



## Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2025.2058758.1997



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

## Synthesis and Characterization of Core-Shell Magnetic Nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Functionalized with Theophylline Molecules as an Effective and Recyclable Nano-adsorbent for the Removal of $\text{Pb}^{2+}$ ions from Aqueous Solutions

Mohsen Esmailpour<sup>1</sup>, Majid Ghahraman Afshar<sup>1\*</sup>, Milad Kazemnejadi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

<sup>2</sup> Polymer Chemistry Lab, Chemistry Department, Faculty of Sciences, Golestan University, Gorgan, Iran

Received: 23 Apr 2025 Accepted: 20 Aug 2025

### Abstract

In this study,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  core-shell magnetic nanoparticles were synthesized using coprecipitation and Stöber methods. Afterwards, the obtained nanoparticle is functionalized with organic molecules and finally theophylline. The synthesized nanoparticle was used as an effective adsorbent for the removal of lead ions from aqueous solutions. Then, the structural characteristics, size and morphology of the synthetic nano-adsorbent were determined using analyses such as Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, particle size distribution, nitrogen gas adsorption-desorption, thermogravimetric analysis, X-ray energy dispersive spectroscopy and vibrating sample magnetometer. The effective parameters in the nano-adsorbent adsorption process are evaluated by investigating of contact time, pH, initial concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  ions and adsorbent dosage. The results indicate that the maximum  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption capacity of 130.5 mg/g occurs when 25 mg of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -TCT-Theophylline nano-adsorbent, 50 mL of  $\text{Pb}^{2+}$  solution, initial concentration mmol/L 0.35, at pH=7 and a contact time of 24 min. In addition, the synthetic nano-adsorbent has the ability to be recycled and reused in sequential adsorption-desorption processes for 6 times without serious reduction in adsorption activity.

**Keyword:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Nanoparticles, Theophylline, Magnetic Adsorbent, Effective Adsorption, Lead Ion, Sequential Adsorption-Desorption

\* mghahramanafshar@nri.ac.ir

### Please Cite This Article Using:

Esmailpour, M., Ghahraman Afshar, M., Kazemnejadi, M., "Synthesis and Characterization of Core-Shell Magnetic Nanoparticles  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Functionalized with Theophylline Molecules as an Effective and Recyclable Nano-adsorbent for the Removal of  $\text{Pb}^{2+}$  ions from Aqueous Solutions", Journal of Farayandno – Vol. 20 – No. 90, pp. 5-20, In Persian, (2025).



DOI: 10.22034/farayandno.2025.2058758.1997



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

## نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با مولکول های تتوفیلین به عنوان یک نانوجاذب مؤثر و قابل بازیافت در حذف یون های $\text{Pb}^{2+}$ از محلول های آبی

محسن اسماعیل پور<sup>1</sup>، مجید قهرمان افشار<sup>1\*</sup>، میلاد کاظم نژادی<sup>2</sup>

<sup>1</sup> استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

<sup>2</sup> آزمایشگاه شیمی پلیمر، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

دریافت: 1404/02/03 پذیرش: 1404/05/29

### چکیده

در این پژوهش نانوذرات هسته-پوسته مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  با بکارگیری روش های هم رسوبی و اشتوبر سنتز شدند و پس از عامل دار شدن با مولکول های آلی و در نهایت تتوفیلین به عنوان یک جاذب مؤثر در راستای حذف یون های سرب از محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفتند. سپس تعیین مشخصه ساختاری، اندازه و مورفولوژی نانوجاذب سنتزی با بکارگیری آنالیزهایی نظیر طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی، توزیع اندازه ذرات، جذب-واجذب گاز نیتروژن، آنالیز توزین حرارتی، پراش انرژی اشعه ایکس و مغناطیس سنج نمونه مرتعش انجام گرفت. بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر در فرایند جذبی نانوجاذب با ارزیابی تأثیر زمان تماس بر میزان جذب، pH، غلظت اولیه یون های  $\text{Pb}^{2+}$  و دوز جاذب انجام گرفت. نتایج بررسی ها نشان دهنده آن است که ماکزیمم ظرفیت جذب سرب توسط جاذب (130/5 mg/g) زمانی اتفاق می افتد که از 25 میلی گرم نانوجاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -TCT-Theophylline، 50 میلی لیتر محلول  $\text{Pb}^{2+}$  (غلظت اولیه 0/35 mmol/L) در pH 7 مدت زمان تماس 24 دقیقه استفاده شود. علاوه بر این نانوجاذب سنتزی قابلیت بازیافت و استفاده مجدد در فرآیندهای متوالی جذب-واجذب برای 6 مرتبه بدون کاهش جدی در فعالیت جذبی را دارا می باشد.

**کلمات کلیدی:** نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، تتوفیلین، جاذب مغناطیسی، جذب مؤثر، یون سرب، جذب-واجذب متوالی

\* mghahramanafshar@nri.ac.ir

## 1- مقدمه

یون‌های فلزی سنگین بخاطر پایداری بالا و قابلیت تجمع زیستی در مواد غذایی به عنوان یک تهدید جدی برای موجودات زنده و سلامتی انسان‌ها بشمار می‌آیند [1-3]. این فلزات حتی در غلظت‌های ناچیز نیز مشکلات عدیده‌ای را ایجاد کرده و از اینرو حذف آنها از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی نظیر پتروشیمی‌ها، پالایشگاه‌ها، کارخانجات کودسازی و خمیر کاغذ با توجه به اثرات سمی قابل ملاحظه بر محیط اطراف به شدت مورد توجه محققین و جامعه جهانی قرار گرفته است [4, 5].

سرب از جمله فلزات سمی و خطرناک می‌باشد که ورود آن به بدن انسان باعث ایجاد عوارضی نظیر سرطان، بیماری‌های کلیوی، قلبی، کم خونی، کاهش حافظه، توهم و آسیب‌های احتمالی به DNA خواهد شد [6].

در سالیان اخیر به منظور جداسازی یون‌های فلزی سنگین از محلول‌های آبی از روش‌های گوناگونی نظیر تبادل یونی، استخراج، فیلترهای غشایی، رسوب‌گذاری شیمیایی، روش‌های جذبی و الکتروشیمی استفاده شده است. همچنین از روش‌های متعددی از قبیل اسمز معکوس، تبخیر، جذب، تبادل یونی، انعقاد، الکتروشیمیایی و ته‌نشینی به منظور بازیابی فلزات سنگین از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی استفاده شده است [7, 8].

از بین روش‌های جداسازی یون‌های فلزی سنگین بکارگیری از روش‌های جذبی بدلیل ویژگی‌ها و مزایای قابل توجه نظیر مصرف انرژی کم، هزینه پایین، ظرفیت جذب بالا، کارایی بالا، عملکرد آسان و قابلیت نگهداری ساده بسیار مورد توجه قرار گرفته است. گروه‌های عاملی از طریق ایجاد کمپلکس‌های شیمیایی با یون‌های فلزی نقش اساسی در توانایی عملکردی جاذب ایفا می‌کنند [9-11].

بسیاری از جاذب‌های مورد استفاده نظیر سیلیکا، کربن فعال، زئولیت‌ها، رزین‌های تبادل یونی و رس‌ها دارای معایبی از قبیل ظرفیت جذب پایین، سرعت جذب و گزینش‌پذیری پایین، ناپایداری حرارتی و مکانیکی می‌باشند و از اینرو بکارگیری از جاذب‌هایی با قابلیت بالا که معایب جاذب‌های گذشته را نداشته باشد به شدت احساس می‌شود [12, 13].

بنابراین در سالیان اخیر بکارگیری از نانوذرات اکسید آهن عامل‌دار شده به عنوان جاذب به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین از محیط‌های آلوده افزایش چشمگیری داشته است [14-16]. از میان اکسیدهای آهن، نانوذرات  $Fe_3O_4$  بخاطر مزایا و ویژگی‌های منحصر به فردشان نظیر سازگاری زیستی، سمیت پایین، خصلت مغناطش عالی و سطح ویژه بالا کاربردهای وسیعی در زمینه‌های گوناگون همچون سیستم‌های آزادسازی دارو، ذخیره‌سازی داده‌ها، زیست پزشکی، رفتار هایپرترمی سلول‌های سرطانی، جاذب‌ها، کاتالیست‌ها، سنسورهای زیستی، سیستم‌های ژن درمانی هدفمند و تصویربرداری رزونانس مغناطیسی پیدا کرده‌اند [17-20].

نانوذرات مغناطیسی قابلیت جداسازی آسان و مؤثر با میدان مغناطیسی را دارا می‌باشند و از اینرو جایگزین مناسب‌تری برای روش‌های فیلتراسیون و سانتریفیوژ می‌باشند. با این وجود نانوذرات مگنتیت تمایل به کلوخه شدن، تجمع و انباشتگی دارند که منجر به کاهش فعالیت سطحی آنها خواهد شد. همچنین این نانوذرات در حضور اتمسفر هوا اکسید شده و محیط‌های اسیدی منجر به انحلال و تخریب ساختاری آنها خواهد شد [21-23].

بنابراین در سالیان اخیر به منظور رفع این مشکلات از لایه‌های پوششی نظیر ترکیبات کربنی، فلزات گران‌بها، سیلیکا، سورفاکتانت‌ها و پلیمرها به منظور محافظت از نانوذرات مغناطیسی استفاده شده است. تران و همکاران از نانوذرات

مغناطیسی پوشیده شده با کیتوسان به منظور حذف یون‌های کادمیوم و سرب استفاده کردند. براساس مدل ایزوترم جذبی لانگمویر، ماکزیمم ظرفیت جذب برای یون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  در دمای محیط و  $\text{pH}=6$  به ترتیب برابر با 52/55 و 63/33 mg/g می‌باشد. این پژوهش نشان‌دهنده آن است که نانوکامپوزیت کیتوسان/مگنتیت قابلیت بکارگیری به عنوان یک جاذب مؤثر و امیدوارکننده در جهت حذف یون‌های فلزات سنگین در فناوری تصفیه فاضلاب را دارا می‌باشد [24]. تقی‌زاده و همکارانش نانولوله‌های مغناطیسی را با مولکول‌های 8-آمینو کینولین عامل‌دار کردند و از این جاذب به منظور استخراج، پیش‌تغلیظ و تعیین سریع غلظت‌های پایین یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$ ،  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  استفاده کردند. مقدار جاذب، pH محلول و زمان استخراج به عنوان پارامترهای تأثیرگذار بر زمان جذب و نوع، غلظت و حجم حلال شوینده و زمان شویش به عنوان پارامترهای مؤثر در مرحله شویش انتخاب شدند. با بهینه‌سازی شرایط، حد تشخیص یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  به ترتیب برابر با 0/09، 0/72 و 0/1 میکروگرم بر لیتر حاصل شد. این جاذب ماکزیمم ظرفیت جذبی در محدوده‌ی 150-201 mg/g را نشان داده و در استخراج غلظت‌های پایین یون‌های مورد نظر نتایج رضایت‌بخشی به نمایش می‌گذارد [25]. همچنین با درودوزها و همکارانش به منظور حذف یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  از محلول‌های آبی از نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اصلاح شده با پلیمر کربوکسی متیل بتا سیکلودکستری استفاده کردند. تعیین مشخصه این جاذب با استفاده از آنالیزهای TEM، FTIR، XPS و VSM انجام گرفت. pH، دما و قدرت یونی تأثیر بسزایی در میزان جذب یون‌های فلزی با این جاذب مغناطیسی دارد. ماکزیمم ظرفیت جذب یون‌های  $\text{Cd}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  پس از 45 دقیقه از زمان جذب (جذب تعادلی) در دمای محیط به ترتیب برابر با 13/2، 27/7 و 64/5 mg/g به دست آمد. علاوه بر این داده‌های تجربی تطابق خوبی با مدل ایزوترم جذب لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم نشان می‌دهند [26].

با این وجود از میان لایه‌های مورد استفاده، سیلیکا بخاطر گروه‌های هیدروکسیل آزاد سطحی، عامل‌دار شدن و اتصال آسان با ترکیبات آلی و جلوگیری از تجمع و کلوخه شدن نانوذرات به عنوان پایدار کننده به شدت مورد توجه قرار گرفته است [27-29].

از اینرو در پژوهش حاضر، در ابتدا نانوذرات هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  با بکارگیری روش‌های هم‌رسوبی و اشتوبر سنتز شدند. سپس عامل‌دار شدن نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  با مولکول‌های 3-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان، تری-کلرو تری‌آزین، 3-برمو پروپیل آمین و تئوفیلین انجام گرفت و پس از تعیین مشخصه نانوساختار با تکنیک‌های FT-IR، XRD، TEM، FE-SEM، DLS، BET، EDX، EDX، TGA و VSM به عنوان یک جاذب مؤثر به منظور جذب یون‌های  $\text{Pb}^{2+}$  مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (شکل 1).

در این تحقیق در قیاس با مطالعات پیشین انجام شده توسط این گروه تحقیقاتی از اتصال دهنده‌های جدید (3-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان، تری‌کلرو تری‌آزین و 3-آمینوپروپیل) و لیگاند تئوفیلین برای اولین بار جهت عامل‌دار کردن نانوذرات هسته-پوسته استفاده گردیده است. لیگاند تئوفیلین به دلیلی دارا بودن هترواتم‌های اکسیژن و نیتروژن و ساختار فضائی مناسب قابلیت کی‌لیت کردن انواع فلزات واسطه سنگین را دارا می‌باشد. از سوی دیگر با اتصال این لیگاند به ساختار هسته-پوسته مغناطیسی، امکان جذب فلزات واسطه سنگین و در نهایت جداسازی آنها با مگنت وجود دارد.

از جمله خواص کلیدی دیگر این لیگاند که در سایر تحقیقات پیشین امکان پذیر نبوده است بهره‌گیری از خواص درمانی تئوفیلین در اتصال با ذرات نانومگنتیک است. تئوفیلین به عنوان یک لیگاند با خواص پزشکی عمل می‌کند. لیگاند تئوفیلین قادر است که با یک پروتئین یا یک مولکول دیگر در بدن اتصال برقرار کند و فعالیت آن را تغییر دهد. به طور خاص، تئوفیلین با آنزیم فسفودی استراز برقراری ارتباط می‌کند و آن را مهار می‌کند. مهار این آنزیم باعث افزایش سطح cAMP در سلول می‌شود. تئوفیلین یک برونکودیلاتور است (گشاد کننده برونش) از دسته متیل گزانتین‌ها است که عضلات قفسه سینه و ریه‌ها را برای تسهیل امر تنفس ریلکس (شل) می‌کند و باعث کاهش حساسیت برونش‌ها نسبت به آلرژن‌ها و سایر عوامل ایجادکننده برونکواسپاسم می‌شود. این دارو همچنین برای درمان تنگی نفس و علائم آسم، برونشیت، آمفیزم و سایر مشکلات تنفسی به کار می‌رود. تئوفیلین از طریق افزایش cAMP داخل سلولی به طور مستقیم سبب شل شدن عضلات صاف راه‌های تنفسی و عروق ریوی شده و موجب کاهش اسپاسم نایژه و افزایش سرعت جریان هوا و ظرفیت حیاتی می‌شود.

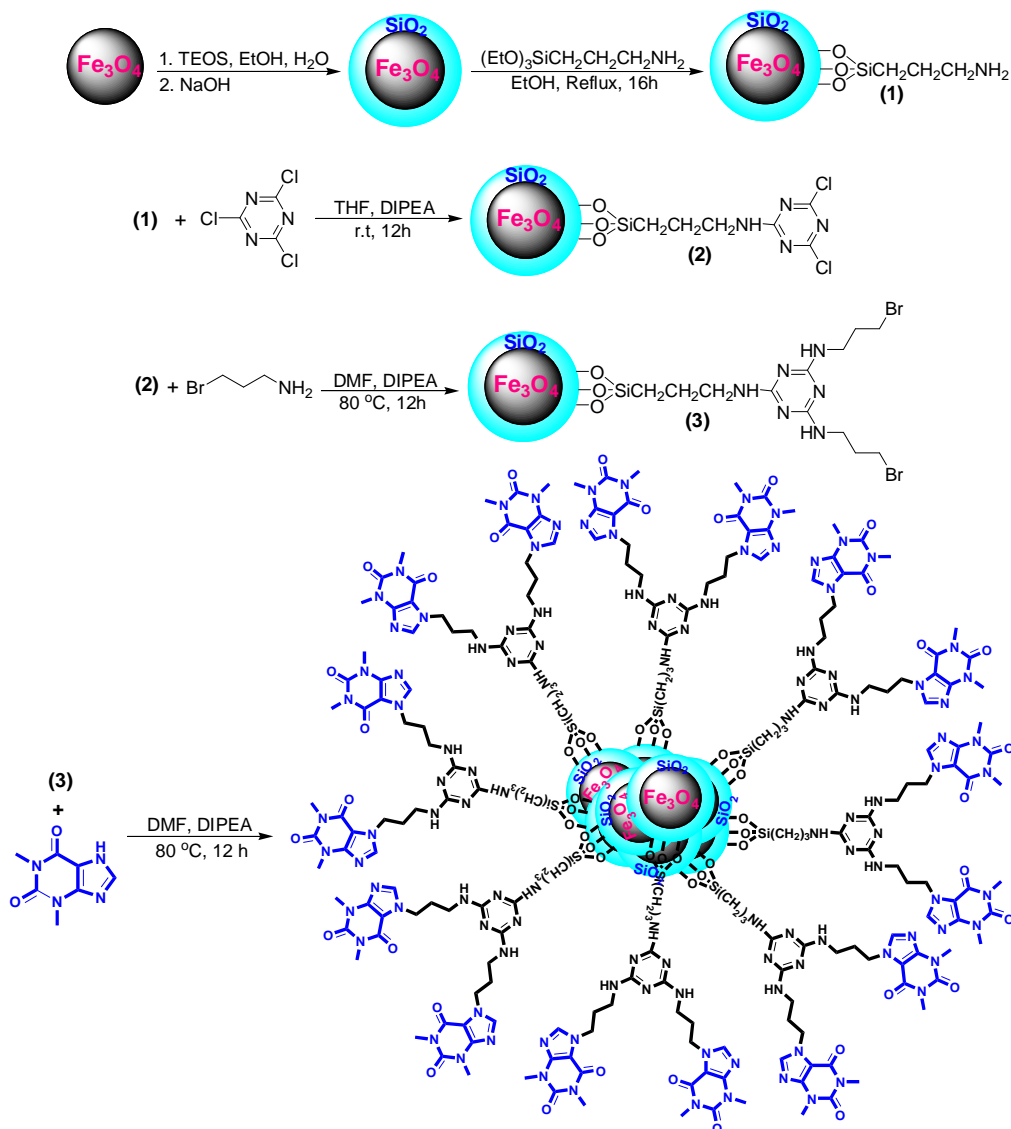
از جمله کاربردهای خاص که برای این نانوذره سنتزی پیشنهاد می‌گردد، اتصال تئوفیلین به ساختار هسته-پوسته غیر سمی و هدایت آن به بافت هدف می‌باشد. خواص دارویی لیگاند پیشنهادی از جمله مزایای کلیدی و نقطه قوت این تحقیق می‌باشد.

نتایج نشان می‌دهد که پایداری بالای جاذب سنتزی، جداسازی آسان، ظرفیت جذب بالا، استفاده از مقادیر کم نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-GA$ ، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد منجر می‌شود که این نانوجاذب سنتزی به عنوان یک جاذب مؤثر و قدرتمند به منظور حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها شناخته شود. همچنین بررسی‌های انجام شده توسط نویسندگان نشان می‌دهد که تاکنون مطالعه‌ای در خصوص کاربرد نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با تئوفیلین برای حذف یون‌های سرب از محلول‌های آبی گزارش نشده است و بر این اساس مطالعه حاضر متمایز از گزارشات قبل می‌باشد.

## 2- بخش تجربی

مواد شیمیایی و ترکیبات مورد نظر سنتز نانوجاذب از شرکت آلد ریچ خریداری شدند. به منظور بررسی ساختاری نانوذرات سنتزی از پراش اشعه ایکس (Bruker AXS D8-advance X-ray diffractometer) با تابش  $Cu K\alpha$  و طول موج  $1/5418 \text{ nm}$  استفاده شد. مورفولوژی نمونه‌های سنتزی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM, HITACHI S-4160) مورد بررسی قرار گرفت. توزیع اندازه ذرات در نمونه‌های سنتزی با استفاده از دستگاه HORIBA-LB550 مورد ارزیابی قرار گرفت. با استفاده از دستگاه فیلیپس EM208 (افزایش ولتاژ 100 کیلووات) اندازه ذرات در نمونه‌های سنتزی مورد بررسی قرار گرفت. از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR, Shimadzu FT-IR 8300) به منظور بررسی مراحل سنتز نانوذرات استفاده شد. بررسی پایداری حرارتی نانوذرات سنتزی با دستگاه توزین حرارتی (TGA, Perkin Elmer instrument) با سرعت  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  و تحت گاز نیتروژن انجام گرفت. خلصت مغناطش نمونه‌ها با بکارگیری مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM, Meghnatis Daghigh) مورد بررسی قرار گرفت. از دستگاه پراش انرژی اشعه ایکس (EDX, Philips scanning electron microscopy) مورد بررسی نوع عناصر در نانوجاذب سنتزی استفاده شد. بررسی سطح ویژه و تخلخل نمونه‌های

سنتری با روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) و ایزوترم جذب-واحد نیتروژن انجام گرفت. تعیین غلظت یون های  $Pb^{2+}$  در محلول با بکارگیری پلاسمای جفت شده القایی (ICP) انجام گرفت.



شکل 1- فرآیند سنتز مولکول های تتوفیلین سایورت شده بر روی نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$

## 1-2- سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل دار شده با 3-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان ( $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ MNPs)

نانوذرات مگنتیت و هسته-پوسته سنتزی به ترتیب با روش های هم رسوبی و اشتوبر سنتز شدند [30-32]. سپس 1 گرم نانوذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$  به 10 میلی لیتر اتانول افزوده و در معرض امواج فراصوت پراکنده شدند. سپس به این مخلوط 0/25 میلی لیتر 3-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (1 میلی مول) افزوده شد. مخلوط حاصل تحت چرخش مکانیکی شدید و شرایط بازروانی به مدت 16 ساعت قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی  $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$  با مگنت

مغناطیسی جداسازی و پس از شستشوی چندباره با اتانول و آب مقطر در نهایت به مدت 6 ساعت در دمای 80 درجه سانتی گراد خشک شدند.

## 2-2- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$

به 10 میلی لیتر تتراهیدروفران، 0/17 میلی لیتر دی ایزوپروپیل اتیل آمین (1 میلی مول، DIPEA)، 0/185 گرم تری کلرو تری آزین (1 میلی مول) و 1 گرم نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$  افزوده شد و این مخلوط در دمای محیط به مدت 12 ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$  با مگنت مغناطیسی جداسازی و با اتانول گرم شسته و در نهایت به مدت 8 ساعت در دمای 60 درجه سانتی گراد خشک شدند.

## 2-3- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$ عامل دار شده با 3-برمو پروپیل آمین ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2\text{)}_3\text{Br}$ )

به 10 میلی لیتر دی متیل فرمامید، 0/35 میلی لیتر دی ایزوپروپیل آمین (2 میلی مول)، 0/27 گرم 3-برمو پروپیل آمین (2 میلی مول) و 1 گرم  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT}$  (2 میلی مول) افزوده شد و این مخلوط در دمای 80 درجه سانتی گراد به مدت 12 ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2\text{)}_3\text{Br}$  با مگنت مغناطیسی جداسازی و 3 مرتبه با اتانول شسته و در نهایت به مدت 6 ساعت در دمای 60 درجه سانتی گراد خشک شدند.

## 2-4- سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2\text{)}_3\text{Br}$ عامل دار شده با مولکول های تئوفیلین ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ )

به 10 میلی لیتر دی متیل فرمامید، 0/36 گرم تئوفیلین (2 میلی مول)، 0/37 گرم دی ایزوپروپیل آمین (2 میلی مول) و 1 گرم نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-(CH}_2\text{)}_3\text{Br}$  اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای 80 درجه سانتی گراد به مدت 12 ساعت قرار گرفت. سپس نانوذرات سنتزی قهوه ای  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$  با مگنت مغناطیسی جداسازی و با اتانول گرم در راستای حذف گونه های واکنش نداده شسته شد. در نهایت این نانوذرات به مدت 6 ساعت در دمای 60 درجه سانتی گراد خشک شدند.

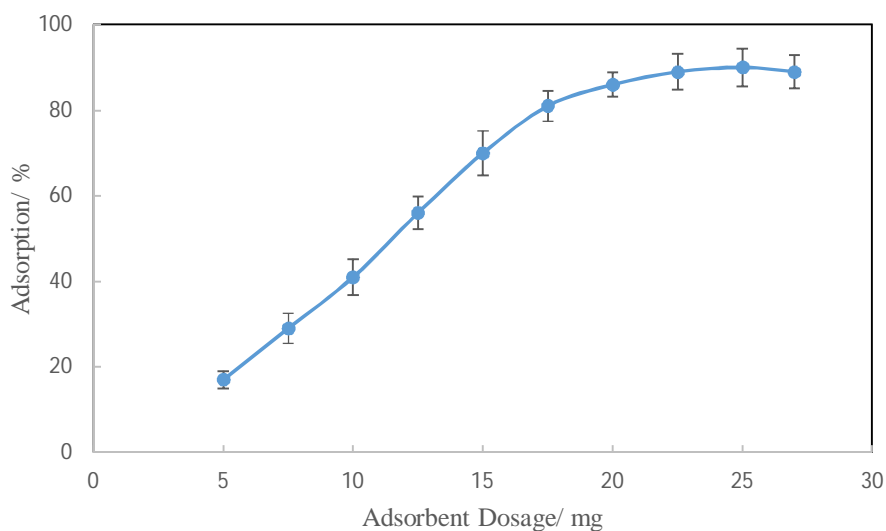
## 2-5- رفتار وابسته به زمان نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$ در جذب یون های $\text{Pb}^{2+}$

به منظور بررسی و ارزیابی فرآیند جذبی، از 50 میلی لیتر محلول یون سرب با غلظت اولیه 0/35 mmol/L، 25 میلی گرم جاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-TCT-Theophylline}$  در pH=7 در بازه زمانی 4-28 دقیقه و دمای محیط استفاده شد. سپس نانوجاذب با مگنت مغناطیسی جداسازی و با HCl (0/1 mol/L)، آب مقطر و اتانول شسته شد. پس از خشک شدن جاذب در آون، این نانوذرات آماده بکارگیری در فرایندهای متوالی جذب-واجذب خواهند بود. سپس بررسی و ارزیابی غلظت یون های  $\text{Pb}^{2+}$  در محلول با تکنیک پلاسمای جفت شده القایی (ICP) انجام گرفت.

## 3- بحث و نتایج

### 3-1- بهینه سازی دوز نانوجاذب در فرایند جذب یون های $\text{Pb}^{2+}$

بهینه‌سازی دوز نانوجاذب با بکارگیری از 50 میلی‌لیتر محلول  $Pb^{2+}$  (غلظت اولیه 0,35mmol/L) در  $pH=7$ ، دمای محیط، مدت زمان تماس 30 دقیقه و در یک دامنه 5-27/5 میلی گرمی از نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophylline$  انجام گرفت. مطابق با نتایج حاصل از شکل 2، با افزایش مقدار جاذب، میزان جذب یون‌های  $Pb^{2+}$  از محلول افزایش می‌یابد و بیشینه جذب 90% در حضور 25 میلی‌گرم از جاذب اتفاق می‌افتد. بکارگیری از دوزهای بالاتر جاذب (27/5 میلی‌گرم) تأثیری بر عملکرد بهتر جذب یون‌ها توسط جاذب نخواهد داشت. با افزایش دوز جاذب تعداد سایت‌های فعال به منظور حذف یون‌های  $Pb^{2+}$  افزایش می‌یابد و با توجه به ثابت ماندن غلظت یون‌های  $Pb^{2+}$  در محلول، دوزهای بالاتر از مقدار بهینه جاذب اثر چندانی بر افزایش میزان جذب نخواهد داشت.

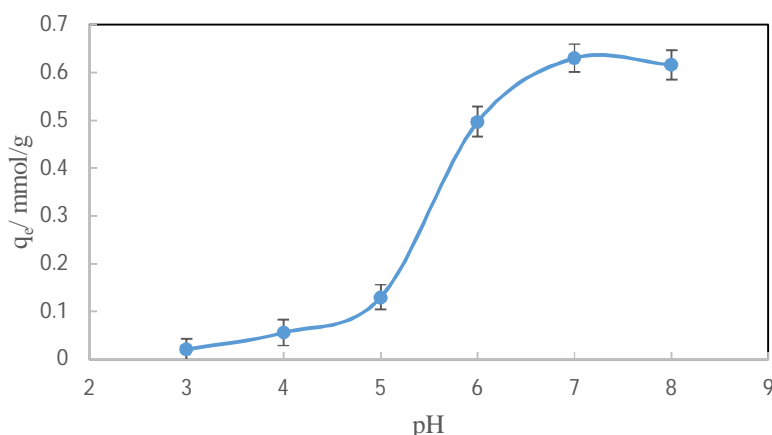


شکل 2- بهینه‌سازی مقدار نانوجاذب در جذب یون‌های  $Pb^{2+}$

### 3-2- بررسی اثرگذاری pH بر میزان جذب یون‌های $Pb^{2+}$

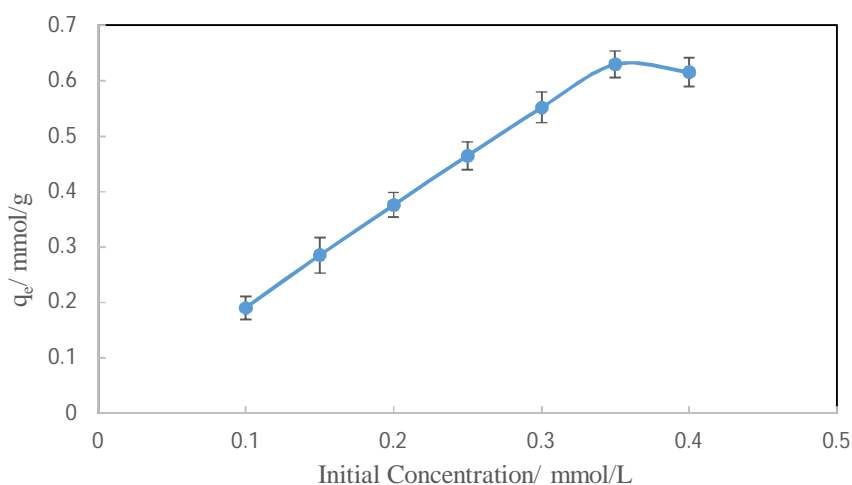
pH نقش بسزایی در تغییر بار سطحی جاذب و شکل غالب یون‌های فلزی در محلول دارد و از اینرو از فاکتورهای مهم و اساسی در فرایند جذبی به حساب می‌آید. بنابراین بهینه‌سازی pH محلول در حضور 25 میلی‌گرم نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophylline$  در 50 میلی‌لیتر محلول (غلظت اولیه 0/35 mmol/L) در دمای محیط و مدت زمان تماس 30 دقیقه انجام گرفت. در pHهای پایین با توجه به پروتونه شدن گروه‌های فعال سطحی و غیر فعال شدن گروه‌های هترواتی جاذب، میزان جذب یون‌های  $Pb^{2+}$  کاهش می‌یابد. با افزایش pH و در دسترس بودن سایت‌های فعال میزان جذب یون‌های فلزی توسط جاذب افزایش می‌یابد و ماکزیمم ظرفیت جذب در  $pH=7$  اتفاق می‌افتد. در pHهای بالاتر از 7 نیز با توجه به تشکیل هیدروکسید فلزی از میزان جذب کاسته می‌شود (شکل 3).

در pH بالاتر از 7 یک کاهش جزئی در میزان جذب مشاهده می‌شود که بخاطر تبدیل یون‌های فلزی به نمک‌های هیدروکسی و رسوب کردن آن می‌باشد. از اینرو بررسی عملکرد جاذب در pHهای بالاتر از 8 صورت نگرفت. فرایند حذف یون‌های سرب با جاذب سنتزی از طریق ایجاد پیوندهای کئوردیناسیونی هترواتی‌های جاذب (گروه‌های آمینی یا هیدروکسی) با یون‌های هدف انجام می‌گیرد و بنابراین حذف این یون‌ها از طریق ایجاد کمپلکس‌های فلزی صورت می‌پذیرد.



شکل 3- اثر pH محلول بر میزان جذب یون های  $Pb^{2+}$  توسط نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophylline$

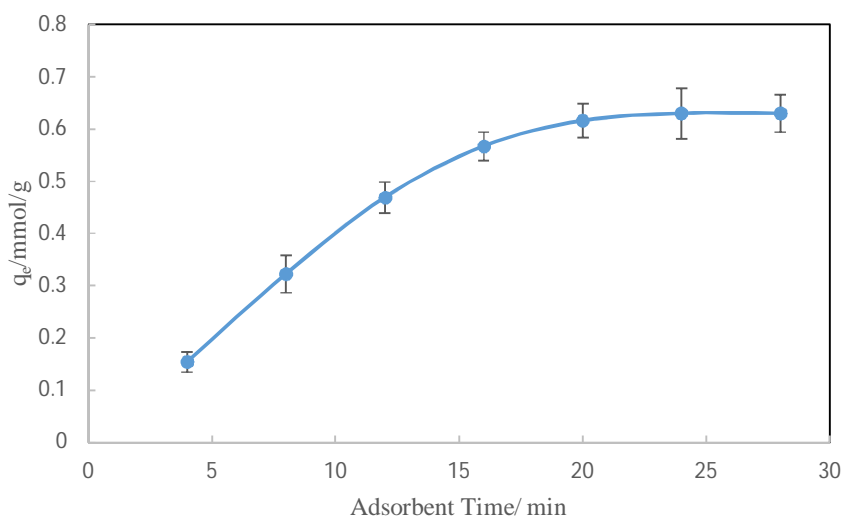
**3-3- بهینه سازی غلظت اولیه در فرایند جذب نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophylline$ .** در راستای بررسی اثرگذاری غلظت اولیه  $Pb^{2+}$  بر میزان جذب نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophylline$  آزمایشها در حضور 25 میلی گرم نانوجاذب، دامنه غلظتی 0/1-0/4 محلول یون  $Pb^{2+}$  در 50 میلی لیتر محلول در  $pH=7$  و در مدت زمان تماس 30 دقیقه انجام گرفت. نتایج مطابق با شکل 4 نشان دهنده آن است که بیشینه ظرفیت جذب نانوجاذب در حضور محلول  $Pb^{2+}$  با غلظت اولیه 0/35 mmol/L مشاهده می شود. افزایش غلظت اولیه منجر به عملکرد بهتر در جذب یون های  $Pb^{2+}$  توسط جاذب خواهد شد که دلیل آن افزایش شیب جرمی بین محلول  $Pb^{2+}$  و نانوجاذب می باشد.



شکل 4- بهینه سازی غلظت اولیه یون های  $Pb^{2+}$  بر میزان جذب در حضور نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophylline$

**4-3- بهینه سازی زمان تماس نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophylline$  در جذب  $Pb^{2+}$ .** به منظور بهینه سازی زمان تماس نانوجاذب در فرایند جذب از 50 میلی لیتر محلول  $Pb^{2+}$  با غلظت اولیه 0/35 و 25 میلی گرم  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophylline$  در دامنه زمانی (4-28) دقیقه، دمای محیط و  $pH=7$

استفاده شد. مطابق با نتایج حاصل از شکل 5، با افزایش زمان تماس میزان جذب یون های  $Pb^{2+}$  از محلول افزایش می یابد و بیشینه جذب (90%) پس از گذشت 24 دقیقه از فرایند جذبی اتفاق می افتد. افزایش بیشتر زمان تماس به دلیل اشباع سایت های فعال جاذب و کاهش غلظت یون های  $Pb^{2+}$  در محلول منجر به جذب بیشتر یون های هدف نخواهد شد.



شکل 5- بهینه سازی زمان تماس نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyline$  در جذب یون های  $Pb^{2+}$

### 3-5- مقایسه نانوجاذب سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyline$ با دیگر جاذب ها در مقالات علمی

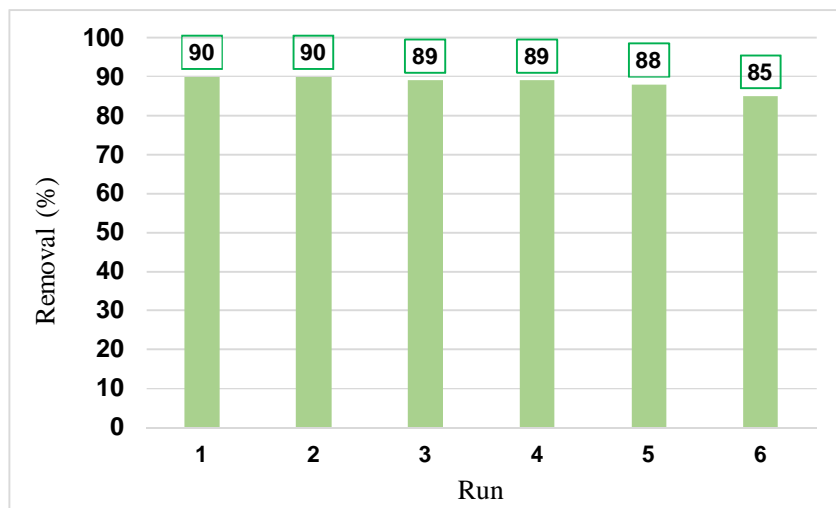
جدول 2 مقایسه بین جاذب سنتزی و جاذب های گوناگون در مقالات علمی براساس ماکزیمم ظرفیت جذبی یون  $Pb^{2+}$  را نشان می دهد. مطابق با این نتایج، بیشینه ظرفیت جذبی نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2-TCT-Theophyline$  برابر با  $130/5$  (mg/g) می باشد که عملکرد مطلوب تری را در مقایسه با دیگر جاذب ها از خود نشان می دهد. همچنین جاذب سنتزی دارای مزایایی نظیر سرعت جذب بالا، قابلیت جداسازی با میدان مغناطیسی، توانایی کتوردیناسیون بالا با یون های  $Pb^{2+}$ ، بکارگیری مقادیر کم و قابلیت بکارگیری در چرخه های متوالی جذب-واجذب بدون کاهش جدی در فعالیت جذبی را دارا می باشد که منجر به وجه تمایز آن با دیگر جاذب ها شده است.

**جدول 1- مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون در حذف یون  $Pb^{2+}$** 

جاذب	ظرفیت جذب (mg/g)/ $Pb^{2+}$	مراجع
Poly(2-hydroxyethylmethacrylate-N-vinyl imidazole)-cryogel	7/62	[33]
CuO nanoparticles	3/31	[34]
Fly ash	15/1	[35]
Polyhydroxybutyrate-b-polyethyleneglycol-block copolymer	19/6	[36]
Imprinted chitosan epichlorohydrin	30/5	[37]
Poly2-hydroxyethyl methacrylate (PHEMA)	3/0	[38]
$Fe_3O_4$ /cyclodextrin polymer	64/5	[39]
Chitosan/magnetite NPs	63/3	[40]
Iron oxide NPs	29	[41]
Thiol-functionalized cellulosic biomass	28/7	[42]
Coir6	18/9	[43]
Multi-walled carbon nanotubes	17/5	[44]
Na-Montmorillonite	9/58	[45]
Bamboo charcoal	25	[46]
Acid activated bentonite	8/9	[47]
Meranti sawdust	3/19	[48]
<i>P. chrysosporium</i>	12/3	[49]
<i>Oryza sativa</i> L. husk	8/6	[50]
$Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophyline	<b>130/5</b>	کار حاضر

### 3-6- قابلیت بازیافت و استفاده مجدد نانوجاذب در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب

از جمله موضوعات اساسی و پراهمیت در ارتباط با شیمی سبز، محیط زیست و جنبه‌های اقتصادی، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب در فرایندهای متوالی جذب-واجذب می‌باشد. از اینرو در کار حاضر، نانوجاذب سنتزی 6 مرتبه در فرایند متوالی جذب-واجذب یون‌های  $Pb^{2+}$  از محلول بکار گرفته شد که نتایج حاصل مطابق با شکل 6 نشان‌دهنده آن است که کاهش محسوسی در فعالیت و ظرفیت جذب نانوجاذب  $Fe_3O_4@SiO_2$ -TCT-Theophyline مشاهده نمی‌شود (ماکزیمم ظرفیت جذب در چرخه اول: 130/5 mg/g و چرخه ششم: 123/25 mg/g). پس از فرایند جذبی، نانوجاذب با یک مگنت مغناطیسی جداسازی و با  $HCl$  (0/1 mol/L)، آب مقطر و اتانول شسته شد. سپس نانوجاذب به مدت 4 ساعت در دمای 70 درجه سانتی‌گراد خشک شد تا مهبای بکارگیری در فرایندهای متوالی جذب-واجذب شود.



شکل 6- قابلیت بازیافت نانوجاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophyline}$  در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب یون‌های  $\text{Pb}^{2+}$

#### 4- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر در ابتدا نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  با بکارگیری روش هم‌رسوبی در اندازه ذرات حدود 10 نانومتر سنتز شدند. سپس پوشش سطحی این نانوذرات با نانوذرات سیلیکا با بکارگیری روش اشتوبر انجام گرفت که منجر به سنتز نانوذرات هسته-پوسته  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  با اندازه ذرات حدود 20 نانومتر شد. پس از عامل‌دار کردن این نانوذرات با ترکیبات آلی و مولکول‌های تتوفیلین، نانوجاذب مورد نظر با مورفولوژی کروی و اندازه ذرات حدود 30 نانومتر سنتز شدند. سپس تعیین مشخصه ساختاری، اندازه ذرات و مورفولوژی این نانوجاذب با استفاده از تکنیک‌های FT-IR، XRD، TEM، FE-SEM، DLS، BET، TGA، EDX و VSM انجام گرفت. سپس بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در عملکرد جذب نظیر دوز جاذب، pH محلول، غلظت اولیه یون هدف و زمان تماس جاذب با یون‌های هدف انجام گرفت و نتایج حاکی از بیشینه ظرفیت جذب (90%) در حضور 25 میلی‌گرم نانوجاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophyline}$ ، 50 میلی‌لیتر محلول  $\text{Pb}^{2+}$  (غلظت اولیه 0/35 mmol/L) در pH=7 در مدت زمان تماس 24 دقیقه در دمای محیط می‌باشد. علاوه بر این نانوجاذب سنتزی دارای ویژگی‌ها و مزایای بارزی نظیر سنتز آسان، سرعت جذب بالا، ظرفیت جذب عالی، بکارگیری مقادیر کم، قابلیت جداسازی با میدان مغناطیسی، توانایی بازیافت و استفاده مجدد در چرخه-های متوالی جذب-واجذب می‌باشد. بنابراین نانوجاذب  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-TCT-Theophyline}$  توانایی استفاده به عنوان یک جاذب نیرومند و مؤثر به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی را دارا می‌باشد.

#### 5- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از همکاری و مساعدت دانشگاه پیام نور استهبان و حمایت‌های مالی پژوهشگاه نیرو مراتب تشکر و قدردانی را به عمل می‌آورد.

**6- منابع**

- [1] M. Son, J.-S. Park, S.-I. Jeong, B.-M. Lee, J.-H. Choi, and J.-P. Jeun, "Development of advanced polyacrylonitrile fiber-based adsorbents for heavy metal ion removal through electron beam irradiation followed by amination," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 71, pp. 107424, 2025.
- [2] M. Faghihi and M. Esmaeilpour, "Synthesis of magnetic molecular imprinting polymeric adsorbent to remove nickel ion from water," *Iranian Chemical Engineering Journal*, pp.e216475, 2025.
- [3] M. Ghahraman Afshar, M. Rajabi, M. Payehghadr, and N. Bahrami Panah, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> 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*, vol. 19, no. 73, pp. 123-138, 2024.
- [4] L. F. Xavier, B. K. Money, A. John, and B. Rohit, "Removal of cadmium heavy metal ion using recycled black toner powder," *Materials Today: Proceedings*, vol. 59, pp. 649-654, 2022.
- [5] A. A. Asgharinezhad, M. Esmaeilpour, and M. G. Afshar, "Synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu(II) and Cd(II) ions removal from aqueous solution," *Chemical Papers*, vol. 78, no. 6, pp. 3799-3814, 2024.
- [6] M. M. Rao, D. Ramana, K. Seshaiyah, M. Wang, and S. C. Chien, "Removal of some metal ions by activated carbon prepared from *Phaseolus aureus* hulls," *Journal of hazardous materials*, vol. 166, no. 2-3, pp. 1006-1013, 2009.
- [7] M. Carmona, J. Warchoń, A. d. Lucas, and J. F. Rodriguez, "Ion-exchange equilibria of Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> ions for H<sup>+</sup> on amberlite IR-120 resin," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, no. 6, pp. 1325-1331, 2008.
- [8] X. Wang *et al.*, "Robust and durable polymer grafted cotton fabrics for sequential oil/water separation and heavy metal ions removal based on surface initiated ATRP," *Polymer*, vol. 210, pp. 123002, 2020.
- [9] M. Esmaeilpour, M. Ghahraman Afshar, Z. Noroozi Tisseh, and R. Ghahremanzadeh, "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*, vol. 7, no. 1, pp. 33-46, 2023.
- [10] H. A. Yusuf *et al.*, "An efficient miniaturized flow cell loaded with magnetic nanoparticles for continuous removal of heavy metal ions," *Desalination and Water Treatment*, vol. 204, pp. 189-203, 2020.
- [11] S. Lee *et al.*, "Application of organic-inorganic hybrid composite particle for removal of heavy metal ions from aqueous solution and its toxicity evaluation," *European Polymer Journal*, vol. 95, pp. 335-347, 2017.
- [12] M. Ghahraman Afshar and M. Esmaeilpour, "Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> nanoparticles for removal of cadmium(II) from aqueous solutions," *Iranian Chemical Engineering Journal*, 2023.
- [13] I. Biblioteca, M. Sambucci, and M. Valente, "Zeolite-Clinoptilolite conditioning for improved heavy metals ions removal: A preliminary assessment," *Ceramics International*, vol. 49, no. 23, pp. 39649-39656, 2023.
- [14] M. Esmaeilpour, A. Larimi, A. Asgharinezhad, M. Ghahraman Afshar, and M. Faghihi, "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*, vol. 6, no. 1, pp. 63-76, 2022.
- [15] N. Wang, M. Wang, H. Quan, S. Wang, and D. Chen, "Waste *Camellia oleifera* shell-derived hierarchically porous carbon modified by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for capacitive removal of heavy metal ions," *Separation and Purification Technology*, vol. 329, pp. 125184, 2024.

- [16] S. Azadi, A. R. Sardarian, and M. Esmaeilpour, "Nano Cr(III) Schiff-base complex supported on magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ : efficient, heterogeneous, and recoverable nanocatalyst for chemoselective synthesis of 1, 2-disubstituted benzimidazoles," *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, vol. 154, no. 8, pp. 887-903, 2023.
- [17] F. M. Altalbawy *et al.*, "Iodine source heterogenized on  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  modified with dopamine as a green and reusable nanocatalyst for the synthesis of 2, 4, 5-triaryl imidazoles," *Polyhedron*, vol. 268, pp. 117355, 2025.
- [18] M. Esmaeilpour, M. Ghahraman Afshar, and M. Kazemnejadi, "Preparation, characterization, and adsorption properties of bis-salophen schiff base ligand immobilized on  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  nanoparticles for removal of lead(II) from aqueous solutions," *Applied Chemistry Today*, vol. 18, no. 66, pp. 125-146, 2023.
- [19] X. Lan, J. Gao, K. Xue, H. Xu, and Z. Guo, "A new finding and technology for selective separation of different REEs from  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-RE}_2\text{O}_3$  system," *Separation and Purification Technology*, vol. 293, pp. 121121, 2022.
- [20] A. M. Demin, Alexander V. Vakhrushev, Marina S. Valova, Marina A. Korolyova, Mikhail A. Uimin, Artem S. Minin, Konstantin A. Chistyakov, Victor P. Krasnov and Valery N. Charushin, Features of doxorubicin adsorption on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles coated with  $\text{SiO}_2$  or  $\text{SiO}_2/\text{aminopropylsilane}$ " *Mendeleev Communications*, vol. 33, pp.160-163, 2023.
- [21] A. R. Sardarian, F. Abbasi, and M. Esmaeilpour, " $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Zein}$  nanocomposites decorated with copper(II) as an efficient, durable, and biocompatible reusable catalyst for click synthesis of novel fluorescent 1, 4-disubstituted-1, 2, 3-triazoles in water," *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 36, pp. 101256, 2023.
- [22] B. E. Meteku *et al.*, "Magnetic metal-organic framework composites for environmental monitoring and remediation," *Coordination chemistry reviews*, vol. 413, pp. 213261, 2020.
- [23] M. Esmaeilpour and S. Zahmatkesh, "Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ : a highly stable and efficient magnetically recoverable catalyst for the Heck-Mizoroki coupling reactions," *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, vol. 49, no. 8, pp. 267-276, 2019.
- [24] Tran, H.V., Tran, L.D. and Nguyen, T. N. Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Materials. Science and Engineering: C*. 30(2), pp. 304-310, 2010.
- [25] Taghizadeh, M., Asgharinezhad, A.A., Samkhaniany, N., Tadjarodi, A., Abbaszadeh, A. and Pooladi, M., 2014. Solid phase extraction of heavy metal ions based on a novel functionalized magnetic multi-walled carbon nanotube composite with the aid of experimental design methodology. *Microchimica Acta*, 181(5-6), pp.597-605.
- [26] Badruddoza, A.Z.M., Shawon, Z. B. Z., Tay, W. J. D., Hidajat, K. and M. S. Uddin,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{cyclodextrin}$  polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater. *Carbohydrate Polymer*. 91(1), pp. 322-332, 2013.
- [27] Y. She, X. Liu and W. Hu, " A sustainable and efficient method for preparation of benzothiazole sulfonamides using  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-DiCA/BPY-CuI}$  nanocomposite as a novel reusable catalyst" *Polyhedron*, vol.270, pp.117424, 2025.
- [28] M. Esmaeilpour and M. Ghahraman Afshar, "Magnetic Nanoadsorbent: Preparation, characterization, and Adsorption Properties for Removal of Copper(II) from Aqueous Solutions," *Applied Chemistry Today*, vol. 18, no. 69, pp. 11-20, 2023.
- [29] R. Dawn *et al.*, "Effect of spin and orbital selectivity of DNA induced  $\text{SiO}_2$  coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles: X-ray magnetic circular dichroism study," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 709, pp. 136111, 2025.
- [30] H. Eslahi, A. R. Sardarian, and M. Esmaeilpour, "Green and sustainable palladium nanomagnetic catalyst stabilized by glucosamine-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  nanoparticles for Suzuki and Heck reactions," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 35, no. 7, pp. e6260, 2021.

- [31] M. Esmailpour and A. R. Sardarian, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/Schiff base complex of metal ions as an efficient and recyclable nanocatalyst for the green synthesis of quinoxaline derivatives," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 7, no. 3, pp. 301-308, 2014.
- [32] M. Esmailpour and J. Javidi, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-imid-PMA<sup>n</sup> Magnetic Porous Nanosphere as Reusable Catalyst for Synthesis of Polysubstituted Quinolines under Solvent-free Conditions," *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 62, no. 4, pp. 328-334, 2015.
- [33] K. Tekin, L. Uzun, Ç. A. Şahin, S. Bektaş, and A. Denizli, "Preparation and characterization of composite cryogels containing imidazole group and use in heavy metal removal," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 71, no. 10, pp. 985-993, 2011.
- [34] P. K. Raul *et al.*, "CuO nanorods: a potential and efficient adsorbent in water purification," *Rsc Advances*, vol. 4, no. 76, pp. 40580-40587, 2014.
- [35] Y. Wang *et al.*, "Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to Ni-doped bamboo charcoal," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, no. 1, pp. 353-359, 2013.
- [36] S. K. Wadhwa, M. Tuzen, T. G. Kazi, M. Soyulak, and B. Hazer, "Polyhydroxybutyrate-b-polyethyleneglycol block copolymer for the solid phase extraction of lead and copper in water, baby foods, tea and coffee samples," *Food Chemistry*, vol. 152, pp. 75-80, 2014.
- [37] C.-Y. Chen, C.-Y. Yang, and A.-H. Chen, "Biosorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions by cross-linked metal-imprinted chitosans with epichlorohydrin," *Journal of Environmental Management*, vol. 92, no. 3, pp. 796-802, 2011.
- [38] H. Cho, D. Oh, and K. Kim, "A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash," *Journal of hazardous materials*, vol. 127, no. 1-3, pp. 187-195, 2005.
- [39] A. Z. M. Badruddoza, Z. B. Z. Shawon, W. J. D. Tay, K. Hidajat, and M. S. Uddin, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cyclodextrin polymer nanocomposites for selective heavy metals removal from industrial wastewater," *Carbohydrate polymers*, vol. 91, no. 1, pp. 322-332, 2013.
- [40] H. V. Tran, L. Dai Tran, and T. N. Nguyen, "Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 30, no. 2, pp. 304-310, 2010.
- [41] N. N. Nassar, "Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nano-adsorbents," *Journal of hazardous materials*, vol. 184, no. 1-3, pp. 538-546, 2010.
- [42] A. Bée, D. Talbot, S. Abramson, and V. Dupuis, "Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater," *Journal of colloid and interface science*, vol. 362, no. 2, pp. 486-492, 2011.
- [43] G. Prasad, T. Mahato, S. Yadav, and B. Singh, "Sulphur mustard vapor breakthrough behaviour on reactive carbon systems," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 143, no. 1-2, pp. 150-155, 2007.
- [44] T. A. Saleh, S. Agarwal, and V. K. Gupta, "Synthesis of MWCNT/MnO<sub>2</sub> and their application for simultaneous oxidation of arsenite and sorption of arsenate," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 106, no. 1-2, pp. 46-53, 2011.
- [45] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, and E. Mentasti, "Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances," *Water research*, vol. 37, no. 7, pp. 1619-1627, 2003.
- [46] N. A. Kabbashi, M. A. Atieh, A. Al-Mamun, M. E. Mirghami, M. Alam and N. Yahya, "Kinetic adsorption of application of carbon nanotubes for Pb(II) removal from aqueous solution," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, no. 4, pp. 539-544, 2009.
- [47] E. Eren, B. Afsin, and Y. Onal, "Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, no. 2-3, pp. 677-685, 2009.
- [48] M. Zulkali, A. Ahmad, and N. Norulakmal, "Oryza sativa L. husk as heavy metal adsorbent: optimization with lead as model solution," *Bioresource technology*, vol. 97, no. 1, pp. 21-25, 2006.



[49] O. Moradi, M. Aghaie, K. Zare, M. Monajjemi, and H. Aghaie, "The study of adsorption characteristics  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions onto PHEMA and P (MMA-HEMA) surfaces from aqueous single solution," *Journal of hazardous materials*, vol. 170, no. 2-3, pp. 673-679, 2009.

[50] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. S. Shukla, and K. L. Dorris, "The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper," *Journal of hazardous materials*, vol. 80, no. 1-3, pp. 33-42, 2000.