



ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات ابرپارامغناطیسی منیتیت اصلاح شده با سیانکس ۲۷۲

سعید علمدار میلانی^{۱*}، احمد خدادادی دربان^۲، افشین شهبازی^۲

۱. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۳۶۵، تهران - ایران
۲. گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۱۴۳، تهران - ایران

چکیده: نانوذرات ابرپارامغناطیسی منیتیت (Fe_3O_4) درجا پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول با استفاده از روش هم‌رسوبی شیمیایی به وسیله‌ی سدیم هیدروکسید، در محلول‌های اسیدی فروکلرید چهار آب ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)، و فریک کلرید شش آب ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) محتوی پلی اتیلن گلیکول ساخته شدند. شرایط بهینه‌ی رسوب‌گیری نانوذرات منیتیت پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول تعیین شد. نتایج نشان داد که قدرت اسیدی محیط رسوب‌گیری، غلظت سدیم هیدروکسید و مقدار پلی مر موجود در محیط تأثیر مهمی بر روی اندازه و ساختار نانوذرات دارند. اندازه و توزیع اندازه، ساختار، و پوشش نانوذرات، به ترتیب، به وسیله‌ی میکروسکوپی الکترون عبوری (TEM) و پراش‌سنجی پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوری زیرقرمز (FT-IR)، و تجزیه‌ی گرماوزنی (TGA) مشخص شد. اندازه‌ی نانوذرات لخت، در گستره‌ی ۸ تا ۲۸ نانومتر متغیر بود که پس از پوشش‌دهی تغییر قابل توجهی نکرد. بالاخره این که اصلاح نانوذرات، با هدف استفاده از آن‌ها به عنوان حاملی جدید برای بازیابی و حذف یون‌های فلزی اورانیم (VI) و توریم (IV) از محلول‌های آبی با مخلوط نمودن نانوذرات با سیانکس ۲۷۲ به مدت تقریباً ۱ ساعت انجام و نسبت وزنی مناسب سیانکس به نانوذرات برابر ۱:۷/۵ در نظر گرفته شد.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات ابرپارامغناطیسی، منیتیت، ساخت و مشخصه‌یابی، پلی اتیلن گلیکول، سیانکس ۲۷۲

Synthesis and characterization of Cyanex 272-modified superparamagnetic magnetite nanoparticles

S.A. Milani^{1*}, A.K. Darban², A. Shahbazi²

1. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran
2. Mineral Processing Group, Department of Mining Engineering, Tarbiat Modares University, P.O.Box: 14115-143, Tehran – Iran

Abstract: The in-situ polyethylene glycol coated superparamagnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles (SPMNPs) were prepared by a co-precipitation method from the acidic solutions of $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ and $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, containing polyethylene glycol (PEG), using aqueous solution of NaOH. The optimum conditions of the precipitation of polymer coated magnetic nanoparticles were determined. It was found that the concentration of acid, sodium hydroxid, and polyethylene glycol influenced the size and structure of nanoparticles. The sizes and the size distribution, structure, and coating of the nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) and thermogravimetry analysis (TGA) techniques, respectively. The size of the uncoated nanoparticles was varied in the range of 8-28 nm and after the coating it did not change significantly. Finally, the modification of the particles was carried out simply by mixing the modifier (Cyanex 272) with nanoparticles powder for a time duration of approximately one hour. The nanoparticle that was treated by Cyanex 272/SPMNPs of weight ratio of 7.5:1 possessed better characteristics for Uranium(VI) and Thorium(IV) recovery from aqueous solutions.

Keywords: Superparamagnetic nanoparticles, Magnetite, Synthesis and characterization, Polyethlen glycol, Cyanex 272

*email: salamdar@aeoi.org.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۸/۲۵ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۳/۴/۱۲

۱. مقدمه

ساخت نانوذرات ابرپارامغناطیسی منیتیت به دلیل کاربردهای گسترده‌ی آن‌ها در زمینه‌های متعددی چون ذخیره‌سازی اطلاعات [۱]، تصویربرداری رنگی [۲]، سردسازی مغناطیسی [۳]، زیست‌پزشکی، زیست‌مهندسی، گرمادرمانی مغناطیسی^(۱)، رهش کنترل شده‌ی دارو^(۲)، افزایش وضوح تصویرهای تشدید مغناطیسی^(۳) [۴، ۵، ۶، ۷]، ترمیم بافت‌ها و استخراج فلزهای سنگین، بازیابی و یا حذف کاتیون‌های فلزی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۶].

نانوذرات مغناطیسی کاربردهای بالقوه زیادی در جداسازی مغناطیسی دارند [۷، ۸]، آن‌ها می‌توانند برای جذب آلاینده‌ها در پس آب مورد استفاده قرار گیرند و متعاقباً می‌توانند به واسطه‌ی رفتار مغناطیسی‌اشان، با یک فرایند مغناطیسی ساده از محیط خارج شوند. جداسازی مغناطیسی می‌تواند با یک آهن‌ربای کوچک انجام شود. در نتیجه، مرحله‌ی پرهزینه و زمان‌بر عبور از صافی حذف می‌شود [۹]. پس از جداسازی، آلاینده‌ها می‌توانند به وسیله‌ی یک شوینده از نانوذرات بازیابی شده و نانوذرات به چرخه باز گردند. یکی از مهم‌ترین کاربردهای نانوذرات مغناطیسی در بازیابی و حذف فلزهای سنگین موجود در خاک‌ها و آب‌های آلوده و یا در جداسازی رادیونوکلیدهای موجود در پس‌مانده‌های صنعت هسته‌ای، مانند اورانیم، توریم، سزیم و استرانسیم است [۱۰].

خصوصیت‌های ذرات مانند اندازه، عامل‌های سطح، بار، میزان چسبندگی بین ذرات، سطح مخصوص، و مغناطیس‌پذیری تأثیر بسیار مهمی بر کاربرد آن‌ها دارد [۱۱، ۱۲]. با افزایش سطح مخصوص، که با کوچک‌تر شدن اندازه‌ی ذرات همراه است، مغناطیس‌پذیری، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر نفوذ کاهش می‌یابد [۱۳، ۱۴، ۱۵]. این خصوصیت‌ها تحت تأثیر فرایند ساخت و متغیرهای آن قرار دارد.

روش‌های زیادی برای ساخت نانوذرات توسعه داده شده است که هم‌رسوبی شیمیایی، تفکافت^(۴)، سل-ژل و گرما-آبی از آن جمله‌اند [۱۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹]. از میان این روش‌ها، هم‌رسوبی به دلیل سادگی و تکرارپذیری از اهمیت بالاتری برخوردار است [۲۰]. ذرات به دست آمده با این روش اگرچه به عنوان ذرات مغناطیسی منیتیت شناخته می‌شوند، اما در حقیقت، این ذرات ترکیبی بین منیتیت و ماگنیت دارند [۲۱، ۲۲]. هرچه ترکیب به ماگنیت نزدیک‌تر باشد، میزان مغناطیس‌پذیری آن کم‌تر و

پایداری شیمیایی آن بیش‌تر است [۲۲]. ساخت نانوذرات در محیط‌های عاری از اکسیژن، به بازده تولید بالاتر برای منیتیت می‌انجامد [۲۱]. برای حذف اکسیژن، یا فرایند ساخت در محیط‌های بسته و در اتمسفر گازهای بی‌اثر آرگون و نیتروژن انجام می‌شود یا از عامل‌های حذف‌کننده‌ی اکسیژن استفاده می‌شود [۱۹].

نانوذرات، با توجه به بارهای سطحی‌اشان، که بستگی زیادی به pH محیط دارد، می‌توانند به تنهایی به عنوان جاذب برای یون‌های فلزی مورد استفاده قرار گیرند [۲۳]. اما نانوذرات مغناطیسی همانند دیگر نانوذرات، از انرژی سطح بالایی نسبت به حجم‌شان برخوردارند. به علاوه، برهم‌کنش‌های مغناطیسی قوی میان نانوذرات مغناطیسی برقرار است. این امر می‌تواند تحت شرایط معمول ساخت، تجمع کنترل نشده‌ی نانوذرات را افزایش دهد. پایداری سوسپانسیون‌های نانوذرات مغناطیسی، نتیجه‌ای از تعادل میان نیروهای دافعه و جاذبه است. برای پایدارسازی نانوذرات مغناطیسی، نیروهای دافعه‌ی قوی باید بر جاذبه‌ی مغناطیسی بین ذرات و بر انرژی بالای سطح غلبه کند [۲۴]. پایدارسازی می‌تواند از طریق دافعه‌ی فضایی و یا دافعه‌ی الکترواستاتیکی فراهم شود. پوشش ذرات با ترکیب‌های یونی، دافعه‌ی الکترواستاتیکی میان دو ذره را افزایش می‌دهد. اما پوشش با مولکول‌های بزرگ از قبیل سورفکتانت‌ها و پلی‌مرها، که زنجیره‌ی بلند هیدروکربنی دارند، پایداری مؤثرتری را ارائه می‌کند. راه‌کارهای به کار رفته برای پوشش نانوذرات را می‌توان به دو گروه عمده تقسیم کرد: پوشش با غلاف‌های آلی مانند سورفکتانت‌ها و پلی‌مرها [۲۵، ۲۶، ۲۷، ۲۸] و یا پوشش با غلاف‌های معدنی چون سیلیکا [۲۹]، کربن [۳۰]، فلزهای گران‌بها (مثل نقره [۳۱] و طلا [۳۲، ۳۳]) و یا اکسیدهای فلزی. در اغلب موردها ذرات با یک پلی‌مر ساده پوشش داده می‌شوند [۳۴]. پرکاربردترین پلی‌مرها، پلی‌وینیل‌الکل، پلی‌متیل متاکریلات، پلی‌آکریل‌آمید و پلی‌اتیلن گلیکول هستند [۲۲].

روش‌های پوشش‌دهی نانوذرات با پلی‌مر عبارت‌اند از:

- (۱) ساخت نانوذرات در محیط حاوی پلی‌مر (شیوه‌ی درجا)،
- (۲) پوشش‌دهی نانوذرات پیش از این ساخته شده، با پلی‌مر و
- (۳) ساخت پلی‌مر در محلول حاوی نانوذرات [۳۵، ۳۶، ۳۷].

پلی‌مر می‌تواند مانند مورد پلی‌اکریلیک اسید از طریق پیوند کووالانسی و یا مانند مورد پلی‌وینیل‌الکل و پلی‌اتیلن‌اکسید با پیوند هیدروژنی به نانوذرات متصل شود [۲۱، ۳۶، ۳۸]. اضافه کردن پلی‌مر به نانوذرات در حال ساخت باعث محدود شدن



خلوص آزمایشگاهی، و گاز آرگون دارای خلوص ۹۹/۹۹٪ بود. همه‌ی محلول‌ها با آب دو بار تقطیر شده تهیه شدند.

۲.۲ روش‌های مشخصه‌یابی

بررسی اندازه و نیز شکل ظاهری نانوذرات منیتیت ساخته شده، با استفاده از پراش سنجی پرتو ایکس (XRD Philips-PW1800)، میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM Cambridge S360) و الکترون عبوری (TEM LEO906,100kV) به انجام رسید. خلوص و پوشش ذرات با بهره‌گیری از طیف‌نمایی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز (FT-IR Thermo Scientific, Nicolet IR100)، و تجزیه‌ی گرماوزنی^(۵) (TGA Rheometric Scientific-STA-1500) تعیین شد. تحلیل توزیع اندازه‌ی نانوذرات به کمک نرم‌افزار Image Tool انجام شد.

۳.۲ روش ساخت نانوذرات ابرپارامغناطیسی منیتیت

۲۰ میلی‌لیتر محلول هیدروکلریک اسید ۰/۲۵ مول بر لیتر نسبت به فرو کلرید ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) و ۰/۵ مول بر لیتر نسبت به فریک کلرید ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، حاوی مقدار معینی پلی‌اتیلن گلیکول (به جز موردی که غیر از این ذکر شده است)، در یک رآکتور با استفاده از گاز آرگون اکسیژن‌زدایی شد. آن‌گاه، در حالی که محلول هم زده می‌شد، محلول سدیم هیدروکسید پیش از این اکسیژن‌زدایی شده به عنوان عامل کاهنده و رسوب‌گذار، به صورت قطره‌قطره، وارد محیط واکنش شد. با رسیدن pH محیط واکنش به ۱۱، محلول به سرعت از زرد به سیاه تغییر رنگ داد که این تغییر رنگ نشان از تشکیل نانوذرات منیتیت داشت. محلول به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد و سپس با استفاده از یک آهن‌ریای مغناطیسی ساده رسوب از بقیه‌ی محلول جدا شد. نانوذرات برای رسیدن به pH خنثی شسته شدند. فرایند رسوب‌گیری چندین بار تکرار شد. برای اطمینان از عدم حضور یون‌های کلر در محلول، به قسمتی از محلول، نقره نیترات اضافه شد. اگر رسوب نقره کلرید سفید رنگ ظاهر می‌شد، نانوذرات به تعداد دفعات بیش‌تری مورد شستشو قرار می‌گرفت تا این‌که دیگر رسوبی مشاهده نشود. محصول نهایی (نانوذرات) به مدت ۲۴ تا ۷۲ ساعت در درجه حرارت ۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک شده و به صورت پودر برای استفاده‌های بعدی در دمای اتاق نگه‌داری شد. انتخاب سطوح پارامترها با توجه به کارهای قبلی [۴۳] و مطالعه‌های انجام شده صورت گرفت [۱۵، ۱۶، ۱۹، ۲۰].

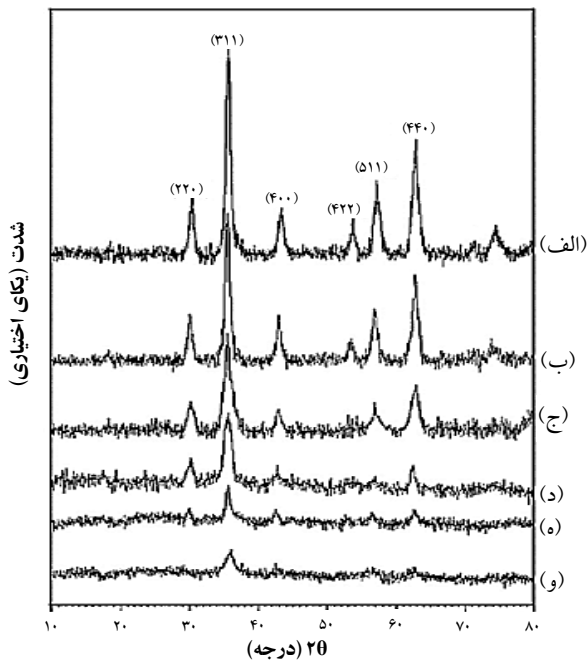
رشد آن‌ها در حین ساخت می‌شود [۳۶]. برخی از پلی‌مرهای مرکب می‌توانند نقش استخراج‌کننده را نیز ایفا کنند. به عنوان مثال، پلی‌مر مرکب حاصل از اتصال پلی‌اکریلیک اسید به پلی‌اتیلن اکسید و پلی‌پروپیلن اکسید در جذب مولکول‌های آلی به کار رفته است [۳۶]؛ اما در بیش‌تر کاربردها برای بهبود تمایل و گزینش‌گری ذرات نسبت به یون‌های مورد نظر، از طریق پوشش سطح ذرات با استخراج‌کننده‌های آلی، عامل‌هایی را در سطح ذرات ایجاد می‌کنند [۳۹، ۴۰]. با اصلاح سطح ذرات، خواص شیمیایی ذرات تغییر می‌کند [۴۱]. مزایای کاربرد نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با استخراج‌کننده‌های آلی در فرایندهای استخراج عبارت‌اند از: کاهش مقدار استخراج‌کننده‌ی مورد استفاده نسبت به فرایندهای استخراج حلالی متعارف، افزایش سرعت استخراج، کاهش تولید پسماند ثانویه، کم‌تر شدن تجهیزات مورد نیاز برای فرایند استخراج؛ و با توجه به خاصیت مغناطیس‌پذیری ذرات، امکان جداسازی به کمک میدان مغناطیسی فراهم می‌شود [۴۲].

هدف مطالعه‌ای که این مقاله نتایج بخشی از آن را گزارش می‌کند، ساخت و شناسایی نانوذرات ابرپارامغناطیسی منیتیت، پایدارسازی آن‌ها از راه پوشش‌دهی سطح با پلی‌اتیلن گلیکول، و اصلاح سطح ذرات پوشش داده شده، با لیگاند آلی فسفردار سیانکس ۲۷۲ برای فراهم نمودن حاملی مؤثر با کاربردهای بالقوه زیاد در جداسازی مغناطیسی به منظور بازیابی توریم (IV) و اورانیم (VI) از محلول‌های آبی بود. مقاله‌ی حاضر ساخت و مشخصه‌یابی نانوذرات ابرپارامغناطیسی منیتیت، پایدارسازی آن‌ها از راه پوشش‌دهی سطح آن‌ها با پلی‌اتیلن گلیکول و اصلاح سطح آن‌ها با لیگاند آلی فسفردار سیانکس ۲۷۲ را گزارش می‌کند. بازیابی توریم (IV) و اورانیم (VI) از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی منیتیت با بهره‌گیری از رفتار مغناطیسی‌اشان برای خارج‌سازی آن‌ها از محیط واکنش با استفاده از میدان مغناطیسی، در مقاله‌ی دیگری گزارش خواهد شد.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲ مواد

فرو کلرید ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، فریک کلرید ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، هیدروکلریک اسید (HCl)، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) همگی از شرکت مرک تهیه شدند. سیانکس ۲۷۲ ساخت شرکت سایتک بود. همه‌ی مواد دارای



شکل ۱. الگوهای پراش پرتو ایکس. (الف) نانوذرات منیتیت بدون پوشش. (ب)، (ج)، (د)، (ه)، (و) نسبت پلی اتیلن گلیکول به نانوذرات، به ترتیب، ۲:۱، ۱:۱، ۱:۲، ۱:۵، ۱:۱۰ و ۱:۱.

حضور لایه‌ی پلی اتیلن در سطح نانوذرات پوشش داده شده، همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، به وسیله‌ی طیف‌نمایی تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز بیشتر تر توصیف شد. طیف‌های تبدیل فوریه‌ی زیر قرمز پلی اتیلن گلیکول و نانوذرات لخت (بدون پوشش) نیز در شکل ۲ برای مقایسه نشان داده شده‌اند. نوار کششی اتر $-C-O-C-$ و نوار ارتعاشی (کششی نامتقارن) در طیف پلی اتیلن گلیکول، به ترتیب، در 1101.1 cm^{-1} و 1349.4 cm^{-1} ظاهر شده‌اند [۴۸]. علاوه بر این، نوارهای جذبی 1281.3 cm^{-1} و 1468.8 cm^{-1} مربوط به $-CH_2$ [۴۹] و نوار حوالی 953.2 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی برون صفحه‌ای $-CH_2$ است. نوار عبوری در 578.1 cm^{-1} شکل ۲ ج حالت ارتعاشی $Fe-O$ در Fe_2O_3 است. قله‌ی پهن نزدیک 345.0 cm^{-1} در هر دو طیف پلی اتیلن گلیکول و نانوذرات، به گروه‌های هیدروکسیل متصل شده تعلق دارند [۴۸]. طیف نانوذرات پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول در شکل ۲ ب شامل جذب اصلی نوار کششی اتر در 1104.6 cm^{-1} و نوار ارتعاشی $-CH_2$ در 1260.8 cm^{-1} و 1411.5 cm^{-1} است. این طیف‌ها حضور پلی اتیلن گلیکول در سطح نانوذرات پوشش داده شده را تأیید می‌کنند. با این وجود، قله‌های جذبی مشخصه، جابه‌جایی کوچکی را، به دلیل تغییر در محیط لایه‌های متعدد پلی اتیلن

۴.۲ اصلاح نانوذرات با سیانکس ۲۷۲

اگرچه در برخی موارد می‌توان از نانوذرات لخت (بدون پوشش) نیز در فرایندهای حذف و بازیابی استفاده نمود ولی عامل دار کردن سطح با استفاده از گروه‌های عاملی مناسب نظیر $COOH$ ، NH_2 ، SH و غیره به موفقیت بیش‌تر روش می‌انجامد. برای اصلاح نانوذرات، بعد از بهینه‌سازی اندازه‌ی ذرات، ذرات با کوچک‌ترین اندازه انتخاب شدند. دلیل انتخاب ذرات با کوچک‌ترین اندازه بالاتر بودن سطح مخصوص آن‌ها نسبت به ذرات بزرگ‌تر بود. برای اصلاح ذرات با سیانکس ۲۷۲، به ۱ گرم از ذرات خشک شده ابتدا ۳۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد. از آن‌جایی که ذرات در حین خشک شدن کلوخه می‌شوند برای پراکنده کردن ذرات، ظرف حاوی ذرات و اتانول به مدت ۲۰ دقیقه درون یک دستگاه فراآوایی قرار داده شد. سپس مقدار مشخصی سیانکس ۲۷۲ به محلول ذرات به خوبی پراکنده شده در الکل اضافه، و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به حال خود گذاشته شد تا سیانکس ۲۷۲ کاملاً بر روی سطح ذرات جذب شود. در ادامه، ذرات به مدت ۲۴ تا ۴۰ ساعت در دمای $120^\circ C$ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار گرفتند تا کاملاً خشک شوند [۴۴، ۴۵].

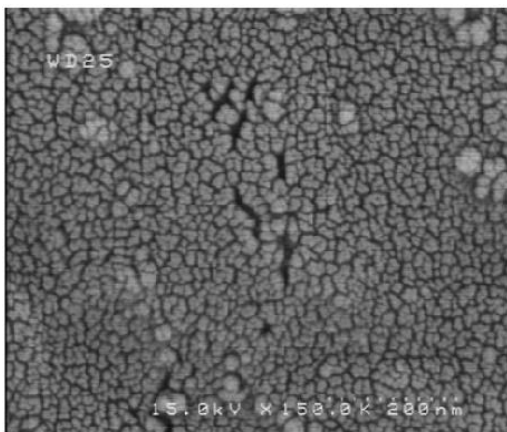
۳. نتایج و بحث

۱.۳ مشخصه‌یابی نانوذرات

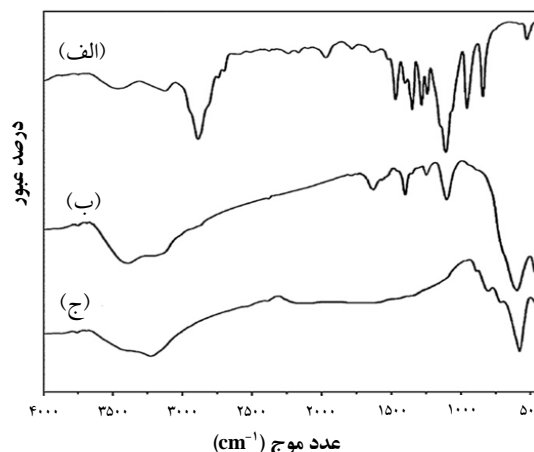
الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات بدون پوشش و با پوشش پلی‌مری با نسبت وزنی پلی اتیلن گلیکول به نانوذرات ۲:۱، ۱:۱، ۱:۲، ۱:۵، ۱:۱۰ و ۱:۱۰ در شکل ۱ آورده شده‌اند. در این الگوها ۶ قله‌ی مجزا در «زوایای 2θ » برابر با 30.2° ، 35.5° ، 43.2° ، 53.4° ، 57.1° و 62.5° دیده می‌شود که مربوط به صفحه‌های بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند. این الگوی پراش مشخصه‌ی تشکیل نانوبلورهای فاز منیتیت (Fe_2O_3) است [۲۱]. لذا، پوشش پلی‌مری هیچ تغییر فازی در نانوذرات ایجاد نکرده است. اندازه‌ی بلوری میانگین ذرات از رابطه‌ی شرر، ۸ تا ۲۸ نانومتر به دست آمد [۴۶، ۴۷]

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

که در آن، D میانگین قطر ذرات، λ طول موج پرتو ایکس، β پهنای نیم-ارتفاع قله و θ زاویه‌ی پراش پرتو ایکس است.

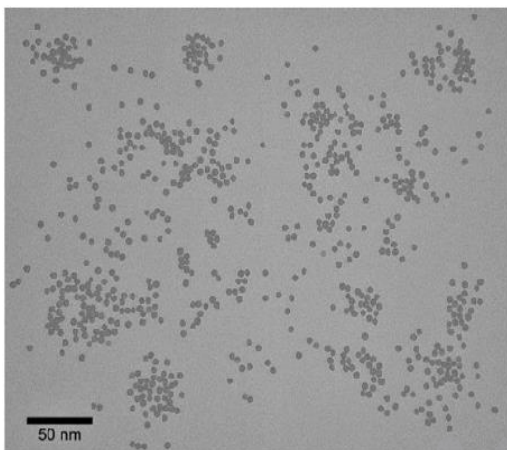


شکل ۳. ریزنگار الکترون پوششی (SEM) نانوذرات منیتیت.

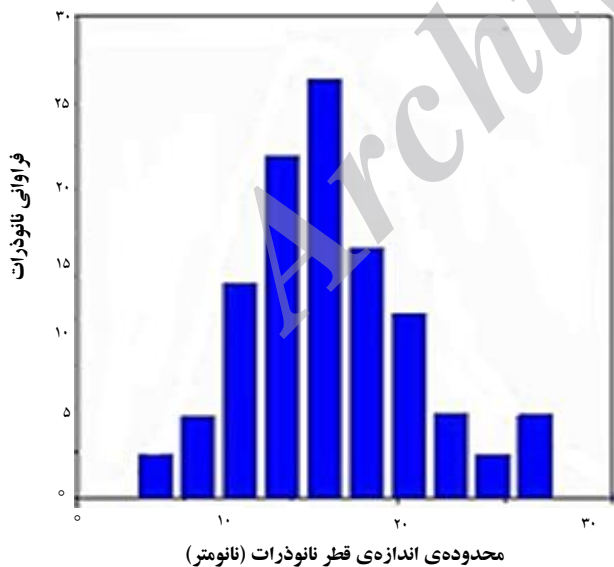


شکل ۲. طیف تبدیل فوریه‌ی (الف) پلی اتیلن گلیکول، (ب) نانوذرات پوشش داده شده با پلی اتیلن (۱:۲)، (ج) نانوذرات لخت (بدون پوشش).

(الف)



(ب)



شکل ۴. (الف) ریزنگار الکترون عبوری (TEM) نانوذرات منیتیت ساخته شده، (ب) محدوده‌ی اندازه‌ی قطر بیش از صد نانوذره‌ی تحلیل شده با نرم‌افزار Image Tool.

گلیکول، به طرف بسامدهای پایین تر تجربه می‌کنند [۴۸]. پیوند شیمیایی مؤثر به احتمال زیاد به چنین پدیده‌ای منجر می‌شود [۵۰]. به طور مشابه، جابه‌جایی ارتعاش آبی Fe-O نانوذرات پوشش داده شده به $598/2 \text{ cm}^{-1}$ تشکیل پیوند جدید بین سطح نانوذرات منیتیت و پوشش پلی اتیلن گلیکول را نشان می‌دهد [۵۱].

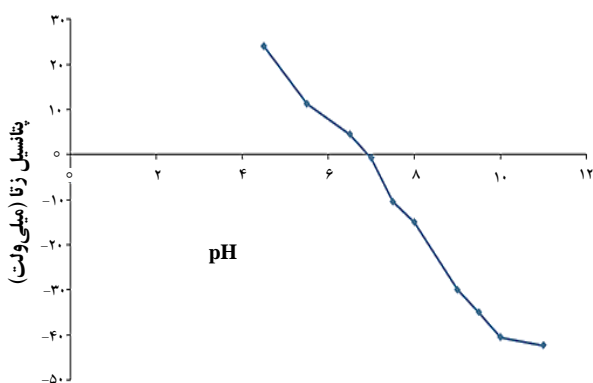
ریزنگارهای الکترون پوششی (SEM) و عبوری (TEM) نانوذرات منیتیت بدون پوشش، به ترتیب، در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند. تحلیل توزیع اندازه‌ی ذرات به کمک نرم‌افزار Image Tool (شکل ۴) اندازه‌ی متوسط نانوذرات را $10/4$ نانومتر به دست داد که منطبق بر مقادیر به دست آمده از رابطه‌ی دوبای-شرر است. هم‌چنین در ریزنگارها قدری تجمع بین ذرات دیده می‌شود که ناشی از سطح مخصوص و انرژی سطحی بالای ذرات است.

۲.۳ سازوکار پتانسیل زتا

پتانسیل زتا، پتانسیل الکتروستاتیکی در سیستم‌های کلوییدی است. پتانسیل زتا به سطح هیدرودینامیکی نسبت داده می‌شود و بار سطحی برای سطح جامد-مایع تعریف می‌شود. هر چه پتانسیل زتا بیش تر باشد، احتمال تشکیل دو لایه‌ی الکتریکی روی سطح ذره بیش تر و تمایل برای لخته شدن و تجمع کم می‌شود، ذرات ریزتر می‌مانند و تجمع نمی‌کنند و توزیع اندازه‌ی ذرات باریک‌تر می‌شود.

جدول ۱. رابطه بین پتانسیل زتا و پایداری ذرات [۵۲، ۵۳]

پتانسیل زتا (میلی‌ولت)	رفتار پایداری ذرات
از ۰ تا ± 5	سریع لخته می‌شود
از ± 10 تا ± 30	ناپایدار
از ± 30 تا ± 40	پایداری متوسط
از ± 40 تا ± 60	پایداری خوب
بیش‌تر از ± 60	پایداری عالی


شکل ۵. تأثیر pH بر پتانسیل زتای نانوذرات منیتیت بدون پوشش.

جدول ۲. تأثیر غلظت هیدروکلریک اسید بر اندازه‌ی ذرات

غلظت هیدروکلریک اسید (مول بر لیتر)	اندازه‌ی متوسط نانوذرات (نانومتر)
۰	۲۷٫۸
۰٫۲	۲۲٫۱
۰٫۴	۱۳٫۴
۰٫۶	۸٫۷

۲.۳.۳ تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید

برای بررسی اثر غلظت سدیم هیدروکسید بر ساختار و اندازه‌ی نانوذرات، فرایند ساخت در محیط هیدروکلریک اسید ۰٫۶ مولار، با غلظت‌های متفاوت (۲، ۳، ۴ و ۵ مول بر لیتر) محلول سدیم هیدروکسید به عنوان عامل کاهنده و رسوب‌گذار و با نسبت وزنی پلی‌اتیلن به نانوذرات ۱:۳ به انجام رسید. نتایج پراش سنجی پرتو ایکس در جدول ۳ داده شده است. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید اندازه‌ی ذرات افزایش می‌یابد. پلی‌اتیلن موجود در محیط از طریق پیوند هیدروژنی به سطح ذرات در حال رشد چسبیده و از رشد بیش‌تر ذرات جلوگیری می‌کند. در فاصله‌ی این که پلی‌مر به سطح نانوذرات متصل شود، ذرات از فرصت رشد کردن برخوردارند.

پتانسیل زتا، مقدار دافعه بین دو ذره‌ی مجاور را نشان می‌دهد. موقعی که زتا پایین می‌آید، جاذبه بر دافعه غلبه کرده و لخته می‌شوند، در حالی که ذرات با پتانسیل زتای بالا از لحاظ الکتریکی پایدار هستند. طبق جدول ۱ پتانسیل زتا، یکی از عامل‌های پیش‌بینی پایداری ذرات در حلال است [۵۲، ۵۳].

منحنی تغییرات پتانسیل زتای نانوذرات ابر پارامغناطیس منیتیت بدون پوشش، با pH محیط در شکل ۵ نشان داده شده است. این شکل نشان‌دهنده‌ی آن است که عموماً افزایش pH موجب کاهش پتانسیل زتا خواهد شد. نکته‌ی قابل تأمل این که هر ذره در pH‌های مختلف رفتار منحصر به فردی از خود نشان می‌دهد، به طوری که نه تنها مقدار پتانسیل آن تغییر خواهد کرد، بلکه مثبت و منفی بودن آن نیز به راحتی قابل تغییر خواهد بود. به این ترتیب می‌توان با انتخاب درست pH رفتار و عکس‌العمل ذره را در محیط‌های گوناگون تحت کنترل قرار داد.

۳.۳ تأثیر متغیرهای فرایندی بر ساختار و اندازه‌ی نانوذرات
۱.۳.۳ تأثیر غلظت هیدروکلریک اسید

برای بررسی اثر غلظت هیدروکلریک اسید بر ساختار و اندازه‌ی نانوذرات، فرایند ساخت در محیط‌های هیدروکلریک اسید، با قدرت‌های اسیدی متفاوت (معادل ۰٫۲، ۰٫۴ و ۰٫۶ مول بر لیتر) و با نسبت وزنی پلی‌اتیلن گلیکول به نانوذرات ۱:۳ انجام شد. نتایج حاصل از پراش سنجی پرتو ایکس در جدول ۲ داده شده است. کاهش اندازه‌ی ذرات با افزایش غلظت اسید به دلیل اثر بازدارنده‌ی اسید در بالا رفتن آنی pH محیط است. با کوچک‌تر شدن اندازه‌ی ذرات (که با افزایش سطح مخصوص همراه است)، مغناطیس‌پذیری، پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر نفوذ کاهش می‌یابد [۱۳، ۱۴، ۱۵]؛ از این رو، بررسی اثر قدرت اسیدی محیط واکنش بر اندازه‌ی ذرات به گستره‌ی ۰ تا ۰٫۶ مول بر لیتر محدود شد. با ورود سدیم هیدروکسید به محیط واکنش، بخشی از یون‌های OH⁻ با یون‌های H⁺ یا H₃O⁺ حاصل از تفکیک اسید خنثی می‌شوند. لذا، سرعت افزایش pH محیط در محلول‌های با قدرت اسیدی بالاتر، کاهش می‌یابد و در نتیجه سرعت جوانه‌زنی و رشد نیز کم می‌شود. این امر، باعث افزایش بلورینگی نانوذرات می‌شود. اما قبل از فراهم شدن رشد بیش‌تر ذرات، پلی‌مر موجود در محیط، رشد ذرات را متوقف خواهد کرد.

**جدول ۴.** تأثیر مقدار پلی اتیلن گلیکول بر اندازه‌ی ذرات

نسبت وزنی پلی اتیلن گلیکول-به-ذرات	اندازه‌ی متوسط نانوذرات (نانومتر)
۲:۱	۲۷٫۲
۱:۱	۲۶٫۰
۱:۲	۱۴٫۵
۱:۳	۹٫۰
۱:۵	۸٫۸
۱:۷٫۵	۸٫۷
۱:۱۰	۸٫۸

نسبت پلی مر به ذرات عملاً تأثیری بر اندازه‌ی ذرات ندارد. پیش از این گفته شد که پلی مر موجود در محیط واکنش هم‌رسوبی عامل محدودکننده‌ی رشد ذرات است و با افزایش مقدار آن در فصل مشترک ذرات و محلول، رشد ذرات سریع‌تر محدود می‌شود [۳۴]. هم‌چنین افزایش مقدار پلی مر، افزایش مقدار گرانروی محلول را به دنبال دارد که این، سبب کاهش ضریب‌های انتقال جرم و در نتیجه آهنگ انتقال جرم به سمت فصل مشترک جوانه‌ی تشکیل شده و محلول می‌شود. در این حالت، سرعت تشکیل جوانه بیش‌تر از سرعت رشد خواهد شد و در نتیجه ذرات ریزتری حاصل می‌شوند. اما با فراتر رفتن مقدار پلی مر از یک مقدار مشخص، مقدار پلی مر دیگر تأثیری بر اندازه‌ی ذرات نخواهد داشت.

منحنی‌های کاهش وزن به دست آمده از اندازه‌گیری‌های گراوزنی ذرات ساخته شده با مقادارهای مختلف پلی اتیلن گلیکول در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمودارها، اولین مرحله‌ی کاهش وزن تا حدود $140-180^{\circ}\text{C}$ مربوط به تخییر مولکول‌های آب (جذب سطحی شده توسط ذرات) بوده و دومین مرحله، تجزیه‌ی پلی اتیلن گلیکول را توصیف می‌کند. با توجه به میزان کاهش وزن در مرحله‌ی دوم (شکل ۷)، و با توجه به این که در pH خنثی بیش‌ترین پایداری از آن نانوذرات پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول به نسبت وزنی ۱:۳ است و نانوذرات با پوشش ضخیم‌تر، در pH‌های بالا در مقایسه با $\text{pH}=7$ از پایداری کم‌تر و در عوض در محیط‌های اسیدی از پایداری بیش‌تر برخوردارند [۵۵، ۵۶] و از آنجایی که نانوذرات تهیه شده در این مطالعه برای بازیابی آکتینیدها از محیط‌های اسیدی مورد استفاده قرار خواهند گرفت، لذا نسبت ۱:۷٫۵ پلی اتیلن گلیکول-به-نانو ذرات منیتیت به عنوان نسبت بهینه در نظر شد. این به معنی آن است که حدود ۶٪ وزن کل نانوذرات را پلی اتیلن گلیکول تشکیل داده است.

جدول ۳. تأثیر غلظت سدیم هیدروکسید بر اندازه‌ی ذرات

غلظت سدیم هیدروکسید (مول بر لیتر)	اندازه‌ی متوسط نانوذرات (نانومتر)
۲	۸٫۷
۳	۱۰٫۳
۴	۱۳٫۲
۵	۱۴٫۲

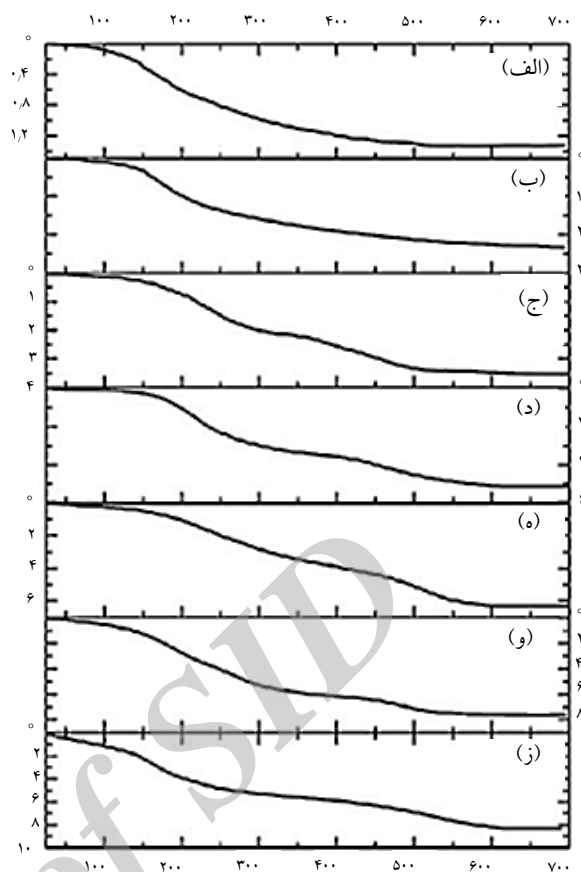
اگر pH محیط رشد به اندازه‌ی کافی بالا باشد، شرایط برای رشد فراهم می‌شود [۱۹]. هنگامی که از غلظت بالای سدیم هیدروکسید استفاده می‌شود، pH محیط به سرعت بالا رفته و در نتیجه سرعت واکنش تشکیل منیتیت تسریع می‌شود [۱۹] و در فاصله‌ی بین شروع جوانه‌زنی و اتصال پلی مر به ذرات شرایط رشد فراهم می‌شود. اما هنگامی که از غلظت‌های پایین‌تر سدیم هیدروکسید استفاده می‌شود، پیش از این که شرایط pH برای رشد فراهم شود، پلی مر رشد نانوذرات را متوقف می‌کند. نتایج پراش سنجی پرتو ایکس نشان می‌دهد که نانو ذرات تهیه شده در غلظت‌های بالاتر سود، از بلورینگی پایینی برخوردارند (نتایج نشان داده نشده‌اند). در واقع شکل‌گیری و رشد سریع، فرصت کافی برای بلورینه شدن نانوذرات را در اختیار آن‌ها قرار نمی‌دهد [۵۴].

۳.۳.۳ تأثیر مقدار پلی مر

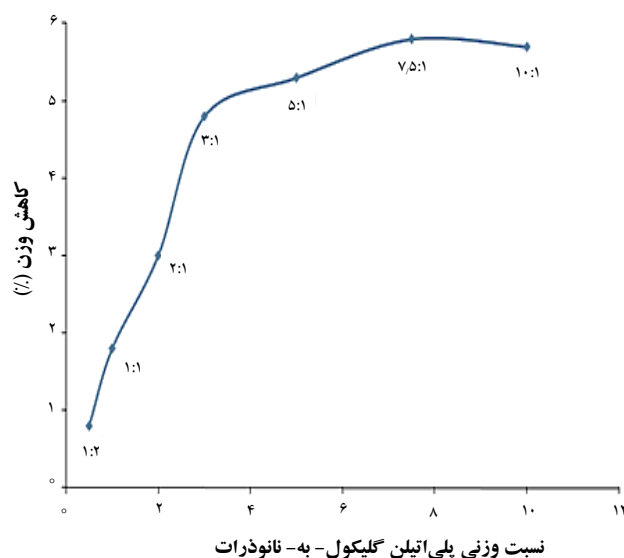
برای تعیین اثر مقدار پلی مر و تعیین پوشش بهینه‌ی پلی اتیلن گلیکول بر روی نانوذرات، فرایند ساخت در محیط‌های حاوی نسبت‌های وزنی مختلف پلی اتیلن گلیکول به نانوذرات (۱:۱، ۱:۲، ۱:۳، ۱:۵، ۱:۷٫۵ و ۱:۱۰) و ۰٫۶ مول بر لیتر هیدروکلریک اسید، انجام و برای رسوب گذاری نانوذرات از سدیم هیدروکسید ۲ مولار به عنوان عامل کاهنده و رسوب‌گذار استفاده شد. اندازه‌ی نانوذرات در جدول ۴، و الگوهای پراش هم‌بسته‌ی نسبت‌های وزنی (۱:۱، ۱:۲، ۱:۵، ۱:۱۰) در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که از شکل ۱ مشاهده می‌شود قله‌های مشخصه‌ی آشکار شده در الگوهای پراش همه‌ی نمونه‌های نشان داده شده، با قله‌های پراش پرتو ایکس منیتیت به خوبی مطابقت می‌کنند. روشن است که پلی مر پوششی ساختار بلوری منیتیت را تغییر نمی‌دهد. لازم به ذکر است که با این وجود، الگوی نانوذرات متناظر با نسبت‌های بالاتر به شدت‌های پایین‌تر نزول می‌کنند (شکل ۱ ب تا و). این می‌تواند به عنوان معیاری از مقدار بالاتر پلی مر باشد. براساس اطلاعات جدول ۴ با افزایش نسبت وزنی پلی اتیلن به نانوذرات تا ۱:۳ اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد و از آن پس افزایش بیش‌تر

۴.۳.۳ تعیین مقدار سیانکس ۲۷۲ پوشش داده شده بر روی نانوذرات پس از پوشش گذاری نانوذرات مغناطیسی با سیانکس ۲۷۲، به منظور بررسی حضور سیانکس ۲۷۲ و اندازه‌یابی آن بر روی نانوذرات، از طیف‌سنجی تبدیل فوری‌ی زیرقرمز استفاده شد. شکل ۸ طیف تبدیل فوری‌ی زیرقرمز نانوذرات اصلاح (پوشش داده) شده با سیانکس ۲۷۲ را نشان می‌دهد. دو قله‌ی واقع در 3435 و 564 cm^{-1} ، به ترتیب، مربوط به اتصال گروه‌های OH^- بر روی ذرات و اتصال Fe-O در هسته‌ی منیتیتی است. قله‌های واقع در 1047 و 964 cm^{-1} به ترتیب، مربوط به اتصال‌های Fe-O-P و P=O هستند. هم‌چنین نوار کششی P-O(OH) و P(OH) که معرف حضور فسفر هستند، به ترتیب، در 2759 و 2935 cm^{-1} دیده می‌شوند. این قله‌ها حضور سیانکس ۲۷۲ بر روی سطح نانوذرات منیتیت را تأیید می‌کند. برای تعیین درصد سیانکس ۲۷۲ روی نانوذرات پوشش داده شده، از روش تجزیه‌ی گرماورزی استفاده شد. نتیجه‌ی حاصل از این آزمایش در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود بیش از ۳۰٪ از سطح نانوذرات منیتیت با سیانکس ۲۷۲ پوشیده شده است.

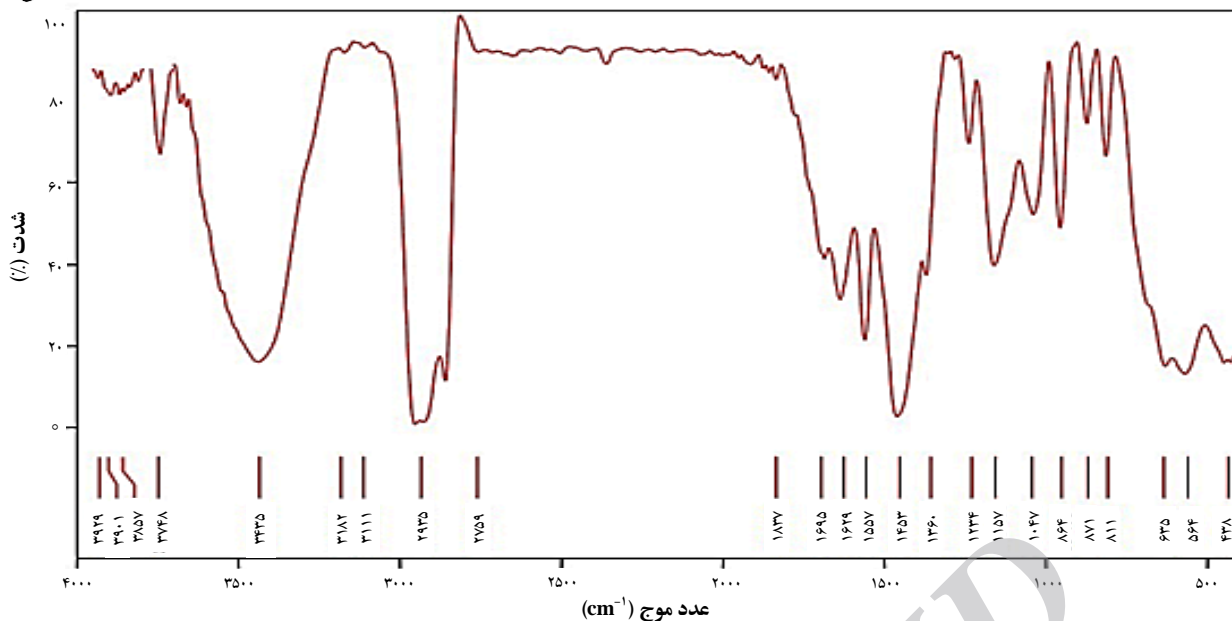
برای تعیین مقدار مناسب پوشش سیانکس ۲۷۲، تعداد ۵ آزمایش با نسبت‌های وزنی سیانکس به نانوذرات منیتیت برابر با ۱:۱، ۱:۳، ۱:۵، ۱:۷/۵ و ۱:۱۰ انجام شد. نمودارهای کاهش وزن نانوذرات حاصل از این آزمایش‌ها در شکل ۱۰ نشان داده شده‌اند. براساس اطلاعات نمودارهای شکل‌های ۱۰ و ۱۱ و با توجه به این که نسبت‌های کوچک‌تر سیانکس به نانوذرات، به دلیل لیگاند ناکافی پوشش‌های با یکنواختی کم‌تر ایجاد می‌کنند، و نانوذرات تهیه شده با محلول‌های تقریباً اشباع (نسبت سیانکس به نانوذرات ۱:۱۰) بعد از گرمایش به صورت چسبناک باقی مانده و به خوبی پاشیده نمی‌شوند [۵۷]، برای اطمینان از پوشش کامل نانوذرات با سیانکس ۲۷۲ نسبت وزنی سیانکس به نانوذرات منیتیت برابر با ۱:۷/۵ به عنوان نسبت بهینه در نظر گرفته شد.



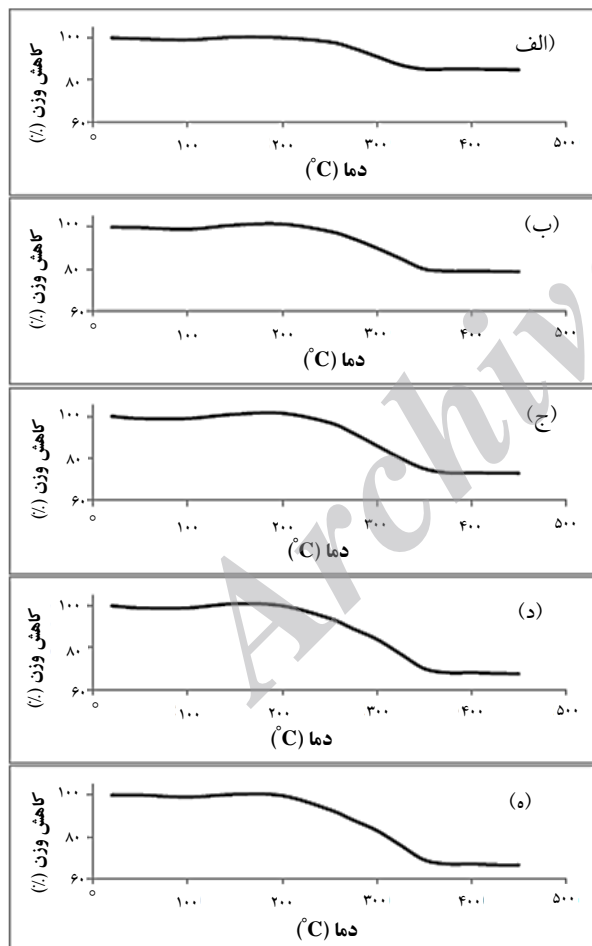
شکل ۶. منحنی‌های کاهش وزن نانوذرات منیتیت با پوشش پلی‌اتیلن گلیکول با نسبت‌های مختلف پلی‌اتیلن گلیکول به نانوذرات منیتیت: (الف) ۲:۱، (ب) ۱:۱، (ج) ۱:۲، (د) ۱:۳، (ه) ۱:۵، (و) ۱:۷/۵، (ز) ۱:۱۰.



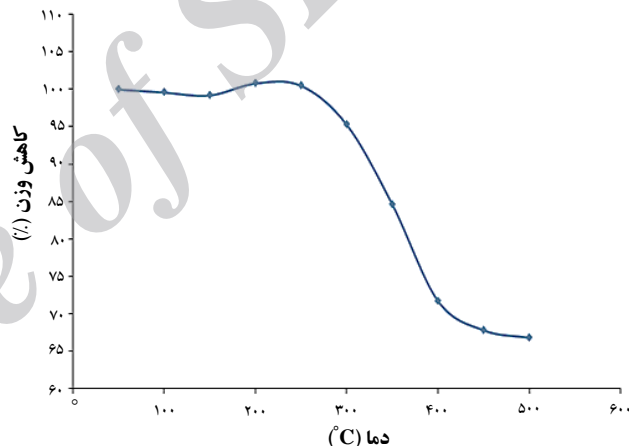
شکل ۷. رابطه بین کاهش وزن نانوذرات پوشش داده شده با پلی‌اتیلن گلیکول و نسبت وزنی پلی‌اتیلن به نانوذرات.



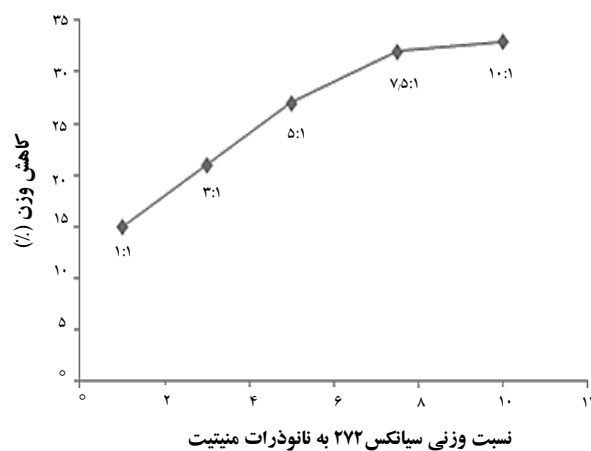
شکل ۸. طیف تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز (FT-IR) نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیانکس ۲۷۲.



شکل ۱۰. منحنی‌های کاهش وزن نانوذرات منیتیت با پوشش سیانکس ۲۷۲ با نسبت‌های مختلف وزنی سیانکس به نانوذرات منیتیت: (الف) ۱:۱، (ب) ۱:۳، (ج) ۱:۵، (د) ۱:۷٫۵، (ه) ۱:۱۰.



شکل ۹. نمودار کاهش وزن نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیانکس ۲۷۲.



شکل ۱۱. رابطه بین کاهش وزن نانوذرات پوشش داده شده با سیانکس ۲۷۲ و نسبت وزنی سیانکس به نانوذرات.



۴. نتیجه‌گیری

پی‌نوشت‌ها

1. Magnetic Hyperthermia
2. Controlled release drug delivery
3. MRI contrast enhancement
4. Pyrolysis
5. Thermogravimetric analysis

مرجع‌ها

- [1] D.D. Awschalom, D.P. DiVincenzo, Complex dynamics of mesoscopic mag-nets, Phys. Today (1995) 43-48.
- [2] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, B.A. Weinstein, M.P. O' Horo, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russel, D.R. Huffman, Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline ggr-Fe₂O₃: A New Optically Transparent Magnetic Material, Science, 257 (1992) 219-223.
- [3] R.D. McMicheal, R.D. Shull, L.J. Swartzendruber, L.H. Bennett, R.E. Watson, Magnetocaloric effect in superparamagnets, J. Magn Mater, 111 (1992) 29-33.
- [4] L.L. Becroft, C.K. Ober, Nanocomposite materials for optical applications, Chem. Mater. 9 (1997) 1302-1317.
- [5] M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications, Journal of the Iranian Chemical Society, 7 (2010) 1-37.
- [6] M. Yamaura, R.L. Camilo, L.C. Sampaio, M.A. Macedo, M. Nakamura, H.E. Toma, Preparation and characterization of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated magnetite nanoparticles, J. Magnetism and Magnetic Materials, 279 (2004) 210-217.
- [7] L.C.B. Stopa, M. Yamaura, Uranium removal by chitosan impregnated with magnetite, nanoparticles: adsorption and desorption, International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2009, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2 (2009).
- [8] A.P.G. Yamamura, M. Yamaura, C.H. Costa, Magnetic biosorbent for removal of uranyl ions, International Nuclear Atlantic Conference-INAC 2009, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2 (2009).
- [9] Fathi Habashi, A Textbook of Hydrometallurgy, Department of mining and metallurgy, Laval university, Quebec city, Canada, (1993) 430-440.

نانوذرات ابرپارامغناطیسی منیتیت درجا پوشش داده شده با پلی‌اتیلن گلیکول، از طریق هم‌رسوبی شیمیایی در محیط هیدروکلریک اسیدی فروکلرید چهار آبه (FeCl₂·4H₂O)، و فریک کلرید شش آبه (FeCl₃·6H₂O)، با استفاده از سدیم هیدروکسید ساخته شدند. پایدارسازی نانوذرات ساخته شده در مقابل تجمع کنترل نشده، با استفاده از شیوه‌ی پوشش‌دهی درجای نانوذرات انجام شد. شرایط بهینه‌ی ساخت نانوذرات منیتیت درجا پوشش داده شده با پلی‌اتیلن گلیکول، محیط هیدروکلریک اسید ۰/۶ مولار محتوی مقدار معینی پلی‌اتیلن گلیکول با نسبت وزنی ۱:۷/۵ نسبت به نانوذرات و سدیم هیدروکسید ۲ مولار به عنوان عامل کاهنده و رسوب‌گذار تعیین شد. حضور لایه‌ی پلی‌اتیلن در سطح نانوذرات پوشش داده شده، از طریق طیف‌نمایی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز تأیید شد.

بررسی اندازه و شکل ظاهری نانوذرات ساخته شده، با استفاده از پراش‌سنجی پرتو ایکس و میکروسکوپی الکترون پویشی و عبوری اندازه‌ی میانگین نانوذرات منیتیت ساخته شده را بین ۸ تا ۲۸ نانومتر به دست داد و نشان داد که پلی‌مر پوششی، ساختار بلوری نانوذرات منیتیت را تغییر نمی‌دهد؛ با این وجود، الگوی نانوذرات متناظر با نسبت‌های بالاتر به شدت‌های پایین‌تر نزول کردند که این می‌تواند به عنوان معیاری از مقدار بالاتر پلی‌مر باشد.

نتایج تجزیه‌ی گرماورزی نشان داد که با افزایش نسبت وزنی پلی‌اتیلن به نانوذرات تا ۱:۳ اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد و از آن پس، افزایش بیش‌تر نسبت پلی‌مر به نانوذرات تأثیر قابل توجهی بر اندازه‌ی ذرات ندارد. بنابراین، برای اطمینان بیش‌تر از پوشش کامل و یکنواخت نانوذرات با پلی‌اتیلن گلیکول و براساس نتایج تجزیه‌ی گرماورزی، نسبت وزنی پلی‌اتیلن به نانوذرات ۱:۷/۵ نسبت بهینه برای پوشش نانوذرات در نظر گرفته شد.

در ادامه نانوذرات با کوچک‌ترین اندازه، با هدف استفاده از آن‌ها به عنوان حاملی جدید برای بازیابی و حذف یون‌های فلزی اورانیم (VI) و توریم (IV) از محلول‌های آبی، با استخراج -کننده‌ی سیانس ۲۷۲ اصلاح شدند. نتایج حاصل از طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی زیرقرمز در این مرحله نشان داد که فرایند اصلاح نانوذرات با سیانکس ۲۷۲ در نسبت وزنی سیانکس به نانوذرات برابر با ۱:۷/۵ می‌تواند پوشش با یکنواختی مناسب برای استفاده از نانوذرات تهیه شده در بازیابی آکتینیدها از محیط‌های اسیدی را فراهم آورد.



- [10] L. Nunez, M.D. Kaminski, C. Bradley, A.B. Buchholz, Magnetically Assisted Chemical Separation (MACS) Process: Preparation and laboratory (Ed.), Chemical Technology Division, Argonne (1995).
- [11] P.A. Dresco, V.S. Zaitsev, R.J. Gambino, B. Chu, Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles: *Langmuir*, 15 (1999) 1945-1950.
- [12] P.C. Marais, B.M. Lacava, A.F. Bakuzis, Atomic force microscopy and magnetization investigation of a water-based magnetic fluid: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226 (2001) 1899-1900.
- [13] A. Navrotsky, Nanomaterials in the environment, agriculture, and technology (NEAT), *J. Nanoparticle Research*, 2 (2000) 321-323.
- [14] P. Fulmer, M. Manivel Raja, Chemical synthesis, processing and characterization of nanostructured Fe-B for the magnetically assisted chemical separation of hazardous waste: *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 2160-2168.
- [15] M.H. Liao, D.H. Chen, Preparation and characterization of a novel magnetic nano-adsorbent: *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 3654-3659.
- [16] D. Bahadur, J. Giri, B. Nayak, Processing, properties and some novel applications of magnetic nanoparticles, *Pramana*, 65 (2005) 663-679.
- [17] L. Zeng, R. Hu, Z. Wu, Preparation and characterization of amino-coated maghemite nanoparticles: 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010.
- [18] Q. Hongzhang, Y. Biao, L. Chengkui, Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method: *Nanoelectronics Conference (INEC)* (2010) 888-889.
- [19] R.Y. Hong, J.H. Li, H.Z. Li, J. Ding, Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles without inert gas protection used as precursors of Magnetite fluids: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) 1605-1614.
- [20] Y. Zhao, Z. Qiu, J. Huang, Preparation and Analysis of Fe₃O₄ Magnetic nanoparticles used as targeted-drug carriers supported by the technology project of Jiangxi provincial education department and Jiangxi provincial Science department: *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16 (2008) 451-455.
- [21] M. Chastellain, A. Petri, H. Hofmann, Particle size investigations on a multi-step synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 278 (2004) 353-360.
- [22] A.F. Ngomsik, A. Bee, M. Draye, G. Cote, V. Cabuil, Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review, *Comptes Rendus Chimie*, 8 (2005) 963-970.
- [23] C.B. Bauer, R.D. Rogers, L. Nunez, M.D. Ziermer, T.T. Pleune, G.F. Vandergrift, Review and evaluation of extractants for strontium removal using magnetically assisted chemical separation, ANL-95/26, November (1995).
- [24] P.S. Shah, T. Hanrath, K.P. Johnston, B.A. Korgel, Nanocrystal and nanowire synthesis and dispersibility in supercritical fluids, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 9574-9587.
- [25] L.E. Euliss, S.G. Grancharov, S. O'Brien, T.J. Deming, G.D. Stucky, C.B. Murray, G.A. Held, Cooperative assembly of magnetic nanoparticles and block copolypeptides in aqueous media, *Nano Lett.*, 3 (2003) 1489-1493.
- [26] R. Hong, N.O. Fischer, T. Emrick, V.M. Rotello, Surface PEGylation and ligand exchange chemistry of FePt nanoparticles for biological applications, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4617-4621.
- [27] Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C.N. Sukenik, G. Markovich, Alkyl phosphonate/phosphate coating on magnetite nanoparticles: A comparison with fatty acids, *Langmuir*, 17 (2001) 7907-7911.
- [28] M. Kim, Y. Chen, Y. Liu, X. Peng, High-quality Fe₃O₄ dendron-nanocrystals dispersible in both organic and aqueous solutions, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1429-1432.



- [29] Y. Kobayashi, M. Horie, M. Konno, B. Rodriguez-Gonzalez, L.M. Liz-Marzan, Preparation and Properties of Silica-Coated Cobalt Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 7420.
- [30] A.H. Lu, W. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bonnemann, F. Schvth, Synthesis of carbon coated silica nanowires more, *Chem. Commun.* (2005) 98.
- [31] N.S. Sobal, M. Hilgendorff, H. Moehwald, M. Giersig, M. Spasova, T. Radetic, M. Farle, Synthesis and structure of colloidal bimetallic nanocrystals: The non-alloying system Ag/Co, *Nano Lett.* 2 (2002) 62.
- [32] Q. Liu, Z. Xu, J.A. Finch, R. Egerton, A novel two-step silica coating process for engineering magnetic nanocomposites, *Chem. Materials*, 10 (1998) 3936-3940.
- [33] J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E.E. Carpenter, C.J. O'Connor, Gold-coated Iron (Fe@Au) Nanoparticles: synthesis, characterization, and magnetic field-induced self-assembly, *J. Solid State Chem.* 159 (2001) 26.
- [34] G.D. Moeser, K.A. Roach, W.H. Green, P.E. Laibinis, T.A. Hatton, Water-based magnetic fluids as extractants for synthetic organic compounds, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 4739-4749.
- [35] J.Y. Tseng, C.Y. Chang, Y.H. Chen, C.F. Chang, P.C. Chiang, Synthesis of micro-size magnetic polymer adsorbent and Its application for the removal of Cu(II) ion, *colloid. surface. A., Physicochemical and Engineering Aspects*, 295 (2007) 209-216.
- [36] Geoffrey D. Moeser, Kaitlin A. Roach, William H. Green, Paul E. Laibinis, T. Alan Hatton, Water-based magnetic fluids as extractants for synthetic organic compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 4739-4749.
- [37] S. Nath, C. Kaittanis, V. Ramachandran, N. Dalal, J.M. Perez, Synthesis, magnetic characterization and sensing applications of novel dextran-coated iron oxide nanorods, *Chem of Mater.* 21 (2009) 1761-1767.
- [38] L.T. Leet, P. Somasundara, Adsorption of polyacrylamide on Ooxide minerals, *Langmuir*, 5 (1989) 854-860.
- [39] M.D. Kaminski, L. Nuñez, A.E. Visser, Evaluation of extractant-coated ferromagnetic microparticles for the recovery of hazardous metals from waste solution, *Separation Science and Technology*, 34 (1999) 1103-1120.
- [40] D.A. Fleming, M. Napolitano, M.E. Williams, Chemically functional alkanethiol derivatized magnetic nanoparticles *Proc. Mater. Res. Soc.* 746 (2002) 207-212.
- [41] H.A. Tsai, C.H. Chen, W.C., Influence of surface hydrophobic groups on the adsorption of proteins onto nonporous Polymeric particles with immobilized metal ions, *J. Colloid Interface Sci.* 15 (2001) 379-383.
- [42] C.B. Bauer, R.D. Rogers, L. Nunez, Review and evaluation of extractants for strontium removal using magnetically assisted chemical separation: Report ANL-95/26, Argonne National Laboratory, Argonne (1995).
- [43] S.A. Milani, B. Rahnema, A.K. Darban, Adsorptive removal and recovery of U(VI) from single component aqueous solutions by sugarcane bagasse impregnated with magnetite nanoparticles, *J of Nuclear Sci. and Tech.* 67 (2014) 24-34.
- [44] P. Ashtari, K. Wang, X. Yang, S.J. Ahmadi, Preconcentration and separation of ultra-trace beryllium using quinalizarine-modified magnetic microparticles, *Anal. Chim. Acta*, 646 (2009) 123-1277.
- [45] B.A. Buchholz, H.E. Tuazon, M.D. Kaminski, S.B. Aase, L. Nuiiez, G.F. Vandegrift, Optimizing the coating process of organic actinide extractants on magnetically assisted chemical separation particles, *Separation and Purification Technology*, 11 (1997) 211-219.
- [46] G.Yi, X. Zhang, F.U. Liu, J. Cheng, Y. Mi, H. Zhang, Preparation of CNTs-supported Fe₃O₄ and Fe₃C nanoparticles and the investigation on their magnetic properties, *Proceedings of 1st IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems-NEMS* (2006) 649-652.
- [47] R.Y. Hong, T.T. Pan, H.Z. Li, Microwave synthesis of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles used as aprecursor of nanocomposites and ferrofluids, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 303 (2006) 60-68.



- [48] A.K. Gupta, S. Wells, Surface-modified superparamagnetic nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization, and cytotoxicity studies. *IEEE Trans. Nanobiosci.* 3 (2004) 66–73.
- [49] L. Hu, D. Hach, D. Chaumont, C.-H. Brachais, J.-P. Couvrecelle, One step grafting of monomethoxy poly (ethylene glycol) during synthesis of maghemite nanoparticles in aqueous medium. *Colloids Surf. A*, 330 (2008) 1–7.
- [50] H. Basti, L.B. Tahar, L.S. Smiri, F. Herbst, M.-J. Vaulay, F. Chau, S. Ammar, S. Benderbous, Catechol derivatives-coated Fe_3O_4 and Fe_2O_3 nanoparticles as potential MRI contrast agents. *J. Colloid Interface Sci.* 341 (2010) 248–254.
- [51] M. Kim, J. Jung, J. Lee, K. Na, S. Park, J. Hyun, Amphiphilic comblike polymers enhance the colloidal stability of Fe_3O_4 nanoparticles. *Colloids Surf. B*, 76 (2010) 236–240.
- [52] D.A.H. Hanaor, M. Michelazzi, C. Leonelli, C.C. Sorrell, The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO_2 . *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (2012) 235–244.
- [53] R. Greenwood, K. Kendall, Selection of Suitable Dispersants for Aqueous Suspensions of Zirconia and Titania Powders using Acoustophoresis, *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999) 479–488.
- [54] H. Zhang, Preparation and applications of catalytic magnetite nanoparticles, Dept. of chemical engineering, Massachusetts institute of technology, 10.992 Student Seminar Series November 27 (2006).
- [55] S.A. Gomez-Lopera, J.L. Arias, V. Gallardo, A.V. Delgado, Colloidal stability of magnetite/poly- (lactic acid) core/shell nanoparticles, *Langmuir*, 22 (2006) 2816–2821.
- [56] S. Mondini, C. Drago, A.M. Ferretti, A. Puglisi, A. Ponti, Colloidal stability of iron oxide nanocrystals coated with a PEG-based tetra-catechol surfactant, *Nanotechnology*, 24 (2013) 105702 (14pp).
- [57] B.A. Buchholz I, H.E. Tuazon, M.D. Kaminski, S.B. Aase, L. Nuiiez, G.F. Vandegrift, Optimizing the coating process of organic actinide extractants on magnetically assisted chemical separation particles, *Separation and Purification Technology*, 11 (1997) 211–219.