

بررسی نانوذرات مغناطیسی فریت اسپینل به عنوان جایگزینی برای تصفیه پساب

سمیه گلدوی^۱، فرزاد مهرجو^{۱*}

گروه علوم و مهندسی آب، دانشکده کشاورزی، مرکز آموزش عالی کاشمر، کاشمر، ایران

چکیده

آلودگی آب و پساب به دلیل فعالیت‌های خانگی، صنعتی، تجاری و کشاورزی و تولید آلاینده‌های رنگی، فلزات سنگین و دارویی به عنوان یکی از چالش‌های عمده محیط‌زیستی در کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه تبدیل شده است. آلاینده‌ها برای موجودات زنده و اکوسیستم‌ها مضر بوده و تأثیر منفی بر آن‌ها می‌گذارند. نانوذرات توانایی تصفیه آلاینده‌ها را در سطوح عمقی مختلف واقع در بدنه‌های آبی دارند و با فناوری‌های پیشرفته مانند فیلتراسیون غشایی و فتوکاتالیست استفاده می‌شود. عملکرد غشایی و فتوکاتالیست را می‌توان با تعبیه نانوذرات فریت اسپینل (Spinel Ferrite) افزایش داد. هدف از این پژوهش مروری بر نانوذرات مغناطیسی فریت اسپینل به عنوان جایگزینی برای تصفیه پساب بوده است. افزودن نانوذرات فریت اسپینل، نفوذپذیری غشا، مقاومت در برابر رسوب، پایداری مکانیکی و حرارتی برای تخریب آلاینده و خود تمیزشوندگی را افزایش می‌دهد. افزودن نانوذرات فریت اسپینل با کاهش ظرفیت رسوب‌گذاری غشا، آب‌دوستی سطح را افزایش خواهد داد. نانوجاذب‌های مغناطیسی، مواد جاذب نسل جدیدی بوده که می‌توانند به راحتی با آلاینده‌های شیمیایی پیوند برقرار کرده و در حال حاضر برای جداسازی مغناطیسی آلاینده‌های شیمیایی استفاده می‌شوند. ریخت‌شناسی قابل تنظیم، مساحت سطح بزرگ، جداسازی آسان پس از جذب و راندمان بالا، نانوجاذب‌های مغناطیسی را به روشی برجسته برای تصفیه آب و پساب تبدیل کرده که خواص فیزیکی و شیمیایی جذاب نانوذرات فریت اسپینل و کامپوزیت‌های آن‌ها با اندازه، ترکیب، ویژگی‌های مغناطیسی، پایداری شیمیایی بالا و اصلاح آسان سطح آن‌ها با یک نیمه‌هادی و گونه‌های آلی، آن‌ها را به نانومواد نویدبخش برای تصفیه پساب خواهند بود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آب و پساب، نانوذرات، فریت اسپینل، نانوجاذب‌های مغناطیسی

ایمیل نویسنده مسئول: mehrjo@kashmar.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۲/۲۷

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۱۱/۱۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۹/۸

۱- مقدمه

منابع آب در سراسر جهان به دلیل گسترش سریع جمعیت و شهرنشینی و همچنین سرعت بالای صنعتی‌شدن که منجر به دفع مستقیم پسماندهای صنعتی مضر تصفیه‌نشده، پسماندهای بهداشتی و مازاد مزارع کشاورزی می‌شود، به طور مستقیم در حال افزایش است [۴،۵].

پساب حاوی آلاینده‌های متعددی مانند آلاینده‌های زیستی، مواد شیمیایی معدنی و آلی نامطلوب از جمله یون‌های فلزات سنگین، رنگ‌ها و پسماندهای دارویی است که آب را برای مصارف آشامیدنی ناامن می‌کند. تصفیه این آب آلوده در حال حاضر یک چالش بزرگ است [۶-۸]. این آلاینده‌ها نه تنها برای موجودات زنده مضر هستند، بلکه مستقیماً بر اکوسیستم نیز تأثیر می‌گذارند. از این رو، حذف کامل

در شرایط فعلی، آلودگی آب و پساب ناشی از فعالیت‌های خانگی، صنعتی، تجاری و کشاورزی به عنوان یکی از چالش‌های عمده محیط‌زیستی در کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه نمایان شده است. مصرف آب شیرین موجود به ترتیب تقریباً ۷۰، ۲۲ و ۸ درصد در بخش‌های کشاورزی، صنعتی و خانگی است. روند فعلی جمعیت روبه رشد ممکن است منجر به کمبود شدید آب شود و پیش‌بینی می‌شود که تا پایان سال ۲۰۲۷، حدود چهار میلیارد نفر به دلیل کاهش آب‌های زیرزمینی و آلودگی آب با مشکل آب آشامیدنی پاک مواجه شوند [۳-۱]. آب شیرین برای بقای حیات ضروری است. آلودگی رودخانه‌ها و

این نوع آلاینده‌ها از پساب یا کاهش آن به زیر سطح معینی طبق دستورالعمل‌های سازمان بهداشت جهانی (World Health Organization) یک نیاز فوری برای تضمین سلامت انسان و ایمنی محیط‌زیست است. در طول چند دهه، روش‌های مرسوم مختلفی (تصفیه اولیه یا فیزیکی، تصفیه ثانویه یا زیستی و تصفیه پیشرفته یا شیمیایی) برای تصفیه پساب به کار گرفته شده است [۹،۱۰]. رسوب‌گذاری و جداسازی ثقی، تبخیر، شناورسازی، استخراج حلال، میکرو و اولترافیلتراسیون، تبادل یونی، اسمز معکوس، انعقاد، تقطیر، الکترودیالیز، اکسیداسیون، الکترولیز و غیره نمونه‌هایی از این روش‌ها هستند [۱۱-۱۳]. شرایط فعلی نیازمند یک تکنیک امیدوارکننده، کارآمد، قوی و کم‌هزینه است که کیفیت آب را بهبود بخشد. ورود فناوری نانو به حوزه تصفیه آب به‌عنوان یکی از بهترین و پیشرفته‌ترین راه‌ها برای تصفیه پساب ظهور کرده است. فناوری نانو راه‌حل‌های امیدوارکننده متنوعی را برای فیلتر کردن آلاینده‌های معدنی و آلی آب مانند فلزات سنگین مانند جیوه، سرب، آرسنیک و کادمیوم و سموم زیستی که باعث بیماری‌های منتقله از طریق آب مانند وبا و حصبه می‌شوند، ارائه می‌دهد. نانوذرات توانایی تصفیه آلاینده‌ها را در سطوح عمقی مختلف واقع در بدنه‌های آبی دارند که عموماً توسط سایر فناوری‌های مرسوم نادیده گرفته می‌شود. نانوحسگر، یک کاربرد مبتنی بر فناوری نانو، ممکن است ما را قادر سازد تا با تشخیص ناخالصی‌ها و عوامل بیماری‌زا، کیفیت آب آشامیدنی را افزایش دهیم [۱۲،۱۳]. نانوذرات نیمه‌هادی به‌طور گسترده به‌عنوان فتوکاتالیست برای تصفیه پساب استفاده می‌شوند. برای فعال کردن این نانوذرات به‌عنوان یک فتوکاتالیست کارآمد، باید شکاف باند انرژی وسیعی از خود نشان دهد تا یک جفت الکترون-حفره با توانایی نوترکیبی کم تولید کند. علاوه بر این، باید انرژی کافی برای انجام واکنش‌های ثانویه وجود داشته باشد. یک فتوکاتالیست ایده‌آل باید خواص زیر را نشان دهد: (۱) فعالیت نوری کاتالیزور باید بالا باشد؛ (۲) باید در محیط زیستی و شیمیایی بی‌اثر باشد؛ (۳) باید در برابر نور پایدار باشد؛ (۴) و باید غیرسمی و مقرون‌به‌صرفه باشد [۱۴]. فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی نانو ساختار برجسته مانند سولفید روی (ZnS)، اکسید آهن (Fe_2O_3)، اکسید روی (ZnO)، سولفید کادمیوم (CdS) و دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) توانایی و توانایی زیادی در تخریب رنگ‌های موجود در آب منتشر شده توسط صنعت نساجی نشان داده‌اند [۱۵،۱۶]. خواص ضدباکتریایی فتوکاتالیست‌ها، آن‌ها را به ماده‌ای مناسب برای مهار رشد میکروبی تبدیل می‌کند و از رشد باکتری‌ها و ویروس‌های مضر (استرپتوکوکوس کریستوس، لاکتوباسیلوس اسیدوفیلوس، اشرشیا کلی، ساکارومایسس سرویزیه، استرپتوکوکوس موتانس، استرپتوکوکوس ناتوس و غیره) با تخریب دیواره سلولی آن‌ها جلوگیری می‌کند [۱۷]. نانوفیلتراسیون تکنیک دیگری است که در آن محیط فیلتر یا غشایی که بخش جامد را از مایع جدا می‌کند، از نانومواد تازه توسعه‌یافته مانند نانومواد کربنی، اکسیدهای فلزی و زئولیت‌ها ساخته شده است. سرعت نفوذ بالا و خواص دافعه وابسته به بار مثال‌زدنی، پیشرفت‌هایی را در تکنیک

نانوفیلتراسیون جداسازی غشایی مبتنی بر فشار ایجاد می‌کند. نانوفیلتراسیون نیز به‌دلیل نیاز به فشار کم (۷ تا ۳۰ اتمسفر) در مقایسه با روش اسمز معکوس با محدوده فشار ۲۰ تا ۱۰۰ اتمسفر، اهمیت گسترده‌ای پیدا می‌کند. علاوه بر این، این روش همچنین یک تکنیک مصرف انرژی کم است [۱۸،۱۹]. در فناوری پیشرفته فیلتراسیون آب، از فرآیندهای غشایی استفاده می‌شود. اما عملکرد غشا به‌طور کلی به-دلیل گرفتگی غشا ضعیف می‌شود [۲۰]. عملکرد غشا را می‌توان با تعبیه نانوذرات فریت اسپینل در غشا افزایش داد. افزودن نانوذرات فریت اسپینل، نفوذپذیری غشا، مقاومت در برابر رسوب، پایداری مکانیکی و حرارتی برای تخریب آلاینده و خود تمیزشوندگی را افزایش می‌دهد [۲۱]. افزودن نانوذرات فریت اسپینل با کاهش ظرفیت رسوب‌گذاری غشا، آب‌دوستی سطح را افزایش می‌دهد [۲۲]. به‌عنوان مثال، غشای نانوکامپوزیتی Fe_3O_4 پلیمر پلی‌اتر سولفون (Polyethersulfone) حذف ۹۹/۴ درصدی اسید هیومیک را در طول ۴۸ ساعت فیلتراسیون نشان داد [۲۳]. فناوری جذب با استفاده از نانوجاذب‌ها، عملکرد بالا، مقرون‌به‌صرفه بودن و کاربرد سازگار با محیط‌زیست را برای تصفیه پساب و تصفیه آب ارائه می‌دهد. به‌دلیل سهولت در عملکرد و مقرون‌به‌صرفه بودن، جذب یک تکنیک تصفیه فیزیکی پرکاربرد با توانایی بالا برای ریشه‌کنی آلاینده‌های معدنی، آلی و زیستی محلول و نامحلول از پساب است. جذب به عوامل مختلفی مانند دما، مدت زمان تماس، ماهیت جاذب و جذب‌شونده، محیط شیمیایی، اندازه ذرات و غیره بستگی دارد [۱۲]. نانوذرات با مساحت سطح ویژه بالاتر نسبت به ذرات توده‌ای، خواص عامل‌دار شدن آسان با گروه‌های شیمیایی مختلف و منافذ نانومقیاس منجر به افزایش میل ترکیبی جاذب آن‌ها به سمت آلاینده‌های هدف می‌شوند. جداسازی مواد جذب‌شده از محلول آبی در یک محلول ناپیوسته یک چالش است. پس از جذب، بازیابی جاذب غیر قابل تجزیه زیستی بسیار مهم است، اگر بخواهیم از مشکلات آلودگی ثانویه جلوگیری کنیم. بررسی گسترده منابع علمی، استفاده گسترده از نانومواد غیرمغناطیسی مانند TiO_2 ، CdS ، ZnS ، ZnO ، نانومواد کربنی، زئولیت‌ها و غیره را برای تصفیه پساب نشان می‌دهد [۸]. با این حال، جداسازی نانومواد غیرمغناطیسی و بازیابی پس از تصفیه دشوار، زمان‌بر و پرهزینه است. در نتیجه، مشکل بازیابی ناکافی ممکن است باعث ایجاد یک مشکل محیط‌زیستی دیگر شود. این مشکل را می‌توان با استفاده از نانوجاذب‌های مغناطیسی برطرف کرد. نانوجاذب‌های مغناطیسی، مواد جاذب نسل جدیدی هستند که می‌توانند به‌راحتی با آلاینده‌های شیمیایی پیوند برقرار کنند و در حال حاضر برای جداسازی مغناطیسی آلاینده‌های شیمیایی استفاده می‌شوند. آرسنیک و آلودگی‌های نفتی که قابلیت اتصال به سطوح نانوذرات مغناطیسی را دارند، می‌توانند به‌راحتی با استفاده از آهن‌با حذف شوند، که منجر به یک روش مقرون‌به‌صرفه برای تصفیه پساب می‌شود. از این‌رو، ریخت‌شناسی قابل تنظیم، مساحت سطح بزرگ، جداسازی آسان پس از جذب و راندمان بالا، نانوجاذب‌های مغناطیسی را به روشی برجسته برای تصفیه آب و پساب تبدیل می‌کند [۲۴،۲۵،۲۶].

تعداد قابل توجهی از مکان‌های بین‌نشینی خالی در داخل سلول واحد وجود دارد که برای مهاجرت کاتیون بین مکان‌های بین‌نشینی مساعد است. توزیع کاتیونی به ترجیح مکان، انرژی تثبیت میدان کریستالی، شعاع یونی کاتیونی، اندازه مکان‌های بین‌نشینی، شرایط سنتز و روش بستگی دارد. رفتار فیزیکی و شیمیایی تحریک‌کننده نانوذرات فریت اسپینل به شدت به نوع، غلظت و توزیع کاتیون فلزی در مکان‌های بین‌نشینی بستگی دارد [۳۳،۳۴]. تحقیقات مختلفی در مورد کاتالیزورهای مبتنی بر نانوذرات فریت اسپینل برای حذف آلودگی آلی و معدنی از پساب به دلیل توانایی قوی آن‌ها در تخریب نوری گزارش شده است [۷،۲۵]. جایگزینی فلزات واسطه در نانوذرات فریت اسپینل، خواص ضدباکتریایی را برای تصفیه پساب فراهم می‌کند [۳۵]. راندمان ضدباکتریایی بالاتر فریت کبات با جایگزینی روی، منگنز و مس به جای یک داروی مقاوم به باکتری گزارش شده است [۳۶]. توانایی جذب کاتیونی و آنیونی بهتر نانوذرات فریت اسپینل برای عمل به عنوان مواد فتوکاتالیستی برای تصفیه پساب ضروری است. سطوح نانوذرات فریت به دلیل سطوح دارای بار مثبت در زیر pH دارای بار نقطه صفر (pH_{ZPC}) آنیون‌ها را جذب می‌کنند و به دلیل سطوح دارای بار منفی در بالای pH دارای بار نقطه صفر (pH_{ZPC}) کاتیون‌ها را جذب می‌کنند [۲۵]. طیف گسترده‌ای از کاربردهای رفتار فتوکاتالیستی نانوذرات فریت اسپینل مانند $MnFe_2O_4$ ، $CuFe_2O_4$ ، $CoFe_2O_4$ ، $NiFe_2O_4$ و $ZnFe_2O_4$ و کامپوزیت‌های مشتق شده از آن‌ها برای تخریب آلاینده‌های آب وجود دارد [۷]. برای مثال، $CoFe_2O_4@ZnS$ در مقایسه با نانوذرات $CoFe_2O_4$ خالص و ZnS ، تخریب نوری بهتری در حذف آلودگی متیلن آبی نشان می‌دهد [۳۷]. افزایش تخریب نوری متیلن آبی در حضور $CoFe_2O_4/GO$ نسبت به $CoFe_2O_4$ خالص و GO (اکسید گرافن) وجود دارد که به دلیل بهبود ظرفیت جذب و انتقال آسان الکترون‌های با بار منفی از نانوذرات فریت کبات به صفحه گرافن است که باعث ایجاد نوترکیبی الکترونی بازدارنده می‌شود [۳۸]. نانوذرات $CuFe_2O_4$ در مقایسه با $NiFe_2O_4$ و $ZnFe_2O_4$ ، بالاترین توانایی تخریب نوری را برای مالاشیت سبز تحت تابش نور مرئی دارند، در حالی که نانوذرات $NiFe_2O_4$ و $ZnFe_2O_4$ حذف کامل کلروفل-۴ (-۴) Chlorophenol را از طریق فرآیند تخریب نوری در حضور پراکسید هیدروژن تحت شرایط سنتز مشابه نشان می‌دهند [۳۹،۴۰]. فعالیت تخریب نوری بهبود یافته برای نانومواد $NiFe_2O_4@TiO_2$ از نوع هسته-پوسته نسبت به رنگ‌های رودامین B مشاهده شده است، در حالی که نانوذرات $ZnFe_2O_4$ فعالیت تخریب نوری نسبت به رنگ‌های RR198 (قرمز واکنشی) و RR120 (قرمز واکنشی) نشان می‌دهند [۲۹،۴۱]. $ZnFe_2O_4/rGO$ همچنین فعالیت فتوکاتالیستی عالی نسبت به تخریب رنگ‌های RhB نشان می‌دهد که ممکن است به دلیل کاهش شکاف نواری $ZnFe_2O_4$ به دلیل ترکیب GO باشد [۴۲]. بنابراین، تحقیقات متعدد از توانایی تخریب نوری بسیار کارآمد

لذا هدف از این پژوهش بررسی نانوذرات مغناطیسی فریت اسپینل به عنوان جایگزینی برای تصفیه پساب می‌باشد.

۲ نانوذرات فریت اسپینل

برای تصفیه آب و پساب، نقش نانوذرات مغناطیسی مختلف بر پایه اکسید آهن مانند هماتیت (Fe_2O_3)، مگنیت (Fe_3O_4) و مگنتیت (Fe_3O_4) به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۸-۲۶]. نانوذرات Fe_3O_4 قابلیت تغییر فاز دارند و بسته به شرایط محیطی به اکسیدهای دیگر تبدیل می‌شوند. آن‌ها تأثیر قابل توجهی بر خواص مغناطیسی نشان می‌دهند و ممکن است منجر به تجمع شوند. علاوه بر این، با کاهش pH، پایداری نانوذرات Fe_3O_4 نیز کاهش می‌یابد [۲۹،۳۰]. اخیراً، نانوذرات فریت اسپینل (SFs) به دلیل ویژگی‌های خاصی مانند ظرفیت جذب بالا، خواص مغناطیسی قابل تنظیم عالی، واکنش‌پذیری شیمیایی عالی، خاصیت سوپراپارامغناطیسی، مکان‌های فعال سطحی، مساحت سطح ویژه بزرگ و مقاومت شیمیایی عالی در برابر اکسیداسیون در مقایسه با مواد مبتنی بر اکسید آهن، به عنوان مواد برجسته برای تصفیه پساب ظهور [۷،۲۴،۲۵]. مواد فریت اسپینل طیف وسیعی از پایداری را در محیط اسیدی با pH بین ۲ تا ۶ نشان می‌دهند که طیف وسیعی از کاربردها را فراهم می‌کند. سنتز نانوذرات فریت اسپینل با شکل و اندازه تنظیم شده و عامل دار کردن آن با اتصال لیگاند‌های مختلف را می‌توان به راحتی انجام داد [۳۱،۳۲]. بازیابی خواص نانوذرات فریت اسپینل پس از تصفیه پساب با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی، آن را برای چرخه‌های متعدد قابل استفاده مجدد می‌کند و عملکرد طولانی مدت آن‌ها را در تصفیه آب تضمین می‌کند. فراوانی طبیعی جاذب‌های مغناطیسی مبتنی بر فریت اسپینل و تولید ارزان آن‌ها می‌تواند سود تجاری از کاربردها را فراهم کند. فریت‌های اسپینل (MFe_2O_4 که در آن $M = Fe, Mg, Ni, Mn, Co, Zn, Cu$) ساختار و ترکیب کریستالی مشابهی با اسپینل طبیعی $MgAl_2O_4$ دارند که تولید آن‌ها را منطقی می‌کند. آن‌ها با تغییر ترکیب شیمیایی بدون تغییر ساختارهای کریستالی، طیف گسترده‌ای از محلول‌های جامد را فراهم می‌کنند [۳۱،۳۲]. نانوذرات فریت اسپینل با ساختار اسپینل و تقارن مکعبی با فرمول کلی AB_2O_4 نشان داده می‌شوند، که در آن A و B کاتیون‌های فلزی سه ظرفیتی و دو ظرفیتی هستند که به ترتیب در جایگاه چهاروجهی و هشتوجهی قرار دارند. چهار آنیون اکسیژن جایگاه چهاروجهی (A-site) را احاطه کرده‌اند. در حالی که شش آنیون اکسیژن جایگاه هشتوجهی (B-site) را احاطه کرده‌اند. سلول واحد آن از هشت واحد فرمولی، یعنی ۵۶ یون، تشکیل شده است. از ۵۶ یون، ۳۲ آنیون اکسیژن یک آرایه مکعبی فشرده تشکیل می‌دهند که ۹۶ جایگاه بین‌نشینی را ایجاد می‌کند. ۹۶ جایگاه بین‌نشینی شامل ۶۴ جایگاه چهاروجهی و ۳۲ جایگاه هشتوجهی است. از ۶۴ جایگاه چهاروجهی و ۳۲ جایگاه هشتوجهی، تنها ۸ جایگاه چهاروجهی و ۱۶ جایگاه هشتوجهی توسط کاتیون‌های فلزی پر شده‌اند تا خنثی بودن بار را برآورده کنند. در مجموع ۲۴ کاتیون، ۹۶ جایگاه بین‌نشینی موجود در سلول واحد را اشغال می‌کنند. از این‌رو،

انواع نانوذرات فریت اسپینل و کامپوزیت‌های آن‌ها به دلیل کاهش شکاف نواری انرژی و بهبود انتقال و جداسازی بار حمایت می‌کنند.

۳ سنتز نانوذرات اسپینل فریت مغناطیسی

برای استفاده از نانوذرات اسپینل فریت برای تصفیه پساب، باید از روش‌های مختلف سنتز آن آگاه بود. روش‌های مختلف سنتز باعث ایجاد ریخت‌شناسی و تنوع در تخلخل می‌شوند که تا حد زیادی بر خواص جذب انواع آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد. دو رویکرد کلی برای سنتز نانوذرات فریت وجود دارد، یعنی بالا به پایین که در آن ترکیب شیمیایی برای تشکیل ذرات رخ می‌دهد و رویکرد پایین به بالا که در آن ذرات با اندازه بزرگتر به ذرات ریز خرد می‌شوند [۴۳]. مسیرهای مختلف فرآیند سنتز، خواص نانوفریت‌های تهیه شده را به طور قابل-توجهی تغییر می‌دهد. روش‌های مختلفی را می‌توان برای تهیه نانوذرات فریت استفاده کرد. برخی از روش‌ها در اینجا ارائه شده‌اند.

۳-۱ روش هم‌رسوبی

روش هم‌رسوبی نانوفریت‌ها و سنتز کامپوزیت آن‌ها، ساده‌ترین و مؤثرترین مسیر برای سنتز انواع مختلف نانومواد فریت اسپینل و کامپوزیت‌های آن‌ها است. این روش مزایایی مانند زمان کمتر و تولید انبوه بالا برای سنتز ذرات با اندازه یکنواخت دارد. محلول آبی با مخلوط کردن یکنواخت نمک‌های فلزات واسطه دوظرفیتی و سه‌ظرفیتی با نسبت‌های ۱:۲ مول در یک محیط قلیایی تهیه شده است. در طول فرآیند، ماهیت بازی با بهینه‌سازی pH از طریق NaOH/NH₄OH حفظ می‌شود. رسوبات حاصل فیلتر شده و بارها با استون و آب مقطر شسته می‌شوند. پس از آن در یک آون هوای گرم خشک می‌شود. نمونه بدست آمده در دمای مورد نیاز کلسینه شده تا یک نمونه کریستالی با فاز مورد نظر بدست آید. چندین نانوذرات فریت اسپینل مانند NiFe₂O₄، CoFe₂O₄، MnFe₂O₄ و غیره با استفاده از این روش سنتز شده‌اند [۴۴، ۴۵].

۳-۲ روش هیدروترمال

در این روش، یک محلول آبی-الکی از نمک‌های فلزی تهیه می‌شود. pH پایه محلول با افزودن بازها حفظ می‌شود. محلول تهیه شده به یک اتوکلاو تحت فشار منتقل شده و برای یک بازه زمانی ثابت در دمای بین ۱۵۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری می‌شود. غلظت فلز، ترکیب حلال، دما و زمان واکنش نقش مهمی در اندازه و توزیع شکل نانوذرات تهیه شده دارند. افزودن سورفکتانت‌هایی مانند ستیل تری-متیل آمونیوم بروماید (CetylTrimethylAmmonium Bromide) و پلی‌اتیلن گلیکول (PolyEthylene Glycol) از تجمع نانوذرات جلوگیری می‌کند، رشد نانوذرات را کنترل می‌کند و شکل آن-ها را تغییر می‌دهد. سنتز نانوذرات فریت اسپینل ZnFe₂O₄، NiFe₂O₄، CoFe₂O₄ و MnFe₂O₄ با استفاده از روش هیدروترمال در مقالات علمی توضیح داده شده است [۴۶].

۳-۳ روش سل-ژل

در سنتز سل-ژل، از محلول‌های آلکوکسید فلزی استفاده شده است که پس از هیدرولیز و فرآیند پلیمریزاسیون تراکمی، ژل تشکیل می‌دهند. مواد کاملاً بلوری با حذف محصولات جانبی فرار از طریق گرمایش به دست آمده‌اند. الزامات دمای پایین و مقرون به صرفه بودن، مزایایی را برای سنتز سل-ژل در مقایسه با سایر روش‌ها فراهم می‌کند. تحقیقات مختلف، یکنواختی، کنترل ترکیب و توانایی توزیع اندازه ذرات را با روش سل-ژل در نانوذرات فریت مختلف مانند CuFe₂O₄، MnFe₂O₄، ZnFe₂O₄، CoFe₂O₄، NiFe₂O₄ و غیره گزارش کرده‌اند [۴۷-۴۹].

۳-۴ روش سولوترمال

روش سولوترمال (اگر آب حلال باشد، می‌توان آن را هیدروترمال نامید) یک رویکرد امیدوارکننده برای حلال‌های آبی یا غیرآبی با اندازه و ریخت‌شناسی بهبودیافته ذرات است. این روش سازگارترین روش با محیط زیست می‌باشد. در این فرآیند، شرایط آزمایشگاهی مانند مواد پیش‌ساز، حلال، زمان، دما و سورفکتانت نقش مهمی در تعیین ریخت‌شناسی، اندازه و شکل نانوذرات فریت اسپینل دارند. سنتز نانوذرات فریت اسپینل مختلف مانند MgFe₂O₄ آلاینده شده با فلز، فریت Ni-Zn، MnFe₂O₄، Fe₃O₄ و CoFe₂O₄ با خواص فیزیکی و شیمیایی بهبودیافته بررسی شده است [۵۰-۵۲].

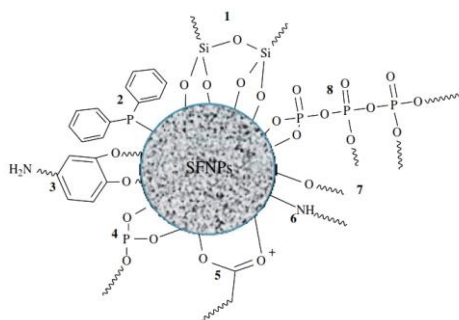
۳-۵ روش میکروامولسیون

در روش میکروامولسیون، دو مایع نسبتاً امتزاج‌ناپذیر و از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر با سورفکتانت پراکنده می‌شوند. این روش با تغییر ماهیت کمک سورفکتانت و سورفکتانت، نسبت روغن به آب و شرایط واکنش که اندازه ذرات را تنظیم می‌کند، نانوذرات فریت را متنوع می‌سازد. نیاز به دمای پایین و استفاده مجدد از سورفکتانت، آن را سازگار با محیط زیست و مطلوب می‌کند. بلورینگی ضعیف، پراکندگی پلی‌پلیمر بالا و نیاز بیشتر به حلال به دلیل سرعت پایین هسته‌زایی در دمای پایین، از معایب اصلی این روش است. این روش بر دو نوع است: روغن معمولی در آب و آب معکوس در روغن که در آن فاز پراکنده شامل قطرات تک‌پراکنده با اندازه ۲ تا ۱۰۰ نانومتر است. سنتز ذرات فریت اسپینل پایدار در اندازه نانو با اندازه NiFe₂O₄، CoFe₂O₄ و Fe₃O₄ از طریق این روش انجام شده است [۵۳، ۴۷].

۳-۶ روش سونوشیمیایی

روش سونوشیمیایی به دلیل کنترل خوب شرایط واکنش، که اختلاط همگن و توزیع کنترل شده اندازه ذرات را فراهم می‌کند، به طور گسترده برای تهیه نانوذرات SF استفاده می‌شود. در اینجا، شدت و دمای امواج اولتراسونیک نقش مهمی در اندازه ذرات فریت‌ها ایفا می‌کنند و منجر به تشکیل حباب و کلسیناسیون درجا به دلیل گرمای ایجاد شده توسط برخورد‌های پرانرژی بین ذرات می‌شوند. اختلاط در سطح اتمی را می‌توان از طریق روش سونوشیمیایی به دست آورد که دمای آنیل

اسپینل برای افزایش سطح جذب و دستیابی به عملکردهایی که توسط نانوذرات فریت به تنهایی قابل دستیابی نیستند، استفاده شده‌اند. استفاده از نانوذرات فریت اسپینل و کامپوزیت‌های آن‌ها برای پاکسازی آب‌ها عمدتاً از طریق دو رویکرد انجام می‌شود: (۱) جذب مستقیم آلاینده‌ها و (۲) تخریب نوری. که در ادامه به این دو روش پرداخته شده است.



شکل (۱): نمایش گروه‌های عاملی مورد استفاده در عامل‌دار کردن نانوذرات فریت اسپینل: ۱، تری‌متوکسی سیلان؛ ۲، دی‌فنیل فسفین؛ ۳، دوپامین؛ ۴، دی‌ول؛ ۵، اسید فسفریک؛ ۶، اسیدهای کربوکسیلیک؛ ۷ و ۸ به ترتیب نشان‌دهنده آمین‌ها، الکل‌ها و تری‌فسفین‌ها هستند [۲۴].

۴ عملکردهای جذب و تجزیه فتوکاتالیستی

۴-۱ جذب

در نتیجه وقوع آلاینده‌های پساب، روش جذب به‌عنوان روشی کارآمد و مقرون‌به‌صرفه برای حذف آلاینده‌ها بدون تولید پسماندهای ثانویه در فرآیند، پدیدار شده است [۱۲]. جذب به دو دسته جذب شیمیایی و جذب فیزیکی می‌باشد. ارتباط شیمیایی قوی بین سطوح جاذب و ماده جذب‌شونده از طریق به اشتراک‌گذاری جفت الکترون در جذب شیمیایی رخ می‌دهد، در حالی که یک برهمکنش جاذبه‌ای ضعیف بین سطوح جامد و آلاینده‌ها وجود دارد [۵۵]. رفتار جذب فلزات و آلاینده‌های آلی روی سطح نانوذرات مغناطیسی فریت اسپینل در جدول ۱ ذکر شده است [۵۶].

جدول (۱): چند نمونه از جذب ترکیبات آلی و معدنی روی سطح نانوذرات مغناطیسی فریت اسپینل.

جاذب	اندازه (نانومتر)	ویژه مساحت (متر مربع بر گرم)	آلاینده	ظرفیت (میلی گرم بر گرم)
CuFe ₂ O ₄ /DC	۱۷/۹۱	۱۶/۹۶	سرب	۹۲۱/۱
MnFe ₂ O ₄ /GO	۲۰	۶۷/۵	آرسنیک	۲۴۰/۴
CoFe ₂ O ₄	۲۰	-	سزیم	۷۵
Fe ₃ O ₄	-	۱۰۹/۶	اورانیوم	۵۲/۶۳
NiFe ₂ O ₄ /rGO	۳۲/۲	۱۶۷/۳	توریوم	۱۰۰
CoFe ₂ O ₄	۹-۳۱	۳۲/۲	رنگ	۹۱/۷

مورد نیاز برای تشکیل فاز کریستالی را کاهش می‌دهد. برخی از فریت‌های اسپینل سنتز شده با این تکنیک، CuFe₂O₄ و Fe₃O₄ را جذب می‌کنند [۵۴].

۳-۷ روش کمک میکروویو

این یک روش جدید برای سنتز نانوذرات فریت اسپینل با مزایایی مانند سرعت، بازده خوب، راندمان انرژی بالا، مقرون‌به‌صرفه بودن، زمان واکنش کمتر و اتلاف دی‌الکتریک مناسب است که آن را از نظر تجاری مقرون‌به‌صرفه می‌کند. با این حال، بازده به‌دست‌آمده در این روش در مقایسه با سایر روش‌ها کمتر است. در این روش، از انرژی میکروویو برای احتراق پیش‌سازها به منظور تشکیل SFها استفاده می‌شود، در حالی که در سایر واکنش‌های احتراق مرسوم از گرما استفاده می‌شود. انرژی میکروویو به انرژی حرارتی تبدیل می‌شود که دما را برای مدت کوتاهی از ۱۰۰ به ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌دهد. یک ظرف تفلونی به‌عنوان یک دریچه تخلیه برای حذف گاز در طول واکنش کمک می‌کند. چندین نانوذرات SF مانند Fe₃O₄، Co₂Fe₂O₄، Mn_{1-x}Ni_xFe₂O₄ و ZnFe₂O₄ از طریق روش میکروویو سنتز شده‌اند [۲، ۴۹].

۳-۸ روش تجزیه حرارتی

روش تجزیه حرارتی شامل تجزیه حرارتی پیش‌سازهای آلی-فلزی مانند کربونیل‌ها و استیل استون‌های فلزی در حضور سورفکتانت‌های آلی (هگزادسیل آمین و اسید اولئیک) و حلال‌ها برای سنتز نانوذرات فریت است. نانوذرات بسیار بلوری تک‌پراکنده به‌دست آمده‌اند. عوامل مختلفی به‌عنوان پارامترهای کنترل‌کننده برای تغییر اندازه و مورفولوژی نانوذرات SF مانند پی‌ر سازی، دما، نوع و غلظت سورفکتانت، زمان واکنش و ماهیت حلال عمل می‌کنند. به‌طور کلی، این روش می‌تواند در تولید نانوذرات فریت بلوری با کیفیت بالا در مقیاس بزرگ (در هر سنتز در سطح ۴۰ گرم) با خروجی اندازه و شکل کنترل‌شده به کار رود [۲۴].

۳-۹ روش آسیاب مکانیکی

این تکنیک در دسته طرح رویکرد بالا به پایین برای سنتز نانوذرات فریت با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای قرار می‌گیرد. نتیجه این تکنیک به شکل یک ساختار پوسته‌ای تصادفی و یک هسته فرومغناطیسی منظم است. مزایای این تکنیک عبارتند از مدت زمان کوتاه، سادگی، هزینه کم و تولید در مقیاس بزرگ. سنتز برخی از SFها مانند NiFe₂O₄، CuFe₂O₄، CoFe₂O₄ و Ni_{1-x}Mn_xFe₂O₄ از طریق این روش گزارش شده است. اتصال چندین گروه عاملی روی سطوح نانوذرات فریت اسپینل منجر به اصلاح خواص نانوذرات شده و انعطاف‌پذیری را در این سیستم‌های مغناطیسی افزایش می‌دهد. برخی از گروه‌های عاملی که معمولاً در اصلاح نانوذرات فریت اسپینل استفاده می‌شوند، در شکل ۱ نشان داده شده‌اند [۲۴]. اخیراً، نانولوله‌های کربنی یا گرافن به همراه نانوذرات فریت

۴-۱-۲ عوامل مؤثر بر ظرفیت جذب

مطالعات متعددی نقش عوامل مختلفی مانند نوع سنتز، بار، ریخت-شناسی، دمای سیستم، اندازه و دوز ذرات جاذب، غلظت آلاینده، pH، پساب و غیره را بر ظرفیت جذب نانوذرات فریت اسپینل و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها برای تصفیه آب برجسته کرده‌اند [۷۶۴]. افزایش نسبت سطح به حجم به دلیل اثر اندازه نانو ایجاد می‌شود که ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد. برای مثال، نانوذرات $MnFe_2O_4$ با قطر متوسط ۱۰ نانومتر و مساحت سطح ۲۰۸ متر مربع بر میلی‌گرم، کروم شش‌ظرفیتی را با توانایی جذب ۳۱/۶ میلی‌گرم بر گرم حذف می‌کنند، در حالی‌که قطر حدود ۲۰ نانومتر و مساحت سطح ۱۸۰ مترمربع بر گرم، ظرفیت جذب بالاتری را نشان می‌دهند [۶۵۶]. ریخت‌شناسی نانوذرات بر رفتار جذب نانوذرات فریت تأثیر می‌گذارد. به‌عنوان مثال، نانوذرات فریت کبالت با ریخت‌شناسی کروی، توانایی حذف اورانیوم را با ظرفیت جذب ۱۷۰ میلی‌گرم بر گرم نشان می‌دهند، در حالی‌که ریخت‌شناسی نانومیله‌ای فریت روی، ظرفیت جذب ۳۴/۲ میلی‌گرم بر گرم را برای حذف کروم شش‌ظرفیتی نشان می‌دهد [۶۷۶۸]. عامل‌دار کردن نانوذرات فریت با گروه‌های آمینول، انیدرید و تیول، ظرفیت جذب بالاتری را نشان داد [۶۹]. افزایش چشم‌گیری در جذب مس با ظرفیت جذب ۲۲/۶ میلی‌گرم بر گرم و ظرفیت جذب ۱۵/۴ میلی‌گرم بر گرم برای کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از نانوذرات $MnFe_2O_4$ پوشش داده شده با کیتوزان مشاهده شد [۷۰]. تغییر در ترکیب ساختاری با جایگزینی عناصر کمیاب به MFe_2O_4 منجر به اختلالات ساختاری می‌شود که به دلیل افزایش اندازه و حجم منافذ، کاهش اندازه ذرات، مکان‌های اتصال فعال سطحی و مساحت سطح بالا، ظرفیت جذب را افزایش داده است [۴۸]. برای مثال، ظرفیت جذب صعودی ۵۷/۲ میلی‌گرم بر گرم برای حذف آلودگی کروم شش‌ظرفیتی برای خوشه‌های $ZnFe_2O_4$ آلاینده شده با Ce^{3+} گزارش شده است [۷۱]. بار سطحی نانوذرات/نانوکامپوزیت‌ها به ترتیب در pH پایین و بالا دارای بار مثبت و منفی می‌شود که جذب آنیون‌ها را در pH پایین و جذب کاتیون‌ها را در pH بالا تسهیل می‌کند. در محدوده pH بین ۴ تا ۶ نانوذرات $\gamma-Fe_2O_3$ جذب بهینه مولیدن را با ظرفیت جذب ۳۳/۴ میلی‌گرم بر گرم نشان دادند [۷۲]. $CuFe_2O_4$ در pH پایین‌تر، راندمان حذف مولیدن را افزایش داده است، در حالی‌که افزایش pH بالاتر از ۱۰ منجر به از بین رفتن توانایی حذف می‌شود. این امر ممکن است به دلیل افزایش برهمکنش جاذبه‌ای بین آنیون MoO_4^{2-} و سطح بار مثبت نانوذرات فریت اسپینل با کاهش pH ایجاد شود. تحقیقات مناسب در مورد حذف مس تأثیر غلظت اولیه، دوز جاذب و pH را برجسته می‌کند. با افزایش pH از ۲ به ۵/۳ با نانوذرات Fe_3O_4 ، افزایش در حذف مس از محلول پساب وجود دارد. کاهش ۶۶ درصدی در فعالیت حذف مس با افزایش غلظت اولیه محلول Fe_3O_4 از ۱۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شده است. با افزایش مقدار جاذب Fe_3O_4 از ۰/۱ به ۱ گرم، افزایش در حذف مس از ۴۱/۶۵ به

RR ۹۵				
۱۷۷/۳	رنگ متیلن آبی	۶۷/۵	۲۰	$MnFe_2O_4/GO$
۲۵۰	رنگ آلیزرین	-	۹	$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$
۱۷۸/۶	رنگ کنگو قرمز	-	۱۱	$CoFe_{1.9}Sm_{0.1}O_4$
۴۰/۹	رنگ کنگو قرمز	۴۱/۸	۱۵-۳۰	$CaFe_2O_4$

۴-۱-۱ عملکردهای جذب

برهمکنش‌های مختلف جاذب و جذب‌شونده، عملکرد جذب را کنترل می‌کنند که عمدتاً به دلیل بار سطحی و رفتار گروه هیدروکسیل سطحی رخ می‌دهد. سطح فریت اسپینل (MFe_2O_4) با گروه‌های هیدروکسیل فراوان ($Fe-OH$, $M-OH$) آرایش می‌یابد و موقعیت‌های اتصال اصلی را برای انواع مختلف کاتیونی و آنیونی فراهم می‌کند [۷]. برهمکنش‌های فیزیکوشیمیایی مختلفی مانند تشکیل کمپلکس با کره‌های داخلی یا خارجی و برهمکنش نیروهای ضعیف (برهمکنش‌های دوقطبی-دوقطبی، نیروهای واندروالس، پیوند هیدروژنی و برهمکنش‌های $Pi-Pi$) و تبادل یونی در حذف آلاینده‌های مختلف از پساب نقش دارند [۵۹-۳۱، ۵۷]. گروه‌های هیدروکسیل ($S-OH$) به دلیل پراکندگی آبی سطوح اکسید اسپینل در مولکول‌های آب، یک لایه بیرونی تشکیل می‌دهند [۵۷]. فعل-وانفعالات فیزیکوشیمیایی مختلفی رفتار حذف آلودگی پساب را نشان می‌دهند. آلودگی مس توسط سطح Fe_3O_4 با پوشش سیلیکای عامل‌دار شده با EDTA (EthylenediamineTetraacetic Acid) از طریق تبادل یونی و نیروی جاذبه الکترواستاتیک حذف شد [۶۰]. آلودگی کروم با استفاده از نانوذرات $NiFe_2O_4$ توسط فرآیند جذب فیزیکی از پساب حذف شد [۶۱]. جذب رنگ‌های کاتیونی روی چندین نانوذرات فریت اسپینل به دلیل برهمکنش الکترواستاتیک و تبادل یونی رخ می‌دهد که در آن گروه‌های سورفکتانت روی نانوذرات فریت اسپینل وجود دارند که عامل مهمی است [۶۲]. حذف رنگ کنگو قرمز و متیلن آبی از طریق پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل و رنگ موجود در نانوذرات $MnFe_2O_4$ صورت می‌گیرد [۵۹]. حذف آلودگی آرسنات از طریق تشکیل کمپلکس درون کره‌ای روی نانوذرات $\gamma-Fe_2O_3$ انجام می‌شود [۶۳]. عملکرد جذب تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند بار سطحی، ساختار متخلخل، حالت اکسیداسیون و گروه‌های عاملی قرار دارد. از این‌رو، تنوع در عملکرد جذب به دلیل نوع آلاینده موجود در پساب رخ می‌دهد و نانوذرات فریت و نانوکامپوزیت‌های آن‌ها برای تصفیه پساب استفاده می‌شوند [۷۰، ۲۴، ۲۵].

۴-۲- تخریب فتوکاتالیستی

تخلیه پساب صنعتی یک نگرانی عمده در سراسر جهان می‌باشند. آلاینده‌های آلی مضر، به‌عنوان مثال، رنگ‌ها و مشتقات فنول که به‌عنوان پسماندهای صنعتی آزاد می‌شوند، چالشی را برای تصفیه تحت تابش نور مرئی ایجاد می‌کنند. به این ترتیب، یک رویکرد فتوکاتالیستی احتمالی با استفاده از نانوذرات فریت اسپینل و نانوکامپوزیت‌های مربوطه آن‌ها به دلیل دوام و پایداری آن‌ها تحت تابش نوری ایجاد شده است. بدون تولید پسماند ثانویه، آلاینده‌های آلی ممکن به‌صورت فتوکاتالیستی به گاز دی‌اکسید کربن، آب و سایر محصولات گازی و مواد شیمیایی تجزیه شوند [۲۴]. خاصیت عالی نانوذرات فریت اسپینل از نظر فتوکاتالیست این بوده که می‌توان از آن به‌صورت خالص و کامپوزیت (سطوح پوشش داده‌شده با نیمه‌هادی) با اکسیدان‌ها استفاده کرد. برای مثال، H_2O_2 به‌طور گسترده در تخریب آلاینده‌های آلی با روش فتوکاتالیستی استفاده می‌شود. تجزیه آلاینده‌های آلی از طریق رویکرد فتوکاتالیستی در پساب با ترکیب نیمه‌رساناها به دلیل کاهش نوترکیبی الکترون-حفره، خوردگی و شکاف نواری می‌باشد.

۴-۲-۱- عملکرد تخریب آلاینده با استفاده از رویکرد

فتوکاتالیستی

طیف گسترده‌ای از انرژی شکاف نواری به دلیل مواد مختلف فریت اسپینل مانند $CoFe_2O_4$ (2.31 eV)، $CuFe_2O_4$ (1.89 eV)، $NiFe_2O_4$ (1.91 eV)، $ZnFe_2O_4$ (1.92 eV)، Fe_3O_4 (2.2 eV) و $\gamma-Fe_2O_3$ (2.03 eV) [۲۴] ایجاد می‌شود که آن را برای جذب نور مرئی مناسب می‌سازد. شکاف باند انرژی نانوذرات فریت اسپینل در مقایسه با نیمه‌رساناهایی مانند اکسید روی ($3/2$)، دی‌اکسید تیتانیوم (3.2 eV)، WO_3 (2.5 eV)، سولفید روی (3.7 eV) و سولفید کادمیوم (2.62 eV) که به‌طور مؤثر از انرژی نور مرئی استفاده می‌کنند و به‌سادگی انرژی نور را به انرژی شیمیایی تبدیل می‌کنند تا اکسیداسیون و احیا را برای تخریب آلاینده‌های آلی حفظ کنند، کم است [۲۴]. تحریک الکترون (e^-) در باند ظرفیت رخ می‌دهد که به باند رسانش منتقل می‌شود و یک حفره تولید شده توسط نور (h^+) ایجاد می‌کند که توسط گاز اکسیژن محلول موجود در آب آلوده پس از مخلوط کردن فتوکاتالیست فریت گرفته می‌شود. اکسیژن واکنش‌پذیر رادیکال آزاد تولید می‌شود. پس از آن، واکنش بیشتری با یون‌های هیدروژن رخ می‌دهد تا یک رادیکال هیدروکسیل آزاد فعال و یون هیدروکسیل تشکیل شود. پس از واکنش حفره تولید شده توسط نور (h^+) (تولید شده در نوار ظرفیت) با آب، یک رادیکال آزاد هیدروکسیل فعال تولید می‌شود. به دلیل ظرفیت جذب بالای نانوذرات فریت اسپینل و ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل روی سطح فتوکاتالیست فریت، آلاینده‌ها به‌راحتی مورد حمله قرار می‌گیرند. در نتیجه، به‌راحتی تخریب و مکان‌های فعال سطح فتوکاتالیست فریت، دفع محصولات تخریب شده را ادامه می‌دهند [۷۷، ۷۸]. تصویر شماتیک تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و اکسیژن فعال در شکل ۲ نشان داده شده است.

۹۷/۰۵ درصد وجود دارد [۷۳]. تأثیر pH بر حذف آلودگی با استفاده از فریت‌های اسپینل مختلف به‌طور گسترده گزارش شده است. افزایش جذب سرب در بار نقطه صفر (zpc) ۴/۳۵ با استفاده از نانوذرات $NiFe_2O_4$ و $MgFe_2O_4$ مشاهده شده است. توانایی جذب کاتیون‌های سرب (۸۷ درصد) و کاتیون‌های جیوه (۸ درصد) در pH بار نقطه صفر (zpc) ۴ با $CoFe_2O_4-rGO$ انجام شده است [۷۴]. نانوذرات فریت کبالت سطحی عامل‌دار شده با استفاده از گروه عاملی آمین، برای حذف رنگ‌های دایرکت سبز ۶، دایرکت قرمز ۸۰ و اسید آبی ۹۲ به‌ترتیب با ظرفیت جذب ۳۸۴/۶۱، ۳۳۳/۳ و ۶۲۵ میلی‌گرم بر گرم از محلول‌های آبی مشاهده شده‌اند [۷]. حذف رنگ راکتیو آبی ۵ از پساب با استفاده از نانوذرات $NiFe_2O_4$ با اندازه ذرات ۱۷ نانومتر، در pH برابر با ۱ و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، بیش از ۹۰ درصد افزایش [۲۵]. دما نیز با افزایش جذب برای واکنش‌های گرماگیر و کاهش جذب برای واکنش‌های گرمازا، بر توانایی‌های جذب تأثیر می‌گذارد. جذب سرب روی سطح نانوذرات $Co_0.6Fe_2.4O_4$ سنتز شده با روش تجزیه حرارتی، راندمان حذف بالایی (بیش از ۸۵ درصد) را در عرض ۲۰ دقیقه از زمان واکنش نشان داد و مشخص شد که واکنش گرماگیر و خودبه‌خودی است [۷، ۲۴، ۲۵].

۴-۱-۳- جذب سطحی رنگ‌ها و داروها

بخش عمده‌ای از آلودگی آب توسط صنایع نساجی ایجاد می‌شود که رنگ‌ها را به‌عنوان پسماند تخلیه کرده و مشکلات جدی مرتبط با سلامت ایجاد کرده و محیط‌زیست را نیز آلوده می‌کنند. به دلیل ساختارهای مولکولی پیچیده و پایدار، تجزیه رنگ دشوار است و غلظت‌های کم آن‌ها از طریق واکنش‌های شیمیایی مختلف (هیدرولیز، اکسیداسیون و غیره) مواد شیمیایی سمی تولید می‌کنند. رنگ‌ها دارای اثرات سرطان‌زا و جهش‌زا بر روی انسان و موجودات آبی هستند. با هدف حذف رنگ‌ها، اخیراً از MFe_2O_4 خالص و اصلاح‌شده به دلیل قابلیت جذب افزایش‌یافته و بازیابی و بازیافت روان آن‌ها استفاده شده است. نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر کیتوزان-گلوتامیک- $Fe_3O_4@SiO_2$ و کیتوزان- $Fe_3O_4@SiO_2$ به‌طور گسترده برای حذف سه دسته از رنگ‌های کاتیونی یعنی متیلن آبی، کریستال ویولت و زرد روشن کاتیونی از محلول‌های آب آلوده استفاده شده‌اند. کیتوزان-گلوتامیک- $Fe_3O_4@SiO_2$ با ظرفیت جذب متناظر ۳۷۵/۴، ۱۸۰/۱ و ۲۱۷/۳ میلی‌گرم بر گرم در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و pH برابر ۷ و کیتوزان- $Fe_3O_4@SiO_2$ با مقادیر ۷۸/۸، ۲۸/۸ و ۱۷/۶ میلی‌گرم بر گرم گزارش شده‌اند [۷۵]. ترکیب کربن و $NiFe_2O_4$ ظرفیت جذب بالایی را برای حذف ۹۰ درصد متیل نارنجی نشان داده است. نانوذرات متخلخل $Ni_0.6Fe_2.4O_4$ حذف ۹۲/۰۴ درصد رنگ کنگو قرمز را نشان دادند و نانوذرات $ZnFe_2O_4$ رنگ اسید قرمز ۸۸ را حذف کردند [۲۴، ۷۶]. آلاینده‌های دارویی مختلف، به‌ویژه کلر تتراسایکلین، تتراسایکلین و اکسی تتراسایکلین از پساب را می‌توان با استفاده از نانوذرات فریت اسپینل حذف کرد [۲۴، ۲۵].

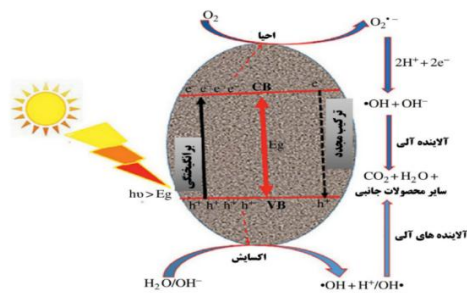
CoFe ₂ O ₄	۲۵/۳	۴۸/۶	۲۴ دی کثرفنول	۰/۰۲۷۳
----------------------------------	------	------	---------------	--------

فل و مشتقات آن به عنوان بزرگترین گروه آلاینده های محیط زیستی می باشند. این امر عمدتاً به دلیل کاربرد گسترده صنعتی آن ها به عنوان عوامل ضد باکتری و ضد قارچ است. آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده به دلیل سمیت، سرطان زایی و جهش زایی، آن ها را در دسته آلاینده های آلی اصلی در پساب قرار داده است [۸۲]. آن ها حتی در غلظت های بسیار پایین می توانند آسیب جدی به کبد، ریه ها و گلبول های قرمز انسان و حیوان وارد کنند [۸۳]. علاوه بر این، تجزیه این آلاینده ها به دلیل پایداری آن ها دشوار است. در نتیجه، آن ها برای مدت طولانی تری در محیط باقی می مانند [۸۵]. استفاده از Fe₃O₄ مخلوط با H₂O₂ در پساب حاوی فل، ۸۵ درصد فل را در سه ساعت در دمای ۱۶ درجه سانتی گراد بدون تشکیل هیچ آلاینده ثانویه حذف کرده است [۸۵]. نانوذرات فریت اسپینل و کامپوزیت های آن ها مواد خوبی برای تجزیه مؤثر آنتی بیوتیک ها از طریق رویکرد فتوکاتالیستی هستند. برای مثال، نانوذرات سوپر پارامگناطیس MnFe₂O₄ بر پایه کامپوزیت شن کربن گرافیتی و بنتونیت به طور مؤثر برای تخریب نوری آنتی بیوتیک های آمپی سیلین و اکسی تتراسایکلین تحت نور خورشید استفاده شده اند [۷، ۲۴، ۲۵].

۵ بازیابی و استفاده مجدد

بازیابی و استفاده مجدد از نانوذرات فریت اسپینل و کامپوزیت های آن ها پس از استفاده برای تصفیه آب و پساب یکی از مراحل کلیدی است. جداسازی نانوذرات فریت اسپینل پس از تصفیه با میدان مغناطیسی خارجی نسبت به فرآیند فیلتراسیون و سانتریفیوژ که معمولاً استفاده می شود، برتر بوده است. زیرا ساده، انتخابی و سریع می باشد. حضور این مواد به عنوان نانوماده هسته به بازیابی احتمالی جاذب به همراه آلاینده حذف شده از آب با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی کمک می کند. تصویر شماتیک نانوذرات فریت اسپینل و جاذب، و جذب، و بازیابی و استفاده مجدد کامپوزیت آن ها در شکل ۳ ارائه شده است. محلول های آبی هیدروکسید سدیم و اسید های قوی به طور گسترده برای بازسازی جاذب و جذب فلزات سمی از نانوذرات فریت بارگذاری شده و ترکیبات مشتق شده از آن استفاده می شوند. میزان بازیابی نانوذرات و کامپوزیت های فریت استفاده شده اولیه به پایداری جاذب و کارایی مواد شیمیایی مورد استفاده برای جذب بستگی دارد [۲۵]. هدف اصلی فرآیند احیا، بازیابی ظرفیت جذب یک جاذب فرسوده است. راندمان دفع آلاینده ها به عوامل زیادی مانند نوع جاذب و ماده دفع شونده، pH، دما، شونده و زمان تماس بین فازهای جامد و مایع بستگی دارد. فرآیند دفع آلاینده ها از نانوذرات فریت نسبتاً آسان است، عمدتاً به دلیل پایداری آن در شرایط بازی و اسیدی (به ویژه pH بالاتر از ۳) [۳۱]. از این رو، نانوذرات فریت را می توان به راحتی با استفاده از محلول های اسیدی یا باز با غلظت کم یا الکل ها احیا کرد. آنیون ها، کاتیون های فلزی و رنگ های آنیونی و کاتیونی به ترتیب با استفاده از

پیشرفت های اخیر با استفاده از چندین ماده فریت اسپینل مانند Co_{0.53}Mn_{0.3}Fe_{2.16}O₄@TiO₂ و MnFe₂O₄@PANI@Ag با افزایش توانایی تخریب رنگ های آزو در مقایسه با نانوذرات فریت اسپینل خالص انجام شده است [۷۹، ۸۰].



شکل (۲): نمودار شماتیکی که تشکیل رادیکال های اکسیژن و هیدروکسیل واکنش پذیر هستند را تحت تابش نور مرئی و محصول تخریب شده احتمالی نشان می دهد [۲۵].

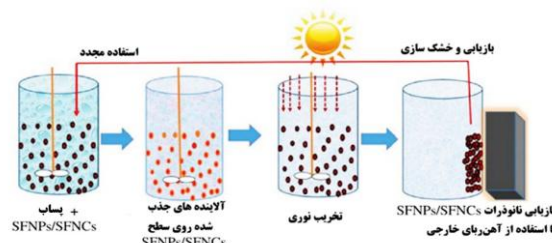
در روش تخریب نوری تصفیه آب، معمولاً از روش فنتون و فوتوفنتون استفاده می شود که شامل معرف H₂O₂ و منبع یون آهن (Fe²⁺) است. هنگامی که یون فریک (Fe³⁺) تولید می شود، تجزیه پراکسید توسط یون های فلزی القا شده که باعث ایجاد رادیکال های OH می شود و در نتیجه واکنش شیمیایی با یک ترکیب آلی و در نهایت تجزیه رخ می دهد. با تسریع تجزیه پراکسید با استفاده از فوتون های UV، می توان بر نرخ بالای نوترکیبی رادیکال های آزاد تولید شده غلبه کرد. با این وجود، در جریان مایع، یون های فریک باقی می مانند که نیاز به پردازش دیگری دارد تا تصفیه کامل آب پس از پردازش حاصل شود. در این راستا، استفاده از یک کاتالیزور ناهمگن مبتنی بر مغناطیسی شامل آهن مانند فریت ها، فرآیند تصفیه را بسیار آسان می کند. میزان تغییر رنگ MB تحت تأثیر pH خنثی با استفاده از نانوکامپوزیت Fe₃O₄@SiO₂ که مانند یک کاتالیزور فنتون رفتار می کند تا H₂O₂ را در مقایسه با Fe₃O₄ خالص تجزیه کند، بالا است. فهرستی از سیستم های کاتالیزوری با استفاده از فرآیند فنتون ناهمگن با نانوذرات فریت اسپینل از تحقیقات مختلف موجود در جدول ۲ فهرست شده است [۸۱].

جدول ۲- نمونه های معمول نانوذرات فریت اسپینل با استفاده از فرآیندهای فنتون ناهمگن.

نام جاذب	اندازه نانوذرات (نانومتر)	مساحت ویژه نشان داده شده توسط سطح نانوذرات (متر مربع بر گرم)	ترکیب تجزیه شده در طول تصفیه	سرعت واکنش ظاهری در طول تجزیه
ZnFe ₂ O ₄	۳۰/۰۶	۱۵۱	متیلن آبی	۰/۲۶۷
MgFe ₂ O ₄	۲۰	۱۴	متیلن آبی	۰/۱۱۷
NiFe ₂ O ₄ /CNT	-	۵۴	آمارانس	۰/۰۱۷
Doped MgFe ₂ O ₄	۵۲	۱۴۱/۵	رودامین بی	۰/۰۱۹۷

- [5] Forgacs, E. Cserháti, T. Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 30, 953–971, 2004.
- [6] Rai, H.S. Bhattacharyya, M.S. Singh, J. et al. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35, 219–238, 2005.
- [7] Reddy, D.H.K. Yun, Y.S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification. *Coordination Chemistry Reviews*, 315, 90–111, 2016.
- [8] Santhosh, C. Velmurugan, V. Jacob, G. et al. Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, 306, 1116–1137, 2016.
- [9] Saleh, T.A. Gupta, V.K. Functionalization of tungsten oxide into MWCNT and its application for sunlight-induced degradation of Rhodamine B. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362, 337–344, 2011.
- [10] Gupta, V.K. Nayak, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 180, 81–90, 2012.
- [11] Kurniawan, T.A. Sillanpaa, M.E.T. Sillanpaa, M. Nano-adsorbents for remediation of aquatic environment: local and practical solutions for global water pollution problem. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 1233, 2012.
- [12] Bora, T. Dutta, J. Applications of nanotechnology in wastewater treatment—a review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 613–626, 2014.
- [13] Kumar, S. Ahlawat, W. Bhanjana, G. et al. Nanotechnology-based water treatment strategies. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 1838–1858, 2014.
- [14] Bhatkhande, D.S. Pangarkar, V.G. Beenackers, A.A.C.M. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77, 102, 2001.
- [15] Baruah, S. Sinha, S.S. Ghosh, B. et al. Photoreactivity of ZnO nanoparticles in visible light: effect of surface states on electron transfer reaction. *Journal of Applied Physics*, 105, 074308, 2009.
- [16] Chan, S.H.S. Wu, T.Y. Juan, J.C. Teh, C.Y. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86, 1130–1158, 2011.
- [17] Mills, A. Hunte, S.L. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1–35, 1997.
- [18] Cadotte, J. Forester, R. Kim, M. et al. Nanofiltration membranes broaden the use of

۰/۰۰۱ تا ۰/۲ HCl یا HNO₃ ۰/۰۰۱ تا ۲ مولار (aq.) NaOH و ۴–۶ درصد (v/v) اسید استیک در متانول به طور مؤثر دفع می شوند [۲۸].



شکل (۳): نمودار شماتیک برای تصفیه فاضلاب با استفاده از نانوذرات فریت اسپینل و کامپوزیت‌های آن‌ها و بازیابی و استفاده مجدد احتمالی [۲۵].

۶ نتیجه گیری

این پژوهش انعطاف‌پذیری نانوذرات فریت اسپینل را در تصفیه آب آلوده نشان داده است. خواص فیزیکی و شیمیایی جذاب نانوذرات فریت اسپینل و کامپوزیت‌های آن‌ها با اندازه، ترکیب، ویژگی‌های مغناطیسی، پایداری شیمیایی بالا و اصلاح آسان سطح آن‌ها با یک نیمه‌هادی و گونه‌های آلی، آن‌ها را به نانومواد نویدبخش برای تصفیه پساب تبدیل کرده است. عواملی مانند مساحت سطح، بار سطحی، دمای پخت و گروه‌های عاملی بر خواص جذب آن‌ها و کامپوزیت‌های آن‌ها تأثیر گذارند. ظرفیت جذب بالا به دلیل مساحت سطح ویژه بالاتر و مکان‌های فعال بیشتر برای تعامل با آلاینده‌های موجود در محلول است. این مواد علاوه بر سمیت ذاتی کم، به دلیل سهولت جداسازی توسط میدان مغناطیسی خارجی از جریان تصفیه‌شده، از نظر اقتصادی جالب هستند. این مواد ظرفیت تخریب نوری بالاتری دارند که در آن آلاینده‌ها توسط رادیکال‌های فعال تولیدشده توسط فتوکاتالیست اسپینل در طول واکنش موردحمله قرار گرفته و به راحتی تجزیه می‌شوند. این نانوذرات نویدبخش کاربردهای آینده در سیستم‌های تصفیه آب هستند.

۷ منابع

- [1] Ali, I. and Aboul-Enein, H.Y. Chiral Pollutants: Distribution, Toxicity and Analysis by Chromatography and Capillary Electrophoresis. Chichester: Wiley, 2004.
- [2] Manikandan, A. Sridhar, R. Antony, S.A. Ramakrishna, S.A. simple aloe vera plant-extracted microwave and conventional combustion synthesis: morphological, optical, magnetic and catalytic properties of CoFe₂O₄ nanostructures. *Journal of Molecular Structure*, 1076, 188–200, 2014.
- [3] Saxena, V. Water quality, air pollution, and climate change: investigating the environmental impacts of industrialization and urbanization. *Water, Air, & Soil Pollution*, 236, 73, 2025.
- [4] Nemerow, N.L. Industrial Water Pollution: Origins, Characteristics, and Treatment. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978.

- [31] Zhang, S. Niu, H. Cai, Y. et al. Arsenite and arsenate adsorption onco- precipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials $MnFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$. *Chemical Engineering Journal*, 158, 599–607, 2010.
- [32] Shaikh, M. Sahu, M. Atyam, K.K. Ranganath, K.V.S. Surface modification of ferrite nanoparticles with dicarboxylic acids for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural: a novel and green protocol. *RSC Advances*, 6, 76795–76801, 2016.
- [33] Goldman, A. Modern Ferrite Technology. New York: Springer, 2006.
- [34] Henderson, C.M.B. Charnock, J.M. Plant, D.A. Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19, 076214, 2007.
- [35] Sanpo, N. Tharajak, J. Li, Y. Biocompatibility of transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticle. *Journal of Nanoparticle Research*, 16, 2510, 2014.
- [36] Maksoud, M.I.A.A. El-Sayyad, G.S. Ashour, A.H. et al. Antibacterial, antibiofilm, and photocatalytic activities of metals-substituted spinel cobalt ferrite nanoparticles. *Microbial Pathogenesis*, 127, 144–158, 2019.
- [37] Farhadi, S. Siadatnasab, F. Khataee, A. Ultrasound-assisted degradation of organic dyes over magnetic $CoFe_2O_4@ZnS$ core-shell nanocomposites. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 298–309, 2017.
- [38] Zhang, D. Pu, X. Gao, Y. et al. One-step combustion synthesis of $CoFe_2O_4$ -graphene hybrid materials for photodegradation of methylene blue. *Materials Letters*, 113, 179–181, 2013.
- [39] Kurian, M. Nair, D.S. Rahnamol, A.M. Influence of the synthesis conditions on the catalytic. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 111, 591–604, 2014.
- [40] Shetty, K., Renuka, L., Nagaswarupa, H.P. et al. (2017). A comparative study on $CuFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$: morphology, impedance and photocatalytic studies. *Materials Today: Proceedings*, 4, 11806–11815, 2017.
- [41] Wang, Y. Li, C. Tan, J. et al. Synthesis of magnetically separable coreshell structured $Ni_{1-x}Fe_xFe_2O_4@TiO_2$ nanoparticles photocatalysts for the degradation of organic dyes. *Journal of Porous Materials*, 24, 639–646, 2017.
- [42] Wang, Y. Yan, H. Zhang, Q. Graphene-magnetic spinel ferrite nanocomposite: facile synthesis and excellent photocatalytic performance. *Australian Journal of Chemistry*, 74, 267–275, 2019.
- [43] Pradeep, T. A Text Book of Nanoscience and Nanotechnology. New Delhi: Tata McGraw Hill Book, 2012.
- [44] Pereira, C. Pereira, A. Fernandes, C. Rocha, M. Superparamagnetic MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) nanoparticles: tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step membrane separation technology. *Desalination*, 70, 77–88, 1988.
- [19] Drewes, J.E. Bellona, C.L. Xu, P. Comparing Nanofiltration and Reverse Osmosis for Treating Recycled Water. London: IWA Publishing (International Water Assoc), 2008.
- [20] Mohmood, I. Lopes, C.B. Lopes, I. Nanoscale materials and their use in water contaminants removal- a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 1239–1260, 2013.
- [21] Pendergast, M.T.M. Nygaard, J., Ghosh, A.K. Hoek, E.M.V. Using nanocomposite materials technology to understand and control reverse osmosis membrane compaction. *Desalination*, 261, 255–263, 2010.
- [22] Grecu, I. Enache, A.C. Pascariu, P. Bele, A. Samoilă, P. Cojocaru, C. & Harabagiu, V. Modified spinel ferrite-based composite membranes with highly proficient photocatalytic activity. *Surfaces and Interfaces*, 51, 104536, 2024.
- [23] Ng, Q.H. Lim, J.K. Ahmad, A.L. et al. Magnetic nanoparticles augmented composite membranes in removal of organic foulant through magnetic actuation. *Journal of Membrane Science*, 493, 134–146, 2015.
- [24] Kefeni, K.K. Mamba, B.B. Msagati, T.A.M. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review. *Separation and Purification Technology*, 188, 399–422, 2017.
- [25] Kefeni, K.K. Mamba, B.B. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: review. *Sustainable Materials and Technologies*, 23, e00140, 2020.
- [26] Li, L. Fan, M. Brown, R. et al. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 405–431, 2006.
- [27] Xu, P. Zeng, G.M. Huang, D.L. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, 424, 1–10, 2012.
- [28] Gómez-Pastora, J. Bringas, E. Ortiz, I. Recent progress and future challenges on the use of high-performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 256, 187–204, 2014.
- [29] Parsons, J.G. Lopez, M.L. Peralta-Videa, J.R. Gardea-Torresdey, J.L. Determination of arsenic(III) and arsenic(V) binding to microwave assisted hydrothermal synthetically prepared Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , and $MnFe_2O_4$ nanoadsorbents. *Microchemical Journal*, 91, 100–106, 2009.
- [30] Ramimoghaddam, D., Bagheri, S., and Hamid, S.B.A. (2015). Stable monodispersenano magnetic colloidal suspensions: an overview. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 133: 388–411. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.02.003>.

- Chemical Engineering Journal*, 181-182, 72–79, 2012.
- [59] Yang, L. Zhang, Y. Liu, X. et al. The investigation of synergistic and competitive interaction between dye Congo red and methyl blue on magnetic MnFe₂O₄. *Chemical Engineering Journal*, 246, 88–96, 2014.
- [60] Neyaz, N. Siddiqui, W.A. Removal of Cu(II) by modified magnetite nanocomposite as a nanosorbent. *International Journal of Science and Research*, 4, 1868–1873, 2015.
- [61] Jia, Z. Peng, K. Xu, L. Preparation, characterization and enhanced adsorption performance for Cr(VI) of mesoporous NiFe₂O₄ by twice pore-forming method. *Materials Chemistry and Physics*, 136, 512–519, 2012.
- [62] Vîrlan, C. Ciocârlan, R.G. Roman, T. et al. Studies on adsorption capacity of cationic dyes on several magnetic nanoparticles. *Acta Chemistry*, 30, 19–30, 2013.
- [63] Tuutijärvi, T. Lu, J. Sillanpää, M. Chen, G. Adsorption mechanism of arsenate on crystal γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Journal of Environmental Engineering*, 136, 897–905, 2010.
- [64] Lofrano, G. Carotenuto, M. Libralato, G. et al. Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview. *Water Research*, 92, 22–37, 2016.
- [65] Hu, J. Lo, I.M. Chen, G. Fast removal and recovery of Cr(VI) using surfacemodified jacobsite (MnFe₂O₄) nanoparticles. *Langmuir*, 21, 11173–11179, 2005.
- [66] Auffan, M. Rose, J. Proux, O. et al. Enhanced adsorption of arsenic onto maghemite nanoparticles: As(III) as a probe of the surface structure and heterogeneity. *Langmuir*, 24, 3215–3222, 2008.
- [67] Wei, J. Zhang, X. Liu, Q. et al. Magnetic separation of uranium by CoFe₂O₄ hollow spheres. *Chemical Engineering Journal*, 241, 228–234, 2014.
- [68] Jia, Z. Wang, Q. Liu, J. et al. Effective removal of phosphate from aqueous solution using mesoporous rodlike NiFe₂O₄ as magnetically separable adsorbent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 495–503, 2013.
- [69] Rooygar, A.A. Mallah, M.H. Abolghasemi, H. Safdari, J. Magmolecular process for the separation of antimony(III) from aqueous solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59, 3545–3554, 2014.
- [70] Xiao, Y. Liang, H. Chen, W. Wang, Z. (Synthesis and adsorption behavior of chitosan-coated MnFe₂O₄ nanoparticles for trace heavy metal ions removal. *Applied Surface Science*, 285 (Part B), 498–504, 2013.
- [71] Kuai, S. Zhang, Z. Nan, Z. Synthesis of Ce³⁺ doped ZnFe₂O₄ self-assembled clusters and adsorption of chromium(VI). *Journal of Hazardous Materials*, 250–251, 229–237, 2013.
- [72] Afkhami, A. Norooz-Asl, R. Removal, preconcentration and determination of Mo(VI) coprecipitation route. *Chemistry of Materials*, 24, 1496–1504, 2012.
- [45] Ahmad, N. Alam, M. Ansari, A.A. et al. Nickel ferrite nanomaterials: synthesis, characterization and properties. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 9, 1688–1695, 2017.
- [46] Komarneni, S. D'Arrigo, M.C. Leonelli, C. Pellacani, G.C. Microwavehydrothermal synthesis of nanophase ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 3041–3043, 1998.
- [47] Mathew, D.S. Juang, R.S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, 129, 51–65, 2007.
- [48] Sharma, R. Bansal, S. Singhal, S. Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe₂O₄) by incorporating different cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the structure. *RSC Advances*, 5, 6006–6018, 2015.
- [49] Tadjarodi, A. Imani, M. Salehi, M. ZnFe₂O₄ nanoparticles and a clay encapsulated ZnFe₂O₄ nanocomposite: synthesis strategy, structural characteristics and the adsorption of dye pollutants in water. *RSC Advances*, 5, 56145–56156, 2015.
- [50] Li, Z. Gao, K. Han, G. et al. Solvothermal synthesis of MnFe₂O₄ colloidalnanocrystal assemblies and their magnetic and electrocatalytic properties. *New Journal of Chemistry*, 39, 361–368, 2015.
- [51] Ni, D. Lin, Z., Xiaoling, P. et al. Preparation and characterization of nickel-zinc ferrites by a solvothermal method. *Rare Metal Materials and Engineering*, 44, 2126–2131, 2015.
- [52] Yan, Z. Gao, J. Li, Y. Zhang, M. Hydrothermal synthesis and structure evolution of metal-doped magnesium ferrite from saprolite laterite. *RSC Advances*, 5, 92778–92787, 2015.
- [53] Ai, Z. Deng, K. Wan, Q. et al. Facile microwave-assisted synthesis and magnetic and gas sensing properties of Fe₃O₄ nanoroses. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 6237–6242, 2010.
- [54] Lai, J. Shafi, K.V.P.M. Ulman, A. Loos, K. Mixed iron manganese oxide nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 14876–14883, 2004.
- [55] Sanghi, R. Verma, P. Decolorisation of aqueous dye solutions by low-cost adsorbents: a review. *Color Technology*, 129, 85–108, 2013.
- [56] Venturini, J. Application of Ferrite Nanoparticles in Wastewater Treatment, Nanomaterials for Eco-Friendly Applications, 141–151. Engineering Materials, Springer, 2019.
- [57] Tombácz, E. pH-dependent surface charging of metal oxides. Period. *Polytechnica Chemical Engineering*, 53, 77–86, 2009.
- [58] Wang, L. Li, J. Wang, Y. et al. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe₂O₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites.

- [84] Wang, K. Hsieh, Y. Chou, M. Chang, C. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 21, 3–10, 1999.
- [85] Zhang, J. Zhuang, J. Gao, L. et al. Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles. *Chemosphere*, 73: 1524–1528, 2008.
- from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346, 52–57, 2009.
- [73] Davarnejad, R. Panahi, P. Cu(II) removal from aqueous wastewaters by adsorption on the modified Henna with Fe₃O₄ nanoparticles using response surface methodology. *Separation and Purification Technology*, 158, 286–292, 2016.
- [74] Zhang, Y. Yan, L. Xu, W. et al. Adsorption of Pb(II) and Hg(II) from aqueous solution using magnetic CoFe₂O₄-reduced graphene oxide. *Journal of Molecular Liquids*, 191, 177–182, 2014.
- [75] Yan, H. Li, H. Yang, H. et al. Removal of various cationic dyes from aqueous solutions using a kind of fully biodegradable magnetic composite microsphere. *Chemical Engineering Journal*, 223, 402–411, 2013.
- [76] Konicki, W. Sibera, D. Mijowska, E. et al. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 398, 152–160, 2013.
- [77] Lee, T. Jeon, E. Kim, B. Mussel-inspired nitrogen-doped graphene nanosheet supported manganese oxide nanowires as highly efficient electro-catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry*, 2, 6167–6173, 2014.
- [78] Mamba, G. Mishra, A.K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: a new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 198, 347–377, 2016.
- [79] Amir, M. Kurtan, U. Baykal, A. Sözeri, H. MnFe₂O₄@PANI@Ag heterogeneous nanocatalyst for degradation of industrial aqueous organic pollutants. *Journal of Materials Science & Technology*, 32, 134–141, 2016.
- [80] Neris, A.M. Schreiner, W.H. Salvador, C. et al. Photocatalytic evaluation of the magnetic core@shell system (Co,Mn) Fe₂O₄ @TiO₂ obtained by the modified Pechini method. *Materials Science and Engineering B*, 229, 218–226, 2018.
- [81] Yang, S.T. Zhang, W., Xie, J. et al. Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles as a high-performance Fenton-like catalyst in a neutral environment. *RSC Advances*, 5, 5458–5463, 2015.
- [82] Boruah, P.K. Sharma, B. Karbhal, I. et al. Ammonia-modified graphene sheets decorated with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for the photocatalytic and photo-Fenton degradation of phenolic compounds under sunlight irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 325, 90–100, 2017.
- [83] Anku, W.W. Mamo, M.A. Govender, P.P. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods. *INTECH*, 419–443, 2017.