

## تهیه و شناسایی نانوذرات هیبریدی مگنتیت-پلی ملامین و کاربرد آنها برای حذف یون‌های فلزات سنگین مس و نیکل

محمد علی بداغی فرد<sup>1\*</sup>، مرجان کسبی<sup>1</sup> و مهدیا حمیدی نسب<sup>2</sup>

<sup>1</sup>گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه اراک، اراک، ایران، کنستنتی 38156-88349

<sup>2</sup>پژوهشکده علوم و فناوری‌های نانو، دانشگاه اراک، اراک، ایران

(تاریخ دریافت: 1400/4/19 تاریخ پذیرش: 1400/8/28)

در این پژوهش، با روشی ساده نانوذرات مغناطیسی مگنتیت با پوشش سیلیکا تهیه و لایه پلی ملامین-ترفتالدهید بر روی سطح نانوذرات تثبیت شد و ماده به‌مدت آمده،  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$ ، به عنوان جاذب برای جداسازی یون‌های فلزی  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  استفاده گردید. بیشینه بازده حذف، برای مس 91 و برای نیکل 96 درصد در  $\text{pH} = 7$ ، غلظت 0/05 گرم از جاذب در 50 میلی لیتر محلول و مدت زمان 90 دقیقه به‌دست آمد. نتایج واجذب نشان داد که حدود 90 درصد از نانوذرات بازیابی شدند و کاهش محسوسی در ظرفیت جذب نانوذرات مشاهده نشد. همچنین آزمون شستشو به‌خوبی نشان‌دهنده پایداری بالای جاذب تهیه شده در شرایط اسیدی بود، زیرا پس از مدت زمان 72 ساعت مقدار کمی از آهن وارد حلال شده بود. برتری‌های این روش شامل توانایی حذف مناسب، هزینه کم، قابلیت استفاده مجدد از جاذب و روش جداسازی آسان جاذب می‌باشد.

**کلید واژه:** تصفیه پساب، جذب سطحی، حذف یون، فلزات سنگین، نانوذرات مغناطیسی پوشش‌دار

### مقدمه

بسترهای معدنی جامد و همچنین قابلیت بازیابی آسان از محیط واکنش، این مواد هیبریدی را مورد توجه شیمی‌دانان قرار داده است. استفاده از نانوذرات به عنوان بسترهای جامد علاوه بر قابل بازیابی بودن، به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، باعث افزایش گزینش‌پذیری در این بسترها نیز خواهد شد. با وجود این، کاربرد نانوذرات ناهمگن به دلیل جداسازی سخت از محیط واکنش و از دست رفتن آن‌ها در زمان فرآوری واکنش (صاف کردن یا سانتریفیوژ)، محدود گردیده است. برای غلبه بر این محدودیت، استفاده از نانوذرات مغناطیسی مانند مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) در سال‌های اخیر به دلیل جداسازی آسان از محیط واکنش به‌وسیله یک آهنربای خارجی و پایداری مناسب آنها گسترش یافته است [7-11]. از جمله برتری‌های مگنتیت می‌توان به پایداری بالا، سنتز آسان، نسبت سطح به حجم بالا، سمیت کم، قیمت پایین و همچنین امکان عامل‌دار کردن سطح آن اشاره کرد [9-12]. نانوذرات مغناطیسی می‌توانند با یک پوسته سیلیکاژل پوشیده شده و گروه های Si-OH زیادی را برای بهینه‌سازی یا عامل‌دار کردن‌های متفاوت در اختیار قرار دهند. علاوه بر این، پوشش سیلیکا باعث افزایش پایداری شیمیایی و کلیدی نانوذرات مغناطیسی می‌شوند چرا که تجمع‌پذیری مغناطیسی آن‌ها را کاهش می‌دهد [13] و [14].

استفاده از نانوذرات مغناطیسی کامپوزیتی و عامل‌دار شده برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی در سال‌های اخیر گسترش یافته و چالش‌های آن بررسی شده است [15] و [16]. لیو و همکارانش مولکول‌های هیومیک اسید را بر روی نانوذرات مگنتیت نشاندهنده ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HA}$ ) و از این نانوساختار ب حذف یون‌های سمی جیوه، کادمیم، سرب و مس از محیط آبی استفاده کرده اند [17]. با قرار دادن پلی-استایرن بر روی نانوذرات هماتیت، یک نانوکامپوزیت پلیمری تهیه ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{PS}$ ) و در حذف یون مس مورد مطالعه قرار گرفته است [18]. لیگاند باز شیف بر روی نانوذرات هسته-پوسته مگنتیت/سیلیکا تثبیت Schiff base ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Schiff base}$ ) و برای حذف یون‌های مس، روی و نیکل استفاده شد. این نانوساختار بهترین بازده حذف را در  $\text{pH} = 5$  و در مدت زمان 60 دقیقه از خود نشان داد [19]. نانوذرات

افزایش بیش از حد فعالیت‌های صنعتی در سال‌های اخیر باعث ورود بی‌رویه پساب‌های صنعتی دارای مقادیر فراوانی از فلزات سنگین، به محیط‌زیست شده و می‌تواند تاثیرهای غیرقابل جبرانی بر سلامت انسان، حیوانات و گیاهان داشته باشد. بنابراین جلوگیری از ورود این آلاینده‌ها به زیست‌بوم بسیار ضروری به نظر می‌رسد. توسعه روش‌های ساده و اقتصادی و مقرون به‌صرفه برای تصفیه پساب‌های صنعتی از اولویت‌های اساسی در قرن حاضر می‌باشد. یون‌های فلزات سنگین می‌توانند وارد زنجیره غذایی شده و در بافت‌های نرم بدن نظیر کلیه‌ها و همچنین در بافت‌های سخت بدن مانند استخوان تجمع یابند و باعث بروز اختلال‌های عصبی و زیستی در بدن انسان و موجودات زنده گردند [1] و [2].

فلزات سنگین در پساب صنایع مختلفی مثل صنایع آبکاری فلزات، صنایع پردازش چوب و کاغذسازی، کارخانه‌های مواد رنگی معدنی، پالایشگاه‌های نفت و صنایع شیمیایی، صنایع عکاسی و تولید فیلم، عملیات معدن کاری، دباغی و صنایع چرم، باتری‌سازی، صنایع دارویی، صنایع شیشه و سرامیک و کارخانه‌های ذوب فلزات وجود دارند.

اثرات منفی زیست‌محیطی که فلزات سنگین بر زندگی بشر دارند، موجب توسعه روش‌های حذف یون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های ترسیب، لخته‌سازی، سلول‌های الکتروشیمیایی، تبادل یون، استخراج با حلال، جذب سطحی، اسمز معکوس و روش‌های ریستی اشاره کرد [3-5]. از میان روش‌های موجود، روش جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های گوناگون یک روش سازگار با محیط‌زیست، کم هزینه، و کارآمد برای حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول‌های آبی می‌باشد [6].

در چند سال گذشته، استفاده از بسترهای جامد و تولید مواد هیبریدی آلی-معدنی از اهمیت بالایی برخوردار شده و کاربردهای متنوعی یافته است. امکان عامل‌دار کردن بسترها به همراه پایداری حرارتی و مکانیکی

بالن 100 میلی‌لیتری مخلوط و به مدت 20 دقیقه تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. سپس 1/50 میلی‌لیتر آمونیاک 25% به مخلوط واکنش افزوده و به مدت 20 دقیقه دیگر تحت تابش امواج فراصوت قرار داده شد. در ادامه 1/40 میلی‌لیتر تترااتیل‌ار تئوسیلیکات افزوده و مخلوط واکنش به مدت 12 ساعت در جو نیتروژن در دمای محیط به هم زده شد. رسوب سیاه ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) تشکیل شده، با یک آهن‌ریبا از مخلوط واکنش جدا و چندین مرتبه با آب و اتانول شستشو داده شد و در آن خلاء در دمای 25 درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

### آمین‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ )

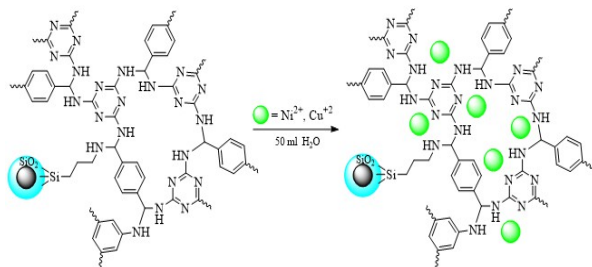
آمینو پروپیل‌دار کردن نانوذرات مغناطیسی سیلیکاپوش بر طبق روش‌های گزارش شده انجام شد [24]. به یک گرم از نانوذرات مغناطیسی سیلیکاپوش در یک بالن ته گرد 100 میلی‌لیتری، 50 میلی‌لیتر تولوئن خشک افزوده شد و مخلوط واکنش تحت تابش فراصوت قرار گرفت تا یک سوسپانسیون همگن ایجاد شود. سپس 9/30 میلی‌مول (2 گرم) 3- آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان اضافه گردید. مخلوط واکنش در جو نیتروژن در دمای 90 درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت بازروانی حلال شد. رسوب به کمک آهن‌ریبا از محلول واکنش جدا و چندین مرتبه با تولوئن شستشو داده شد و در آن خلاء خشک گردید.

### تشکیل پوشش پلی‌ملامین- ترفتالدهید بر روی نانوذرات مغناطیسی ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$ )

در این مرحله، در یک بالن ته گرد 100 میلی‌لیتری، 0/5 گرم  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، 2/73 میلی‌مول (0/30 گرم) ملامین، 3/27 میلی‌مول (0/50 گرم) ترفتالدهید و 20 میلی‌لیتر حلال DMSO با هم مخلوط و مخلوط واکنش در جو نیتروژن به مدت 3 روز در بازروانی حلال به هم زده شد. در پایان، رسوب به کمک آهن‌ریبا از مخلوط واکنش جدا و چندین مرتبه با DMSO داغ شستشو و در آن خلاء خشک گردید.

### بررسی جذب یون‌های مس و نیکل به‌وسیله نانوذرات مگنتیت/سیلیکا/پلی ملامین-ترفتالدهید

مقدار 0/05 گرم جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$  به یک ظرف دارای 50 میلی‌لیتر نمک فلزی با غلظت 50 میلی‌گرم بر لیتر افزوده و به مدت 90 دقیقه با همزن مکانیکی یا همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس نانوذرات به کمک آهن‌ریبا از مخلوط واکنش جدا گردید. 5 میلی لیتر از محلول روبی برداشته شد و غلظت باقی‌مانده یون‌های مس و نیکل توسط دستگاه جذب اتمی اندازه‌گیری گردید (شکل 1).



شکل 1. جذب یون‌های مس و نیکل به کمک نانوذرات



مگنتیت عامل‌دار شده با پلی گلیسرول پر شاخه (MNP-HPG) به عنوان جاذب مغناطیسی و موثر برای حذف یون‌های مس، نیکل و آلومینیم از محیط‌های آبی به کار گرفته شده است [20]. با تثبیت کربوکسی-متیل سلولز بر روی نانوذرات آهن اکسید، نانو ساختار هیبریدی ( $\text{CMC-Fe}_3\text{O}_4$ ) تهیه و در حذف یون‌های سمی سرب استفاده شد [21]. با توجه به پیشینه گفته‌شده و اهمیت کاربرد نانوجاذب‌های کارآمد در حذف آلاینده‌های محیط زیست، در این پژوهش، یک لایه پلی‌ملامین-ترفتالدهید بر روی نانوذرات مغناطیسی مگنتیت پوشش‌دار شده با سیلیکا تثبیت و توانایی آن در حذف یون‌های مس و نیکل بررسی شد.

### بخش تجربی

#### مواد، روش‌ها و دستگاه‌ها

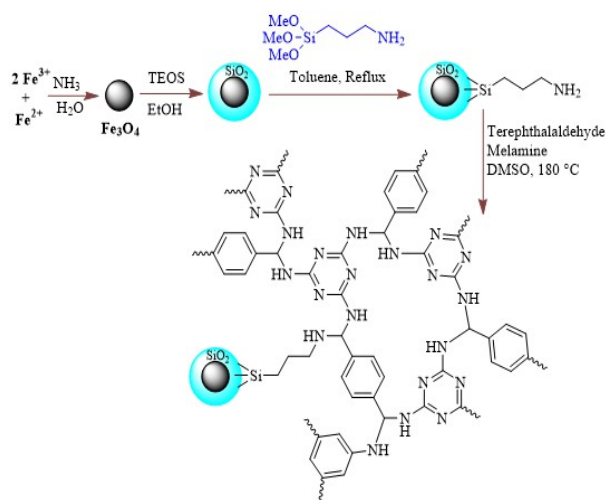
مواد و حلال‌های شیمیایی به‌کار رفته در این پژوهش، از شرکت‌های معتبر مرک و آکروس خریداری و بدون خالص‌سازی استفاده شدند. نقاط ذوب با استفاده از لوله‌های موبین و در یک دستگاه الکتروترمال دیجیتال اندازه‌گیری و بدون تصحیح گزارش شده‌اند. طیف‌های فرسرخ با استفاده از طیف‌سنج FT-IR 5030 و با استفاده از قرص‌های KBr در دانشگاه اراک ثبت شدند. آنالیز عنصری به وسیله دستگاه واریو EL در دانشگاه اراک انجام گرفته است. آنالیز وزن‌سنجی گرمایی و آنالیز گرمایی تفاضلی با استفاده از دستگاه متلر مدل TA4000 و در اتمسفر نیتروژن و با سرعت دمایی 10 درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شدند (مرکز پویش پتروشیمی امام خمینی اراک). الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه فیلیپس (Cu-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.15405$  nm) در محدوده  $2\theta = 20-80^\circ$  ثبت شدند. ویژگی‌های مغناطیسی و منحنی هیستریزیس نمونه با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج کرایوترونیک مدل 7300 ساخت آمریکا و در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی با دستگاه میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی هیتاچی مدل S-4700 در آزمایشگاه رازی کرج انجام شد.

#### سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن

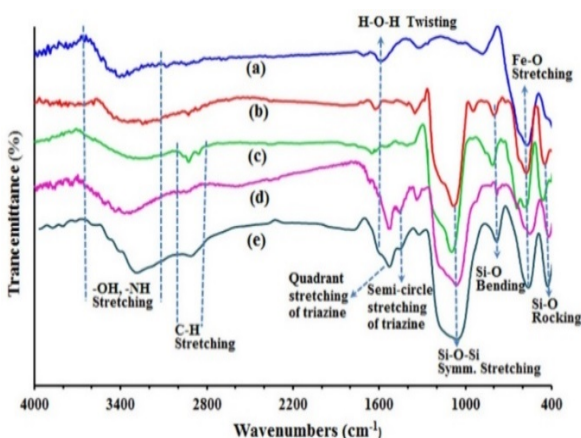
نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با روش هم‌رسوبی شیمیایی تهیه شدند [22]. به‌طور خلاصه، به مقدار 5 میلی‌مول  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0/99 گرم) و 10 میلی‌مول  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2/70 گرم) در یک بالن ته گرد 200 میلی‌لیتری مجهز به یک همزن مغناطیسی، 100 میلی‌لیتر آب مقطر اضافه گردید. مخلوط در جو نیتروژن با دمای 80 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت حرارت داده شد. سپس 10 میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ (25%) به سرعت به مخلوط واکنش افزوده و محلول به مدت یک ساعت دیگر در همین شرایط به هم زده شد. در پایان، مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شد. رسوب سیاه حاصل با یک آهن‌ریبا جدا و با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو داده شد و در آن خلاء با دمای 60 درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

#### تهیه نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید سیلیکاپوش

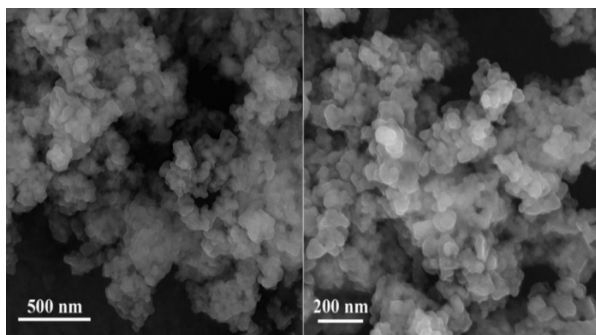
نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  طبق روش استوبر تهیه شدند [23]. به‌طور خلاصه، یک گرم از نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده در مرحله قبل با 40 میلی‌لیتر اتانول و 6 میلی‌لیتر آب مقطر در یک

**بحث و نتیجه گیری**


**شکل 2.** روش تهیه و سنتز جاذب مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2@PMT$



**شکل 3.** طیف‌های زیر قرمز: (a)  $Fe_3O_4$  (b)  $Fe_3O_4/SiO_2$  (c)  $Fe_3O_4/SiO_2-NH_2$  (d)  $Fe_3O_4/SiO_2@PMT$  (e)  $Fe_3O_4@SiO_2@PMT-Cu^{2+}$



**شکل 4.** تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2@PMT$  با مقیاس 200 و 500 نانومتر.

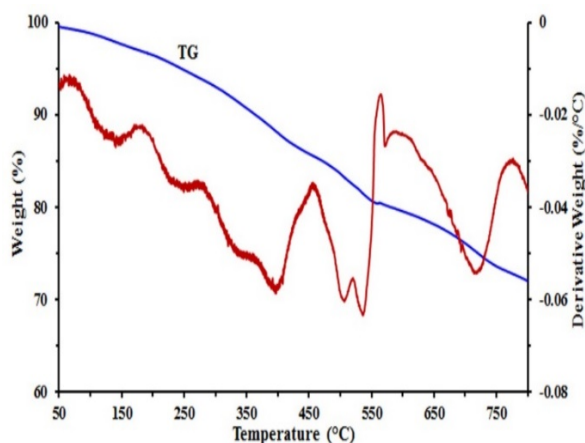
**تهیه و مشخصه یابی جاذب**

آماده سازی نانوذرات مغناطیسی سیلیکاپوش برای تهیه جاذب در شکل 2 نشان داده شده است. نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  با یک روش هم‌رسوبی شیمیایی ساده یون‌های  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  در محلول بازی تهیه شد [22]. پس از آن نانوذرات  $Fe_3O_4$  طبق روش استور با نتر اتیل ارتوسیلیکات پوشش داده شد تا ساختار هسته-پوسته  $Fe_3O_4@SiO_2$  به دست آید [23]. سپس ساختار هسته-پوسته  $Fe_3O_4@SiO_2$  با 3-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان از طریق ایجاد پیوند کوالانسی با گروه‌های آزاد OH که در سطح نانوذرات قرار گرفته اند، پیوند می‌یابد [24]. در مرحله بعد تثبیت پلی‌ملامین-ترفتالدهید (PMT) بر روی نانوذرات آمین-دار شده  $(Fe_3O_4@SiO_2-NH_2)$  با واکنش تراکمی پلیمری شدن انجام گرفت [25 و 26]. جاذب سنتز شده مگنتیت/سیلیکا/پلی‌ملامین-ترفتالدهید با طیف‌سنجی زیرقرمز، پراش پرتو X، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز حرارتی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و مغناطیس‌سنجی نمونه مرتعش مشخصه‌یابی شد.

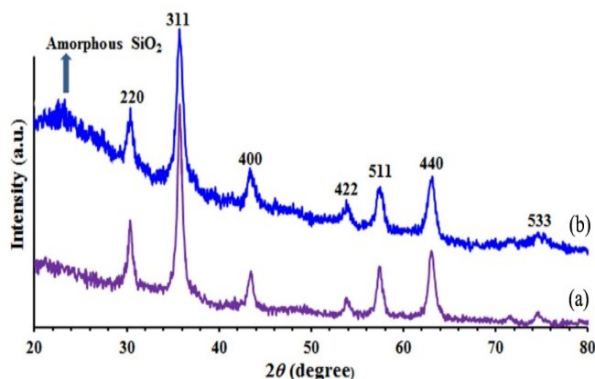
طیف‌های زیرقرمز مربوط به نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید  $(Fe_3O_4)$  (a)، نانوذرات مغناطیسی سیلیکاپوش  $(Fe_3O_4@SiO_2)$  (b)، نانوذرات مغناطیسی آمین‌دار شده  $(Fe_3O_4@SiO_2-NH_2)$  (c) و  $Fe_3O_4@SiO_2@PMT$  (d) در شکل 3 در محدوده 400 تا  $cm^{-1}$  4000 نشان داده شده است. طیف زیرقرمز مگنتیت (طیف a) مشابه طیف  $Fe_3O_4$  در منابع می‌باشد [20 و 21]. ارتعاش‌های کششی پیوند Fe-O در ناحیه  $cm^{-1}$  569 حضور نانو ذره  $Fe_3O_4$  را تایید می‌کند [21]. ارتعاش‌هایی که در ناحیه 800، 945، 1080  $cm^{-1}$  مشاهده می‌شوند مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن، کششی نامتقارن، حالت خمشی و تاب خورده گروه Si-O-Si می‌باشند (طیف b) [20]. وجود این نوارها نشان‌دهنده تشکیل لایه سیلیس در اطراف نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید می‌باشد. نوار پهن مشاهده شده در محدوده 3200 تا  $cm^{-1}$  3500 مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های OH متصل به Si (Si-OH) می‌باشد. نوار ضعیف موجود در  $cm^{-1}$  1620 مربوط به ارتعاش چرخشی گروه H-O-H جذب‌شده در سطح سیلیکا است. حضور گروه‌های آلکیل متصل در  $cm^{-1}$  2854 در طیف‌های c و d (شکل 3) تایید شده است که نشان‌دهنده اتصال موفقیت‌آمیز گروه‌های عاملی به سطح نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  است. در طیف d، نوار در ناحیه  $cm^{-1}$  1352 مربوط به کشش‌های شبه چرخشی و کشش چهارتایی حلقه تری‌ازول می‌باشد.

اندازه و ریخت نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2@PMT$  به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود نانوذرات هیبریدی  $Fe_3O_4@SiO_2@PMT$  به‌طور میانگین اندازه 30-50 نانومتر داشته و شکل ذرات شبه کروی می‌باشد. بنابراین با توجه به اندازه کوچک ذرات، نسبت سطح به حجم این ذرات بیشتر بوده و در نتیجه سطح تماس این ذرات، با واکنشگرها بیشتر شده و نقش جاذب را به خوبی ایفا می‌کنند (شکل 4).

نتایج به دست آمده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات جاذب قبل و پس از جذب یون‌های مس در شکل 5 به‌طور واضح نشان می‌دهد که عنصر Cu در جاذب حضور دارد. همچنین، این آنالیز حضور عناصر Si، N، O، Fe را نشان می‌دهد. شدت بیشتر پیک مربوط به



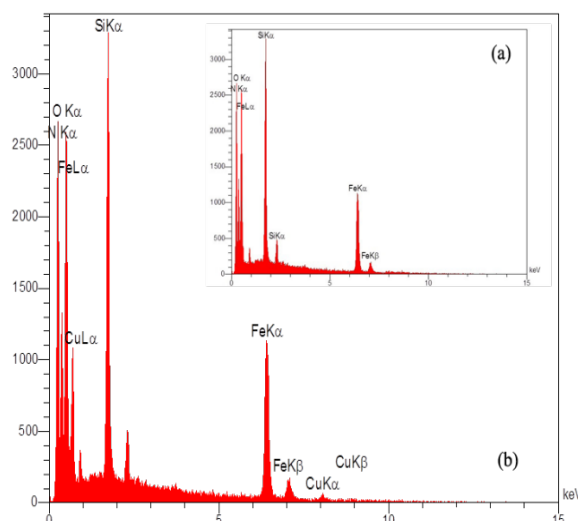
شکل 6. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی و وزن‌سنجی حرارتی تقاضلی جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$



شکل 7. الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a) و  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$  (b) نانوجاذب

که می‌توانند به سطوح (220)، (311)، (400)، (422)، (511)، (440)، (533) در  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  نسبت داده شوند، این نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات به دست آمده  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  موجود در ترکیب خالص و دارای ساختار اسپینل است و به خوبی با نمونه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  استاندارد (JCPDS card No.85-1436) همخوانی دارند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت فرآیند پوشش‌دار کردن باعث تغییر فاز نانوذرات آهن نشده است. پیک پهن در  $2\theta=20-27^\circ$  در قسمت (b) شامل فاز سیلیکای بی‌شکل در سطح نانوذرات مغناطیسی مگنتیت سیلیکاپوش می‌باشد.

از پیک 311 در الگوی پراش پرتو ایکس و از معادله شرر استفاده شد که در آن  $D$  اندازه متوسط بلورک،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس استفاده شد که در آن  $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$  (برای تخمین اندازه بلورک‌های نانوذرات مغناطیسی استفاده شد که در آن  $D$  اندازه متوسط بلورک،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس  $(0.154\text{nm})$ ،  $\beta$  نشان دهنده پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک بیشینه 311 با واحد رادیان و  $\theta$  زاویه براگ پیک (311) با واحد درجه است. با استفاده از معادله شرر و پهنای پیک 311 در  $2\theta=35/7^\circ$  اندازه بلورک-های نانوذرات مغناطیسی 17 نانومتر محاسبه شد که این اندازه از اندازه



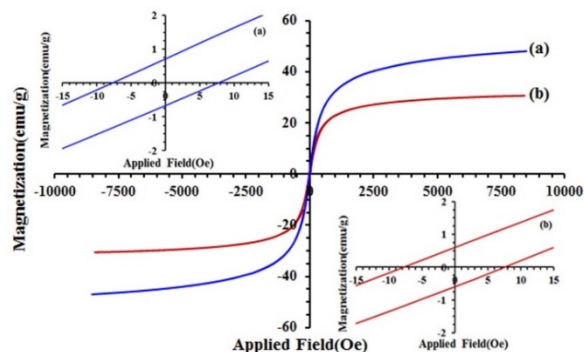
شکل 5. طیف پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به (a) نانوذرات جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$  (b) نانوذرات جاذب پس از جذب یون مس ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}-\text{Cu}^{2+}$ ).

Si در مقایسه با پیک Fe نشان می‌دهد نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  توسط لایه سیلیکا پوشیده شده‌اند. بر اساس این آنالیزها می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$  با موفقیت سنتز و مس به خوبی جذب این نانوذرات شده است.

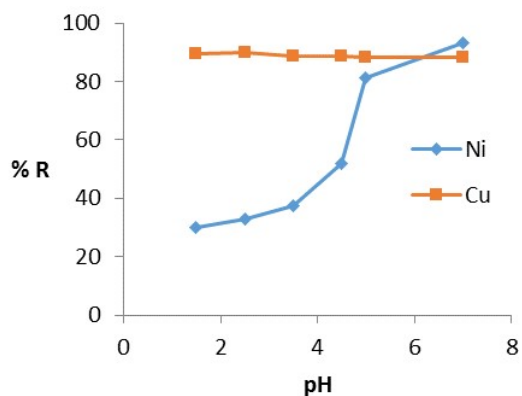
پایداری جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$  به وسیله آنالیز وزن‌سنجی حرارتی و وزن‌سنجی حرارتی تقاضلی تعیین شد. همان‌طور که در شکل 6 مشاهده می‌شود، جاذب مغناطیسی در نمودار وزن‌سنجی حرارتی، چندین مرحله کاهش وزن دارد. در مرحله اول، جاذب مغناطیسی حدود 6 درصد از وزن خود را در دمای کمتر از  $260^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد طی دو مرحله از دست می‌دهد. این کاهش وزن مربوط به حذف حلال، حذف آب و حذف گروه‌های هیدروکسی است که به صورت فیزیکی و شیمیایی جذب سطح شده بودند. مرحله دوم، کاهش وزن در محدوده دمای  $260^\circ\text{C}$  تا نزدیک  $550^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد است (حدود 14%) که مربوط به تجزیه لایه آلی در نانوذرات می‌باشد. بنابراین با توجه به این کاهش وزن،  $0.14$  گرم ماده آلی روی یک گرم از جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$  قرار گرفته است. علاوه بر این منحنی وزن‌سنجی حرارتی تقاضلی نشان می‌دهد که تجزیه ساختار آلی عمدتاً در دمای  $380^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد رخ داده است. بنابراین نانوجاذب مغناطیسی در اطراف یا کمتر از  $300^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد پایدار می‌باشد. به احتمال زیاد، نانوذرات و سیلیکا در دمای بالاتر از  $550^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد تغییر ساختاری پیدا می‌کنند و پیوندهای شبکه‌ای تخریب می‌گردند.

از آنالیز پراش پرتو ایکس برای بررسی بلورینگی نانوذرات مغناطیسی آهن عامل‌دار شده، استفاده شد (شکل 7). الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات تهیه‌شده با ساختار پوسته-هسته مربوط به (a) مگنتیت و (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، الگوی پراش پرتو ایکس ذرات سنتز شده 7 پیک مشخص در  $2\theta=30/4, 35/7, 43/3, 53/9, 57/3, 63, 74/5^\circ$  را نشان می‌دهد

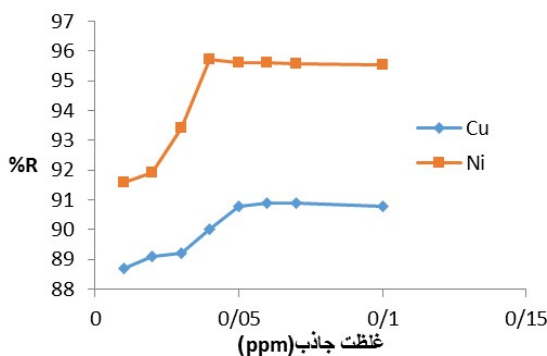
موضوع به تجمع یافتن نانوذرات و کاهش سطح فعال نانوجاذب برمی گردد [20 و 21]. از نگاهی دیگر، با افزایش بیشتر مقدار جاذب، ظرفیت



شکل 8. نمودار هیستریزیس ویژگی‌های مغناطیسی و نمودار هیستریزیس باز شده نانوذرات (a) مگنتیت  $Fe_3O_4$  و (b) نانوذرات جاذب  $Fe_3O_4@SiO_2@PMT$ .



نمودار 1. بررسی اثر pH بر درصد حذف یون‌های  $Ni^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  (جرم جاذب 0/05 گرم، غلظت 50 ppm، زمان تماس 90 دقیقه).



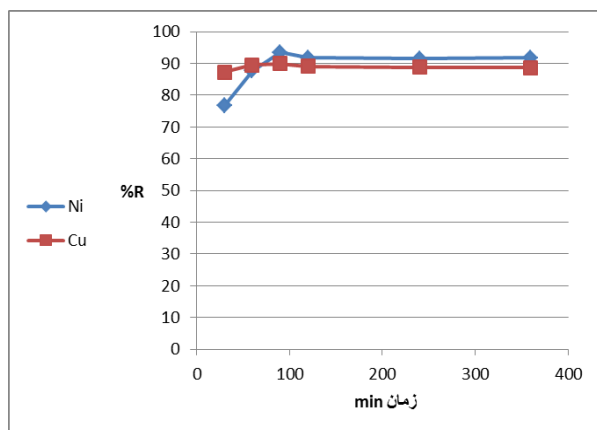
نمودار 2. بررسی اثر جرم جاذب بر حذف یون‌های  $Ni^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  (برای نمونه‌های مس و نیکل pH برابر 7، غلظت مس و نیکل 50 ppm، زمان تماس 90 دقیقه).

نانوذرات مشاهده شده در تصاویر FE-SEM هم کوچکتر می‌باشد. ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات به وسیله ارتعاش مغناطیسی نمونه انداز مگیری شد. شکل 8، منحنی‌های مغناطیسی نانوذرات را در دمای اتاق نشان می‌دهد که شامل نمودار مغناطیس شدگی (M) بر حسب میدان مغناطیسی اعمال شده (H) (منحنی M-H یا منحنی پسماند) نانوذرات  $Fe_3O_4$  (منحنی آبی) و نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2@PMT$  (منحنی قرمز) می‌باشد. بزرگنمایی منحنی‌های پسماند در بالا و پایین تصویر اصلی نمایش داده شده است. منحنی پسماند اطلاعات مهمی را درباره ویژگی‌های مغناطیسی مواد از جمله اشباع‌شدگی مغناطیسی،  $M_S$ ، پسماند مغناطیسی،  $M_r$ ، و اداوندگی،  $H_C$ ، فراهم می‌کند. پسماند مغناطیسی نمونه می‌تواند در میدان با قدرت بالا تا  $8000 \text{ (Oe)}$  به طور کامل اشباع گردد و اشباع‌شدگی مغناطیسی نمونه‌ها با توجه به تشکیل یک پوسته سیلیس در اطراف نانوذره  $Fe_3O_4$  به عنوان هسته از 30/1 تا  $48/2 \text{ emug}^{-1}$  تغییر می‌کند. منحنی پسماند رفتار ابرپارامغناطیس برای ذرات  $Fe_3O_4@SiO_2@PMT$  و  $Fe_3O_4$  نشان می‌دهد که در آن پسماند مغناطیسی  $M_r$  و اداوندگی  $H_C$  نزدیک به صفر می‌باشد ( $H_C = 8, 7/5 \text{ Oe}$ ،  $M_r = 0/60 \text{ emug}^{-1}$  و  $0/75 \text{ emug}^{-1}$ ). همچنین جاذبه زیاد بین نانوذرات و یک آهن‌ربای قوی نشان از قدرت مغناطیسی نانوذرات دارد.

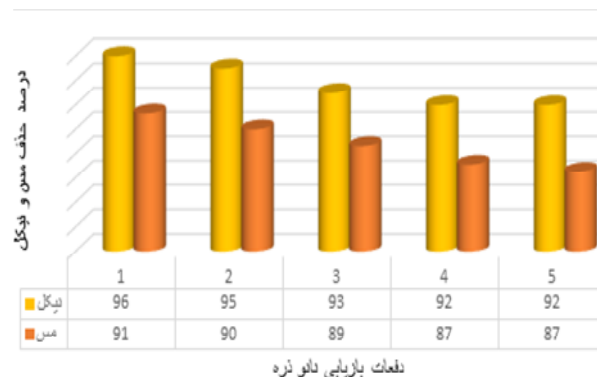
### بررسی عوامل موثر بر جذب

بررسی اثر pH. در جذب فلزات سنگین با جاذب، pH یکی از مهمترین سنج‌های آزمایشگاهی است [27]. از طرفی برای گزارش ظرفیت جذب با جاذب‌ها، pH نمونه باید به دقت گزارش شود. با تغییر pH، جذب فلزات با جاذب‌ها نیز به طور برجسته تغییر می‌کند. برای کارهای مقایسه‌ای، آزمایش‌ها باید در pH یکسان انجام شود [28]. هدف از انجام این آزمایش این است که pH بهینه برای جذب یون فلزی پیدا شود، به طوری که در آن pH بیشترین جذب با جاذب مشاهده شود. همان‌طور که در نمودار 1 دیده می‌شود، بازده حذف یون مس وابستگی زیادی به pH محیط ندارد. از طرف دیگر در pH برابر 7، بیشینه بازده حذف نیکل اتفاق می‌افتد. با کاهش pH جذب به مقدار قابل توجهی در مورد یون نیکل کاهش می‌یابد. در pH پایین، یون‌های فلزی و پروتون با هم برای قرار گرفتن بر روی جایگاه‌های پیوندی در رقابت هستند. در این رقابت به دلیل اینکه تعداد پروتون‌ها نسبت به یون‌های فلزی بیشتر است، پروتون‌ها پیروز شده و سطح جایگاه فعال را اشغال و پروتونه و از برهم‌کنش فلز با جاذب جلوگیری می‌کنند و مانع تفکیک گروه‌های عاملی سطح جاذب می‌شوند [29]. در pH‌های خیلی پایین، همه جایگاه‌های پیوندی پروتونه می‌شوند. بنابراین، در ابتدا جذب فلز بر روی سطح جاذب بسیار کم است اما با افزایش pH، تعداد پروتون‌ها برای رقابت کاهش و در نتیجه میزان جذب افزایش می‌یابد [30].

بررسی اثر غلظت (مقدار) جاذب. بررسی نتایج حاصل از آزمایش‌ها، نشان می‌دهد که در هر دو یون فلزی، با افزایش غلظت جاذب بازده حذف افزایش و ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت جاذب، به دلیل افزایش سطح تماس جاذب با یون‌های فلزی و در دسترس بودن تعداد جایگاه‌های آزاد بیشتر جاذب، بازده جذب افزایش می‌یابد. وقتی مقدار نانوجاذب از یک مقدار مشخص (0/05 گرم) بیشتر می‌شود، بازده جذب دیگر افزایش نمی‌یابد و حتی کاهش هم نشان می‌دهد. دلیل این



**نمودار 3.** بررسی اثر زمان تماس بر درصد حذف یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  (جرم نانوجاذب 0/05 گرم، غلظت 50 ppm، pH برابر 7).



**نمودار 4.** بازایی نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$  و استفاده دوباره از آن برای جذب یون‌های فلزی.

### سپاسگزاری

از حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه اراک برای حمایت مالی از پژوهش حاضر سپاسگزار می‌گردم.

### مراجع

- 1) D.Q. Melo, V.O.S. Neto, J.T. Oliveira, A.L. Barros, E.C.C. Gomes, G.S.C. Raulino, E. Longuinotti, R.F. Nascimento, J. Chem. Eng. Data. 58(2013) 798.
- 2) N. Samadi, F. Akhgari, M. Akhgari, M.A. Akbarlo, Chem. Res. 2 (2020) 153.
- 3) G. Reza Mahdavinia, E. Shokri, J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 1578.

جذب کاهش می‌یابد زیرا با افزایش مقدار جاذب، تعداد جایگاه‌های جذبی غیر اشباع افزایش می‌یابد.

**بررسی اثر زمان.** بررسی نتایج آزمایش‌ها در مورد هر دو یون نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، بازده و ظرفیت جذب افزایش پیدا کرده است. در ابتدا سرعت جذب زیاد بوده و سپس کندتر شده و در پایان به مقدار ثابتی میل می‌کند. به طوری که افزایش بیشتر زمان تأثیری بر بازده حذف ندارد. در مورد یون  $\text{Cu}^{2+}$  در زمان 60 دقیقه فرآیند جذب کامل می‌گردد ولی کامل شدن فرآیند جذب یون نیکل  $\text{Ni}^{2+}$  در مدت زمان 90 دقیقه روی می‌دهد.

### واجذب فلزات سنگین و بازیابی نانوجاذب

استفاده دوباره از جاذب پس از جذب یون‌های فلزی برای صرفه‌جویی و کاهش هزینه‌ها در مقیاس بالا بسیار حائز اهمیت است. از سوی دیگر یافتن مواد بازیاب‌شونده با بازده بالا، قیمت مناسب، عدم تولید مواد مخرب محیط زیست بسیار مهم است. واجد فلزات سنگین از نانوجاذب با افزودن 10 میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید (0/1 M) به نانوجاذب و هم زدن به مدت 15 دقیقه و همچنین قرار گرفتن در تابش امواج ریزموج به مدت 2 دقیقه صورت گرفت. نتایج واجد نشان داد که بیشتر نانوذرات بازیابی شدند و نانوجاذب بازیابی‌شده، توانایی جذب مناسبی برای یون‌های نیکل و مس دارد. این آزمایش تا 5 بار تکرار گردید و کاهش محسوسی در ظرفیت جذب نانوذرات جاذب مشاهده نشد (نمودار 4).

### آزمون شستشو

این آزمون برای سنجش پایداری نانوذرات در شرایط اسیدی انجام گرفت. طبق نتایج به‌دست آمده در محلول یک مولار HCl، غلظت آهن بعد از 24 ساعت، 4/90 ppm و بعد از 72 ساعت، 6/60 ppm- باشد، که این نشان‌دهنده پایداری خوب نانوذرات در شرایط اسیدی است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، ماده  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PMT}$  به عنوان یک نانوجاذب مغناطیسی هیبریدی سنتز و شناسایی شد و از آن برای حذف یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  از محلول‌های آبی استفاده گردید. بیشینه بازده حذف، برای مس 91 درصد و برای نیکل 96 درصد به‌دست آمد. تأثیر سنجه‌های مختلف از جمله اثر pH، مدت زمان واکنش و غلظت جاذب، بر بازده حذف بررسی شد. بیشترین بازده حذف مس و نیکل در شرایط بهینه در pH = 7، غلظت 0/05 گرم از جاذب و مدت زمان 90 دقیقه به‌دست آمد. نتایج واجد نشان داد که حدود 90 درصد از نانوذرات بازیابی شدند و کاهش محسوسی در ظرفیت جذب نانوذرات مشاهده نشد. همچنین آزمون شستشو به‌خوبی نشان‌دهنده پایداری خوب جاذب تهیه شده در شرایط اسیدی است، زیرا پس از مدت زمان 72 ساعت مقدار کمی از آهن وارد محلول می‌شود. با توجه به جداسازی آسان نانوذرات مغناطیسی از محلول‌های آبی با یک میدان مغناطیسی خارجی، می‌توان از این نانوذرات به‌عنوان یک جایگزین مناسب به‌جای جاذب‌های متداول جهت حذف سریع و موثر یون‌های مس و نیکل از محلول‌های دارای یون‌های این فلزات استفاده کرد.



- 17) J.-F. Liu, Z.-S. Zhao, G.-B. Jiang, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6949.
- 18) E. Fallah Talooki, M. Ghorbani, A.A. Ghoreyshi, *Polym. Eng. Sci.* 55 (2015) 2735.
- 19) Sh. Moradinasab, M. Behzad, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 4028.
- 20) F. Almomani, R. Bhosale, M. Khraisheh, A. kumar, T. Almomani, *Appl. Surf. Sci.* 506 (2020) 144924.
- 21) H. Fan, X. Ma, S. Zhou, J. Huang, Y. Liu, Y. Liu, *Carbohydr. Polym.* 213 (2019) 39.
- 22) K. Can, M. Ozmen, M. Ersoz, *Colloids Surf. B Biointerfaces* 71 (2009) 154.
- 23) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62.
- 24) T. Zeng, L. Yang, R. Hudson, G. Song, A. R. Moores, C. J. Li, *Org. Lett.* 13 (2010) 442.
- 25) S. Sadjadi, M. Malmir, G. Lazzara, G. Cavallaro, M. M. Heravi, *Sci. Rep.* 10 (2020) 2039.
- 26) A. Mobinikhaledi, H. Moghanian, S.M.B. Hoseini Ghazvini, A. Dalvand, *J. Porous Mater.* 25 (2018) 1123.
- 27) F. Pagnanelli, A. Esposito, L. Toro, F. Vegliò, *Water Res.* 37 (2003) 627.
- 28) P.S. Bryant, J.N. Petersen, J.M. Lee, T.M. Brouns, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34-35 (1992) 777.
- 29) S. Schiewer, B. Volesky, *Env. Sci. Technol.* 29 (1995) 3049.
- 30) A. Esposito, F. Pagnanelli, A. Lodi, C. Solisio, F. Vegliò, *Hydrometallurgy* 60 (2001) 129.
- 4) G.R. Mahdavinia, S. Hasanpour, L. Behrouzi, H. Sheykhloie, *Starch* 68 (2016) 188.
- 5) F. Fu, Q. Wang, *J. Environ. Manag.* 92 (2011) 407.
- 6) F. Ma, R. Qu, C. Sun, C. Wang, C. Ji, Y. Zhang, P. Yin, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 792.
- 7) S. Rostamnia, M. Amini, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2405.
- 8) J. Safari, Z. Abedi-Jazini, Z. Zarnegar, M. Sadeghi, *J. Nanoparticle Res.* 17 (2015) 495.
- 9) V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.-M. Basset, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3036.
- 10) A. Rostami, B. Tahmasbi, F. Abedi, Z. Shokri, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 378 (2013) 200.
- 11) J. Wei, Y. Li, L. Zou, *Sci. Adv. Mater.* 9 (2017) 1693.
- 12) A. Rostami, B. Tahmasbi, H. Gholami, H. Taymorian, *Chin. Chem. Lett.* 24 (2013) 211.
- 13) A.L. Morel, S.I. Nikitenko, K. Gionnet, A. Wattiaux, J. Lai-Kee-Him, C. Labrugere, B. Chevalier, G. Deleris, C. Petibois, A. Brisson, M. Simonoff, *ACS Nano* 2 (2008) 847.
- 14) Y. Leng, K. Sato, Y. Shi, J. G. Li, T. Ishigaki, T. Yoshida, H. Kamiya, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 16681.
- 15) R. Vidu, E. Matei, A. M. Predescu, B. Alhalaili, C. Pantilimon, C. Tarcea, C. Predescu, *Toxics* 8 (2020) 1.
- 16) J. Yang, B. Hou, J. Wang, B. Tian, J. Bi, N. Wang, X. Li, X. Huang, *Nanomater* 9 (2019) 1.