

Research Paper

Synthesis and identification of magnetite nanoparticles functionalized with ascorbic acid and investigating the property of this nanosorbent in removing cobalt (III)

Mohamad Saleh Khalaf ¹, Soheila Ghassamipour ^{2*}, Masoomeh Emadi², Zahra Habibi³, Narges Rostapoor⁴

1. Department of Chemistry, Is. C., Islamic Azad University, Isfahan (Khorasgan), Iran

2. Department of Chemistry, Marv. C., Islamic Azad University, Marvdasht, Iran

Keywords:

ascorbic acid, nano magnetite, cobalt (III)

Abstract In new era, issues related to the environment and especially the presence of heavy metals in water and capitals have become one of the new environmental challenges. The presence of cobalt (III) and arsenic (III) ions in water resources is of great importance for human health and the environment, therefore, methods to remove these heavy metals from the environment are necessary. . Today, there are many methods to remove these pollutants from the environment, but among them is the use of magnetic nanoabsorbents functionalized with excellent compounds, including vitamins and proteins, due to their high absorption level, cheapness, high safety, and recyclability. It is considered as a new and based method to remove these pollutants from water environments. According to the above, the aim of this study is to synthesize a new adsorbent based on Fe₃O₄ magnetic nanoparticles containing ascorbic acid with high absorption properties and suitable recyclability to remove heavy metals cobalt (III) and arsenic (III) from aqueous solutions. At first, Fe₃O₄ magnetic nanoparticles were synthesized and then presented by ascorbic acid, then its chemical characteristics, including shape and size, structure, surface characteristics, and absorption activity were determined using infrared detection methods, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. magnetometry of the vibrating sample and X-ray energy diffraction measurements were investigated. The adsorption effect of cobalt and arsenic in aqueous solutions by Fe₃O₄@Asc nano adsorbent was investigated by using four factors affecting the adsorption including solution pH, adsorbent dose, initial amount of metal ions and contact time of the solution with the adsorbent confirmed the spherical morphology of the nanoabsorbent, nano size, magnetic properties and the results of the presence of ascorbic acid in the synthesized nanoabsorbent. The reaction time and adsorbent dose were dependent, so that the highest adsorption rate of nano adsorbent was for cobalt metal and in pH 6 conditions, time 30 minutes and dose rate 20 µg/mL of adsorbent, arsenic metal pH 6, time 40 minutes and dose rate 25 be the adsorption isotherm of Fe₃O₄@Asc nanoparticles for heavy metals cobalt and arsenic is very well compatible with the Langmuir model. Also, due to the magnetic nature, easy separation from the reaction mixture and reusability are among the advantages of using synthetic nanosorbents. According to the results of this thesis, it is clear that Fe₃O₄@Asc nano adsorbent can be used as a cheap, safe and reusable adsorbent and cleaner in removing and cleaning heavy metals cobalt and arsenic. Environment used.

*Corresponding author: Soheila Ghassamipour

Address: Department of Chemistry, Marv.C., Islamic Azad university, Marvdasht, Iran

Tell: 09173070745

Email: soheilaghassamipour@iau.ac.ir

مقاله پژوهشی

سنتر و شناسایی نانوذرات مگنتیت عامل دار شده با آسکوربیک اسید و بررسی خاصیت این نانوجاذب در حذف یون کبالت (III)

محمد صالح خلف^۱، سهیلا قسامی پور^{۲*}، معصومه عمادی^۲، زهرا حبیبی^۳، نرگس روستاپور^۴

۱. دانش آموخته شیمی معدنی، واحد خوراسگان، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

۲. استادیار گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

واژه‌های کلیدی:

نانومگنتیت عامل دار شده با آسکوربیک اسید، نانوجاذب، یون کبالت (III)

چکیده: حضور یون کبالت (III) در منابع آبی با توجه به خطرات جدی برای سلامت انسان و محیط زیست دارای اهمیت بسیاری می‌باشد، بنابراین، ایجاد روش‌هایی برای حذف این فلز سنگین از محیط زیست ضروری است. استفاده از نانوجاذب‌های مغناطیسی عامل دار شده با ترکیبات آلی از جمله ویتامین ها و پروتئین ها به دلیل سطح جذب بالا، ارزان بودن، ایمنی بالا و قابلیت بازیافت مجدد به عنوان روشی مؤثر و نوین برای حذف این آلاینده‌ها از محیط های آبی مورد توجه می باشد. در این مقاله، نانوجاذب جدیدی بر پایه نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 حاوی آسکوربیک اسید سنتز و مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن از جمله شکل و اندازه ذرات، ساختار، ویژگی‌های سطحی و فعالیت جذبی با استفاده از روش های طیف سنجی مادون قرمز، پراش اشعه، میکروسکوپ الکترونی روبشی، مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس بررسی شد. سپس اثر جذب کبالت در محلولهای آبی توسط نانوجاذب سنتز شده با استفاده از چهار فاکتور تاثیر گذار بر فرآیند جذب شامل pH محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه یون های فلزی و زمان تماس محلول با جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج، مورفولوژی کروی، اندازه مقیاس نانو، خواص مغناطیسی و وجود آسکوربیک اسید در نانوجاذب سنتز شده را تایید کرد. همچنین میزان حذف فلز توسط نانوذرات $Fe_3O_4@Asc$ به مقدار pH، زمان واکنش و دوز جاذب وابسته است به طوری که بالاترین میزان جذب این نانو جاذب برای فلز کبالت در $pH=6$ ، زمان ۳۰ دقیقه و میزان دوز $20 \mu g/mL$ از جاذب می باشد. ایزوترم جذب نانوذرات $Fe_3O_4@Asc$ با مدل لانگمویر سازگاری داشت. با توجه به ماهیت مغناطیسی نانو جاذب، جداسازی آسان از مخلوط واکنش و قابلیت استفاده مجدد از جمله مزایای استفاده از آن بود.

* نویسنده مسئول: سهیلا قسامی پور

نشانی: استادیار گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

تلفن: ۰۹۱۷۳۰۷۰۷۴۵

پست الکترونیکی: soheilaghassamipour@iau.ac.ir

مقدمه

یکی از مهم ترین مسائل دنیای امروز، کمبود آب و آلودگی آن به فلزات سمی و خطرناک است. انتشار فلزات سنگین در محیط زیست که با توسعه صنعتی و افزایش جمعیت توأم است، یکی از مشکلات زیست محیطی در بسیاری از کشورها می باشد. فلزات سنگین به دلیل غیرقابل تجزیه بودن و خاصیت تجمع پذیری در بافت های مختلف و اثرات فیزیولوژیکی که در غلظت های پایین بر موجودات زنده دارند، از اهمیت خاصی برخوردار می باشند (۱). این فلزات از جمله آلاینده های زیست محیطی بوده که مواجهه انسان با بعضی از آنان از طریق آب و مواد غذایی می تواند مسمومیت های مزمن و خطرناکی را ایجاد کند. مشکل مسمومیت آب های آشامیدنی به یون های کبالت یک مشکل همه گیر بوده و تقریباً در تمامی کشورها چه توسعه یافته و چه در حال توسعه به چشم می خورد (۲).

کبالت (III)، یک فلز سنگین است که در صنعت، پزشکی و تولید انرژی استفاده می شود. اما به دلیل سمی بودن، باعث تحریک تنفسی، التهاب ریه و خطر بروز سرطان می شود. همچنین، کبالت (III) می تواند به کیفیت آب و خاک آسیب بزند و برای موجودات زنده خطرناک باشد. با توجه به اهمیت سلامت انسان و محیط زیست، برای کاهش آلودگی فلزات سنگین اقدامات مناسبی انجام شده است. یکی از این روش های نوین، استفاده از نانوذرات عامل دار شده به عنوان نانو جاذب می باشد (۳).

امروزه انواع مختلفی از نانوجاذب ها مورد استفاده قرار گرفته است از جمله؛ نانوذرات فلزی و اکسید فلزی مغناطیسی شامل فلزات نیکل، آهن و کبالت Fe_2O_3 ، ZnO ، TiO_2 و سایر اکسیدها، نانوکامپوزیت ها، نانوفیلم ها، نانوجاذب های طبیعی مثل پلی ساکاریدها (نانوسولوز) و مواد طبیعی و نانوجاذب های هیبریدی مانند سیلیکا، پلیمرها و فلزها (۴).

نانوذرات مغناطیسی، به دلیل ویژگی های خاص، به عنوان یک عامل موثر برای حذف فلزات سنگین از محیط زیست شناخته شده اند. خاصیت مغناطیسی این جاذب ها، فلزات سنگین را جذب کرده و سپس به راحتی توسط میدان مغناطیسی، از محیط زیست جدا می شوند. این روش، به دلیل سهولت استفاده، قابلیت انجام در مقیاس بزرگ، قابلیت نفوذ به محیط های مختلف به دلیل اندازه کوچک و در نتیجه کارایی بالا، به یک روش پرکاربرد در مهندسی زیست محیطی تبدیل شده است (۵).

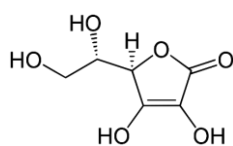
یکی از پرکاربردترین نانوذرات مورد استفاده، نانوذرات آهن اکسید می باشد که به دلیل ویژگی های خاص خود، شامل خواص مغناطیسی، نوری و زیستی، در بسیاری از کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. این نانوذرات عموماً شامل مخلوطی از Fe_3O_4 یا Fe_2O_3 هستند (۶).

محافظت و پایدار نگه داشتن نانو ذرات برای مدت طولانی بدون این که تجمع و رسوب کردنی رخ دهد، یکی از مهم ترین مسایل در این زمینه می باشد. نانو ذرات مغناطیسی همانند دیگر نانو ذرات از انرژی سطح بالایی نسبت به حجم شان برخوردارند. به علاوه، برهم کنش های مغناطیسی قوی میان نانو ذرات مغناطیسی برقرار است. اثرات

مغناطیسی اضافی این ذرات، آنها را بیشتر از دیگر نانو ذرات مستعد تجمع کنترل نشده تحت شرایط معمول سنتز می کند (۷). به منظور پایدار کردن این مواد از دو استراتژی کلی استفاده می شود؛ دافعه فضایی و دافعه الکتروستاتیک. پوشش ذرات با ترکیبات یونی دافعه های الکتروستاتیکی را افزایش می دهد. به این طریق از به هم پیوستن ذرات جلوگیری می شود. اما پوشش با مولکول های بزرگ از قبیل موادفعال سطحی (سورفکتانت ها) و پلیمرها با زنجیرهای بلند هیدروکربنی، با ایجاد دافعه ی فضایی از به هم پیوستن ذرات جلوگیری می کنند. راههای بسیار زیادی برای پایدار کردن این نانوذرات گزارش شده است که مهم ترین آنها عبارتند از پایدار کردن به کمک مونومرها با گروه های عاملی متفاوت، پایدار کردن به کمک پلیمرها و مواد فعال سطحی، پایدار کردن به وسیله ی فلزات گرانبها، پایدار کردن به وسیله ی سیلیکا و پایدار کردن به وسیله اسیدها و ترکیبات آلی (۷).

در سال های اخیر تحقیقات بسیار زیادی در این زمینه صورت گرفته است. به عنوان نمونه استفاده از نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) عامل دار شده با دو لیگاند پایه شیف مختلف ۴-بروموبنزالدهید و ۲-فرمیل-۱- H_1 -پیرول عامل دار شده بودند را برای جذب یون های سرب (II) از محلول های آبی (۸)، استفاده از $\gamma\text{-MnO}_2\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ به منظور جذب یون آرسنیک (۲)، جذب یون های مس (II)، سرب (II) و نیکل (II) با نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ATP/EDTA/CS}$ (۴)، جذب یون فلوئورید با نانوذرات فلورسنت مغناطیسی قابل بازیافت $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ هسته-پوسته عامل دار شده با نقاط کربنی (۹)، حذف یون کادمیوم (II) با $\text{HAP/ZnFe}_2\text{O}_4$ (۱۰) و..

عامل دار کردن نانوذرات آهن اکسید با انواع اسیدها و دیگر ترکیبات آلی، به دلیل داشتن خواص شیمیایی و فیزیکی خاص، می تواند به کارایی و کاربردی بودن این نانوذرات در حذف فلزات سنگین کمک کند. یکی از انواع اسیدهایی که می تواند برای عامل دار کردن نانوذرات مگنتیت مورد استفاده قرار گیرد، آسکوربیک اسید است (شکل ۱).



شکل ۱- ساختار شیمیایی آسکوربیک اسید

آسکوربیک اسید، یک ترکیب شیمیایی با خواص آنتی اکسیدانی است که به دلیل داشتن گروه های هیدروکسیل زیاد، می تواند برای پوشش دادن نانوذرات مگنتیت به کار رود. این پوشش می تواند باعث حفظ پایداری و کاهش اکسیداسیون نانوذرات مگنتیت شده و برای جذب یون های فلزی مفید باشد. استفاده از اسید آسکوربیک به عنوان یک ماده برای عامل دار کردن نانوذرات مگنتیت، به دلیل سادگی و کارایی بالا، به یک روش پرکاربرد در مهندسی زیست محیطی تبدیل شده است (۵ و ۷).

در این کار تحقیقاتی تلاش شده است که یون های کبالت (II) توسط نانوجاذب سنتز شده جذب و از محیط آبی جداسازی شود.

مواد و روش ها

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده محصول شرکت مرک می باشد. طیف های مادون قرمز توسط دستگاه FT-IR مدل شیمادزو ۸۹۰۰، طیف های پراش اشعه ایکس توسط دستگاه فیلیپس مدل PW1730 و طیف های ماوراء بنفش توسط اسپکتروفوتومتر مدل هانن ۱۳ گرفته شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز توسط دستگاه TESCAN-Vega 3 ثبت شده است. pH متر مورد استفاده نیز مدل EDT, GP 353 بوده است.

سنتز نانو ذرات آهن اکسید (Fe_3O_4)

نانوذرات اکسید آهن با روش هم رسوبی تهیه شدند. برای تهیه مخلوطی از ۱۰ میلی مول $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۲/۷۰۳ گرم) و ۵ میلی مول $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۰/۹۹۴ گرم) در یک بالون تقطیر ریخته شد و به آنها ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه که قبلاً گاز نیتروژن در آن دمیده شده بود اضافه گردید و دما آهسته به ۸۵ درجه سانتی گراد رسانیده شد. سپس مقدار ۱۰۰ میلی لیتر آمونیاک ۲۵٪ طی ۲ ساعت به صورت قطره قطره به آن اضافه گردید. رسوب سیاه رنگ اکسید آهن توسط آهن ربای قوی جدا شد. رسوب توسط آب دیونیزه که قبلاً گاز نیتروژن به آن دمیده شده بود شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد. جهت زدودن مواد اضافی و خالص سازی ۳ مرتبه شستشوی اضافی با اتانول انجام شد. در نهایت نانوذرات در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون خلاء خشک شدند (۱۱).

سنتز نانوذرات مگنتیت عامل دار شده با آسکوربیک اسید

یک گرم از نانوذره مغناطیسی سنتز شده در مرحله ی قبل به همراه ۱۰ میلی لیتر اتانول در حمام فراصوت قرار گرفت و به صورت سوسپانسیون درآمد. سپس با مقدار اضافی (۰/۳۵۲ گرم) از آسکوربیک اسید (Asc) به مدت ۲۴ ساعت تحت سیستم بازروانی به هم زده شد. برای جلوگیری از ورود اکسیژن (به دلیل جلوگیری از اکسیداسیون نانوذرات و کنترل خواص فیزیکی و شیمیایی آنها به دلیل ایجاد یک محیط غیراسیدی) به ظرف واکنش از یک بادکنک حاوی گاز نیتروژن بر روی مبرد استفاده شد. نانوذرات به دست آمده با حلال اتانول شسته شد و در دمای محیط خشک گردید.

بررسی جذب فلزات سنگین کبالت (III) و آرسنیک (III) توسط نانوجاذب $Fe_3O_4@Asc$

محلول مادر از یون $Co(III)$ با مقدار ۱ گرم بر لیتر از نمک $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ در آب دو بار تقطیر تهیه شد. غلظت های مورد نیاز از محلول های مورد نظر با روش رقیق سازی متوالی از محلول مادر

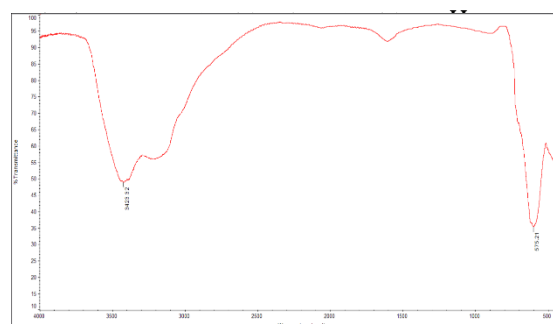
قرار گرفت. شرایط جذب در داخل ارلن مایر ۱۰۰ میلی لیتری و با استفاده از ۲۵ میلی لیتر از محلول یون $Co(III)$ بهینه شد. برای انجام آزمایش ابتدا ۲۵ میلی لیتر از محلول حاوی مقدار مشخص از یون فلزی با غلظت مورد نظر برداشته و به ارلن مایر ۱۰۰ میلی لیتر منتقل گردید. سپس مقدار مشخصی از جاذب نیز به آن اضافه و بر روی شیکر با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. در پایان فرآیند جذب، جاذب با جداسازی مغناطیسی از محلول جدا شد. غلظت یون فلزی باقی مانده در محلول با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه گیری شد.

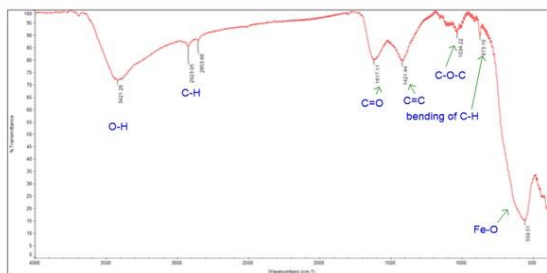
نتایج و بحث:

در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به وسیله روش هم رسوبی شیمیایی با استفاده از نمک های $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و اضافه کردن آمونیاک به عنوان عامل رسوب دهنده سنتز شدند. نانو ذرات Fe_3O_4 مخلوطی از آهن (II) اکسید، (FeO) ، و آهن (III) اکسید، (Fe_2O_3) ، به نسبت ۱ به ۲ با شبکه کریستالی مشابه می باشند. پژوهش ها نشان می دهند که غلظت آمونیاک مورد استفاده و دمای واکنش تاثیر زیادی بر روی قطر ذرات تشکیل شده دارند. در این پژوهش با توجه به روش انتخابی از آمونیاک ۲۵٪ در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد استفاده شد. قطر نانوذرات تشکیل شده با روش SEM اندازه گیری شد که محدوده ۳۰ تا ۴۰ نانومتر را نشان داد. بلورینگی ساختار نانوذره با استفاده از تکنیک XRD مشخص شد. طیف FT-IR نیز پیک های ارتعاشی مشخصه این نانوذرات را نشان داد. در مرحله بعد، نانوذرات سنتزی با ماده آسکوربیک اسید وارد واکنش شده و گذشت زمان شرایط را برای اتصال این ماده به نانوذره فراهم کرد. با توجه به pH انتخابی (۸ تا ۱۲) و تایید ساختار ماده آسکوربیک اسید در روش سنتز انتخاب شده، اتصال ماده فوق به نانوذره احتمالاً از سمت گروه های آزاد انولی و یا جذب فیزیکی از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه انولی و گروه های هیدروکسیل روی سطح نانوذره می باشد. به منظور تایید قرار گرفتن پوشش روی نانوذرات نیز از روش مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی و طیف های FT-IR استفاده شد. استفاده از روش EDS-mapping نیز کمک شایانی به تایید حضور عناصر موجود در ساختار نانوذرات کرد.

بررسی طیف FT-IR نانوذره مغناطیسی $Fe_3O_4@Asc$

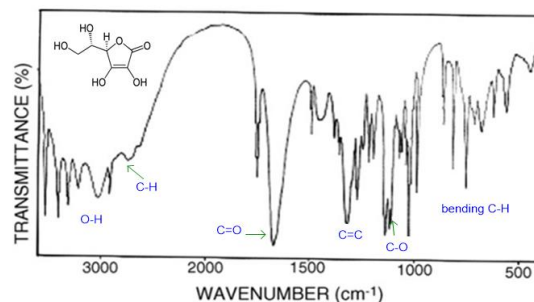
طیف های مادون قرمز ترکیبات به صورت قرص جامد KBr گرفته شده است. شکل ۲ طیف مادون قرمز نانوذرات اکسید آهن را نشان می دهد. ظهور پیک شارپ و قوی در ناحیه $2915/57\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Fe-O و پیک پهن و قوی در ناحیه 3434 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند O-H تایید کننده وجود گروه های عاملی مورد نظر است.





شکل ۲. طیف FT-IR نانوذره مگنتیت Fe_3O_4

شکل ۳ طیف مادون قرمز آسکوربیک اسید را نشان می دهد.



شکل ۳. طیف FT-IR آسکوربیک اسید

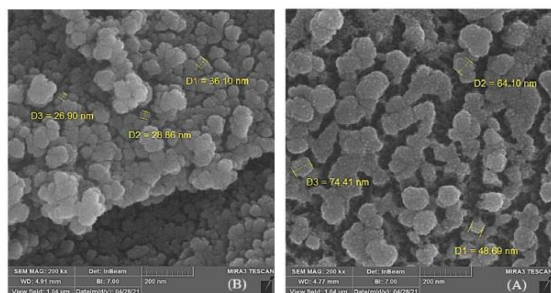
در شکل ۳ در ناحیه ۳۰۰۰ به بالا نوارهای پهن و قوی مربوط به ارتعاشات کششی گروه O-H دیده می شود که می توانند هم به صورت پیوند هیدروژنی و هم گروههای هیدروکسیل آزاد باشند. ارتعاشات کششی پیوندهای C-H به صورت دسته پیک در نواحی قبل از ۳۰۰۰ دیده می شوند. این پیک ها معمولا شارپ و کوتاه هستند. نوار کششی مربوط به $\text{C}=\text{C}$ آلکنی در ناحیه حدود ۱۶۰۰ دیده می شود. ارتعاشات کششی متقارن پیوند C-O-C نیز در محدوده ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ دیده می شود. ارتعاشات کششی نامتقارن این پیوند در کمی بالاتر در نزدیکی نوار اول ظاهر شده و شکل پیک حالت دوشاخه پیدا کرده است. ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای مربوط به پیوند های C-H نیز در نواحی بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ ظاهر شده است .

شکل ۴ طیف مادون قرمز نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Asc}$ نهایی بعد از قرار گرفتن پوشش آسکوربیک اسید را نشان می دهد. همان طور که در این طیف دیده می شود تمام نوارهای شاخص مربوط به آسکوربیک اسید و نانوذره دیده می شود وساختار آن تایید می گردد. جابه جایی کم بعضی از پیک ها در نانوکاتالیست در مقایسه با کمپلکس می تواند به خاطر تشکیل پیوند با آهن اکسید و تغییر در طول پیوند بعضی گروهها باشد .

شکل ۴. طیف مادون قرمز نانوجاذب مغناطیسی

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Asc}$

بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی شکل نانوجاذب سنتزی از تصویر SEM استفاده شد. شکل ۴۵ (a) تصویر نانوذره Fe_3O_4 و شکل ۵ (b) تصویر نانوجاذب سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Asc}$ را نشان می دهد. با توجه به این تصویر، ساختار نانو ذرات در $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Asc}$ کروی است و اندازه ذرات در محدوده ۴۱ تا ۷۴ نانومتری می باشد. بنابراین نسبت سطح به حجم این نانوذرات نسبت به حالت عادی خیلی بیشتر است و در تقابل با فلزات سنگین موجود در محیط واکنش می توانند نقش جاذب موثرتری ایفا کنند.

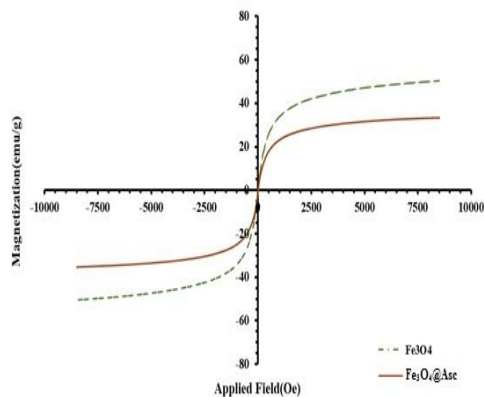


شکل ۵. تصاویر SEM (a) نانوذره Fe_3O_4 ، (b) نانوجاذب

سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Asc}$

بررسی طیف پراش انرژی (EDS) نانوجاذب سنتزی برای شناسایی و تأیید حضور عناصر استفاده شده در نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Asc}$ سنتز شده، از تکنیک طیفسنجی پراش انرژی استفاده شد. پیکهای مرتبط با فلز آهن در محدوده ۶ keV و ۶ keV استفاده شد. شکل ۶ دیده می شود.

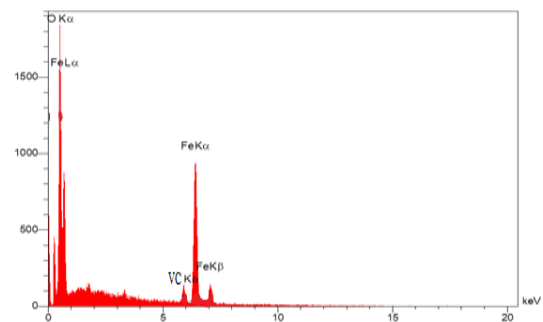
بررسی و اندازه گیری خواص مغناطیسی نانوجاذب $Fe_3O_4@Asc$ به منظور بررسی و تأیید خواص مغناطیسی نانوجاذب سنتز شده، از روش منحنی مغناطیس سنجی استفاده شد. در شکل ۸، نمودار A نمایش منحنی مغناطیس سنجی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و نمودار B نمایش منحنی مغناطیس سنجی نانوجاذب را نشان می دهد. همان طور که انتظار داریم خاصیت مغناطیسی Fe_3O_4 بیشتر از نانوجاذب $Fe_3O_4@Asc$ است زیرا پوشش ایجاد شده باعث کاهش خاصیت مغناطیسی نانوذره می شود.



شکل ۸. طیف VSM نانوذره مغناطیسی و جاذب سنتزی

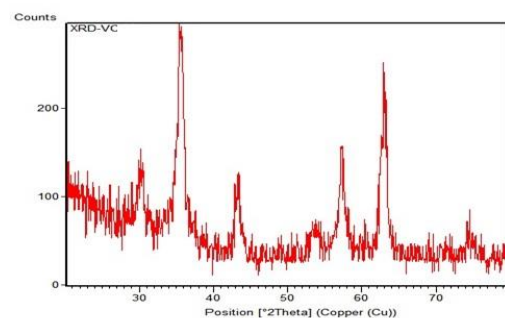
در نمودار مغناطیسی (A) مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 در دمای اتاق، نمونه Fe_3O_4 سطح اشباع مغناطیسی $9/57 \text{ emu/g}$ را نشان می دهد. با افزایش قدرت میدان مغناطیسی، مغناطش این نمونه نیز به سرعت افزایش یافته و در نهایت به مقدار ثابتی در ۱۰۰۰۰ اورستد (Oe) در نمونه رسید. در نمودار B مغناطیس سنجی کاتالیست $Fe_3O_4@Asc$ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود مغناطش نانوذرات اصلاح شده نیز با افزایش قدرت میدان مغناطیسی به سرعت افزایش می یابد و در نهایت در شدت میدان ۱۰۰۰۰ اورستد ثابت می ماند. سطح اشباع مغناطیسی برای نانوذرات عامل دار شده با آسکوربیک اسید $31/4 \text{ emu/g}$ اندازه گیری شد که کمتر از نانوذرات مگنتیت خالص بود. این کاهش را می توان به پوشش آسکوربیک اسید ایجاد شده بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نسبت داد که منجر به تشکیل ساختار هسته-پوسته می شود که خواص مغناطیسی را کاهش می دهد.

بررسی جذب فلز کبالت (III) توسط نانوجاذب سنتزی پس از تأیید ساختار نانوجاذب سنتزی، برای بررسی کارایی آن بر جذب یون کبالت در محلول آبی، چهار فاکتور تأثیر گذار بر فرآیند جذب شامل pH محلول، دوز جاذب، غلظت اولیه یون های فلزی و زمان تماس محلول با جاذب مورد بررسی قرار گرفتند. شرایط جذب در داخل ارلن



شکل ۶. طیف های EDS مربوط به نانوجاذب

بررسی طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نانوجاذب از طیف XRD برای یافتن ساختار بلوری ترکیب سنتز شده استفاده شد. در این طیف، پیک های خاصی متعلق به نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 مشاهده می شوند که این نشان دهنده وجود ساختار بلوری مگنتیت در محصول نهایی می باشد. در شکل ۷-۴، این طیف برای نانوجاذب سنتز شده نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس نانوجاذب سنتز شده هفت پیک در زوایای $30/5^\circ$ ، $35/6^\circ$ ، $43/6^\circ$ ، $54/15^\circ$ ، $57/7^\circ$ ، $63/1^\circ$ ، و $75/15^\circ$ درجه برای 2θ نشان می دهد که با سطوح (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۲۵) در نانوذرات مگنتیت Fe_3O_4 مطابقت دارند. این موضوع نشان می دهد که نانوجاذب سنتزی دارای ساختار اسپینل می باشد (با توجه به تطابق با نمونه استاندارد JCPDS card No.85-1436). بنابراین، می توان به این نتیجه رسید که پوشش دادن نانوذرات مغناطیسی، تغییر فاز در ساختار نانوذرات سنتزی ایجاد نکرده است. با استفاده از معادله شرر ($D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$)، می توان اندازه نانوذرات را تخمین زد. در این معادله D : اندازه متوسط بلورها، λ : طول موج اشعه ایکس (0.15405 nm)، β : پهنای پیک در نصف ماکزیمم شدت بازتاب بر حسب رادیان برای سطح (۳۱۱) و θ : مربوط به زاویه پراکندگی براگ در پیک (۳۱۱) بر حسب درجه می باشد. با استفاده از این معادله، سایز نانوذرات در محدوده ۵۰ نانومتر محاسبه شده است (۳۴).



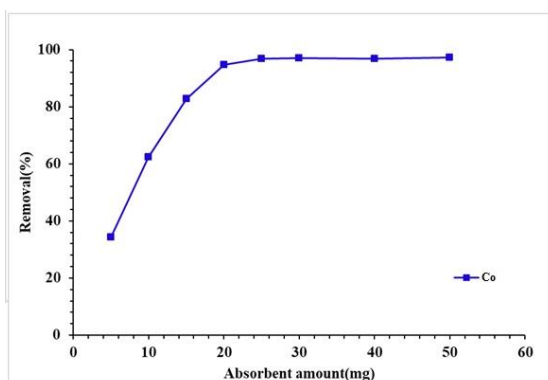
شکل ۷. طیف XRD مربوط به نانو جاذب سنتز شده

مایر ۱۰۰ میلی لیتری و با استفاده از ۲۵ میلی لیتر از محلول یون Co(III) بهینه شد.

شکل ۱۰. تاثیر زمان تماس جاذب بر روی حذف یون کبالت (III) توسط جاذب

بر این اساس، واکنش جذب فلز سنگین کبالت در حضور جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Asc}$ در زمان های مختلف بررسی گردید. همان طور که در شکل فوق مشاهده می شود در زمان ۵ دقیقه میزان جذب ۳۰٪ بوده که به ترتیب با افزایش زمان به ۳۰ دقیقه این میزان به بیش از ۹۳٪ افزایش یافت و با افزایش زمان تغییراتی در راندمان جذب صورت نگرفت. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده بیشترین میزان جذب فلز کبالت توسط نانوجاذب در زمان ۳۰ دقیقه اتفاق می افتد بدین معنی که هر چقدر زمان تماس بیشتر شود میزان جذب نیز بیشتر می گردد ولی بعد از یک زمان مشخص فاکتور زمان تاثیری بر راندمان واکنش ندارد که نشان دهنده زمان بهینه انجام واکنش جذب می باشد.

تاثیر دوز جاذب بر حذف یون کبالت (III) توسط جاذب
بدین منظور جذب کبالت در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، و زمان ۳۰ درجه سانتی گراد در pH برابر ۶ و غلظت $10 \mu\text{g/mL}$ کبالت و دوزهای $10 \mu\text{g/mL}$ تا $80 \mu\text{g/mL}$ جاذب مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۱۱ نمودار بررسی اثر دوز بر جذب یون کبالت (III) توسط جاذب آورده شده است.



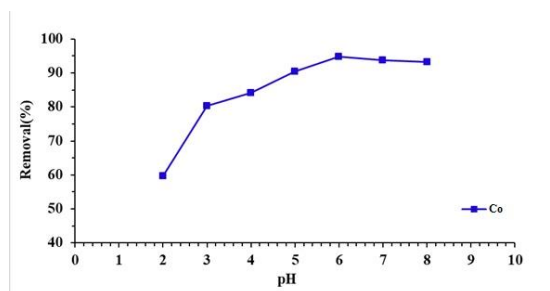
شکل ۱۱. تاثیر مقدار جاذب بر روی حذف یون کبالت (III) توسط جاذب

بنابر سینتیک واکنش های جذب فلزات سنگین و نتایج مطالعات مشابه انتظار می رود با افزایش دوز نانوجاذب سنتزی میزان راندمان جذب فلز کبالت نیز از محلول افزایش یابد (شکل ۱۰).

در میزان دوز $10 \mu\text{g/mL}$ میزان جذب فلز کبالت ۳۳٪ می باشد که با افزایش این میزان به $20 \mu\text{g/mL}$ میزان جذب به بالاتر از ۹۶٪ می رسد ولی از این مقدار دوز جاذب به بعد تغییری در راندمان جذب فلز کبالت صورت نمی گیرد. بنابراین نتایج نشان داد که دوز بهینه برای بیشترین میزان جذب فلز کبالت در حضور نانوجاذب سنتزی $20 \mu\text{g/mL}$ می باشد. این نتایج نشان می دهد که با بالا بردن یک میزان مشخص از دوز جاذب می توان فرآیند جذب را سرعت بخشید اما با پر

تاثیر pH بر روی حذف یون کبالت (III) توسط جاذب

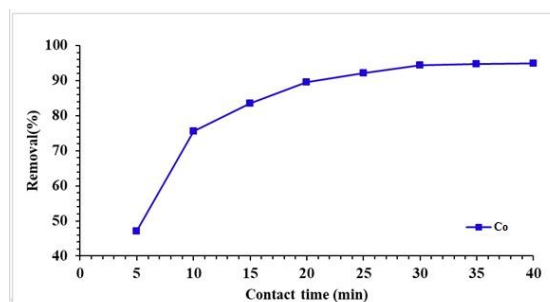
نتایج به دست آمده در محدوده های مختلف pH بر روی حذف یون کبالت (III) توسط جاذب F در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، غلظت $10 \mu\text{g/mL}$ کبالت و زمان ۳۰ دقیقه و دوز $25 \mu\text{g/mL}$ جاذب در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹. تاثیر pH بر روی حذف یون کبالت (III) توسط جاذب

همان طور که شکل ۹ نشان می دهد در $\text{pH}=2$ راندمان جذب توسط نانوجاذب سنتزی ۵۵٪ می باشد که رفته رفته با افزایش pH به ۶ راندمان جذب به بالای ۹۵٪ می رسد و در ادامه میزان جذب در در pH بالاتر کاهش می یابد. بنابراین با توجه به نتایج می توان نتیجه گرفت که بیشترین بازده واکنش جذب فلز کبالت توسط نانوجاذب سنتزی در محدوده بهینه $\text{pH}=6$ می باشد.

تاثیر زمان تماس جاذب بر روی حذف یون کبالت (III) توسط جاذب
در شکل ۱۰ نمودار بررسی اثر زمان بر جذب یون کبالت (III) توسط جاذب در pH برابر ۶ غلظت $10 \mu\text{g/mL}$ کبالت، دوز $25 \mu\text{g/mL}$ نانوجاذب و در زمان های ۵ تا ۶۰ آورده شده است.



جدول ۴-۲ مقایسه شرایط جذب فلزات سنگین توسط نانوجاذب

Metal ion	Langmuir model			Freundlich isotherm		
	$K_L/(L \cdot mg^{-1})$	$q_m/(mg \cdot g^{-1})$	R^2	K_F	n	R^2
Co	0.465	53.191	0.994	20.417	3.975	0.896

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه سنتز نانو جاذب $Fe_3O_4@Asc$ به روش هم رسوبی را با استفاده از داده های طیف نگاری، SEM و آنالیزهای مغناطیسی نمونه تایید کرد و نشان داد که ساختار کروی نانوذرات مغناطیسی حفظ شده و اندازه آنها به طور متوسط ۵۰ نانومتر بوده و کاملاً دارای خاصیت مغناطیسی می باشد.

بررسی فاکتورهای مختلف بر جذب فلزات کبالت و آرسنیک توسط نانوجاذب $Fe_3O_4@Asc$ نشان داد که بهترین شرایط واکنش برای جذب فلز آرسنیک به ترتیب pH برابر ۶، زمان ۴۰ دقیقه و میزان دوز جاذب $25 \mu g/mL$ می باشد و این مقادیر برای جذب فلز کبالت به ترتیب pH ۶، زمان ۳۰ دقیقه و میزان دوز جاذب $20 \mu g/mL$ می باشد. این نانوجاذب سنتزی قابلیت جداسازی آسان از محیط واکنش با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی را نیز داراست که از لحاظ کاربردی بسیار مهم است. نانوجاذب $Fe_3O_4@Asc$ توانایی قابل قبولی در جذب فلزات سنگین کبالت و آرسنیک با بازده بالا و زمان کوتاه، ایمن و دوست دار محیط زیست را از خود نشان می دهد. نتایج بررسی ایزوترم واکنش های جذب نشان داد که مدل لانگمویر برای برازش داده های آزمایشگاهی مناسب می باشد و تایید کننده این است حفرات نانوجاذب توسط آسکوربیک اسید پر شده است که قدرت جذب بالای فلزات توسط این ماده باعث یکنواختی سطح و افزایش جذب فیزیکی جاذب شده است. همچنین، نانوجاذب سنتزی قابلیت جداسازی آسان از محیط واکنش با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی و استفاده مجدد در واکنش های بعدی را نیز داراست که از لحاظ کاربردی و اقتصادی بسیار حائز اهمیت است.

مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده پردازی، روش شناسی و تحلیل داده ها؛ و نگارش نهایی: سهیلا قسامی پور

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

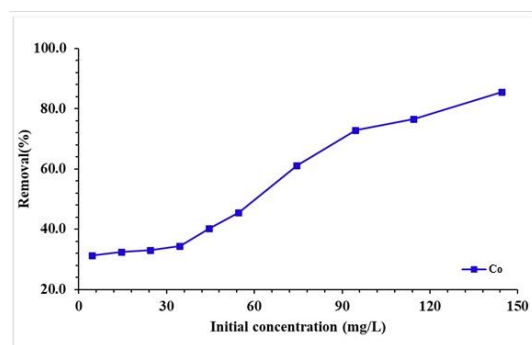
ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش

شدن ظرفیت نانو جاذب در یک دوز مشخص، افزایش دوز تأثیری بر پیشرفت واکنش ندارد.

تأثیر غلظت اولیه یون کبالت بر حذف این یون توسط جاذب

بدین منظور جذب کبالت در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، و زمان ۳۰ دقیقه در pH ۶ و دوز $20 \mu g/mL$ جاذب و غلظت های مختلف یون کبالت از $10-140 \mu g/mL$ مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۱۱ نمودار بررسی اثر غلظت اولیه یون کبالت بر جذب این یون توسط جاذب $Fe_3O_4@Asc$ آورده شده است.



شکل ۱۱. تأثیر غلظت اولیه یون کبالت بر حذف این یون توسط جاذب

مطابق با شکل ۱۱ غلظت های مختلف یون کبالت از $10 \mu g/mL$ تا $140 \mu g/mL$ در واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در غلظت های پایین تر $10 \mu g/mL$ میزان جذب تقریباً ۳۰٪ بود که با افزایش غلظت یون کبالت به $140 \mu g/mL$ جذب به ۸۳٪ افزایش می یابد. بنابراین می توان نتیجه گرفت با افزایش غلظت اولیه یون کبالت میزان جذب آن افزایش می یابد زیرا افزایش میزان یون منجر به افزایش تعداد گروه های فعال سطحی شده که قادر به برقراری پیوند بین فلز سنگین و نانوجاذب مغناطیسی اصلاح شده می باشند.

ایزوترم های تعادلی جذب یون کبالت

ایزوترم های جذب برای توصیف چگونگی برهمکنش و بررسی رابطه تعاملی بین نانو جاذب سنتزی و فلز کبالت با استفاده از مدل های لانگمویر و فروندلیچ بررسی گردید. با توجه به شکل های ۱۲ و ۱۳ و نوع پراگندگی نقاط به دست آمده بروی نمودارهای لانگمویر و فروندلیچ می توان نتیجه گرفت که ایزوترم مطلوب از مدل لانگمویر

		Metal ion			model
		R2	KF	n	R2
		KL/(L·mg-1)	qm/(mg·g-1)		
0.465	53.191	0.994	20.417	3.975	0.896
Co					
0.264	34.722	0.997	10.876	3.484	0.916
As					

ر مطالعه حاضر، فرم‌های رضایت نامه آگاهانه توسط تمامی آزمودنی‌ها تکمیل شد.

تشکر و قدردانی

نویسنده از معاونت پژوهشی دانشگاه مرودشت به خاطر حمایت در انجام کار تحقیقاتی حاضر تشکر و قدردانی می‌کند.

References

1. Alengebawy A, Abdelkhalek ST, Qureshi SR, Wang M-Q. Heavy metals and pesticides toxicity in agricultural soil and plants:

Ecological risks and human health implications. Toxics. 2021;9(3):42.

2. Shih Y-J, Chen Z-S, Chen C-L, Huang Y-H, Huang C-P. Enhancing arsenic (III) removal by integrated electrocatalytic oxidation and electrosorption reactions on nano-textured bimetal composite of iron oxyhydroxide and manganese dioxide polymorphs (α -, γ -, β -, and ϵ - $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$). *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022;317:121757.
3. Ali HMM, Perveen S. Effect of foliar applied triacontanol on wheat (*Triticum aestivum* L.) under arsenic stress: a study of changes in growth, yield and photosynthetic characteristics. *Physiology and Molecular Biology of Plants*. 2020;26:1215-24.
4. Khan FSA, Mubarak NM, Khalid M, Walvekar R, Abdullah EC, Mazari SA, et al. Magnetic nanoadsorbents' potential route for heavy metals removal—a review. *Environmental Science and Pollution*. 2011.06.020.
5. Clavijo-Jordan V, Kodibagkar VD, Beeman SC, Hann BD, Bennett KM. Principles and emerging applications of nanomagnetic materials in medicine. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. 2012;4(4):345-65.
6. Nikbin M, Mollashahi E, Maghsoodlou MT, Lashkari M. An Efficient Procedure for the Synthesis of 2-Arylsubstituted Benzimidazoles Catalyzed by Co (II) Immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{EP@SAA}$ as a Recyclable Nanomagnetic Catalyst. *Organic Preparations and Procedures International*. 2023:1-8.
7. Kharisov BI, Dias HR, Kharissova OV, Vázquez A, Pena Y, Gomez I. Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-aqueous solvents: recent trends. *RSC Advances*. 2014;4(85):45354-81.
8. Karami K, Ramezanpour A, Moradi N, Sillanpää M. Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solutions by magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles functionalized with two different Schiff base ligands. *Journal of Molecular Structure*. 2023;1271:134059.
9. Habila MA, AlOthman ZA, El-Toni AM, Labis JP, Khan A, Al-Marghany A, et al. One-step carbon coating and polyacrylamide functionalization of Fe_3O_4 nanoparticles for enhancing magnetic adsorptive-remediation of heavy metals. *Molecules*. 2018;23(12):2527.
10. Rahmawati R, Permana MG, Harison B, Yuliarto B, Kurniadi D. Optimization of frequency and stirring rate for synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles by using coprecipitation-ultrasonic irradiation methods. *Procedia Engineering*. 2017;170:55-9.
11. Moghanian H, Mobinikhaledi A, Blackman A, Sarough-Farahani E. Sulfanilic acid-functionalized silica-coated magnetite nanoparticles as an efficient, reusable and magnetically separable catalyst for the solvent-free synthesis of 1-amido-and 1-aminoalkyl-2-naphthols. *RSC advances*. 2014;4(54):28176-85.