

Theophylline-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles: synthesis, characterization and application as cadmium ion removal adsorbent

Hossein Hamidavi¹, Majid Ghahraman Afshar*², Abbas Maleki¹, Niloufar BahramiPanah¹

¹Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran

²Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

Abstract

In this study, Fe₃O₄ nanoparticles are first synthesized using the co-precipitation method. Afterwards, the surface coating of iron oxide nanoparticles is performed to synthesize core-shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles using the Stöber method by tetraethoxysilane as a silica source. After functionalization of Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles with theophylline molecules, the synthesized nanoparticles are used as an effective adsorbent to remove cadmium ions from aqueous solutions. Particle size, morphology, magnetic properties, structural properties and surface functional groups are investigated using TEM, FE-SEM, VSM, BET, TGA, EDX, XRD and FT-IR. Finally, the effect of various amounts of adsorbent, contact time, pH and initial concentration of cadmium on the adsorption are investigated. The results of optimization of effective parameters at ambient temperature in the presence of 20 mg of adsorbent dose, pH 7 in 50 mL of solution with an initial concentration of 0.3 mmol/L for a contact time of 25 min resulted in 93.3 mg/g of cadmium adsorption. Moreover, the synthetic nanoadsorbent has the ability to be recovered and reused in successive adsorption-desorption cycles without serious reduction in functional activity.

Keywords: Fe₃O₄@SiO₂ nanostructure, theophylline, surface adsorption, cadmium ion, magnetic separation, solid phase extraction.

نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با تئوفیلین: سنتز، تعیین مشخصه و کاربرد به عنوان جاذب

حذف یون کادمیوم

حسین حمیدآوی^۱، مجید قهرمان افشار*^۲، عباس ملکی^۱، نیلوفر بهرامی پناه

^۱گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۲گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده

در این پژوهش، در ابتدا نانوذرات Fe_3O_4 با بکارگیری روش هم‌سوی سنتز شدند. سپس با استفاده از روش اشتوبر و تتراتوکسی سیلان به عنوان منبع سیلیکا، پوشش سطحی نانوذرات اکسید آهن به منظور سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ انجام گرفت. پس از عامل دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ با مولکول‌های تئوفیلین، نانوذرات سنتزی به عنوان یک جاذب موثر به منظور حذف یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی استفاده شد. بررسی اندازه ذرات، مورفولوژی، خواص مغناطیسی، ساختاری و ویژگی‌های گروه‌های عاملی سطحی با بکارگیری TEM، FE-SEM، VSM، BET، TGA، EDX، XRD و FT-IR انجام گرفت. سپس تأثیر مقادیر مختلف جاذب، زمان تماس جاذب، pH و غلظت اولیه یون کادمیوم بر میزان جذب از محلول‌های آبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. نتایج بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در دمای محیط در حضور ۲۰ mg دوز جاذب، pH ۷ در ۵۰ mL محلول با غلظت اولیه ۰/۳ mmol/L در مدت زمان تماس ۲۵ min منجر به جذب ۹۳،۳ mg/g یون کادمیوم می‌شود. همچنین نانوجاذب سنتزی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب را بدون کاهش جدی در فعالیت عملکردی را دارا می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، تئوفیلین، جذب سطحی، یون کادمیوم، جداسازی مغناطیسی، استخراج فاز جامد.

۱. مقدمه

یون‌های فلزی سنگین بدلیل پایداری بالا و قابلیت تجمع زیستی در مواد غذایی خطرات اساسی برای موجودات زنده و سلامتی انسان‌ها ایجاد می‌کنند. این فلزات حتی در غلظت‌های پایین نیز سرطان‌زا و سمی هستند و مشکلات اساسی را ایجاد می‌کنند و از اینرو به شدت توسط جامعه جهانی را به خود جلب کرده‌اند. این فلزات به وفور در پساب‌های صنعتی و فاضلاب‌های کارخانجات شیمیایی نظیر پتروشیمی‌ها، صنعت نفت، پالایشگاه‌ها،

کودسازی و تهیه خمیر دندان وجود داشته که منجر به تأثیرات قابل ملاحظه‌ای و شگرفی بر محیط پیرامون خود خواهند گذاشت [۵-۱۱].

از جمله فلزات سنگین که سمیت بالا و اثرات مخربی بر سلامتی انسان‌ها دارد، کادمیوم می‌باشد. این فلز می‌تواند منجر به عوارضی از قبیل افزایش فشار خون، گرفتگی عضله، اختلالات کبدی، نقص در اسکلت‌بندی و آسیب به استخوان‌ها شود. فلز کادمیوم در فاضلاب‌ها و پساب‌های صنایعی از قبیل صنایع تولید رنگ، تثبیت‌کننده‌ها، آبکاری فلزات، باتری‌سازی، معدن‌کاری و تهیه کودهای فسفاته یافت می‌شوند. از اینرو در سالیان اخیر توجهات به سمت بازیابی این فلزات سنگین از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی با بکارگیری روش‌های الکترو شیمیایی، تبادل یونی، اسمز معکوس، جذب، فرایندهای غشایی، تبخیر، انعقاد و ته‌نشینی افزایش یافته است [۱۰-۶].

از بین این روش‌ها استفاده از تکنیک‌های جذبی بدلیل عملکرد آسان، مصرف انرژی کم، نگهداری ساده، کارایی ساده، هزینه پایین و ظرفیت جذب بالا در راستای حذف یون‌های فلزی سنگین از پساب‌های صنعتی به شدت افزایش یافته است. در تکنیک‌های جذبی، حضور گروه‌های عاملی در جاذب‌ها نقش مهمی در ایجاد کمپلکس‌های شیمیایی بین یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی دارند. بسیاری از جاذب‌های مورد استفاده نظیر سیلیکا، رزین‌های تبادل یونی، کربن فعال، رس‌ها و ژئولیت‌ها دارای معایبی از قبیل زمان جذب بالا، گزینش‌پذیری پایین، ناپایداری مکانیکی و حرارتی و ظرفیت جذب پایین می‌باشند [۱۵-۱۱].

از اینرو استفاده و بکارگیری از جاذب‌های با عملکرد بالا که معایب جاذب‌های ذکر شده را نداشته باشد به شدت مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین در سال‌های اخیر از نانوجاذب‌های اکسید آهن عامل‌دار شده به عنوان یک گزینه مناسب و کارآمد به منظور جذب یون‌های فلزی سنگین از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی استفاده شده است [۲۱-۱۶].

از میان اکسیدهای آهن، استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 به دلیل کاربردهای گسترده در زمینه‌های گوناگون و ویژگی‌های بارز نظیر خواص سوپرپارامغناطیس، سازگاری زیستی، نسبت سطح به حجم بالا، سمیت پایین توجهات بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. در سالیان اخیر بکارگیری از نانوذرات Fe_3O_4 در زمینه‌هایی از قبیل ژن درمانی هدفمند، رها سازی دارو، ذخیره سازی داده‌ها، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی، زیست پزشکی، سنسورهای زیستی، رفتار هایپرترمی سلول‌های سرطانی، جاذب‌ها و کاتالیست‌ها به شدت مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۷؛ ۲۵-۲۲].

جدا سازی مغناطیسی آسان نانوذرات Fe_3O_4 به عنوان یک جایگزین آسان و مؤثر برای روش‌های فیلتراسیون و سانتریفیوژ می‌باشد. با این وجود این نانوذرات در محیط‌های اسیدی تخریب شده و با گذشت زمان تجمع، کلوخه شدن و انباشتگی در این ذرات اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر، نانوذرات مگنتیت در حضور اکسیژن اتمسفر

اکسید شده که منجر به کاهش خواص مغناطش و تغییر ساختاری خواهد شد. یکی از روش‌ها به منظور ممانعت از این مشکلات، استفاده از پوشش‌هایی از قبیل ترکیبات کربنی، مواد معدنی (فلزات گرانبها، سیلیکا) و ترکیبات آلی (سورفاکتانت‌ها و پلیمرها) می‌باشد [۲۶-۲۹].

از بین این لایه‌های پوششی پایدارکننده، استفاده از سیلیکا که از تجمع ذرات و تماس بین ذرات جلوگیری می‌کند توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. حضور این لایه‌های پوششی سیلیکاتی، امکان عامل‌دار کردن آسان ترکیبات آلی را بدلیل حضور گروه‌های هیدروکسی آزاد سطحی فراهم می‌سازد [۳۰-۳۴].

سطح Fe_3O_4 بسیار فعال است و روی آن گروه عاملی به منظور جذب فلز وجود ندارد. فعالیت بالای این ساختار منجر به تجمع ذرات کنار یکدیگر می‌گردد که این فرایند می‌بایست بازداری گردد. به منظور کاهش فعالیت سطحی و حفاظت از خوردگی اسیدی و قلیایی، لایه سیلیکا روی سطح ذرات نانومگنتیک پوشش داده می‌گردد و ساختار هسته-پوسته ایجاد می‌گردد. ساختار هسته-پوسته فاقد گروه‌های عاملی جذب فلزات سنگین می‌باشد. از سوی دیگر اگر ساختارهای بزرگ و پیچیده لیگاندهای بزرگ آلی روی ساختار هسته-پوسته قرار گیرد، مزاحمت فضائی بالای ایجاد شده اتصال تعداد زیاد لیگاند را کاهش می‌دهد. لذا در ابتدا روی ساختار هسته-پوسته بازوها قرار می‌گیرند تا از ممانعت فضائی جلوگیری کنند و در ادامه به هر بازو دو شاخه، دو مولکول تئوفیلین متصل می‌گردد. انجام این فرایند باعث می‌گردد که ازدحام فضائی اتصال مولکولهای بزرگ تئوفیلین به سطح ساختار به حداقل مقدار خود برسد و بیشترین تعداد ممکن مولکولهای تئوفیلین روی ساختار قرار گیرند.

از اینرو در کار حاضر، ابتدا نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شدند. سپس با بکارگیری روش اشتوبر پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا و سنتز موفقیت‌آمیز $Fe_3O_4@SiO_2$ انجام گرفت. سپس عامل‌دار شدن این نانوذرات با مولکول‌های تئوفیلین انجام گرفت (طرح ۱) و بررسی خصوصیات و ویژگی‌های ساختاری، اندازه ذرات و مورفولوژی این نانوجاذب با بکارگیری تکنیک‌های FT-IR، XRD، TEM، FE-SEM، VSM، EDX، DLS و TGA صورت پذیرفت. سپس بررسی و ارزیابی عملکرد جذبی با بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر جذب نظیر دوز جاذب، زمان تماس جاذب، pH و استفاده در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب انجام گرفت.

۲. بخش تجربی

۲.۱. تجهیزات و مواد

حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز سنتز نانوجاذب و فرایند جذب یون فلزی از شرکت مرک خریداری شدند (جدول شماره ۱). بررسی و مطالعه مورفولوژی نانوذرات سنتزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل

Hitachi S-4160 انجام گرفت. بررسی توزیع اندازه ذرات سنتزی با استفاده از دستگاه HORIBA-LB550 انجام گرفت. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل فیلیپس EM208 به منظور بررسی اندازه ذرات استفاده شد. بررسی ساختار نانوذرات با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) در دامنه $2\theta = 10-80^\circ$ با دستگاه Bruker AXS D8 و تابش $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{nm}$) انجام گرفت. بررسی مراحل سنتزی نانوجاذب و تأیید ساختاری با طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و دستگاه مدل Shimadzu FT-IR 8300 انجام گرفت. بررسی خواص مغناطش نانوذرات سنتزی با مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل BHV-55 انجام گرفت. از دستگاه توزین حرارتی (TGA) مدل Perkin Elmer به منظور بررسی پایداری حرارتی نمونه‌های سنتزی در یک سرعت حرارتی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و در بازه دمایی $50-800^\circ\text{C}$ استفاده شد. از دستگاه طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مدل Philips scanning به منظور ارزیابی نوع و درصد وزنی عناصر استفاده شد. بررسی تخلخل و سطح ویژه نانوذرات سنتزی با استفاده از جذب-واجذب نیتروژن و روش BET انجام گرفت. تعیین غلظت یون‌های فلزی در محلول با استفاده از پلاسما ی جفت شده القایی (ICP) انجام گرفت.

جدول ۱: مواد شیمیایی مورد استفاده.

Table 1: All used chemicals.

Name	Chemical formula	Purity/ %	Company
etraethoxysilane	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	99	Merck
Ferro chloride	$\text{FeCl}_2.4\text{H}_2\text{O}$	99	Merck
Ferric chloride	$\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$	97	Merck
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	96	Merck
Hexa methylene tetra amine	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	99	Sigma-Aldrich
3-Amino propyl teriethoxy silane	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	99	Merck
Sodium hydroxide	NaOH	99	Merck
Dimethyl formaldehyde	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	99	Merck
Hydrochloric acid	HCl	37	Merck
Theophylline	$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$	99	Sigma-Aldrich
Distilled water	H_2O	-	-
3-Bromopropylamine	$\text{C}_3\text{H}_8\text{BrN}$	98	Sigma-Aldrich
Tri chloro triazine	$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$	99	Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	99	Sigma-Aldrich
Polyvinyl alcohol	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$	99	Merck
Di isopropyl ethyl amine	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$	99	Sigma-Aldrich

۲,۲. سنتز نانو ساختار

۱,۲,۲. سنتز نانوساختار Fe_3O_4

به منظور سنتز نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) از روش هم‌رسوبی استفاده شد. بدین منظور در ابتدا به ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر، ۱ گرم پلی‌وینیل‌الکل ۱۵۰۰۰، ۰,۹ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۴,۵ میلی‌مول) و ۱,۳ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۴,۸ میلی‌مول) اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای $80^\circ C$ تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس به این مخلوط هگزامتیلن تترآمین (1 mol/L , HMTA) قطره به قطره افزوده شد تا هنگامی که مقدار pH به ۱۰ برسد. سپس نانوذرات Fe_3O_4 سیاه رنگ سنتزی به مدت ۲ ساعت در دمای $60^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به منظور تکمیل واکنش در معرض چرخش مکانیکی قرار گرفت. در نهایت این نانوذرات سنتزی با مگنت مغناطیسی جدا سازی، ۳ مرتبه با اتانول شسته (هر مرتبه ۱۰ میلی‌لیتر) و در نهایت در دمای $80^\circ C$ درجه سانتی‌گراد خشک شد [۳۵].

۲,۲,۲. سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$

به ۰,۵ گرم Fe_3O_4 ، ۵ میلی‌لیتر آب مقطر، ۵۰ میلی‌لیتر اتانول و ۰,۲ میلی‌لیتر تترااتوکسی سیلان (TEOS) افزوده شد. سپس به این مخلوط ۱۰% W/W NaOH (۵ میلی‌لیتر) قطره به قطره اضافه شد و به مدت ۰,۵ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2$ با مگنت مغناطیسی جدا سازی و سه مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته و در نهایت در دمای $80^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شدند [۳۶].

۳,۲,۲. سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (۱)

۱ گرم نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ به ۱۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و این ذرات به مدت ۵ دقیقه تحت تأثیر امواج فراصوت با توان ۲۰۰ وات در دمای $120^\circ C$ درجه سانتی‌گراد پراکنده شدند. سپس به این مخلوط ۰,۲۵ میلی‌لیتر ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان (۱ میلی‌مول) افزوده و به مدت ۱۶ ساعت تحت شرایط رفلکس و در معرض چرخش مکانیکی شدید قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ با مگنت مغناطیسی جدا سازی و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته و در نهایت به مدت ۶ ساعت در دمای $80^\circ C$ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند.

۴,۲,۲. سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ عامل‌دار شده با تری‌کلرو تری‌آزین (۲)

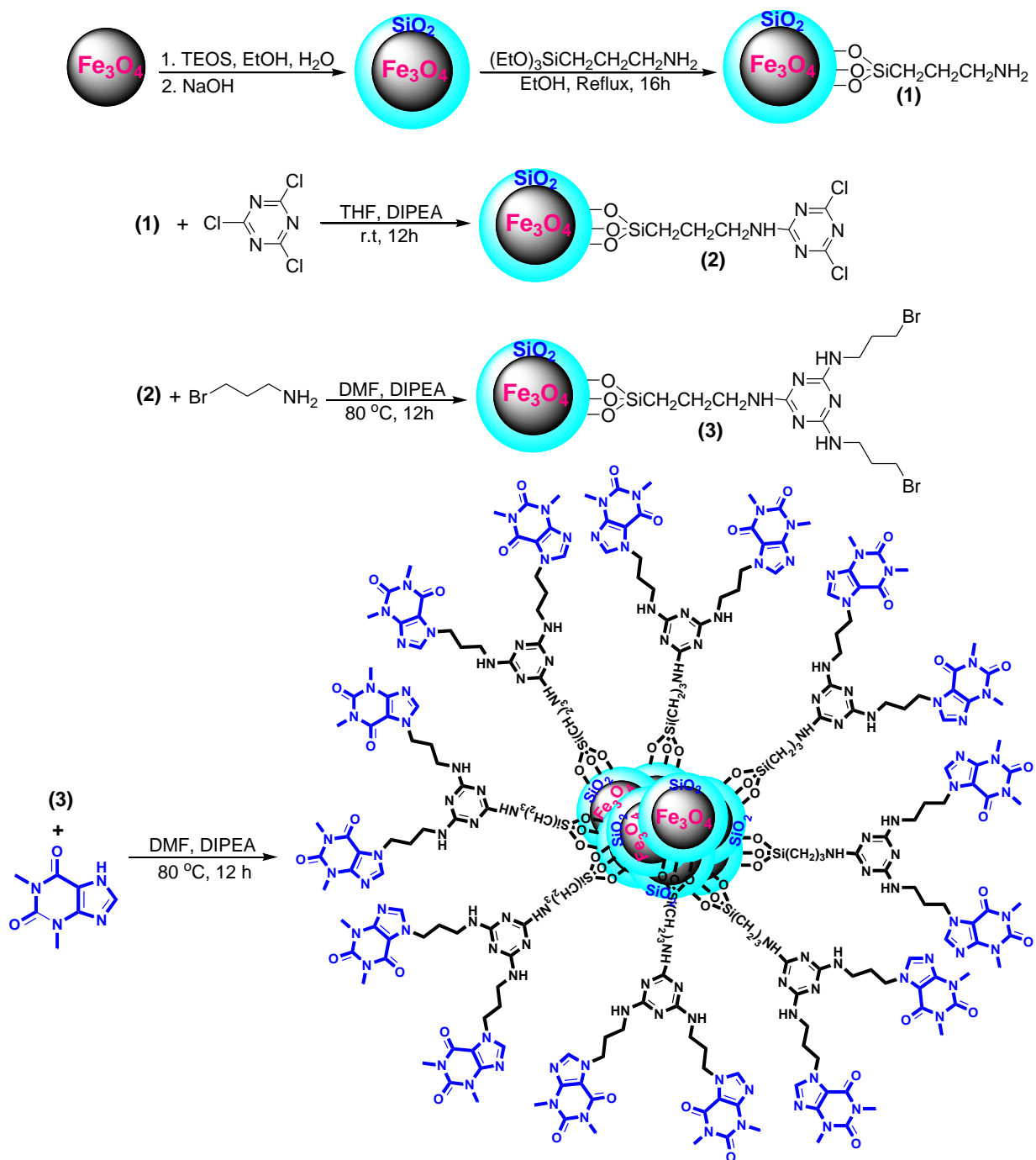
به ۱ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، ۱۰ میلی لیتر تتراهیدروفوران، ۰,۱۷ میلی لیتر دی ایزوپروپیل اتیل آمین (۱ میلی مول) و ۰,۱۸۵ گرم تری کلرو تری آزین (۱ میلی مول) افزوده شد و این مخلوط در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ با مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول گرم شسته و در نهایت به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردیدند.

۵,۲,۲. سنتز نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ عامل دار شده با ۳-برمو پروپیل آمین

به ۱۰ میلی لیتر دی متیل فراماید، ۰,۳۵ میلی لیتر دی ایزوپروپیل آمین (۲ میلی مول)، ۰,۲۷ گرم ۳-برمو پروپیل آمین (۲ میلی مول) و ۱ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ اضافه شد و این مخلوط در دمای محیط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ با $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ مگنت مغناطیسی جداسازی و ۳ مرتبه با اتانول (هر مرتبه ۱۰ میلی لیتر) شسته و در نهایت به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردیدند.

۶,۲,۲. سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$

به ۱ گرم نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ -(CH_2)₃Br، ۱۰ میلی لیتر دی متیل فراماید و ۰,۳۶ گرم دی ایزوپروپیل آمین (۲ میلی مول) اضافه شد و این مخلوط در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ با مگنت مغناطیسی جداسازی و با اتانول گرم شسته شد. در نهایت این نانوذرات به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردیدند.



طرح ۱: فرآیند سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ عامل دار شده با مولکول های تئوفیلین.

Scheme 1: Synthesis process of Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles functionalized with theophylline molecules.

۳.۲. ایزوترم های جذب

تأثیر دوز جاذب (۴-۲۴ میلی گرم)، pH (۳-۸)، غلظت اولیه (۰.۱-۰.۳۵ mmol/L) برای Cd(II) در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه ایزوترم های جذب در غلظت اولیه ۰.۳ mmol/L برای Cd(II) در pH=۷ انجام

گرفت. برای بررسی ایزوترم‌های جذب از ۲۰ میلی‌گرم نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ برای یون‌های Cd(II) استفاده شد و این سوسپانسیون‌ها به مدت ۲۵ دقیقه برای محلول یون‌های کادمیوم در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفتند تا به تعادل جذبی برسند. سپس نانوجاذب با بکارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و غلظت تعادلی یون‌های کادمیوم 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 q_e نشان‌دهنده ظرفیت جذب (mmol/g)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت‌های نهایی و ابتدایی یون‌های فلزی (mmol/L) در محلول، W مقدار نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ (گرم) و V حجم محلول (لیتر) می‌باشند. در این پژوهش داده‌های بدست آمده با ایزوترم‌های لانگمویر و فرنرندلیچ مطابقت داده شدند. معادلات (۲) و (۳) به ترتیب فرم خطی ایزوترم‌های لانگمویر و فرنرندلیچ را نشان می‌دهد.

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

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

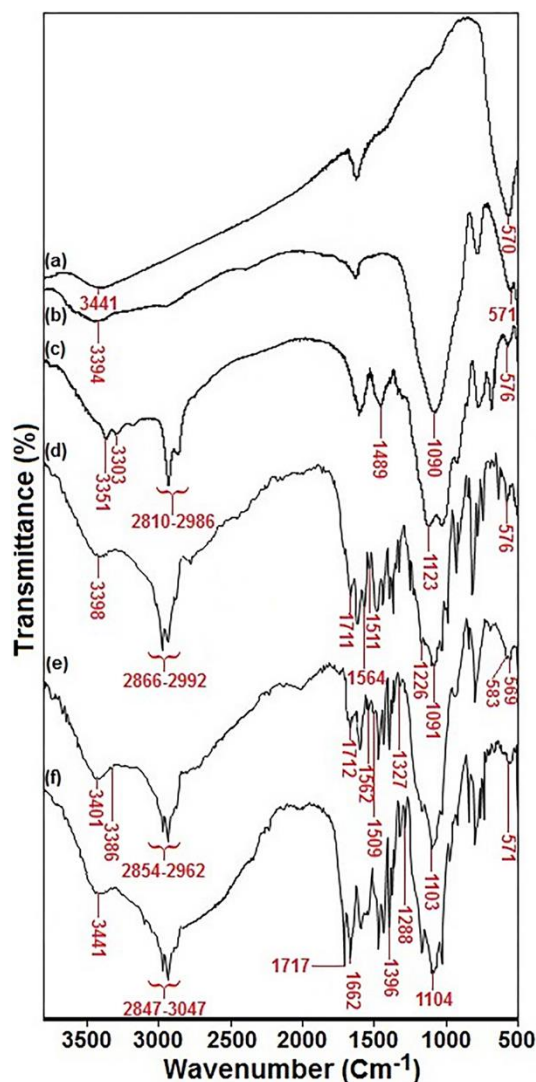
در این معادله q_{\max} ماکزیمم ظرفیت جذب (mol/g)، q_e مقدار جذب تعادلی یون‌های فلزی، C_e غلظت تعادلی یون‌های فلزی، k_L ثابت لانگمویر، K_F و $1/n$ مقادیر ثابت تجربی که بر فرآیند جذب اثرگذار هستند.

۳. بحث و نتایج

۳.۱. تعیین مشخصه نانو ذره

به منظور بررسی سنتز مرحله به مرحله نانوذرات (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2)_3\text{Br}$ (f) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ (g) از طیف-سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد (شکل ۱). در طیف FT-IR تمامی نمونه‌ها، ارتعاشات کششی و خمشی O-H در 3400 و 1620 cm^{-1} و ارتعاشات کششی پیوند Fe-O نمایان می‌باشد [۳۷]. پس از پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا، حضور پیک‌ها در نواحی 1100 و 800 cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند Si-O-Si اختصاص دارند سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ را نشان می‌دهند (شکل ۲b) [۳۸]. پس از عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان، حضور پیک‌ها در نواحی 3390 - 3170 ، 2986 - 2810 ، 1543 ، 1489 ، 1123

و 576cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند C-H ، N-H ، خمشی CH_2 ، N-H ، کششی نامتقارن Si-O-Si و ارتعاشات کششی پیوند Fe-O اختصاص دارند مؤید سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ می‌باشند (شکل ۱c). در طیف FT-IR نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ ، پدیدار شدن پیک‌های جدید در نواحی 1711 ، 1564 ، cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=N) و 1226cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-N) سنتز این نانوذرات را تأیید می‌کند (شکل ۱d). همچنین در طیف FT-IR نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ ، پیک ارتعاشات کششی پیوند C-Cl در 1100cm^{-1} با پیک قوی و پهن پیوند Si-O-Si پوشیده شده است. حضور پیک‌های جذبی در نواحی 1327 و 583cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند C-N و C-Br اختصاص دارند عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ با ۳-برموپروپیل آمین را نشان می‌دهد (شکل ۱e). پس از عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با مولکول‌های تئوفیلین حضور پیک‌ها در نواحی 571 (ارتعاشات کششی Fe-O)، 1104 (کششی نامتقارن Si-O-Si)، 1288 (کششی C-N)، 1396 (خمشی CH_3)، 1562 (کششی C=N حلقه سیانوریک)، 1662 و 1717 (کششی C=O)، 2847 - 3047 (کششی C-H) و 3441cm^{-1} (کششی O-H) سنتز موفقیت‌آمیز این نانوذرات را تأیید می‌کند (شکل ۱f).

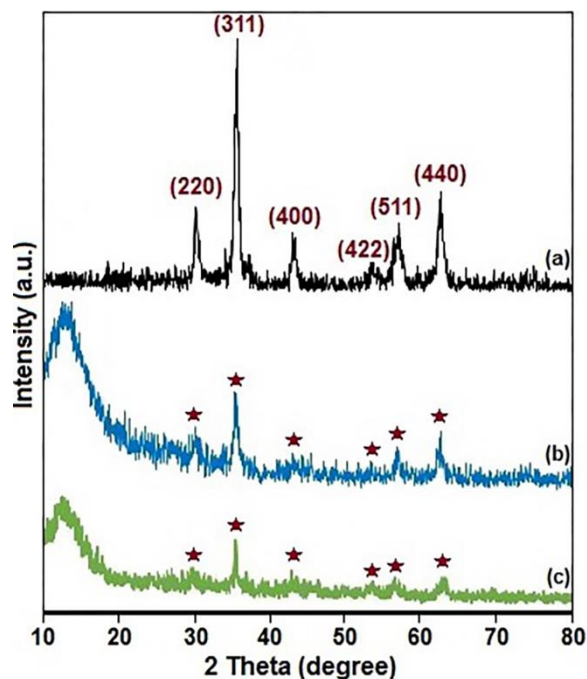


شکل ۱: طیف FT-IR نانوذرات (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT$ (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-(CH_2)_3Br$ و (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$

Figure 1: FT-IR spectra of nanoparticles a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$, d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT$, e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-(CH_2)_3Br$ and f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$.

بررسی و ارزیابی نانوساختارهای سنتزی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) انجام گرفت. حضور پیک‌های پراش در زوایای $35/4^\circ$ ، $43/1^\circ$ ، $53/4^\circ$ ، 57° ، $62/6^\circ$ و $30/1^\circ$ که به ترتیب به اندیس‌های میلر (۴۴۰)، (۵۱۱)، (۴۲۲)، (۴۰۰)، (۳۱۱) و (۲۲۰) اختصاص دارند وجود ساختار مگنتیت در نانوساختارهای سنتزی را تأیید می‌کند (JCPDS No. 19-0629) (شکل ۲) [۳۹]. این نتایج وجود ساختار اسپینل مکعبی در ساختار Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. نمودارهای شکل ۲ نشان می‌دهد که تغییرات سطحی نانوذرات مگنتیت منجر به تغییر فاز نمی‌شود و با عامل‌دار شدن Fe_3O_4 از شدت پیک‌ها کاسته می‌شود (شکل‌های ۲b,c). در طیف XRD نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ یک پیک

پهن مرتبط با سیلیکا بی‌شکل در ناحیه $2\theta=15-25$ مشاهده می‌شود (شکل‌های ۲b,c) که برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ این پیک پهن بخاطر اثر برهمکنشی سیلیکا بی‌شکل و ترکیبات آلی سطحی به زاویه‌های پایین‌تر شیفت می‌کند (شکل ۲c).

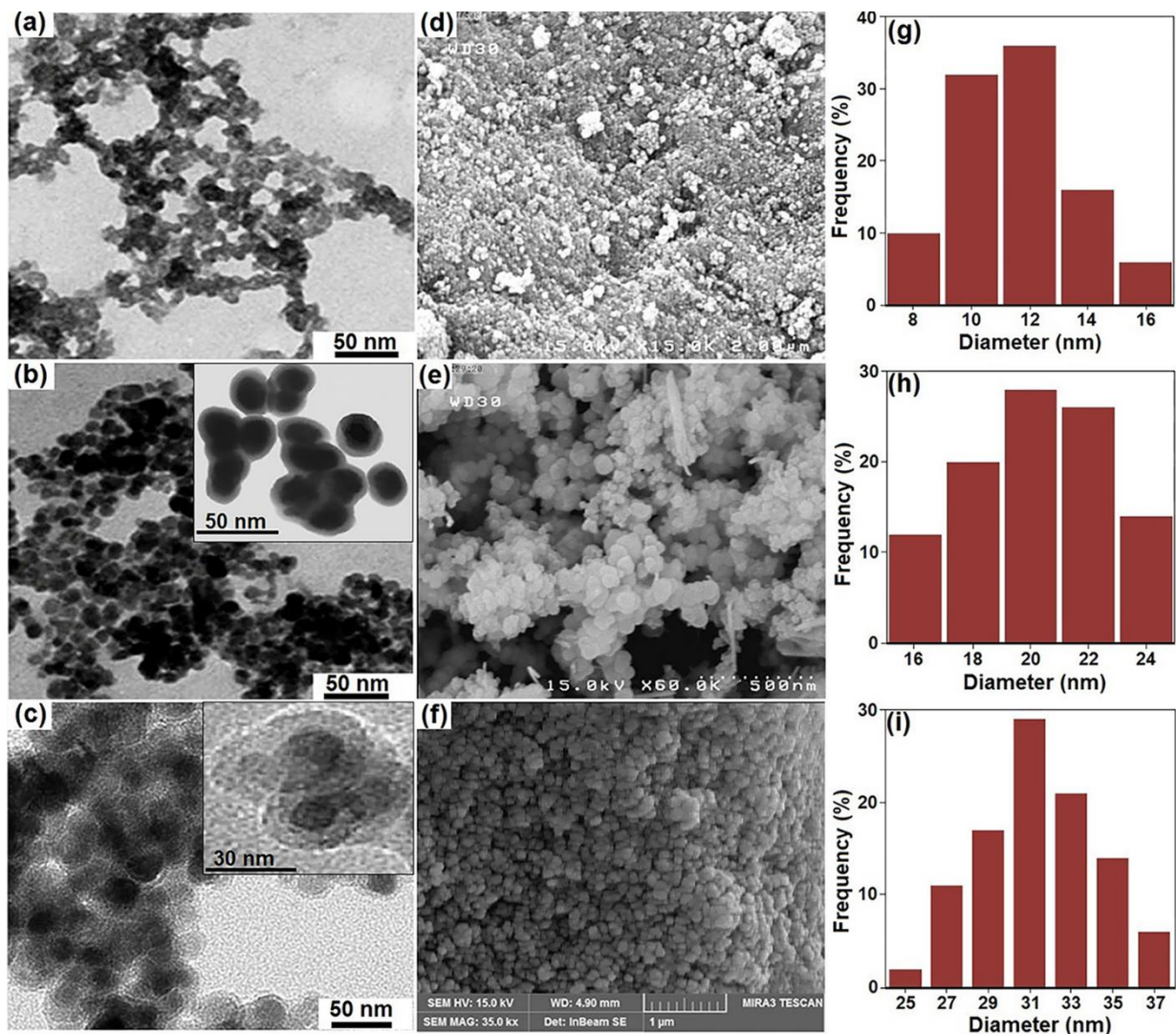


شکل ۲: طیف XRD نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$.

Figure 2: XRD spectra of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ nanoparticles.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ در شکل ۳a-c نشان داده شده است. شکل ۳a تصویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 را نشان می‌دهد که تجمع و کلوخه شدن نانوذرات در تصویر قابل مشاهده می‌باشد. این نانوذرات دارای قطر میانگینی در حدود ۱۲nm می‌باشند. وجود پوشش سیلیکا بر روی نانوذرات Fe_3O_4 در تصویر TEM نمایان می‌باشد که ضخامت لایه پوششی حدوداً برابر با ۵ نانومتر را نشان می‌دهد (شکل ۳b). برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ تصویر TEM وجود ساختار تقریباً کروی با میانگین اندازه ذرات ۳۰nm را نشان می‌دهد (شکل ۳c). همچنین در تصویر TEM با کیفیت بالا، وجود ساختار هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ سیاه رنگ و احاطه شده با لایه خاکستری مرتبط با ترکیبات آلی به خوبی نمایان می‌باشد (شکل ۳c). بررسی و ارزیابی مورفولوژی نانوذرات سنتزی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) انجام گرفت (شکل‌های ۳d-f). این تصاویر پراکندگی یکنواخت و مورفولوژی تقریباً کروی را به خوبی نشان می‌دهد. همچنین شکل‌های ۳g-i توزیع اندازه ذرات Fe_3O_4 (DLS).

به ترتیب برابر با ۱۲، ۲۰ و ۳۱ nm می‌باشد که با نتایج حاصل از تصاویر TEM مطابقت دارد. $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ را نشان می‌دهد. براساس این آنالیز میانگین اندازه ذرات



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

Figure 3: TEM images of nanoparticles a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline and FE-SEM images of nanoparticles d) Fe_3O_4 , e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline and DLS analysis of nanoparticles g) Fe_3O_4 , h) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline.

بررسی تخلخل ساختاری و سطح ویژه نانوذرات سنتزی با استفاده از جذب-واجذب نیتروژن و آنالیز BET انجام گرفت. براساس نتایج حاصل از جدول ۲، ناحیه سطح ویژه برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline به ترتیب برابر با ۴۸۰، ۴۳۰، ۳ و $۳۹۲,۶ \text{ m}^2/\text{g}$ به روش BJH محاسبه گردید. علاوه بر این اندازه ذرات Fe_3O_4 محاسبه شده با معادله شرر در تطابق با میانگین اندازه ذرات در تصاویر

TEM و به ترتیب برابر با ۱۱,۳۳، ۱۲,۶۴ و ۱۴,۸۲nm می باشد. همچنین لازم به ذکر است که با افزایش هر مرحله اصلاح سطحی ساختار، قطر ذره بزرگتر می گردد و سطح ویژه کاهش می یابد. از سوی دیگر به خاطر افزایش ازدحام فضائی شاخه‌ها با پیشبرد مراحل اصلاحات سطحی، تمایل به کلوخه شدن نیز افزایش می یابد که خود مسبب کاهش سطح ویژه می باشد. لذا قابل پیش بینی است که بیشترین مساحت سطح ذره مربوط به هسته می باشد و همچنین در هر مرحله با پیشبرد مراحل عاملدار شدن، سطح ذره کاهش می یابد. در این راستا، کمترین مساحت سطح ذره مربوط به ساختار نهایی عاملدار شده با تئوفیلین می باشد.

جدول ۲: خصوصیات و ویژگی‌های نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline

Table 1: Characteristics and properties of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline nanoparticles.

Sample	Crystal Structure of Fe_3O_4	Specific surface area (m^2/g) ^a	Particle diameter (nm)	
			XRD ^b	TEM ^c
Fe_3O_4	Cubic Spinel	480.0	11.33	12
$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$	Cubic Spinel	430.3	12.64	20
$\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline	Cubic Spinel	392.6	14.82	30

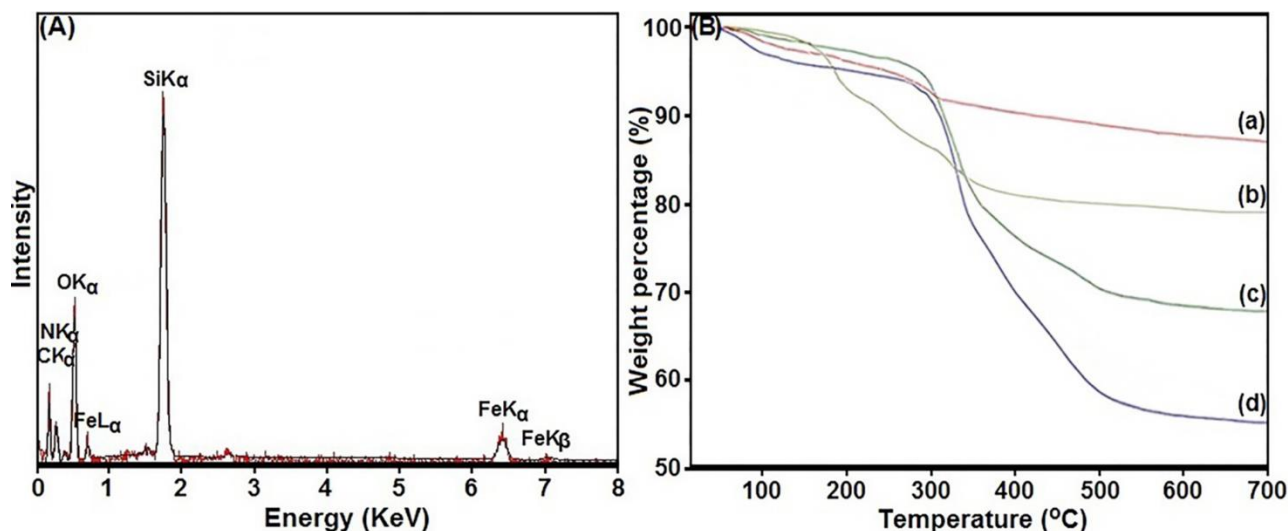
a) Calculated by BJH

b) Calculated by Scherer equation based on XRD

c) Average particle size by using TEM image

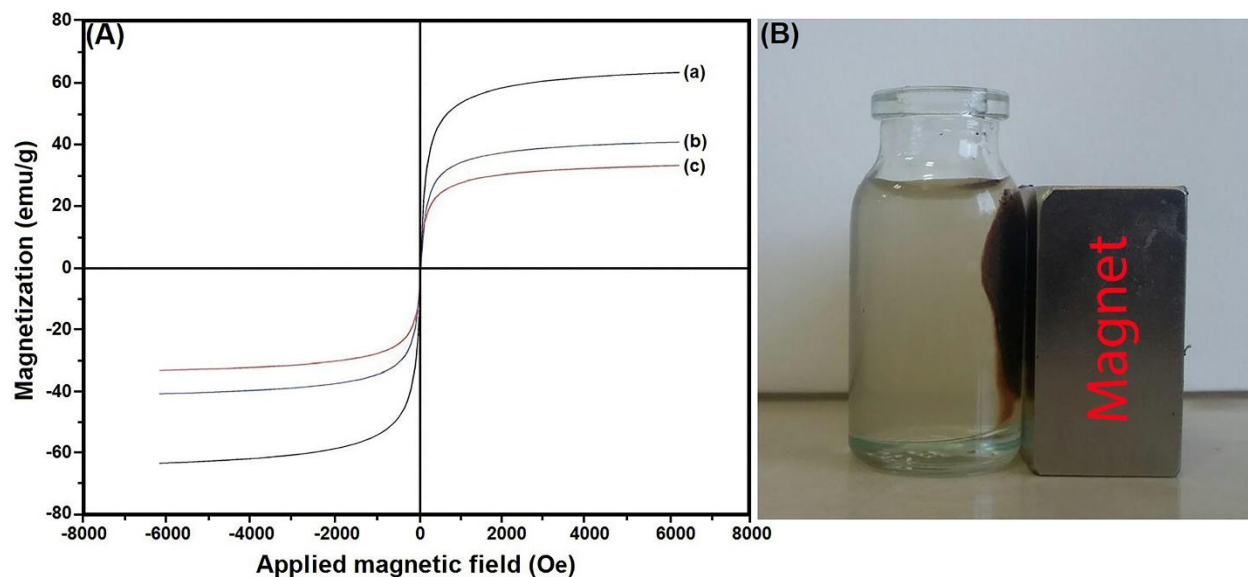
به منظور بررسی نوع عناصر موجود در نانوجاذب سنتزی از آنالیز EDX استفاده شد. مطابق با شکل ۴A نانوجاذب سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline دارای ساختاری مشکل از عناصر Fe، Si، O، N و C می باشد که تأییدکننده سنتز موفقیت آمیز این نانوذرات می باشد (شکل ۴A).

به منظور بررسی میزان عامل دار شدن و رفتار تجزیه حرارتی نانوذرات سنتزی از آنالیز توزین حرارتی (TGA) استفاده شد. براساس نمودارهای شکل ۴B، ۲ مرحله کاهش وزنی مشاهده می شود که کاهش وزنی در دامنه دمایی $150-50^\circ\text{C}$ اختصاص به تبخیر حلال ها و مولکول های آب دارد. کاهش وزنی بالای 150°C درجه سانتی گراد مرتبط با حذف ترکیبات آلی سطحی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ می باشد. نمودار TGA برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline، یک کاهش وزنی ۴۰,۲۵٪ در دمای بالای 150°C را نشان می دهد که به تجزیه حرارتی ترکیبات آلی و مولکول های تئوفیلین سطحی مربوط می باشد. برای این نانوذرات مطابق با شکل ۴Bd ماکزیمم کاهش وزنی در دمای 526°C مشاهده می شود.



شکل ۴: آنالیز EDX نانوذرات (B، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$) آنالیز TGA نانوذرات (a، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-NH}_2$ ، b، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$ (d و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-(CH}_2)_3\text{Br}$ (c، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$.)

بررسی و ارزیابی خواص مغناطش نمونه‌های سنتزی مطابق با شکل ۵A در دمای ۳۰۰ درجه کلون انجام گرفت. مطابق با شکل ۵A مقدار مغناطش اشباع برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$ به ترتیب برابر با ۴۰،۳، ۶۴،۸ و ۳۲،۱ emu/g می‌باشد. نمودارهای مغناطیسی عدم وجود پدیده هیسترسیس را نشان می‌دهند که تأییدی بر خواص سوپرپارامغناطیس نانوذرات سنتزی می‌باشد. با پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا و عامل دار شدن این نانوذرات با مولکول‌های تئوفیلین، خصلت مغناطیسی اشباع نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$ بخاطر افزایش مؤلفه‌های غیرمغناطیسی در ساختار کامپوزیت کاهش می‌یابد (شکل ۵Ac). با این وجود نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-TCT-Theophylline}$ همچنان خاصیت مغناطیسی مناسبی داشته و توانایی جداسازی راحت از محلول را با استفاده از یک مگنت مغناطیسی از خود نشان می‌دهد (شکل ۵B).



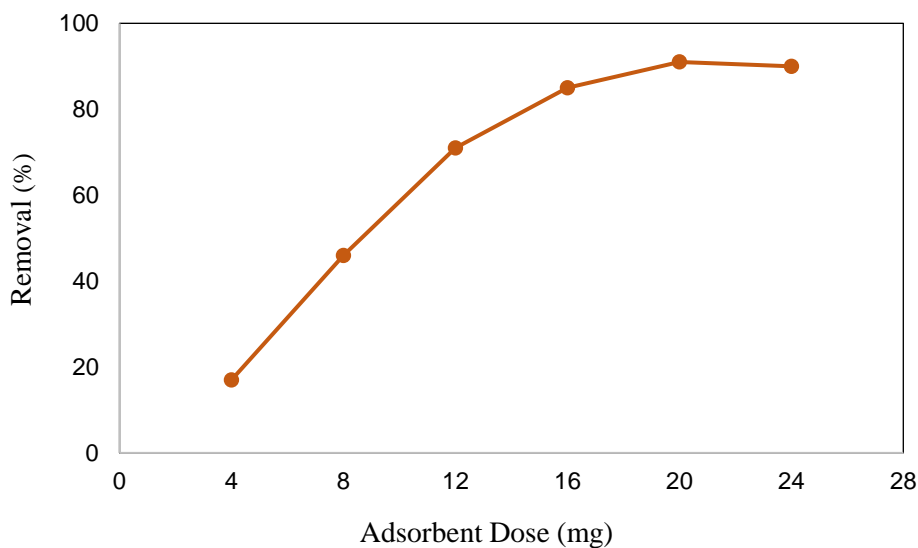
شکل ۵: نمودار VSM نانوذرات (a) Fe₃O₄، (b) Fe₃O₄@SiO₂ و (c) Fe₃O₄@SiO₂-TCT-Theophylline (B) قابلیت جداسازی نانوجاذب با مغنت مغناطیسی.

Figure 5: VSM diagram of a) Fe₃O₄ nanoparticles, b) Fe₃O₄@SiO₂ and c) Fe₃O₄@SiO₂-TCT-Theophylline, B) separation capability of nanosorbent with magnetic magnet.

۲.۳. بهینه سازی مراحل استخراج

۱.۲.۳. بهینه سازی مقادیر مختلف نانوجاذب Fe₃O₄@SiO₂-TCT-Theophylline در جذب Cd²⁺

به منظور بررسی تأثیر جاذب بر میزان جذب، مقادیر گوناگون جاذب در یک دامنه ۴-۲۴ میلی گرمی در یک محلول ۵۰ میلی لیتری (غلظت اولیه ۰.۳ mmol/L یون کادمیوم) در مدت زمان ۳۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت. مطابق با نمودار شکل ۶، با افزایش مقدار نانوجاذب میزان جذب یون های کادمیوم از محلول افزایش می یابد و بهترین عملکرد جذبی زمانی اتفاق می افتد که از ۲۰ میلی گرم جاذب استفاده شود که منجر به جذب ۹۱٪ از یون های کادمیوم می شود. افزایش بیشتر مقدار نانوجاذب (۲۴ میلی گرم) تأثیری در جذب بیشتر یون های هدف نخواهد داشت.

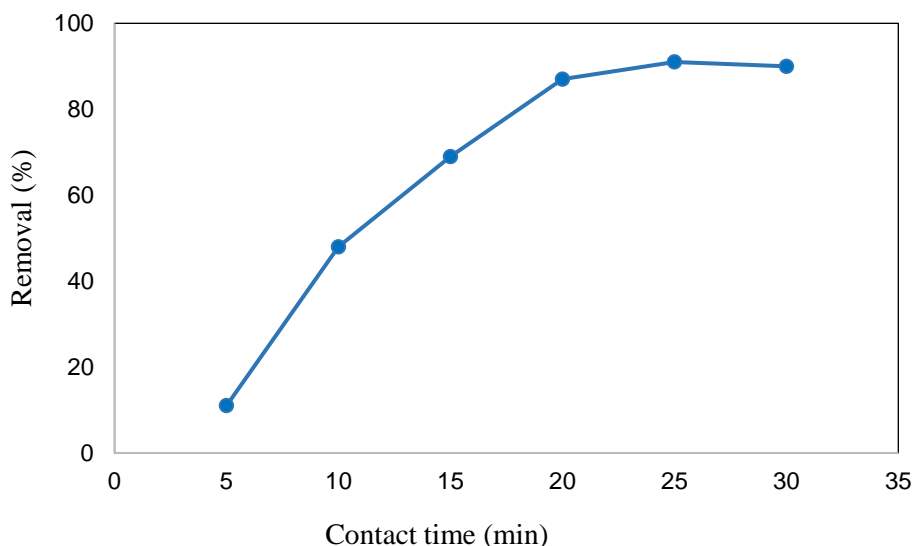


شکل ۶: بهینه‌سازی مقدار جاذب بر میزان جذب Cd^{2+} .

Figure 6: Optimization of the amount of adsorbent on the rate of Cd^{2+} absorption.

۲,۲,۳. تأثیر زمان تماس نانوجاذب بر میزان جذب Cd^{2+}

به منظور بهینه‌سازی زمان تماس نانوجاذب در راستای جذب یون‌های Cd^{2+} ، از ۲۰ میلی‌گرم $Fe_3O_4@SiO_2$ در ۵۰ میلی‌لیتر محلول (غلظت اولیه ۰,۳ mmol/L) در $pH=7$ و در یک بازه زمانی ۵-۳۰ دقیقه استفاده شد. مطابق با نمودار شکل ۷، با افزایش زمان تماس میزان جذب یون‌های Cd^{2+} از محلول افزایش می‌یابد و ماکزیمم ظرفیت جذب پس از زمان ۲۵ دقیقه اتفاق می‌افتد که منجر به حذف ۹۱٪ یون‌های کادمیوم از محلول می‌شود. افزایش بیشتر زمان تماس (۳۰ دقیقه) تأثیری در افزایش میزان جذب یون هدف نخواهد داشت، زیرا ۲۵ دقیقه زمان مناسب برای برقراری تعادل جذب می‌باشد. از سوی دیگر در زمان‌های کمتر از ۲۵ دقیقه فرایند جذب به تعادل نمی‌رسد و راندمان جذب کمتر از راندمان بیشینه (۹۱٪) بدست می‌آید (شکل ۷).



شکل ۷: تأثیر زمان تماس نانوجاذب در جذب یون‌های Cd^{2+} .

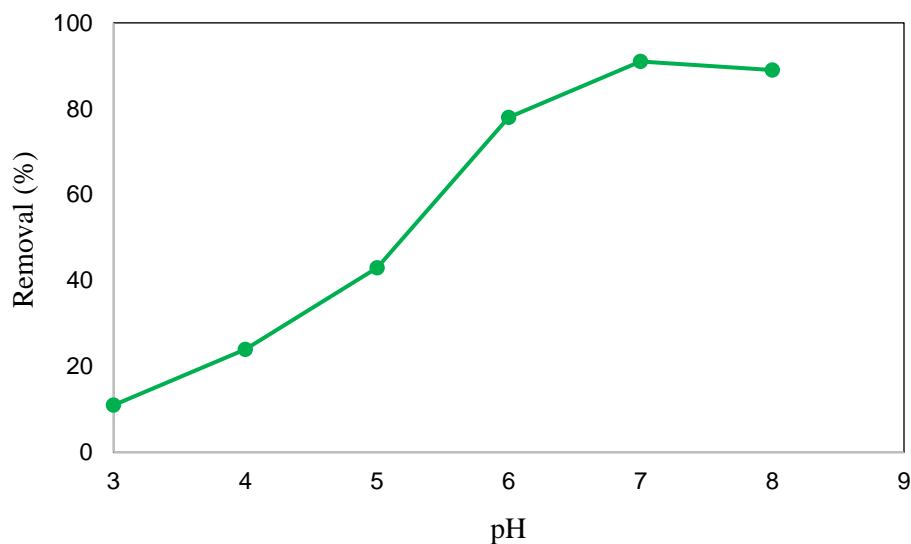
Figure 7: Effect of nanoadsorbent contact time on the adsorption of Cd^{2+} ions.

۳،۲،۳. تأثیر pH محلول بر میزان جذب Cd^{2+}

از جمله پارامترهای مؤثر و اساسی که نقش مهمی در تغییر بار سطحی جاذب و شکل غالب یون فلزی دارد، pH می‌باشد. بنابراین بررسی و ارزیابی تغییرات pH در دامنه ۳-۸ در حضور ۲۰ میلی‌گرم نانوجاذب در ۵۰ میلی‌لیتر محلول یون کادمیوم (غلظت اولیه ۳mmol/L) در مدت زمان ۲۵ دقیقه و در دمای محیط انجام گرفت. مطابق با نمودار شکل ۸، در pH های پایین به دلیل پروتونه شدت گروه‌های هتروآتمی از توانایی کئوردیناسیون این گروه‌ها با یون‌های هدف کاسته می‌شود که نتیجه آن کاهش جذب یون‌های فلزی از محلول می‌باشد. با افزایش مقدار pH میزان جذب یون‌های کادمیوم از محلول افزایش می‌یابد و بیشترین مقدار جذب در pH=۷ اتفاق می‌افتد. در pH های بالاتر از ۷ بدلیل تبدیل یون‌های فلزی به نمک‌های هیدروکسی و رسوب کردن آنها یک کاهش جزئی در مقدار جذب مشاهده می‌شود. بر اساس توضیحات ارائه شده در pH های کمتر از pH بهینه، پروتونه شدن جاذب و در pH های بالاتر از pH بهینه، تشکیل نمک هیدروکسی یون فلز حادث می‌گردد. بر اساس نتایج هر دو فرایند پروتونه شدن جاذب و تشکیل نمک یون هدف از راندمان جذب می‌کاهد.

مقدار pH نقطه صفر جاذب (Point of Zero Charge - PZC) به pH خاصی اشاره دارد که در آن سطح یک ماده بار الکتریکی خالص ندارد. در این نقطه، سطح ماده نه بار مثبت و نه بار منفی دارد. این نقطه به عنوان یک نقطه مهم در مطالعه پدیده‌های جذب سطحی، رسانش الکتریکی و خواص سطحی مواد در نظر گرفته می‌شود. لازم به ذکر است که جاذب سنتزی طی مراحل مختلف از ساختار هسته به هسته-پوسته و در نهایت ساختار عاملدار شده‌ای تبدیل می‌گردد که روی سطح آن مولکولهای تنوفیلین قرار دارد. در این تحقیق، مولکولهای

تئوفیلین موجود در سطح ساختار نانوذره نقش اصلی را در جذب فلز طی فرایند کئوردینه شدن یون فلز با هترواتم مولکول را دارند. در این راستا PZC مولکول تئوفیلین را می‌توان به عنوان PZC ساختار جاذب نهائی در نظر گرفت. بر اساس منابع و مراجع نقطه PZC تئوفیلین برابر با ۸٫۸ گزارش شده است. این در حالی است که این pH برای جذب یون کادمیم مناسب نمی‌باشد زیرا در این pH یون کادمیم به شکل نمک هیدروکسی وجود دارد. لذا pH برابر با ۷ بر اساس شکل ۷ به عنوان pH بهینه جذب انتخاب می‌گردد. در این pH با وجود پروتونه بودن کسری از مولکولهای تئوفیلین، جذب یون کادمیم روی سطح به دلیل بالا بودن غلظت یون کادمیم آزاد به بیشینه مقدار خود می‌رسد.

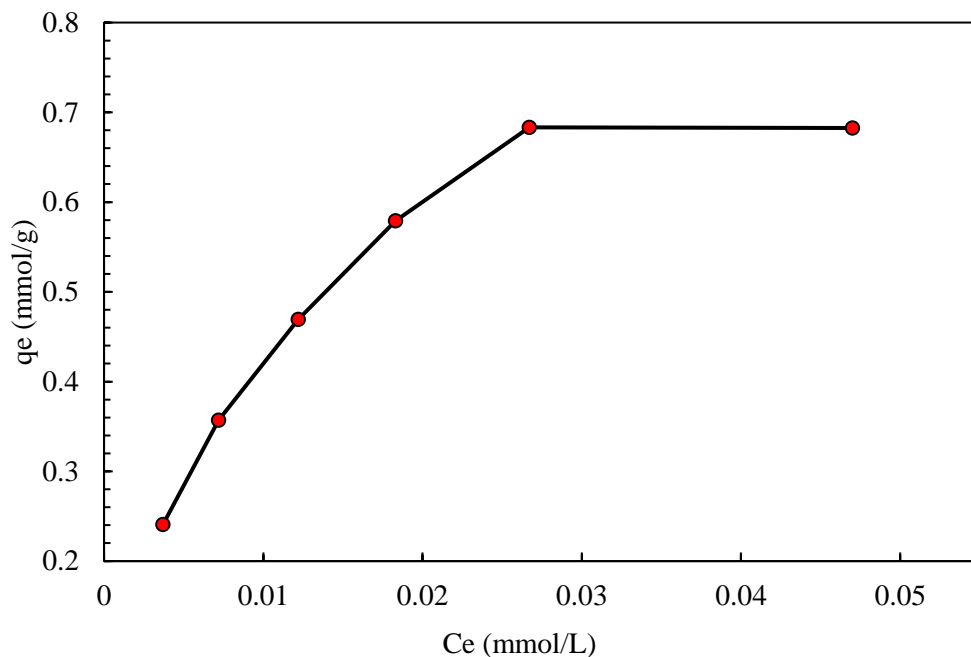


شکل ۸: اثر pH بر میزان حذف یون Cd^{2+} .

Figure 8: Effect of pH on the removal rate of Cd^{2+} ions.

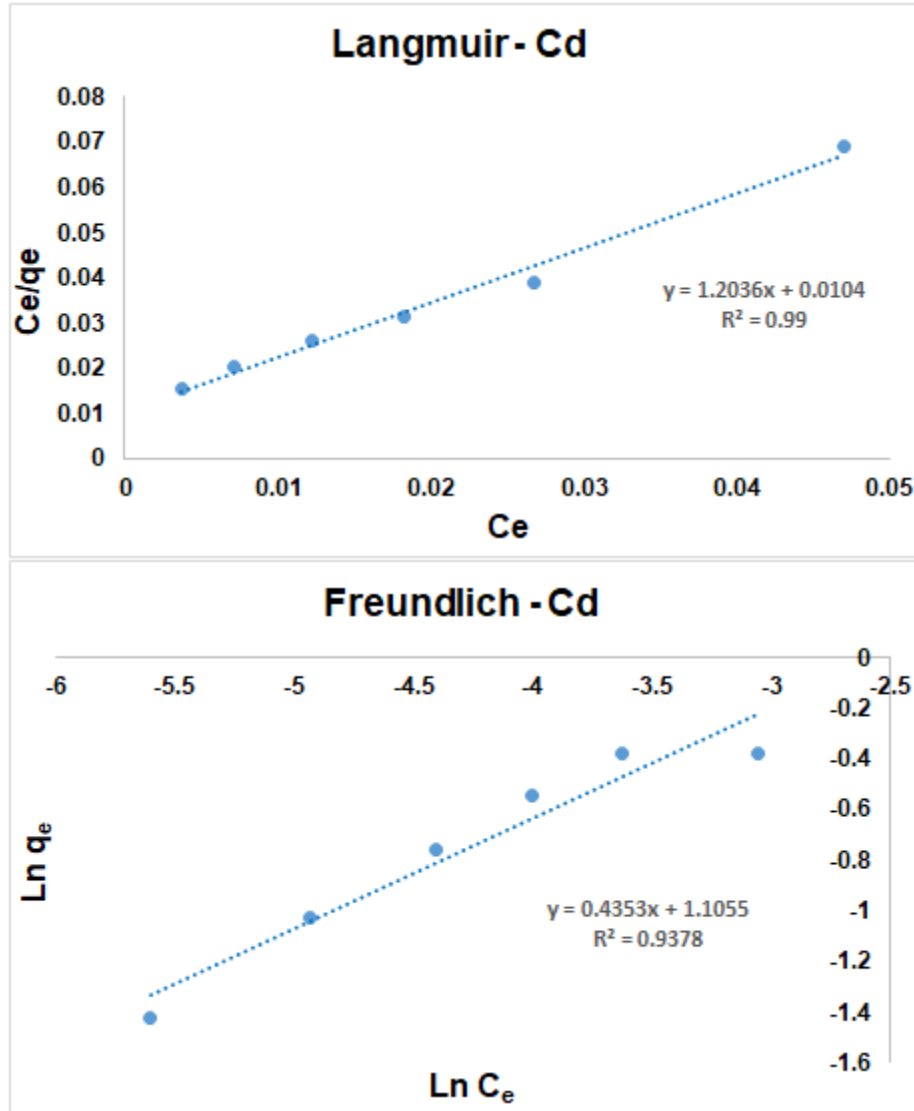
۴٫۲٫۳. ایزوترم‌های جذب

ایزوترم‌های جذب یون‌های کادمیوم در حضور نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ در شکل ۹ نمایش داده شده است. همانگونه که از نمودار نمایان می‌باشد شیب تند اولیه تمایل زیاد نانوجاذب به جذب یون‌های کادمیوم را نشان می‌دهد.



شکل ۹: ایزوترم‌های جذب یون‌های کادمیوم در حضور نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$.
Figure 9: Adsorption isotherms of cadmium ions in the presence of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ nanoadsorbent.

بکارگیری مدل‌های جذب فروندلیچ و لانگمویر به منظور بررسی و ارزیابی مکانیسم جذب با تطابق داده‌های تجربی با این دو مدل انجام گرفت و نتایج در شکل ۱۰ نشان داده شدند.



شکل ۱۰: منحنی‌های ایزوترم با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در جذب یون‌های کادمیوم.

Figure 10: Isotherm curves of Langmuir and Freundlich models in the adsorption of cadmium ions.

جدول ۳ پارامترهای مدل‌های ایزوترم‌های لانگمویر و فروندلیچ را نمایش می‌دهد. براساس نتایج، مقادیر R^2 در مدل ایزوترم لانگمویر (۰,۹۹) از مدل فروندلیچ (۰,۹۳۸) بالاتر می‌باشد که مؤید جذب تک لایه و سطحی یون‌های کادمیوم توسط جاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyline$ می‌باشد. مطابق با نتایج حاصل از جدول ۲، ماکزیمم ظرفیت جذب نانوجاذب برای یون‌های کادمیوم در مدل لانگمویر برابر با $0,83 \text{ mmol/g}$ می‌باشد.

جدول ۳: پارامترهای مدل ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ.

Table 3: Parameters for Longmuir and Fredrich model.

Target Ion	Longmuir Model			Fredrich model		
	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	n	K_F (mmol/g)	R^2
Cd(II)	0.83084	115.74	0.99	2.297	3.021	0.938

۵,۲,۳. مقایسه عملکردی نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyline$ با جاذب های گوناگون در

جذب یون های کادمیوم

به منظور بررسی و ارزیابی عملکردی نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyline$ با جاذب های گوناگون در مقالات علمی، مقایسه ای بین این جاذب ها براساس ماکزیمم ظرفیت جذب در حذف یون های Cd^{2+} انجام گرفت. همچنین، ظرفیت جذب کادمیم در هر مرحله از سنتز اندازه گیری و موارد به شرح ذیل محاسبه گردید. میزان جذب برای ساختار هسته-پوسته، ساختار ۱، ساختار ۲، ساختار ۳ و ساختار نهائی عاملدار شده با ثئوفیلین به ترتیب برابر ۱۸,۳، ۳۲,۶، ۳۹,۴، ۶۲,۱ و ۹۳,۳ میلی گرم بر گرم محاسبه گردید. همانطور که از ظرفیت های جذب قابل پیش بینی است با افزودن گروه عاملی در هر مرحله، میزان جذب سطحی افزایش می یابد و بیشترین درصد افزایش جذب در حدود ۶۵٪ از ساختار ۳ به ساختار نهائی قابل مشاهده می باشد. همانگونه که از جدول ۴ مشخص می باشد بیشینه ظرفیت جذب نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyline$ برابر با ۹۳,۳ mg/g می باشد که نسبت به جاذب های دیگر عملکرد مطلوب تری را نشان می دهد. همچنین نانوجاذب سنتزی ویژگی های بارزی از قبیل سرعت جذب بالا، توانایی کئوردیناسیون عالی با یون فلزی، بکارگیری از دوز پایین جاذب و توانایی جداسازی از محلول با استفاده از مگنت مغناطیسی به منظور استفاده در چرخه های متوالی جذب-واجذب را دارا می باشد.

جدول ۴: مقایسه بیشینه ظرفیت جذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ با مقادیر گزارش شده در مطالعات پیشین در جذب یون کادمیوم.

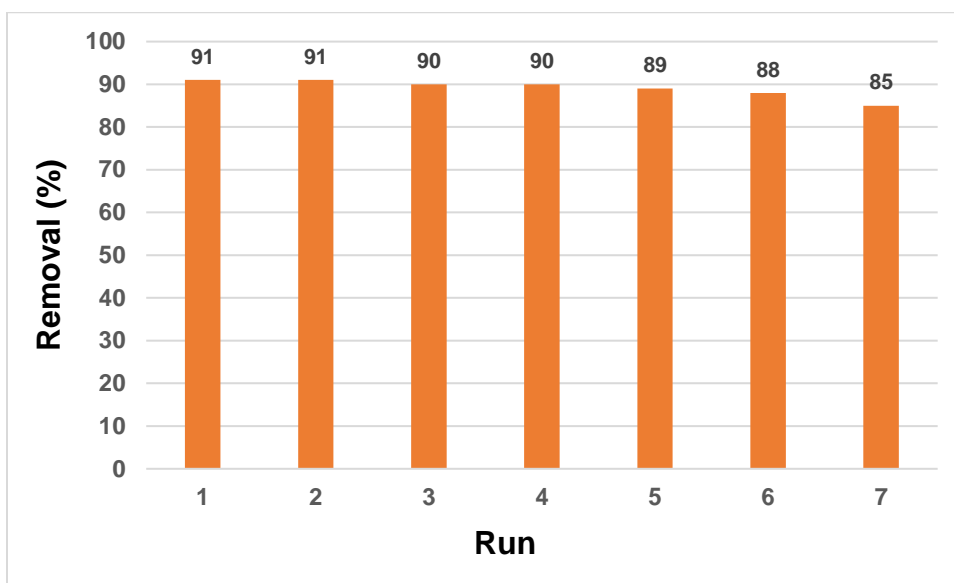
Table 3: Comparison of the maximum adsorption capacity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ with the values reported in previous studies on cadmium ion adsorption.

Adsorbent	Adsorption Capacity, q_m (mg/g)	Ref.
CD poly-MNPs	27.7	[40]
Oxidized granular activated carbon	5.7	[41]
MWCNTs grown on Al_2O_3	8.9	[42]
Alumina/MWCNTs	27.2	[43]
Multi-amine-grafted mesoporous silicas	1.1	[44]
MWCNTs-IDA	6.6	[45]
Tirecarb 300	2.4	[46]
Dithiocarbamated-sporopolleni	7.1	[47]
Untreated coffee grounds	15.6	[48]
Iron oxide NPs	18.6	[49]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{CS}$	15.2	[50]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$	93.3	Presented

۶،۲،۳. قابلیت بازیافت و استفاده مجدد نانوجاذب

از موضوعات اساسی و مهم در ارتباط با شیمی سبز، محیط زیست و از نظر اقتصادی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد نانوجاذب در چرخه‌های پی‌درپی جذب-واجذب می‌باشد. از اینرو عملکرد جاذب در فرایندهای متوالی جذب-واجذب برای ۷ مرتبه بررسی و ارزیابی شد و نتایج مطابق با شکل ۱۱ نشان می‌دهد که کاهش محسوسی در فعالیت جذب جاذب م مشاهده نمی‌شود. با اتمام فرایند جذب، نانوجاذب با مگنت مغناطیسی جدا سازی و با

اسید کلریدریک ۰,۱ M شسته شد. در نهایت نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد تا مهبای استفاده مجدد در فرآیندهای بعدی جذب یون‌های Cd^{2+} شود.



شکل ۱۱: قابلیت بازیابی و استفاده مجدد نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب.

۴. نتیجه‌گیری

از اینرو در پژوهش حاضر، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل‌دار شده با مولکول‌های تئوفیلین سنتز و به عنوان یک نانوجاذب مؤثر و قدرتمند در جهت حذف یون‌های کادمیوم از محلول‌های آبی استفاده شدند. نانوجاذب سنتزی ویژگی‌های بارزی از جمله سرعت جذب بالا، استفاده از دوز پایین، ظرفیت جذب بیشینه، توانایی جداسازی مغناطیسی و استفاده مکرر در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب به دلیل گروه‌های هترواتی اشباع سطحی را دارا می‌باشد. نتایج بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر فرایند جذب در حضور ۵۰ میلی‌لیتر محلول یون کادمیوم (غلظت اولیه ۰,۳ mmol/L)، $\text{pH}=7$ ، ۲۰ میلی‌گرم نانوجاذب و در مدت زمان تماس ۲۵ دقیقه جذب ۹۱٪ از یون‌های فلزی را نشان می‌دهد. علاوه بر این نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ توانایی بازیابی و استفاده مجدد به عنوان یک نانوجاذب مؤثر و مقرون به صرفه (قابلیت ۷ مرتبه بازیافت و استفاده در فرایند جذب-واجذب) در جذب یون‌های فلزی با بیشینه ظرفیت جذب را دارا می‌باشد.

۵. تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی و ایجاد بستر مناسب علمی از گروه شیمی دانشگاه پیام نور واحد کرج و گروه شیمی و فرآیند پژوهشگاه نیرو کمال قدردانی و تشکر را به عمل می‌آورند.

- 1 Di Natale, F., Gargiulo, V., & Alfè, M. (2020). Adsorption of heavy metals on silica-supported hydrophilic carbonaceous nanoparticles (SHNPs). *Journal of hazardous materials*, 393: 122374 .
- 2 Liu, L., Liu, S., Zhao, L., Su, G., Liu, X., Peng, H . . . ,Tang, A. (2020). Fabrication of novel magnetic core-shell chelating adsorbent for rapid and highly efficient adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 313: 113593 .
- 3 Hande, P. E., Kamble, S., Samui, A. B & ,Kulkarni, P. S. (2016). Chitosan-based lead ion-imprinted interpenetrating polymer network by simultaneous polymerization for selective extraction of lead (II). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(12): 3668-3678 .
- 4 Neeli, S. T., Ramsurn, H ,Ng, C. Y., Wang, Y., & Lu, J. (2020). Removal of Cr (VI), As (V), Cu (II), and Pb (II) using cellulose biochar supported iron nanoparticles: A kinetic and mechanistic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5): 103886 .
- 5 Ghahraman Afshar, M., Zarabadi, M., & Soleimani, M. Dendrimer Polymer Functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Application as an Adsorbent for Heavy Metal Removal. *Characterization and Application as an Adsorbent for Heavy Metal Removal* .
- 6 Xu, Y., Yang, L., & Yang, J. (2010). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by two kinds of manganese coagulants. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2 .(V)
- 7 Herrera-Barros, A., Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortíz ,A., Gonzalez-Delgado, A., & Benitez-Monroy, J. (2020). Cd (II) and Ni (II) uptake by novel biosorbent prepared from oil palm residual biomass and Al₂O₃ nanoparticles. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15: 100216 .
- 8 Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N & ,Aliyeva, J. (2020). Sonochemical synthesis of ZnS nanolayers on the surface of microbial cells and their application in the removal of heavy metals. *Journal of hazardous materials*, 400: 123161 .
- 9 Soleimani, M., Mahmodi, M. S., Morsali, A., Khani, A & ,Afshar, M. G. (2011). Using a new ligand for solid phase extraction of mercury. *Journal of hazardous materials*, 189(1-2): 371-376 .
- 10 Soleimani, M., Ghahraman Afshar, M., & Sedghi, A. (2013). Amino- Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes and Its Use for Solid Phase Extraction of Mercury Ions from Fish Sample. *International Scholarly Research Notices*, 2013(1): 674289 .
- 11 Mandal, S., Sahu, M. K., & Patel, R. K. (2013). Adsorption studies of arsenic (III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43). *Water resources and industry*, 4: 51-67 .
- 12 Wang, M., Yao, H., Zhang, L., & Zhou, X. (2020). Synthesis of highly-efficient photocatalyst for visible-light-driven hydrogen evolution by recycling of heavy metal ions in wastewater. *Journal of hazardous materials*, 383: 121149 .
- 13 El-Sheikh, A. H., Nofal, F. S., & Shtaiwi, M. H. (2019). Adsorption and magnetic solid-phase extraction of cadmium and lead using magnetite modified with schiff bases. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4): 103229 .
- 14 Effendi, E. Z., Hariady, Y. C., Salaahuddin, M. D., Irawan, C., & Nata, I. F. (2019). Utilization of rice husk cellulose as a magnetic nanoparticle biocomposite fiber source for the absorption of manganese (Mn²⁺) ions in peat water. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 22(6): 220-226 .
- 15 Kandile, N. G., & Mohamed, H. M. (2019). Chitosan nanoparticle hydrogel based sebacyl moiety with remarkable capability for metal ion removal from aqueous systems. *International journal of biological macromolecules*, 122: 578-586 .

- 16 Asgharinezhad, A. A., Esmaeilpour, M., & Afshar, M. G. (2024). Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu (II) and Cd (II) ions removal from aqueous solution. *Chemical Papers*, 78(6): 3799-3814 .
- 17 Özdemir, S., Yalçın, M. S., & Kılınc, E. (2021). Preconcentrations of Ni (II) and Pb (II) from water and food samples by solid-phase extraction using *Pleurotus ostreatus* immobilized iron oxide nanoparticles. *Food Chemistry*, 336: 127675 .
- 18 Ghahraman Afshar, M., Rajabi, M., Payehghadr, M., & Bahrami Panah, N. (2024). Fe₃O₄@ SiO₂ Magnetic Core-Shell Nanoparticles Functionalized with 1, 4-dihydroxyanthraquinone as an Effective and Recyclable Adsorbent for Removal of Copper Ion from Aqueous Solutions. *Applied Chemistry Today*, 19(73): 123-138 . (In Persian)
- 19 Ghahraman Afshar, M., Esmaeilpour, M., Kazemnejadi, M., & Yousefpour, A. (2024). Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles functionalized with glucosamine molecules as an effective and recyclable magnetic adsorbent to remove Zn²⁺. *Iranian Chemical Engineering Journal* . (In Persian)
- 20 Ghahraman Afshar, M., & Esmaeilpour, M. (2023). Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for removal of cadmium (II) from aqueous solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*. (In Persian)
- 21 Soleimani, M., Ghaderi, S., Afshar, M. G., & Soleimani, S. (2012). Synthesis of molecularly imprinted polymer as a sorbent for solid phase extraction of bovine albumin from whey, milk, urine and serum. *Microchemical Journal*, 100: 1-7.
- 22 Dindarloo Inaloo, I., Esmaeilpour, M., Majnooni, S., & Reza Oveisi, A. (2020). Nickel- Catalyzed Synthesis of N- (Hetero) Aryl Carbamates from Cyanate Salts and Phenols Activated with Cyanuric Chloride. *ChemCatChem*, 12(21): 5486-5491 .
- 23 Esmaeilpour, M., Sardarian, A. R., Jarrahpour, A., Ebrahimi, E., & Javidi, J. (2016). Synthesis and characterization of β-lactam functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ @ SiO₂ nanoparticles as an approach for improvement of antibacterial activity of β-lactams .
- 24 Cheng, T., Zhang, D., Li, H., & Liu, G. (2014). Magnetically recoverable nanoparticles as efficient catalysts for organic transformations in aqueous medium .*Green Chemistry*, 16(7): 3401-3427 .
- 25 Liu, J., Huo, X., Li, T., Yang, Z., Xi, P., Wang, Z., & Wang, B. (2014). Palladium Nanoparticles Bonded to Two- Dimensional Iron Oxide Graphene Nanosheets: A Synergistic and Highly Reusable Catalyst for the Tsuji–Trost Reaction in Water and Air. *Chemistry–A European Journal*, 20(36): 11549-11555 .
- 26 Esmaeilpour, M., Zahmatkesh, S., Fahimi, N., & Nosratabadi, M. (2018). Palladium nanoparticles immobilized on EDTA- modified Fe₃O₄@ SiO₂ nanospheres as an efficient and magnetically separable catalyst for Suzuki and Sonogashira cross- coupling reactions. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4): e4302 .
- 27 Schätz, A., Hager, M., & Reiser, O. (2009). Cu (II)- Azabis (oxazoline)- Complexes Immobilized on Superparamagnetic Magnetite@ Silica- Nanoparticles: A Highly Selective and Recyclable Catalyst for the Kinetic Resolution of 1, 2- Diols. *Advanced Functional Materials*, 19(13): 2109-2115 .
- 28 Fang, Y., Chen, Y., Li, X., Zhou, X., Li, J., Tang, W., . . . Ma, J. (2014). Gold on thiol-functionalized magnetic mesoporous silica sphere catalyst for the aerobic oxidation of olefins. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392: 16-21 .
- 29 Layeghi, A., Payehghadr, M., Afshar, M. G., & Panah, N. B. (2023). Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic core-shell nanoparticles functionalized with-1, 4dihydroxyanthraquinone as an effective and recyclable adsorbent for the removal of divalent cadmium from aqueous solutions. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 7(3): 3-17. (In Persian)
- 30 Zhou, L., Gao, C., & Xu, W. (2010). Robust Fe₃O₄/SiO₂-Pt/Au/Pd magnetic nanocatalysts with multifunctional hyperbranched polyglycerol amplifiers. *Langmuir*, 26(13): 11217-11225 .
- 31 Ghahraman Afshar, M., Payehghadr, M., Bahrami Panah, N., & Akbari, M. (2024). Fe₃O₄@SiO₂ magnetic core-shell nanoparticles functionalized with 1,4-dihydroxyanthraquinone as an effective

- and recyclable adsorbent for the removal of divalent nickel from aqueous solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*: - doi:10.22034/ijche.2024.432519.1384. (In Persian)
- .۳۲ Safir, I., Ngo, K. X., Abraham, J. N., Afshar, M. G., Pavlova, E., & Nardin, C. (2015). Synthesis and structure formation in dilute aqueous solution of a chitosan-DNA hybrid. *Polymer*, 79: 29-36 .
- .۳۳ Larimi, A., Esmailpour, M., Ghahramanafshar, M., Faghihi, M., & Asgharinezhad, A. (2021). EDTA-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic nanoadsorbent for divalent cadmium removal from aqueous solutions. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 5(3): 95-106. (In Persian)
- .۳۴ Ghahraman Afshar, M., Esmailpour, M., Larimi, A., & Asgharinezhad, A. (2024). Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic Nanoadsorbent for Removing Zn²⁺ Ions from Aqueous Solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*: - doi:10.22034/ijche.2024.433533.1385. (In Persian)
- .۳۵ Sardarian, A. R., Mohammadi, F., & Esmailpour, M. (2019). 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*, 45: 1437-1456 .
- .۳۶ Esmailpour, M., Javidi, J., Zahmatkesh, S., & Fahimi, N. (2017). One-pot synthesis of 2, 3-dihydroquinazolin-4 (1 H)-ones by Fe₃O₄@ SiO₂-imid-PMA n nano-catalyst under ultrasonic irradiation and reflux conditions. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 148: 947-956 .
- .۳۷ Kazemnejadi, M., Shakeri, A., Nikookar, M., Mohammadi, M., & Esmailpour, M. (2017). Co (II) Schiff base complex decorated on polysalicylaldehyde as an efficient, selective, heterogeneous and reusable catalyst for epoxidation of olefins in mild and self-coreductant conditions. *Research on Chemical Intermediates*, 43: 6889-6910 .
- .۳۸ Eslahi, H., Sardarian, A. R., & Esmailpour, M. (2017). Green and sustainable palladium nanomagnetic catalyst stabilized by glucosamine- functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for Suzuki and Heck reactions. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(7): e6260 .
- .۳۹ Liu, G., Wu, H., Zheng, H., Tang, L., Hu, H., Yang, H., & Yang, S. (2011). Synthesis and applications of fluorescent-magnetic-bifunctional dansylated Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles. *Journal of materials science*, 46: 5959-5968 .
- .۴۰ Badruddoza, A. Z. M., Shawon, Z. B. Z., Tay, W. J. D., Hidajat, K & Uddin, M. S. (2013). Fe₃O₄/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydrate polymers*, 91(1): 322-332 .
- .۴۱ Huang, X., & ZHANG, Q.-I. (2007). Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon. *Journal of Environmental Sciences*, 19(11): 1287-1292 .
- .۴۲ Hsieh, S.-H., & Horng, J.-J. (2007). Adsorption behavior of heavy metal ions by carbon nanotubes grown on micro-sized Al₂O₃ particles. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 14(1): 77-84 .
- .۴۳ Liang, J., Liu, J., Yuan, X., Dong, H., Zeng, G., Wu, H., . . . Zhang, S. (2015). Facile synthesis of alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes for simultaneous adsorption of cadmium ion and trichloroethylene. *Chemical Engineering Journal*, 273: 101-110 .
- .۴۴ Zhang, L., Yu, C., Zhao, W., Hua, Z., Chen, H., Li, L., & Shi, J. (2007). Preparation of multi-amine-grafted mesoporous silicas and their application to heavy metal ions adsorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(44-46): 4055-4061 .
- .۴۵ Wang, J., Ma, X., Fang, G., Pan, M., Ye, X., & Wang, S. (2011). Preparation of iminodiacetic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3): 1985-1992 .
- .۴۶ Molino, A., Erto, A., Natale, F. D., Donatelli, A., Iovane, P., & Musmarra, D. (2013). Gasification of granulated scrap tires for the production of syngas and a low-cost adsorbent for Cd (II) removal from wastewaters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(34): 12154-12160 .
- .۴۷ Ünlü, N., & Ersoz, M. (2007). Removal of heavy metal ions by using dithiocarbamate-sporopollenin. *Separation and Purification Technology*, 52(3): 461-469 .

- ٤٨ Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., & Mokaddem, H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3): 126-134 .
- ٤٩ Nassar, N. N. (2010). Rapid removal and recovery of Pb (II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of hazardous materials*, 184(1-3): 538-546 .
- ٥٠ Ahmadi, M., Niari, M. H., & Kakavandi, B. (2010). Development of maghemite nanoparticles supported on cross-linked chitosan (γ -Fe₂O₃@ CS) as a recoverable mesoporous magnetic composite for effective heavy metals removal. *Journal of Molecular Liquids*, 248: 184-196 .