

Original Article



Green Synthesis of Iron Oxide (Fe₃O₄) Magnetic Nanoparticles Functionalized with Proanthocyanidin for Heavy Metal Removal from Battery Industry Wastewater

Received: 2024.02.02

Accepted: 2024.08.27

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

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

² Department of
Environmental Engineering,
Faculty of Environment,
University of Tehran,
Tehran, Iran

EXTENDED ABSTRACT

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

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

Results and Discussion: According to the findings of the SEM image, most of the produced nanoparticles have a spherical structure and tend to form larger masses. TEM image of Fe₃O₄ nanoparticles showed that the average size of these nanoparticles is 47±7.3 nm. The XRD pattern indicated the presence of cubic spinel structure in Fe₃O₄ nanoparticles. Based on the results, the effect of contact time and adsorbent dosage on the Pb adsorption process onto magnetic iron oxide (Fe₃O₄) nanoparticles functionalized with proanthocyanidin was more effective than pH. At high contact time, more adsorbent dosage and in low pH range, Pb removal was done with much higher efficiency. The highest Pb removal efficiency of 93.81% from battery industry wastewater was obtained under optimal conditions of neutral pH (6.5), contact time of 200 minutes and magnetic iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) functionalized with proanthocyanidin dosage to 4 mg/L. The kinetics and isotherm of Pb adsorption on magnetic iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄) functionalized with proanthocyanidin were consistent with pseudo-quadratic and Langmuir models, respectively. Therefore, the absorption rate is controlled by chemical interaction and the absorption process is a single layer type.

Conclusion: The results of the present study showed that the iron oxide (Fe₃O₄) magnetic nanoparticle adsorbent functionalized with proanthocyanidin has a good ability to Pb ions removal from the battery industrial wastewater. Due to the affordable cost, simple preparation method and environmentally friendly process, as well as the high efficiency of the adsorbent prepared, it can be used as a suitable alternative to the use of relatively expensive adsorbents such as activated carbon in the removal of heavy metal ions from wastewaters.

Keywords: Green synthesis, Proanthocyanidin, Nanoparticles, Fe₃O₄, Heavy metals

How to cite this article:

Samadian, Sh., Pardakhti, A. and Nabi Bidhendi, Gh., 2025. Green Synthesis of Iron Oxide (Fe₃O₄) Magnetic Nanoparticles Functionalized with Proanthocyanidin for Heavy Metal Removal from Battery Industry Wastewater. Adv. Environ. Sci. 23(1): 35-54.

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

DOI: 10.48308/envs.2024.1371



Copyright: © 2025 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

سنتز سبز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین و ارزیابی کاربرد آن در حذف فلز سنگین سرب (Pb) از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

شمیم صمدیان^۱، علیرضا پرداختی^{۲*}، غلامرضا نبی بیدهندی^۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۰۶

چکیده مبسوط

سابقه و هدف: سنتز نانومواد مغناطیسی Fe_3O_4 به دلیل کاربردهای بالقوه آنها در تصفیه فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است. عامل پوششی دهنده سطح یا عامل تثبیت کننده نانومواد Fe_3O_4 می‌تواند به طور قابل توجهی بر خواص و کاربردهای نهایی آنها تاثیر بگذارد. روش‌های سنتز سبز بعنوان یک استراتژی جایگزین برای جلوگیری از مضرات واکنش‌های شیمیایی که ممکن است برخی از مواد شیمیایی سمی یا حلال‌ها در آن دخیل باشند، در نظر گرفته می‌شوند. در این راستا، گیاهان بعنوان یکی از مفیدترین منابع برای سنتز سبز نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا دارای طیف گسترده‌ای از متابولیت‌ها هستند که می‌توانند بعنوان عامل تثبیت کننده استفاده شوند. پژوهش حاضر با هدف سنتز سبز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین و ارزیابی کاربرد آن در حذف فلز سنگین سرب (Pb) از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: نانوذرات آب‌دوست اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین از طریق رویکرد هیدروترمال سنتز شدند. بمنظور تشخیص و بررسی ویژگی‌های جاذب سنتز شده، نانوکامپوزیت‌های Fe_3O_4 به دست آمده با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مشخصه‌یابی شدند. نمونه‌های فاضلاب برای انجام آزمایش‌های جذب از فاضلاب کارخانه تولید باتری گرفته شدند. آزمایش‌های جذب به صورت ناپیوسته صورت گرفت و پارامترهای زمان تماس، دوز جاذب و pH بعنوان عوامل موثر بر فرآیند جذب در نظر گرفته شدند. بهینه‌سازی آزمایش‌های جذب از طریق نرم‌افزار Design Expert مبتنی بر سه پارامتر با روش سطح پاسخ (MRS) با استفاده از باکس بنکن (Box-Behnken) انجام شد. همچنین مدل‌سازی فرآیند سینتیک جذب با کاربرد سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم و میزان انطباق داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر و فرندلیچ مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث: مطابق با یافته‌های حاصل از تصویر SEM، اکثر نانوذرات تولید شده دارای ساختار کروی بوده و تمایل به تشکیل توده‌های بزرگتری دارند. تصویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 نشان داد که متوسط اندازه این نانوذرات $47 \pm 7/3$ نانومتر است. الگوی XRD حاکی از حضور ساختار اسپینل مکعبی در نانوذرات Fe_3O_4 بود. بر اساس نتایج حاصل، تاثیر زمان تماس و دوز جاذب در فرآیند جذب Pb بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین موثرتر از pH بود. در زمان تماس بالا، دوز جاذب بیشتر و در محدوده pH پایین، حذف Pb راندمان بسیار بیشتری صورت گرفت. بالاترین راندمان حذف Pb از فاضلاب کارخانه تولید باتری به میزان ۹۳/۸۱ درصد در شرایط بهینه pH خنثی (۶/۵)، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه و دوز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با چهار میلی گرم بر لیتر به دست آمد. سینتیک و ایزوترم جذب Pb بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین به ترتیب با مدل‌های شبه درجه دوم و لانگمویر همخوانی داشتند. لذا نرخ جذب توسط برهمکنش شیمیایی کنترل شده و فرآیند جذب از نوع تک لایه می‌باشد.

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

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

^۱ گروه مهندسی محیط زیست،

پردیس بین‌المللی ارس، دانشگاه

تهران، جلفا، ایران

^۲ گروه مهندسی محیط‌زیست،

دانشکده محیط زیست، دانشگاه

تهران، تهران، ایران

استناد به این مقاله: صمدیان،

ش.، ع. پرداختی و غ. نبی بیدهندی.

۱۴۰۴. سنتز سبز نانوذرات

مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4)

عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین و

ارزیابی کاربرد آن در حذف فلز

سنگین سرب (Pb) از فاضلاب

صنعتی صنایع باتری‌سازی. فصلنامه

علوم محیطی نوین، ۳۳ (۱): ۲۵-۵۴.

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

DOI: 10.48308/envs.2024.1371



مقدمه

پذیرد (Wang et al., 2020).

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

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

فاضلاب صنعتی، یکی از انواع پساب‌های موجود در سطح جهان است که با پیشرفت صنعت و تکنولوژی، تولید آن در دهه‌های اخیر افزایش یافته است (Moazeni et al., 2023). پساب‌های صنعتی عموماً حاوی مواد سمی و خطرناک، پاتوژن‌ها، میکروارگانیسم‌ها و غیره هستند. بدلیل میزان آلایندگی بالای آنها، تصفیه پساب صنعتی یکی از سخت‌ترین فرآیندهای تصفیه به شمار می‌رود (Mirzaei et al., 2024). در کارخانه‌های تولید باتری از آب در تهیه مواد واکنش دهنده و الکترولیت‌ها، شارژ الکتروود و از بین بردن ناخالصی‌ها و شست‌وشوی نهایی سلول‌ها استفاده می‌شود (Roy et al., 2021). فاضلاب از بسیاری از فرآیندهای موجود، از جمله بخش خمیرمالی، پرکردن باتری‌ها از اسید، بخش شست‌وشوی صفحات و خنک کننده تولید می‌شود (Wang et al., 2020). بطور معمول در صنایع باتری‌سازی بیشترین فاضلاب تولید شده مربوط به قسمت‌های پرکردن باتری‌ها از اسید و شست‌وشوی صفحات می‌باشد (Poonam et al., 2018).

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

بکار برده می‌شوند بدلیل استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و سمی بودن و آسیب‌های محیط‌زیستی حاصل از آنها، نگرانی‌های زیادی را ایجاد کرده‌اند. نانوفناوری زیستی یکی از امیدوارکننده‌ترین حوزه‌های علم و فناوری نانو در عصر جدید است (Fakhari *et al.*, 2019). همچنین در سال‌های اخیر استفاده از منابع پایدار و در دسترس مانند اندام‌های گیاهی برای تهیه نانو ذرات فلزی زیست‌سازگار بعنوان جایگزین آسان و مناسب برای روش‌های شیمیایی مطرح شده است (Jadoun *et al.*, 2021).

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

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری از فاضلاب صنعتی صنایع

باتری‌سازی

نمونه‌های فاضلاب برای انجام آزمایش‌های جذب از فاضلاب کارخانه تولید باتری توان گستر هراز واقع در آمل، استان مازندران گرفته می‌شوند. نمونه‌ها بلافاصله به آزمایشگاه منتقل و در دمای $4^\circ C$ نگهداری شده و حداکثر تا سه روز

بعد از انتقال نمونه‌ها، آزمایش‌های مرتبط بر روی آنها انجام می‌گیرد تا از بروز هرگونه تغییرات شیمیایی و زیستی احتمالی جلوگیری شود. پارامترهایی که جهت تعیین خصوصیات نمونه فاضلاب کارخانه تولید باتری توان گستر هراز اندازه‌گیری می‌شوند عبارتند از pH، هدایت الکتریکی (EC)، اکسیژن‌خواهی بیوشیمیایی (BOD_5)، اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD)، کل مواد جامد محلول (TDS)، کل مواد جامد معلق (TSS) و فلزات سنگین. لازم به ذکر است که نمونه‌برداری و تعیین خصوصیات نمونه‌های فاضلاب براساس روش استاندارد آزمایش آب و فاضلاب (APHA, 2005) صورت می‌گیرد.

آماده‌سازی و تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید

آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین استخراج پروآنتوسیانیدین از هسته انگور

مقدار ۵۰۰ گرم پودر هسته انگور چربی‌زدایی شده با پترولیوم اتر به ظرف استخراج افزوده شده و سپس محلول اتانول به آن اضافه می‌گردد. براساس بررسی سوابق تحقیق، شرایط بهینه برای استخراج پروآنتوسیانیدین از هسته انگور به شرح زیر می‌باشد (Zhan *et al.*, 2021).

- غلظت اتانول: ۶۰ درصد
- نسبت جامد به مایع: ۱:۴ (g:mL)
- زمان استخراج: ۹۰ دقیقه
- دمای استخراج: $75^\circ C$

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

خالص‌سازی پروآنتوسیانیدین اولیه

پروآنتوسیانیدین اولیه با نسبت ۵۰ mg/mL در آب حل شده و سپس به ستون جذب رزین ماکرومتخلخل AB-8 از پیش تهیه شده، افزوده می‌شود. شستشوی گرادیان با

روش آزمایش

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

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

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

استفاده از محلول اتانول ۸۰ - ۲۰ درصد انجام می‌گیرد. محلول شستشوی هدف پس از جمع‌آوری، تحت فشار کاهش یافته تلغیظ شده و به روش انجمادی خشک می‌شود. محصول بدست آمده داخل ستون کروماتوگرافی ژل Sephadex LH-20 قرار داده می‌شود و سپس شستشوی گرادیان با استفاده از محلول اتانول ۸۰-۲۰ درصد انجام می‌گیرد. بعد از تلغیظ محلول شستشوی هدف در فشار کاهش یافته و انجماد به روش خشک، محصول نهایی پروآنتوسیانیدین حاصل می‌شود (Zhan et al., 2021). بعد از توزین، محتوای پروآنتوسیانیدین در محصول نهایی محاسبه می‌گردد.

سنتز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4)

عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین

برای تهیه نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین از روش معمول سنتز نانومواد مغناطیسی هیدروفلیک استفاده می‌شود. بدین صورت که مقدار ۰/۳ mmol پروآنتوسیانیدین (۰/۱۹۸ g) و ۴ mmol از NaOH در ۱۹ mL آب خالص حل می‌شوند. سپس ۱ mL از $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (۰/۶۷ M) به محلول آماده شده اضافه می‌گردد. میزان pH محلول توسط محلول غلیظ H_2SO_4 بر روی ۱۱ تنظیم می‌شود. محلول نهایی به اتوکلاو ۵۰ mL با آستر تفلونی منتقل شده و به مدت هشت ساعت در دمای 160°C نگهداری می‌شود. بعد از خنک شدن و رسیدن به دمای محیط (25°C)، ماده سیاه ته‌نشین شده به وسیله آهنربا جدا می‌شود. سپس چندین بار با آب خالص شستشو داده شده و جهت خشک شدن، به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای 50°C قرار می‌گیرد. در نهایت، اقدام به تعیین خصوصیات نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین از طریق آنالیزهای طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) می‌گردد.

بررسی اثر pH، زمان تماس و دوز جاذب در فرآیند جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی

پارامترهای مستقل موثر در جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی شامل pH، زمان تماس و دوز جاذب می باشند که با توجه به آزمایش های اولیه، شناسایی و حدود آنها مشخص گردید. همانگونه که در جدول ۱ دیده می شود، با وارد کردن حدود حداقل (۱-) و حداکثر (۱+)،

نرم افزار Design Expert با استفاده از روش باکس بنکن (Box-Behnken) به کمک تئوری سطح پاسخ (MRS)، آزمایش های جذب را در شرایط بهینه، طراحی می کند. نقطه صفر نشان دهنده مرکزیت داده ها است. با توجه به وجود سه متغیر موثر برای جذب فلز سنگین Pb، تعداد ۱۷ آزمایش توسط نرم افزار Design Expert طراحی گردید که شرایط محیطی هر کدام از آنها در جدول ۲ مشخص شده است.

جدول ۱- بازه های متغیرهای مستقل موثر در جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی

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

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

جدول ۲- داده های آزمایشگاهی نرم افزار Design Expert برای جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی

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

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

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

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

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

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

نتایج و بحث

بررسی ترکیبات فاضلاب صنعتی صنایع

باتری‌سازی

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به جدول ۳، pH فاضلاب در محدوده اسیدی قرار داشته و غلظت فلز سنگین Pb در آن برابر با $16/07$ میلی‌گرم در لیتر است. بر اساس استاندارد خروجی فاضلاب برای فلز سنگین Pb به منظور تخلیه به آب‌های سطحی، تخلیه به چاه جاذب و مصرف کشاورزی و آبیاری برابر با یک میلی‌گرم بر لیتر، غلظت فلز سنگین Pb در فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی مورد مطالعه در محدوده مجاز برای تخلیه به آب‌های سطحی، تخلیه به چاه جاذب و مصرف کشاورزی و آبیاری قرار نداشته و حدود 16 برابر غلظت قابل قبول است (Pranudta et al., 2021). لذا بعنوان فلز سنگین هدف برای انجام آزمایش‌های جذب انتخاب شد.

مدل‌سازی سینتیک و ایزوترم جذب فلز سنگین

Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

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

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

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{1p}}{2.303} t \quad (3)$$

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

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2p} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

در معادله (۴) پارامتر q_t میزان جذب فلز سنگین بر روی جاذب در زمان t ، K_{2p} ضریب ثابت معادله شبه درجه دوم (g/mg.min) و q_e میزان جذب فلز سنگین بر روی جاذب در حالت تعادل (mg/g) است.

فرم خطی مدل ایزوترم لانگمیر به صورت معادله (۵) نمایش داده می‌شود.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

جدول ۳- آنالیز فیزیکی و شیمیایی نمونه فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی
Table 3. Physical and chemical analysis of battery industrial wastewater samples

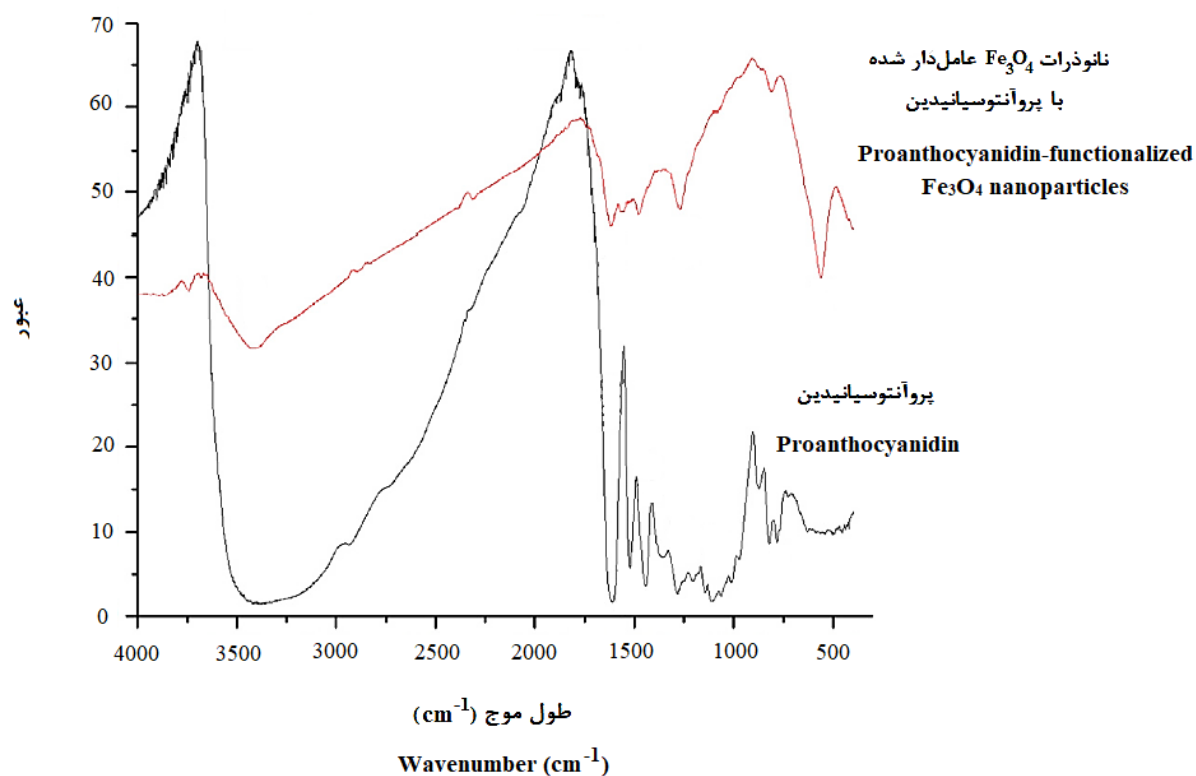
پارامتر Parameter	واحد Unit	مقدار Value	پارامتر Parameter	واحد Unit	مقدار Value
pH	-	2.1	Pb	mg L ⁻¹	16.07
EC	mS cm ⁻¹	7.532	Ni	mg L ⁻¹	1.91
BOD ₅	mg L ⁻¹	1968.91	Cd	mg L ⁻¹	0.073
COD	mg L ⁻¹	11751.11	Cr	mg L ⁻¹	1.67
TDS	mg L ⁻¹	1480.52	Cu	mg L ⁻¹	0.82
TSS	mg L ⁻¹	731.14	Zn	mg L ⁻¹	0.91

شناسایی ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین

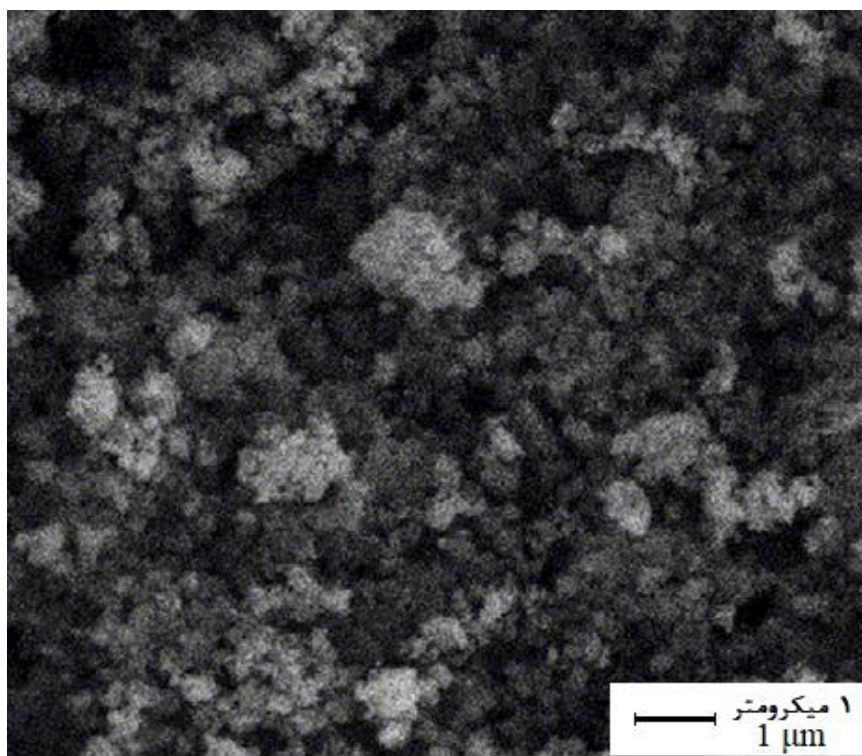
شکل ۱ طیف FTIR نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین را نشان می‌دهد. طیف FTIR پروآنتوسیانیدین خالص نیز برای مقایسه، اندازه‌گیری شد. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، در طیف پروآنتوسیانیدین‌های خالص یک باند جذب وسیع از ۳۵۰۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ وجود دارد که به پیوند هیدروژنی تشکیل شده بین گروه‌های هیدروکسیل فنلی پروآنتوسیانیدین‌ها نسبت داده می‌شود. پیک جذب در ۱۶۱۰ cm⁻¹ و ۱۱۰۷ cm⁻¹ را می‌توان به گروه‌های عاملی مشخصه بخش پلی فلاونوئیدهای پروآنتوسیانیدین‌ها نسبت داد (Xue *et al.*, 2021b). پیک‌های ۱۵۲۱ cm⁻¹ و ۷۸۱ cm⁻¹ به ترتیب به ارتعاش اسکلتی حلقه آروماتیک در ساختار پروآنتوسیانیدین‌ها و پیک‌های ارتعاشی کششی خارج از صفحه C-H دو اتم هیدروژن آزاد مجاور نسبت داده می‌شوند (Lingamdinne *et al.*, 2017).

طیف FTIR نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین بسیار شبیه به پروآنتوسیانیدین‌های خالص است. چهار باند جذب مشخص از ۱۶۲۰ cm⁻¹ تا ۱۲۶۹ cm⁻¹ برای هر دو نمونه بسیار مشابه هستند، که نشان دهنده حضور پروآنتوسیانیدین‌ها در محصولات سنتز شده نهایی است. تفاوت این دو نمونه، تغییر در جذب پیوند هیدروژنی و وجود یک باند جذب مشخص در ۵۶۱ cm⁻¹ در محصولات نهایی است. باند جذب قوی که در ۵۶۱ cm⁻¹ به اوج رسیده است را می‌توان به پیوندهای Fe-O در نانوذرات Fe₃O₄ نسبت داد (Duan *et al.*, 2018). بر اساس یافته‌ها می‌توان نتیجه گرفت که محصولات سنتز شده در پژوهش حاضر، نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین هستند.

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



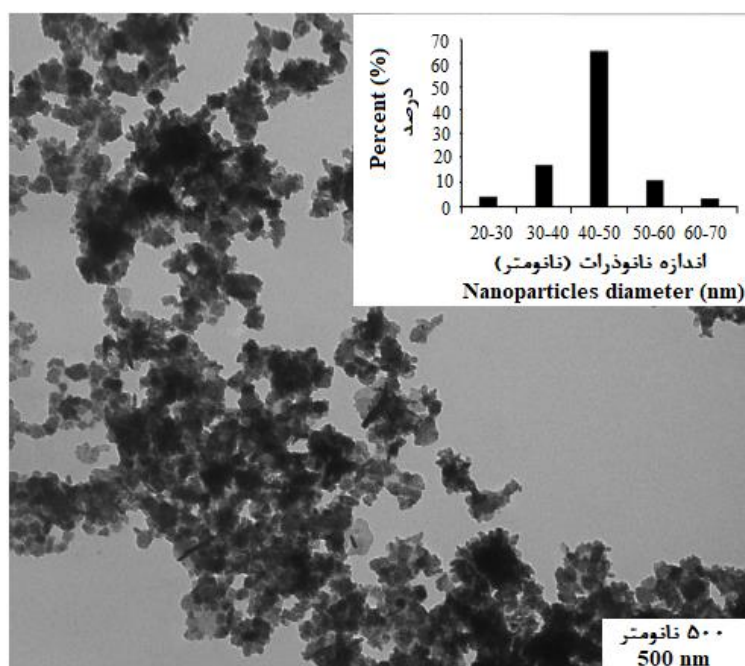
شکل ۱- طیف FTIR نانونذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین
Fig. 1- FTIR spectrum of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin



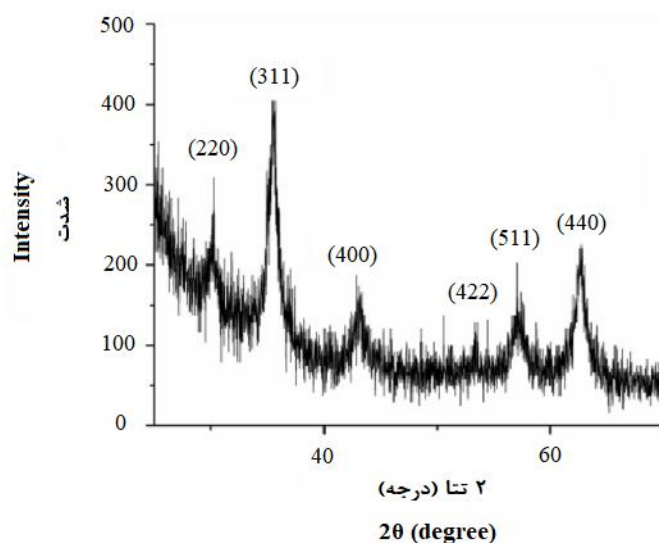
شکل ۲- تصویر SEM نانونذرات Fe_3O_4 سنتز شده
Fig. 2- SEM image of synthesized Fe_3O_4 nanoparticles

الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4 در شکل ۴ آورده شده است. پیک پراش در $30/3^\circ$ درجه، $35/4^\circ$ درجه، $43/3^\circ$ درجه، $53/2^\circ$ درجه، $57/4^\circ$ درجه و $62/6^\circ$ درجه به ترتیب مربوط به (۲۰)، (۲)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) صفحات ساختارهای اسپینل مکعبی Fe_3O_4 است. این یافته‌ها با نتایج گزارش شده قبلی در خصوص حضور ساختار اسپینل مکعبی نانوذرات Fe_3O_4 همخوانی دارد (Hasanzadeh *et al.*, 2017).

تصویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 در شکل ۳ ارائه شده است. بر اساس شکل ۳ مشاهده می‌شود که بیشتر محصولات تولیدی، نانوذرات هستند و به صورت توده‌های بزرگ تجمع می‌یابند. همچنین توزیع اندازه نانوذرات Fe_3O_4 در شکل ۳ قابل مشاهده است. اندازه اکثر نانوذرات Fe_3O_4 از ۴۰ الی ۵۰ نانومتر متغیر است و متوسط اندازه این نانوذرات $47 \pm 7/3$ نانومتر است.



شکل ۳- تصویر TEM نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین
Fig. 3- TEM image of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin



شکل ۴- الگوی XRD نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین
Fig. 4- XRD analysis of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin

آزمایش‌های جذب

می‌آید. پارامتر کمبود برازش، معتبر بودن مدل را بررسی می‌کند. مقدار آن برای آزمایش‌های جذب فلز سنگین Pb توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با ۰/۲۷۰۲ است که نشان می‌دهد مدل قابلیت تطبیق با نتایج حاصل را دارد.

نتایج آنالیز ANOVA و مقادیر برازش مدل جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی به ترتیب در جداول ۴ و ۵ نشان داده شده است. جدول ۴ نمایانگر ضریب همبستگی مدل است که از طریق معادله (۷) بدست

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

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

پارامتر Factor	مجموع مربعات Sum of square	درجه آزادی Degree of freedom	میانگین مربعات Mean square	مقدار F F-value	مقدار p p-value
مدل Model	14822.60	9	1960.37	166.49	<0.0001
A (pH)	182.12	1	173.11	15.29	0.0072
B (دوز جاذب) B (Adsorbent dosage)	819.14	1	830.12	79.26	0.0001
C (زمان تماس) C (Contact time)	11032.40	1	10215.40	979.71	<0.0001
AB	65.52	1	52.65	5.32	0.0622
AC	37.04	1	37.00	3.53	0.1170
BC	435.11	1	451.04	40.112	0.0007
A ²	1270.52	1	1150.29	120.71	<0.0001
B ²	2.37	1	2.24	0.20	0.6634
C ²	2407.03	1	2407.00	255.31	<0.0001
باقی مانده Residual	65.41	6	10.57		
کمبود برازش Lack of fit	37.55	3	12.91	2.26	0.4310
خطای محض Pure error	27.85	3	9.85		
مجموع مربعات تصحیح شده Cor. total	15889.03	15			

جدول ۵-مقادیر برازش مدل جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی

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

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

نه تنها بر توزیع گونه‌های فلزی در محلول تاثیر می‌گذارد، بلکه بر خواص سطحی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نیز اثر دارد (Xing *et al.*, 2015). توزیع گونه‌های یون فلزی Pb در محدوده‌های pH مختلف به طور گسترده گزارش شده است. در مورد pH پایین (< 6)، گونه‌های Pb با بار مثبت، غالب هستند (Ghasemi *et al.*, 2017). با این حال، زمانی که مقدار pH بالاتر از شش باشد، چندین گونه Pb با بارهای مختلف وجود دارد، مانند $\text{Pb}(\text{OH})^+$ و $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Marimón-Bolívar and González, 2018). بنابراین حذف Pb ممکن است با رسوب همزمان $\text{Pb}(\text{OH})_2$ و جذب $\text{Pb}(\text{OH})^+$ انجام شود (Cai *et al.*, 2020). در پژوهش حاضر، برای بررسی تاثیر pH، فرآیند جذب Pb بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین با تنظیم مقدار pH محلول از مقدار سه الی نه انجام شد.

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

همچنین بر اساس شکل ۶، با افزایش زمان تماس و دوز جاذب، راندمان حذف فلز سنگین Pb افزایش یافته است. یافته‌ها حاکی از آن است که در شرایط pH خنثی، زمان تماس ۲۰۰ دقیقه و دوز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با چهار میلی گرم بر لیتر، بالاترین میزان حذف فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی رخ می‌دهد. اثر زمان تماس به منظور ارزیابی میزان جذب یون فلزی هدف بر جاذب، که نقش مهمی در فرآیند جذب دارد، مورد

$$R^2 = 1 - \left[\frac{SS_{\text{residual}}}{SS_{\text{residual}} + SS_{\text{model}}} \right] \quad (7)$$

$$= 1 - \left[\frac{SS_{\text{residual}}}{SS_{\text{total}} - SS_{\text{curvature}} - SS_{\text{block}}} \right]$$

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

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

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

نتایج آزمایش‌های جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین در شکل‌های ۵ و ۶ آورده شده است. مطابق شکل ۵، در محدوده pH پایین و زمان تماس بالا، حذف فلز سنگین Pb با راندمان بسیار بیشتری صورت می‌گیرد و در محدوده pH بالاتر، اثر پارامتر زمان تماس بر میزان حذف فلز سنگین Pb کمتر می‌شود. هنگامی که pH محلول از ۳ به ۶/۵ تغییر می‌کند، راندمان حذف یون Pb به تدریج افزایش می‌یابد. با این حال، زمانی که pH محلول از ۶/۵ فراتر رفته و تا ۹ افزایش می‌یابد، راندمان حذف تقریباً ثابت است. در pH معادل ۶/۵، میزان حذف نانوذرات Fe_3O_4 عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین برای Pb برابر با ۹۳/۸۱ درصد بود.

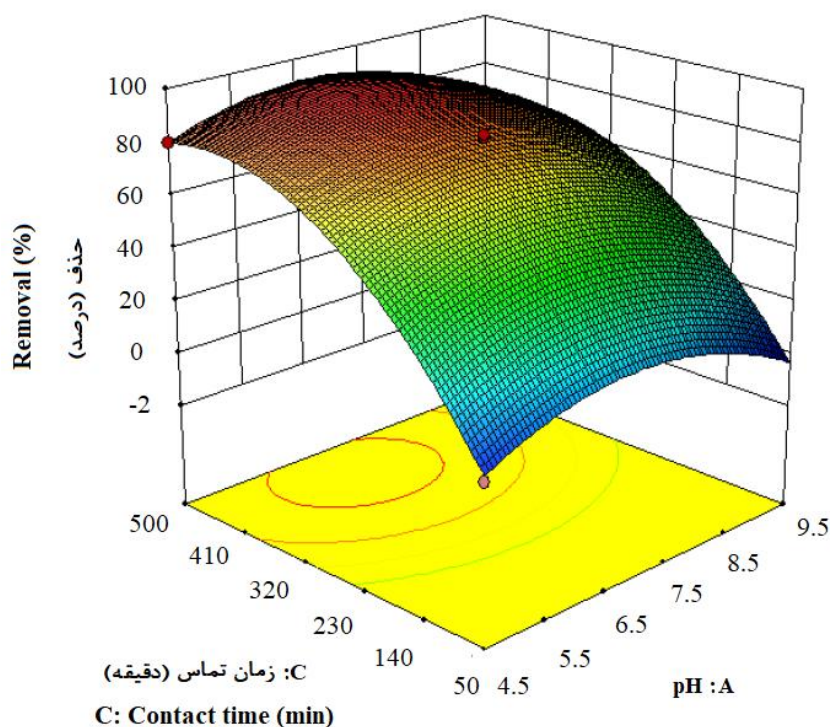
pH محلول آبی نقش مهمی در جذب ایفا می‌کند؛ زیرا

بررسی قرار گرفت. دلیل بالا رفتن راندمان حذف Pb آن است که با افزایش زمان تماس، فرصت و شانس برخورد یون‌های فلزی با ذرات جاذب بیشتر شده و در نتیجه، مقدار جذب افزایش می‌یابد. جاذب نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین، نرخ جذب مناسبی برای فلز سنگین Pb نشان می‌دهد. دلیل این امر این است که زنجیره‌های نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین دارای گروه‌های عاملی سطحی فراوانی، مانند هیدروکسیل -OH و کربوکسیل -COOH- که دارای قابلیت کلاته کننده فلزی قوی است، هستند. وجود این مزیت برای افزایش راندمان جذب بسیار مفید است (Mousavi et al., 2018).

این نتایج با یافته‌های دیگر محققین، شباهت دارد. به عنوان مثال، El Mouden et al. (2023) نشان دادند که حداکثر حذف فلز سنگین Pb از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت Fe_3O_4 -دولومیت-کوارتز در مدت زمان تماس ۲۴۰ دقیقه به انجام می‌رسد که به یافته‌های حاصل در این پژوهش نزدیک است. همچنین، Fan et al. (2019) در مطالعه جذب فلز سنگین Pb از محیط‌های آبی بر روی نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده با کربوکسی متیل سلولز گزارش کردند که جذب این فلز بر روی جاذب مطالعه شده در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به حداکثر می‌رسد (۶۸/۳ درصد). در تحقیق دیگر که بر روی حذف فلز سنگین Pb از آب توسط توسط نانومیله‌های مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز شده با *Punica Granatum* انجام گرفت، مشاهده شد که زمان تماس برای جذب حداکثر یون Pb برابر با ۶۰ دقیقه است (Venkateswarlu et al., 2019). اختلاف در نتیجه ارایه شده را می‌توان با شرایط آزمایش، خصوصیات محلول جذب و نوع جاذب توضیح داد.

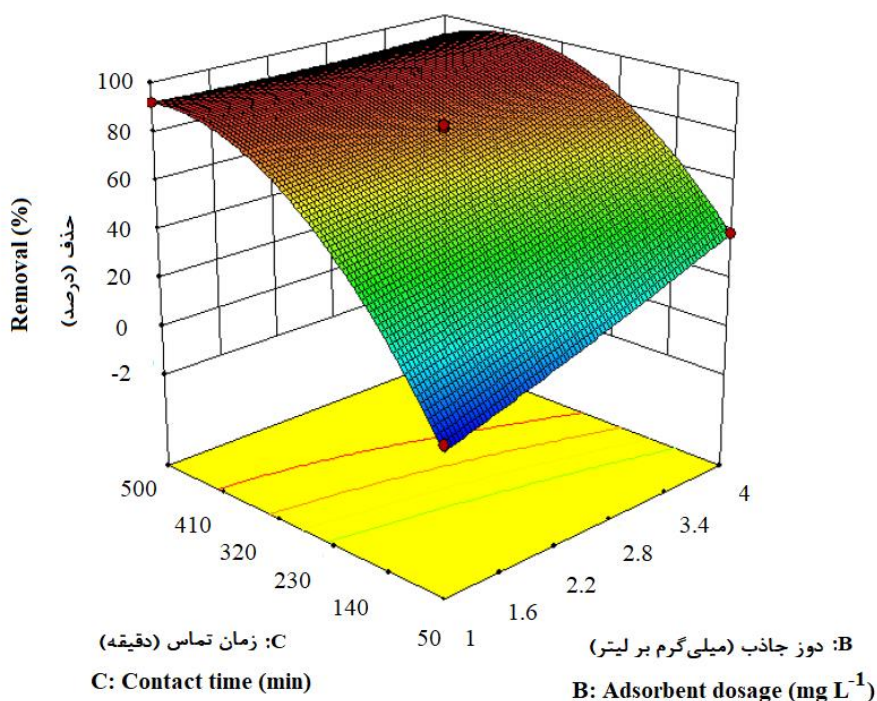
بیشتر شدن راندمان حذف یون Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری‌سازی با افزایش دوز نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین ممکن است به دلیل افزایش تدریجی سطح ویژه یا در مکان‌های فعال قابل تعویض بر روی سطح جاذب باشد که نفوذ یون‌های Pb را به محل‌های جذب، آسان‌تر می‌کند (Feng et al.,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

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



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

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



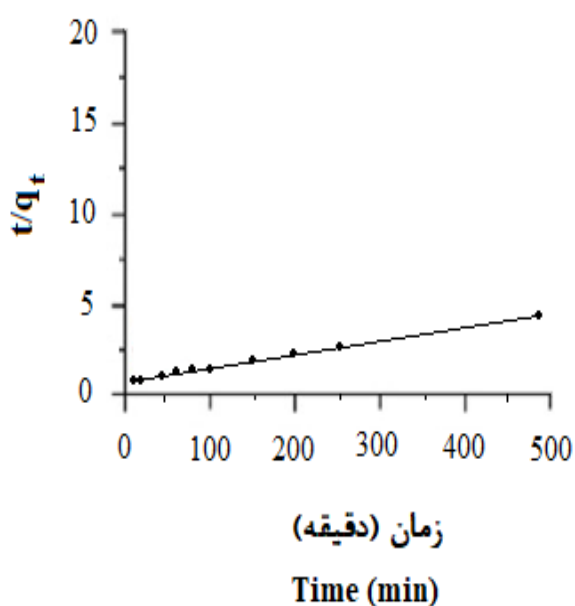
شکل ۶- اثر دوز جاذب و زمان تماس بر حذف فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین (Fe_3O_4)

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

سینتیک و ایزوترم جذب

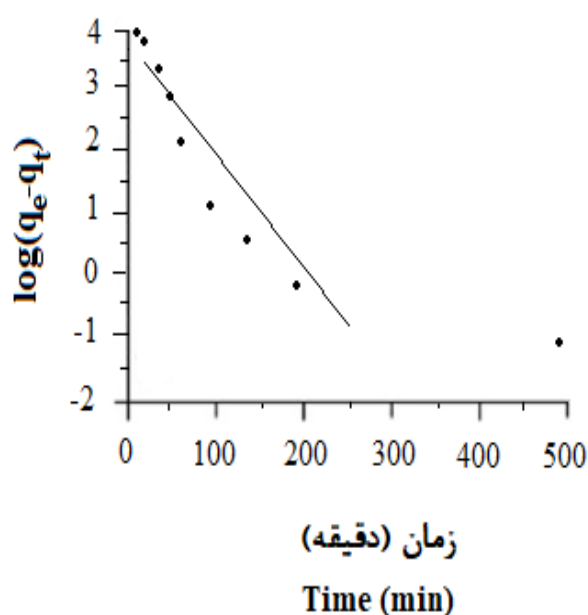
داده‌های جذب حاصل از مدل‌های سینتیکی و ایزوترمی به ترتیب در شکل‌های ۷ و ۸ و پارامترهای به دست آمده از آنها به ترتیب در جداول ۶ و ۷ آورده شده است. برای جذب نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین در مقابل Pb، ضریب همبستگی (R^2) مدل شبه مرتبه دوم (۰/۹۹۹) بسیار بالاتر از مدل شبه مرتبه اول (۰/۸۵۱) است و مقادیر q_e نظری (۱۵۴/۳) میلی گرم بر گرم با مقادیر تجربی (۱۵۲/۴) میلی گرم بر گرم مطابقت دارد. این نتایج نشان می‌دهد که سینتیک جذب Pb روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین با مدل شبه درجه دوم بهتر توصیف شده و در طول فرآیند جذب، نرخ جذب توسط برهمکنش شیمیایی کنترل می‌شود.

نتایج ارائه شده در شکل ۸ نشان می‌دهد که مقادیر ضریب همبستگی (R^2) ایزوترم لانگمویر بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با ۰/۹۹۷ است، در حالی که برای مدل فرندلیچ مقادیر R^2 معادل ۰/۷۲۵ است. این یافته‌ها مشخص می‌کند که مدل ایزوترم لانگمویر برای جذب Pb بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین مناسب است، بنابراین فرآیند جذب از نوع تک لایه می‌باشد. علاوه بر این، حداکثر ظرفیت جذب Pb بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با ۱۵۳/۸ میلی گرم در گرم بود. نتایج حاضر نشان می‌دهد که ظرفیت جذب یون فلزی Pb در پژوهش حاضر بیشتر از مطالعات صورت گرفته در مورد جذب این فلز سنگین توسط نانومواد مغناطیسی دیگر است (جدول ۸).



(ب)

(b)



(الف)

(a)

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

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

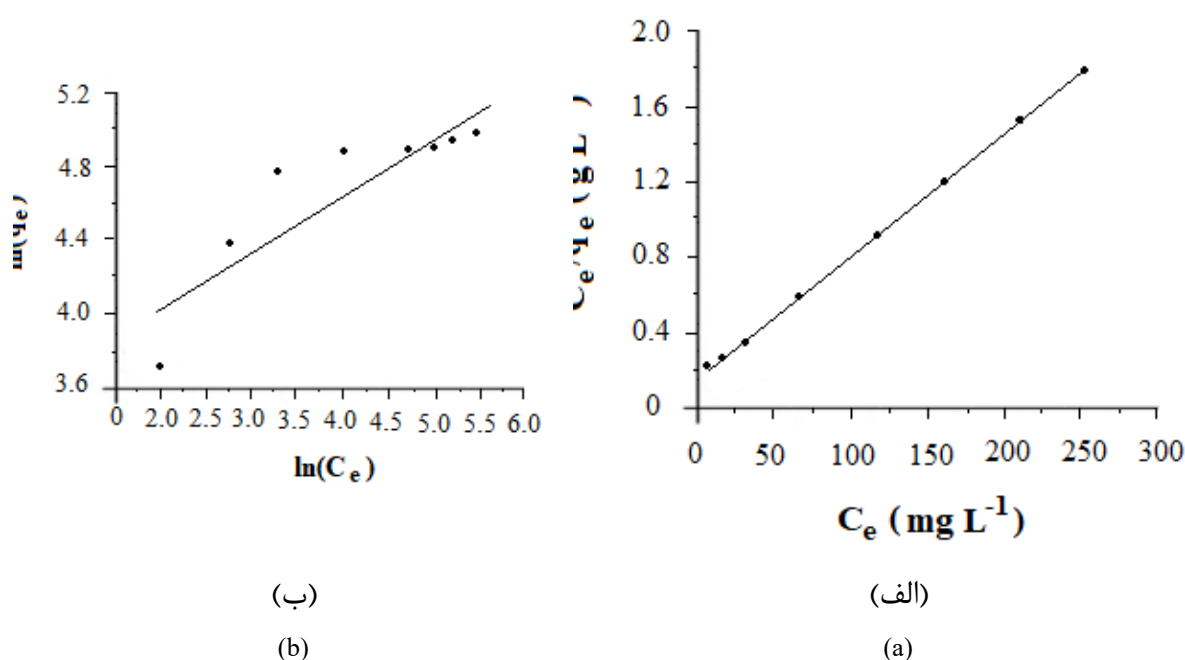
جدول ۶- پارامترهای مدل‌های سینتیک برای جذب Pb از فاضلاب صنعتی باتری‌سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین

Table 6. Parameters of kinetic models for Pb adsorption from battery industrial wastewater by iron oxide (Fe₃O₄) magnetic nanoparticles functionalized with proanthocyanidin

مقدار Value	پارامتر Parameter
152.4	$q_{e,exp}$
33.06	$q_{e,cal} (mg g^{-1})$
0.0117	$k_1 (min^{-1})$
0.851	R^2
154.3	$q_{e,cal} (mg g^{-1})$
1.006×10^{-3}	$K_{2p} (min^{-1})$
0.999	R^2

مدل شبه درجه اول
Pseudo first-order model

مدل شبه درجه دوم
Pseudo second-order model



شکل ۸- مدل‌سازی ایزوترم حذف فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی باتری‌سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین. الف) لانگمویر و ب) فرندلیچ

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

جدول ۷- مقادیر و پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب Pb از فاضلاب صنعتی باتری‌سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل‌دار شده با پروآنتوسیانیدین

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

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

جدول ۸- حداکثر ظرفیت جذب فلز سنگین Pb توسط نانوذرات مغناطیسی در مطالعات گوناگون
Table 8. Maximum adsorption capacity of Pb obtained by magnetic nanoparticles in different studies

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

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین با موفقیت با روش هیدروترمال سنتز شدند. فرآیند سنتز این نانوذرات یک روند ساده، مقرون به صرفه، ایمن و سازگار با محیط زیست بود. نانوکامپوزیت های Fe₃O₄ حاصل با آنالیزهای XRD، FTIR، SEM و TEM مشخصه یابی شدند. یافته ها مشخص کرد که نانوذرات Fe₃O₄ دارای ساختار اسپینل مکعبی بوده و در سطوح خارجی توسط پروآنتوسیانیدین ها پوشش دهی شده اند. همچنین، نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین توانایی جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی را دارند. بر اساس نتایج حاصل از آزمایش های جذب، بیشترین مقدار حذف یون های فلزی Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین برابر با ۹۳/۸۱ درصد به دست آمد. تاثیر پارامترهای زمان تماس و دوز جاذب در جذب Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی توسط نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین

موثرتر از پارامتر pH است و با افزایش زمان تماس، دوز جاذب و pH، راندمان جذب افزایش می یابد. بهترین حالت جذب فلز سنگین Pb از فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی بر روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین در زمان تماس ۲۰۰ دقیقه، pH خنثی و دوز جاذب ۴ میلی گرم بر لیتر صورت می گیرد (۹۳/۸۱ درصد). مدل های سینتیک شبه مرتبه دوم و لانگمویر با دارا بودن کمترین خطا و بیشترین انطباق با داده ها به عنوان مدل های اصلی برای تشریح چگونگی فرآیند جذب فلز سنگین Pb موجود در فاضلاب صنعتی صنایع باتری سازی بر نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe₃O₄) عامل دار شده با پروآنتوسیانیدین معرفی شدند.

سپاسگزاری

نویسندگان لازم می دانند که از جناب آقای دکتر مجید بغدادی، مدیریت محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فناوری نانو دانشکده محیط زیست دانشگاه تهران، به دلیل همکاری بی دریغ در استفاده از امکانات آزمایشگاه، قدردانی نمایند.

References

منابع

- APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association (APHA), Washington, DC, USA.
- Azad, H., Mohsennia, M., Cheng, C. and Amini, A., 2021. Facile fabrication of PVB-PVA blend polymer nanocomposite for simultaneous removal of heavy metal ions from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, reusability and adsorption mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106214. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106214>
- Bhateria, R., and Singh, R., 2019. A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100845. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100845>
- Cai, W., Guo, M., Weng, X., Zhang, W., Owens, G., and Chen, Z. 2020. Modified green synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles for pH responsive drug release. *Materials Science and Engineering C*, 112, 110900. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110900>
- Chen, Z., Wei, W., Zou, W., Li, J., Zheng, R., Wei, W., Ni, B.J., and Chen, H., 2022. Integrating electrodeposition with electrolysis for closed-loop resource utilization of battery industrial wastewater. *Green Chemistry* 24(8), 3208-3217. DOI <https://doi.org/10.1039/D1GC04891K>
- Duan, S., Xu, X., Liu, X., Wang, Y., Hayat, T., Alsaedi, A., and Li, J. 2018. Highly enhanced adsorption performance of U (VI) by non-thermal plasma modified magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 92-103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.008>
- El Mouden, A., El Messaoudi, N., El Guerraf, A., Bouich, A., Mehmeti, V., Lacherai, A., and Américo-Pinheiro, J. H. P. 2023. Removal of cadmium and lead ions from aqueous solutions by novel dolomite-quartz@Fe₃O₄ nanocomposite fabricated as nanoadsorbent. *Environmental Research*, 225, 115606. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115606>
- Fakhari, S., Jamzad, M., and Kabiri Fard, H., 2019. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12(1), 19-24. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547925>
- Fan, H., Ma, X., Zhou, S., Huang, J., Liu, Y., and Liu, Y., 2019. Highly efficient removal of heavy metal ions by carboxymethyl cellulose-immobilized Fe₃O₄ nanoparticles prepared via high-gravity technology. *Carbohydrate Polymers*, 213, 39-49. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.067>
- Feng, G., Ma, J., Zhang, X., Zhang, Q., Xiao, Y., Ma, Q., and Wang, S. 2019. Magnetic natural composite Fe₃O₄-chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 538, 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.087>
- Ghasemi, E., Heydari, A., and Sillanpää, M. 2017. Superparamagnetic Fe₃O₄@EDTA nanoparticles as an efficient adsorbent for simultaneous removal of Ag (I), Hg (II), Mn (II), Zn (II), Pb (II) and Cd (II) from water and soil environmental samples. *Microchemical Journal*, 131, 51-56. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.11.011>
- Gour, A., and Jain, N.K., 2019. Advances in green synthesis of nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 47(1), 844-851. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577878>
- Hasanzadeh, R., Moghadam, P. N., Bahri-Laleh, N., and Sillanpää, M. 2017. Effective removal of toxic metal ions from aqueous solutions: 2-Bifunctional magnetic nanocomposite base on novel reactive PGMA-MAN copolymer@Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 727-746. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.098>
- Hussain, I., Singh, N.B., Singh, A., Singh, H., and Singh, S.C., 2016. Green synthesis of nanoparticles and its potential application. *Biotechnology Letters*, 38(4), 545-560. <https://doi.org/10.1007/s10529-015-2026-7>
- Jadoun, S., Arif, R., Jangid, N.K., and Meena, R.K., 2021. Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), 355-374. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01074-x>
- Li, L., Wang, F., Lv, Y., Liu, J., Zhang, D., and Shao, Z., 2018. Halloysite nanotubes and Fe₃O₄ nanoparticles enhanced adsorption removal of heavy metal using electrospun membranes. *Applied Clay Science*, 161, 225-234. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.002>
- Li, J., Hu, Z., Chen, Y., and Deng, R. 2023. Removal of Pb (II) by Adsorption of HCO-(Fe₃O₄)_x Composite Adsorbent: Efficacy and Mechanism. *Water*, 15(10), 1857. <https://doi.org/10.3390/w15101857>
- Lingamdinne, L. P., Chang, Y. Y., Yang, J. K., Singh, J., Choi, E. H., Shiratani, M., and Attri, P. 2017. Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 307, 74-84. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.067>
- Marimón-Bolívar, W., and González, E. E. 2018. Green synthesis with enhanced magnetization and life cycle assessment of Fe₃O₄ nanoparticles. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 9, 58-66. <https://doi.org/10.1016/>

j.enmm.2017.12.003

Moazeni, K., Mirzaei, M., Baghdadi, M., and Torabian, A. 2023. Sequential treatment of textile industry wastewater using electrocoagulation and photo electro-fenton processes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(7), 413. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06406-5>

Mirzaei, M., Moazeni, K., Baghdadi, M., Aliasghar, A., and Mehrdadi, N. (2024). A hybrid process of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of paper wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05592-x>

Mousavi, S. M., Hashemi, S. A., Amani, A. M., Esmaeili, H., Ghasemi, Y., Babapoor, A., and Arjomand, O. 2018. Pb (II) removal from synthetic wastewater using Kombucha Scoby and graphene oxide/Fe₃O₄. *Physical Chemistry Research*, 6(4), 759-771. <https://doi.org/10.22036/pcr.2018.133392.1490>

Pelalak, R., Heidari, Z., Khatami, S. M., Kurniawan, T. A., Marjani, A., and Shirazian, S. 2021. Oak wood ash/GO/Fe₃O₄ adsorption efficiencies for cadmium and lead removal from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic evaluation. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(3), 102991. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.102991>

Poonam, Bharti, S.K., and Kumar, N., 2018. Kinetic study of lead (Pb²⁺) removal from battery manufacturing wastewater using bagasse biochar as biosorbent. *Applied Water Science*, 8(4), 1-13. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0765-z>

Pranudta, A., Chanthapon, N., Kidkhunthod, P., El-Moselhy, M. M., Nguyen, T. T., and Padungthong, S. 2021. Selective removal of Pb from lead-acid battery wastewater using hybrid gel cation exchanger loaded with hydrated iron oxide nanoparticles: fabrication, characterization, and pilot-scale validation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106282. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106282>

Prasad, C., Murthy, P. K., Krishna, R. H., Rao, R. S., Suneetha, V., and Venkateswarlu, P. 2017. Bio-inspired green synthesis of RGO/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using Murrayakoenigii leaves extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4374-4380. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.026>

Ribeiro, C., Scheufele, F.B., Espinoza-Quiñones, F.R., Módenes, A.N., Vieira, M.G.A., Kroumov, A.D., and Borba, C.E., 2018. A comprehensive evaluation of heavy metals removal from battery industry wastewaters by applying bio-residue, mineral and commercial adsorbent materials. *Journal of Materials Science*, 53(11), 7976-7995. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2150-6>

Roy, D., Neogi, S., and De, S., 2021. Adsorptive removal of heavy metals from battery industry

effluent using MOF incorporated polymeric beads: A combined experimental and modeling approach. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123624. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123624>

Shi, J., Teng, X., Suo, Q., Mojiri, A., Taghavijeloudar, M., and Rezaia, S. 2023. Novel magnetic polyethersulfone-polyethyleneimine-based microbeads for removal of lead ions from water: Kinetics and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*, 387, 122632. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122632>

Venkateswarlu, S., Kumar, B. N., Prathima, B., SubbaRao, Y., and Jyothi, N. V. V. 2019. A novel green synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanorods using Punica Granatum rind extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous environment. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(4), 588-596. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.09.006>

Wang, Z., Zhang, J., Wu, Q., Han, X., Zhang, M., Liu, W., Yao, X., Feng, J., Dong, S., and Sun, J., 2020. Magnetic supramolecular polymer: Ultrahigh and highly selective Pb (II) capture from aqueous solution and battery wastewater. *Chemosphere*, 248, 126042. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126042>

Xing, Y., Jin, Y. Y., Si, J. C., Peng, M. L., Wang, X. F., Chen, C., and Cui, Y. L. 2015. Controllable synthesis and characterization of Fe₃O₄/Au composite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 380, 150-156. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.060>

Xue, S., Fan, J., Wan, K., Wang, G., Xiao, Y., Bo, W., Gao, M., and Miao, Z., 2021a. Calcium-modified Fe₃O₄ nanoparticles encapsulated in humic acid for the efficient removal of heavy metals from wastewater. *Langmuir*, 37(37), 10994-11007. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01491>

Xue, S., Xiao, Y., Wang, G., Fan, J., Wan, K., He, Q., and Miao, Z. 2021b. Adsorption of heavy metals in water by modifying Fe₃O₄ nanoparticles with oxidized humic acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 616, 126333. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126333>

Zand, A. D., and Abyaneh, M. R. 2019. Equilibrium and kinetic studies in remediation of heavy metals in landfill leachate using wood-derived biochar. *Desalination and Water Treatment*, 141, 279-300. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23571>

Zhan, Y., Yang, F., Ye, Z., Zhang, J., Mao, Y., and Li, L. 2021. Extraction of proanthocyanidins from grape seeds and their protective effect on spinal cord injury in rats. *Food Science and Technology*, 42. <https://doi.org/10.1590/fst.44821>



*This page is intentionally
left blank.*