



Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Removal of nickel ions from aqueous solutions using theophylline-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles

Ali Javadi¹, Majid Ghahraman Afshar^{2*}, Abbas Maleki¹, Niloufar Bahrami Panah¹¹ Department of Chemistry, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran² Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Received 2025-04-06
Accepted 2025-05-07
Available online 2025-08-26
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Core-shell

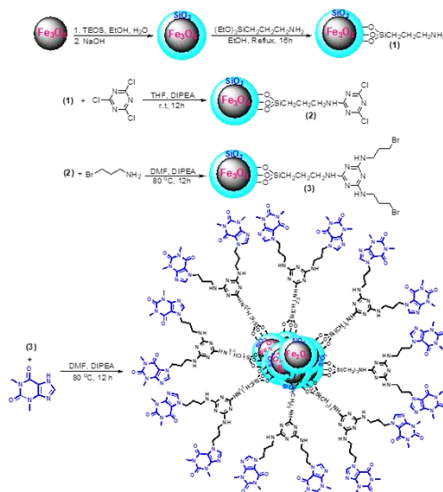
 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

theophylline

nickel

solid phase extraction

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: In this study, Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized using the co-precipitation method. Subsequently, core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles were prepared via the Stöber method using tetraethoxysilane as the silica source. In the next step, the core-shell nanoparticles were functionalized with theophylline molecules. Finally, these nanoparticles were employed as an adsorbent for the removal of nickel ions from aqueous solutions using the solid-phase extraction method.

Research approach: The structural, crystalline, thermal, magnetic, morphological, and size-related properties of the nanoparticles were investigated using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, vibrating sample magnetometry, transmission electron microscopy, and scanning electron microscopy. The key parameters affecting solid-phase extraction were then optimized following confirmation of the successful synthesis of the proposed nanostructure. For this purpose, the effects of adsorbent dosage, contact time, pH, and initial nickel ion concentration on adsorption capacity were systematically studied.

Main results: The results showed that using 27 mg of adsorbent in 75 mL of nickel ion solution with an initial concentration of 0.45 mmol/L achieved a maximum adsorption capacity of 94% at pH 7 within 28 minutes at ambient temperature. Furthermore, the recyclability and reusability of the nanoadsorbent were examined through sequential adsorption-desorption cycles using an external magnet. The results demonstrated excellent performance in removing divalent nickel ions from aqueous solutions. Moreover, the synthetic nanoadsorbent could be recovered and reused across successive adsorption-desorption cycles without any loss of functional activity.

* Corresponding author: mghahramanafshar@nri.ac.ir



مقاله تحقیقاتی

حذف یون‌های نیکل از محلول آبی با به کارگیری نانوذره مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل دار شده با تئوفیلین

علی جوادی^۱، مجید قهرمان افشار^{۱*}، عباس ملکی^۱، نیلوفر بهرامی پناه^۱

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

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

چکیده

موضوع تحقیق: در این پژوهش، نانو ذرات Fe_3O_4 با به کارگیری روش هم رسوبی سنتز شدند. سپس نانو ذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ با استفاده از روش اشتوبر و معرف تتراتوکسی-سیلان به عنوان منبع سیلیکا سنتز شد. سپس نانو ذرات هسته-پوسته با مولکول‌های تئوفیلین عامل دار شد. در نهایت، از این نانو ذرات به عنوان جاذب برای حذف یون‌های نیکل از محلول‌های آبی به روش استخراج فاز جامد استفاده شد.

روش تحقیق: بررسی و مطالعه ساختاری، بلوری، پایداری حرارتی، مغناطیسی، مورفولوژی و اندازه نانو ذرات با استفاده از آزمون‌های پراش پرتو ایکس، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوری، توزین حرارتی، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گرفت. در ادامه با اطمینان از سنتز نانو ساختار پیشنهادی، پارامترهای کلیدی موثر بر استخراج فاز جامد بهینه سازی شد. بدین منظور، مقادیر مختلف جاذب، زمان تماس جاذب، pH و غلظت اولیه یون نیکل بر میزان جذب از محلول‌های آبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.

نتایج اصلی: نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که استفاده از ۲۷ mg جاذب در ۷۵ mL محلول یون نیکل با غلظت اولیه ۰/۴۵ mmol/L منجر به بیشینه ظرفیت جذب ۹۴٪ و حذف یون نیکل در pH ۷ در مدت زمان ۲۸ min و در دمای محیط می‌شود. نهایتاً توانایی بازیافت و قابلیت استفاده مجدد نانو جاذب در فرایند جذب-واجذب متوالی با استفاده از مگنت خارجی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت که نتایج حاکی از عملکرد عالی و مؤثر این نانو جاذب در حذف یون نیکل دوظرفیتی از محلول‌های آبی است. همچنین نانو جاذب سنتزی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب را بدون کاهش در فعالیت عملکردی دارد.

کلیدواژه‌ها

هسته-پوسته

$Fe_3O_4@SiO_2$

تئوفیلین

نیکل

استخراج فاز جامد

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۱/۱۷

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۱۷

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۶/۰۴

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: mghahramanafshar@nri.ac.ir

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان. این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

امروزه حذف یون‌های فلزی سنگین از محیط‌ها و پساب‌های صنعتی و پایش پایدار غلظت آن‌ها با توجه به مشکلات و معضلات فراوان زیست محیطی و اثرات زیانبار بر روی سلامتی انسان‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از این‌رو در سال‌های اخیر از روش‌های گوناگون نظیر فرایندهای شیمی فیزیکی و زیستی از قبیل روش‌های جذبی، اسمز معکوس، صافش، جذب زیستی، تبادل یونی و جداسازی غشایی در راستای حذف یون‌های فلزی سنگین از پساب‌ها استفاده شده است [۱-۵].

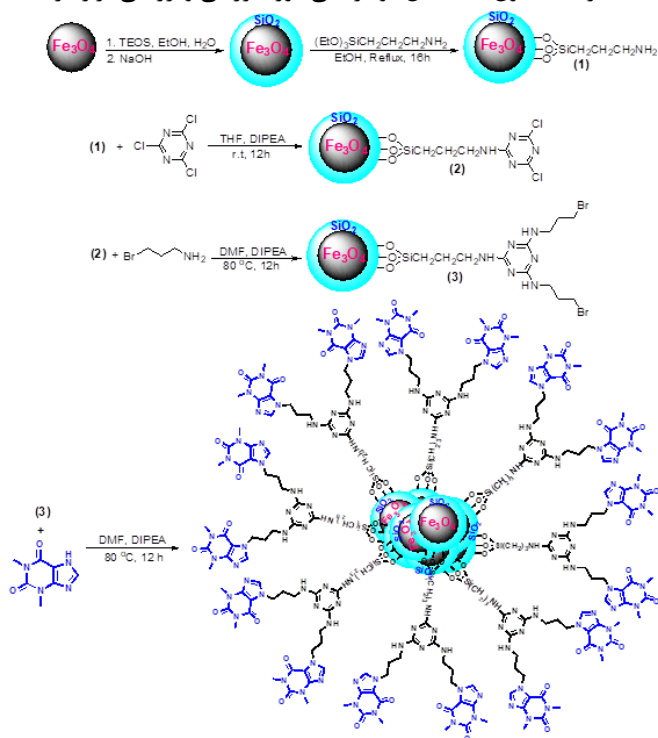
روش‌ها و تکنیک‌های جذبی با توجه به امکان استفاده از ترکیبات گوناگون زیست سازگار، هزینه‌های سنتزی پایین، قابلیت جذب مقادیر ناچیز یون‌های فلزی و اثرگذاری مؤثر و یکنواخت نسبت به دیگر روش‌های ذکر شده توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند. از جمله فلزاتی که منجر به مشکلات ربوی نظیر تنگی نفس، برونشیت مزمن، توان ریه‌ها و اثرات آلرژیک بر انسان می‌شود یون نیکل است. همچنین این یون منجر به اثرات اولیه‌ای از جمله استفراغ، تهوع، سردرد، سرگیجه، اثرات تأخیری نظیر سرفه، درد سینه و اثرات حاد همچون تشنج، هذیان‌گویی و حتی مرگ خواهد شد [۶-۱۱]. نانو ذرات اکسید آهن به خاطر ویژگی‌های منحصر به فردشان نظیر سمیت پایین، کوچکی ذرات، نسبت سطح به حجم بالا، خاصیت مغناطیسی اشباع بالا و قابلیت جداسازی آسان با میدان مغناطیسی خارجی به شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. این نانو ذرات به طور گسترده در کاتالیزورها، جاذب‌ها، تبادلگرهای یونی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی و حسگرهای گازی استفاده می‌شود [۱۲-۱۷].

با وجود مزایا و ویژگی‌های ذکر شده، این نانو ذرات به خاطر فعالیت‌های سطحی بالا تمایل زیادی به کلوخه شدن دارند که منجر به کاهش فعالیت و کاربردهای آن‌ها می‌شود. از طرف دیگر نانو ذرات اکسید آهن از جمله نانو ذرات مگنتیت هنگامی که در معرض اتمسفر قرار می‌گیرند به خاطر وجود گروه‌های فعال سطحی اکسید شده و همچنین محیط اسیدی منجر به تخریب و حل شدن آن‌ها می‌شود [۱۸-۲۳].

بنابراین به منظور مقابله با این مشکلات و جلوگیری از رشد و کنترل اندازه ذرات به کارگیری لایه و پوشش به عنوان پایدارکننده حائز اهمیت است. در این میان سیلیکا به دلیل توانایی مؤثر در جلوگیری از تماس بین نانو ذرات، در بین پایدارکننده‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از طرف دیگر سطح سیلیکا به خاطر گروه‌های هیدروکسیل آزاد محل مناسبی برای اتصال مولکول‌های عاملی مختلف و کاربردهای گوناگون است [۲۴-۲۷].

در کار حاضر، در ابتدا نانو ذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ به کارگیری مولکول‌های تری‌کلرو تری‌آزین و تتوفیلین به منظور سنتز نانو جاذب مورد نظر عامل دار شدند (شکل ۱). ویژگی‌ها و خصوصیات نانو جاذب در طول مراحل سنتز با به کارگیری آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف-سنجی فروسرخ (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) و پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. سپس تأثیر مقادیر مختلف جاذب در جذب و ظرفیت جذب به عنوان عاملی از زمان تماس و نهایتاً قابلیت بازیافت و استفاده مجدد نانو

جاذب در حذف یون‌های نیکل دوظرفیتی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت.



شکل ۱ فرایند سنتز نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ عامل دار شده با مولکول‌های تتوفیلین

Figure 1 Synthesis process of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles functionalized with theophylline molecules

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد نیاز به منظور سنتز نانو جاذب از شرکت‌های آلدْرِیچ و مرک خریداری شده و بدون خالص‌سازی اضافی به کار گرفته شدند. آزمون طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) با استفاده از دستگاه Shimadzu FT-IR 8300 صورت گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با استفاده از دستگاه فیلیپس EM208 با افزایش ولتاژ ۱۰۰ کیلووات گرفته شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) به منظور بررسی و مطالعه مورفولوژی سطحی نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفت. توزیع اندازه ذرات (DLS) با به کارگیری دستگاه HORIBA-LB550 انجام گرفت. هم‌دمای جذب-وا جذب نیتروژن با به کارگیری روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) به منظور بررسی تخلخل و سطح ویژه نانو ذرات سنتزی مورد استفاده قرار گرفت. پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP) به منظور تعیین غلظت یون‌ها استفاده شد.

۲-۲ سنتز نانو ساختار

۲-۲-۱ سنتز ساختار هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

به مخلوطی از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۱/۳ گرم، ۴/۸ میلی‌مول)، $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (۰/۹ گرم، ۴/۵ میلی‌مول) و پلی‌وینیل‌الکل (PVA15000) به عنوان فعال‌کننده سطحی ۱۵ میلی‌لیتر آب اضافه شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس قطره قطره هگزامتیلن تتراآمین (HMTA) (۱مول/لیتر) همراه با چرخش مکانیکی

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

مخلوطی از نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2\text{)}_3\text{Br}$ (۱ گرم)، ۰/۳۶ گرم دی‌ایزوپروپیل‌آمین (۲ میلی‌مول) و ۱۰ میلی‌لیتر DMF به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس رسوب قهوه‌ای سنتزی با به کارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و به منظور حذف گونه‌های واکنش نداد با اتانول گرم شسته شد. در نهایت نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ سنتزی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک شدند.

۲-۳ رفتار وابسته به زمان نانو جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ در جذب یون‌های نیکل

بررسی فرایند جذبی با استفاده از ۲۷ میلی‌گرم جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ در ۷۵ میلی‌لیتر محلول یون نیکل با غلظت اولیه mmol/L ۰/۴۵ در بازه زمانی ۰-۳۲ دقیقه و pH=۷ در دمای محیط انجام گرفت. سپس جاذب سنتزی با استفاده از مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین بار با اسید هیدروکلریک (۱ مول/لیتر)، اتانول و آب شسته شد و آماده به کارگیری در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب شد. سپس میزان یون‌های موجود در محلول با طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند [۳۰].

۳ بحث و نتایج

۳-۱ تعیین مشخصه ساختار نانوذره

طیف فروسرخ تبدیل فوریه نانو ذرات (a. Fe_3O_4 , b. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, c. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT}$, d. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, e. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT}$, f. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ و (g. $(\text{CH}_2)_3\text{Br}$) شده است. ارتعاشات کششی پیوند Fe-O در cm^{-1} ۵۷۰، ارتعاشات کششی O-H در cm^{-1} ۳۴۰۰ و ارتعاشات خمشی پیوند O-H در cm^{-1} ۱۶۲۰ در تمامی نمونه‌های سنتزی قابل مشاهده است (شکل ۲) [۳۱]. قله‌های جذبی در نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ در نواحی ۸۰۰ و cm^{-1} ۱۱۰۰ به ترتیب به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si اختصاص دارند که مؤید پوشش نانو ذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا است [۳۲]. در طیف FT-IR نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، قله‌های پدیدار شده در ناحیه‌های cm^{-1} ۵۷۶ (ارتعاشات کششی Fe-O)، cm^{-1} ۱۱۲۳ (کششی نامتقارن Si-O-Si)، cm^{-1} ۱۴۸۹ (ارتعاشات خمشی CH_2)، cm^{-1} ۱۵۴۳ (خمشی N-H)، cm^{-1} ۲۸۱۰ (ارتعاشات کششی C-H) و cm^{-1} ۳۳۹۰-۳۱۷۰ (ارتعاشات کششی N-H) تأییدکننده عامل دار شدن نانو ذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ با ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان است (شکل ۲c). علاوه بر این، قله‌های جدید در cm^{-1} ۱۲۲۶ (ارتعاشات کششی C-N)، cm^{-1} ۱۵۶۴، cm^{-1} ۱۷۱۱ (ارتعاشات کششی C=N) مؤید عامل دار شدن نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ با NH_2 با مولکول‌های سیانوریک کلرید است (شکل ۲d). در شکل ۲d قله C-Cl (ارتعاش کششی) در cm^{-1} ۱۱۰۰ به دلیل قله پهن و قوی مرتبط با ارتعاشات کششی Si-O-Si پوشانده شده است. عامل دار شدن نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT}$ با ۳-بروموپروپیل‌آمین از طریق حضور قله‌های جذبی در cm^{-1} ۵۸۳ (ارتعاشات کششی پیوند C-Br) و cm^{-1} ۱۳۲۷ (ارتعاشات کششی

شدید به منظور سنتز نانو ذرات مگنتیت تا هنگامی که pH به ۱۰ برسد اضافه شد. محصول سیاه رنگ Fe_3O_4 سنتزی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۲ ساعت به منظور تکمیل واکنش تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت و با به کارگیری میدان مغناطیسی خارجی جداسازی، ۳ مرتبه با اتانول شسته (۱۰×۳ میلی‌لیتر) و نهایتاً در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون خلأ خشک شد.

به منظور سنتز نانو ذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ، ۰/۵ گرم Fe_3O_4 و ۰/۲ میلی‌لیتر تترائتوکسی‌سیلان (TEOS) به ۵۰ میلی‌لیتر اتانول و ۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و به مخلوط حاصل قطره قطره سود ۱۰ درصد وزنی (۵ میلی‌لیتر) اضافه شد و در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانو ذرات هسته-پوسته سنتز شده با استفاده از مگنت مغناطیسی جدا و با اتانول و آب مقطر برای سه مرتبه شستشو داده شد. در نهایت، به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد [۲۸].

۲-۲ سنتز نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ MNPs (۱)

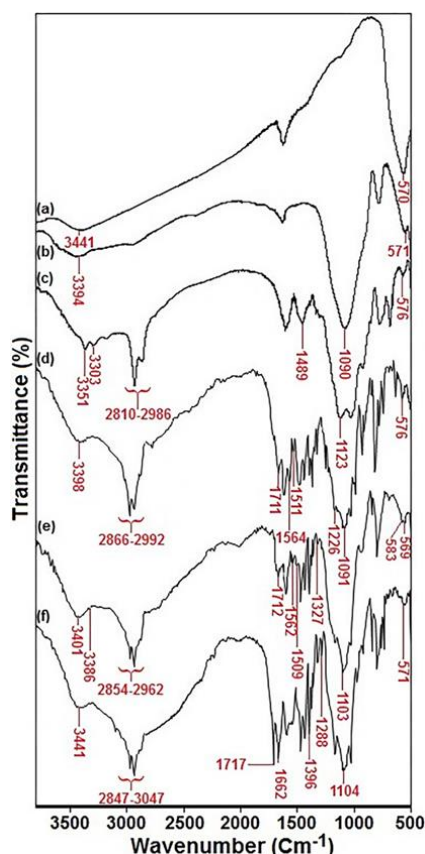
در ابتدا، نانو ذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (۱ گرم) در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول پراکنده و به مدت ۵ دقیقه در دمای محیط تحت تأثیر امواج فراصوت قرار گرفت. سپس ۰/۲۵ میلی‌لیتر ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان (۱ میلی‌مول) به آن اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۶ ساعت تحت چرخش مکانیکی شدید در شرایط رفلکس قرار گرفت. نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ عامل دار شده با گروه‌های آمینی ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) با استفاده از مگنت جداسازی، چندین بار با آب و اتانول شسته و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک شدند [۲۹].

۲-۳ سنتز نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT}$ (۲)

به منظور سنتز نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT}$ ، به ۱ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ، NH_2 ، ۰/۱۸۵ گرم تری‌کلروتری‌آزین (۱ میلی‌مول) و ۰/۱۷ میلی‌لیتر دی‌ایزوپروپیل اتیل آمین (۱ میلی‌مول، DIPEA) ۱۰ میلی‌لیتر THF اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانو ذرات سنتزی با به کارگیری مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین بار با اتانول گرم به منظور حذف گونه‌های جذب نشده شسته و در نهایت، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت خشک شدند [۲۹].

۲-۴ سنتز نانو ذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2\text{)}_3\text{Br}$

به مخلوطی از ۱ گرم $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-TCT}$ (۲ میلی‌مول)، ۰/۲۷ گرم ۳-بروموپروپیل آمین (۲ میلی‌مول) و ۰/۳۵ میلی‌لیتر دی‌ایزوپروپیل آمین (۲ میلی‌مول)، ۱۰ میلی‌لیتر DMF اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شده و نانو ذرات سنتزی با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شدند. در نهایت این نانو ذرات ۳ مرتبه با اتانول (هر مرتبه ۱۰ میلی‌لیتر) شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک شدند.

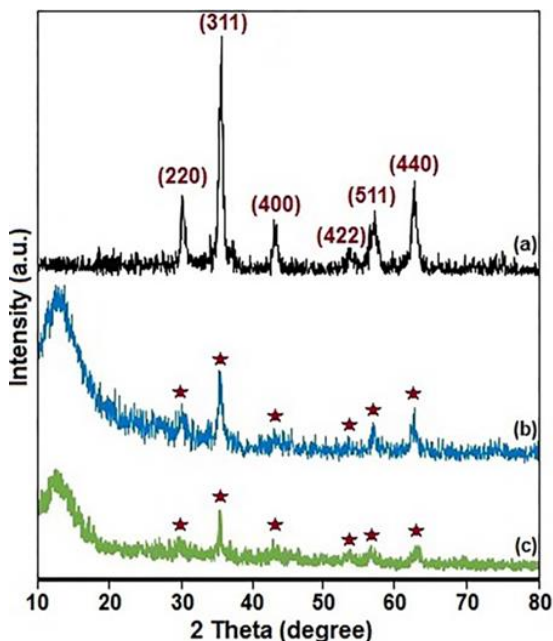


شکل ۲ طیف FT-IR نانو ذرات (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT$

(d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT$ (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-(CH_2)_3Br$

و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$

Figure 2 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) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$



شکل ۳ طیف XRD نانو ذرات (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 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-(CH_2)_3Br$

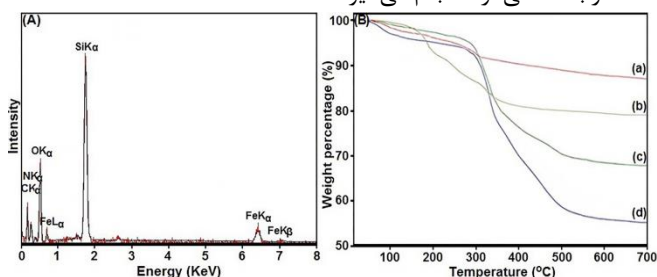
Figure 3 XRD spectra of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ nanoparticles

(C-N) مورد تأیید قرار گرفت (شکل ۲e). در نهایت، حضور قله‌های ارتعاشی در ۵۷۱، ۱۱۰۴، ۱۲۸۸، ۱۳۹۶، ۱۵۶۲، ۱۶۶۲، ۱۷۱۷، ۲۸۴۷-۳۰۴۷ و 3441 cm^{-1} که به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند C-N، Si-O-Si، Fe-O، ارتعاشات خمشی CH_3 ، ارتعاشات کششی C=N (حلقه سیانوریک)، C=O، و C-H و O-H اختصاص دارند سنتز موفقیت‌آمیز نانو ذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ عامل دار شده با مولکول‌های تئوفیلین را تأیید می‌کنند.

ساختارهای بلوری نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ با به کارگیری پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفتند. شش قله پراش برای نانو ذرات Fe_3O_4 در 2θ برابر با $30^\circ/1^\circ$ ، $35^\circ/4^\circ$ ، $43^\circ/1^\circ$ ، $53^\circ/4^\circ$ و 57° و $62^\circ/6^\circ$ که به ترتیب به اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نسبت داده می‌شوند در طیف پراش نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ نیز مشاهده شدند (شکل ۳). این نتایج منطبق با دیتابیس JCPDS No. 19-0629 بوده و نشان می‌دهد که Fe_3O_4 با ساختار اسپینل در تطابق با فاز مکعبی در ساختار Fe_3O_4 استاندارد است [۳۳]. همچنین نتایج حاکی از آن است که تغییرات سطحی نانو ذرات Fe_3O_4 منجر به تغییر فاز نمی‌شود (شکل ۲b,c). طیف پراش پرتو ایکس برای نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ ویژگی‌های مشابه با فاز Fe_3O_4 را نشان می‌دهد به جز اینکه یک قله پهن مربوط به سیلیکای بی‌شکل در ناحیه $2\theta=15^\circ-25^\circ$ را نشان می‌دهد (شکل ۳b). در مورد نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ قله پهن به سمت زاویه‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود که این پدیده ناشی از برهم‌کنش بین ترکیبات آلی سطحی و سیلیکای بی‌شکل است (شکل ۳c).

شکل ۴a-c تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نانو ذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ را نشان می‌دهد. تصویر TEM برای نانو ذرات مگنتیت قطر میانگین حدود ۱۲ نانومتر را نشان می‌دهد و کلوخه شدن نانو ذرات به وضوح در تصویر مشخص است (شکل ۴a). تصویر TEM برای نانو ذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ نشان‌دهنده وجود لایه یکنواخت سیلیکا به روی Fe_3O_4 بوده، و ضخامت این لایه حدوداً برابر با ۱۰ نانومتر است. تصویر TEM مربوط به نانو ذرات جاذب حاکی از آن است که بیشتر ذرات دارای ساختار تقریباً کروی با میانگین اندازه ذرات ۳۰ نانومتر هستند (شکل ۴c). در شکل ۴c ساختار هسته-پوسته سیاه‌رنگ و لایه‌ای از ترکیبات آلی به رنگ خاکستری به وضوح مشخص است. همچنین مورفولوژی نانو ذرات سنتزی با به کارگیری میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (شکل ۴d-f). شکل ۴d,e تصویر FE-SEM نانو ذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ را نشان می‌دهد که دارای پراکندگی خوب و مورفولوژی تقریباً کروی هستند. اندازه میانگین ذرات هسته-پوسته حدود ۲۵ نانومتر است که نشان‌دهنده پوشش موفقیت‌آمیز لایه سیلیکا است. شکل ۴f تصویر FE-SEM نانو ذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ با پراکندگی خوب، شکل تقریباً کروی و با قطر میانگین ۳۰ نانومتر را نشان می‌دهد. همچنین توزیع اندازه ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ در شکل ۴g-i مشخص است. این توزیع اندازه ذره به ترتیب در مقادیر ۱۲، ۲۰ و ۳۱ نانومتر متمرکز شده است که در توافق خوبی با اندازه ذرات در تصاویر TEM است.

در دامنه دمایی ۷۰۰-۰ درجه سانتی‌گراد دو مرحله کاهش وزنی را نشان می‌دهد. در شکل ۵A کاهش وزنی در دامنه دمایی ۱۵۰-۵۰ درجه سانتی-گراد به تبخیر آب و حلال‌های آلی اختصاص دارد درحالی‌که کاهش وزنی مرحله دوم مرتبط با حذف ترکیبات آلی روی سطح نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ است [۳۴]. مطابق با شکل ۵B، منحنی TGA برای نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ کاهش وزنی ۴۰/۲۵٪ در دامنه دمایی ۱۵۰-۶۷۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد که به تجزیه حرارتی ثنوفیلین و ترکیبات آلی نسبت داده می‌شود. همچنین بیشینه کاهش وزنی در دمای ۵۲۶ درجه سانتی‌گراد انجام می‌گیرد.



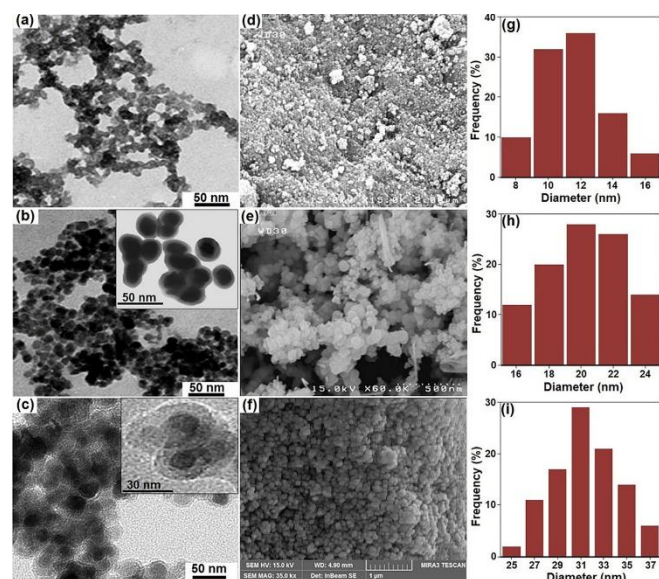
شکل ۵ آزمون EDX نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ (B). آزمون TGA نانو ذرات (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT}$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2)_3\text{Br}$ و (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$

شکل ۶ نمودارهای مغناطیس‌سنج نمونه مرعش برای نانو ذرات سنتزی در میدان مغناطیسی ۸ KOe در دمای ۳۰۰ درجه کلون را نشان می‌دهد. نمودارهای مغناطیسی نانو ذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ پسماند مغناطیسی (هیستریسیس) را نشان می‌دهند و مقدار مغناطیس اشباع برای این نانو ذرات به ترتیب برابر با ۶۴/۸، ۴۰/۳ و ۳۲/۱ emu/g است. کاهش در مقدار مغناطیس اشباع برای نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ در مقایسه با Fe_3O_4 می‌تواند به دلیل افزایش وزنی ناشی از لایه سیلیکا باشد (شکل ۶b). همچنین در مقایسه با نانو ذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، خاصیت مغناطیسی اشباع نانو ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ به دلیل افزایش مؤلفه‌های غیرمغناطیسی در ساختار کامپوزیت کاهش می‌یابد (شکل ۶c). با وجود کاهش در مقدار مغناطیس اشباع، نانو جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ همچنان خاصیت مغناطیسی مؤثری از خود نشان داده و قابلیت جداسازی آسان از محلول را دارد. شکل ۶B تصویر نانو جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ در اتانول را پس از جداسازی با مگنت مغناطیسی، در مدت زمان ۲۰ ثانیه نشان می‌دهد.

۳-۲ بررسی عملکردی جاذب

۳-۲-۱ تأثیر مقدار جاذب در میزان جذب نیکل دوزفرفیتی

بررسی عملکرد مقادیر گوناگون جاذب در جذب یون نیکل دوزفرفیتی در محلول ۷۵ میلی‌لیتری با غلظت اولیه ۰/۴۵ mmol/L انجام گرفت. همانگونه که از نمودار شکل ۷ مشخص است، با افزایش مقدار جاذب میزان جذب یون‌های نیکل افزایش می‌یابد به گونه‌ای که هنگامی که از ۲۷ میلی



شکل ۴ تصاویر TEM نانو ذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ و تصاویر FE-SEM نانو ذرات (d)

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ و آنالیز DLS نانو ذرات (g) Fe_3O_4 ، (h) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و (i) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$

Figure 4 TEM images of nanoparticles a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ and FE-SEM images of nanoparticles d) Fe_3O_4 , e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ and DLS analysis of nanoparticles g) Fe_3O_4 , h) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ and i) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$

از جذب-واحدب نیتروژن به منظور بررسی تخلخل ساختاری و ناحیه سطح ویژه در نانو ذرات سنتزی استفاده شد. ناحیه سطح ویژه محاسبه شده برای نانو ذرات 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 ۴۸۰/۳، ۴۳۰/۳ و ۳۹۲/۶ m^2/g است (جدول ۱). همچنین اندازه ذرات مگنتیت محاسبه شده با به کارگیری معادله شرر به ترتیب برابر با ۱۱/۳۳، ۱۲/۶۴ و ۱۴/۸۲ نانومتر است.

جدول ۱ خصوصیات و ویژگی‌های نانو ذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$

Table 1 Characteristics and properties of Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ 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
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$	Cubic spinel	430.3	12.64	20
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$	Cubic spinel	392.6	14.82	30

a) Calculated by BJH

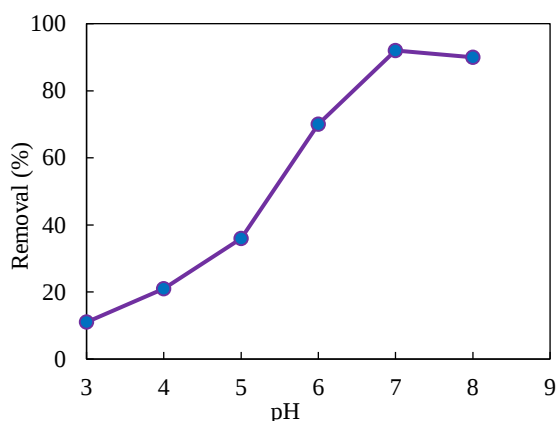
b) Calculated by Scherrer equation based on XRD

c) Average particle size by using TEM image

پراش انرژی پرتو ایکس، حضور عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، سیلیس و آهن را در ساختار $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ نشان می‌دهد که مؤید سنتز موفقیت‌آمیز نانو جاذب است (شکل ۵A).

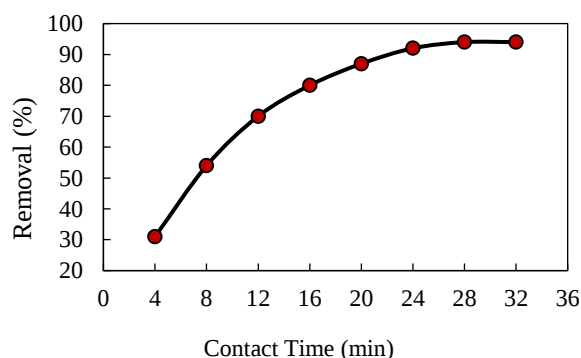
آزمون توزین حرارتی با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به منظور بررسی رفتار تجزیه حرارتی نانو ذرات سنتزی انجام گرفت. نمودارهای TGA نانو ذرات سنتزی (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT}$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ و (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2)_3\text{Br}$

بیشتر زمان تماس (۳۲ دقیقه)، تأثیری در افزایش میزان جذب مشاهده نشد (شکل ۹).



شکل ۸ تأثیر pH محلول بر میزان جذب Ni^{2+} در حضور نانو جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline

Figure 8 Effect of solution pH on the rate of Ni^{2+} adsorption in the presence of $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline nanosorbent

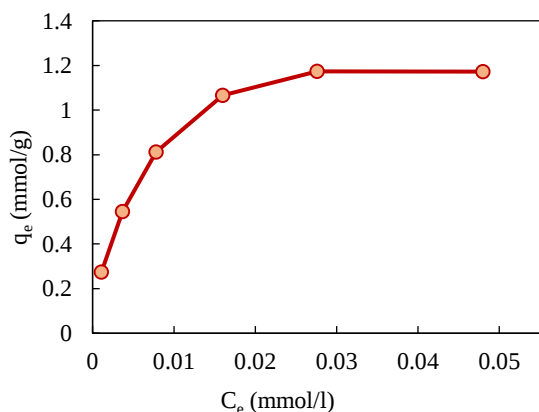


شکل ۹ تأثیر زمان تماس نانو جاذب در جذب یون‌های Ni^{2+}

Figure 9 Effect of nanoadsorbent contact time on the adsorption of Ni^{2+} ions

۴-۲-۳ هم‌دمای جذب

نمودار هم‌دمای یون‌های نیکل در حضور نانو جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. براساس این نمودار، شیب تند اولیه نشان‌دهنده تمایل زیاد نانو جاذب به یون‌های نیکل است

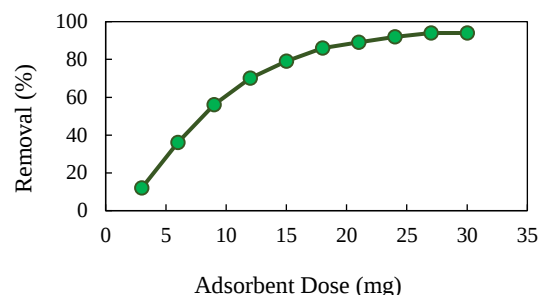


شکل ۱۰ هم‌دمای جذب یون‌های نیکل دوظرفیتی توسط نانو جاذب

$Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline

Figure 10 Adsorption isotherms of divalent nickel ions by the $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline nanoadsorbent

گرم جاذب استفاده می‌شود بیشترین مقدار جذب مشاهده می‌شود. استفاده از مقادیر بالاتر (۳۰ میلی گرم) جاذب تأثیری در افزایش ظرفیت جذب نخواهد داشت (شکل ۷). بنابراین نتایج بهینه‌سازی نشان می‌دهد که به کارگیری از ۲۷ میلی گرم $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline به عنوان نانو جاذب بهترین اثرگذاری را در فرایند جذب از خود نشان می‌دهد.



شکل ۷ بهینه‌سازی مقدار جاذب بر میزان جذب Ni^{2+}

Figure 7 Optimization of the amount of adsorbent on the rate of Ni^{2+} absorption

۲-۲-۳ بهینه‌سازی pH محلول در جذب یون‌های Ni^{2+} توسط نانو جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline

pH محلول از جمله پارامترهای مؤثر و اساسی در جذب یون‌های فلزی از محلول است. تغییرات pH بر روی بار سطحی جاذب و شکل غالب یون فلزی در محلول اثرگذار خواهد بود. بنابراین در پژوهش حاضر، تأثیر pH محلول بر میزان جذب Ni^{2+} در یک دامنه pH=۳-۸ مورد مطالعه قرار گرفت. درصد حذف یون‌های Ni^{2+} از محلول در حضور نانو جاذب $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline از طریق رابطه (۱) محاسبه شد:

$$\text{Removal\%} = \left(\frac{C_A - C_B}{C_A} \right) \times 100 \quad (1)$$

C_A : غلظت اولیه Ni^{2+} در محلول استاندارد

C_B : غلظت باقی‌مانده Ni^{2+} در محلول پس از فرایند جذب

در pHهای پایین به دلیل پروتونه‌شدن گروه‌های هتروآتمی موجود بر سطح جاذب و ایجاد دافعه الکترواستاتیکی بین یون‌های Ni^{2+} و مکان‌های مثبت جاذب، از قدرت کثوردیناسیون گروه‌های هتروآتمی با یون‌های هدف کاسته شده که منجر به کاهش میزان جذب خواهد شد. مطابق با شکل ۸ با افزایش میزان pH از ۳ به ۷، درصد جذب یون‌های نیکل افزایش یافته و بیشینه مقدار (۹۴٪) در pH=۷ مشاهده می‌شود. یون‌های فلزی در pHهای بالاتر به نمک‌های هیدروکسی تبدیل و رسوب می‌کنند که نتیجه آن کاهش جذب یون‌های هدف توسط جاذب خواهد بود. بنابراین بررسی فرایند جذب نانو جاذب سنتزی در pHهای بالاتر از ۸ انجام نشد.

۳-۲-۳ بررسی رفتار وابسته به زمان جاذب

با بهینه‌سازی مقدار جاذب، بررسی رفتار وابسته به زمان نانو جاذب با به کارگیری ۲۷ میلی گرم از $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophylline در محلول ۷۵ میلی‌لیتری با غلظت اولیه ۰/۴۵ mmol/L در دامنه زمانی ۰-۳۲ دقیقه در pH=۷ انجام گرفت. همان‌گونه که از نمودار شکل ۹ نمایان است میزان جذب نیکل دوظرفیتی با افزایش زمان تماس جاذب افزایش می‌یابد و بیشینه ظرفیت جذب (۹۴٪) پس از مدت زمان ۲۸ دقیقه مشاهده شد. با افزایش

جاذب‌های موجود در جدول ۲، دارای مزایا و ویژگی‌هایی همچون به کارگیری مقادیر کم، سرعت جذب بالا، توانایی کئوردیناسیون موثر با فلز، توانایی جداسازی با میدان مغناطیسی و به کارگیری در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب است که منجر به وجه تمایز آن نسبت به دیگر جاذب‌ها شده است.

جدول ۳ مقایسه عملکرد بیشینه ظرفیت جذب جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$

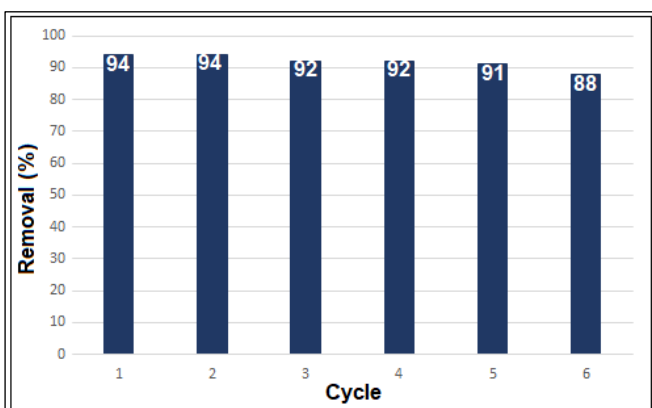
Theophylline با جاذب‌های گوناگون در حذف یون نیکل

Table 3 Comparison of the maximum adsorption capacity performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ -Theophylline adsorbent with various adsorbents in nickel ion removal

Adsorbent	Adsorption Capacity, q_m (mg/g)	Ref.
MWCNT	3.7	[35]
Silica gel functionalized with EDTA	21.6	[36]
Amino functionalized magnetic graphenes	22.1	[37]
Multicarboxyl-functionalized silica gel	30.8	[38]
Magnetic Fe@graphite	22.1	[37]
Fe_3O_4 onto tea waste ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TW}$)	38.3	[39]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cyclodextrin}$ nanocomposite	13.2	[40]
iron oxide-coated sand	1.0	[41]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ -Theophylline	77	Presented

۳-۲-۶ قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب

از جمله موضوعات اساسی و مهم در زمینه شیمی سبز، سازگاری با محیط‌زیست و صرفه اقتصادی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از جاذب است. از این‌رو در کار حاضر توانایی بازیافت نانو جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ -Theophylline در ۶ چرخه متوالی جذب-واجذب مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت که نتایج نشان می‌دهد که کاهش محسوسی در فعالیت جاذب و ظرفیت جذب به وجود نیامده است (شکل ۱۲). پس از انجام عملیات جذب، جاذب با استفاده از مگنت مغناطیسی جداسازی و با محلول ۱ mol/L HCl شسته و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد تا به منظور به کارگیری در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب مورد استفاده قرار گیرد.



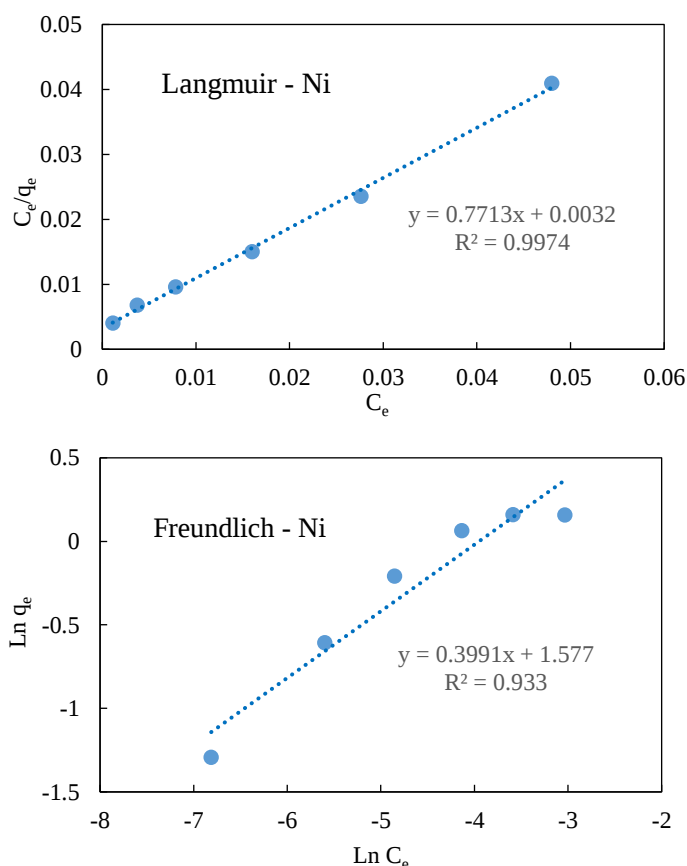
شکل ۱۲ قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب

Figure 12 Ability to recycle and reuse the adsorbent

۴ نتیجه‌گیری

در کار حاضر در ابتدا نانو ذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ سنتز شدند و سپس به ترتیب با مولکول‌های ۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان، تری-کلروتتری آزین، -برموپروپیل آمین و تئوفیلین عامل دار شدند و در راستای جذب یون‌های نیکل دوظرفیتی مورد استفاده قرار گرفتند. نانو جاذب سنتزی به منظور بررسی و ارزیابی ساختاری و مراحل سنتزی با آزمون‌های VSM، BET، TGA، EDX، DLS، FE-SEM، TEM، XRD، FT-IR

سپس در راستای بررسی و ارزیابی سازوکار جذب داده‌های تجربی با دو مدل جذب شامل لانگمویر و فروندلیچ مطابقت داده شدند و نتایج حاصل در شکل ۱۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱۱ منحنی‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ در جذب یون‌های Ni(II)

Figure 11 Isotherm curves with Langmuir and Freundlich models in the adsorption of Ni(II) ions

جدول ۲ پارامترهای مدل‌های هم‌دمای فروندلیچ و لانگمویر را نشان می‌دهد. این نتایج حاکی از آن است که مقدار R^2 در مدل هم‌دمای لانگمویر بالاتر از مدل فروندلیچ است که نمایانگر جذب تک لایه یون‌های نیکل با جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ -Theophylline است. مطابق با نتایج جدول ۲ حداکثر ظرفیت جذب یون‌های نیکل با نانو جاذب با استفاده از مدل لانگمویر برابر با ۱/۲۹۶ mmol/g است.

جدول ۲ پارامترهای مدل هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ

Table 2 Langmuir and Freundlich isotherm model parameters

Ion	Langmuir Model			Freundlich Model	
	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	n	R^2
Ni(II)	1.296	241.0	0.9974	2.51	0.933

۳-۲-۵ مقایسه جاذب‌ها

مقایسه عملکرد نانو جاذب سنتزی با جاذب‌های گزارش شده در مقالات علمی با بررسی و ارزیابی بیشینه ظرفیت جذب مطابق با جدول ۳ انجام گرفت. بیشینه ظرفیت جذب نانو جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ -Theophylline برابر با ۷۷ میلی‌گرم/گرم است که عملکرد مناسب‌تری را در مقایسه با جاذب‌های دیگر از خود نشان می‌دهد. همچنین این جاذب در مقایسه با

- nanoparticles (SHNPs), *Journal of hazardous materials*, 393, 122374, 2020.
10. Esmaeilpour M., Larimi A., Asgharinezhad A., Ghahramanafshar M., Faghihi M., Silica nanoparticles extracted from rice husk and functionalized with dendrimer as an effective recyclable adsorbent to remove divalent cadmium from aqueous solutions, *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 6(1), 63-76, 2022.
11. Crespo G. A., Afshar M. G., Bakker E., Reversible sensing of the anticoagulant heparin with protamine permselective membranes, *Angewandte Chemie*, 124(50), 12743-12746, 2012.
12. Zhao Y., Li J., Zhao L., Zhang S., Huang Y., Wu X., Wang X., Synthesis of amidoxime-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U (VI), *Chemical Engineering Journal*, 235, 275-283, 2014.
13. Schätz A., Hager M., Reiser O., 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, 2009.
14. Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Noroozi Tisseh Z., Ghahremanzadeh R., Evaluation of the Performance of MnFe₂O₄ 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*, 22(130), 90-104, 2023.
15. Layeghi A., Payehghadr M., Afshar M. G., Panah N. B., 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, 2023.
16. Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Kazemnejadi M., Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles for removal of lead (II) from aqueous solutions, *Applied Chemistry Today*, 18(66), 125-146, 2023.
17. Soleimani M., Ghaderi S., Afshar M. G., Soleimani S., 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, 2012.
18. Huang X., Wang G., Yang M., Guo W., Gao H., Synthesis of polyaniline-modified Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ composite microspheres and their photocatalytic application, *Materials Letters*, 65(19-20), 2887-2890, 2011.
19. Bai G., Shi L., Zhao Z., Wang Y., Qiu M., Dong H., Preparation of a novel Fe₃O₄@ SiO₂@ Ni-La-B magnetic core-shell nanocomposite for catalytic hydrogenation, *Materials Letters*, 96, 93-96, 2013.
20. Liu Y., Cheng G., Wang Z., Zhang J., Sun D., Hong G., Ni J., Synthesis and characterization of the Fe₃O₄@ SiO₂-[Eu (DBM) 3phen] Cl₃ luminomagnetic microspheres, *Materials Letters*, 97, 187-190, 2013.
21. Ghahraman Afshar M., Esmaeilpour M., 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*, 2023.
22. 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*.
23. Afshar M. G., Crespo G. A., Bakker E., Thin-layer chemical modulations by a combined selective proton pump and ph probe for direct alkalinity detection, *Angewandte Chemie*, 127(28), 8228-8231, 2015.

بررسی و شناسایی قرار گرفتند. از ویژگی‌های بارز این نانو جاذب سنتزی می‌توان به بیشینه ظرفیت جذب، استفاده از مقادیر کم، قدرت کنوریدناسیون عالی به دلیل حضور گروه‌های نیتروژنی و هیدروکسی گوناگون، پایداری بالا و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از آن در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب اشاره کرد. بنابراین نتایج عملکردی Fe₃O₄@SiO₂-TCT-Theophylline نشان می‌دهد که این جاذب مستعد به کارگیری به عنوان جاذب مؤثر و کارآمد در راستای حذف یون‌های فلزی سنگین از پساب‌ها و محلول‌های آبی است. در این راستا به منظور انجام فرایندهای تصفیه فاضلاب، جاذب مگنتیک به حوضچه‌های ماند پساب افزوده می‌شود. در خروجی حوضچه ماند، جاذب مگنتیک پس از جذب یون هدف با درام مگنتیک جداسازی می‌شود. در نهایت، جاذب پس از فرایندهای واجذب و آماده‌سازی به چرخه تصفیه باز می‌گردد.

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 فرایند پژوهشگاه نیرو کمال قدردانی و تشکر را به عمل می‌آورند.

مراجع

1. Özdemir S., Yalçın M. S., Kılınç E., 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, 2021.
2. Ibrahim Y., Naddeo V., Banat F., Hasan S. W., Preparation of novel polyvinylidene fluoride (PVDF)-Tin (IV) oxide (SnO₂) ion exchange mixed matrix membranes for the removal of heavy metals from aqueous solutions, *Separation and purification technology*, 250, 117250, 2020.
3. Modi A., Bellare J., Zeolitic imidazolate framework-67/carboxylated graphene oxide nanosheets incorporated polyethersulfone hollow fiber membranes for removal of toxic heavy metals from contaminated water, *Separation and purification technology*, 249, 117160, 2020.
4. Pishnamazi M., Koushkbaghi S., Hosseini S. S., Darabi M., Yousefi A., Irani M., Metal organic framework nanoparticles loaded-PVDF/chitosan nanofibrous ultrafiltration membranes for the removal of BSA protein and Cr (VI) ions, *Journal of Molecular Liquids*, 317, 113934, 2020.
5. Soleimani M., Mahmodi M. S., Morsali A., Khani A., Afshar M. G., Using a new ligand for solid phase extraction of mercury, *Journal of hazardous materials*, 189(1-2), 371-376, 2011.
6. Mohammadi S. Z., Safari Z., Madady N., A novel Co₃O₄@ SiO₂ magnetic nanoparticle-nylon 6 for high efficient elimination of Pb (II) ions from wastewater, *Applied Surface Science*, 514, 145873, 2020.
7. Zheng X., Zheng H., Xiong Z., Zhao R., Liu Y., Zhao C., Zheng C., Novel anionic polyacrylamide-modify-chitosan magnetic composite nanoparticles with excellent adsorption capacity for cationic dyes and pH-independent adsorption capability for metal ions, *Chemical Engineering Journal*, 392, 123706, 2020.
8. Klapiszewski Ł., Bartczak P., Wysokowski M., Jankowska M., Kabat K., Jesionowski T., Silica conjugated with kraft lignin and its use as a novel 'green' sorbent for hazardous metal ions removal, *Chemical Engineering Journal*, 260, 684-693, 2015.
9. Di Natale F., Gargiulo V., Alfè M., Adsorption of heavy metals on silica-supported hydrophilic carbonaceous

- [37] Guo X., Du B., Wei Q., Yang J., Hu L., Yan L., Xu W., Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr (VI), Pb (II), Hg (II), Cd (II) and Ni (II) from contaminated water, *Journal of hazardous materials*, 278, 211-220, 2014.
- [38] Li M., Li M.-y., Feng C.-g., Zeng Q.-x., Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 314, 1063-1069, 2014.
- [39] Panneerselvam P., Morad N., Tan K. A., Magnetic nanoparticle (Fe_3O_4) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution, 2011.
- [40] Badruddoza A. Z. M., Shawon Z. B. Z., Tay W. J. D., Hidajat K., Uddin M. S., Fe_3O_4 /cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater, *Carbohydrate polymers*, 91(1), 322-332, 2013.
- [41] Boujelben N., Bouzid J., Elouear Z., Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: study in single and binary systems, *Journal of hazardous materials*, 163(1), 376-382, 2009.
24. Yu K., Zhang X., Tong H., Yan X., Liu S., Synthesis of fibrous monodisperse core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{KCC-1}$, *Materials Letters*, 106, 151-154, 2013.
25. Fan F.-L., Qin Z., Bai J., Rong W.-D., Fan F.-Y., Tian W., Wu X.-L., Wang Y., Zhao L., Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ composite particles, *Journal of environmental radioactivity*, 106, 40-46, 2012.
26. Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Noroozi Tisseh Z., Ghahremanzadeh R., Removal of copper and chromium ions from aqueous solutions with magnetic nanoparticles functionalized with N-phosphonomethyl amino diacetic acid, *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 7(1), 33-46, 2023.
27. Zarabadipour M., Soleimani M., Afshar M. G., Application of functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles as an adsorbent for heavy metal removal, *Results in Chemistry*, 102514, 2025.
28. Esmaeilpour M., Sardarian A. R., Javidi J., Schiff base complex of metal ions supported on superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles: An efficient, selective and recyclable catalyst for synthesis of 1, 1-diacetates from aldehydes under solvent-free conditions, *Applied Catalysis A: General*, 445, 359-367, 2012.
29. Dindarloo Inaloo I., Majnooni S., Eslahi H., Esmaeilpour M., Nickel (II) nanoparticles immobilized on EDTA-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanospheres as efficient and recyclable catalysts for ligand-free Suzuki-Miyaura coupling of aryl carbamates and sulfamates, *ACS omega*, 5(13), 7406-7417, 2020.
30. Ghahraman Afshar M., Rajabi M., Payehghadr M., Bahrami Panah N., $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 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, 2024.
31. Li W., Zhang B., Li X., Zhang H., Zhang Q., Preparation and characterization of novel immobilized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ -Pd (0) catalyst with large pore-size mesoporous for Suzuki coupling reaction, *Applied Catalysis A: General*, 459, 65-72, 2013.
32. Sedlák M., Bhosale D. S., Beneš L., Palarčík J., Kalendová A., Kráľovec K., Imramovský A., Synthesis and characterization of a pH-sensitive conjugate of isoniazid with $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ magnetic nanoparticles, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 23(16), 4692-4695, 2013.
33. Zhou L., Gao C., Xu W., Robust $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-Pt/Au/Pd}$ magnetic nanocatalysts with multifunctional hyperbranched polyglycerol amplifiers, *Langmuir*, 26(13), 11217-11225, 2010.
34. Feng G., Hu D., Yang L., Cui Y., Cui X.-a., Li H., Immobilized-metal affinity chromatography adsorbent with paramagnetism and its application in purification of histidine-tagged proteins, *Separation and purification technology*, 74(2), 253-260, 2010.
35. Yang S., Li J., Shao D., Hu J., Wang X., Adsorption of Ni (II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: effect of contact time, pH, foreign ions and PAA, *Journal of hazardous materials*, 166(1), 109-116, 2009.
36. Repo E., Kurniawan T. A., Warchol J. K., Sillanpää M. E., Removal of Co (II) and Ni (II) ions from contaminated water using silica gel functionalized with EDTA and/or DTPA as chelating agents, *Journal of hazardous materials*, 171(1-3), 1071-1080, 2009.