

Research Paper

Synthesis and characterization of magnetic core-shell nanoparticles decorated with theophylline molecules as an effective adsorbent for zinc removal from aqueous samples

Mohsen Esmaeilpour^{1*}, Milad Kazemnejadi², Majid Ghahraman Afshar¹, Hossein Ghaseminejad¹

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

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

Received: 2025/04/24

Accepted: 2025/06/09

Use your device to scan and read the article online



Keywords:

Solid phase extraction, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, theophylline, zinc ions, core-shell

Abstract

Introduction: In the present study, Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized using the co-precipitation method. Subsequently, due to the high surface activity of Fe_3O_4 nanoparticles and their solubility in acidic media, the surface of the nanoparticles was coated with a silica layer and core-shell particles of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ were obtained. Subsequently, the core-shell nanoparticles were functionalized with organic compounds and theophylline molecules. Finally, the theophylline-functionalized nanoparticles were used as an effective adsorbent for the adsorption of zinc ions from aqueous solutions.

Methods: The characteristics, size and morphology of the synthesized nanoparticles were determined using Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, nitrogen gas adsorption-desorption, vibrating sample magnetometer, thermal weighing analysis, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and particle size distribution. Subsequently, the synthesized nanoparticles were used as an adsorbent for the extraction of zinc ions from aqueous solutions and the parameters affecting the adsorption of the target ion were optimized.

Findings: The maximum adsorption capacity of the nano-adsorbent was achieved using 60 ml of zinc solution with an initial concentration of 32.7 mg/L, 21 mg of nano-adsorbent at pH 7 and a contact time of 25 minutes at ambient temperature. In addition, the synthetic nano-adsorbent has the ability to be recycled and reused in consecutive adsorption-desorption cycles for 7 times without serious reduction in adsorption activity.

Conclusion: Based on the results and considering the ideal properties of the synthetic nano-adsorbent such as high adsorption capacity and the ability to recover and reuse, the use of this nano-adsorbent in real water and wastewater samples for the removal of heavy metal ions is highly recommended.

Citation: Mohammad Razazi Boroujeni, Zahraa Salah Hadi Aljassar, Farhad Azimifar, Evaluation of tribological behavior of PEO composite coating containing SiO_2 particles on 7075 aluminum alloy, Quarterly Journal of New Materials. 2025; 15 (58):30-47

***Corresponding author:** Mohsen Esmaeilpour

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

Email: mesmaeilpour@nri.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1204827>

Extended Abstract

Introduction

In recent years, the discussion of water as one of the effective factors in creating sustainable development and controlling water resources has become a highly challenging issue due to the shortage of water resources in the world. Therefore, providing various implementation solutions in areas such as optimizing water consumption, modifying consumption patterns, wastewater treatment, and water recycling has been considered in order to overcome the water shortage crisis. In recent years, there has been a significant increase in environmental pollution caused by industrial activities and the production of heavy metals, and therefore the discussion of purifying and separating pollutants from water is considered as one of the basic solutions in controlling the water shortage crisis and preventing environmental hazards.

Heavy metals cause fundamental disturbances in the metabolism of living organisms, nucleic acids and proteins which poses serious problems and challenges to human health. Among the heavy metals, zinc ion indicates significant toxicity in high concentration. Among the complications caused by this metal are anemia, vomiting, fever, nausea, skin irritation, stomach pain and in some cases sudden death. The World Health Organization has reported the permissible concentration limit of this metal in drinking water as 3 mg/L considering its high sensitivity. Therefore, it is important to remove high concentrations of this metal from aquatic environments.

Nowadays, various methods such as adsorption, ion exchange, membrane separation, filtration, and coagulation are used to separate and remove pollutants from water. Among the mentioned methods, adsorption methods have attracted a lot of attention among researchers due to their advantages and features such as operational simplicity, recovery, cheapness, and simplicity.

Methodology

In the present work, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles were first synthesized and after functionalization with amine compounds, trichloro triazine and theophylline molecules, they were used as an effective adsorbent to remove zinc ions from aqueous solutions. The characteristics, morphology and size of the

synthetic nanoadsorbent were investigated and evaluated using techniques such as FT-IR, XRD, TEM, FE-SEM, DLS, BET, TGA, EDX and VSM. Afterwards, the effective parameters in adsorption such as adsorbent dosage, solution pH, adsorbent contact time and initial concentration of zinc ions were investigated and optimized in order to achieve optimal conditions for the adsorption process.

Findings and Discussion

Fourier transform infrared spectroscopy was used to investigate and evaluate the synthetic steps of the nanoparticles. In the FT-IR spectrum of the synthetic samples, the presence of O-H (stretching vibrations), O-H (bending vibrations) and Fe-O (stretching vibrations) peaks can be observed in the regions of about 3400 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} and 570 cm^{-1} , respectively. The presence of absorption peaks in the regions of 1100 and 800 cm^{-1} , which are assigned to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the Si-O-Si bond, respectively which indicate the successful coating of magnetite nanoparticles with a silica layer. For the core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles functionalized with theophylline molecules. The presence of absorption peaks at 3441 (O-H stretching vibrations), 2847 - 3047 (C-H stretching vibrations), 1717 (C=O stretching vibrations), 1662 , 1562 (C=N stretching vibrations), 1396 (CH_3 bending vibrations), 1288 (C-N stretching vibrations), 1104 (asymmetric Si-O-Si stretching vibrations) and 1571 cm^{-1} (Fe-O stretching vibrations) confirms the successful synthesis of these nanoparticles and the synthetic adsorbent. The optimization of the adsorbent dosage was investigated and evaluated in a range of 3-24 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT-Theophylline adsorbent and in 60 ml of zinc solution (initial concentration mmol/L0.5) at ambient temperature. As can be seen from the results, the adsorption of zinc ions increases with increasing adsorbent dosage. The maximum adsorption capacity of 93% occurs with the use of 21 mg of nanoadsorbent.

One of the effective parameters in the adsorption process of metal ions is the pH of the solution. Therefore, the effect of pH in a range of 3-8 in 60 ml of zinc solution (initial concentration mmol/L0.5) in the presence of 21

mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ nanoadsorbent and a contact time of 30 minutes was investigated. According to the result, as the pH increases to 7, the rate of absorption of zinc ions from the solution by the nanoadsorbent increases.

In order to optimize the initial concentration of zinc ions, experiments were performed in 60 mL of solution (concentration range 0.2-0.55 mmol/L) in the presence of 21 mg of synthetic nanosorbent at pH 7 and a contact time of 30 min. The results indicate that with increasing the initial concentration, the adsorption rate increases and the maximum adsorption capacity is observed at an initial concentration of 0.5 mmol/L for zinc ions. With increasing the initial concentration, the mass gradient between the nanoadsorbent and the metal solutions increases which leads to improved adsorption efficiency.

In order to optimize the contact time of the nanosorbent, 60 mL of zinc ion solution with an initial concentration of 0.5 mmol/L, 21 mg of nanosorbent at pH 7 and ambient temperature were used. The studies were performed in a time range of 5-30 min and the results indicate that with increasing the contact time, the adsorption rate of zinc ions increases. The best adsorption performance of the nanosorbent occurs within 25 minutes, which results in a maximum adsorption of 93% of the ions in the solution. A further increase in contact time 30 minutes may not have a significant effect on improving the adsorption performance of the nanoadsorbent.

Conclusion

In the present study, core-shell nanoparticles were synthesized using coprecipitation and Stöber methods and after functionalization with organic compounds and theophylline molecules, they were used as an effective and

powerful adsorbent for the adsorption of zinc ions from aqueous solutions. After determining the characteristics of the synthetic nanoadsorbent, optimization of the effective parameters in zinc adsorption such as adsorbent dosage, solution pH, adsorbent contact time and initial zinc concentration was performed. The results indicate that in the presence of 21 mg of nanoadsorbent and 60 mL of zinc solution (initial concentration of 0.5 mmol/L) at pH 7, the maximum adsorption of target ions is 93%. Moreover, the synthetic nanoadsorbent has significant advantages and features such as easy synthesis, high specific surface area, use of small amounts, high adsorption speed, excellent adsorption capacity, high coordination ability, and the ability to recycle and reuse in sequential adsorption-desorption processes without serious reduction in adsorption performance. Therefore, this synthetic nanosorbent has the ability to be used in the adsorption of heavy metal ions from water, wastewater and industrial effluents.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design experiments and perform: Ghahraman Afshar, corresponding: Esmailpour, performing: Ghaseminejad and writing draft: Kazemnejadi.

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

سنتز و تعیین مشخصه نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی تزئین شده با مولکول تتوفیلین به عنوان یک جاذب مؤثر در حذف یون‌های آبی

محسن اسماعیل‌پور^{۱*}، میلاد کاظم نژادی^۲، مجید قهرمان افشار^۱، حسین قاسمی نژاد^۱

۱. گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

۲. آزمایشگاه شیمی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

چکیده

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۱۹

مقدمه: در پژوهش حاضر نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز گردید. در ادامه به دلیل فعالیت سطحی بالای نانوذرات Fe_3O_4 و قابلیت انحلال آن در محیط‌های اسیدی، سطح نانوذرات با لایه سیلیکا پوشش داده شد و ذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ حاصل گردید. در ادامه نانوذرات هسته-پوسته با ترکیبات آلی و مولکول‌های تتوفیلین عاملدار گردید. در نهایت نانوذرات عاملدار شده با تتوفیلین به عنوان یک جاذب مؤثر در راستای جذب یون‌های آبی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفتند.

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



روش: تعیین مشخصه، اندازه و مورفولوژی نانوذرات سنتزی با استفاده از آنالیزهای طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری، پراش اشعه ایکس، جذب-و جذب گاز نیتروژن، مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش، آنالیز توزین حرارتی، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و توزیع اندازه ذرات انجام گرفت. در ادامه نانوذرات سنتز شده به عنوان جاذب استخراج یون روی از محلول‌های آبی بکار گرفته شد و پارامترهای مؤثر بر جذب یون هدف بهینه‌سازی گردید.

یافته‌ها: بیشینه ظرفیت جذبی نانوجاذب با استفاده از ۶۰ میلی‌لیتر محلول‌روی با غلظت اولیه ۳۲،۷۷ mg/L، ۲۱ میلی‌گرم نانوجاذب در pH ۷ و مدت زمان تماس ۲۵ دقیقه در دمای محیط استفاده حاصل گردید. علاوه بر این نانوجاذب سنتزی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-و جذب برای ۷ مرتبه را بدون کاهش جدی در فعالیت جذبی را دارا می‌باشد.

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج بدست آمده و با توجه به خواص ایده آل نانو جاذب سنتزی به شرح ظرفیت جذب بالا و همچنین قابلیت بازیابی و استفاده مجدد، کاربرد این نانو جاذب در نمونه‌های حقیقی آب و پساب به منظور حذف یون فلزات سنگین پیشنهاد می‌گردد.

واژه‌های کلیدی:

استخراج فاز جامد، $Fe_3O_4@SiO_2$ ، تتوفیلین، حذف مؤثر، یون‌های آبی، هسته-پوسته.

* نویسنده مسئول: محسن اسماعیل‌پور

نشانی: استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

پست الکترونیکی: mesmaeilpour@nri.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1204827>

۱- مقدمه

در سالیان اخیر بحث آب به عنوان یکی از عوامل مؤثر در ایجاد توسعه پایدار و کنترل منابع آبی با توجه به کمبود منابع آب در دنیا به شدت به یک مسأله چالشی تبدیل شده است. بنابراین ارائه راهکارهای اجرایی گوناگون در زمینه‌هایی نظیر بهینه‌سازی مصرف آب، اصلاح الگوی مصرف، تصفیه پساب و بازچرخانی آب به منظور غلبه بر بحران کم آبی مورد توجه قرار گرفته است. در سالیان اخیر افزایش چشمگیری در آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از فعالیت‌های صنعتی و تولید فلزات سنگین بوجود آمده است و از اینرو بحث تصفیه و جداسازی آلاینده‌ها از آب به عنوان یکی از راهکارهای اساسی در زمینه کنترل بحران کم آبی و جلوگیری از ایجاد خطرات زیست محیطی مطرح می‌باشد (۱-۳). فلزات سنگین منجر به ایجاد اختلالات اساسی در متابولیسم موجودات زنده، نوکلئیک اسیدها و پروتئین‌ها می‌شوند که سلامتی انسان‌ها را با معضلات و چالش‌های شدیدی روبرو می‌کند (۴-۶). از جمله فلزات سنگین که در غلظت‌های بالا سمیت قابل ملاحظه‌ای از خود نشان می‌دهد روی (Zn^{2+}) می‌باشد. از جمله عوارض ناشی از این فلز می‌توان به کم خونی، استفراغ، تب، حالت تهوع، سوزش پوستی، معده درد و در بعضی مواقع مرگ ناگهانی اشاره کرد. سازمان بهداشت جهانی حد مجاز غلظتی این فلز در آب آشامیدنی را با توجه به حساسیت بالا 3mg/L گزارش داده است و از اینرو حذف غلظت‌های بالای این فلز از محیط‌های آبی حائز اهمیت می‌باشد (۶-۹).

امروزه از روش‌های گوناگونی نظیر جذب، تبادل یونی، جداسازی غشایی، فیلتراسیون و انعقاد به منظور جداسازی و حذف آلاینده‌ها از آب استفاده می‌شود. از بین روش‌های عنوان شده، روش‌های جذبی بخاطر مزایا و ویژگی‌هایی از قبیل سادگی عملیاتی، امکان بازیابی، ارزانی و سادگی در بین محققان و پژوهشگران توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۱۰-۱۳).

در سالیان اخیر بکارگیری از نانوذرات با توجه به ویژگی‌های خارق‌العاده نظیر اثرات کوانتومی و سطح ویژه بالا به شدت کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های گوناگون نظیر جاذب‌ها، کاتالیست‌ها، الکترونیک و نوری پیدا کرده‌اند. از بین نانوذرات، اکسیدهای آهن بویژه نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) بخاطر ویژگی‌ها و خواص منحصر به فرد نظیر سمیت پایین، اندازه کوچک، سطح ویژه بالا، خواص مغناطش عالی و جداسازی مغناطیسی آسان مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (۱۴-۱۷). این نانوذرات در زمینه‌های گوناگون نظیر تصفیه آب و پساب، تصویربرداری سلولی، جاذب‌ها، کاتالیست‌ها، تبادل گرهای یونی، زیست پزشکی، سنسورهای گازی، گرما درمانی و داروسازی هدفمند مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۱۸-۲۱).

با این وجود با توجه به سطح ویژه و فعالیت سطحی بالای این نانوذرات، تمایل به تجمع، انباشتگی و کلوخه شدن بالا می‌باشد که منجر به کاهش فعالیت این نانوذرات می‌شود. همچنین محیط اسیدی منجر به تخریب و انحلال ساختاری و حضور اکسیژن هوا منجر به اکسید شدن این نانوذرات می‌شود. بنابراین بکارگیری از لایه‌های

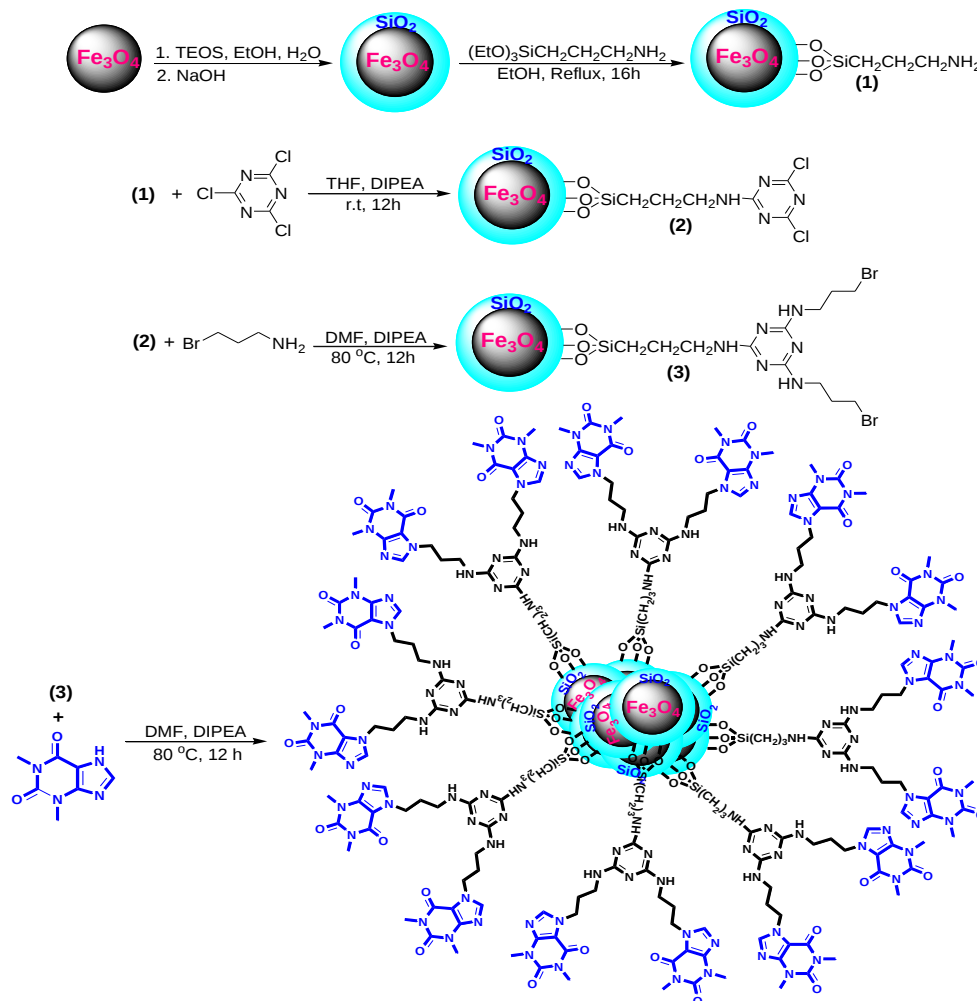
پوششی به منظور محافظت سطحی از این نانوذرات و جلوگیری از تجمع و کلوخه شدن لازم و ضروری می‌باشد. نانوذرات سیلیکا با توجه به گروه‌های اشباع هیدروکسی سطحی و قابلیت عامل‌دار شدن با ترکیبات آلی به عنوان یک پایدارکننده مهم و مؤثر شناخته می‌شود که از تجمع و انباشتگی نانوذرات Fe_3O_4 جلوگیری می‌نماید (۲۲-۲۴). در مطالعه با عنوان "استخراج و پیش تغلیظ مقادیر ناچیز یون های فلزی سنگین در نمونه های محیط زیستی با استفاده از استخراج فاز جامد مغناطیسی با نانوذرات اصلاح شده با بیسموتیول ۲ و تعیین میزان آن ها با دستگاه پلاسما جفت شده القائی-طیف سنجی نشر اتمی" سلیمان و همکاران در سال ۲۰۰۹ از نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با بیسموتیول II برای تعیین میزان یون های فلزی بهره بردند. اندازه گیری این یون ها با دستگاه طیف سنجی نشر اتمی-پلاسما جفت شده القائی صورت گرفت. این روش پیشنهادی برای اندازه گیری گونه های مود نظر در آب دریاچه و رودخانه بکار گرفته شد (۲۵). در سال ۲۰۱۳ سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی در استخراج و پیش تغلیظ یون های کادمیم، سرب، نیکل و روی را ارائه دادند. جاذب مورد نظر از ترکیب نانوذرات مغناطیسی با لیگاند دی تیزون و کمپلکس تری مزیک مس (II) به دست آمد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص ها در محدوده $0.12-1.2$ میکروگرم بر لیتر بود و انحراف استاندارد نسبی روش کمتر از $4/5$ به دست آمد. بیشینه ظرفیت جذب در محدوده $98-206$ میلی گرم بر گرم به دست آمد. در نهایت، جاذب مورد نظر به منظور استخراج و پیش تغلیظ سریع یون های مورد نظر در نمونه های حقیقی استفاده شد (۲۶).

همچنین در مطالعه دیگری تران و همکاران از نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با کیتوسان برای حذف یون های فلزی سنگین بهره بردند. طبق مدل ایزوترم لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب برای یون های فلزی سرب (II) و نیکل (II) در pH برابر با ۶ و در دمای اتاق به ترتیب $63/33$ و $52/55$ میلی گرم بر گرم بود. این مطالعه نشان می دهد که نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت می تواند به عنوان یک جاذب امیدوارکننده نه تنها برای سرب (II) و نیکل (II) ($pH=4-6$) بلکه برای سایر یون های فلزات سنگین در فناوری تصفیه فاضلاب عمل کند (۲۷).

بنابراین با توجه به اهمیت کاربرد نانوذرات مغناطیسی در فرایندهای جذب یون‌های فلزی، در کار حاضر در ابتدا نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ سنتز و پس از عامل‌دار شدن با ترکیبات آمینی، تری کلرو تری آزین و مولکول‌های تنوفیلین به عنوان یک جاذب مؤثر به منظور حذف یون‌های Zn^{2+} از محلول‌های آبی استفاده شدند (طرح ۱) (۲۸). تعیین مشخصه، مورفولوژی و اندازه نانوجاذب سنتزی با بکارگیری تکنیک‌هایی از قبیل FT-IR،

زمان تماس جاذب و غلظت اولیه یون Zn^{2+} به منظور دستیابی به شرایط بهینه فرایند جذبی انجام گرفت.

EDX، TGA، BET، DLS، FE-SEM، TEM، XRD و VSM مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. سپس بررسی و بهینه سازی پارمترهای مؤثر در جذب از قبیل دوز جاذب، pH محلول،



طرح ۱. فرایند سنتز و عامل دار شدن نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ با مولکول های تنوفیلین (۲۸)

خریداری شدند و بدون خالص سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند که به طور مبسوط در جدول ۱ ارائه شده اند.

۲- بخش تجربی

تمامی مواد شیمیایی مورد نیاز به منظور سنتز مرحله به مرحله جاذب از شرکت های مواد شیمیایی مرک و سیگما آلدريج

جدول ۱. مواد شیمیایی مورد استفاده

نام ماده	فرمول شیمیایی/خلوص (%)	شرکت تولید کننده
تترااتوکسی سیلان	$Si(OC_2H_5)_4 > 99\%$	مرک
آهن (II) کلرید	$FeCl_2 \cdot 4H_2O > 99\%$	مرک
آهن (III) کلرید	$FeCl_3 \cdot 6H_2O > 97\%$	مرک
اتانول	$C_2H_6O 96\%$	مرک
هگزامتیلن تترآمین	$C_6H_{12}N_4 99\%$	سیگما-آلدريج
۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان	$NH_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3 > 99\%$	مرک
سدیم هیدروکسید	$NaOH 99\%$	مرک
دی متیل فرمامید	$C_3H_7NO > 99\%$	مرک
هیدروکلریک اسید	$HCl 37\%$	مرک
تنوفیلین	$C_7H_8N_4O_2 > 99\%$	سیگما آلدريج

آب مقطر	H ₂ O	-
۳-برمو پروپیل آمین	C ₃ H ₈ BrN > ۹۸/	سیگما آلدریج
تری کلرو تری آزین	C ₃ Cl ₃ N ₃ ۹۹/	سیگما آلدریج
تتراهیدرو فوران	C ₄ H ₈ O > ۹۹/	سیگما آلدریج
پلی وینیل الکل	[CH ₂ CH(OH)] _n ۹۹/	مرک
دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین	C ₈ H ₁₉ N > ۹۹/	سیگما آلدریج

به منظور بررسی و ارزیابی ساختاری نانوذرات سنتزی از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل Bruker AXS D8-advance X-ray با تابش Cu K α در طول موج ۱٫۵۴۱۸ نانومتر استفاده شد. مورفولوژی نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و اندازه نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل فیلیپس EM208 مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی مراحل سنتزی نانوذرات با استفاده از طیف-سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مدل Shimadzu FT-IR 8300 انجام گرفت. به منظور بررسی تخلخل و سطح ویژه نانوذرات سنتزی از ایزوترم جذب-واحد نیتروژن (BET: Brunauer-Emmett-Teller) استفاده شد. بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات با استفاده از مغناطیس سنج نمونه مرتعش مدل Meghnatis Daghigh Kavir Co انجام گرفت. از دستگاه پراش انرژی اشعه ایکس (EDX, Philips scanning) به منظور بررسی نوع عناصر موجود در جاذب سنتزی استفاده شد. بررسی پایداری حرارتی نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه توزین حرارتی Perkin Elmer instrument در سرعت ۱۰°C/min و تحت گاز نیتروژن انجام گرفت. به منظور بررسی توزیع و میانگین اندازه ذرات از دستگاه DLS مدل HORIBA-LB550 استفاده شد. تعیین غلظت یون‌های Zn²⁺ با استفاده از پلاسما جفت شده القایی (ICP) انجام گرفت.

۲-۲- سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ عامل‌دار شده با

۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (۱) ۱ گرم نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول به مدت ۵ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. پس از پراکندگی ذرات، به آن ۰٫۲۵ میلی‌لیتر ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (۱ میلی‌مول) افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۶h تحت شرایط بازروانی و چرخش مکانیکی شدید قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ با بکارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب مقطر شسته و در نهایت به مدت ۶h در دمای ۸۰°C خشک گردید (۳۰).

۲-۳- سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ عامل‌دار شده با تری‌کلرو تری‌آزین (۲)

به منظور سنتز این نانوذرات، به ۱۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران (THF)، ۰٫۱۷ میلی‌لیتر دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین (۱ میلی‌مول)، (DIPEA)، ۰٫۱۸۵ گرم تری‌کلرو تری‌آزین (۱ میلی‌مول) و ۱ گرم نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ افزوده شد و مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۱۲h در معرض چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی Fe₃O₄@SiO₂-TCT با مگنت مغناطیسی جداسازی و با اتانول گرم چندین مرتبه شسته و در نهایت به مدت ۸h در دمای ۶۰°C خشک گردیدند.

۲-۴- سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-TCT عامل‌دار شده با ۳-برمو پروپیل آمین

به منظور سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-TCT-(CH₂)₃Br، به ۱۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید ۰٫۳۵ میلی‌لیتر دی‌ایزوپروپیل آمین (۲ میلی‌مول) و ۰٫۲۷ گرم ۳-برمو پروپیل آمین (۲ میلی‌مول) و ۱

۲-۱- سنتز نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی به مخلوطی از ۰٫۹ گرم FeCl₂·4H₂O (۴٫۵ میلی‌مول)، ۱٫۳ گرم FeCl₃·6H₂O (۴٫۸ میلی‌مول) و ۱ گرم پلی‌وینیل الکل ۱۵۰۰ (فعال‌کننده سطحی)، ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای ۸۰°C به مدت ۰٫۵h تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس به منظور افزایش pH به ۱۰ و تشکیل نانوذرات Fe₃O₄، قطره قطره هگزامیلین تترا آمین (HMTA) (۱ میلی‌لیتر) همراه با چرخش مکانیکی شدید به مخلوط واکنش افزوده شد. به منظور تشکیل نانوذرات مگنتیت این مخلوط در دمای ۶۰°C به مدت ۲h تحت گاز نیتروژن قرار گرفت. در نهایت نانوذرات سنتزی Fe₃O₄ چندین مرتبه با اتانول شسته و به مدت ۱۰h در دمای ۸۰°C خشک گردید (۲۸). سپس به ۰٫۵ گرم

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

در این معادله k_L ثابت لانگمویر، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی، q_e مقدار جذب تعادلی یون‌های فلزی، $q_{\max}$ ماکزیم ظرفیت جذب (mol/g)، $1/n$ و K_F مقادیر ثابت تجربی که بر فرآیند جذب اثرگذار هستند.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- تعیین مشخصه نانوجاذب سنتزی

۳-۱-۱- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری

به منظور بررسی و ارزیابی مراحل سنتزی نانوذرات مطابق با شکل ۱ از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) استفاده شد. در طیف FT-IR نمونه‌های سنتزی حضور پیک‌های O-H (ارتعاشات کششی)، O-H (ارتعاشات خمشی) و Fe-O (ارتعاشات کششی) به ترتیب در نواحی حدود 3400 cm^{-1} ، 1620 cm^{-1} و 570 cm^{-1} قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۱) (۳۱). حضور پیک‌های جذبی در نواحی 1100 cm^{-1} و 800 cm^{-1} که به ترتیب اختصاص به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند Si-O-Si دارند پوشش موفقیت‌آمیز نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا را نشان می‌دهند (۳۲). پدیدار شدن پیک‌های جذبی در نواحی 3170 cm^{-1} ، 3390 cm^{-1} (ارتعاشات کششی N-H)، $2986-2810 \text{ cm}^{-1}$ (ارتعاشات کششی C-H)، 1543 cm^{-1} (خمشی N-H)، 1489 cm^{-1} (ارتعاشات خمشی CH_2)، 1123 cm^{-1} (کششی نامتقارن Si-O-Si) و 576 cm^{-1} (ارتعاشات کششی Fe-O) مؤید عامل‌دار شدن نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ با ۳-آمینوپروپیل تری-اتوکسی سیلان می‌باشد (شکل ۱c). برای نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -TCT، حضور پیک‌های جدید در نواحی 1511 ، 1564 و 1711 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=N) و 1226 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-N) سنتز موفقیت‌آمیز این نانوذرات را نشان می‌دهد (شکل ۱d).

در طیف FT-IR نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -TCT پیک جذبی پیوند C-Cl (ارتعاشات کششی) با پیک قوی و پهن پیوند Si-O-Si (ارتعاشات کششی) همپوشانی کرده است. حضور پیک‌های جذبی در نواحی 1327 cm^{-1} و 583 cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند C-N و ارتعاشات کششی پیوند C-Br اختصاص دارند عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -TCT با مولکول‌های ۳-برموپروپیل آمین را نشان می‌دهند (شکل ۱e). برای نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با مولکول‌های تتوفیلین، حضور پیک‌های جذبی در نواحی 3441 (ارتعاشات کششی O-H)، $3047-2847$ (ارتعاشات کششی C-H)، 1717 (ارتعاشات کششی C=O)، 1662 ، 1562 (ارتعاشات کششی C=N)، 1396 (ارتعاشات خمشی CH_3)، 1288

گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -TCT افزوده شد و مخلوط حاصل در دمای 80°C به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی موردنظر با استفاده از یک مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول شسته و در نهایت به مدت ۶h در دمای 60°C خشک گردیدند.

۵-۲- سنتز نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -TCT-Theophylline

به منظور سنتز نانوجاذب، به مخلوطی از ۱۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فراماید، ۰.۳۶ گرم تتوفیلین (۲ میلی‌مول) و ۰.۳۷ گرم دی-ایزوپروپیل آمین (۲ میلی‌مول)، ۱ گرم نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -TCT-(CH_2)₃Br افزوده شد و مخلوط حاصل در دمای 80°C به مدت ۱۲h در معرض چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس رسوب نانوجاذب قهوه‌ای رنگ با بکارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و با اتانول گرم شسته شد. در نهایت نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -TCT-Theophylline به مدت ۶h در دمای 60°C خشک گردید.

۲-۶- ایزوترم‌های جذب

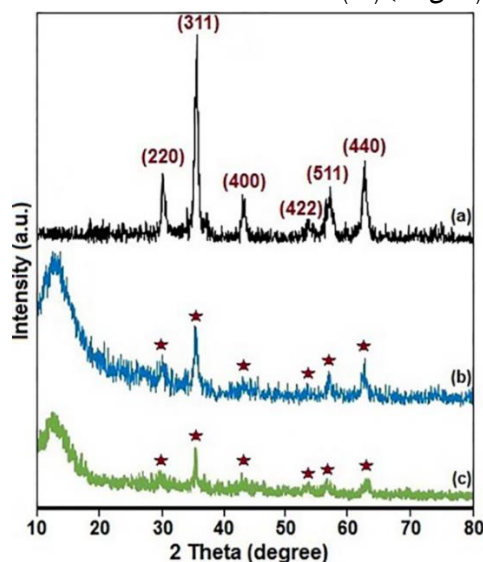
تأثیر دوز جاذب (۲۴-۳۴ میلی‌گرم)، pH (۳-۸)، غلظت اولیه Zn(II) برای $36-13 \text{ mg/L}$ در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه ایزوترم‌های جذب در غلظت اولیه 32.7 mg/L برای Zn(II) در pH=۷ انجام گرفت. برای بررسی ایزوترم‌های جذب از ۲۱ میلی‌گرم نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -TCT-Theophylline برای یون‌های Zn(II) استفاده شد و این سوسپانسیون‌ها به مدت ۲۵ دقیقه در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفتند تا به تعادل جذبی برسند. سپس نانوجاذب با بکارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و غلظت تعادلی یون‌های Zn(II) در سوسپانسیون با استفاده از آنالیز ICP-OES اندازه‌گیری شد. مقادیر جذب شده از هر یون q_e (mmol/g) با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

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

در این معادله W مقدار نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -TCT-Theophylline (گرم)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های نهایی و ابتدایی یون‌های فلزی (mmol/L) در محلول، V حجم محلول (لیتر) و q_e نشان‌دهنده ظرفیت جذب (mmol/g) می‌باشند. در پژوهش حاضر داده‌های تجربی با ایزوترم‌های لانگمویر و فرنلچ مطابق داده شدند. معادلات (۲) و (۳) به ترتیب فرم خطی ایزوترم‌های لانگمویر و فرنلچ را نشان می‌دهد.

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

از شدت پیک‌های پراش کاسته می‌شود. برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ پیک پهن در ناحیه $2\theta = 15^\circ - 25^\circ$ مرتبط با سیلیکات بی‌شکل مشاهده می‌شود که با افزایش عامل‌دار شدن نانوذرات این پیک پهن به سمت زوایای پایین‌تر شیف‌ت می‌کند که بدلیل تأثیرات برهمکنشی سیلیکات بی‌شکل و مولکول‌های آلی سطحی می‌باشد (شکل ۲c) (۲۸).

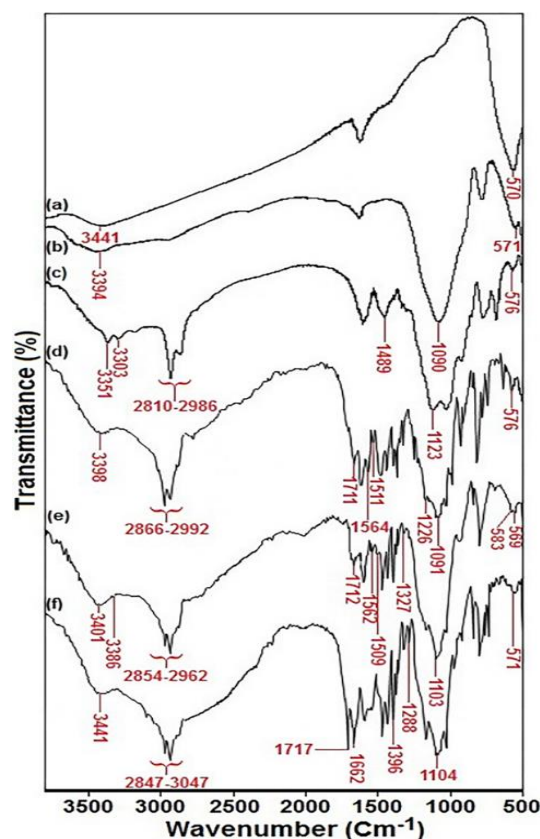


شکل ۲. پراش اشعه X نانوذرات سنتزی (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ (c) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ (۲۸).

۳-۱-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، روبشی و توزیع اندازه ذرات

تصاویر TEM نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ در شکل‌های ۳a-c نشان داده شده است. شکل ۳a تصویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 را با قطر میانگین حدود ۱۲ nm را نشان می‌دهد. براساس این تصویر کلوخه شدن در نانوذرات به وضوح مشخص می‌باشد. برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM، حضور لایه پوششی سیلیکا با ضخامت حدود ۵ nm را نشان می‌دهد (شکل ۳b) (۲۸). شکل ۳c تصویر TEM نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ با ساختار کروی و میانگین اندازه حدود ۳۰ nm را نشان می‌دهد. در این تصویر وجود لایه‌ای از ترکیبات آلی با رنگ خاکستری و ساختار هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ با رنگ سیاه به طور واضح مشخص می‌باشد (شکل ۳c). شکل‌های ۳d,e,f تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ را نشان می‌دهد. این تصاویر مورفولوژی کروی و پراکندگی خوب ذرات را نشان می‌دهد (۲۸).

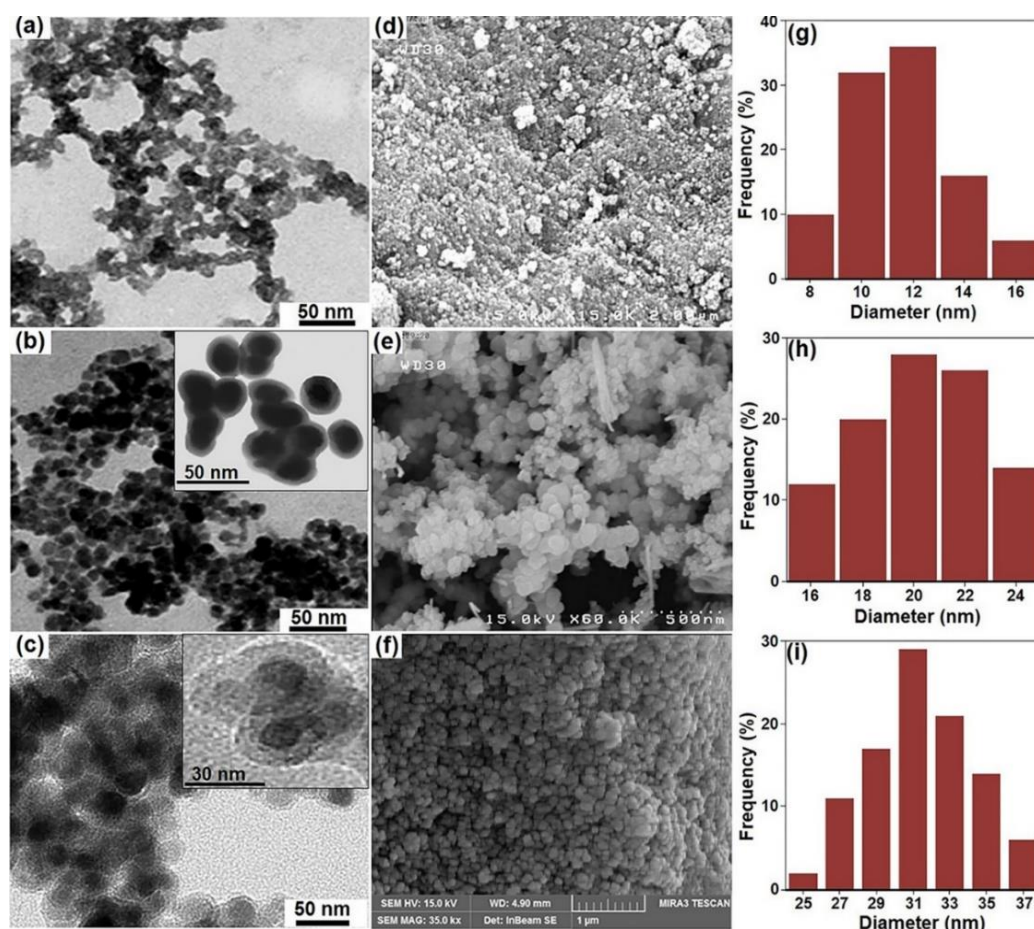
(ارتعاشات کششی C-N)، 1104 cm^{-1} (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si) و 571 cm^{-1} (ارتعاشات کششی Fe-O) سنتر موفقیت‌آمیز این نانوذرات و جاذب سنتزی را تأیید می‌کند (شکل ۱f) (۲۸).



شکل ۱. طیف FT-IR نانوذرات (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT}$ (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ (f) و $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ (۲۸).

۳-۱-۲- پراش اشعه ایکس

به منظور بررسی و ارزیابی ساختاری نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس استفاده شد. حضور شش پیک با اندیس‌های میلر (۴۴۰)، (۵۱۱)، (۴۲۲)، (۴۰۰)، (۳۱۱) و (۲۲۰) که به ترتیب اختصاص به زوایای پراش 62.6° ، 57.0° ، 53.4° ، 43.1° و 35.1° دارد در طیف پراش نانوذرات سنتزی قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۲). این نتایج تأییدکننده نانوذرات مگنتیت با ساختار اسپینل و فاز مکعبی می‌باشد (JCPDS No. 19-0629). نتایج پراش اشعه ایکس برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ نشان می‌دهد که تغییرات سطحی نانوذرات مگنتیت منجر به تغییر فاز نمی‌شود (شکل‌های ۲b,c). با افزایش عامل‌دار کردن نانوذرات مگنتیت با سیلیکا، ترکیبات آلی و مولکول‌های تنوفیلین



شکل ۳. تصاویر TEM نانوذرات (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$ و تصاویر FE-SEM نانوذرات (d) Fe_3O_4 (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$ و تصاویر DLS نانوذرات (g) Fe_3O_4 (h) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (i) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$

۴-۱-۳- جذب-وا جذب گاز نیتروژن

در راستای ارزیابی سطح ویژه و تخلخل ساختاری نانوذرات سنتزی از آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن (BET) استفاده شد. براساس نتایج حاصل از جدول ۱، ناحیه سطح ویژه برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$ به ترتیب برابر با ۴۸۰، ۴۳۰، ۳ و ۳۹۲، ۶ m^2/g می باشد. همچنین براساس معادله شرر اندازه ذرات مگنتیت محاسبه شده به ترتیب برابر با ۱۱، ۳۳ nm و ۱۲، ۶۴ nm می باشد (۲۸).

این تصاویر پوشش موفقیت آمیز نانوذرات مگنتیت با سیلیکا ترکیبات آلی را به همراه میانگین اندازه ذرات ۲۰ nm و ۳۰ nm برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ نشان می دهد. شکل های i-۳ تصاویر توزیع اندازه ذرات (DLS) برای نانوذرات سنتزی را نشان می دهد. براساس این آنالیز توزیع اندازه ذرات در ۱۲ nm، ۲۰ nm و ۳۱ nm به ترتیب برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و Fe_3O_4 Theophylline متمرکز شده است که این نتایج در توافق خوبی با اندازه ذرات در تصاویر TEM می باشد (۲۸).

جدول ۱. سطح ویژه و ساختار کریستالی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$ و Fe_3O_4 (۲۸)

نمونه	ساختار Fe_3O_4 کریستالی	ناحیه سطح ویژه ^a (مترمربع / گرم)	اندازه ذرات مغناطیسی (نانومتر)	
			XRDb	TEM ^c
Fe_3O_4	اسپینل مکعبی	۴۸۰	۱۱، ۳۳	۱۲
$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$	اسپینل مکعبی	۴۳۰، ۳	۱۲، ۶۴	۲۰
$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$	اسپینل مکعبی	۳۹۲، ۶	۱۴، ۸۲	۳۰

محاسبه شده با روش BJH

محاسبه شده با معادلات شرر براساس پراش اشعه X.

میانگین اندازه ذرات مشاهده شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

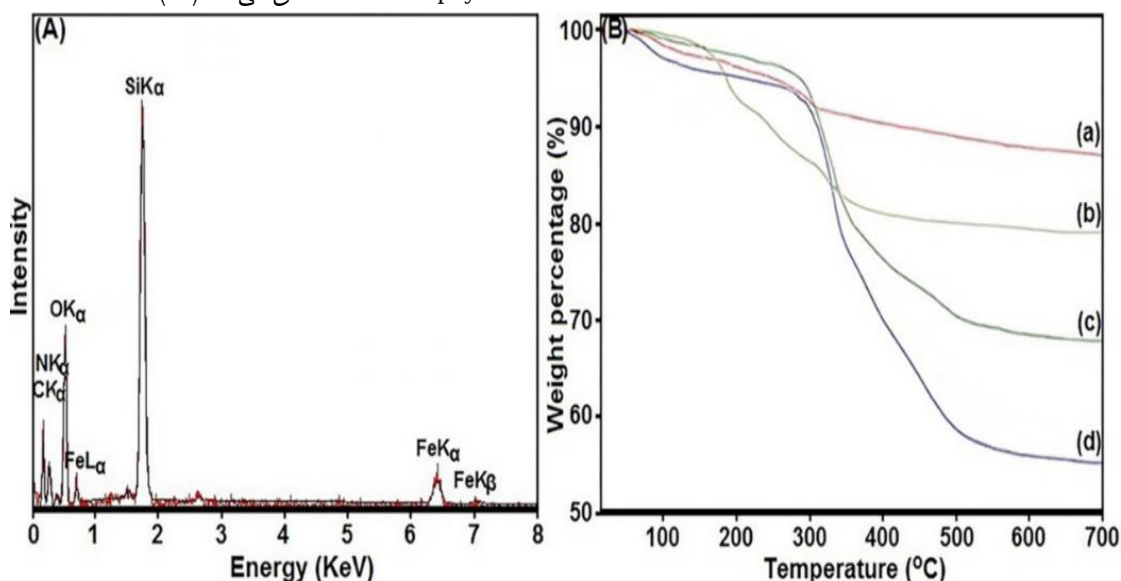
۳-۱-۵- پراش انرژی اشعه ایکس

حضور عناصر آهن، اکسیژن، سیلیس، نیتروژن و کربن در نانوجاذب سنتزی با استفاده از آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDX)، سنتر موفقیت‌آمیز این نانوذرات را تأیید می‌کند (شکل ۴A) (۲۸).

۳-۱-۶- آنالیز توزین حرارتی

به منظور بررسی و ارزیابی پایداری حرارتی نانوذرات سنتزی، آنالیز توزین حرارتی (TGA) با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ برای نانوذرات (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT}$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2)_3\text{Br}$ و (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$

TCT-Theophylline انجام گرفت. این آنالیز در دامنه دمایی $0-700^{\circ}\text{C}$ دو مرحله کاهش وزنی را نشان می‌دهد. کاهش وزنی اولیه در دامنه دمایی $50-150^{\circ}\text{C}$ مربوط به تبخیر حلال‌های آلی و آب و کاهش وزنی مرحله دوم به حذف ترکیبات آلی از سطح نانوذرات هسته-پوسته مرتبط می‌باشد (شکل ۴B). براساس آنالیز TGA نانوجاذب سنتزی در دامنه دمایی $150-670^{\circ}\text{C}$ یک کاهش وزنی 40.25% را نشان می‌دهد که اختصاص به تجزیه حرارتی ترکیبات آلی و مولکول‌های تیوفیلین از سطح نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ دارد (شکل ۴Bd). براساس این نتایج ماکزیمم کاهش وزنی در دمای 526°C برای نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ اتفاق می‌افتد (۲۸).

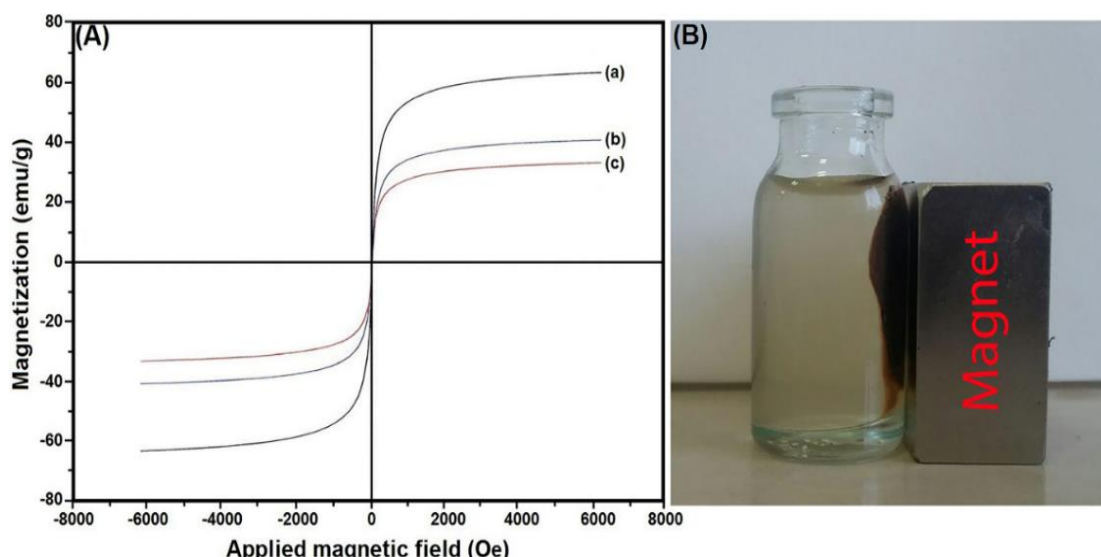


شکل ۴. آنالیز EDX نانوذرات (B) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ (A) آنالیز TGA نانوذرات (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT}$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2)_3\text{Br}$ و (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ (۲۸).

(۵b). برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ به دلیل افزایش مؤلفه‌های غیرمغناطیسی در ساختار، خلصت مغناطیسی در مقایسه با نانوذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ کاهش می‌یابد (شکل ۵c) (۲۸). با این وجود علی‌رغم کاهش مقدار مغناطش اشباع $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ این نانوذرات همچنان خلصت مغناطیسی مناسبی را از خود نشان داده و توانایی جداسازی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی را فراهم می‌سازند. جداسازی نانوجاذب با مگنت مغناطیسی در محلول اتانول بعد از مدت زمان ۲۰ ثانیه در شکل ۵B نشان داده شده است.

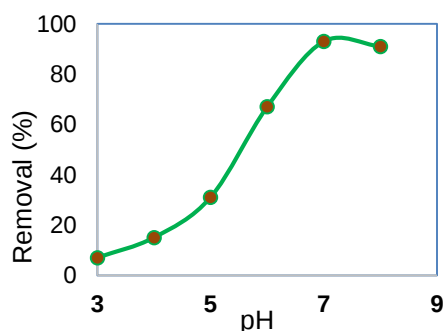
۳-۱-۷- مغناطیس سنج نمونه مرتعش

آنالیز مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) در دمای 300°K و در یک میدان مغناطیسی ۸ Koe به منظور بررسی خلصت مغناطش نانوذرات سنتزی انجام گرفت. براساس این آنالیز، مقدار مغناطش اشباع برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ به ترتیب برابر با ۶۴.۸، ۴۰.۳ و 32.1 emu/g می‌باشد (شکل ۵). با پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا و افزایش وزنی، کاهش در مقدار مغناطش اشباع نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ مشاهده می‌شود (شکل ۵).



شکل ۵. نمودارهای VSM نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ (B) جداسازی نانوجاذب با استفاده از مغنت مغناطیسی (۲۸)

محلول می‌باشد. از اینرو تأثیر pH در یک دامنه ۳-۸ در ۶۰ میلی‌لیتر محلول Zn^{2+} (غلظت اولیه ۲۹,۴mg/L) در حضور ۲۱ میلی‌گرم نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ و مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. مطابق با نمودار شکل ۷، با افزایش میزان pH تا ۷، میزان جذب یون‌های Zn^{2+} از محلول توسط نانوجاذب افزایش می‌یابد (۳۷).



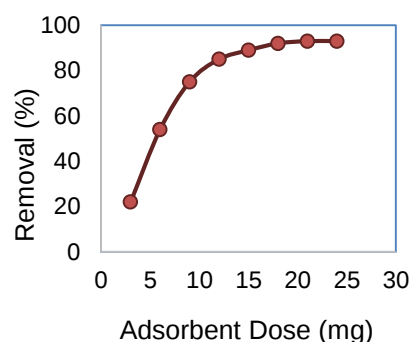
شکل ۷. تأثیر pH محلول بر میزان جذب یون‌های Zn^{2+} توسط نانوجاذب.

در pH های پایین و محیط‌های اسیدی، سایت‌های فعال جاذب از طریق پروتونه شدن غیرفعال شده و لذا توانایی جذب یون‌های هدف را از دست می‌دهند. با افزایش مقدار pH و فعال شده سایت‌ها و گروه‌های هترو اتمی سطحی میزان جذب افزایش پیدا می‌کند (۳۳). بنابراین بهترین عملکرد جاذب در جذب یون‌های Zn^{2+} در pH=۷ اتفاق می‌افتد. در pH های بالای ۸، یون‌های فلزی به صورت نمک‌های هیدروکسی رسوب می‌کنند که منجر به کاهش فرآیند جذبی توسط نانوجاذب خواهد شد. از اینرو با توجه به کاهش جذب در pH های بالاتر بررسی عملکرد جاذب در pH های بالاتر از ۸ انجام نگرفت.

۳-۲- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در بیشینه جذب

۳-۲-۱- تأثیر دوز جاذب

بهینه‌سازی دوز جاذب در یک دامنه مقداری ۳-۲۴ میلی‌گرم از جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ و در ۶۰ میلی‌لیتر محلول Zn^{2+} (غلظت اولیه ۲۹,۴mg/L) (۰,۴۵mmol/L) به مدت ۳۰ دقیقه و در دمای محیط مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. همانگونه که از شکل ۶ نمایان می‌باشد میزان جذب یون‌های Zn^{2+} با افزایش دوز جاذب افزایش می‌یابد. ماکزیم ظرفیت جذب (۹۴٪) با بکارگیری ۲۱ میلی‌گرم نانوجاذب اتفاق می‌افتد. با افزایش دوز جاذب تعداد سایت‌های فعال افزایش یافته که منجر به جذب میزان قابل ملاحظه‌ای از یون‌های Zn^{2+} خواهد شد. افزایش بیش از اندازه دوز جاذب (۲۴ میلی‌گرم) منجر به افزایش تجمع و کلوخه شدن نانوجاذب شده و با توجه به کاهش غلظت یون‌های Zn^{2+} منجر به افزایش بیشتر جذب یون‌های هدف نخواهد شد (۳۶).



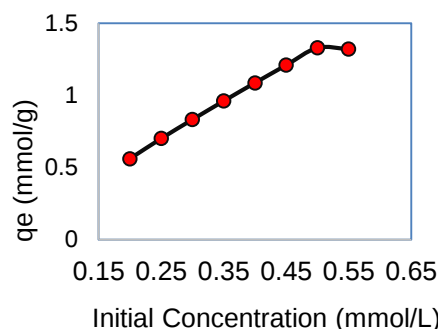
شکل ۶. بهینه‌سازی دوز نانوجاذب در حذف یون‌های Zn^{2+} .

۳-۲-۲- تأثیر میزان pH

یکی از پارامترهای مؤثر در فرایند جذب یون‌های فلزی، pH

۳-۲-۳- بهینه‌سازی غلظت اولیه یون‌های روی

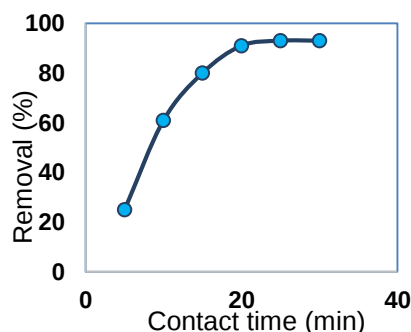
به منظور بهینه‌سازی غلظت اولیه یون‌های Zn^{2+} ، آزمایش‌ها در ۶۰ میلی‌لیتر محلول (دامنه غلظتی ۱۳-۳۶ mg/L) در حضور ۲۱ میلی‌گرم نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyllin$ در pH=۷ و مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه انجام گرفت. نتایج حاصل از نمودار شکل ۸ نشان‌دهنده آن است که با افزایش غلظت اولیه، میزان جذب افزایش یافته و ماکزیم ظرفیت جذب در غلظت اولیه ۳۲,۷mg/L برای یون‌های Zn^{2+} مشاهده می‌شود. با افزایش غلظت اولیه، شیب جرمی بین نانوجاذب و محلول‌های فلزی افزایش یافته که منجر به بهبود راندمان جذب می‌شود (۳۸).



شکل ۸. بهینه‌سازی غلظت اولیه یون‌های Zn^{2+} در حضور نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyllin$

۳-۲-۴- بهینه‌سازی زمان تماس نانوجاذب

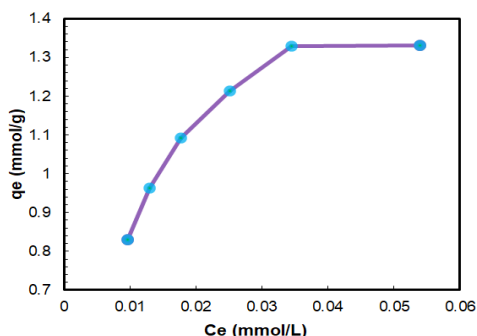
در راستای بهینه‌سازی زمان تماس نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyllin$ ، از ۶۰ میلی‌لیتر محلول یون Zn^{2+} (غلظت اولیه ۳۲,۷mg/L)، ۲۱ میلی‌گرم نانوجاذب در pH=۷ و دمای محیط استفاده شد. مطابق با نمودار شکل ۹، بررسی‌ها در یک دامنه زمانی ۳۰-۵ دقیقه انجام گرفت و نتایج نشان‌دهنده آن است که با افزایش زمان تماس، میزان جذب یون‌های Zn^{2+} افزایش می‌یابد. بهترین عملکرد جذبی نانوجاذب در مدت زمان ۲۵ دقیقه اتفاق می‌افتد که منجر به ماکزیم جذب ۹۳٪ یون‌های موجود در محلول می‌شود (۳۹). افزایش بیشتر زمان تماس (۳۰ دقیقه) تأثیر بسزایی در بهبود عملکرد جذبی نانوجاذب نخواهد داشت.



شکل ۹. بهینه‌سازی زمان تماس نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyllin$ در جذب یون‌های Zn^{2+}

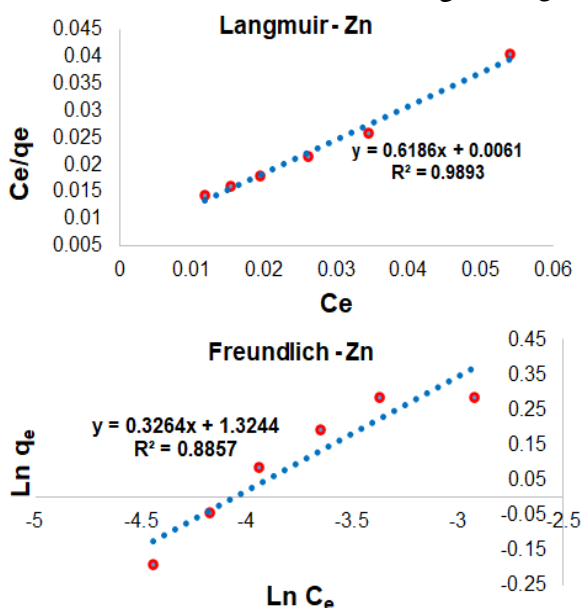
۳-۲-۵- ایزوترم‌های جذب

ایزوترم جذب یون‌های Zn^{2+} در حضور نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyllin$ در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. همانگونه که از نمودار مشخص می‌باشد با توجه به شیب تند اولیه، نانوجاذب تمایل بالایی به جذب یون‌های هدف دارند.



شکل ۱۰. ایزوترم‌های جذب یون‌های $Zn(II)$ توسط نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyllin$

به منظور بررسی و ارزیابی مکانیسم جذب، داده‌های تجربی با مدل‌های فروندلیچ و لانگمویر مطابقت داده شد که نتایج حاصل در شکل ۱۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱۱. منحنی‌های ایزوترم با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در جذب یون‌های $Zn(II)$

در جدول ۲ پارامترهای مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ آورده شده است. این نتایج حاکی از آن است که مقادیر R^2 در مدل ایزوترم لانگمویر (۰,۹۸۹) بالاتر از مدل فروندلیچ (۰,۸۸۶) می‌باشد که مؤید جذب تک لایه همگن یون‌ها بر روی سطح نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyllin$ می‌باشد. همچنین مطابق با جدول ۲ ماکزیم ظرفیت جذب یون‌های Zn برابر با ۱,۶۲ mmol/g می‌باشد.

جدول ۲. پارامترهای مدل‌های ایزوترم

فلز	مدل لانگمویر			مدل فرنرندلیچ		
	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	n	K_F (mmol/g)	R^2
Zn	۱,۶۱۶۵	۱۰۲,۰۴	۰,۹۸۹	۳,۰۶	۳,۷۶	۰,۸۸۶

قیاس با جاذب‌های دیگر قابل توجه می‌باشد. همچنین نانوجاذب سنتزی دارای ویژگی‌های بارزی نظیر سرعت جذب بالا، قدرت کنوردیناسیون بالا با یون‌های فلزی، استفاده از مقادیر کم، جداسازی آسان با میدان مغناطیسی و توانایی بکارگیری در فرایندهای متوالی جذب-واجذب بدون کاهش جدی در فعالیت جذبی را دارا می‌باشد. این ویژگی‌ها منجر به وجه تمایز نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline با جاذب‌های گوناگون در مقالات علمی شده است.

جدول ۳. مقایسه جذب یون‌های Zn^{2+} با جاذب‌های گوناگون.

جاذب	ظرفیت جذب $(mg/g)/Zn^{2+}$	مرجع
CNT	۱,۱	(۴۰)
Hydroxyapatite	۳۷,۵	(۴۱)
MWCNTs	۳۲,۷	(۴۲)
NiO-MgO SBNs	۳۷,۷	(۴۳)
Montmorillonite modified with SDS	۱۳,۲	(۴۴)
Dithiocarbamate -modified starch (DTCS)	۳۴,۲	(۴۵)
Nano -alumina material	۷۷,۵	(۴۶)
Natural (clinoptilolite) zeolites	۸,۷	(۴۷)
Palygorskite	۲,۴	(۴۸)
FAICS	۵۵,۵	(۴۹)
MnO ₂	۵۴,۵	(۵۰)
Magnetic chitosan	۶۱	(۵۱)
Iron-based magnetic particles loaded chitinous microcage	۴۸,۵	(۵۲)
$Fe_3O_4@APS@AA-co-CA$	۴۳,۴	(۵۳)
Cyshtcc- Fe_3O_4	۱۳,۶	(۵۴)
Natural bentonite (NB) coated with synthesized Fe_3O_4 NPs	۲۲,۵	(۵۵)
$Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-PVA	۹۷	(۵۶)
$Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline	۱۰۵,۶۸	کار حاضر

نشان می‌دهد. از اینرو با توجه به عملکرد عالی جاذب سنتزی در حذف یون‌های فلزی، این جاذب قابلیت بکارگیری در تصفیه پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی را دارا می‌باشد.

جدول ۴. آنالیز آب نمونه آب برج خنک‌کننده واحد ۴ بخار نیروگاه منتظر قائم.

مقدار	واحد	یون فلزی
۴۴	$\mu g/l$	مس (Cu)
۶۳	$\mu g/l$	آهن (Fe)
۲۴	$\mu g/l$	کروم (Cr)
۳۱	$\mu g/l$	روی (Zn)
۴۲	$\mu g/l$	نیکل (Ni)

۶-۲-۳- مقایسه نانوجاذب سنتزی با جاذب‌های مختلف در مقالات علمی

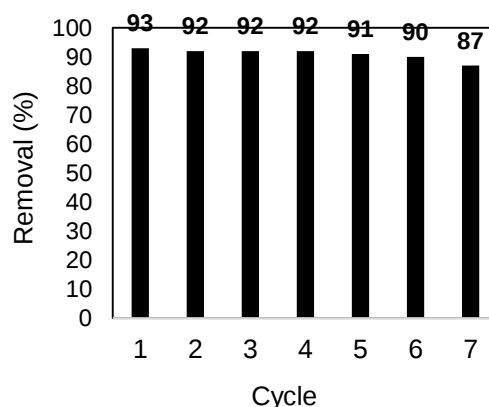
به منظور مقایسه جاذب سنتزی با دیگر جاذب‌ها در مقالات علمی، ماکزیم ظرفیت جذبی در حذف یون‌های Zn^{2+} مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳). براساس نتایج حاصل از جدول ۳، ماکزیم ظرفیت جذب یون‌های Zn^{2+} با نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline برابر با $105.68 mg/g$ می‌باشد که در

۷-۲-۳- تأثیر جاذب بر روی نمونه آب برج خنک‌کننده واحد بخار نیروگاه منتظر قائم

به منظور بررسی عملکرد نانوجاذب سنتزی در نمونه حقیقی، غلظت یون‌های فلزی در نمونه آب برج خنک‌کننده واحد ۴ نیروگاه منتظر قائم با استفاده از آنالیز ICP مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج آن در جدول ۴ نشان داده شده است. بدین منظور، ۲۱ میلی‌گرم نانوجاذب به ۶۰ میلی‌لیتر نمونه آب برج خنک‌کننده اضافه شد و به مدت ۲۵ دقیقه تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز ICP میزان جذب ۹۲٪، ۹۴٪، ۸۴٪، ۷۸٪ و ۹۱٪ را به ترتیب برای یون‌های روی، مس، آهن، کروم و نیکل

۸-۲-۳-قابلیت بازیابی جاذب

از جمله ویژگی‌های بارز و اساسی در انتخاب جاذب‌ها، قابلیت بازیافت، جنبه‌های اقتصادی، سازگاری با محیط زیست و شیمی سبز این ذرات می‌باشد. بازیافت و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب منجر به محقق شدن این مزایا خواهد شد. از اینرو پس از فرایند جذب یون‌های Zn^{2+} ، نانوجاذب با استفاده از یک مگنت مغناطیسی جداسازی و با HCl (۰,۱mol/L) شسته شد. پس از خشک شدن نانوجاذب در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، از این جاذب در فرایندهای متوالی جذب-واجذب بدون کاهش جدی در فعالیت و توانایی جذبی استفاده شد (شکل ۱۲). از جمله مزایای نانوجاذب سنتزی می‌توان به مواردی نظیر سرعت جذب عالی، مقادیر کم جاذب، ظرفیت جذبی بالا، پایداری حرارتی، توانایی بازیافت و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب بدون کاهش جدی در فعالیت اشاره کرد.



شکل ۱۲. قابلیت بازیافت و استفاده مجدد نانوجاذب در چرخه-های متوالی جذب-واجذب.

۴-نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ با بکارگیری روش‌های هم‌رسوبی و اشتوبر سنتز شدند و پس از عامل‌دار شدن با ترکیبات آلی و مولکولهای تنوفیلین به عنوان یک جاذب مؤثر و نیرومند به منظور جدی یون‌های Zn^{2+} از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفتند. پس از تعیین مشخصه نانوجاذب سنتزی، بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در جذب Zn^{2+} نظیر دوز جاذب، pH محلول، زمان تماس جاذب و غلظت اولیه Zn^{2+} انجام گرفت. نتایج حاکی از آن است که در حضور ۲۱ میلی‌گرم نانو جاذب و ۶۰ میلی‌لیتر محلول Zn^{2+} (غلظت اولیه ۳۲,۷ mg/L) در pH=۷، بیشینه جذب یون‌های هدف برابر با ۹۳٪ می‌باشد. همچنین نانوجاذب سنتزی دارای مزایا و ویژگی‌های قابل توجهی نظیر سنتز آسان، سطح ویژه بالا، استفاده از مقادیر کم، سرعت جذب بالا، ظرفیت جذب عالی، توانایی کتوردیناسیون بالا، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد در فرایندهای متوالی جذب-واجذب بدون کاهش جدی در عملکرد جذبی می‌باشد. از اینرو این نانوجاذب سنتزی توانایی استفاده در جذب یون‌های فلزی سنگین از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی را دارا می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله و پژوهش حاضر از حمایت‌های پژوهشگاه نیرو، همکاری و مساعدت دانشگاه گلستان و دانشگاه پیام نور استهبان مراتب قدردانی را به عمل می‌آورد.

References

1. Fang L, Xiao X, Kang R, Ren Z, Yu H, Pavlostathis SG, et al. Highly selective adsorption of antimonite by novel imprinted polymer with microdomain confinement effect. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2018;63(5):1513-23.
2. Kong D, Wang N, Qiao N, Wang Q, Wang Z, Zhou Z, et al. Facile preparation of ion-imprinted chitosan microspheres enwrapping Fe_3O_4 and graphene oxide by inverse suspension cross-linking for highly selective removal of copper (II). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017;5(۹):۷۴۰۱:۸.
3. Yang S, Qian J, Kuang L, Hua D. Ion-imprinted mesoporous silica for selective removal of uranium from highly acidic and radioactive effluent. *ACS applied materials & interfaces*. 2017;9(34):29337-44.

4. Li H, Jia Y, Chen Y, Ye Q, Xian L, Qian J. Amino-functionalized Yolk-shell Magnetic Silica Nanoparticles for the Selective Removal of Heavy Metal Ions. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2025:113535.
5. Asgharinezhad AA, Esmaeilpour M, Afshar MG. Synthesis of magnetic $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu(II) and Cd(II) ions removal from aqueous solution. *Chemical Papers*. 2024;78(6):3799-814.
6. Li J, Wang S, Zhu Q, Xu D, Wang Y, Zhang X, et al. L-arginine-enhanced PEI-based polyamide Nanofiltration membranes for efficient heavy metal ion removal. *Desalination*. 2025:118680.
7. Ghahraman Afshar M, Esmaeilpour M, Kazemnejadi M, Yousefpour A. $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles functionalized with glucosamine molecules as an effective and recyclable magnet

adsorbent to remove Zn^{2+} . Iranian Chemical Engineering Journal. 2024.

8. Ghahraman Afshar M, Esmaeilpour M, Larimi A, Asgharinezhad A. Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic Nanoabsorbent for Removing Zn^{2+} Ions from Aqueous Solutions. Iranian Chemical Engineering Journal. 2024.

9. He J, Chen JP. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. Bioresource technology. 2014;160:67-78.

10. Yu K, Yang L, Zhang S, Zhang N. Nanocellulose-based aerogels for the adsorption and removal of heavy-metal ions from wastewater: A review. Materials Today Communications. 2025:111744.

11. Esmaeilpour M, Ghahraman Afshar M, Noroozi Tisseh Z, Ghahremanzadeh R. Evaluation of the Performance of $MnFe_2O_4$ Nanoparticles Functionalized with N-Phosphonomethyl Amino Diacetic Acid as an Effective Magnetic Nanosorbent for the Removal of $Ni(II)$, $Pb(II)$, $V(V)$ Ions from Aqueous Solutions. Iranian Chemical Engineering Journal. 2023;22(130):90-104.

12. Yang J, Zhang X, Chen M, Huang Y, Tian B, Wang N, et al. Versatile hydrogen-bonded organic framework (HOF) platform for simultaneous detection and efficient removal of heavy metal ions. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2022;10(6):108983.

13. Gong W, Zheng K, Zhang C, Liu L, Shan Y, Yao J. Simultaneous and efficient removal of heavy metal ions and organophosphorus by amino-functionalized cellulose from complex aqueous media. Journal of Cleaner Production. 2022;367:133040.

14. Inaloo ID, Majnooni S, Eslahi H, Esmaeilpour M. N-Arylation of (hetero) arylamines using aryl sulfamates and carbamates via C-O bond activation enabled by a reusable and durable nickel (0) catalyst. New Journal of Chemistry. 2020;4(3):442-450.

15. Sardarian AR, Eslahi H, Esmaeilpour M. Green, cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized $Fe_3O_4@SiO_2$ by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst. Applied Organometallic Chemistry. 2019;33(7):e4856.

16. Zhou T, Zhan X, Diao K, Du J, Xu Y, Du J, et al. RGO loaded Fe_3O_4 strategy to construct high toughness PAM hydrogel for electromagnetic shielding. Progress in Organic Coatings. 2024;196:108750.

17. Khafoor AA, Karim AS, Sajadi SM. The effect of Alanine and Morine functional agents on antimicrobial potential of green synthesized $CuO@Fe_3O_4@Xanthan$ NCs using *Pteroccephalus*

nestorianus extract. Results in Chemistry. 2024;9:101625.

18. Esmaeilpour M, Zahmatkesh S, Fahimi N, Nosratabadi M. Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified $Fe_3O_4@SiO_2$ nanospheres as an efficient and magnetically separable catalyst for Suzuki and Sonogashira cross-coupling reactions. Applied Organometallic Chemistry. 2018;32(4):e4302.

19. Fang H, Meng F, Chen G, Wang L, Zhang S, Yan J, et al. Sandwich-structured Fe_3O_4 /graphene hybrid film for high-performance lithium-ion batteries. International Journal of Electrochemical Science. 2019;14(8):7937-7946.

20. Esmaeilpour M, Javidi J. $Fe_3O_4@SiO_2$ -imid-PMAn Magnetic Porous Nanosphere as Reusable Catalyst for Synthesis of Polysubstituted Quinolines under Solvent-free Conditions. Journal of the Chinese Chemical Society. 2015;62(4):328-34.

21. Wang L, Neoh KG, Kang E-T, Shuter B. Multifunctional polyglycerol-grafted $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles for targeting ovarian cancer cells. Biomaterials. 2011;32(8):2166-73.

22. Sardarian A, Kazemnejadi M, Esmaeilpour M. Functionalization of superparamagnetic $Fe_3O_4@SiO_2$ nanoparticles with a $Cu(II)$ binuclear Schiff base complex as an efficient and reusable nanomagnetic catalyst for N-arylation of α -amino acids and nitrogen-containing heterocycles with aryl halides. Applied Organometallic Chemistry. 2021;3:e6051.

23. Zhao L, Chi Y, Yuan Q, Li N, Yan W, Li X. Phosphotungstic acid anchored to amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous silica microspheres: A magnetically recoverable nanocomposite with enhanced photocatalytic activity. Journal of colloid and interface science. 2013;390(1):70-7.

24. Sardarian AR, Abbasi F, Esmaeilpour M. $Fe_3O_4@Zein$ nanocomposites decorated with copper (II) as an efficient, durable, and biocompatible reusable catalyst for click synthesis of novel fluorescent 1, 4-disubstituted-1, 2, 3-triazoles in water. Sustainable Chemistry and Pharmacy. 2023;36:101256.

25. Suleiman JS, Hu B, Peng H, Huang C. Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. Talanta. 2009;77(5):1579-1583.

26. Taghizadeh M, Asgharinezhad AA, Samkhaniyany N, Tadjarodi A, Abbaszadeh A, Pooladi M. Solid phase extraction of heavy metal ions based on a novel functionalized magnetic multi-walled carbon nanotube composite with the aid of experimental design methodology. Microchimica Acta. 2014; 181(5-6):597-605.

27. Tran HV, Tran LD, Nguyen T N, Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Materials. Science and Engineering: C*. 2010; 30(2), 304-310.
28. Esmailpour M, Sardarian AR, Firouzabad H, Theophylline Supported on Modified Silica-Coated Magnetite Nanoparticles as a Novel, Efficient, Reusable Catalyst in Green One-Pot Synthesis of Spirooxindoles and Phenazines, 2018; 3: 9236-9248
29. Larimi A, Esmailpour M, Ghahramanfarshar M, Faghihi M, Asgharinezhad A, EDTA-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanoadsorbent for divalent cadmium removal from aqueous solutions, 2021; 5: 95-106.
30. Esmailpour M, Zahmatkesh S, Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified Fe₃O₄@SiO₂: a highly stable and efficient magnetically recoverable catalyst for the Heck-Mizoroki coupling reactions, 2019; 49: 267-276.
31. Esmailpour M, Ghahraman Afshar M. Magnetic Nanoadsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions. *Applied Chemistry Today*. 2023;18(69):11-20.
32. Dindarloo Inaloo I, Majnooni S, Eslahi H, Esmailpour M. Nickel(II) nanoparticles immobilized on EDTA-modified Fe₃O₄@SiO₂ nanospheres as efficient and recyclable catalysts for ligand-free Suzuki-Miyaura coupling of aryl carbamates and sulfamates. *ACS omega*. 2020;5(13):7406-17.
33. Dindarloo Inaloo I, Majnooni S, Eslahi H, Esmailpour M. Air-Stable Fe₃O₄@SiO₂-EDTA-Ni(0) as an Efficient Recyclable Magnetic Nanocatalyst for Effective Suzuki-Miyaura and Heck Cross-Coupling via Aryl Sulfamates and Carbamates. *Applied Organometallic Chemistry*. 2020;34(8):e5662.
34. Mahmed N, Friman M, Hannula S-P. Phase transformation of iron oxide-silica coreshell structure during differential scanning calorimetry and pulsed electric current sintering processes: A comparison. *Materials Letters*. 2012;85:18-20.
35. Sardarian AR, Mohammadi F, Esmailpour M. Dendrimer-encapsulated copper(II) immobilized on Fe₃O₄@SiO₂ NPs: a robust recoverable catalyst for click synthesis of 1, 2, 3-triazole derivatives in water under mild conditions. *Research on Chemical Intermediates*. 2019;45:1437-56.
36. Asgharinezhad AA, Esmailpour M, Siavoshani AY. Extraction and preconcentration of Ni(ii), Pb(ii), and Cd(ii) ions using a nanocomposite of the type Fe₃O₄@ SiO₂@polypyrrole-polyaniline. *RSC advances*. 2022;12(30):19108-14.
37. Zhang F, Lan J, Zhao Z, Yang Y, Tan R, Song W. Removal of heavy metal ions from aqueous solution using Fe₃O₄-SiO₂-poly (1, 2-diaminobenzene) core-shell sub-micron particles. *Journal of colloid and interface science*. 2012;387(1):205-12.
38. Ebrahimzadeh H, Asgharinezhad AA, Tavassoli N, Sadeghi O, Amini MM, Kamarei F. Separation and spectrophotometric determination of very low levels of Cr(VI) in water samples by novel pyridine-functionalized mesoporous silica. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2012;92(4):509-21.
39. Jalilian N, Ebrahimzadeh H, Asgharinezhad AA, Molaei K. Extraction and determination of trace amounts of gold(III), palladium(II), platinum(II) and silver(I) with the aid of a magnetic nanosorbent made from Fe₃O₄-decorated and silica-coated graphene oxide modified with a polypyrrole-polythiophene copolymer. *Microchimica acta*. 2017;184:2191-200.
40. Soni S, Bajpai P, Mittal J, Arora C. Utilisation of cobalt doped Iron based MOF for enhanced removal and recovery of methylene blue dye from waste water. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;314:113642.
41. Mubarak NM, Alicia R, Abdullah E, Sahu J, Haslija AA, Tan J. Statistical optimization and kinetic studies on removal of Zn²⁺ using functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013;1(3):486-95.
42. Smiciklas I, Onjia A, Raičević S, Janačković Đ, Mitrić M. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *Journal of hazardous materials*. 2008;152(2):876-84.
43. Aamir Abbas I, Al-Amer AM, Laoui T, Al-Marri MJ, Nasser MS, Khraisheh M, et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications. *Separation and Purification Technology*. 2016;157:141-61.
44. Abuhatab S, El-Qanni A, Al-Qalaq H, Hmoudah M, Al-Zerei W. Effective adsorptive removal of Zn²⁺, Cu²⁺, and Cr³⁺ heavy metals from aqueous solutions using silica-based embedded with NiO and MgO nanoparticles. *Journal of Environmental Management*. 2020;268:110713.
45. Juang RS. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of hazardous materials*. 2002;92(3):315-26.
46. Xiang B, Fan W, Yi X, Wang Z, Gao F, Li Y, et al. Dithiocarbamate-modified starch derivatives with high heavy metal adsorption performance. *Carbohydrate polymers*. 2016;136:30-7.
47. Wang RY, Zhang W, Zhang Ly, Hua T, Tang G, Peng XQ, et al. Adsorption characteristics of Cu (II) and Zn (II) by nano-alumina material synthesized by the sol-gel method in batch mode. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26:1595-605.

48. Erdem E, Karapinar N, Donat R. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*. 2004;280(2):309-14.
49. Sheikhhosseini A, Shirvani M, Shariatmadari H. Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals. *Geoderma*. 2013;192:249-53.
50. Adamczuk A, Kołodyńska D. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on removal of chromium, copper, zinc and arsenic from aqueous solutions onto fly ash coated by chitosan. *Chemical Engineering Journal*. 2015;274:200-12.
51. Su Q, Pan B, Wan S, Zhang W, Lv L. Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water. *Journal of colloid and interface science*. 2010;349(2):607-12.
۴۶. Charpentier TV, Neville A, Lanigan JL, Barker R, Smith MJ, Richardson T. Preparation of magnetic carboxymethylchitosan nanoparticles for adsorption of heavy metal ions. *ACS omega*. 2016;1(1):77-83.
52. Sargin I, Arslan G, Kaya M. Production of magnetic chitinous microcages from ehippia of zooplankton *Daphnia longispina* and heavy metal removal studies. *Carbohydrate polymers*. 2019;207:200-10.
53. Ge F, Li M-M, Ye H, Zhao B-X. Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;211:366-72.
54. Song X, Li L, Zhou L, Chen P. Magnetic thiolated/quaternized-chitosan composites design and application for various heavy metal ions removal, including cation and anion. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018; 136:581-592.
55. Abed Mohammed A, Brouers F, Samaka IS, Al-Musawi TJ, Role of Fe_3O_4 magnetite nanoparticles used to coat bentonite in zinc(II) ions sequestration, *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Managemen*, 2018; 10:17-27.
56. Esmaeilpour M, Ghahraman Afshar M, Asgharinezhad AA, Larimi A, Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic Nanoadsorbent for Removing Zn^{2+} Ions from Aqueous Solutions, *Journal of Iranian Chemical Engineering*. 2024.