

Green synthesis of iron oxide (Fe₃O₄) magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin for heavy metal removal from battery industry wastewater

Shamim Samadian,¹ Alireza Pardakhti,^{2*} Gholamreza Nabi Bidhendi²

¹Department of Environmental Engineering, Aras International Campos, Jolfa, Iran

²Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

Introduction: The synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanomaterials has been considered due to their potential applications in wastewater treatment. The surface coating agent or stabilizing agent of Fe₃O₄ nanomaterials can significantly affect their properties and final applications. Green synthesis methods are considered as an alternative strategy to avoid the disadvantages of chemical reactions that may involve some toxic chemicals or solvents. In this regard, plants are used as one of the most useful sources for the green synthesis of nanoparticles because they have a wide variety of metabolites that can be used as stabilizing agents. The current research was carried out with the aim of green synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) functionalized with proanthocyanidin and evaluating its application in lead (Pb) ion removal from battery industry wastewater.

Materials and Methods: Hydrophilic nanoparticles of iron oxide (Fe₃O₄) functionalized with proanthocyanidin were synthesized through hydrothermal approach. In order to identify and investigate the properties of the synthesized adsorbent, the obtained Fe₃O₄ nanocomposites were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Wastewater samples were taken from battery industry wastewater for adsorption tests. Adsorption experiments were performed continuously and parameters of contact time, adsorbent dose and pH were considered as effective factors on the adsorption process. The optimization of adsorption tests was done through design expert software based on three parameters with response surface methodology using Box-Behnken. Also, the modeling of adsorption kinetics process using pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics and the degree of conformity of experimental data of adsorption equilibrium with Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models were investigated.

Results and Discussion: According to the findings of the SEM image, most of the produced nanoparticles have a spherical structure and tend to form larger masses. TEM image of Fe₃O₄ nanoparticles showed that the average size of these nanoparticles is 47±7.3 nm. The XRD pattern indicated the presence of cubic spinel structure in Fe₃O₄ nanoparticles. Based on the results, the effect of contact time and adsorbent dosage on the Pb adsorption process onto magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles functionalized with proanthocyanidin was more effective than pH. At high contact time, more adsorbent dosage and in low pH range, Pb removal was done with much higher efficiency. The highest Pb removal efficiency of 93.81% from battery industry wastewater was obtained under optimal conditions of

* Corresponding Author Email Address: alirezap@ut.ac.ir

neutral pH (6.5), contact time of 200 minutes and magnetic iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4) functionalized with proanthocyanidin dosage to 4 mg/L. The kinetics and isotherm of Pb adsorption on magnetic iron oxide nanoparticles (Fe_3O_4) functionalized with proanthocyanidin were consistent with pseudo-quadratic and Langmuir models, respectively. Therefore, the absorption rate is controlled by chemical interaction and the absorption process is a single layer type.

Conclusion: The results of the present study showed that the iron oxide (Fe_3O_4) magnetic nanoparticle adsorbent functionalized with proanthocyanidin has a good ability to Pb ions removal from the battery industrial wastewater. Due to the affordable cost, simple preparation method and environmentally friendly process, as well as the high efficiency of the adsorbent prepared, it can be used as a suitable alternative to the use of relatively expensive adsorbents such as activated carbon in the removal of heavy metal ions from wastewaters.

Keywords: Green synthesis, Proanthocyanidin, Nanoparticles, Fe_3O_4 , Heavy metals

سنتر سبز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین و ارزیابی کاربردی آن در حذف فلز سنگین سرب (Pb) از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی

شمیم صمدیان^۱، علیرضا پرداختی^۲، غلامرضا نبی بیدهندی^۲

^۱گروه مهندسی محیط زیست، پردیس بین المللی ارس، دانشگاه تهران، جلفا، ایران

^۲دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران، ایران

سابقه و هدف: سنتر نانومواد مغناطیسی Fe_3O_4 به دلیل کاربردهای بالقوه آنها در تصفیه فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است. عامل پوشش دهنده سطح یا عامل تثبیت کننده نانومواد Fe_3O_4 می تواند به طور قابل توجهی بر خواص و کاربردهای نهایی آنها تاثیر بگذارد. روش های سنتر سبز به عنوان یک استراتژی جایگزین برای جلوگیری از مضرات واکنش های شیمیایی که ممکن است برخی از مواد شیمیایی سمی یا حلال ها در آن دخیل باشند، در نظر گرفته می شوند. در این راستا، گیاهان به عنوان یکی از مفیدترین منابع برای سنتر سبز نانوذرات مورد استفاده قرار می گیرند، زیرا دارای طیف گسترده ای از متابولیت ها هستند که می توانند به عنوان عامل تثبیت کننده استفاده شوند. پژوهش حاضر با هدف سنتر سبز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین و ارزیابی کاربردی آن در حذف فلز سنگین سرب (Pb) از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی انجام گرفت.

مواد و روش ها: نانوذرات آبدوست اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین از طریق رویکرد هیدروترمال سنتر شدند. به منظور تشخیص و بررسی ویژگی های جاذب سنتر شده، نانوکامپوزیت های Fe_3O_4 به دست آمده با طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مشخصه یابی شدند. نمونه های فاضلاب برای انجام آزمایش های جذب از فاضلاب کارخانه تولید باتری گرفته شدند. آزمایش های جذب به صورت ناپیوسته صورت گرفت و پارامترهای زمان تماس، دوز جاذب و pH به عنوان عوامل موثر بر فرآیند جذب در نظر گرفته شدند. بهینه سازی آزمایش های جذب از طریق نرم افزار Design Expert مبتنی بر سه پارامتر با روش سطح پاسخ (MRS) با استفاده از باکس بنکن (Box-Behnken) انجام شد. همچنین مدل سازی فرآیند سینتیک جذب با کاربرد سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم و میزان انطباق داده های تجربی تعادل جذب با مدل های ایزوترم جذب لانگمویر و فرنلیدج مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث: مطابق با یافته‌های حاصل از تصویر SEM، اکثر نانوذرات تولید شده دارای ساختار کروی بوده و تمایل به تشکیل توده‌های بزرگتری دارند. تصویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 نشان داد که متوسط اندازه این نانوذرات 47 ± 7.3 نانومتر است. الگوی XRD حاکی از حضور ساختار اسپینل مکعبی در نانوذرات Fe_3O_4 بود. بر اساس نتایج حاصل، تاثیر زمان تماس و دوز جاذب در فرآیند جذب Pb بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین موثرتر از pH بود. در زمان تماس بالا، دوز جاذب بیشتر و در محدوده pH پایین، حذف Pb با راندمان بسیار بیشتری صورت گرفت. بالاترین راندمان حذف Pb از فاضلاب کارخانه تولید باتری به میزان ۹۳.۸۱ درصد در شرایط بهینه pH خنثی (۶.۵)، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه و دوز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با ۴ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. سینتیک و ایزوترم جذب Pb بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین به ترتیب با مدل‌های شبه درجه دوم و لانگمویر همخوانی داشتند. لذا نرخ جذب توسط برهمکنش شیمیایی کنترل شده و فرآیند جذب از نوع تک لایه می‌باشد.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از پژوهش حاضر نشان داد که جاذب نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین قابلیت خوبی در حذف یون Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی دارد. با توجه به هزینه مقرون به صرفه، روش آماده‌سازی ساده و فرآیند دوستدار محیط‌زیست و همچنین و راندمان بالای جاذب تهیه شده، می‌توان از آن به عنوان جایگزینی مناسب به جای کاربرد جاذب‌های نسبتاً گران قیمتی مانند کربن فعال در حذف آلاینده‌های فلزی استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: سنتز سبز، پروآنتوسیانیدین، نانوذرات، Fe_3O_4 ، فلزات سنگین

۱. مقدمه

فاضلاب صنعتی، یکی از انواع پساب‌های موجود در سطح جهان است که با پیشرفت صنعت و تکنولوژی، تولید آن در دهه‌های اخیر افزایش یافته است (Moazeni et al., 2023). پساب‌های صنعتی عموماً حاوی مواد سمی و خطرناک، پاتوژن‌ها، میکروارگانیسم‌ها و غیره هستند. به دلیل میزان آلاینده‌گی بالای آنها، تصفیه پساب صنعتی یکی از سخت‌ترین فرآیندهای تصفیه به شمار می‌رود (Mirzaei et al., 2024). در کارخانه‌های تولید باتری از آب در تهیه مواد واکنش دهنده و الکترولیت‌ها، شارژ الکتروود و از بین بردن ناخالصی‌ها و شستشوی نهایی سلول‌ها استفاده می‌شود (Roy et al., 2021). فاضلاب از بسیاری از فرآیندهای موجود، از جمله بخش خمیرمالی، پرکردن باتری‌ها از اسید، بخش شستشوی صفحات و خنک کننده تولید می‌شود (Wang et al., 2020). به طور معمول

در صنایع باتری‌سازی بیشترین فاضلاب تولید شده مربوط به قسمت‌های پرکردن باتری‌ها از اسید و شستشوی صفحات می‌باشد (Poonam *et al.*, 2018).

عناصر مورد استفاده در صنعت باتری‌سازی بر اساس مواد آند و الکترولیت، متفاوت هستند اما عموماً این پساب‌ها شامل کادمیوم (Cd)، سرب (Pb)، کروم (Cr)، کبالت (Co)، مس (Cu)، آهن (Fe)، منگنز (Mn)، جیوه (Hg)، نیکل (Ni)، روی (Zn) و لیتیوم (Li) هستند (Chen *et al.*, 2022). در مورد Cd، Pb و Hg و دیگر فلزات سمی، وضعیت مشخص است. این فلزات به حدی سمی هستند که هر مقدار کمی از آنها باید حذف شود (Roy *et al.*, 2021). Cu، Zn، Mn و دیگر فلزات حیاتی برای بدن انسان، به خودی خود سمی نیستند. اما مشکل این است که اگر غلظت آنها از یک حدی بالاتر باشد، مشکلات زیادی در بدن انسان ایجاد می‌شود (Ribeiro *et al.*, 2018). بنابراین با توجه به آلودگی شدید این نوع از فاضلاب و مشکلاتی که می‌تواند در محیط‌های پذیرنده ایجاد کند، باید قبل از تخلیه حتماً تصفیه‌های لازم بر روی آن انجام پذیرد (Wang *et al.*, 2020).

نانوجاذب‌ها از مباحث داغ روز در حوزه جذب یون‌های فلزی هستند. امروزه نانوذرات اکسیدی آهن به طور گسترده‌ای به عنوان طبقه‌ای جذاب از دیدگاه نظری و کاربردی مورد توجه قرار گرفته‌اند و توانایی‌های شگرفی را در زمینه تصویربرداری، رزونانس مغناطیسی، حسگرهای گازی، جاذب‌های زیست‌سازگار، ترکیبات کاتالیستی، تبادلگرهای یونی از خود نشان داده‌اند (Bhatia and Singh, 2019). از میان نانوذرات اکسید آهن، نانوذرات مغناطیسی مگنتیت (Fe_3O_4) به دلیل خصوصیات فیزیکی بی‌نظیر همچون سمیت پایین، کوچکی ذرات، خصلت مغناطیسی بالا، نسبت سطح به حجم بالا و فرآیندهای جداسازی آسان در میان محققان مورد توجه قرار گرفته است (Fan *et al.*, 2019). بررسی حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌های صنعتی به وسیله جذب سطحی از طریق نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در سال‌های اخیر بنا به حجم مصرفی کم در مقایسه با جاذب‌های دیگر، عدم تولید لجن، قابلیت بازیافت راحت‌تر فلزات سنگین جذب شده بر روی نانوذرات و امکان تولید ارزان‌تر و بیشتر نانوذرات با توجه به روش‌های تولید جدید مثل سنتز سبز گسترش یافته است (Li *et al.*, 2018; Xue *et al.*, 2021a).

در سال‌های اخیر با افزایش مشکلات محیط‌زیستی، توجه فراوانی به بحث شیمی سبز شده و تلاش برای سنتز نانو مواد از طریق روش‌های پاک محیط‌زیستی شدیداً افزایش یافته است (Gour and Jain, 2019). شیمی سبز یک روش پژوهش یا بداعی است که شامل بخش کاربردی برای طراحی، توسعه و تولید کارآمد محصولاتی می‌شود که توان به حداقل رساندن مواد خطرناک برای سلامت را دارا می‌باشند. هدف پروژه‌های فناوری سبز جدید، به حداقل رساندن خطرات احتمالی کاربردهای نانو برای انسان و همچنین محیط‌زیست است (Hussain *et al.*, 2016). نانوذرات حاصل از روش‌های شیمیایی که امروزه به کار برده می‌شوند به دلیل استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و سمی بودن و آسیب‌های محیط‌زیستی حاصل از آنها، نگرانی‌های زیادی را ایجاد کرده‌اند. نانوفناوری

زیستی یکی از امیدوارکننده‌ترین حوزه‌های علم و فناوری نانو در عصر جدید است (Fakhari *et al.*, 2019). همچنین در سال‌های اخیر استفاده از منابع پایدار و در دسترس مانند اندام‌های گیاهی برای تهیه نانو ذرات فلزی زیست‌سازگار به عنوان جایگزین آسان و مناسب برای روش‌های شیمیایی مطرح شده است (Jadoun *et al.*, 2021).

پروآنتوسیانیدین‌ها نوعی از پلی فنول‌ها هستند که به طور طبیعی وجود دارند. پروآنتوسیانیدین‌ها در سراسر زندگی گیاهی یافت می‌شوند و دو منبع اصلی آنها عصاره پوست درخت کاج (پیکنوزنول) و عصاره دانه انگور می‌باشد (Zhan *et al.*, 2021). با توجه به اینکه پروآنتوسیانیدین‌ها دارای گروه‌های هیدروکسیل متعددی هستند، انتظار می‌رود که نانوذرات Fe_3O_4 عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین پتانسیل خوبی برای جذب و حذف فلزات سنگین از محیط‌های آب و فاضلاب داشته باشد. لذا در پژوهش حاضر برای نخستین بار، سنتز هیبرید نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین با استفاده از هسته انگور و خواص جذب نانوذرات سنتز شده برای حذف فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲. مواد و روش‌ها

۲.۱. نمونه‌برداری از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

نمونه‌های فاضلاب برای انجام آزمایش‌های جذب از فاضلاب کارخانه تولید باتری توان گستر هراز واقع در آمل، استان مازندران گرفته می‌شوند. نمونه‌ها بلافاصله به آزمایشگاه منتقل و در دمای $4^{\circ}C$ نگهداری شده و حداکثر تا سه روز بعد از انتقال نمونه‌ها، آزمایش‌های مرتبط بر روی آنها انجام می‌گیرد تا از بروز هرگونه تغییرات شیمیایی و زیستی احتمالی جلوگیری شود. پارامترهایی که جهت تعیین خصوصیات نمونه فاضلاب کارخانه تولید باتری توان گستر هراز اندازه‌گیری می‌شوند عبارتند از pH، هدایت الکتریکی (EC)، اکسیژن‌خواهی بیوشیمیایی (BOD_5)، اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD)، کل مواد جامد محلول (TDS)، کل مواد جامد معلق (TSS) و فلزات سنگین. لازم به ذکر است که نمونه‌برداری و تعیین خصوصیات نمونه‌های فاضلاب براساس روش استاندارد آزمایش آب و فاضلاب (APHA, 2005) صورت می‌گیرد.

۲.۲. آماده‌سازی و تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین

۲.۲.۱. استخراج پروآنتوسیانیدین از هسته انگور

مقدار ۵۰۰ g پودر هسته انگور چربی‌زدایی شده با پترولیوم اتر به ظرف استخراج افزوده شده و سپس محلول اتانول به آن اضافه می‌گردد. براساس بررسی سوابق تحقیق، شرایط بهینه برای استخراج پروآنتوسیانیدین از هسته انگور به شرح زیر می‌باشد (Zhan et

al., 2021).

- غلظت اتانول: ۶۰ درصد

- نسبت جامد به مایع: ۱:۴ (g:mL)

- زمان استخراج: ۹۰ دقیقه

- دمای استخراج: ۷۵ °C

در نهایت، محلول فیلتر می‌شود. قسمت مستخرج به وسیله دستگاه تبخیر چرخشی (روتاری) تغلیظ شده و سپس به روش انجمادی، خشک می‌شود. در این مرحله، پروآنتوسیانیدین اولیه به دست می‌آید. بعد از توزین، محتوای پروآنتوسیانیدین در محصول به دست آمده مشخص گردیده و بازده استخراج محاسبه می‌شود.

۲.۲.۲. خالص‌سازی پروآنتوسیانیدین اولیه

پروآنتوسیانیدین اولیه با نسبت ۵۰ mg/mL در آب حل شده و سپس به ستون جذب رزین ماکرومتخلخل AB-8 از پیش تهیه شده، افزوده می‌شود. شستشوی گرادیان با استفاده از محلول اتانول ۸۰-۲۰ درصد انجام می‌گیرد. محلول شستشوی هدف پس از جمع‌آوری، تحت فشار کاهش یافته تغلیظ شده و به روش انجمادی خشک می‌شود. محصول به دست آمده داخل ستون کروماتوگرافی ژل Sephadex LH-20 قرار داده می‌شود و سپس شستشوی گرادیان با استفاده از محلول اتانول ۸۰-۲۰ درصد انجام می‌گیرد. بعد از تغلیظ محلول شستشوی هدف در فشار کاهش یافته و انجماد به روش خشک، محصول نهایی پروآنتوسیانیدین حاصل می‌شود (Zhan et al., 2021). بعد از توزین، محتوای پروآنتوسیانیدین در محصول نهایی محاسبه می‌گردد.

۲.۲.۳. سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین

برای تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین از روش معمول سنتز نانومواد مغناطیسی هیدروفیلیک استفاده می‌شود. بدین صورت که مقدار ۰.۳ mmol پروآنتوسیانیدین (۰.۱۹۸ g) و ۴ mmol از NaOH در ۱۹ mL آب خالص حل می‌شوند. سپس ۱ mL از ۰.۶۷ M FeSO₄·4H₂O به محلول آماده شده اضافه می‌گردد. میزان pH محلول توسط محلول غلیظ H₂SO₄ بر روی ۱۱ تنظیم می‌شود. محلول نهایی به اتوکلاو ۵۰ mL با آستر تفلونی منتقل شده و به مدت ۸ ساعت در دمای ۱۶۰ °C نگهداری می‌شود. بعد از خنک شدن و رسیدن به دمای محیط (۲۵ °C)، ماده سیاه ته‌نشین شده به وسیله آهن‌ریا جدا می‌شود. سپس چندین بار با آب خالص شستشو داده شده و جهت خشک شدن، به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۵۰ °C قرار می‌گیرد. در نهایت، اقدام به تعیین خصوصیات نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین از طریق آنالیزهای

طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) می‌گردد.

۲.۳. روش آزمایش

این مطالعه از نوع تجربی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفته است. با توجه به آزمایش‌های اولیه انجام شده، پارامترهای مستقلی که در فرآیند جذب تاثیر دارند عبارتند از سه پارامتر pH، زمان تماس (min) و دوز جاذب (mg/L) که مورد بررسی قرار گرفته و به منظور بهینه‌سازی آنها، طراحی آزمایش توسط نرم‌افزار Design Expert انجام شده است. هر آزمایش جذب دو بار تکرار شده و میانگین مقادیر مورد استفاده قرار گرفته است. به منظور فراهم آوردن فعل و انفعال بهینه بین یون‌های فلزی و نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین، محلول‌های جذب بر روی شیکر اربیتالی مدل TM52E شرکت سازنده Fan Azma Gostar با سرعت ۱۲۰ rpm در دمای محیط اختلاط پیدا کردند. بعد از پایان زمان اختلاط، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین توسط یک آهنربای دستی جمع‌آوری شدند و مایع رویی برای اندازه‌گیری یون‌های فلزی باقی مانده توسط دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP) مورد آنالیز قرار گرفت. راندمان و ظرفیت جذب فلز سنگین Pb به ترتیب با استفاده از معادلات (۱) و (۲) محاسبه می‌شود.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad \text{معادله (۱)}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad \text{معادله (۲)}$$

در معادلات (۱) و (۲)، پارامتر R راندمان جذب (%)، q_e ظرفیت جذب در واحد جرم جاذب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه فلز سنگین (mg/L)، C_e غلظت فلز سنگین در زمان t (mg/L)، M جرم جاذب (g) و V حجم نمونه (L) است (Zand and Abyaneh, 2019).

۲.۳.۱. بررسی اثر pH، زمان تماس و دوز جاذب در فرآیند جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

پارامترهای مستقل موثر در جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی شامل pH، زمان تماس و دوز جاذب می‌باشند که با توجه به آزمایش‌های اولیه، شناسایی و حدود آنها مشخص گردید. همانگونه که در جدول ۱ دیده می‌شود، با وارد کردن حدود حداقل (-۱) و حداکثر (+۱)، نرم‌افزار Design Expert با استفاده از روش باکس بنکن (Box-Behnken) به کمک تئوری سطح پاسخ (MRS)، آزمایش‌های جذب را در شرایط بهینه، طراحی می‌کند. نقطه صفر نشان دهنده مرکزیت داده‌ها است. با توجه به وجود سه متغیر موثر برای جذب فلز سنگین Pb، تعداد ۱۷ آزمایش توسط نرم‌افزار Design Expert طراحی گردید که شرایط محیطی هر کدام از آنها در جدول ۲ مشخص شده است.

جدول ۱: بازه‌های متغیرهای مستقل موثر در جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

Table 1: The ranges of effective independent variables in the absorption of Pb from battery industrial wastewater

بازه Range			واحد Unit	متغیرها Variables
-1	0	+1		
3	4.5	9	-	pH :A
50	225	500	min	B: زمان تماس B: Contact time
1	2.4	4	mg L ⁻¹	C: دوز جاذب C: Adsorbent dosage

جدول ۲: داده‌های آزمایشگاهی نرم‌افزار Design Expert برای جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

Table 2: Experimental data of Design Expert software for Pb absorption from battery industrial wastewater

متغیرها Variables			آزمایش Experiment
زمان تماس Contact time	دوز جاذب Adsorbent dosage	pH	
500	2.5	9.5	1
500	2.5	4.5	2
275	2.5	7.0	3
50	2.5	4.5	4
275	1	9.5	5
275	1	4.5	6
275	2.5	7.0	7
50	4	7.0	8
275	2.5	7.0	9
50	1	7.0	10
275	2.4	7.0	11
200	4	7.0	12
250	2.5	7.0	13
400	4	7.0	14
400	4	9.5	15
400	4	4.5	16
250	2.5	9.5	17

۲.۴. مدل‌سازی سینتیک و ایزوترم جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

یکی از مطالعات مهم در فرآیند جذب، بررسی تاثیر زمان تماس با مقدار جذب می‌باشد که به مطالعات سینتیک معروف است. از طرفی، ایزوترم‌های جذب نشان دهنده مقدار جذب به عنوان تابعی از غلظت تعادلی جذب شونده هستند (Azad et al., 2021). در پژوهش حاضر از مدل‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای توصیف داده‌های سینتیک جذب و از مدل‌های لانگمیر و فرنلیدج برای توصیف داده‌های ایزوترم جذب استفاده شد. همچنین ضریب همبستگی (R^2) برای نشان دادن این موضوع که تا چه اندازه معادله رگرسیونی نمونه‌ها، داده‌ها را به نیکویی برازش می‌کند، مورد استفاده قرار گرفت.

معادله خطی سینتیک شبه درجه اول به شکل معادله (۳) ارایه می‌شود.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1p}}{2.303} t \quad \text{معادله (۳)}$$

در معادله (۳)، q_e میزان جذب فلز سنگین بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g)، q_t میزان جذب فلز سنگین بر روی جاذب در زمان t و k_{1p} ضریب ثابت معادله شبه درجه اول (1/min) است.

فرم خطی سینتیک شبه درجه دوم مطابق معادله (۴) می‌باشد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2p} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{معادله (۴)}$$

در معادله (۴) پارامتر q_e میزان جذب فلز سنگین بر روی جاذب در زمان t ، ضریب ثابت معادله شبه درجه دوم (g/mg.min) و q_e میزان جذب فلز سنگین بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g) است. فرم خطی مدل ایزوترم لانگمیر به صورت معادله (۵) نمایش داده می‌شود.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{معادله (۵)}$$

در معادله (۵) پارامتر q_e مقدار فلز سنگین جذب شده در واحد وزن جاذب در شرایط تعادلی (mg g^{-1})، C_e غلظت فلز سنگین جذب شده در محلول در شرایط تعادلی (mg L^{-1})، q_m ثابت مدل لانگمیر که حداکثر ظرفیت جذب را نشان می‌دهد (mg g^{-1}) و b دیگر ثابت مدل لانگمیر است که با انرژی جذب مرتبط است (L mg^{-1}).

معادله (۶) فرم غیرخطی ایزوترم فرنلیدج را نشان می‌دهد.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{معادله (۶)}$$

در معادله (۶)، q_e مقدار فلز سنگین جذب شده در واحد وزن جاذب در شرایط تعادلی (mg g^{-1})، C_e غلظت فلز سنگین جذب شده در محلول در شرایط تعادلی (mg L^{-1}) و پارامترهای K_f ($\text{mg}^{(1-1/n)} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$) و $1/n$ ثابت‌های فرنلیدج وابسته به ظرفیت و شدت جذب هستند.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. بررسی ترکیبات فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به جدول ۳، pH فاضلاب در محدوده اسیدی قرار داشته و غلظت فلز سنگین Pb در آن برابر با ۱۶۰۷ میلی‌گرم در لیتر است. بر اساس استاندارد خروجی فاضلاب برای فلز سنگین Pb به منظور تخلیه به آب‌های سطحی، تخلیه به چاه جاذب و مصرف کشاورزی و آبیاری برابر با یک میلی‌گرم بر لیتر، غلظت فلز سنگین Pb در فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی مورد مطالعه در محدوده مجاز برای تخلیه به آب‌های سطحی، تخلیه به چاه جاذب و مصرف کشاورزی و آبیاری قرار نداشته و حدود ۱۶ برابر غلظت قابل قبول است (Pranudta *et al.*, 2021). لذا به عنوان فلز سنگین هدف برای انجام آزمایش‌های جذب انتخاب شد.

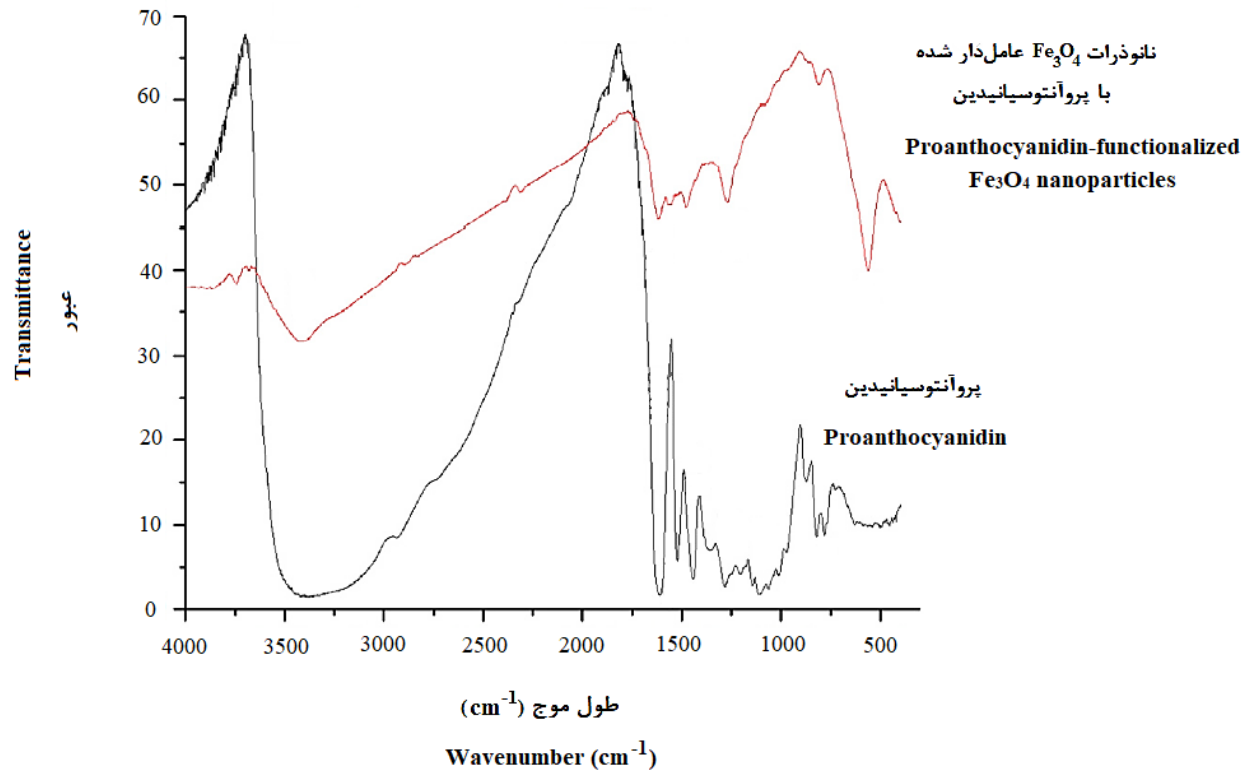
جدول ۳: آنالیز فیزیکی و شیمیایی نمونه فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

Table 3: Physical and chemical analysis of battery industrial wastewater samples

مقدار	واحد	پارامتر	مقدار	واحد	پارامتر
Value	Unit	Parameter	Value	Unit	Parameter
16.07	mg L ⁻¹	Pb	2.1	-	pH
1.91	mg L ⁻¹	Ni	7.532	mS cm ⁻¹	EC
0.073	mg L ⁻¹	Cd	1968.91	mg L ⁻¹	BOD ₅
1.67	mg L ⁻¹	Cr	11751.11	mg L ⁻¹	COD
0.82	mg L ⁻¹	Cu	1480.52	mg L ⁻¹	TDS
0.91	mg L ⁻¹	Zn	731.14	mg L ⁻¹	TSS

۳.۲. شناسایی ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین

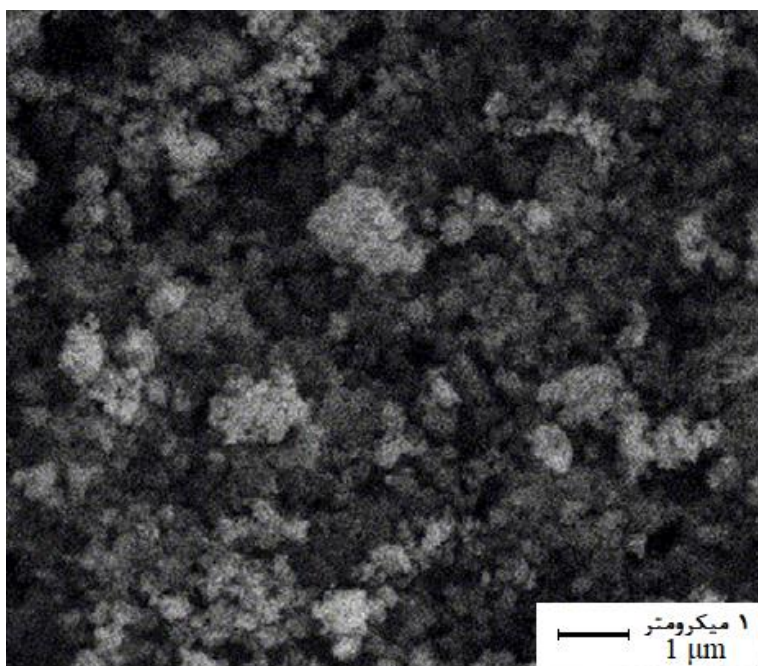
شکل ۱ طیف FTIR نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین را نشان می‌دهد. طیف FTIR پروآنتوسیانیدین خالص نیز برای مقایسه، اندازه‌گیری شد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، در طیف پروآنتوسیانیدین‌های خالص یک باند جذب وسیع از ۳۵۰۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ وجود دارد که به پیوند هیدروژنی تشکیل شده بین گروه‌های هیدروکسیل فنلی پروآنتوسیانیدین‌ها نسبت داده می‌شود. پیک جذب در ۱۶۱۰ cm⁻¹ و ۱۱۰۷ cm⁻¹ را می‌توان به گروه‌های عاملی مشخصه بخش پلی‌فلاونوئیدهای پروآنتوسیانیدین‌ها نسبت داد (Xue *et al.*, 2021b). پیک‌های ۱۵۲۱ cm⁻¹ و ۷۸۱ cm⁻¹ به ارتعاش اسکلتی حلقه آروماتیک در ساختار پروآنتوسیانیدین‌ها و پیک‌های ارتعاشی کششی خارج از صفحه C-H دو اتم هیدروژن آزاد مجاور نسبت داده می‌شوند (Lingamdinne *et al.*, 2017). طیف FTIR نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین بسیار شبیه به پروآنتوسیانیدین‌های خالص است. چهار باند جذب مشخص از ۱۶۲۰ cm⁻¹ تا ۱۲۶۹ cm⁻¹ برای هر دو نمونه بسیار مشابه هستند، که نشان دهنده حضور پروآنتوسیانیدین‌ها در محصولات سنتز شده نهایی است. تفاوت این دو نمونه، تغییر در جذب پیوند هیدروژنی و وجود یک باند جذب مشخص در ۵۶۱ cm⁻¹ در محصولات نهایی است. باند جذب قوی که در ۵۶۱ cm⁻¹ به اوج رسیده است را می‌توان به پیوندهای Fe-O در نانوذرات Fe₃O₄ نسبت داد (Duan *et al.*, 2018). بر اساس یافته‌ها می‌توان نتیجه گرفت که محصولات سنتز شده در پژوهش حاضر، نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین هستند.



شکل ۱: طیف FTIR نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین

Figure 1: FTIR spectrum of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin

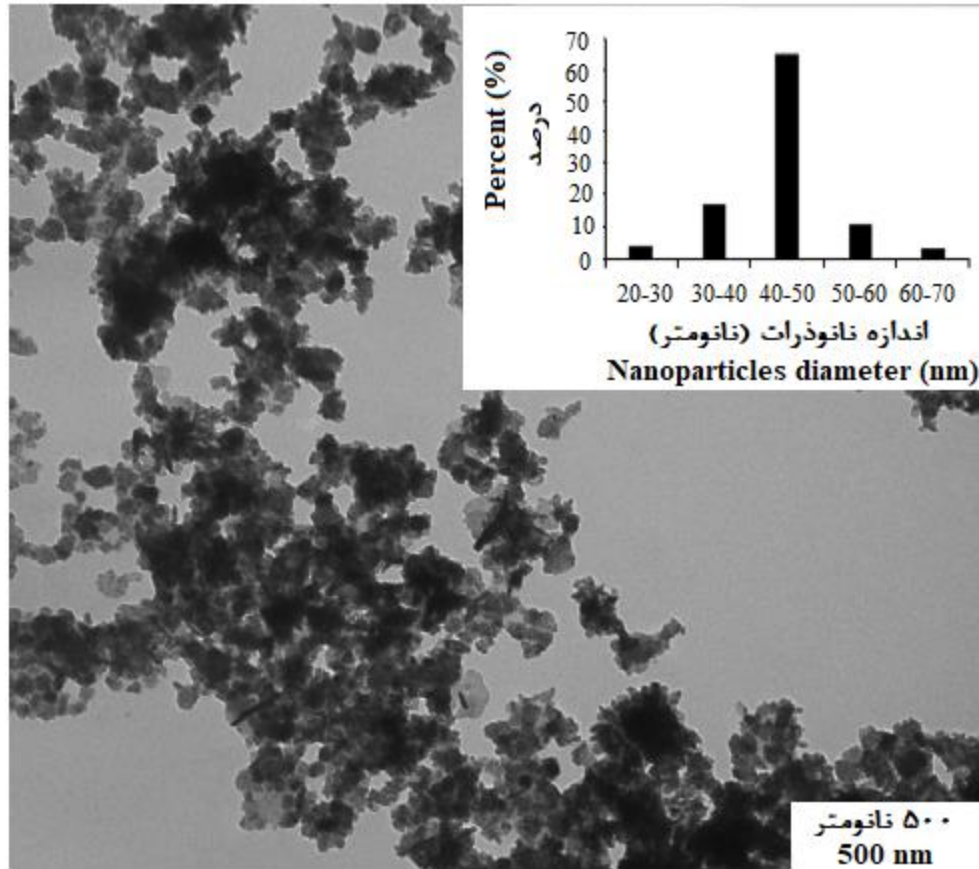
شکل ۲ تصویر SEM نانوذرات Fe₃O₄ سنتز شده را نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲ مشاهده می‌شود که اکثر نانوذرات تولید شده دارای ساختار کروی بوده و تمایل به تشکیل توده‌های بزرگتری دارند.



شکل ۲: تصویر SEM نانوذرات Fe₃O₄ سنتز شده

Figure 2: SEM image of synthesized Fe₃O₄ nanoparticles

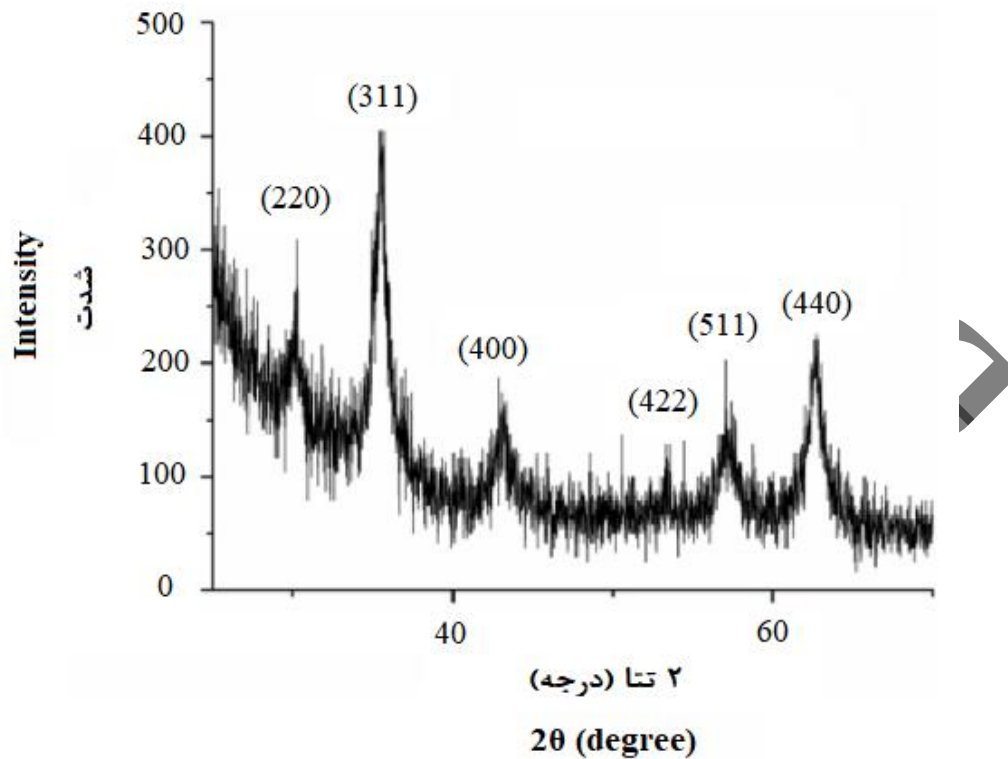
تصویر TEM نانوذرات Fe₃O₄ در شکل ۳ ارائه شده است. بر اساس شکل ۳ مشاهده می‌شود که بیشتر محصولات تولیدی، نانوذرات هستند و به صورت توده‌های بزرگ تجمع می‌یابند. همچنین توزیع اندازه نانوذرات Fe₃O₄ در شکل ۳ قابل مشاهده است. اندازه اکثر نانوذرات Fe₃O₄ از ۴۰ الی ۵۰ نانومتر متغیر است و متوسط اندازه این نانوذرات 47 ± 7.3 نانومتر است.



شکل ۳: تصویر TEM نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین

Figure 3: TEM image of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin

الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4 در شکل ۴ آورده شده است. پیک پراش در 30.3° درجه، 35.4° درجه، 43.3° درجه، 53.2° درجه، 57.4° درجه و 62.6° درجه به ترتیب مربوط به $(2\ 2\ 0)$ ، $(3\ 1\ 1)$ ، $(4\ 0\ 0)$ ، $(4\ 2\ 2)$ ، $(5\ 1\ 1)$ و $(4\ 4\ 0)$ صفحات ساختارهای اسپینل مکعبی Fe_3O_4 است. این یافته‌ها با نتایج گزارش شده قبلی در خصوص حضور ساختار اسپینل مکعبی نانوذرات Fe_3O_4 همخوانی دارد (Hasanzadeh *et al.*, 2017).



شکل ۴: الگوی XRD نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین

Figure 4: XRD analysis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin

۳.۳. آزمایش‌های جذب

نتایج آنالیز ANOVA و مقادیر برازش مدل جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی به ترتیب در جداول ۴ و ۵ نشان داده شده است. جدول ۴ نمایانگر ضریب همبستگی مدل است که از طریق معادله (۷) به دست می‌آید. پارامتر کمبود برازش، معتبر بودن مدل را بررسی می‌کند. مقدار آن برای آزمایش‌های جذب فلز سنگین Pb توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با ۰.۲۷۰۲ است که نشان می‌دهد مدل قابلیت تطبیق با نتایج حاصل را دارد.

جدول ۴: نتایج آنالیز ANOVA برای حذف فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

Table 4: Results of ANOVA analysis for removal of Pb from battery industry wastewater

پارامتر Factor	مجموع مربعات Sum of square	درجه آزادی Degree of freedom	میانگین مربعات Mean square	مقدار F F-value	مقدار p p-value
مدل	14822.60	9	1960.37	166.49	<0.0001

معنی‌داری

Significant						Model
	0.0072	15.29	173.11	1	182.12	(pH) A
	0.0001	79.26	830.12	1	819.14	B (دوز جاذب) B (Adsorbent dosage)
	<0.0001	979.71	10215.40	1	11032.40	C (زمان تماس) C (Contact time)
	0.0622	5.32	52.65	1	65.52	AB
	0.1170	3.53	37.00	1	37.04	AC
	0.0007	40.112	451.04	1	435.11	BC
	<0.0001	120.71	1150.29	1	1270.52	A ²
	0.6634	0.20	2.24	1	2.37	B ²
	<0.0001	255.31	2407.00	1	2407.03	C ²
			10.57	6	65.41	باقی مانده Residual
عدم معنی داری Not significant	0.4310	2.26	12.91	3	37.55	کمبود برازش Lack of fit
			9.85	3	27.85	خطای محض Pure error
				15	15889.03	مجموع مربعات تصحیح شده Cor. total

جدول ۵: مقادیر برازش مدل جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی

Table 5: Fitting values of Pb adsorption model from battery industry wastewater

مقدار Value	پارامتر Parameter
0.9971	R ²
0.9899	R ² تعدیل شده Adjusted R ²
0.9633	R ² پیش بینی شده Predicted R ²
36.074	دقت کافی Adeq. Precision

$$R^2 = 1 - \left[\frac{SS_{residual}}{SS_{residual} + SS_{model}} \right] = 1 - \left[\frac{SS_{residual}}{SS_{total} - SS_{curvature} - SS_{block}} \right]$$

معادله (۷)

معادله تجربی زیر نیز بر اساس درصد حذف جهت پیش‌بینی فرآیند جذب ارائه شده است.

$$\text{Removal} = -189.73119 + 41.37481 \times \text{pH} + 0.20081 \times D + 0.55470 \times C - 0.010222 \times \text{pHD} \\ - 3.85185E^{-003} \times \text{pH} \times C - 3.11111E^{-004} \times D \times C - 2.84000 \times \text{pH}^2 \\ + 4.81481E^{-005} \times D^2 - 5.21811E^{-004} \times C^2 \quad (8)$$

در معادله (۸) پارامتر D نشان دهنده دوز جاذب و C زمان تماس است.

نتایج آزمایش‌های جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروانتوسیانیدین در شکل‌های ۵ و ۶ آورده شده است. مطابق شکل ۵، در محدوده pH پایین و زمان تماس بالا، حذف فلز سنگین Pb با راندمان بسیار بیشتری صورت می‌گیرد و در محدوده pH بالاتر، اثر پارامتر زمان تماس بر میزان حذف فلز سنگین Pb کمتر می‌شود. هنگامی که pH محلول از ۳ به ۶.۵ تغییر می‌کند، راندمان حذف یون Pb به تدریج افزایش می‌یابد. با این حال، زمانی که pH محلول از ۶.۵ فراتر رفته و تا ۹ افزایش می‌یابد، راندمان حذف تقریباً ثابت است. در pH معادل ۶.۵، میزان حذف نانوذرات Fe_3O_4 عامل‌دار شده با پروانتوسیانیدین برای Pb برابر با ۹۳.۸۱ درصد بود.

pH محلول آبی نقش مهمی در جذب ایفا می‌کند؛ زیرا نه تنها بر توزیع گونه‌های فلزی در محلول تاثیر می‌گذارد، بلکه بر خواص سطحی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نیز اثر دارد (Xing et al., 2015). توزیع گونه‌های یون فلزی Pb در محدوده‌های pH مختلف به طور گسترده گزارش شده است. در مورد pH پایین (<۶)، گونه‌های Pb با بار مثبت، غالب هستند (Ghasemi et al., 2017). با این حال، زمانی که مقدار pH بالاتر از ۶ باشد، چندین گونه Pb با بارهای مختلف وجود دارد، مانند $\text{Pb}(\text{OH})^+$ و $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Marimón-Cai et al., 2018). بنابراین حذف Pb ممکن است با رسوب همزمان $\text{Pb}(\text{OH})_2$ و جذب $\text{Pb}(\text{OH})^+$ انجام شود (Cai et al., 2020). در پژوهش حاضر، برای بررسی تاثیر pH، فرآیند جذب Pb بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروانتوسیانیدین با تنظیم مقدار pH محلول از مقدار ۳ الی ۹ انجام شد.

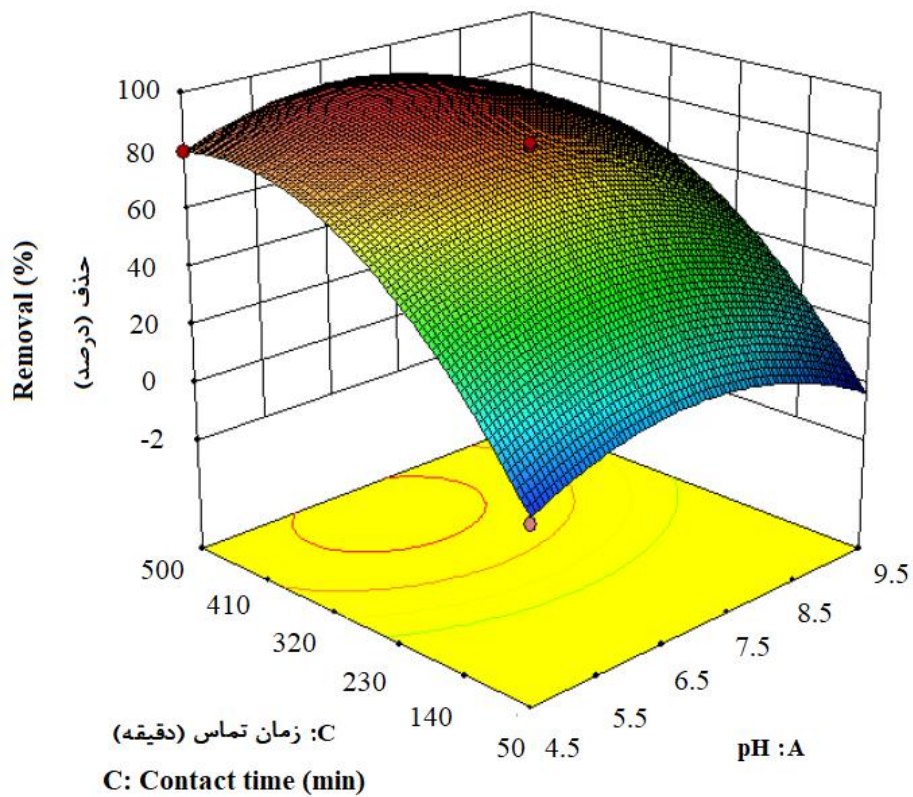
نتایج به دست آمده با مطالعه انجام شده توسط Xue et al. (2021b) همخوانی دارد. پژوهشگران در این تحقیق با هدف جذب فلز سنگین Pb از آب با نانوذرات Fe_3O_4 اصلاح شده با هیومیک اسید به این نتیجه رسیدند که با افزایش pH تا ۶، بر میزان جذب این فلزات سنگین افزوده می‌شود. Pelalak et al. (2021) نیز مقدار pH برابر با ۶ را به عنوان pH بهینه برای جذب یون Pb از محیط آبی با استفاده از Fe_3O_4 -گرافن اکسید-خاکستر چوب بلوط معرفی کردند.

همچنین بر اساس شکل ۶، با افزایش زمان تماس و دوز جاذب، راندمان حذف فلز سنگین Pb افزایش یافته است. یافته‌ها حاکی از آن است که در شرایط pH خنثی، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه و دوز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروانتوسیانیدین برابر با ۴ میلی‌گرم بر لیتر، بالاترین میزان حذف فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی رخ می‌دهد. اثر زمان تماس به منظور ارزیابی میزان جذب یون فلزی هدف بر جاذب، که نقش مهمی در فرآیند جذب دارد، مورد بررسی قرار گرفت. دلیل بالا رفتن راندمان حذف Pb آن است که با افزایش زمان تماس، فرصت و شانس برخورد یون‌های فلزی با ذرات جاذب بیشتر شده و در نتیجه، مقدار جذب افزایش می‌یابد. جاذب نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروانتوسیانیدین، نرخ جذب مناسبی برای فلز سنگین Pb نشان می‌دهد. دلیل این امر این است که زنجیره‌های نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروانتوسیانیدین دارای گروه‌های عاملی سطحی فراوانی، مانند هیدروکسیل OH- و کربوکسیل COOH- که دارای قابلیت کلاته‌کننده فلزی قوی است، هستند. وجود این مزیت برای افزایش راندمان جذب بسیار مفید است (Mousavi et al., 2018).

این نتایج با یافته‌های دیگر محققین، شباهت دارد. به عنوان مثال، El Mouden *et al.* (2023) نشان دادند که حداکثر حذف فلز سنگین Pb از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت Fe_3O_4 -دولومیت-کوارتز در مدت زمان تماس ۲۴۰ دقیقه به انجام می‌رسد که به یافته‌های حاصل در این پژوهش نزدیک است. همچنین، Fan *et al.* (2019) در مطالعه جذب فلز سنگین Pb از محیط‌های آبی بر روی نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با کربوکسی متیل سلولز گزارش کردند که جذب این فلز بر روی جاذب مطالعه شده در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به حداکثر می‌رسد (۶۸.۳ درصد). در تحقیق دیگر که بر روی حذف فلز سنگین Pb از آب توسط توسط نانومیله‌های مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز شده با *Punica Granatum* انجام گرفت، مشاهده شد که زمان تماس برای جذب حداکثر یون Pb برابر با ۶۰ دقیقه است (Venkateswarlu *et al.*, 2019). اختلاف در نتیجه ارایه شده را می‌توان با شرایط آزمایش، خصوصیات محلول جذب و نوع جاذب توضیح داد.

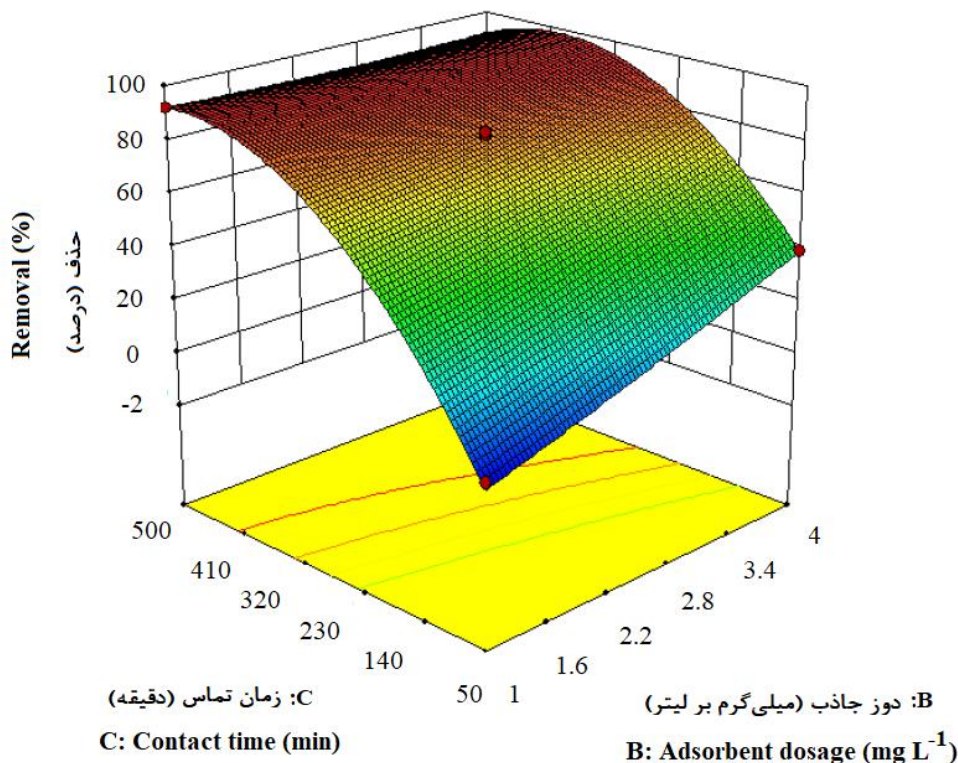
بیشتر شدن راندمان حذف یون Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی با افزایش دوز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین ممکن است به دلیل افزایش تدریجی سطح ویژه یا در مکان‌های فعال قابل تعویض بر روی سطح جاذب باشد که نفوذ یون‌های Pb را به محل‌های جذب، آسان‌تر می‌کند (Feng *et al.*, 2019). در دوز ۴ میلی‌گرم بر لیتر، تعادل حاصل شد و با افزودن بیشتر دوز جاذب، درصد حذف سرب کمی افزایش یافت. این مساله می‌تواند با هیپوشانی مکان‌های فعال به دلیل ازدحام بیش از حد روی سطح نانوجاذب مرتبط باشد (Pelalak *et al.*, 2021).

یافته‌های مطالعه Shi *et al.* (2023) نشان می‌دهد که حداکثر جذب فلز سنگین Pb از محلول سنتتیک با استفاده از ریزدانه‌های Fe_3O_4 مبتنی بر پلی اتر سولفون-پلی اتیلن امین در کاربرد مقدار جاذب برابر با ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر حاصل می‌شود. در پژوهش دیگر (Ghasemi *et al.* 2017) جذب فلز سنگین Pb از محیط آبی را به وسیله نانوذرات Fe_3O_4 عامل‌دار شده با EDTA را مورد بررسی قرار داده و دوز بهینه جاذب را برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آوردند. این نتایج یا یافته‌های پژوهش حاضر متفاوت بوده و همانگونه که مشاهده می‌شود، در این مطالعات به نسبت بیشتری از جاذب نانوذرات مغناطیسی بر پایه Fe_3O_4 برای جذب بهینه فلز سنگین Pb نیاز بوده است. دوز بهینه کمتر مورد نیاز از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین برای جذب یون فلزی Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی در پژوهش حاضر نسبت به مطالعات مذکور، بیانگر پتانسیل بالای این نوع از جاذب در عملیاتی نمودن آن جهت کاهش بار آلاینده‌گی فلز سنگین Pb است.



شکل ۵: اثر pH و زمان تماس بر حذف فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین

Figure 5: Effect of pH and contact time on Pb removal from battery industrial wastewater by Fe_3O_4 magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin.



شکل ۶: اثر دوز جاذب و زمان تماس بر حذف فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین

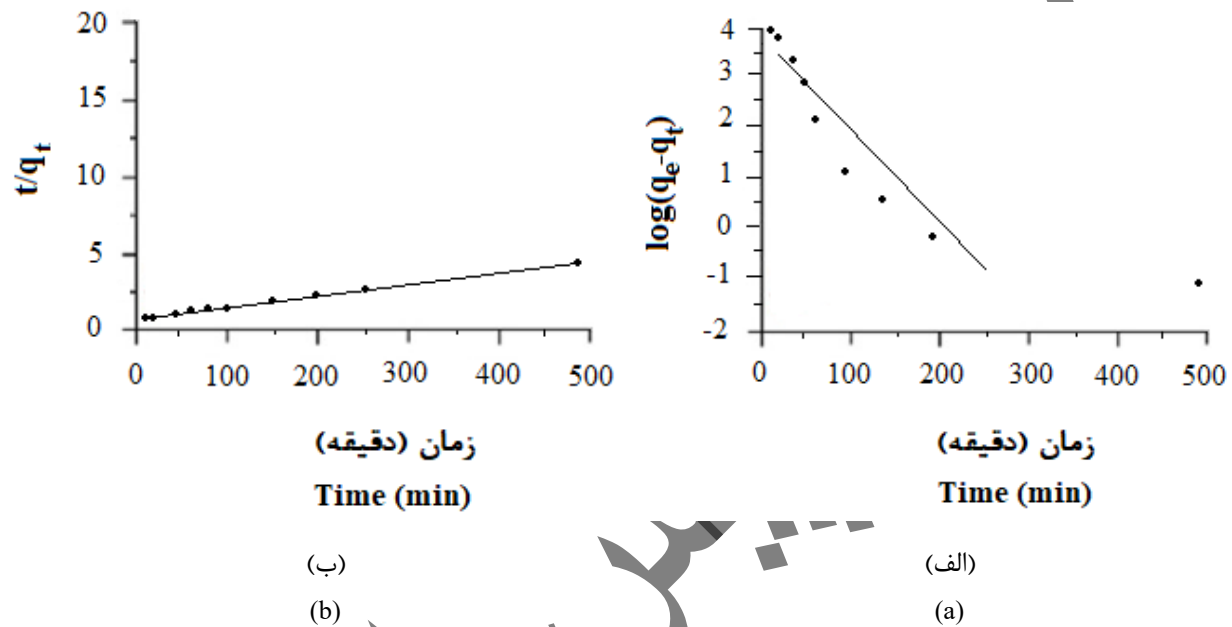
Figure 6: Effect of adsorbent dosage and contact time on Pb removal from battery industrial wastewater by Fe_3O_4 magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin.

۳.۴. سینتیک و ایزوترم جذب

داده‌های جذب حاصل از مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ و پارامترهای به دست آمده از آنها به ترتیب در جداول ۶ و ۷ آورده شده است. برای جذب نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین در مقابل Pb، ضریب همبستگی (R^2) مدل شبه مرتبه دوم (۰.۹۹۹) بسیار بالاتر از مدل شبه مرتبه اول (۰.۸۵۱) است و مقادیر q_e نظری (۱۵۴.۳ میلی گرم بر گرم) با مقادیر تجربی (۱۵۲.۴ میلی گرم بر گرم) مطابقت دارد. این نتایج نشان می‌دهد که سینتیک جذب Pb روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین با مدل شبه درجه دوم بهتر توصیف شده و در طول فرآیند جذب، نرخ جذب توسط برهمکنش شیمیایی کنترل می‌شود.

نتایج ارائه شده در شکل ۸ نشان می‌دهد که مقادیر ضریب همبستگی (R^2) ایزوترم لانگمویر بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با ۰.۹۹۷ است، در حالی که برای مدل فرندلیچ مقادیر R^2 معادل ۰.۷۲۵ است. این یافته‌ها مشخص می‌کند که مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب Pb بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل دار شده با

پروآنتوسیانیدین مناسب است، بنابراین فرآیند جذب از نوع تک لایه می‌باشد. علاوه بر این، حداکثر ظرفیت جذب Pb بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با ۱۵۳.۸ میلی‌گرم در گرم بود. نتایج حاضر نشان می‌دهد که ظرفیت جذب یون فلزی Pb در پژوهش حاضر بیشتر از مطالعات صورت گرفته در مورد جذب این فلز سنگین توسط نانومواد مغناطیسی دیگر است (جدول ۸).



شکل ۷: مدل‌سازی سینتیکی حذف فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین. الف) سینتیک شبه مرتبه اول و ب) سینتیک شبه مرتبه دوم.

Figure 7: Kinetic modeling of Pb removal from battery industrial wastewater by Fe_3O_4 magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin. a) Pseudo first order and b) Pseudo second order model.

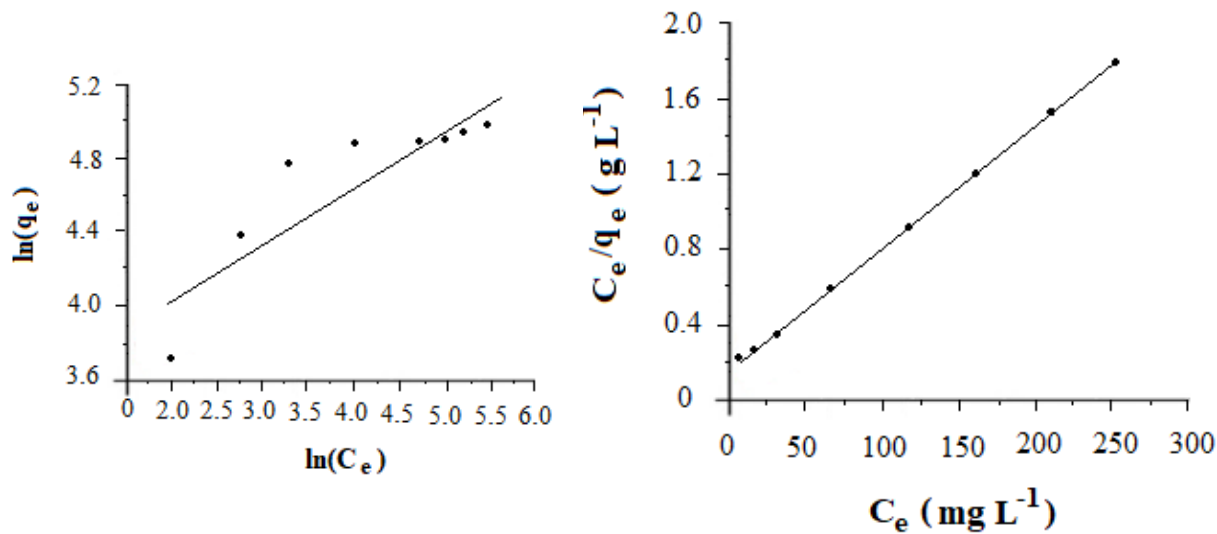
جدول ۶: پارامترهای مدل‌های سینتیک برای جذب Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین

Table 6: Parameters of kinetic models for Pb adsorption from battery industrial wastewater by iron oxide (Fe_3O_4) magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin

مقدار	پارامتر
Value	Parameter
152.4	$q_{e,exp}$
33.06	$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)
0.0117	k_1 (min^{-1})
0.851	R^2
154.3	$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)

مدل شبه درجه اول
Pseudo first-order model

1.006×10^{-3}	$K_{2p} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	مدل شبه درجه دوم
0.999	R^2	Pseudo second-order model



(الف) (ب)
(a) (b)

شکل ۸: مدل سازی ایزوترم حذف فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین. (الف) لانگمویر و (ب) فرندلیچ.

Figure 8: Isotherm modeling of Pb removal from battery industrial wastewater by Fe₃O₄ magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin. a) Langmuir and b) Freundlich model.

جدول ۷: مقادیر و پارامترهای مدل های ایزوترم جذب Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین

Table 7: Values and parameters of isotherm models for Pb adsorption from battery industrial wastewater by iron oxide (Fe₃O₄) magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin

مقادیر	پارامترها	ایزوترم
Values	Parameters	Isotherm
153.8	$q_m \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	لانگمویر
12.79	$b \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	Langmuir
0.997	R^2	
1.232	$1/n$	
72.435	$K_f \text{ (mg}^{(1-1/n)} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{1/n}\text{)}$	فرندلیچ
0.725	R^2	Freundlich

جدول ۸: حداکثر ظرفیت جذب فلز سنگین Pb توسط نانوذرات مغناطیسی در مطالعات گوناگون

Table 6: Maximum adsorption capacity of Pb obtained by magnetic nanoparticles in different studies

منبع	حداکثر ظرفیت جذب یون Pb (میلی گرم بر گرم)	نانوذرات
Reference	Maximum adsorption capacity of Pb (mg g ⁻¹)	Nanoparticles
Pelalak <i>et al.</i> (2021)	47.1	Fe ₃ O ₄ -گرافن اکسید-خاکستر چوب بلوط Oak wood ash/graphene oxide/Fe ₃ O ₄
Ghasemi <i>et al.</i> (2017)	71	Fe ₃ O ₄ عامل دار شده با EDTA Fe ₃ O ₄ @EDTA
Prasad <i>et al.</i> (2017)	48.26	اکسید گرافن/اکسید آهن سنتز شده با <i>Murrayakoenigii</i> Graphene oxide/Fe ₃ O ₄ synthesized via <i>Murrayakoenigii</i>
Li <i>et al.</i> (2023)	35.93	HCO-(Fe ₃ O ₄) _{1.5}
Xue <i>et al.</i> (2021b)	111.10	Fe ₃ O ₄ اصلاح شده با هیومیک اسید Modifying Fe ₃ O ₄ nanoparticles with oxidized humic acid
Feng <i>et al.</i> (2019)	81.50	Fe ₃ O ₄ -کیتوسان-بنتونیت Fe ₃ O ₄ -chitosan@bentonite
Venkateswarlu <i>et al.</i> (2019)	46.18	Fe ₃ O ₄ سنتز شده با <i>Punica Granatum</i> Fe ₃ O ₄ synthesized via <i>Punica Granatum</i>
پژوهش حاضر This study	153.8	Fe ₃ O ₄ عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین Proanthocyanidin-functionalized Fe ₃ O ₄

۴. نتیجه گیری

در پژوهش حاضر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین با موفقیت با روش هیدروترمال سنتز شدند. فرآیند سنتز این نانوذرات یک روند ساده، مقرون به صرفه، ایمن و سازگار با محیط زیست بود. نانوکامپوزیت‌های Fe₃O₄ حاصل با آنالیزهای XRD، FTIR، SEM و TEM مشخصه‌یابی شدند. یافته‌ها مشخص کرد که نانوذرات Fe₃O₄ دارای ساختار اسپینل مکعبی بوده و در سطوح خارجی توسط پروآنتوسیانیدین‌ها پوشش‌دهی شده‌اند. همچنین، نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل دار شده با

پروآنتوسیانیدین توانایی جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی را دارند. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش‌های جذب، بیشترین مقدار حذف یون‌های فلزی Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با ۹۳.۸۱ درصد به دست آمد. تاثیر پارامترهای زمان تماس و دوز جاذب در جذب Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین موثرتر از پارامتر pH است و با افزایش زمان تماس، دوز جاذب و pH، راندمان جذب افزایش می‌یابد. بهترین حالت جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین در زمان تماس ۲۰۰ دقیقه، pH خنثی و دوز جاذب ۴ میلی‌گرم بر لیتر صورت می‌گیرد (۹۳.۸۱ درصد). مدل‌های سینتیک شبه مرتبه دوم و لانگمویر با دارا بودن کمترین خطا و بیشترین انطباق با داده‌ها به عنوان مدل‌های اصلی برای تشریح چگونگی فرآیند جذب فلز سنگین Pb موجود در فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی بر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین معرفی شدند.

منابع

APHA, 2005. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA), Washington, DC, USA.

Azad, H., Mohsennia, M., Cheng, C., & Amini, A., 2021. Facile fabrication of PVB-PVA blend polymer nanocomposite for simultaneous removal of heavy metal ions from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, reusability and adsorption mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(5), 106214.

Bhateria, R., & Singh, R., (2019). A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100845.

Cai, W., Guo, M., Weng, X., Zhang, W., Owens, G., & Chen, Z. 2020. Modified green synthesis of $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles for pH responsive drug release. *Materials Science and Engineering: C*. 112, 110900.

Chen, Z., Wei, W., Zou, W., Li, J., Zheng, R., Wei, W., Ni, B.J., & Chen, H., 2022. Integrating electrodeposition with electrolysis for closed-loop resource utilization of battery industrial wastewater. *Green Chemistry* 24(8), 3208-3217.

Duan, S., Xu, X., Liu, X., Wang, Y., Hayat, T., Alsaedi, A., & Li, J. 2018. Highly enhanced adsorption performance of U (VI) by non-thermal plasma modified magnetic Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 513, 92-103.

El Mouden, A., El Messaoudi, N., El Guerraf, A., Bouich, A., Mehmeti, V., Lacherai, A., & Américo-Pinheiro, J. H. P. 2023. Removal of cadmium and lead ions from aqueous solutions by novel dolomite-quartz@ Fe_3O_4 nanocomposite fabricated as nano-adsorbent. *Environmental Research*. 225, 115606.

Fakhari, S., Jamzad, M., & Kabiri Fard, H., 2019. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 12(1), 19-24.

Fan, H., Ma, X., Zhou, S., Huang, J., Liu, Y., & Liu, Y., 2019. Highly efficient removal of heavy metal ions by carboxymethyl cellulose-immobilized Fe_3O_4 nanoparticles prepared via high-gravity technology. *Carbohydrate Polymers* 213, 39-49.

Feng, G., Ma, J., Zhang, X., Zhang, Q., Xiao, Y., Ma, Q., & Wang, S. 2019. Magnetic natural composite Fe_3O_4 -chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 538, 132-141.

Ghasemi, E., Heydari, A., & Sillanpää, M. 2017. Superparamagnetic Fe₃O₄@EDTA nanoparticles as an efficient adsorbent for simultaneous removal of Ag (I), Hg (II), Mn (II), Zn (II), Pb (II) and Cd (II) from water and soil environmental samples. *Microchemical Journal*. 131, 51-56.

Gour, A., & Jain, N.K., 2019. Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*. 47(1), 844-851.

Hasanzadeh, R., Moghadam, P. N., Bahri-Laleh, N., & Sillanpää, M. 2017. Effective removal of toxic metal ions from aqueous solutions: 2-Bifunctional magnetic nanocomposite base on novel reactive PGMA-MAN copolymer@Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 490, 727-746.

Hussain, I., Singh, N.B., Singh, A., Singh, H., & Singh, S.C., 2016. Green synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnology Letters*. 38(4), 545-560.

Jadoun, S., Arif, R., Jangid, N.K., & Meena, R.K., 2021. Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review. *Environmental Chemistry Letters*. 19(1), 355-374.

Li, L., Wang, F., Lv, Y., Liu, J., Zhang, D., & Shao, Z., 2018. Halloysite nanotubes and Fe₃O₄ nanoparticles enhanced adsorption removal of heavy metal using electrospun membranes. *Applied Clay Science*. 161, 225-234.

Li, J., Hu, Z., Chen, Y., & Deng, R. 2023. Removal of Pb (II) by Adsorption of HCO₃⁻(Fe₃O₄)_x Composite Adsorbent: Efficacy and Mechanism. *Water*. 15(10), 1857.

Lingamdinne, L. P., Chang, Y. Y., Yang, J. K., Singh, J., Choi, E. H., Shiratani, M., & Attri, P. 2017. Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals. *Chemical Engineering Journal*. 307, 74-84.

Marimón-Bolívar, W., & González, E. E. 2018. Green synthesis with enhanced magnetization and life cycle assessment of Fe₃O₄ nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 9, 58-66.

Moazeni, K., Mirzaei, M., Baghdadi, M., & Torabian, A. 2023. Sequential treatment of textile industry wastewater using electrocoagulation and photo electro-fenton processes. *Water, Air, & Soil Pollution*. 234(7), 413.

Mirzaei, M., Moazeni, K., Baghdadi, M., Aliasghar, A., & Mehrdadi, N. (2024). A hybrid process of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of paper wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 1-11.

Mousavi, S. M., Hashemi, S. A., Amani, A. M., Esmaili, H., Ghasemi, Y., Babapoor, A., & Arjomand, O. 2018. Pb (II) removal from synthetic wastewater using Kombucha Scoby and graphene oxide/Fe₃O₄. *Physical Chemistry Research*. 6(4), 759-771.

Pelalak, R., Heidari, Z., Khatami, S. M., Kurniawan, T. A., Marjani, A., & Shirazian, S. 2021. Oak wood ash/GO/Fe₃O₄ adsorption efficiencies for cadmium and lead removal from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluation. *Arabian Journal of Chemistry*. 14(3), 102991.

Poonam, Bharti, S.K., & Kumar, N., 2018. Kinetic study of lead (Pb²⁺) removal from battery manufacturing wastewater using bagasse biochar as biosorbent. *Applied Water Science*. 8(4), 1-13.

Pranudta, A., Chanthapon, N., Kidkhunthod, P., El-Moselhy, M. M., Nguyen, T. T., & Padungthon, S. 2021. Selective removal of Pb from lead-acid battery wastewater using hybrid gel cation exchanger loaded with hydrated iron oxide nanoparticles: fabrication, characterization, and pilot-scale validation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(5), 106282.

Prasad, C., Murthy, P. K., Krishna, R. H., Rao, R. S., Suneetha, V., & Venkateswarlu, P. 2017. Bio-inspired green synthesis of RGO/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using *Murrayakoenigii* leaves extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5(5), 4374-4380.

Ribeiro, C., Scheufele, F.B., Espinoza-Quiñones, F.R., Módenes, A.N., Vieira, M.G.A., Kroumov, A.D., & Borba, C.E., 2018. A comprehensive evaluation of heavy metals removal from battery industry wastewaters by applying bio-residue, mineral and commercial adsorbent materials. *Journal of Materials Science*. 53(11), 7976-7995.

Roy, D., Neogi, S., & De, S., 2021. Adsorptive removal of heavy metals from battery industry effluent using MOF incorporated polymeric beads: A combined experimental and modeling approach. *Journal of Hazardous Materials*. 403, 123624.

Shi, J., Teng, X., Suo, Q., Mojiri, A., Taghavijeloudar, M., & Rezania, S. 2023. Novel magnetic polyethersulfone-polyethyleneimine-based microbeads for removal of lead ions from water: Kinetics and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*. 387, 122632.

Venkateswarlu, S., Kumar, B. N., Prathima, B., SubbaRao, Y., & Jyothi, N. V. V. 2019. A novel green synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanorods using *Punica Granatum* rind extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous environment. *Arabian Journal of Chemistry*. 12(4), 588-596.

Wang, Z., Zhang, J., Wu, Q., Han, X., Zhang, M., Liu, W., Yao, X., Feng, J., Dong, S., & Sun, J., 2020. Magnetic supramolecular polymer: Ultrahigh and highly selective Pb (II) capture from aqueous solution and battery wastewater. *Chemosphere*. 248, 126042.

Xing, Y., Jin, Y. Y., Si, J. C., Peng, M. L., Wang, X. F., Chen, C., & Cui, Y. L. 2015. Controllable synthesis and characterization of Fe₃O₄/Au composite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 380, 150-156.

Xue, S., Fan, J., Wan, K., Wang, G., Xiao, Y., Bo, W., Gao, M., & Miao, Z., 2021a. Calcium-modified Fe₃O₄ nanoparticles encapsulated in humic acid for the efficient removal of heavy metals from wastewater. *Langmuir*. 37(37), 10994-11007.

Xue, S., Xiao, Y., Wang, G., Fan, J., Wan, K., He, Q., & Miao, Z. 2021b. Adsorption of heavy metals in water by modifying Fe₃O₄ nanoparticles with oxidized humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 616, 126333.

Zand, A. D., & Abyaneh, M. R. 2019. Equilibrium and kinetic studies in remediation of heavy metals in landfill leachate using wood-derived biochar. *Desalination and Water Treatment*. 141, 279-300.

Zhan, Y., Yang, F., Ye, Z., Zhang, J., Mao, Y., & Li, L. 2021. Extraction of proanthocyanidins from grape seeds and their protective effect on spinal cord injury in rats. *Food Science and Technology*. 42.