

بررسی نانوذره‌های مغناطیسی پوشش داده شده با SBA-15 و گروه‌های عاملی آمین‌دار به منظور جداسازی فلزهای Fe^{3+} و Cr^{4+} از محلول‌های آلوده به فلزهای سنگین

عزیز باباپور*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

آیت نوری

گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

چکیده: جداسازی به صرفه فلزهای سنگین از پساب‌های صنعتی، یکی از موضوع‌های بسیار مهم در مطالعه‌های امروزی برای حفظ محیط‌زیست می‌باشد. در این پژوهش، نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 با استفاده از مزوروزنه SBA-15 که سطح مؤثر بسیار بالایی دارند، پوشش داده شد و با استفاده از لیگاندهای نیتروژن‌دار، عامل دار شدند و برای جداسازی فلزهای سنگین از پساب، مورد استفاده قرار گرفتند. نانوذره‌های مگنتیت با استفاده از روش رسوبی و موج فراصوت سنتز شدند و سپس با روش کلونیدی، لایه‌ای از SBA-15 بر روی نانوذره‌های مغناطیسی نشانده شد و در مرحله بعدی سطح و درون روزنه‌های مزوروزنه با ۳-N-تری متوکسی سیلیل) پروپیل اتیلن دی آمین عامل دار شد. برای بررسی ویژگی‌های نانوکامپوزیت، از آنالیزهای FT-IR، TGA، SEM، XRD و BET استفاده شد. این نانوجاذب روزنه‌دار برای جداسازی فلزهای Fe^{3+} و Cr^{4+} مورد مطالعه قرار گرفت. نتیجه‌های پژوهش نشان داد که با مقدارهای دلخواهی می‌توان این فلزها را توسط این نانوجاذب از پساب جداسازی کرد. از برتری‌های این نانوجاذب متخلخل می‌توان به ویژگی مغناطیسی، سادگی در بازیافت، کارایی بالا و مقاومت گرمایی بالا اشاره کرد.

کلمات کلیدی: نانوجاذب روزنه‌دار SBA-15، نانوذره‌های مغناطیسی، لیگاندهای نیتروژن‌دار، جداسازی، پساب

KEYWORDS: Core-shell nanostructure; Nano porous Fe_3O_4 @SBA-15; Magnetic nanoparticles; Separation; Wastewater

مقدمه

به بیش از ۴۰۰۰ برابر رسیده است [۴-۱]. تماس با فلزهای سنگین می‌تواند موجب اختلال‌های عصبی، پیری سلولی، نارسایی کبدی، نارسایی کلیوی و سرطان‌زایی شود [۵]. بنابراین استفاده از مواد

حضور برخی از فلزهای سنگین در زیست‌بوم‌های آبی، تهدید بزرگی برای بشریت و زندگی موجودهای زنده به شمار می‌رود. سطح جهانی آلودگی محیطی به فلزهای سنگین در طی ۱۵۰ سال گذشته

*E-mail: Babapoor2006@yahoo.com, babapoor@uma.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

۶/۴ نانومتر متغیر می‌باشند که در مقایسه با MCM-41 از پایداری مکانیکی و هیدروترمالی بالایی برخوردار هستند. سطح درونی این مزوروزنه‌ها از ۴۰۰ تا ۹۰۰ مترمربع در هر گرم متغیر می‌باشند که این برتری باعث می‌شود این مواد از اهمیت بالایی برخوردار باشند که کاربرد بالایی در جذب، واجذب و تثبیت گروه‌های گوناگون بر سطح را دارا باشد و همچنین می‌توان آن‌ها را به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار داد [۱۲].

به‌تازگی ادغام سیلیکات عامل‌دار شده با نانوذره‌های مغناطیسی که به شکل متخلخل در اطراف نانوذره‌های مغناطیسی پوشش داده می‌شوند نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی را به وجود می‌آورد که توجه و علاقه زیادی برای کاربردهای عملی در علم نانو به دست آورده است که برتری‌های هر یک از مواد یادشده را دارا هست. این نوع از نانوساختارهای مغناطیسی، برتری‌های ویژه‌ای دارند که به جداسازی سادگی آن‌ها از بستر واکنش می‌توان اشاره کرد که با یک میدان مغناطیسی بیرونی به سادگی از محیط واکنش استخراج می‌شود، این راهکار در مقایسه با راهکارهای دیگر که به روش‌های ویژگی جداسازی نیاز دارد و از حلال‌های گوناگون برای استخراج استفاده می‌کنند به صرفه‌تر است [۱۴، ۱۳].

شوگو وانگ و همکاران از نانوذره‌های مغناطیسی پوشش داده شده با SBA-15 برای جداسازی یون‌های پالادیوم +۲ استفاده کردند. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که این نانوکامپوزیت برای جداسازی یون‌های پالادیوم بسیار مناسب می‌باشند [۱۵]. در پژوهشی دیگر، جیانگ وانگ و همکاران از نانوذره‌های مغناطیسی پوشیده شده با سیلیکات و عامل‌دار شده با گروه‌های عاملی آمین‌دار برای جداسازی فلزهای سنگین از جمله پالادیوم +۲، کادمیوم +۲ و مس +۲ استفاده کردند. نتیجه‌های این پژوهش، نشان داد که این نانوذره‌ها برای جداسازی فلزها مفید بوده و قابل بازیافت می‌باشند [۱۶]. نانوذره‌های SBA-15 عامل‌دار شده با تیول، توسط ژانولینگ لی و همکاران برای جداسازی فلزهای سنگین جیوه +۲ و پالادیوم +۲ مورد استفاده قرار گرفت، این نانوذره‌ها با استفاده از موج فراصوت در محیط اسیدی بازیابی شده و دوباره مورد استفاده قرار گرفت [۱۷].

با وجود پژوهش‌های گوناگون، تا به حال پژوهشی در مورد نانوذره‌های مغناطیسی پوشیده با SBA-15 صورت نگرفته است. در این پژوهش، نانوذره‌های مغناطیسی با استفاده از آهن (II) و آهن (III) به روش هم‌رسوبی تولید و سپس توسط پوشش‌های سیلیکاتی روزنه‌دار SBA-15 با روش سل-ژل پوشش داده شد. برای اثبات روزنه‌دار شدن سطح پوششی نانوذره‌های با سیلیکات از آنالیزهای XRD و نیتروژن جذب-واجذب (BET)

پالایند آبه‌های دارای فلزهای سنگین، بسیار موردتوجه است. در این میان، مواد متخلخل با اندازه روزنه‌ها در بازه ۱ الی ۱۰۰ نانومتر (مواد نانوروزنه) به دلیل دارا بودن ویژگی‌های یگانه‌ای مانند مساحت بالا، نفوذپذیری در برابر سیالات، ویژگی شکل‌گزینی، قابلیت کنترل اندازه روزنه‌ها در جریان سنتز، قابلیت تغییر ویژگی‌های سطحی با استفاده از فرایندهای گوناگون اصلاح و تغییر ساختار روزنه‌ها توجه زیادی را در مجامع علمی و صنعتی از جمله فرایندهای جذب سطحی به خود اختصاص داده است. بنابراین افزایش کارایی یک بستر برای جذب فلزهای سنگین، با افزایش سطح نانوکامپوزیت از چالش‌های مهم در علم شیمی و مهندسی شیمی می‌باشد. نانوذره‌های مغناطیسی یکی از موضوع‌های جالب برای پژوهش در بازه گسترده‌ای از رشته‌ها از جمله سیال‌های مغناطیسی [۶]، کاتالیست‌ها [۷]، زیست‌فناوری و زیست‌پزشکی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی [۸] و ذخیره داده‌ها [۹] می‌باشد. امروزه روش‌های مناسبی برای سنتز و تهیه نانوذره‌های مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، Fe_3O_4 و نانوذره‌های کبالت و ... از مواد اولیه متنوع و گوناگون توسعه یافته است. از انواع نانوذره‌های مغناطیسی به طور کلی می‌توان به چهار نوع اشاره کرد: ۱) فلزهایی مانند Fe، Co و Ni ۲) آلیاژها مانند FePt_3 و FePt ۳) اکسیدهای فلزی مانند FeO ، Fe_2O_3 و Fe_3O_4 ۴) فریت‌ها مانند CoFe_2O_4 و MnFe_2O_4 . در بین چهار دسته بالا، اکسیدهای فلزی به‌ویژه اکسیدهای آهن بیش‌ترین کاربرد و ویژگی مغناطیسی را دارند، به همین دلیل، بیش‌تر مطالعه‌های پیرامون ذره‌های مغناطیسی اکسیدهای آهن می‌باشد. در میان اکسیدهای آهن نیز Fe_3O_4 (مگنتیت) و $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (مگمیت) بیش‌تر مورد توجه هستند، زیرا نانوذره‌های کوچک‌تر FeO نسبت به اکسیژن بسیار حساس می‌باشند [۱۰].

مواد متخلخل نقش بسیار مهمی را در سال‌های اخیر در تجارت صنعتی یافته‌اند به طوری که سالیانه میلیاردها دلار سرمایه در زمینه‌های گوناگون مربوط به این مواد در حال گردش می‌باشد. این مواد، کاربردهای زیادی دارند که می‌توان به استفاده از آن‌ها در عایق‌های گرمایی، تعویض‌کننده‌های یونی، سامانه‌های خالص‌سازی و صافی‌ها، به عنوان الکترود در باتری‌ها، به عنوان کاتالیست، سل‌های سوختی، مواد جاذب، عایق‌های صدا، فیبرهای نوری و کاربردهای دیگری اشاره کرد [۱۱].

SBA-15 مزوروزنه‌هایی بر پایه سیلیکات می‌باشند که قطر روزنه‌ها آن، به صورت هم‌شکل (شش ضلعی) و هم اندازه می‌باشد. قطر این روزنه‌ها در اندازه‌های گوناگونی ساخته می‌شود که قابل تنظیم می‌باشد. ضخامت دیواره‌های سیلیکاتی این مزوروزنه‌ها از ۳/۱ تا

نانوذره‌های مگنتیت پوشش داده شده با سیلیکات دو مرتبه با آب مقطر و دو مرتبه با اتانول شست و شو و در آون خلاء خشک شد [۱۵].

پوشش نانوذره‌های مگنتیت با سیلیکات متخلخل SBA-15

در یک بالن ته‌گرد مجهز به هم‌زن مغناطیسی در دمای ۴۰ درجه سلسیوس P123 (۱/۳۰۰ گرم، ۰/۲۲۴ میلی‌مول) و NH_4F (۰/۱۵ گرم، ۰/۴۰۵ میلی‌مول) در ۴۷ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار حل شد. سپس هم‌زمان با هم زدن مغناطیسی محلول، نانوذره‌های مگنتیت پوشیده شده با سیلیکا (۱ میلی‌لیتر، ۰/۱۵ گرم) به مخلوط واکنش افزوده شد. سپس TEOS (۱ میلی‌لیتر، ۴/۵۲۰ میلی‌مول) به صورت قطره قطره به محلول افزوده شد و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ ساعت با هم‌زن مغناطیسی، هم زده شد. سپس محتویات بالن به اتوکلاو فلزی افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس گرما داده شد. پس از پایان زمان واکنش، نانوذره‌های مگنتیت پوشیده با SBA-15 با میدان مغناطیسی خارجی جدا شد و چندین مرتبه با آب یون‌زدایی شده شست و شو داده شدند. برای حذف سورفکتانت، ماده مورد نظر در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت کلسینه^۱ شد و سرانجام نانوذره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SBA-15}$ سنتز شدند [۱۵].

تثبیت گروه عاملی آمینی بر سطح روزه‌ها SBA-15 پوشیده شده بر روی مگنتیت

از نانوذره‌ها $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SBA-15}$ (۱/۰۰۰ گرم) ۴۰ میلی‌لیتر تولوئن پخش شد و ۳-N-(تری‌متوکسی سیلیل) پروپیل اتیلن دی‌آمین (۴/۱ میلی‌لیتر، ۱۷/۰۶ میلی‌مول) به صورت قطره قطره به محیط واکنش افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس بازروانی شد و پس از پایان زمان واکنش نانوذره‌ها عامل‌دار شده بیرونی (آهن‌ریا) جداسازی و چندین بار با استون و اتانول شست و شو داده شدند [۱۵].

سنتز و شناسایی کانالیست

در مطالعه حاضر، نانوذره‌ها مغناطیسی به صورت هم شکل و هم اندازه سنتز شدند و به عنوان هسته نانوجاذب مورد استفاده قرار گرفتند. سپس نانوذره‌ها مغناطیسی با استفاده از پوشش سیلیکاتی روزه‌دار پوشش داده شدند. روزه‌های موجود در پوشش

استفاده شد. سطح نانوذره‌ها با هدف خنثی‌سازی نانوذره‌های مگنتیت در برابر اکسایش، جلوگیری از تجمع نانوذره‌ها و هم چنین ساده کردن عامل‌دار کردن پوشش داده شد. پوشش دادن با سیلیکات و عامل‌دار کردن سطح و روزه‌ها مرحله اصلی سنتز این ترکیب برای فراهم کردن یک بستری مناسب برای جذب فلزهای سنگین می‌باشد. بعد از سنتز و شناسایی نانوجاذب مغناطیسی متخلخل $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@(\text{CH}_2)_3-$ و شناسایی نانوجاذب مغناطیسی متخلخل $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@(\text{CH}_2)_3-$ این نانوجاذب برای جداسازی فلز Fe^{3+} و Cr^{6+} مورد مطالعه قرار گرفت و شرایط بهینه برای جذب با راندمان بالا به دست آمد.

تهیه کانالیست

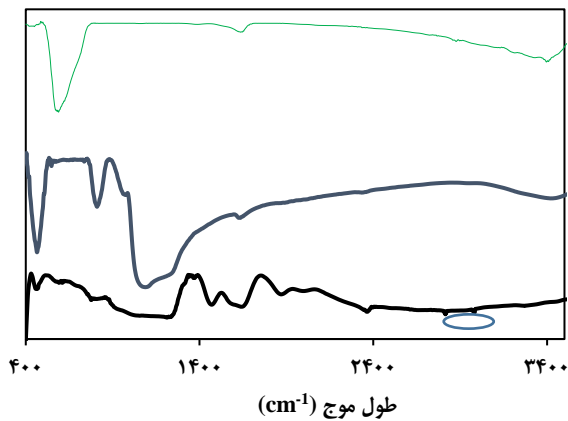
سنتز مگنتیت

آهن (۲) سولفات ۷ آبه (۱/۶۷۰ گرم، ۶ میلی‌مول) و ۱/۲۹ گرم آهن (۳) کلرید ۶ آبه (۳/۲۴۰ گرم، ۱۱/۹۸ میلی‌مول) به صورت مجزا هر کدام در ۲۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه گاززدایی شده، حل شد و با هم‌دیگر مخلوط شد. سپس به یک بالن سه دهانه به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر، دارای ۲۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده گاززدایی شده، ۱۲ میلی‌لیتر آمونیاک (۳۱۲ میلی‌مول) ۲۵٪ تحت جریان گاز آرگون افزوده شد. محتوی بالن توسط حسگر فراصوت تحت امواج قرار گرفت و هم‌زمان مخلوط نمک‌های آهن (۲) و آهن (۳) به صورت قطره قطره به داخل بالن سه دهانه افزوده شد با ادامه تابش امواج اولتراسونیک و افزوده شدن مخلوط آهن (۲) و آهن (۳)، نانوذره‌های مغناطیسی مشکی رنگ تشکیل شدند. پس از تمام شدن مخلوط نمک‌های آهن، محتوی بالن به مدت ده دقیقه دیگر تحت تابش موج فراصوت قرار گرفت تا واکنش کامل انجام شود. سپس واکنش متوقف شد و نانوذره‌های مگنتیت با اعمال میدان مغناطیسی بیرونی از محیط واکنش جدا شد. نانوذره‌های مگنتیت چندین مرتبه با آب یون‌زدایی شده شست و شو داده شد و پس از جداسازی در آون خلاء خشک شد [۱۴].

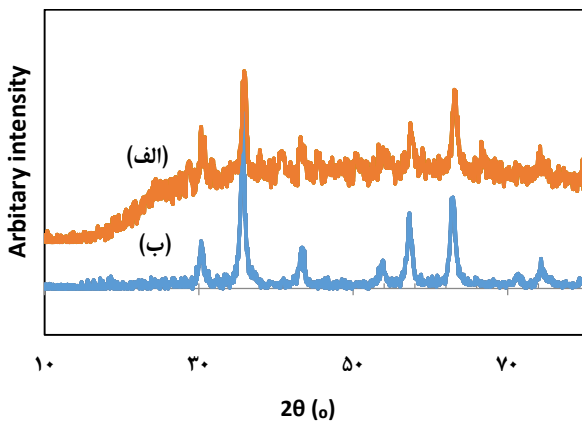
پوشش دادن نانوذره‌های مگنتیت با سیلیکا

در یک ارلن ۲۰۰ میلی‌لیتر مجهز به هم‌زن مغناطیسی نانوذره‌های مگنتیت (۰/۵۰۰ گرم، ۲/۱۶ میلی‌مول) در مخلوط ۱۱۵ میلی‌لیتر اتانول و ۳۰ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه و ۳ میلی‌لیتر (۷۸ میلی‌مول) آمونیاک ۲۵٪ به کمک تابش موج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه پخش شد. سپس ۱/۵ میلی‌لیتر (۶/۷۸۰ میلی‌مول) TEOS به صورت قطره قطره به محلول افزوده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. پس از جداسازی،

(۱) Calcinated



شکل (۱): طیف FT-IR مربوط به (الف) Fe_3O_4 ، (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SBA-15$ ؛
(ج) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SBA-15@(\text{CH}_2)_3\text{-NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$



شکل (۲): الگوی XRD (الف) نانوذره‌ها Fe_3O_4 و (ب) نانوجاذب
 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@(\text{CH}_2)_3\text{-NH}-(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$

که با اندیس‌های میلر^۲ (۴۴۰)، (۵۱۱)، (۴۲۲)، (۴۰۰)، (۳۱۱)، (۲۲۰) مشخص شده‌اند، دیده می‌شوند [۱۹]. پس از عامل‌دار کردن نانوذره‌های مغناطیسی پوشیده با مزوروزنه و عامل‌دار شده با دی‌آمین ساختار شبکه‌های مگنتیت به هم نخورده و پیک‌های ظاهر شده در شکل (۲-ب) تأییدکننده این مطلب می‌باشد. تصویر SEM مربوط به نانوذره‌های مغناطیسی بدون پوشش در شکل ۳ ارائه شده است که نشان می‌دهد نانوذره‌های کروی شکل و در اندازه‌های کوچک هستند و می‌توان گفت که نانوذره‌ها توزیع به نسبت یکنواختی دارند. تصویر SEM کامپوزیت‌های پوشیده دارای گروه آمینی در شکل ۴ نشان دهنده این است که نانوذره‌های مغناطیس پس از پوشش‌دار شدن، ریخت شناسی کروی را از دست داده است.

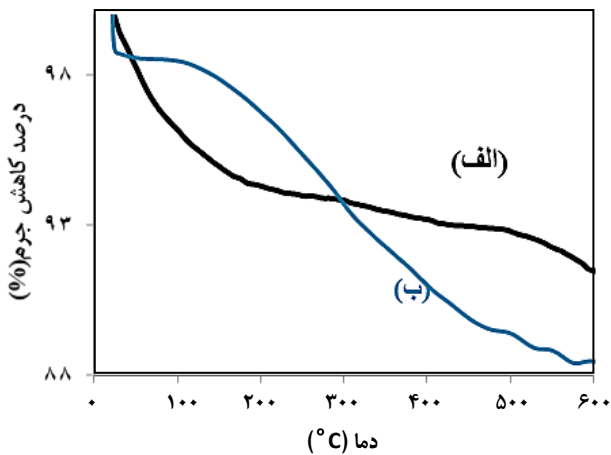
سیلیکات با استفاده از پلورونیک P۱۲۳ در بستر تترااتیل اورتو سیلیکات ایجاد می‌شوند. روزنه‌دار کردن سطح پوشش به منظور افزایش نسبت سطح به حجم انجام گرفت که افزایش سطح موجب افزایش تعداد گروه عاملی گرفت داده شده بر سطح سیلیکات شد و با تعداد زیادی از گروه‌های عاملی عامل‌دار شد، همچنین عامل‌دار کردن به سادگی انجام گرفت. این امر کارایی نانوجاذب را به میزان چشمگیری بالا می‌برد. مزوروزنه‌ها و همچنین سطح سیلیکات با گروه‌های عاملی که بسترهای بسیار مناسبی برای جذب فلزهای واسطه هستند عامل‌دار شد. نانومواد عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی به عنوان یک جاذب مغناطیسی در اندازه آزمایشگاهی مورد آزمایش قرار گرفت. این نانوجاذب از نظر اقتصادی به صرفه بوده و به دلیل این که دارای هسته مغناطیسی است با استفاده از میدان مغناطیسی بیرونی به سادگی از بستر مورد مطالعه جدا شد و دوباره در چرخه بعدی مورد استفاده گرفت.

در طیف FT-IR نانوذره‌های Fe_3O_4 (الف) باند جذبی پیوند Fe-O در ناحیه 500 cm^{-1} تا 600 cm^{-1} دیده می‌شود و بر طبق شکل ۱ گروه‌های OH موجود بر روی سطح Fe_3O_4 باند جذبی پهن در ناحیه 3416 cm^{-1} ظاهر شده است. در طیف FT-IR مربوط به نانوذره‌های مغناطیسی پوشیده شده با سیلیکات متخلخل یا SBA-15 (ب) پیک ظاهر شده در نواحی 1000 cm^{-1} تا 1200 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند Si-O می‌باشد. بعد از عامل‌دار کردن سطح روزنه‌ها نانوذره‌های مغناطیسی با گروه آمینی ۳-(۲-آمینواتیل) آمینو پروپیل تری‌اتوکسی سیلان پیک‌های جدیدی ظاهر شد که پیک‌های دیده شده در ناحیه 2814 cm^{-1} و 2984 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های C-H می‌باشد، پیک‌های ظاهر شده در ناحیه 1437 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی گروه N-H و پیک‌های دیده شده در بازه 3410 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه آمینی می‌باشد. که این نتیجه‌ها نشانگر این است که نانوذره‌های پوشش داده شده با موفقیت، با گروه آمینی عامل‌دار شده‌اند [۱۸].

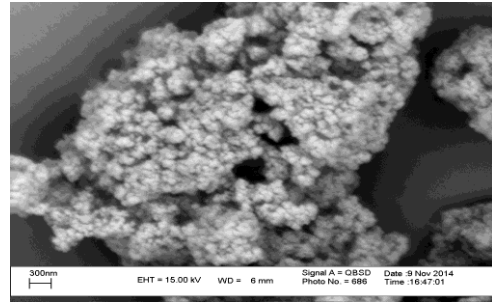
الگوی XRD نانوذره‌های مگنتیت در ناحیه $10^\circ-80^\circ$ در شکل (۲-الف) نشان داده شده است. در الگوی XRD مربوط به مگنتیت همه پیک‌های موجود با ساختار بلوری اسپینل معکوس Fe_3O_4 با گروه فضایی Fd-3m هم‌خوانی داشته و با مرجع JCPDS^۱ شماره ۰۴۱۷-۷۹ مطابقت دارد. در این طیف شش پیک شاخص Fe_3O_4 در 2θ برابر 30.35° ، 35.95° ، 43.45° ، 53.70° ، 57.25° ، 62.88°

(۱) Joint Committee on Powder Diffraction Standards

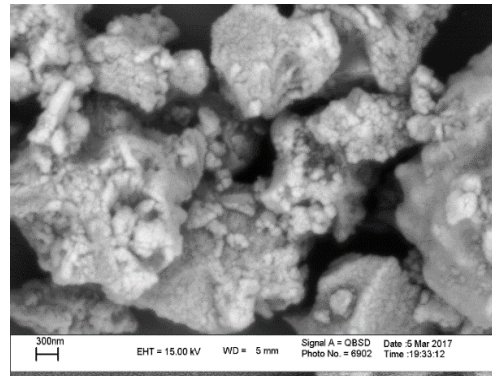
(۲) Miller



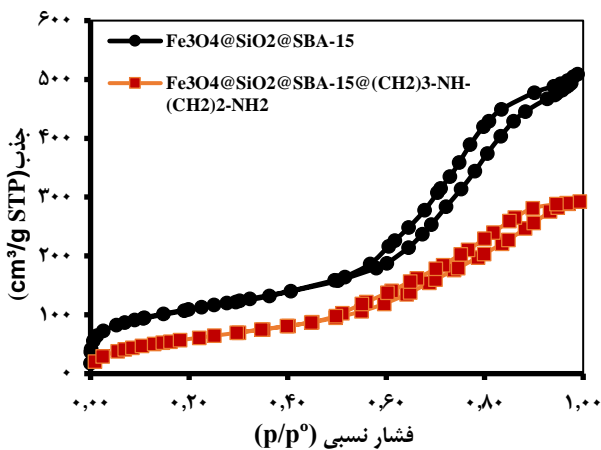
شکل ۵: ترموگرام TGA مربوط به الف) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SBA-15}$ (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SBA-15}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$



شکل ۳: تصویر SEM مربوط به نانوذره‌های Fe_3O_4



شکل ۴: تصویر SEM کامپوزیت‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SBA-15}@(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$



شکل ۶: هم‌دمای جذب و اجذب نیتروژن: نمودار سطح مؤثر نانوجاذب مغناطیسی بدون گروه عاملی و پس از عامل‌دار کردن

هم‌دمای جذب - واجذب نیتروژن در شکل (۶) و شکل (۷) قابل دیدن است. شکل و حالت لوب‌های جذب و واجذب نشان می‌دهد که روزه‌ها ماده از هم‌دمای نوع چهار پیروی می‌کند و شکل روزه‌ها به صورت استوانه‌ای می‌باشد. سطح روزه‌ها نانوجاذب عامل‌دار نشده ۳۸۸ مترمربع بر گرم می‌باشد که بعد از عامل‌دار کردن سطح مفید این نانوذره‌ها به ۲۲۳ متر مربع بر گرم کاهش پیدا کرده است. این مشاهده‌ها نشان می‌دهد که سطح نانوجاذب با گروه‌های عاملی آمینی عامل‌دار شده است. قطر روزه‌ها نانوجاذب مغناطیسی بدون گروه عاملی به طور میانگین به تقریب ۷/۱ نانومتر می‌باشد که پس از عامل‌دار کردن سطح این نانوروزه‌ها، اندازه روزه‌های کاهش یافته

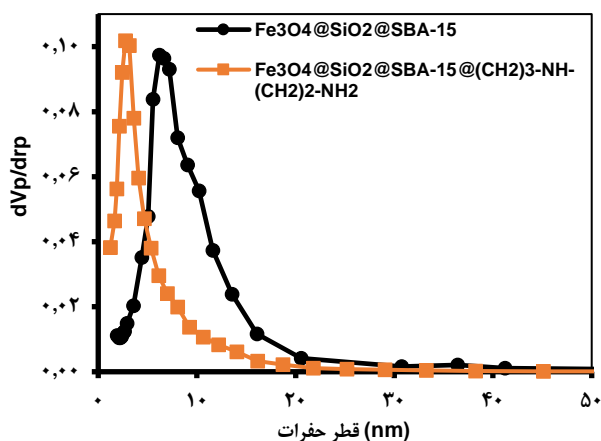
در شکل ۵-الف منحنی آنالیز تجزیه گرمایی^۱ (TGA) مربوط به نانوذره‌های مغناطیسی پوشیده با سیلیکات متخلخل SBA-15 با تغییر دما از ۲۶°C تا ۶۰۰°C حدود ۹ درصد کاهش وزن نشان دادند که این کاهش وزن، مربوط به از دست دادن مولکول‌های آبی هست که به صورت شیمیایی و فیزیکی به نانوروزه‌ها و سطح سیلیکات متصل بودند. از سویی در شکل (۵-ب) میزان کاهش وزن در ابتدا در دمای ۲۶ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس بسیار جزئی است و نشان می‌دهد که مقدار آب جذب شده در سطح نانوجاذب مغناطیسی پوشیده با سیلیکات بسیار کم است و از دمای به تقریب ۱۵۰ درجه سلسیوس گروه‌های آلی، در سطح آن شروع به تجزیه شدن می‌کنند و در دمای حدود ۶۰۰ درجه سلسیوس به تقریب بدون تغییر می‌ماند، که کاهش یادشده مربوط به گروه عاملی آمینی گرافت شده به سطح روزه‌ها نانوجاذب می‌باشد گروه‌های آلی گرافت داده شده در سطح نانوجاذب حدود ۱۰ درصد می‌باشد.

سطح مؤثر، حجم روزه‌ها و قطر روزه‌ها نانوذره‌های مغناطیسی پوشیده با سیلیکات و عامل‌دار شده با گروه عاملی آمینی در جدول ۱ آورده شده است.

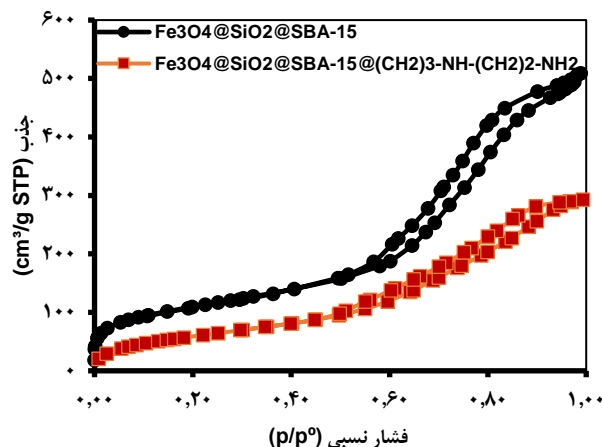
(۱) Thermogravimetric analysis

جدول ۱: ویژگی های فیزیکی نانوجاذب مغناطیسی بدون گروه عاملی و عامل دار شده با گروه های آمینی

Sample	D _{pore} (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)
MNP@SiO ₂ @SBA	۷/۱	۰/۷۷	۳۸۸
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @SBA-15-(CH ₂) ₃ -NH-(CH ₂) ₂ -NH ₂	۵/۹	۰/۴۵	۲۲۳



شکل ۵: همدمای جذب واجذب نیتروژن: نمودار اندازه روزنه ها نانوجاذب مغناطیسی بدون گروه عاملی و بعد از عامل دار کردن



شکل ۶: همدمای جذب واجذب نیتروژن: نمودار سطح مؤثر نانوجاذب مغناطیسی بدون گروه عاملی و بعد از عامل دار کردن

هگزاگونالی سیلیکات متخلخل می باشد [۱۲]. وجود نانوذره ها مغناطیسی در بین کانال های سیلیکات متخلخل موجب شده است که پیک ها حالت تیز را از دست داده و مقداری پهن شده اند. از بین رفتن پیک های کوچک ۱۱۰ و ۲۰۰ نشان دهنده تثبیت گروه های آلی بر سطح روزنه ها سیلیکات متخلخل می باشد.

مطالعه جذب فلزها توسط نانوجاذب Fe₃O₄@SiO₂@SBA-15-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂

برای بررسی توانایی نانوذره ها مغناطیسی پوشش داده و عامل دار شده در جذب کاتیون فلزهای سنگین مانند Cr⁴⁺ و Fe³⁺ در نتیجه حذف آن از محلول، آزمون های جذب با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی دنبال شد. محلول های آزمون جذب از نمک های پتاسیم کرومات و آهن کلرید شش آبه تهیه شدند. به این ترتیب محلول های ۵۰ ppm در آب مقطر در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری از هر کدام از نمک های یادشده تهیه شد. محلول های لازم برای رسم منحنی برسنجی هر کدام از فلزهای مورد مطالعه با رقیق سازی محلول مادر با pH، ۶ در غلظت های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppm ساخته شدند. از آنجایی که پارامترهایی از جمله زمان تماس جاذب و جذب شونده، pH محلول،

و به ۵/۹ نانومتر کاهش پیدا کرده است و همین امر هم نشان دهنده این است که سطح روزنه ها نانوجاذب مغناطیسی با گروه های عاملی آمینی، عامل دار شده است.

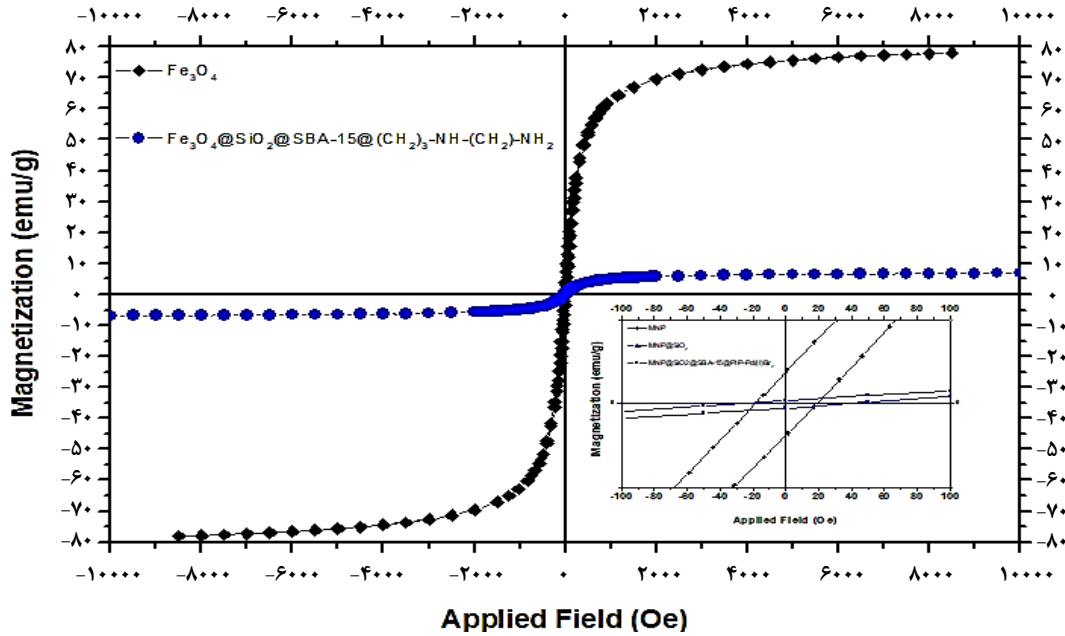
بررسی منحنی VSM در شکل ۸ نشان می دهد که نخست میزان مغناطیس پذیری نانوذره های مگنتیت به شدت افزایش می یابد و پس از ۸۰۰۰ Oe ± به تقریب روند ثابتی را دارد. مقدار مغناطیس پذیری اشباع به دست آمده برای نانوذره های مگنتیت، ۷۷ emu/g می باشد. دلیل این پدیده را می توان به این حقیقت نسبت داد که اندازه نانوذره ها کمتر از اندازه بحرانی^۱ می باشد و نانوذره های مگنتیت به صورت تک حوزه^۲ عمل کرده و ویژگی سوپرپارامغناطیس از خود نشان می دهند.

میزان مغناطیس پذیری اشباع به دست آمده برای نانوذره های مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکات و عامل دار شده با گروه عاملی آمینی ۶/۹ mu/g می باشد که کمتر از مقدار دیده شده برای نانوذره ها مگنتیت می باشد. کاهش چشمگیر مقدار مغناطیس پذیری از تشکیل پوسته ی متخلخل سیلیسی و لایه پوششی گروه های آلی بر روی نانو ذره ها مگنتیت ناشی می شود.

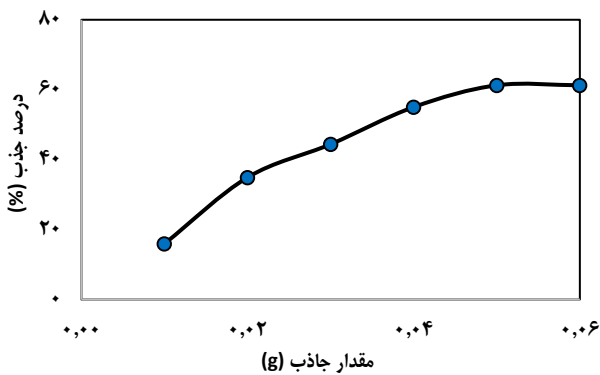
بررسی آنالیز XRD در شکل ۹ قابل دیدن است. پیک های شاخص در ناحیه $\theta = 1.06^\circ$ و $\theta = 1.06^\circ$ نمایانگر ساختار

(۱) Critical size

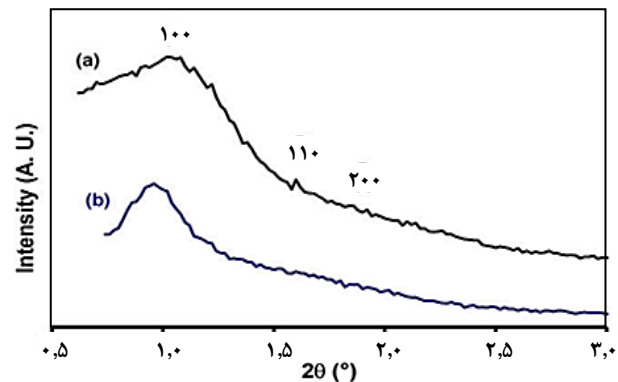
(۲) Single domain



شکل ۹: دیاگرام مغناطیسی پذیر نانوذره‌های مغناطیسی و نانوذره‌های مغناطیسی پوشیده شده با سیلیکات و عامل دار شده با گروه آمینی



شکل ۱۰: بهینه‌سازی مقدار جذب



شکل ۹: نمودار (a) نانوذره‌های مغناطیسی پوشیده با سیلیکات متخلخل (b) نانوذره‌ها مغناطیسی پوشیده با سیلیکات متخلخل و عامل دار شده با گروه‌های آمینی

در شکل ۱۰ نشان داد که ۵۰ میلی‌گرم از مقدار جذب مغناطیسی برای جذب محلول فلز کروم در آب، بهترین مقدار می‌باشد و این مقدار جذب به عنوان مقدار بهینه برای فلز کروم (+۴) انتخاب شد. افزایش مقدار جذب بیشتر از ۵۰ میلی‌گرم تأثیری بر روی جذب یون کروم ندارد، شاید به علت این که محلول مورد نظر یا آب مقداری از یون‌ها رو آب پوشیده کرده و اجازه جذب توسط جذب را نمی‌دهد.

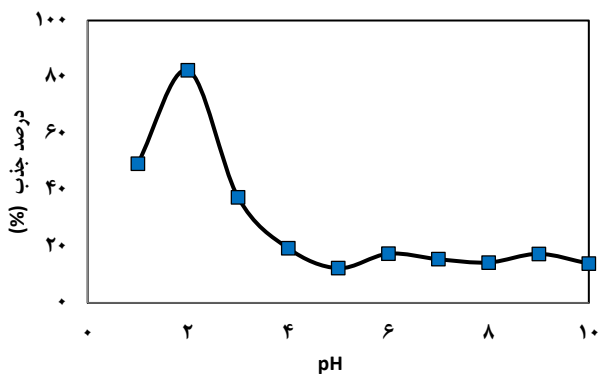
بهینه‌سازی زمان تماس جذب و جذب شونده برای فلز کروم (+۴)

برای مطالعه زمان بهینه برای جذب فلز کروم توسط جذب، در پنج ارلن مجزا دارای ۱۰ میلی‌لیتر محلول نمک کروم ppm ۵۰، به هر کدام از ارلن‌ها به مقدار مساوی به هر کدام ۵۰ میلی‌گرم جذب افزوده شد. ارلن‌های دارای محلول و جذب در شیکر هم زده شدند و

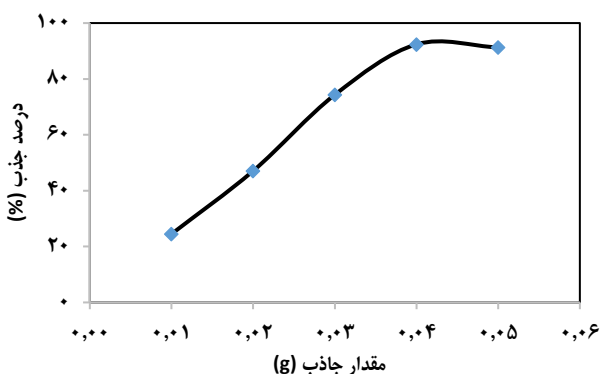
مقدار گرم جذب بر مقدار ظرفیت جذب مؤثر هستند، نخست مقدارهای بهینه این پارامترها اندازه‌گیری شد.

بهینه‌سازی مقدار گرم جذب برای فلز کروم (+۴)

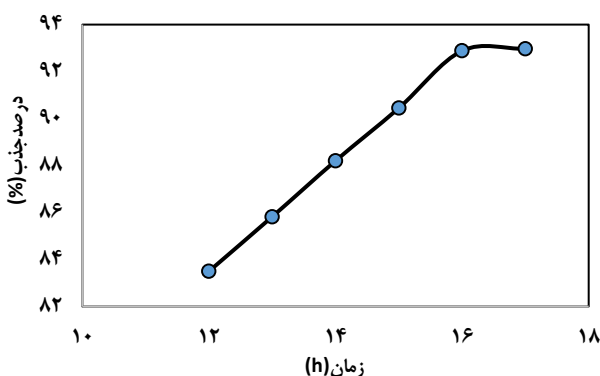
محلول‌هایی دارای مقادیر گوناگون جذب مغناطیسی شامل ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم هر کدام در ۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ ppm فلز کروم در ارلن ۲۵ میلی‌لیتری در دمای آزمایشگاه (۲۵ درجه سلسیوس) توسط شیکر هم زده شدند. پس از مدت یک و نیم ساعت جذب متوقف شد و جذب مغناطیسی توسط میدان مغناطیسی خارجی (آهن‌ربا) از محلول مورد نظر جداسازی شد. جذب پسماند محلول، توسط اسپکتروسکوپی اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های جذب



شکل ۱۱: بهینه‌سازی pH محیط برای جذب فلز کروم (+۴)



شکل ۱۲: بهینه‌سازی مقدار گرم جاذب مغناطیسی برای فلز آهن (+۳)



شکل ۱۳: زمان بهینه برای جذب فلز آهن (+۳) با جاذب مغناطیسی

بهینه‌سازی زمان تماس جاذب و جذب شونده برای جذب پساب دارای فلز آهن (+۳)

به منظور مطالعه زمان بهینه برای جذب فلز آهن توسط جاذب مغناطیسی سنتز شده در این پژوهش، در پنج ارلن مجزا دارای ۵۰ میلی‌لیتر محلول نمک آهن ۵۰ ppm، به هر کدام از ارلن‌ها به مقدار مساوی به هر کدام ۴۰ میلی‌گرم جاذب اضافه شد. در مطالعه‌های همانند که در سال‌های اخیر انجام گرفته است جاذب‌هایی مورد استفاده قرار گرفته است که ویژگی مغناطیسی نداشته و به سادگی

در زمان‌های گوناگون یکی از محلول‌ها مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که ۵۰ میلی‌گرم جاذب در زمان ۵ دقیقه بیش‌ترین مقدار جذب را از ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰ ppm کروم را دارد.

بهینه‌سازی مقدار گرم جاذب برای فلز آهن (+۳)

برای بهینه‌سازی مقدار جاذب برای جذب یون آهن +۳ محلول‌هایی دارای مقادیر گوناگون جاذب مغناطیسی شامل ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی‌گرم هر کدام در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۵۰ ppm فلز آهن در ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) توسط شیکر هم زده شدند. پس از مدت ۲۴ ساعت جذب متوقف شد و جاذب مغناطیسی توسط میدان مغناطیسی خارجی (آهنربا) از محلول مورد نظر جداسازی شد. جذب پسماند محلول توسط اسپکتروسکوپی اندازه‌گیری شد. نتایج جذب مطابق شکل (۱۲) نشان داد که ۴۰ میلی‌گرم از مقدار جاذب مغناطیسی برای جذب محلول فلز آهن در آب بهترین مقدار می‌باشد و این مقدار جاذب به عنوان مقدار بهینه برای فلز آهن (+۳) انتخاب شد.

بهینه‌سازی pH محلول دارای فلز کروم (+۴)

در این قسمت از پژوهش، ابتدا محلول‌هایی با غلظت یکسان (۵۰ ppm) و با pHهای گوناگون تهیه شد. از هر کدام از محلول‌ها ۱۰ میلی‌لیتر به ارلن ۲۵ میلی‌لیتری افزوده شد. سپس بر روی هر کدام از محلول‌ها ۵۰ میلی‌گرم از نانوذره‌ها مغناطیسی پوشیده با سیلیکات و عامل دار شده با گروه عاملی آمینی به عنوان جاذب افزوده شد. محلول‌ها در شرایط یکسان و در pHهای گوناگون به مدت ۵ دقیقه با استفاده از شیکر هم زده شدند و نتیجه‌های مطالعه جذب مطابق شکل ۱۱ نشان داد که جاذب در pH=۲ بهترین جذب را برای این فلز نشان می‌دهد. نتایج حاصل از مطالعه بهینه‌سازی جاذب، نشان داد که ۵۰ میلی‌گرم از نانوذره‌ها مغناطیسی پوشیده با سیلیکات و عامل دار شده با گروه آمینی توانایی جذب ۰/۱۴ میلی‌گرم از فلز کروم (+۴) را دارد. با افزایش pH مقدار OH⁻ های موجود در محلول افزایش می‌یابد که منجر به پوشیده شدن و افزایش حلالیت بیشتر در آب می‌شود که مانع جذب یون‌ها توسط جاذب می‌شود. همچنین در pHهای پایین‌تر از ۲ نیز گروه‌های آمینی از محیط به راحتی H⁺ می‌گیرند و مانع از جذب مناسب فلزهای سنگین می‌شود.

ارلن‌های دارای محلول و جاذب در شیکر هم زده شدند و با گذشت زمان در زمان‌های گوناگون یکی از محلول‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۱۳ نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که ۴۰ میلی‌گرم جاذب در مدت زمان ۱۶ ساعت، بیش‌ترین مقدار جذب آهن (+۳) را دارد.

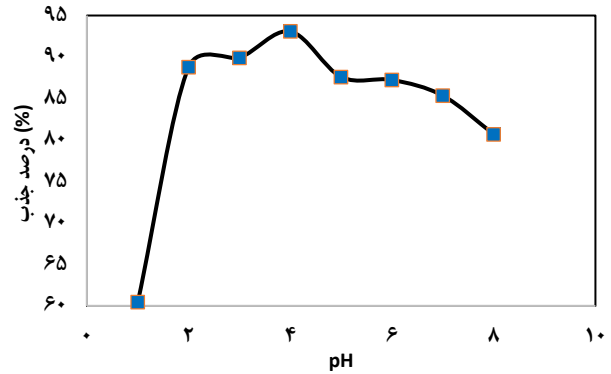
مطالعه‌های بهینه‌سازی جذب یون آهن (+۳) نشان داد که هر گرم از نانوذره‌ها مغناطیسی پوشیده با مزروزونه SBA-15 توانایی جذب ۱۱ میلی‌گرم یون آهن (+۳) را دارد. در محیط‌های خیلی اسیدی، آمین‌های سطح نانوجاذب با پروتون برهمکنش داده و میل برهمکنش کمتری با فلزهای سنگین دارند. با افزایش مقدار OH-ها در محیط هیدروکسید آهن (۳) بیش‌تر می‌شود که تمایل کمتری به حل شدن در آب دارد (در pH=7 نامحلول می‌باشد)، از این‌رو جذب نیز در این هنگام توسط جاذب افزایش می‌یابد.

مطالعه بازیابی نانوجاذب مغناطیسی

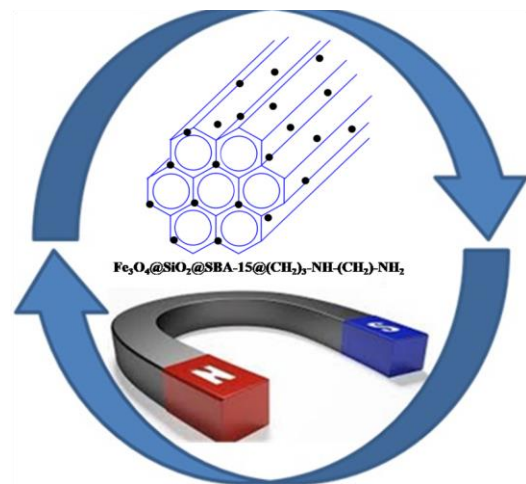
نانوذره‌های مغناطیسی پس از جداسازی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی (آهن‌ریا) از پساب دارای فلز سنگین، با استفاده از محلول اسید غلیظ با pH برابر ۱ شست و شو داده شدند و همچنین سرانجام سه بار با آب مقطر شست و شو داده شد و دوباره برای جذب فلزها مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های مطالعه نشان داد که این جاذب شش بار به صورت متوالی می‌تواند برای جذب فلز کروم مورد استفاده قرار گیرد بدون این که کارایی خود را از دست بدهد. همچنین مطالعه‌های بازیافت جاذب بر روی فلز آهن نشان داد که این جاذب چهار بار به صورت متوالی می‌تواند فلز آهن را با بیش‌ترین مقدار جذب کند بدون این که کاهش چشمگیری در فعالیت خود داشته باشد. برتری استفاده از جاذب دارای هسته مغناطیسی این است که می‌توان آن را به سادگی از محلول یا بستر جدا کرد و چندین بار مورد استفاده قرار داد که در شکل ۱۵ این فرایند نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

جاذب‌ها نقش مهمی را در جداسازی آلاینده‌های محیطی بازی دارند. استفاده از جاذب‌هایی که خود آلاینده محیط‌زیست نباشند بسیار دارای اهمیت است. در این پژوهش نانوذره‌های مغناطیسی پوشیده با سیلیکات متخلخل سنتز شد. سطح این ترکیبات به سادگی با گروه‌های آلی که جاذب فلزهای سنگین هستند عامل‌دار شد و همین امر موجب شد که مقدارهای بالایی از آلاینده‌های محیطی را در داخل روزنه‌ها و سطح خود جذب کند. نانوذره‌های مغناطیسی آهن به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی بالا به سادگی از محیط مورد مطالعه جداسازی شده و به صورت پشت‌سرهم مورد استفاده قرار گرفت. پوشش دادن نانوذره‌های مغناطیسی با مزروزونه‌های سیلیکاتی این توانایی را مهیا ساخت که بتوان از برتری‌های هر دو ترکیب در کنار هم استفاده کرد. نانوذره‌های



شکل ۱۴: بهینه‌سازی pH برای جذب آهن (+۳) با جاذب مغناطیسی



شکل ۱۵: شمایی کلی از بازیابی نانوجاذب مغناطیسی

از بستر آلوده قابل جداسازی نیستند [۲۰]؛ برای نمونه در سال ۲۰۱۴ میلادی مطالعه‌ای برای جذب آهن (۳) با آپاتیت طبیعی توسط گونگ‌مینگ کیان^۱ و همکاران انجام گرفته است که جاذب ویژگی مغناطیسی ندارد [۲۱-۲۲].

بهینه‌سازی pH محلول دارای فلز آهن (+۳) برای مطالعه جاذب

به منظور مطالعه بهینه‌سازی pH محیط آزمایش، نخست محلول‌هایی با غلظت یکسان (۵۰ ppm) و با pHهای گوناگون تهیه شد. و از هر کدام از محلول‌ها ۵۰ میلی‌لیتر به ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری افزوده شد. سپس بر روی هر کدام از محلول‌ها ۴۰ میلی‌گرم از نانوذره‌ها مغناطیسی پوشیده با سیلیکات و عامل‌دار شده با گروه عاملی آمینی به عنوان جاذب افزوده شد. محلول‌ها در شرایط یکسان و در pHهای گوناگون به مدت ۱۶ ساعت با استفاده از شیکر هم زده شدند و نتیجه‌های به‌دست‌آمده از مطالعه جذب مطابق شکل ۱۴ نشان داد که جاذب در pH=۴ بیش‌ترین جذب را برای این فلز نشان می‌دهد.

(۱) Gongming Qian

فهرست نمادها

SBA-15:	Santa Barbara Amorphous-15
pH:	Potential Hydrogen
MCM-41:	Mobil Composition of Matter No. 41
TEOS:	Tetraethyl Orthosilicate
FT-IR:	Fourier-transform Infrared Spectroscopy
TGA:	Thermogravimetric Analysis
SEM:	Scanning Electron Microscopy
XRD:	X-ray Diffraction
BET:	Brunauer-Emmett-Teller

مغناطیسی پوشش داده با SBA-15 توانایی جذب بالایی را داشته و به سادگی از محیط مورد مطالعه جدا شد. از برتری‌های نانوجاذب سنتز شده می‌توان به موردهایی مانند سادگی جداسازی به موردهایی مانند سادگی جداسازی، سطح مفید بالا، توانایی جذب بالا و از همه مهم‌تر به غیرسمی بودن این ترکیبها اشاره کرد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۵/۲۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۲۷

مراجع

- [1] Järup L., [Hazards of Heavy Metal Contamination](#), *Br. Med. Bull.* **68**: 167-182 (2003).
- [2] Beigi S. M., Babapoor A., Maghsoodi, M., Mousavi S. M., Rajabi, N., [Batch Equilibrium and Kinetics Studies of Cd\(II\) Ion Removal from Aqueous Solution Using Porous Chitosan Hydrogel Beads](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*. **28(3)**: 81-89 (2009).
- [۳] باباپور، عزیز؛ روستاآزاد، رضا؛ رجبی، نرگس؛ بررسی اثر شرایط عملیاتی بر گرفتگی غشا در تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی روغن با استفاده از سیستم ترکیبی جدید MF-UF، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۲۸(۲)**: ۵۵ تا ۶۷ (۱۳۸۸).
- [۴] باباپور، عزیز؛ روستاآزاد، رضا؛ رضوی، جلیل؛ حسام‌پور، مهرداد؛ روش جدید در تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی روغن با استفاده از سیستم ترکیبی MF-UF، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۲۸(۱)**: ۲۷ تا ۳۸ (۱۳۸۸).
- [5] Lefebvre D.D., Edwards C., [Decontaminating Heavy Metals from Water Using Photosynthetic Microbes](#), in *Emerging, Environ. Technol.* **2**: 57-73 (2010).
- [6] Chikazumi S., Taketomi S., Ukita M., Mizukami M., Miyajima H., Setogawa M., Kurihara Y., [Physics of Magnetic Fluids](#), *J. Magn. Magn. Mater.* **65**: 245-251 (1987).
- [7] Shokouhimehr M., Piao Y., Kim J., Jang Y., Hyeon T., [A Magnetically Recyclable Nanocomposite Catalyst for Olefin Epoxidation](#), *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**: 7039-7043 (2007).
- [8] Gupta A.K., Gupta M., [Cytotoxicity Suppression and Cellular Uptake Enhancement of Surface Modified Magnetic Nanoparticles](#), *Biomater.* **26**: 1565-1573(2005).
- [9] Hyeon T., [Chemical Synthesis of Magnetic Nanoparticles](#), *Chem. Commun.* **8**: 927-934 (2003).
- [10] Lu A.H., Salabas E.E.L., Schüth F., [Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application](#), *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**: 1222-1244 (2007).
- [11] Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Fröba M., [Silica Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials](#), *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**: 3216-3251(2006).
- [12] Thielemann J.P., Girgsdies F., Schlögl R., Hess, C., [Pore Structure and Surface Area of Silica SBA-15: Influence of Washing and Scale-Up](#), *Beilstein J. Nanotechnol.* **2**: 110-118 (2011).
- [13] Liu Y.H., Deng, J., Gao J.W., Zhang Z.H., [Triflic Acid Functionalized Silica Coated Magnetic Nanoparticles as a Magnetically Separable Catalyst for Synthesis of Gem Dihydroperoxides](#), *Adv. Synth. Catal.* **354**: 441-447 (2012).

- [14] Rostamizadeh S., Azad M., Shadjou N., Hasanzadeh M., (A-Fe₂O₃)-MCM-41-SO₃H as a Novel Magnetic Nanocatalyst for the Synthesis of N-Aryl-2-Amino-1, 6-Naphthyridine Derivatives, *Catal. Commun.* **25**: 83-91(2012).
- [15] Wang S., Wang K., Dai C., Shi H., Li J., Adsorption of Pb²⁺ on Amino-Functionalized Core-Shell Magnetic Mesoporous SBA-15 Silica Composite, *Chem. Eng. J.* **262**: 897-903 (2015).
- [16] Wang J., Wang J., Zheng Sh., Shao Y., Liu J., Xu Zh., Zhu D., Amino-Functionalized Fe₃O₄@SiO₂ Core-Shell Magnetic Nanomaterial as a Novel Adsorbent for Aqueous Heavy Metals Removal, *J. Colloid Interface Sci.* **349**: 293-299 (2010).
- [17] L, G., Zhao Z., Liu J., Giang J., Effective Heavy Metal Removal from Aqueous Systems by Thiol Functionalized Magnetic Mesoporous Silica, *J. Hazard. Mater.* **192**: 277-283 (2011).
- [18] Prakash S., Kumar M., Tripathi B. P., Shah V.K., Sol-Gel Derived Poly(Vinyl Alcohol)-3-(2-Aminoethylamino) Propyl Trimethoxysilane: Cross-Linked Organic-Inorganic Hybrid Beads for the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution, *Chem. Eng. J.* **162**: 28-36 (2010).
- [19] Safari J., Zarnegar Z., A Highly Efficient Magnetic Solid Acid Catalyst for Synthesis of 2, 4, 5-Trisubstituted Imidazoles under Ultrasound Irradiation, *Ultrason. Sonochem.* **20**: 740-746 (2013).
- [۲۰] مظفری، شهلا؛ ژولیت، اردوخانیان؛ عجمی، نرگس؛ بابایی، زینب؛ سنتز نانوکامپوزیت روی اکسید و منگنز دی اکسید و کاربرد آن در اندازه گیری فلزهای سنگین در آب، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۸: ۱ تا ۱۱ (۱۳۹۸).
- [21] Qian G., Li M., Wang F., Liu X., Removal of Fe³⁺ from Aqueous Solution by Natural Apatite, *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* **4**: 14-20 (2014).
- [۲۲] علیزاده، رضا؛ عابدینی، سوده؛ نبی بیدهندی، غلامرضا؛ عموعابدینی، قاسم؛ حذف فلز سرب از پساب صنایع باتری سازی با استفاده از نانوذره‌ها مغناطیسی آهن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۰: ۷۱ تا ۷۷ (۱۳۹۰).