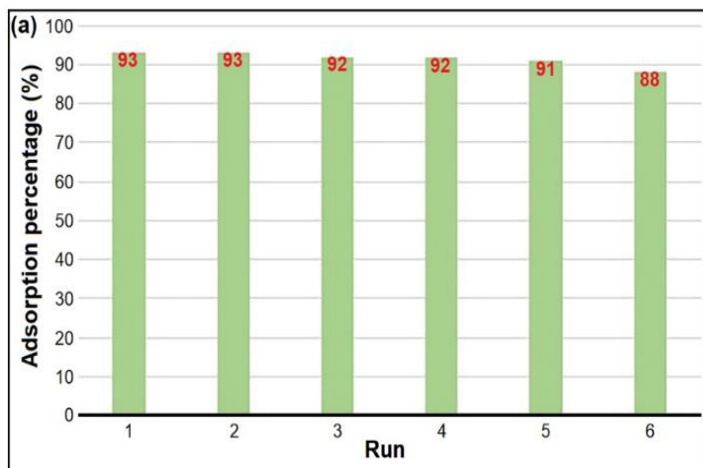
۳-۲-۴- مقایسه نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-SBP$ با جاذب‌های گوناگون در مقالات علمی

به منظور بررسی و ارزیابی عملکرد نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-SBP$ ، ماکزیم ظرفیت جذب این جاذب با جاذب‌های موجود در مقالات علمی مقایسه شد. براساس نتایج موجود در جدول ۱، ماکزیم ظرفیت جذب Ni^{2+} با نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-SBP$ برابر با ۵۹.۷ mg/g می‌باشد که نسبت به جاذب‌های دیگر عملکرد بهتری را نشان می‌دهد. علاوه براین نانوجاذب سنتزی دارای ویژگی‌های بارزی نظیر استفاده از دوز پایین، قدرت کئوردیناسیون عالی با یونهای فلزی، سنتز آسان، فیلتراسیون آسان با مگنت مغناطیسی و توانایی بازیابی در فرآیندهای متوالی جذب-واجذب بدون کاهش جدی در فعالیت جذب می‌باشد که منجر به تمایز آن نسبت به بسیاری از جاذب‌های دیگر می‌شود.

جدول ۱- مقایسه ماکزیم ظرفیت جذب جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBP با جاذب‌های مختلف در مقالات علمی.

Adsorbent	Ads. Capacity q_m (mg/g)	Ref.
Multicarboxyl-functionalized silica gel	30.8	(۳۷)
Carbon nanotubes	7.41	(۳۸)
Chitosan methacrylic acid composite	0.87	(۳۹)
Polyacrylonitrile nanofibers	7.1	(۴۰)
Coal combustion ashes	27.6	(۴۱)
PVA/TEOS/TMPTMS hybrid membrane	10.5	(۴۲)
Chitosan- Fe_2O_3 nanocomposite	58.1	(۴۳)
Magnetic Fe@graphite	9.2	(۴۴)
iron oxide-coated sand	1.0	(۴۵)
Fe_3O_4 onto tea waste (Fe_3O_4 -TW)	38.3	(۴۶)
Amino functionalized magnetic graphenes composite	22.1	(۴۷)
Fe_3O_4 /Cyclodextrin nanocomposite	13.2	(۴۸)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBP	59.7	Presented

(غلظت اولیه ۰,۳۵ mmol/L) در pH=۷ افزوده شده و به مدت ۲۲ دقیقه در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوجاذب با مگنت مغناطیسی جداسازی (شکل ۹b) و با اسید کلریدریک ۰,۱ mol/L شسته و در دمای ۷۰ درجه سانتی-گراد خشک شد. همانگونه که از شکل (شکل ۹a) مشخص می-باشد پس از ۶ مرتبه بکارگیری نانوجاذب در فرایندهای متوالی، کاهش محسوسی در فعالیت جذبی مشاهده نمی‌شود که نشان-دهنده عملکرد عالی آن می‌باشد.



شکل ۹- (a) توانایی بازیابی و استفاده مجدد نانوجاذب در فرایندهای متوالی جذب-واجذب و (b) جداسازی نانوجاذب با مگنت مغناطیسی.

۴- نتیجه‌گیری

جذب یون‌های Ni^{2+} خواهد شد. علاوه بر این، سنتز آسان جاذب، استفاده از تکنیک جداسازی مغناطیسی به عنوان یک راهکار مناسب و مؤثر، بکارگیری از مقادیر ناچیز جاذب، ظرفیت جذب بالا، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در فرایندهای متوالی جذب-واجذب بدون کاهش جدی در فعالیت از دیگر ویژگی‌ها و مزایای نانوجاذب سنتزی می‌باشد. از اینرو با توجه به خصوصیات بارز بیان

از اینرو در پژوهش حاضر بیس [(۳و۴-سالیسیلیک ایمینو) بنزوفن ایمین فیل دی‌آمین لیگاند بر روی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ساپورت شدند و به عنوان یک جاذب مؤثر در جذب یون‌های Ni^{2+} از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفتند. قدرت کئوردیناسیون عالی با یون‌های فلزی، نسبت سطح به حجم بالا و گروه‌های هتروآتمی سطحی منجر به ایجاد سایت‌های فعال جذبی به منظور

از گروه شیمی و فرآیند پژوهشگاه نیرو کمال قدردانی و تشکر را به عمل می آورند.

شده، این نانوجاذب توانایی بکارگیری در جذب یون‌های فلزی سنگین از پساب‌های صنعتی و فاضلاب‌ها را امکان‌پذیر می‌سازد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی و ایجاد بستر مناسب علمی

References

1. Soleimani M, Mahmodi MS, Morsali A, Khani A, Afshar MG. Using a new ligand for solid phase extraction of mercury. *Journal of hazardous materials*. 2011;189(1-2):371-6.
2. Chandra V, Park J, Chun Y, Lee JW, Hwang I-C, Kim KS. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS nano*. 2010;4(7):3979-86.
3. Özdemir S, Yalçın MS, Kılınç E. Preconcentrations of Ni (II) and Pb (II) from water and food samples by solid-phase extraction using *Pleurotus ostreatus* immobilized iron oxide nanoparticles. *Food Chemistry*. 2021;336:127675.
4. Asgharinezhad AAA, Esmaeilpour M, Afshar MG. Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for heavy metal ion removal from aqueous solution. 2023.
5. Xiao J, Hu R, Chen G, Xing B. Facile synthesis of multifunctional bone biochar composites decorated with Fe/Mn oxide micro-nanoparticles: physicochemical properties, heavy metals sorption behavior and mechanism. *Journal of hazardous materials*. 2020;399:123067.
6. Wang M, Yao H, Zhang L, Zhou X. Synthesis of highly-efficient photocatalyst for visible-light-driven hydrogen evolution by recycling of heavy metal ions in wastewater. *Journal of hazardous materials*. 2020;383:121149.
7. Paris EC, Malafatti JO, Musetti HC, Manzoli A, Zenatti A, Escote MT. Faujasite zeolite decorated with cobalt ferrite nanoparticles for improving removal and reuse in Pb²⁺ ions adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2020;28(7):1884-90.
8. Ghahraman Afshar M, Esmaeilpour M, Kazemnejadi M, Yousefpour A. Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles functionalized with glucosamine molecules as an effective and recyclable magnetic adsorbent to remove Zn²⁺. *Iranian Chemical Engineering Journal*. 2024.
9. Esmaeilpour M, Ghahraman Afshar M, Kazemnejadi M, Yousefpour A. Synthesis and characterization of Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles functionalized with glucosamine as an effective and magnetic adsorbent with recycling capability in removing Ni²⁺ ions from aqueous solutions. *Journal of New Materials*. 2024;14:۷۱-۷۴(۵۴)
10. Moradi G, Zinadini S, Rajabi L, Derakhshan AA. Removal of heavy metal ions using a new high performance nanofiltration membrane modified with curcumin boehmite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2020;390:124546.
11. Liu X, Guan J, Lai G, Xu Q, Bai X, Wang Z, et al. Stimuli-responsive adsorption behavior toward heavy metal ions based on comb polymer functionalized magnetic nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*. 2020;253:119915.
12. Herrera-Barros A, Tejada-Tovar C, Villabona-Ortiz A, Gonzalez-Delgado A, Benitez-Monroy J. Cd (II) and Ni (II) uptake by novel biosorbent prepared from oil palm residual biomass and Al₂O₃ nanoparticles. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020;15:100216.
13. Ghahraman Afshar M, Esmaeilpour M, Ghaseminejad H, Esmaeili 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.
14. Ghahraman Afshar M, Ghaseminejad H, Esmaeilpour M. Microbial Corrosion in Cooling Water of Lushan Shahid Beheshti Power Plant. *Journal of New Materials*. 2022;13(49):26-15.
15. El-Dib FI, Mohamed DE, El-Shamy OA, Mishrif MR. Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2020;29(1):1-7.
16. Di Natale F, Gargiulo V, Alfè M. Adsorption of heavy metals on silica-supported hydrophilic carbonaceous nanoparticles (SHNPs). *Journal of hazardous materials*. 2020;393:12237۴.
17. Modi A, Bellare J. Zeolitic imidazolate framework-67/carboxylated graphene oxide nanosheets incorporated polyethersulfone hollow fiber membranes for removal of toxic heavy metals from contaminated water. *Separation and Purification Technology*. 2020;۲۴۹:۱۱۷۱۶۰;
18. Nethaji S, Sivasamy A, Mandal A. Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr (VI). *Bioresource technology*. 2013;134:94-100.
19. 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.

20. ۲۰. Sharma M, Poddar M, Gupta Y, Nigam S, Avasthi DK, Adelung R, et al. Solar light assisted degradation of dyes and adsorption of heavy metal ions from water by CuO–ZnO tetrapodal hybrid nanocomposite. *Materials Today Chemistry*. 2020;17:100336.

21. ۲۱. Inaloo ID, Majnooni S, Eslahi H, Esmaeilpour M. N-Arylation of (hetero) arylamines using aryl sulfamates and carbamates via C–O bond activation enabled by a reusable and durable nickel (0) catalyst. *New Journal of Chemistry*. 2020;44(31):13266-78.

22. ۲۲. Kazemnejadi M, Alavi SA, Rezazadeh Z, Nasser MA, Allahresani A, Esmaeilpour M. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Im}[\text{Cl}]\text{Mn(III)}$ -complex as a highly efficient magnetically recoverable nanocatalyst for selective oxidation of alcohol to imine and oxime. *Journal of Molecular Structure*. 2019;1186:230-49.

23. ۲۳. 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.

24. ۲۴. Dindarloo Inaloo I, Esmaeilpour M, Majnooni S, Reza Oveisi A. Nickel-Catalyzed Synthesis of N-(Hetero) Aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride. *ChemCatChem*. 2020;12(21):5486-91.

25. ۲۵. Schätz A, Hager M, Reiser O. Cu (II)-Azabis (oxazoline)-Complexes Immobilized on Superparamagnetic Magnetite@ Silica-Nanoparticles: A Highly Selective and Recyclable Catalyst for the Kinetic Resolution of 1, 2-Diols. *Advanced Functional Materials*. 2009;19(13):2109-15.

26. ۲۶. Esmaeilpour M, Sardarian AR, Jarrahpour A, Ebrahimi E, Javidi J. Synthesis and characterization of β -lactam functionalized superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles as an approach for improvement of antibacterial activity of β -lactams. 2016.

27. ۲۷. Safari J, Gandomi-Ravandi S, Haghighi Z. Supported polymer magnets with high catalytic performance in the green reduction of nitroaromatic compounds. *RSC Advances*. 2016;6(37):31514-25.

28. ۲۸. Liu Y, Li L, Xie C, Yu S, Liu S. Synthesis of magnetic $\text{Ru}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanospheres with controlled carbon layer and its high selectivity to prepare cis-pinane. *Chemical Engineering Journal*. 2016;303:31-6.

29. ۲۹. Ghahraman Afshar M, Esmaeilpour M, Larimi A, Asgharinezhad A. Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic Nano-adsorbent for Removing Zn^{2+} Ions from Aqueous Solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*. 2024.

30. ۳۰. Asgharinezhad AA, Esmaeilpour M, Afshar MG. Synthesis of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu (II) and Cd (II) ions removal from aqueous solution. *Chemical Papers*. 2024;78(6):3799-814.

31. ۳۱. Esmaeilpour M, Zahmatkesh S, Fahimi N, Nosratabadi M. Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanospheres as an efficient and magnetically separable catalyst for Suzuki and Sonogashira cross-coupling reactions. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018;32(4):e4302.

32. ۳۲. Sardarian AR, Mohammadi F, Esmaeilpour M. Dendrimer-encapsulated copper (II) immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ NPs: a robust recoverable catalyst for click synthesis of 1, 2, 3-triazole derivatives in water under mild conditions. *Research on Chemical Intermediates*. 2019;45:1437-56.

33. ۳۳. Esmaeilpour M, Javidi J. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -imid-PMAn Magnetic Porous Nanosphere as Reusable Catalyst for Synthesis of Polysubstituted Quinolines under Solvent-free Conditions. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2015;62(4):328-34.

34. ۳۴. 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;43:6889-910.

35. ۳۵. Sardarian A, Kazemnejadi M, Esmaeilpour M. Functionalization of superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 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.

36. ۳۶. Kazemnejadi M, Mahmoudi B, Sharafi Z, Nasser 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.

37. ۳۷. Li M, Li M-y, Feng C-g, Zeng Q-x. Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from aqueous solution. *Applied Surface Science*. 2014;314:1063-9.
38. ۳۸. 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):405-15.
39. ۳۹. 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*. ۶۳-۶۱:۲۵۱;۲۰۱۳ .
40. ۴۰. Ndayambaje G, Laatikainen K, Laatikainen M, Beukes E, Fatoba O, van der Walt N, et al. Adsorption of nickel (II) on polyacrylonitrile nanofiber modified with 2-(2'-pyridyl) imidazole. *Chemical Engineering Journal*. 2016;284:1106-16.
41. ۴۱. Sočo E, Kalemekiewicz J. Adsorption of nickel (II) and copper (II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013;1(3):581-8.
42. ۴۲. 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;175:251-9.
43. ۴۳. Keshvardoostchokami M, Babaei L, Zamani A, Parizanganeh A, Piri F. Synthesized chitosan/iron oxide nanocomposite and shrimp shell in removal of nickel, cadmium and lead from aqueous solution. 2017.
44. ۴۴. Konicki W, Pelka R, Arabczyk W. Adsorption of Ni²⁺ from aqueous solution by magnetic Fe@ graphite nano-composite. *Polish journal of chemical technology*. 2016;18(4):96-103.
45. ۴۵. Boujelben N, Bouzid J, Elouear Z. Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: study in single and binary systems. *Journal of hazardous materials*. 2009;163(1):376-82.
46. ۴۶. Panneerselvam P, Morad N, Tan KA. Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*. 2011;186(1):160-8.
47. ۴۷. Guo X, Du B, Wei Q, Yang J, Hu L, Yan L, et al. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr (VI), Pb (II), Hg (II), Cd (II) and Ni (II) from contaminated water. *Journal of hazardous materials*. 2014;278:211-20.
48. ۴۸. Badruddoza AZM, Shawon ZBZ, Tay WJD, Hidajat K, Uddin MS. Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydrate polymers*. 2013;91(1):322-32.