



Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2083742.2038



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

Functionalized Core-Shell Nanoparticles as an Effective and Recyclable Magnetic Nanoadsorbent for the Removal of Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions

Morteza Faghihi¹, Mohsen Esmaeilpour^{1*}, Majid Ghahraman Afshar¹, Milad Kazemnejadi²

¹ Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

² Polymer Chemistry Lab, Chemistry Department, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran

Received: 27 Jan 2026 Accepted: 16 May 2026

Abstract

In the present study, glucosamine-modified Fe₃O₄@SiO₂-TCT-GA nanosorbents were synthesized and their ability to separate lead ions from aqueous solutions was investigated. The effects of parameters affecting the adsorption efficiency, including adsorption isotherms, adsorbent dose, adsorbent contact time, selective removal, and solution pH, on the adsorption behavior were evaluated and discussed. Kinetic adsorption tests showed a better fit with the pseudo-second-order model, and the equilibrium data were in good agreement with the Langmuir model, which estimated the maximum Pb (II) adsorption to be 131.58 mg/g using this model. The desorption of heavy metal ions using HCl solution was effectively performed, and the results showed that the nanosorbent could be magnetically separated, regenerated, and effectively reused for seven consecutive cycles without significant loss of adsorption capacity. The effective heavy metal removal performance of this adsorbent demonstrated the feasibility of the adsorbent for industrial applications.

Keyword: Fe₃O₄@SiO₂-TCT-GA Nanosorbent, Surface Modification, Adsorption/Desorption, Lead Heavy Metal, Magnetic Adsorbent, Adsorption Capacity.

* mesmaeilpour@nri.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Faghihi, M., Esmaeilpour, M., Ghahraman Afshar, M., Kazemnejadi, M., "Functionalized Core-Shell Nanoparticles as an Effective and Recyclable Magnetic Nanoadsorbent for the Removal of Pb²⁺ Ions from Aqueous Solutions", Journal of Farayandno – Vol. 21 – No. 93, pp. 5-20, In Persian, (2026).



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2083742.2038



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

نانوذرات هسته-پوسته عامل دار شده به عنوان یک نانوجاذب مغناطیسی مؤثر و قابل بازیافت در جهت حذف یون های Pb^{2+} از محلول های آبی

مرتضی فقیهی¹، محسن اسماعیل پور^{1*}، مجید قهرمان افشار¹، میلاد کاظم نژادی²

¹ گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

² آزمایشگاه شیمی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

دریافت: 1404/11/07 پذیرش: 1405/02/26

چکیده

در تحقیق پیش رو نانوجاذب اصلاح شده با گلوکزآمین $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA$ سنتز شدند و توانایی آنها در جداسازی یون های سرب از محلول های آبی بررسی شدند. تأثیر پارامترهای مؤثر بر راندمان جذب شامل ایزوترم های جذب، دوز جاذب، زمان تماس جاذب، حذف انتخابی و pH محلول بر رفتار جذب ارزیابی و مورد بحث قرار گرفت. آزمون های جذب سینتیک، هم خوانی بهتری با مدل شبه مرتبه دوم را نشان دادند و داده های تعادلی به خوبی با مدل لانگمویر مطابقت داشت که با استفاده از این مدل حداکثر جذب $Pb(II)$ برابر با 131,58 میلی گرم بر گرم تخمین زده شد. واجذب یون های فلزات سنگین با استفاده از محلول HCl به طور مؤثر انجام شد و نتایج نشان داد که نانوجاذب می تواند به صورت مغناطیسی جداسازی، بازسازی و به طور مؤثر برای هفت چرخه متوالی بدون از دست دادن قابل توجه ظرفیت جذب، مورد استفاده مجدد قرار گیرد. عملکرد مؤثر حذف فلز سنگین توسط این جاذب، امکان سنجی جاذب برای کاربرد در اهداف صنعتی را نشان داد.

کلمات کلیدی: نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA$ ، اصلاح سطح، جذب/واجذب، فلز سنگین سرب، جاذب مغناطیسی، ظرفیت جذب.

* mesmaeilpour@nri.ac.ir

1- مقدمه

استفاده از فلزات و مواد شیمیایی و توسعه سریع صنایع مختلف منجر به افزایش آلودگی فلزات در آب شده است. آلودگی فلزات سنگین به دلیل عدم تجزیه بیولوژیکی، پتانسیل تجمع و سمیت بالا در محیط زیست، یک مشکل عمده زیست محیطی است که منجر به خطر بالقوه سلامتی برای همه موجودات زنده می‌شود. فلزات سنگین مانند سرب به عنوان عناصر سمی برای انسان در نظر گرفته می‌شوند و تهدیدات جدی برای حیوانات و نوع بشر ایجاد می‌کنند. آنها ممکن است در موجودات زنده تجمع یافته و باعث مشکلات شدید سلامتی مانند حالت تهوع، سرطان، تشنج، نارسایی کلیه، کما و اثرات نامحسوس بر متابولیسم و هوش شوند. با توجه به مشکلات ذکر شده در بالا، حذف فلزات سنگین از آب و فاضلاب به یک چالش بزرگ برای دانشمندان تبدیل شده است [1-5].

در سال‌های اخیر، انواع روش‌های مرسوم و نو برای جداسازی یون‌های فلزات سنگین از پساب‌ها گزارش شده‌اند، از جمله فیلتراسیون، جذب، فرآیندهای غشایی، تبادل یونی، کمپلکس‌سازی شیمیایی، رسوب شیمیایی، الکترودیالیز و لخته‌سازی. با این حال، اکثر این روش‌ها دارای معایبی مثل ناکارآمدی، گران بودن، پیچیدگی فنی و به صرفه نبودن اقتصادی هستند. برخی از این روش‌ها، در مقیاس صنعتی به مواردی مثل تجهیزات پیچیده، نیروی انسانی ماهر و به انرژی بالا نیاز دارد. جذب به دلیل عملکرد ساده، اثربخشی و انتخاب انعطاف‌پذیر جاذب‌ها، بدون ایجاد آلودگی ثانویه، در دسترس بودن تجاری جاذب‌ها، فاکتورهای پیش‌تغلیظ بالاتر، هزینه کم و قابلیت بازسازی و استفاده مجدد، به عنوان یکی از بهترین روش‌ها برای تصفیه فاضلاب آلوده به فلزات سنگین شناخته شده است. بنابراین، توسعه روش جذب و ساخت مواد جاذب جدید برای حذف یون‌های فلزات سنگین مورد تقاضا است [6-12].

مواد نانومقیاس به عنوان یک جاذب جایگزین امیدوارکننده، به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود از جمله افزایش مکان‌های فعال، اندازه و اثرات سطحی، مقاومت کم در برابر انتشار و مساحت سطح بالا، نقش قابل توجهی در جداسازی یون‌های فلزی ایفا می‌کنند. در میان جاذب‌های موجود، نانوذرات مغناطیسی مانند نانوذرات Fe_3O_4 به دلیل خاصیت مغناطیسی، مزایای حساسیت و راندمان بالا و جداسازی سریع از محلول آبی با استفاده از میدان مغناطیسی که سهولت عملیاتی را برای کاربردها فراهم می‌کند، توجه زیادی را برای حذف یون‌های فلزات سنگین متعدد از محلول‌های آبی به خود جلب کرده‌اند. اگرچه نانوذرات Fe_3O_4 اصلاح نشده این مزایا را دارند، اما به دلیل برهمکنش قوی بین یکدیگر، تمایل به تجمع در خوشه‌های بزرگ دارند که منجر به اثرات مضر بر خواص آنها می‌شود. محافظت مناسب از لایه‌های سیلیس از تجمع بخش هسته جلوگیری می‌کند و زیست‌سازگاری، پراکندگی و پایداری شیمیایی قابل اعتماد نانوساختارهای هسته-پوسته را در محیط سوسپانسیون بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، گروه‌های هیدروکسیل روی سطح ذرات کامپوزیتی فرصتی را برای اتصال مولکول‌های عملکردی مختلف برای بسیاری از کاربردهای خاص فراهم می‌کنند [13-19].

امروزه، عامل‌دار کردن نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده که این امر عمدتاً به دلیل کاربردهای بالقوه این مواد بویژه در کاتالیزورها، دارورسانی و جذب می‌باشد. بنابراین، کار حاضر بر سنتز تری‌کلروتیرازین (TCT) و گلوکزامین (GA) تثبیت‌شده بر روی نانوذرات سوپراپارامغناطیس $Fe_3O_4@SiO_2$ جهت حذف یون‌های فلز سنگین سرب (Pb(II) از محیط آبی متمرکز شده است. پس از تهیه نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-GA، آنالیزهای FT-IR، XRD، TEM، FE-SEM، DLS، EDX، VSM و TGA برای مشخصه‌یابی نانوجاذب

استفاده شدند (نتایج مشخصه یابی در فایل اطلاعات پشتیبانی آمده است). سپس، مطالعات سینتیکی و ایزوترمی با جذب یون فلز سنگین سرب بر روی مواد آماده شده نیز به تفصیل بررسی شد. در نهایت، برای ارزیابی و برازش داده‌های تجربی به دست آمده، مدل‌های ایزوترم تعادلی و سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفتند [20-22]. جاذب سنتز شده به دلیل قابلیت نقش‌گذاری ملکولی، می‌تواند به طور گزینشی جهت حذف آلاینده‌ها در آب یا پساب عمل کند و این مهم یکی از نوآوری‌های این نوع جاذب است.

2- مواد و آزمایش

2-1- مواد و اندازه‌گیری‌های فیزیکی

تمام واکنشگرها و حلال‌ها از شرکت مرک و آلدریچ خریداری و بدون هیچ پیش‌فرآوری مورد استفاده قرار گرفتند. غلظت فلزات با استفاده از یک طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی (Vista-pro, Varian, ICP) تخمین زده شد.

2-2- روش ساخت

2-2-1- سنتز ساختار هسته پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$

سنتز $Fe_3O_4@SiO_2$ با استفاده از روشی که توسط سرداریان و همکارانش شرح داده شده، انجام شد [23]. ابتدا، نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4) با روش هم رسوبی شیمیایی تهیه شدند. در یک روش معمول تهیه، $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1/3 گرم، 4/8 میلی‌مول)، $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0/9 گرم، 4/5 میلی‌مول) و پلی‌وینیل الکل (PVA 15000) (1 گرم) به عنوان سورفکتانت در 30 میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شده و به مدت 30 دقیقه در دمای 80 درجه سانتیگراد هم زده شدند. سپس، هگزامیلین تترا آمین (HMTA) (1/0 مول بر لیتر) قطره قطره به مخلوط فوق اضافه شد و با هم زدن شدید، pH محلول به 10 تنظیم شد. پس از هم زدن سریع به مدت 15 دقیقه، پراکندگی سیاه حاصل به مدت 2 ساعت تا دمای 60 درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پس از رسوب کامل (Fe_3O_4)، جامد با روش مغناطیسی از محلول جدا شد و سپس چندین بار با اتانول شسته شد و سپس به مدت 10 ساعت در دمای 80 درجه سانتیگراد (با راندمان 93%) خشک شد. نانوذرات Fe_3O_4 طبق روش اصلاح شده Stober توسط SiO_2 کپسوله شدند. به طور معمول، 0/5 گرم نانوذرات Fe_3O_4 به طور همگن در مخلوطی از 50 میلی‌لیتر اتانول، 5 میلی‌لیتر آب دیونیزه و 5/0 میلی‌لیتر NaOH (10 درصد وزنی) پراکنده شدند و سپس 0/2 میلی‌لیتر تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) اضافه شد. پس از هم زدن به مدت 30 دقیقه، نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ (با راندمان 89%) با آهن‌با جدا شده و با آب دیونیزه و اتانول شسته شدند و سپس به مدت 10 ساعت در دمای 80 درجه سانتی‌گراد تحت خلاء خشک شدند [24].

2-2-2- سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با 3-کلروتتری متوکسی پروپیل سیلان ($Fe_3O_4@SiO_2-Cl$)

1 گرم نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ با استفاده از امواج فراصوت در 20 میلی‌لیتر اتانول پراکنده شدند و سپس 0/5 میلی‌لیتر 3-کلرومتوکسی پروپیل سیلان (3 میلی‌مول) به آن اضافه شد. مخلوط به مدت 12 ساعت با هم زدن مداوم رفلاکس شد. نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده حاصل توسط یک میدان مغناطیسی خارجی بازیابی شدند و به دنبال آن چندین بار با اتانول و آب شسته و سپس به مدت 6 ساعت در دمای 60 درجه سانتیگراد خشک شدند. محصولات به دست آمده نمونه‌های $Fe_3O_4@SiO_2-Cl$ (با بازده 81%) نامگذاری شدند [25].

3-2-2- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-N(OH)}_2$

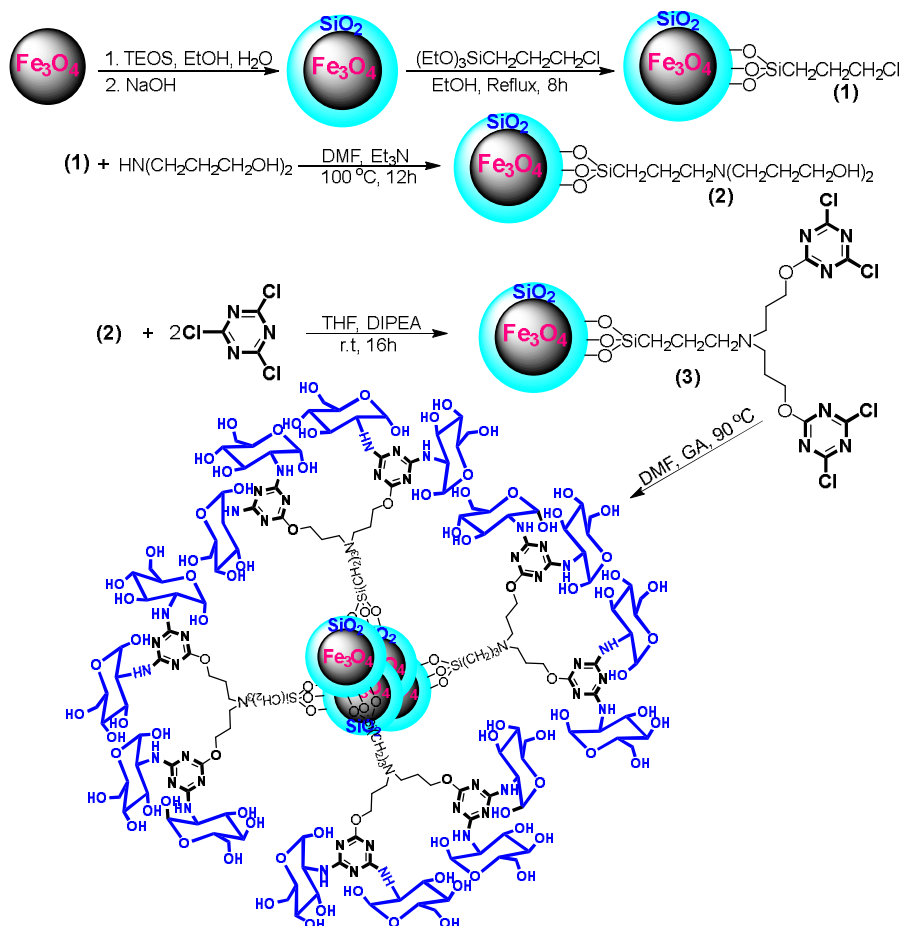
مخلوطی از 3-3-هیدروکسی-پروپیل آمینو-پروپان-1-ال (3 میلی مول، 0/4 میلی لیتر) و تری اتیل آمین (3 میلی مول، 0/4 میلی لیتر) در 20 میلی لیتر DMF پخش شد و به مدت 2 ساعت در دمای اتاق به صورت مکانیکی هم زده شد. پس از آن، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-Cl}$ (1 گرم) به محلول اضافه شد و مخلوط به مدت 12 ساعت در دمای 100 درجه سانتیگراد هم زده شد تا واکنش کامل شود. در نهایت، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-N(OH)}_2$ حاصل (با بازده 87%) به صورت مغناطیسی جدا و سه بار با آب و اتانول شسته و به مدت 2 ساعت در دمای 70 درجه سانتیگراد تحت خلاء خشک شد.

4-2-2- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT}$

نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-N(OH)}_2$ (1 گرم) در 15 میلی لیتر محلول THF حاوی دی ایزوپروپیل اتیل آمین (DIPEA) (6 میلی مول، 1/0 میلی لیتر) با استفاده از دستگاه سونیکاسیون به مدت 1 ساعت پخش شدند. سپس 1/1 گرم کلرید سیانوریک (6 میلی مول) اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت 16 ساعت در دمای اتاق هم زده شد. نانوذرات MNPs عامل دار شده (نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT}$ با بازده 83%) با روش جداسازی مغناطیسی جدا شده و سه بار با اتانول و آب شسته شدند تا زیرلایه های متصل نشده جدا شوند و به مدت 4 ساعت در دمای 70 درجه سانتیگراد خشک شدند.

5-2-2- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$

نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT}$ (1 گرم) و DMF (20 میلی لیتر) در یک بالن ته گرد با استفاده از دستگاه فراصوت به مدت حدود 15 دقیقه با هم مخلوط شدند. سپس، گلوکز آمین به مخلوط اضافه شد و به مدت 6 ساعت در دمای 80 درجه سانتیگراد هم زده شد. پس از جداسازی مغناطیسی، محصولات جامد حاصل (با بازده 82%) کاملاً با اتانول داغ شسته شدند و سپس در دمای 60 درجه سانتیگراد تحت خلاء خشک شدند تا پودر حاصل شود. نانوذرات مغناطیسی به عنوان نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ نامگذاری شدند. در شکل 1 مراحل کلی ساخت نانوجاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ نشان داده شده است.



شکل 1- تهیه نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با گلوکز آمین

3-2- روش آزمون‌های جذب سینتیک و ایزوترم

تأثیر دوز جاذب (2/5-30 میلی گرم)، pH (2-8)، غلظت اولیه (0/05-0/5) میلی مول در لیتر برای یون Pb(II) در دمای (25-45 درجه سانتی گراد) بررسی شد. مطالعه ایزوترم‌های جذب در غلظت اولیه 0/07-0/4 میلی مول در لیتر برای یون Pb(II) در pH برابر 7 انجام شد. برای انجام این آزمون، 30 میلی گرم از نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT}$ با استفاده از GA MNPs پس از آن سوسپانسیون‌ها به مدت 70 دقیقه در دمای 25 درجه سانتیگراد انکوبه شدند تا به تعادل برسند. سپس نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ به صورت مغناطیسی از سوسپانسیون جدا شدند و غلظت‌های تعادلی Pb(II) با استفاده از دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شدند. مقادیر جذب شده هر یون q_e (میلی مول بر گرم)، با استفاده از معادله 1 محاسبه شد:

$$q_e = \frac{V}{W} (C_0 - C_e) \quad (1)$$

که در این معادله، q_e ظرفیت جذب (mg.g^{-1})، V حجم محلول آبی (L)، W جرم جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ (g) MNPs، C_0 و C_e به ترتیب غلظت نهایی و اولیه یون‌های سرب (mg.L^{-1}) هستند. در این تحقیق، داده‌های به‌دست آمده با ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ برازش داده شدند. معادلات 2 و 3 به ترتیب فرم خطی شده ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ را نشان می‌دهند [26].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{k_L q_{\max}} \frac{1}{C_e} \quad (2)$$

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (3)$$

که در آن، q_{\max} حداکثر ظرفیت جذب (mg.g^{-1})، k_L ثابت لانگمویر، q_e مقدار جذب شده تعادلی یون‌های فلزی، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی و K_F و n مقادیر ثابت تجربی هستند که بر جذب تأثیر می‌گذارند. آزمایش‌های سینتیک جذب در فواصل زمانی (0-80 دقیقه) و دمای 25 درجه سانتی‌گراد با استفاده از غلظت اولیه 80 میلی‌گرم در لیتر برای Pb(II) انجام شد q_t (mg/g) با استفاده از معادله 4 محاسبه شد:

$$q_t = \frac{V}{W} (C_0 - C_t) \quad (4)$$

که در این معادله C_t (mg.g^{-1}) نشان دهنده غلظت Pb(II) در زمان t است. شکل خطی مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب در معادلات 5 و 6 نشان داده شده‌اند:

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} (q_e) - K_1 t \quad (5)$$

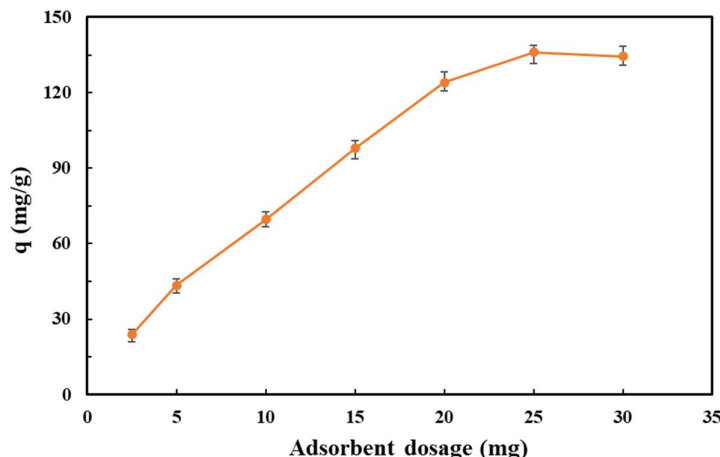
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

که در این معادلات، q_t (mg.g^{-1}) ظرفیت جذب در زمان t و K_1 (min^{-1}) و K_2 ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) به ترتیب ثابت‌های سرعت برای مدل‌های شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند.

3- نتایج و بحث

3-1- تأثیر دوز جاذب

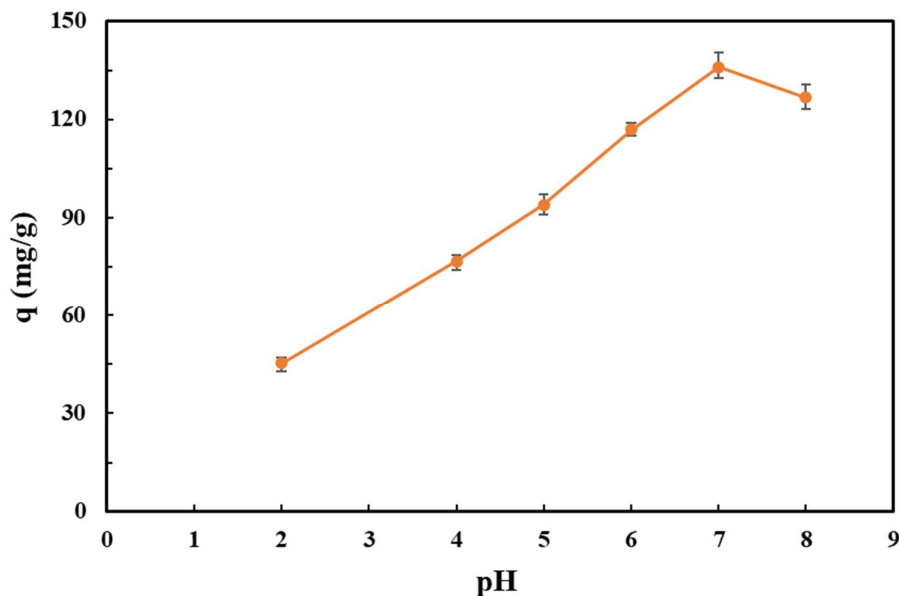
شکل 1 تأثیر دوز نانوجاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ بر مقدار جذب سرب (80 میلی‌گرم در لیتر) در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و pH برابر 7 را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دوز جاذب (از 2/5 به 25 میلی‌گرم)، مقادیر q افزایش یافته و پس از 25 میلی‌گرم، q اندکی کاهش یافته است. با افزایش دوز جاذب، سطح بیشتری برای جذب در دسترس است و در نتیجه، مکان‌های جذب بیشتری برای جذب مؤثر وجود خواهد داشت. از این رو بویژه در مقادیر کم دوز جاذب، با اضافه شدن مقدار جاذب، افزایش در ظرفیت جذب جاذب به میزان مشخصی مشاهده می‌شود. اما از یک دوز جاذب به دوز بعدی، به دلیل تجمع ذرات و اشغال مکان‌های جذب، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل ممانعت فضایی و دافعه الکترواستاتیکی نیز باشد [32].



شکل 1- میزان جذب یون سرب برای دوزهای مختلف نانوجاذب مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA$

3-2- تأثیر pH

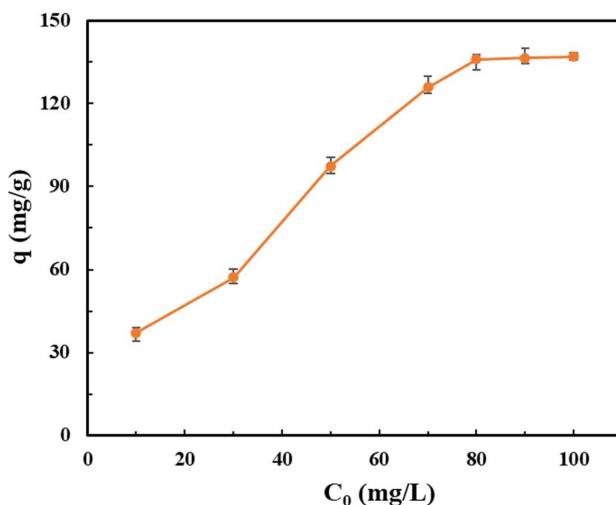
pH محلول نقش مهمی در برهمکنش بین جاذب و آلاینده ایفا می‌کند. با تغییر pH، پروتونه شدن گروه‌های سطحی تغییر می‌کند و می‌تواند در میزان جذب فلز سنگین یا آلاینده مؤثر باشد. تأثیر pH محلول بر جذب سرب در شکل 2 نشان داده شده است. سایر پارامترهای آزمایش جذب در دمای 25 درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شدند (دوز جاذب 25 میلی‌گرم و زمان جذب 20 دقیقه). نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH از 3 به 7، مقدار q افزایش یافته و پس از $pH=7$ ، مقدار q کاهش یافته است. با افزایش pH، مقدار یون‌های H^+ روی مکان‌های فعال سطح جاذب کاهش می‌یابد و بر این اساس، مقدار بار مثبت روی سطح جاذب باید کاهش یابد. این امر باعث کاهش دافعه الکترواستاتیکی بین فلزات سنگین و سطح جاذب می‌شود و در نتیجه، میزان جذب افزایش می‌یابد. در pH محلول بالای 7، اجزای هیدروکسیل سرب غالب هستند که از اتصال بین فلزات سنگین و جاذب جلوگیری می‌کنند و کاهش در ظرفیت جذب رخ داده است [33].



شکل 2- تأثیر pH محلول بر ظرفیت جذب سرب توسط نانوجاذب مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA$

3-3- تأثیر غلظت اولیه

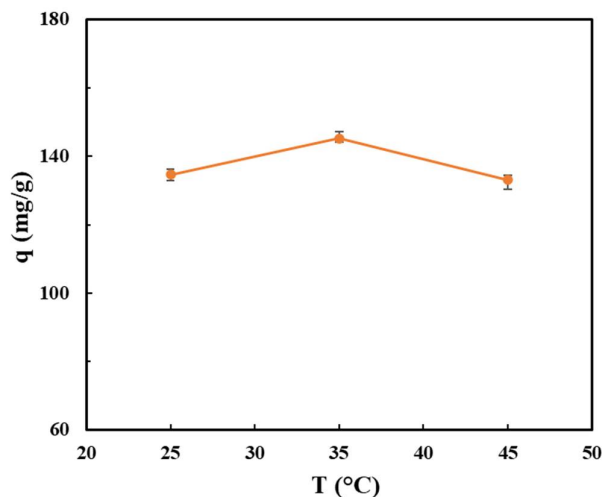
تأثیر غلظت اولیه بر مقدار جذب سرب در $\text{pH}=7$ و دمای 25 درجه سانتی‌گراد در شکل 3 نشان داده شده است. در غلظت اولیه (C0) کمتر از 80 میلی‌گرم بر لیتر، با افزایش مقادیر C0، ظرفیت جذب (q) افزایش می‌یابد. دلیل این امر این است که با افزایش غلظت فلز سنگین، یون‌های بالاتری در دسترس هستند و باعث افزایش نیروی محرکه جذب می‌شوند. در همین حال، در غلظت اولیه بالاتر آلاینده، مانع فضایی افزایش می‌یابد و از نفوذ یون‌ها به سطح فعال جاذب جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر، دافعه الکترواستاتیکی یون‌ها نیز باعث دور شدن ذرات از سطح جاذب می‌شود و میزان ظرفیت جذب پس از مقدار مشخصی از غلظت اولیه تقریباً ثابت می‌ماند [34].



شکل 3- تأثیر غلظت اولیه بر ظرفیت جذب سرب توسط نانوجاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$

3-4- تأثیر دما

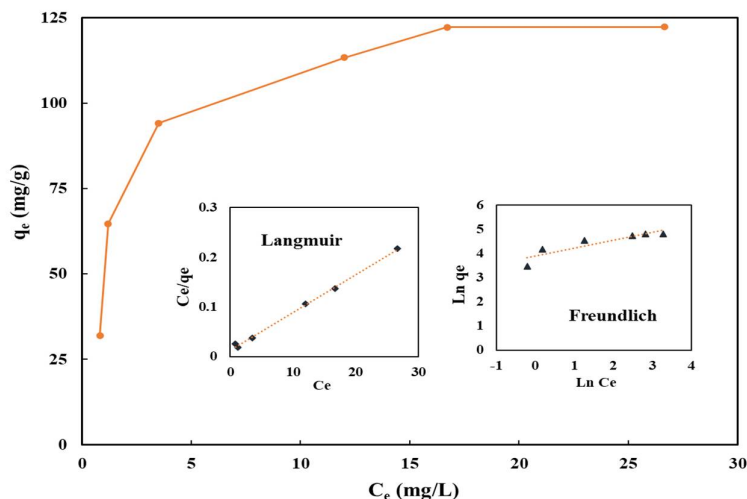
دما می‌تواند نقش مهمی در فرآیند جذب داشته باشد، بویژه آنکه در فرآیندهای مختلف دمای محیط جذب بویژه محیط‌های آبی می‌تواند تغییر کند. تأثیر دمای محلول بر جذب یون‌های سرب توسط نانوجاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ در شکل 4 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما از 25 به 35 درجه سانتی‌گراد، ظرفیت جذب سرب افزایش می‌یابد. اما با افزایش دما به 45 درجه سانتی‌گراد، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. با افزایش دما، حرکات نامنظم آلاینده و جاذب در محلول افزایش یافته و احتمال جذب آلاینده افزایش می‌یابد. کاهش ظرفیت جذب در دمای 45 درجه سانتی‌گراد ممکن است به دلیل شکستن پیوندهای ضعیف و اندروالسی بین فلز سنگین و جاذب باشد [35].



شکل 4- تأثیر دمای محلول بر ظرفیت جذب سرب توسط نانوجاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$

3-5- ایزوترم جذب

شکل 5 ایزوترم جذب یون سرب را با استفاده از نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ نشان می‌دهد. شیب اولیه سریع در این نمودار دیده می‌شود که نشان می‌دهد جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ میل ترکیبی قوی برای جذب یون سرب دارد.



شکل 5- نمودار ایزوترم به همراه برازش دیتاها با مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ برای جذب سرب توسط نانوجاذب

مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$

ظرفیت جذب سرب حدود 122 میلی‌گرم بر گرم در غلظت تعادلی 25 میلی‌گرم بر لیتر در دمای 25 درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شده است. برای روشن‌تر شدن مکانیسم جذب، داده‌های تجربی با دو مدل جذب شامل لانگمویر و فروندلیچ [57] که در شکل 5 نیز نشان داده شده است، برازش داده شدند. پارامترهای برازش مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ در جدول 1 نشان داده شده است. نتایج نشان داد که مقادیر R^2 مدل ایزوترم لانگمویر بیشتر از مدل فروندلیچ است که نشان از انطباق بهتر داده‌ها با مدل لانگمویر دارد و نشان‌دهنده آن است که جذب آلاینده سرب بر روی سطح جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ بیشتر به صورت همگن و تک لایه انجام گرفته است. حداکثر

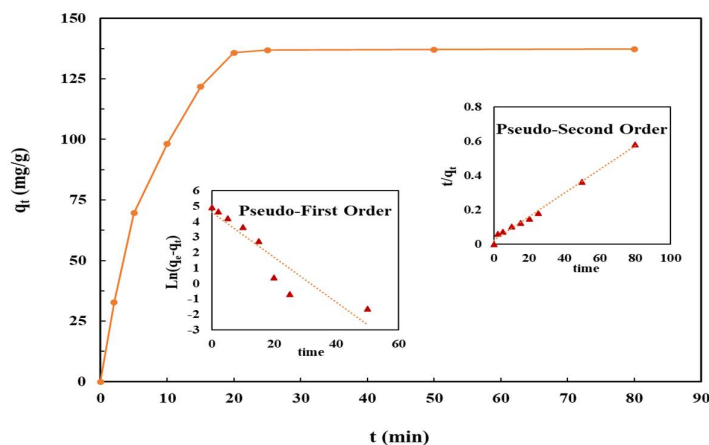
ظرفیت جذب تخمین زده شده با مدل لانگمویر برای جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ جهت حذف یون سرب 131/58 میلی گرم بر گرم می باشد.

جدول 1- پارامترهای مدل های ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ برای جذب سرب توسط نانوجاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$

مقدار	پارامتر	مدل ایزوترم
131/58	q_m (mg.g^{-1})	لانگمویر
0/5891	K_L (L.mg^{-1})	
0/9976	R^2	
3/056	n	فرندلیچ
48/686	K_F (mg.g^{-1}).(L.mg^{-1}) ^{1/n}	
0/8117	R^2	

3-6- سینتیک جذب

با استفاده از سینتیک جذب، می توان به زمان بهینه برای جذب ایده آل یون ها در فرآیند جذب رسید. دو مدل سینتیکی رایج، یعنی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، برای مطالعه سینتیک جذب جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ به کار گرفته شدند. تأثیر زمان تماس بر مقدار جذب با مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم در شکل 6 برای آلاینده سرب در شکل 6 نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، جذب برای فلز سنگین سرب در 20 دقیقه اول با شیب تندی رخ داده و پس از آن مقادیر جذب به تعادل می رسند. در زمان های اولیه فرآیند جذب، مکان های فعال بیشتری برای یون های فلزات سنگین در دسترس است و بنابراین فرآیند جذب با شیب تندتری انجام می شود [36]. در ادامه با پر شدن مکان های جذب، ممانعت فضایی و دافعه الکترواستاتیکی می تواند منجر به ثابت شدن ظرفیت جذب گردد.



شکل 6- نمودار سینتیک جذب به همراه برازش دیتاها با مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای جذب سرب توسط نانوجاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$

جدول 2 همچنین پارامترهای سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم برای جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ جهت حذف یون سرب را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر R^2 ، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تطابق بهتری با داده‌ها نشان داده است. این نشان می‌دهد که مکانیسم کنترل‌کننده می‌تواند جذب شیمیایی و جذب الکترواستاتیکی باشد.

جدول 2- پارامترهای مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جهت جذب سرب توسط نانوجاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$

مقدار	پارامتر	مدل ایزوترم
99/973	q_e (mg.g^{-1})	شبه مرتبه اول
0/146	K_1 (min^{-1})	
0/8642	R^2	
144/927	q_e (mg.g^{-1})	شبه مرتبه دوم
0/00387	K_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	
0/993	R^2	

3-7- جدول مقایسه‌ای و عملکرد جذب / واجذب

در جدول 3، ظرفیت جذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ و جاذب‌های گزارش‌شده در مقالات برای یون‌های هدف Pb (II) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ به خوبی با سایر جاذب‌های مشابه قابل مقایسه است. این نشان می‌دهد که سنتز این جاذب و همچنین عامل‌دار کردن آن با گلوکز آمین، عملکرد جذب را بهبود بخشیده و این جاذب را به کاندیدای خوبی برای استفاده صنعتی تبدیل کرده است. ظرفیت جذب بالای این جاذب می‌تواند در اقتصادی بودن تولید صنعتی این نانوجاذب نیز موثر باشد.

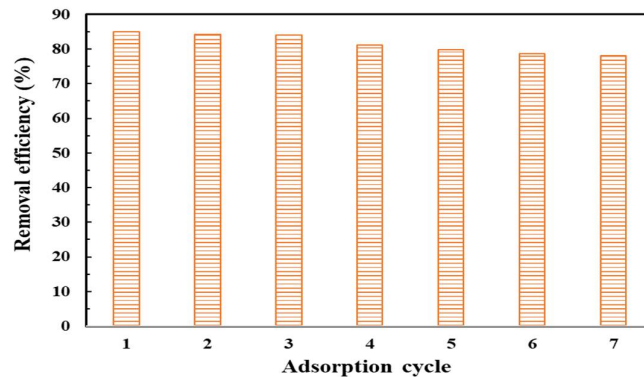
جدول 3- مقایسه ظرفیت جذب حداکثری برای نانوجاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ با سایر جاذب‌های مشابه

جهت حذف یون سرب

مرجع	q_m (mg/g)	یون هدف	جاذب
[37]	8/6	Pb (II)	<i>Oryza sativa</i> L. husk
[38]	3/31	Pb (II)	CuO nanoparticles
[39]	9/57	Pb (II)	Na-Montmorillonite
[40]	28/7	Pb (II)	Thiol-functionalized cellulosic biomass
[41]	30/5	Pb (II)	Imprinted chitosan epichlorohydrin
تحقیق حاضر	131/58	Pb (II)	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$

امکان استفاده مجدد (جذب / واجذب) نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ با آزمایش‌های احیا انجام شده است. شکل 7 راندمان حذف نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ را پس از هفت چرخه احیا نشان می‌دهد. آزمایش‌های جذب در pH 7، زمان 15 دقیقه، دوز جاذب 25 میلی‌گرم در دمای 25 درجه سانتی‌گراد برای یون سرب انجام شد. شستشو و واجذب یون‌های سرب به عنوان یون‌های فلزات سنگین توسط HCl (1 مول بر لیتر) در دمای 25 درجه سانتی‌گراد انجام شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، راندمان حذف پس از 7 چرخه متوالی برای آلاینده سرب اندکی کاهش یافته است. بعد از 7 چرخه متوالی، راندمان جذب از 85% به 78/2% رسیده و کاهشی در حدود 8% را ایجاد

کرده است. کاهش اندک در راندمان حذف بعد از هفت چرخه متوالی جذب/واجذب نشان می‌دهد که نانوجاذب سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ توانایی بالقوه‌ای در حذف فلزات سنگین دارد و به دلیل توانایی احیا بالای آن، می‌تواند از نظر زیست‌محیطی مؤثر باشد. امکان استفاده مجدد از جاذب در فرآیندهای صنعتی می‌تواند به اقتصادی بودن تولید و استفاده جاذب در انواع سیستم‌های تصفیه صنعتی کمک نماید.



شکل 7- راندمان حذف سرب توسط نانوجاذب مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ برای طی 7 سیکل جذب/واجذب

4- نتیجه‌گیری

نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با گلوکزامین تهیه و به عنوان جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ برای حذف یون فلزات سنگین سرب استفاده شدند. شرایط جذب برای جاذب با تغییر چندین پارامتر تجربی مانند زمان تماس جذب، دمای محلول، غلظت اولیه و pH بهینه شد. این نانوجاذب، سینتیک جذب سریعی را برای یون هدف نشان می‌دهد، زیرا روش پیشنهادی به خوبی با مدل سینتیکی مرتبه دوم برازش داشت، که نشان می‌دهد مرحله محدودکننده سرعت، جذب شیمیایی است. داده‌های جذب طبق مدل ایزوترم لانگمویر تجزیه و تحلیل شدند و حداکثر جذب یون سرب توسط نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-GA}$ با اعمال معادله لانگمویر، برابر با 131/58 میلی‌گرم بر گرم محاسبه شد. همچنین بعد از 7 مرتبه عملیات جذب/واجذب، تنها 8% کاهش در راندمان حذف فلز سرب توسط نانوجاذب اتفاق افتاد. روش آماده‌سازی ساده، ظرفیت جذب بالا، سرعت جذب سریع و قابلیت استفاده مجدد خوب، این نانوجاذب را به یک جاذب سازگار با محیط زیست و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه برای حذف سریع یون‌های فلزات سنگین از آب آلوده تبدیل می‌کند.

5- تشکر و قدردانی

نویسندگان از پژوهشگاه نیرو (NRI) و دانشگاه پیام نور استهبان برای حمایت از این تحقیق تشکر می‌کنند.

6- منابع

- [1] M. Esmailpour and M. Ghahraman Afshar, "Magnetic Nanoadsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions," *Applied Chemistry Today*, vol. 18, no. 69, pp. 11-20, 2023.
- [2] M. Esmailpour, M. Ghahraman Afshar, Z. Noroozi Tisseh, and R. Ghahremanzadeh, "Removal of copper and chromium ions from aqueous solutions with magnetic nanoparticles functionalized with N-phosphonomethyl amino diacetic acid," *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, vol. 7, no. 1, pp. 33-46, 2023.
- [3] A. A. Asgharinezhad, M. Esmailpour, and M. G. Afshar, "Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu (II) and Cd (II) ions removal from aqueous solution," *Chemical Papers*, vol. 78, no. 6, pp. 3799-3814, 2024.
- [4] M. Esmailpour, M. Ghahraman Afshar, and M. Kazemnejadi, "Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles for removal of lead (II) from aqueous solutions," *Applied Chemistry Today*, vol. 18, no. 66, pp. 125-146, 2023.
- [5] M. Fan, J. Hu, R. Cao, W. Ruan, and X. Wei, "A review on experimental design for pollutants removal in water treatment with the aid of artificial intelligence," *Chemosphere*, vol. 200, pp. 330-343, 2018.
- [6] E. Niknam, H. Naffakh-Moosavy, and M. G. Afshar, "Electrochemical performance of Nickel foam electrode in Potassium Hydroxide and Sodium Sulfate electrolytes for supercapacitor applications," *Journal of Composites and Compounds*, vol. 4, no. 12, pp. 149-152, 2022.
- [7] E. Niknam, H. Naffakh-Moosavy, S. E. Moosavifard, and M. G. Afshar, "Amorphous V-doped Co₃S₄ yolk-shell hollow spheres derived from metal-organic framework for high-performance asymmetric supercapacitors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 895, pp. 162720, 2022.
- [8] A. Larimi, M. Esmailpour, M. Ghahraman Afshar, M. Faghihi, and A. Asgharinezhad, "EDTA-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoadsorbent for divalent cadmium removal from aqueous solutions," *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, vol. 5, no. 3, pp. 95-106, 2021.
- [9] E. Niknam, H. Naffakh-Moosavy, S. E. Moosavifard, and M. G. Afshar, "Multi-shelled bimetal V-doped Co₃O₄ hollow spheres derived from metal organic framework for high performance supercapacitors," *Journal of Energy Storage*, vol. 44, pp. 103508, 2021.
- [10] M. Moradi et al., "Incorporation of Fe in mixed CoCu-alkoxide hollow sphere for enhancing the electrochemical water oxidation performance," *Materials Today Chemistry*, vol. 22, pp. 100586, 2021.
- [11] M. G. Afshar, M. Tercier-Waeber, B. Wehrli, and E. Bakker, "Direct sensing of total alkalinity profile in a stratified lake," *Geochem. Perspect. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 85-93, 2017.
- [12] D. Yuan et al., "All-solid-state potentiometric sensors with a multiwalled carbon nanotube inner transducing layer for anion detection in environmental samples," *Analytical chemistry*, vol. 87, no. 17, pp. 8640-8645, 2015.
- [13] L. Önnby, C. Svensson, L. Mbundi, R. Busquets, A. Cundy, and H. Kirsebom, "γ-Al₂O₃-based nanocomposite adsorbents for arsenic (V) removal: Assessing performance, toxicity and particle leakage," *Science of the total environment*, vol. 473, pp. 207-214, 2014.
- [14] N. Pankratova et al., "Potentiometric sensing array for monitoring aquatic systems," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 17, no. 5, pp. 906-914, 2015.
- [15] P. Xu et al., "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review," *Science of the total environment*, vol. 424, pp. 1-10, 2012.
- [16] M. Soleimani and M. G. Afshar, "Highly selective solid phase extraction of mercury ion based on novel ion imprinted polymer and its application to water and fish samples," *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 70, no. 1, pp. 5-12, 2015.
- [17] I. Dindarloo Inaloo, M. Esmailpour, S. Majnooni, and A. Reza Oveisi, "Nickel-Catalyzed Synthesis of N-(Hetero) Aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride," *ChemCatChem*, vol. 12, no. 21, pp. 5486-5491, 2020.

- [18] M. Zarabadipour, M. Soleimani, and M. G. Afshar, "Application of functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles as an adsorbent for heavy metal removal," *Results in Chemistry*, pp. 102514, 2025.
- [19] A. Layeghi, M. Payehghadr, M. G. Afshar, and N. B. Panah, "Fe₃O₄@SiO₂ magnetic core-shell nanoparticles functionalized with-1, 4dihydroxyanthraquinone as an effective and recyclable adsorbent for the removal of divalent cadmium from aqueous solutions," *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, vol. 7, no. 3, pp. 3-17, 2023.
- [20] M. Kazemnejadi, S. A. Alavi G, Z. Reza zadeh, M. A. Nasser, A. Allahresani, and M. Esmaeilpour, "Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles-functionalized Cu(II) Schiff base complex with an imidazolium moiety as an efficient and eco-friendly bifunctional magnetically recoverable catalyst for the Strecker synthesis in aqueous media at room temperature," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 34, no. 2, pp. e5388, 2020.
- [21] M. Soleimani, S. Ghaderi, M. G. Afshar, and S. Soleimani, "Synthesis of molecularly imprinted polymer as a sorbent for solid phase extraction of bovine albumin from whey, milk, urine and serum," *Microchemical Journal*, vol. 100, pp. 1-7, 2012.
- [22] M. Esmaeilpour and J. Javidi, "Fe₃O₄@SiO₂-imid-PMAN Magnetic Porous Nanosphere as Reusable Catalyst for Synthesis of Polysubstituted Quinolines under Solvent-free Conditions," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 62, no. 4, pp. 328-334, 2015.
- [23] I. D. Inaloo, S. Majnooni, and M. Esmaeilpour, "Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles in a deep eutectic solvent: An efficient and recyclable catalytic system for the synthesis of primary carbamates and monosubstituted ureas," *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2018, no. 26, pp. 3481-3488, 2018.
- [24] M. Esmaeilpour, A. R. Sardarian, A. Jarrahpour, E. Ebrahimi, and J. Javidi, "Synthesis and characterization of β -lactam functionalized superparamagnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles as an approach for improvement of antibacterial activity of β -lactams ", Vol.6, pp.43376-43387, 2016.
- [25] A. R. Sardarian, H. Eslahi, and M. Esmaeilpour, "Green, cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized Fe₃O₄@SiO₂ by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 33, no. 7, pp. e4856, 2019.
- [26] H.-T. Fan, J.-X. Liu, H. Yao, Z.-G. Zhang, F. Yan, and W.-X. Li, "Ionic imprinted silica-supported hybrid sorbent with an anchored chelating schiff base for selective removal of cadmium (II) ions from aqueous media," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 1, pp. 369-378, 2014.
- [27] M. Esmaeilpour, A. R. Sardarian, and H. Firouzabadi, "Theophylline supported on modified silica-coated magnetite nanoparticles as a novel, efficient, reusable catalyst in green one-Pot synthesis of spirooxindoles and phenazines," *ChemistrySelect*, vol. 3, no. 32, pp. 9236-9248, 2018.
- [28] M. Esmaeilpour, S. Zahmatkesh, N. Fahimi, and M. Nosratabadi, "Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified Fe₃O₄@ SiO₂ nanospheres as an efficient and magnetically separable catalyst for Suzuki and Sonogashira cross-coupling reactions," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 32, no. 4, pp. e4302, 2018.
- [29] H. Eslahi, A. R. Sardarian, and M. Esmaeilpour, "Green and sustainable palladium nanomagnetic catalyst stabilized by glucosamine-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for Suzuki and Heck reactions," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 35, no. 7, pp. e6260, 2021.
- [30] N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti, and M. Niederberger, "Magnetite nanocrystals: nonaqueous synthesis, characterization, and solubility," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 11, pp. 3044-3049, 2005.
- [31] I. D. Inaloo, S. Majnooni, H. Eslahi, and M. Esmaeilpour, "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*, vol. 44, no. 31, pp.13266-13278, 2020.
- [32] F. Zhang, J. Lan, Z. Zhao, Y. Yang, R. Tan, and W. Song, "Removal of heavy metal ions from aqueous solution using Fe₃O₄-SiO₂-poly (1, 2-diaminobenzene) core-shell sub-micron particles," *Journal of colloid and interface science*, vol. 387 ,no. 1, pp. 205-212, 2012.

- [33] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, and D. Zhu, "Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal," *Journal of colloid and interface science*, vol. 349, no. 1, pp. 293-299, 2010.
- [34] J. Zhang et al., "Pb (II) removal of Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ core-shell nanomaterials prepared via a controllable sol-gel process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 215, pp. 461-471, 2013.
- [35] S. Wang et al., "Xanthate-modified magnetic Fe₃O₄@ SiO₂-based polyvinyl alcohol/chitosan composite material for efficient removal of heavy metal ions from water," *Polymers*, vol. 14, no. 6, pp. 1107, 2022.
- [36] I. Safir, K. X. Ngo, J. N. Abraham, M. G. Afshar, E. Pavlova, and C. Nardin, "Synthesis and structure formation in dilute aqueous solution of a chitosan-DNA hybrid," *Polymer*, vol. 79, pp. 29-36, 2015.
- [37] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. S. Shukla, and K. L. Dorris, "The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of lead and comparison of its adsorption with copper," *Journal of hazardous materials*, vol. 84, no. 1, pp. 83-94, 2001.
- [38] P. K. Raul et al., "CuO nanorods: a potential and efficient adsorbent in water purification," *Rsc Advances*, vol. 4, no. 76, pp. 40580-40587, 2014.
- [39] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, and E. Mentasti, "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances," *Water research*, vol. 37, no. 7, pp. 1619-1627, 2003.
- [40] A. Bée, D. Talbot, S. Abramson, and V. Dupuis, "Magnetic alginate beads for Pb (II) ions removal from wastewater," *Journal of colloid and interface science*, vol. 362, no. 2, pp. 486-492, 2011.
- [41] C.-Y. Chen, C.-Y. Yang, and A.-H. Chen, "Biosorption of Cu (II), Zn (II), Ni (II) and Pb (II) ions by cross-linked metal-imprinted chitosans with epichlorohydrin," *Journal of Environmental Management*, vol. 92, no. 3, pp. 796-802, 2011.