



Research Article

Fabrication of a novel molecularly imprinted polymer magnetic adsorbent and investigation of its performance for removing copper ions from water

Mohsen Esmaeilpour^{lib}, Morteza Faghihi^{*lib}

Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 24/Jul/2024

Revised: 26/May/2025

Accepted: 04/Jun/2025

Keywords:

Polymer absorbent,
Molecular imprinting,
Magnetic nanoparticles,
Core-shell structure,
Adsorption,
copper ion,
Power plant water sample.

ABSTRACT

The construction and investigation of the properties of the molecular imprinting polymer (MIP) adsorbent to remove the copper ion pollutant from the aqueous environment was carried out in this research. In the first stage, iron/silica core-shell nanoparticles were made by co-precipitation method, and then functionalization and in-situ polymerization were done with monomer and target ion (copper), and finally, by washing the copper ion, the molecular imprinting polymer adsorbent was obtained. FTIR, XRD, TEM, FESEM, EDX, BET and VSM tests were performed to determine the adsorbent properties. The results showed that the formation of the core-shell structure for iron/silica nanoparticles was successfully established and then the spherical structure of the polymer absorbent with an average particle size of about 30-40 nm was well formed. The results of the absorption tests for copper ion showed that the optimum amount of adsorbent dose is about 18 mg and the best amount of absorption occurs at a pH of about 7. High adsorption capacity, good selectivity and reusability for molecular role polymer adsorbent were observed in adsorption tests. The results of the adsorption-desorption tests showed that after 6 reuses of the adsorbent, a slight decrease (about 8%) in the adsorption removal occurred. To verify the adsorption performance, the synthesized adsorbent was placed in contact with a power plant water sample and showed an adsorption rate of 88% for copper ions.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.34840.2293>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Chemical Engineering. E-mail address: mfaghihi@nri.ac.ir

How to cite this article: Esmaeilpour, M., & Faghihi, M. (2025). Fabrication of a novel molecularly imprinted polymer magnetic adsorbent and investigation of its performance for removing copper ions from water. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 313-338. (in Persian)

ساخت جاذب نوین مغناطیسی پلیمری قالب ملکولی و بررسی عملکرد آن جهت حذف

یون مس از آب

محسن اسماعیل پور، مرتضی فقیهی*

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

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۵/۰۳ بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۰۵ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۴	ساخت و بررسی خواص جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی جهت حذف آلاینده یون مس از محیط آبی در این تحقیق انجام شد. در مرحله نخست ساخت نانوذرات هسته - پوسته آهن/سیلیس به روش همرسوبی انجام شد و در ادامه عامل دارسازی و پلیمریزاسیون در حضور منومر و یون هدف (مس) به صورت درجا انجام گرفت که در نهایت با شویش یون مس، ساختار جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی به دست آمد. آزمون های BET, EDX, FESEM, TEM, XRD, FTIR و VSM برای تعیین خواص جاذب انجام گرفت. نتایج نشان داد که تشکیل ساختار هسته - پوسته برای نانوذرات آهن/سیلیس با موفقیت ایجاد شد و در ادامه ساختار کروی جاذب پلیمری نقش گذاری شده با متوسط اندازه ذرات حدود ۳۰-۴۰ نانومتر به خوبی تشکیل گردید. نتایج آزمون های جذب برای یون مس نشان داد که میزان بهینه جذب حدود ۱۸ میلی گرم و بهترین میزان جذب در pH حدود ۷ اتفاق می افتد. ظرفیت جذب بالا، گزینش پذیری خوب و قابلیت استفاده مجدد برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی در آزمون های جذب مشاهده شد. نتایج آزمون های جذب-واحد جذب نشان داد که بعد از ۶ مرتبه استفاده مجدد از جاذب، کاهش کمی (در حدود ۸ درصد) در درصد جذب رخ داد. برای تأیید عملکرد جذبی، جاذب سنتز شده در تماس با یک نمونه آب نیروگاهی قرار گرفت و میزان جذب ۸۸٪ را برای یون مس نشان داد.

کلمات کلیدی:

جاذب پلیمری،
نقش گذاری ملکولی،
نانوذرات مغناطیسی،
ساختار هسته-پوسته،
جذب،
یون مس،
نمونه آب نیروگاه.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2025.34840.2293>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

نقش گذاری یا چاپ ملکولی (molecularly imprinting) از روش های جدید برای ساخت مواد مختلف بویژه مواد پلیمری با کاربردهای متفاوت است. یکی از مهمترین مواد ساخته شده در این زمینه پلیمر نقش گذاری (چاپ) ملکولی (molecularly imprinted polymer) یا MIP می باشد. پلیمرهای نقش گذاری ملکولی (MIPs) با واکنش پلیمریزاسیون منومر یا منومرها با استفاده از اتصال دهنده (cross linker) صورت می گیرد. در سنتز پلیمر وجود گروه های عاملی برای ساخت ساختار MIP مهم است. در فرآیند پلیمریزاسیون که بیشتر به صورت درجا (In-situ) صورت می گیرد، ملکول یا ماده ای که باید نقش گذاری شود، در حین سنتز درجا درون ساختار قرار می گیرد و سپس با شستشو، ملکول از درون ساختار خارج شده و MIP ساخته می شود [۱-۴]. در مقایسه با آنزیم ها، آنتی بادی ها و ملکول های بیولوژیکی، MIP ها می توانند منافع ذاتی مختلفی را نشان دهند که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد:

(۱) دارا بودن پایداری خواص فیزیکی و شیمیایی.

(۲) قابلیت عملکرد در محیط‌های سخت شیمیایی بدون از دست دادن خواص پیوندی (binding).

(۳) گران نبودن، قابلیت استفاده مجدد و دامنه کاربرد وسیع برای مواد و شرایط مختلف عملیاتی.

ساخت MIP ها در مجموع ساده و قابل اجرا است. همچنین با توجه به گستره کاربرد، می‌توانند تولید به صرفه‌ای داشته باشند [۵،۶]. مواد MIP در زمینه‌های مختلفی قابلیت کاربرد دارند که می‌تواند شامل کاتالیست [۷]، سنسورهای شیمیایی [۸]، آنالیز صنایع غذایی [۹]، استخراج فاز جامد [۱۰]، کروماتوگرافی [۱۱]، آنالیزها و کاربردهای محیط زیستی [۱۲]، آنالیز دارویی [۱۳] و رهایش دارو [۱۴] اشاره نمود. ساختار MIP ها با روش‌های مختلف سنتز پلیمری مانند پلیمریزاسیون بالک [۱۵]، پلیمریزاسیون رسوبی [۱۶]، پلیمریزاسیون درجا [۱۷] و پلیمریزاسیون اتصال سطحی (surface grafting polymerization) [۱۸] می‌تواند ایجاد شود.

استفاده از MIP ها به عنوان جاذب استخراج فاز جامد، مورد توجه زیادی واقع شده است. جذب فاز جامد توسط MIP می‌تواند به صورت گزینشی و انتخابی از بین مخلوطی از اجزا شیمیایی باشد که این خاصیت موجب برتری MIP در قیاس با جاذب‌های معمول است. برای بهبود عملکرد جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی، استفاده از یک هسته مغناطیسی در دهه‌های اخیر صورت گرفته و موجب شده تا جدایش جاذب از محیط جذب، راحت‌تر انجام گیرد. از این رو ساخت جاذب پلیمری نقش گذاری مولکولی مغناطیسی در زمینه جذب در منابع تحقیقاتی مورد توجه قرار گرفته است [۱۹،۲۰]. با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی، امکان جدا کردن جاذب مستعمل وجود دارد و جدا کردن جاذب‌ها بدون نیاز به انجام فرآیندهایی مانند فیلتراسیون و سانتریفیوژ قابل اجرا می‌باشد. همچنین سرعت جدا کردن جاذب مستعمل با اعمال میدان مغناطیسی بیشتر بوده و امکان آسیب فیزیکی و مکانیکی به جاذب کاهش می‌یابد. یکی از ساختارهای اصلی جاذب نقش گذاری مولکولی مغناطیسی، ساختار هسته - پوسته (Core-shell) می‌باشد که در زمینه‌های مختلف بویژه جذب آلاینده‌ها کاربرد پیدا کرده است [۲۱،۲۲]. جهت بهبود عملکرد جاذب نقش گذاری مولکولی، می‌توان از افزودن مواد شیمیایی با گروه‌های عاملی فعال به ساختار MIP استفاده کرد. یکی از این مواد سیلیس (SiO_2) است که می‌تواند به عنوان پوشش در ساختار هسته - پوسته جاذب پلیمری نقش گذاری مولکولی قرار بگیرد و عاملی جهت اتصال بهتر سایر اجزا در ساختار MIP باشد. در این گونه ساختارها، هسته شامل نانوذرات مغناطیسی مگنتیت (Fe_3O_4) بوده و سیلیس به عنوان پوسته بر روی نانوذرات مگنتیت قرار می‌گیرد. سپس پلیمریزاسیون منومر مورد نظر در حضور ساختار هسته - پوسته انجام شده و وجود ملکول مورد نظر در حین فرآیند سنتز، ساختار نهایی MIP را تشکیل می‌دهد. اهمیت جذب آلاینده بویژه از محیط‌های آبی و عملکرد مناسب جاذب‌های پلیمری نقش گذاری مولکولی باعث شده که توجه به این نوع جاذب‌ها در بین محققان این امر زیاد شود. البته استفاده از جاذب پلیمری نقش گذاری مولکولی جهت حذف آلاینده‌های فلزی و فلزات سنگین کمتر در منابع پرداخته شده است و از این حیث بخشی از نوآوری کار حاضر پرداختن به

حذف یون مس از محیط آبی با این نوع جاذب است. بنابراین در کار حاضر، سنتز جاذب پلیمری بر پایه سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با بکارگیری روش هم‌رسوبی انجام گرفته است. نانوذرات مگنتیت سنتزی به منظور پایداری بیشتر، جلوگیری از کلوخه شدن و اشباع گروه‌های هیدروکسی سطحی با به کارگیری روش استوبر در حضور تترا اتوکسی سیلان با نانوذرات سیلیکات پوشش‌دهی می‌شوند. سپس نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ سنتزی با مولکول وینیل تری اتوکسی سیلان عامل‌دار می‌شوند و در حضور آکریل آمید و آغازگر واکنش پلیمری در حضور یون فلزی هدف (یون مس دو ظرفیتی) سنتز جاذب انجام می‌گیرد. بنابراین یون هدف در سطح پلیمر نقش بسته و با شویش این یون‌ها، جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی مغناطیسی سنتز می‌شوند. سرعت خوب جذب، ظرفیت جذب بالا و انتخاب‌پذیری جاذب پلیمری نقش گذاری شده در مقایسه با سایر جاذب‌ها از دیگر نوآوری‌های تحقیق حاضر است. در کنار این موضوع، قابلیت مغناطیسی این جاذب موجب می‌شود که جداسازی جاذب مستعمل از محیط آبی امکان‌پذیر باشد که تمایز دیگر این تحقیق با کارهای مشابه محسوب می‌گردد. همچنین مطالعه‌ای در خصوص کاربرد نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با پلیمر قالب مولکولی کار حاضر به منظور حذف یون‌های مس از محلول‌های آبی گزارش نشده است. درصد حذف یون مس (۸۸٪)، گزینش‌پذیری بالا (۷۴٪) در حضور سایر فلزات سنگین و قابلیت استفاده مجدد (حداقل ۷ بار) بدون افت زیاد در عملکرد جذب، از دیگر مزایای این جاذب نوین است.

۲- بخش تجربی

مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت‌های مواد شیمیایی مرک و آلدیچ خریداری شدند که در درجه تجزیه‌ای بوده و بدون تخلیص اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. مواد مورد استفاده شامل کلرید آهن ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، کلرید آهن ۴ آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، پلی وینیل الکل (PVA)، هگزامتیلن تترا آمین (HMTA)، اتانول، تترا اتوکسی سیلان (TEOS)، ۳-آمینوپروپیل (تری اتوکسی) سیلان، متاکریلیک اسید (MAA)، استونیتریل، اتیلن دی گلیکول دی متیل آکریلات (EGDMA)، آزوبیس ایزوبوتیرونیتیل (AIBN)، متانول و اسید استیک می‌باشد. برای آلایندگی یون مس دو ظرفیتی، از نمک استات مس مونو هیدرات ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) استفاده گردید. به صورت برای انجام آزمون‌ها و بررسی خواص نمونه‌ها از آزمون‌های تعیین خواص مختلف استفاده شده است. روش تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) جهت آنالیز و تحلیل شیمیایی مواد و با استفاده از دستگاه طیف‌سنج Shimadzu FTIR 8300 انجام شد و قرص‌ها از نمونه‌های مورد آزمایش و نمک KBr ایجاد شد. نوع فاز و ماهیت کریستالی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) بررسی شد. طرح پراش اشعه X توسط دستگاه Bruker AXS D8 با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$) ثبت شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با میکروسکوپ انتقال الکترونی فیلیپس EM208 و با ولتاژ ۱۰۰ کیلو ولت به دست آمد و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بکارگیری دستگاه فیلیپس XL-30ESEM گرفته شد. پراش نور دینامیکی (DLS) با دستگاه HORIBA-LB550 بدست آمد. نانوذرات سنتزی با استفاده از ارتعاش فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول پخش شدند و یک قطره از این امولسیون جهت آنالیز TEM بر روی شبکه مس

پوشش داده شده با کربن قرار گرفت. وجود عناصر در نانوذرات با بکارگیری طیف سنجی پراش اشعه ایکس (EDX) با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Philips) مورد بررسی قرار گرفت. خصوصیات مغناطیسی نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه مغناطیس سنج (VSM) نمونه مرتعش Meghnatis Daghigh Kavir CO., Iran و در دمای محیط انجام گرفت.

۲-۱- سنتز نانوذرات Fe_3O_4

مخلوطی از $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۱/۳ گرم، ۴/۸ میلی مول) در ۱۵ میلی لیتر آب به ۱ گرم پلی وینیل الکل (PVA15000) به عنوان یک فعال کننده سطحی و $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۰/۹ گرم، ۴/۵ میلی مول) اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در ۸۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. سپس ۱ مول بر لیتر هگزا متیلن تترا آمین (HMTA) قطره قطره به مخلوط اضافه شد. این کار با همزدن شدید تا زمانی که pH به ۱۰ برسد و محصول جامد سیاه به دست آید، ادامه یافت. مخلوط حاصل در حمام آب به مدت ۲ ساعت در ۶۰ درجه سانتی گراد گرم شد و محصول جامد سیاه فیلتر شد و با اتانول سه بار شسته شده و پس از آن در ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد [۲۳].

۲-۲- سنتز ساختار هسته - پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$

نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 (۰/۵ گرم، ۲/۱ میلی مول) در مخلوطی از اتانول (۵۰ میلی لیتر)، آب مقطر (۵ میلی لیتر) و تترا اتوکسی سیلان (TEOS) (۰/۲ میلی لیتر) پراکنده شدند و به دنبال آن ۵ میلی لیتر NaOH (۱۰ درصد وزنی) قطره قطره به آن اضافه شد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. سپس محصول $Fe_3O_4@SiO_2$ توسط آهنربای خارجی از هم جدا شد و با آب مقطر و اتانول برای سه بار شسته و در ۸۰ درجه سانتی گراد برای ۱۰ ساعت خشک شد.

۲-۳- سنتز نانوذرات مغناطیسی عامل دار $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$

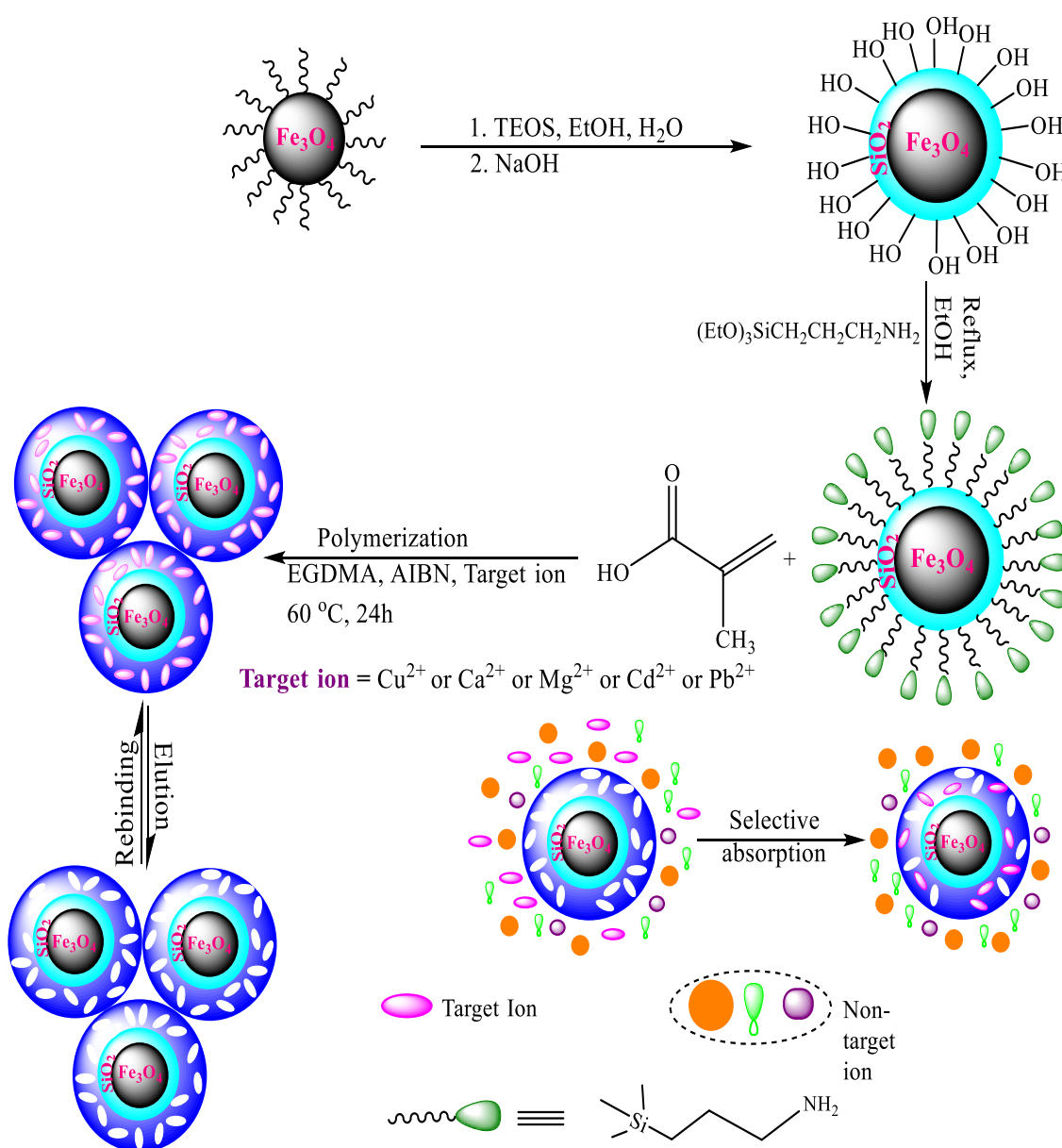
۰/۵ گرم نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ و ۰/۲۵ میلی لیتر ۳-آمینوپروپیل (تری اتوکسی) سیلان (۱ میلی مول) به ۵ میلی لیتر اتانول اضافه شد. سپس مخلوط حاصل تحت شرایط رفلاکس به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت تا نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل دار شده با گروه های آمینی بدست آیند. سپس نانوذرات سنتزی با بکارگیری یک میدان مغناطیسی خارجی جدا شدند و به منظور حذف گونه های واکنش نداده چندین بار با آب و اتانول شسته شد. نهایتاً نانوذرات سنتزی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت خشک شدند [۲۴].

۲-۴- سنتز نانوذرات مغناطیسی پلیمری چاپ یونی $Fe_3O_4@SiO_2-MIPs$ و نانوذرات مغناطیسی پلیمری بدون چاپ

یونی $Fe_3O_4@SiO_2-NIPs$

به مخلوط ۱ گرم $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ، یون هدف مس (Cu^{2+}) و متاکریلیک اسید (MAA) به عنوان مونومر، ۱۰ میلی لیتر استونیتریل اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت. سپس به مدت ۱۲ ساعت به منظور

تشکیل کمپلکس مونومر-قالب در یک محیط تاریک قرار داده شد. در ادامه اتیلن دی گلیکول دی متیل آکریلات (EGDMA) به عنوان اتصال دهنده و ۰/۲ گرم آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر اضافه شدند و مخلوط واکنش به منظور تکمیل پلیمریزاسیون رادیکالی تحت گاز نیتروژن و چرخش مکانیکی به مدت ۲۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. سپس پلیمر حاصل با مخلوط متانول/استیک اسید (۲:۸ حجمی/حجمی) به منظور حذف یون هدف شسته شد. نهایتاً نانوجاذب سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ (MMIPs) تحت شرایط خلا و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک شد. شکل ۱ روش سنتز مرحله به مرحله نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ را نشان می‌دهد. همچنین نانوذرات پلیمری بدون نقش گذاری ملکولی $(\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NIPs, MNIPs})$ (در غیاب یون هدف) و مطابق با شرایط مشابه با روش آزمایشگاهی فوق‌الذکر سنتز شدند.



شکل ۱- شماتیک سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$

۲-۵- آزمون‌های جذب

رفتار جذبی وابسته به زمان یون‌های مس دوظرفیتی با بکارگیری ۱۸ میلی گرم نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ در ۵۰ میلی لیتر محلول یون مس ($0/2$ میلی مول بر لیتر غلظت اولیه مس) در $\text{pH}=7$ و در مدت زمان ۲۰ دقیقه در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت. پس از پایان فرآیند جذب، با بکارگیری آهنربا، نانوجاذب جدا شد و محلول باقیمانده با بکارگیری طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی مورد بررسی قرار گرفت. سپس نانوجاذب جداسازی شده به منظور حذف یونهای مس با هیدروکلریک اسید ۱ مول بر لیتر شسته و در یک آون خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد که آماده بکارگیری در فرآیندهای متوالی جذب-واجذب متوالی شود. همچنین میزان جذب در حال تعادل (q_e) با به کارگیری رابطه (۱) محاسبه شد.

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

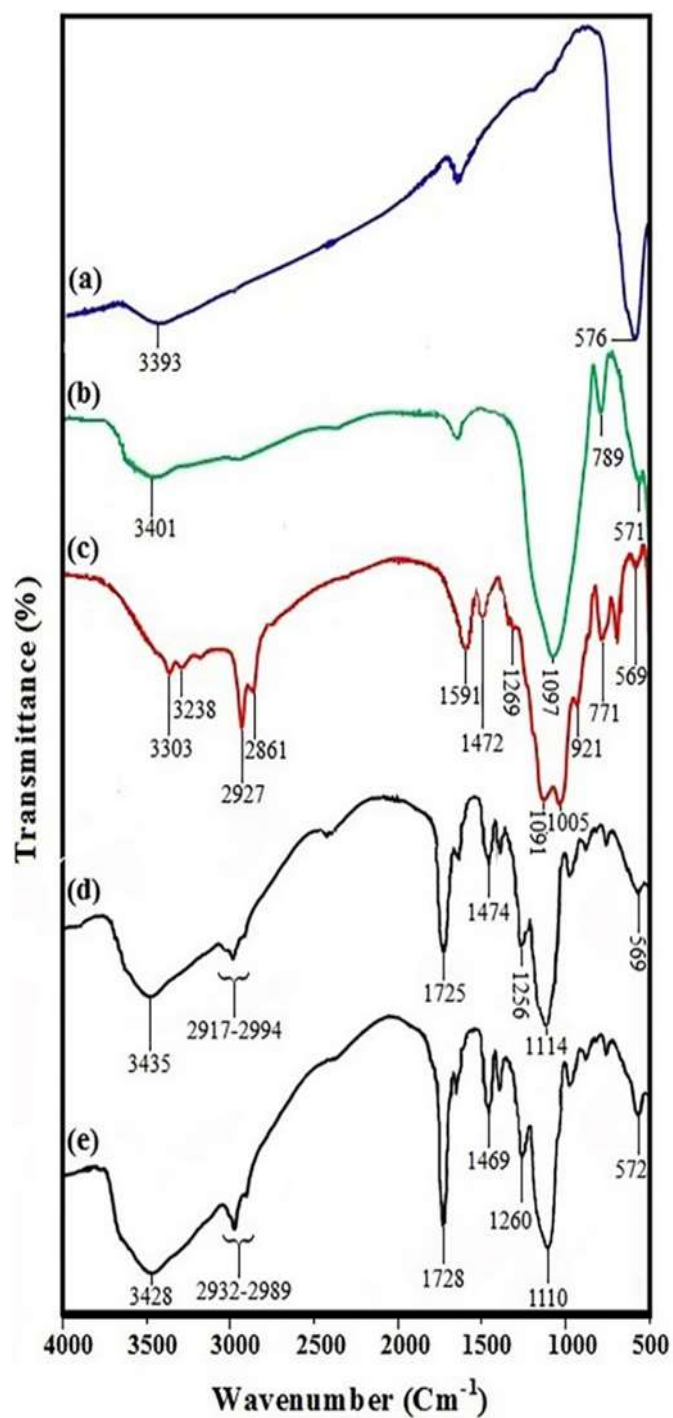
در این رابطه C_0 غلظت اولیه یون فلزی (میلی مول بر لیتر)، C_e غلظت تعادلی در محلول (میلی مول بر لیتر)، V حجم کلی محلول (لیتر) و M وزن جاذب (گرم) می‌باشد. برای هر نمونه، چندین بار آزمون‌های جذب از محلول گرفته شد که انحراف معیار بسیار کمی در نتایج مشاهده شد که نشان از دقت خوب نتایج داشت.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

در شکل ۲ طیف‌های آزمون FTIR مربوط به نمونه‌های مختلف شامل Fe_3O_4 (a)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (c)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ (d) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NIPs}$ (e) مشاهده می‌شود. در شکل ۲a طیف نانوذره آهن نشان داده شده که پیک‌هایی در ناحیه حدود ۳۴۰۰ و ۱۶۲۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی O-H برای نانوذرات مغناطیسی مشاهده می‌شود و پیک در ناحیه ۵۷۰ cm^{-1} به پیوند Fe-O ترکیب Fe_3O_4 مربوط می‌شود [۲۵]. طیف مادون قرمز مربوط به $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، پیک‌هایی را در ناحیه ۵۷۱ cm^{-1} (Fe-O)، ۷۸۹ cm^{-1} (ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si)، ۱۱۵۰-۱۰۰۰ cm^{-1} (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si) و ۳۴۰۱ cm^{-1} (ارتعاشات کششی O-H) را نشان می‌دهد (شکل ۲b) [۲۶، ۲۷]. در طیف FTIR ترکیب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (شکل ۲c)، پیک‌هایی در نواحی ۵۶۹، ۱۰۹۱، ۱۲۶۹ و ۱۴۷۲ cm^{-1} ظاهر شدند که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی Fe-O، ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si، ارتعاشات کششی C-N و ارتعاشات خمشی CH_2 هستند. همچنین پیک‌ها در ناحیه ۲۸۶۰-۲۹۷۰ و ۳۲۰۰-۳۳۰۰ cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی C-H و N-H مربوط می‌شود [۲۸]. پیک‌های جذبی قوی در اطراف ۱۷۲۵ و ۱۲۵۶ cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی گروه کربوکسیل C=O و ارتعاشات کششی متقارن C-O مرتبط می‌باشد. همچنین پیک‌ها در ناحیه ۲۹۹۴-۲۹۱۷ cm^{-1} ارتعاشات کششی C-H گروه‌های CH_2 و CH_3 را در نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ نشان می‌دهند (شکل ۲d). از طرف دیگر، نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ و

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NIPs}$ خصوصیات پیک‌های جذبی یکسان با توجه به گروه‌های عاملی مشابه نشان می‌دهند. این نتایج نشان می‌دهند که کوپلیمریزاسیون MAA و EGDMA بروی سطح نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ انجام گرفته است.



شکل ۲- طیف FTIR مربوط به (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) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ و (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NIPs}$.

در جدول ۱، لیست پیک‌های FTIR مشاهده شده برای نمونه‌های مختلف جمع بندی شده است.

جدول ۱- داده‌های آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NIPs}$

vibration mode assignment	Fe_3O_4 (Cm^{-1})	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (Cm^{-1})	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (Cm^{-1})	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ (Cm^{-1})	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NIPs}$ (Cm^{-1})
Fe-O	570	571	569	569	572
Si-O-Si (symmetric)	-	789	771	778	782
Si-O-Si (asymmetric)	-	1097	1091	1114	1110
N-H	-	-	3100-3300	-	-
$\delta(\text{CH}_2)$	-	-	1472	1474	1469
C-H	-	-	2861-2927	2917-2994	2932-2989
C-O	-	-	-	1256	1260
C=O (ester)	-	-	-	1725	1728
O-H	3393	3401	3300-3400	3435	3428

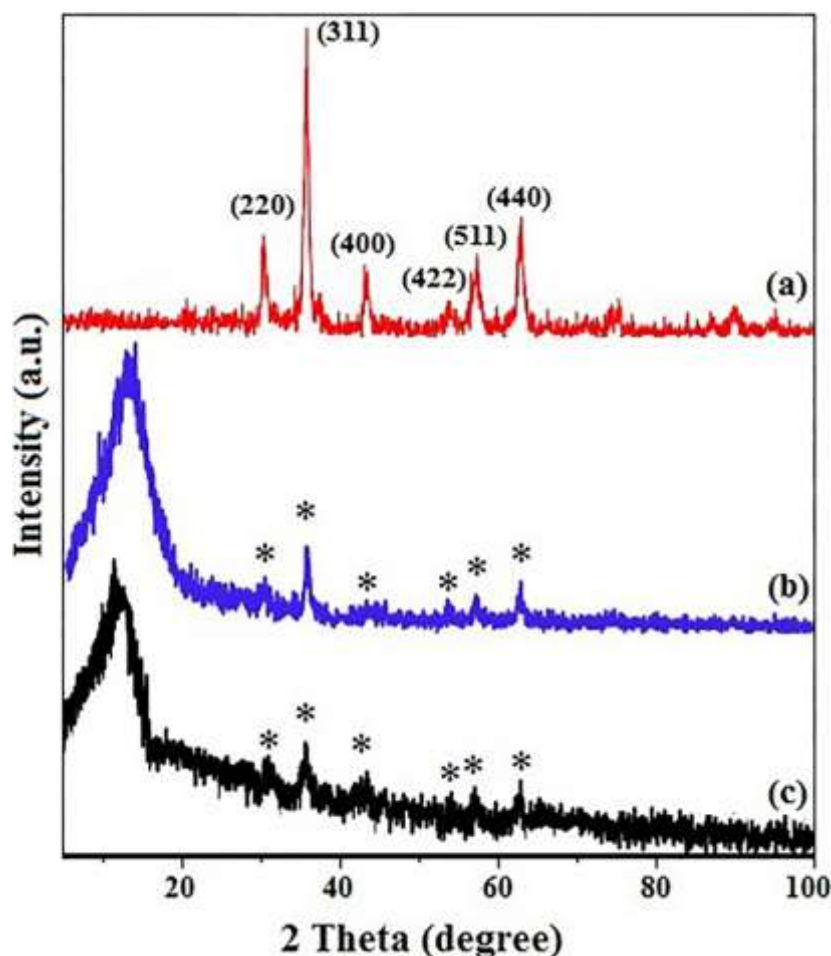
۳-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

بررسی ساختارهای کریستالی نانوذرات سنتزی به وسیله پراش اشعه ایکس (XRD) انجام گرفت. الگوهای پراش اشعه ایکس برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳a پیک‌های پراش در $2\theta = 30.1^\circ$ ، 35.4° ، 43.1° ، 53.4° ، 57° و 62.6° به ترتیب به اندیس‌های میلر (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) اختصاص داده شده‌اند که به خوبی حضور هسته Fe_3O_4 با ساختارهای کریستالی را تأیید می‌کنند [۲۹].

در شکل ۳b,c الگوهای پراش اشعه ایکس $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ چندین پیک پراش در ناحیه $20-70^\circ$ را نشان می‌دهند که کاملاً مشابه با نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد. بنابراین این موضوع نشان می‌دهد که تغییرات سطحی نانوذرات Fe_3O_4 منجر به تغییر فاز نمی‌شود [۳۰]. بعد از پوشش نانوذرات Fe_3O_4 با سیلیکا و عامل دار شدن سطحی، شدت پیک‌ها به طور واضح کاهش می‌یابد و یک پیک پهن مربوط به سیلیکات آمورف در ناحیه $10-20^\circ$ در طیف دیده می‌شود (شکل ۳b,c) [۳۱]. برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ ، بخاطر اثر تداخلی سیلیکات آمورف و پلیمر نقش‌گذاری شده مولکولی پیک پهن به زاویه‌های پایین‌تر منتقل می‌شود (شکل ۳c). همچنین اندازه ذرات کریستالی میانگین Fe_3O_4 با استفاده از فرمول شرر (رابطه ۲) و از طریق پیک (۳۱۱) محاسبه شد [۳۲]:

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

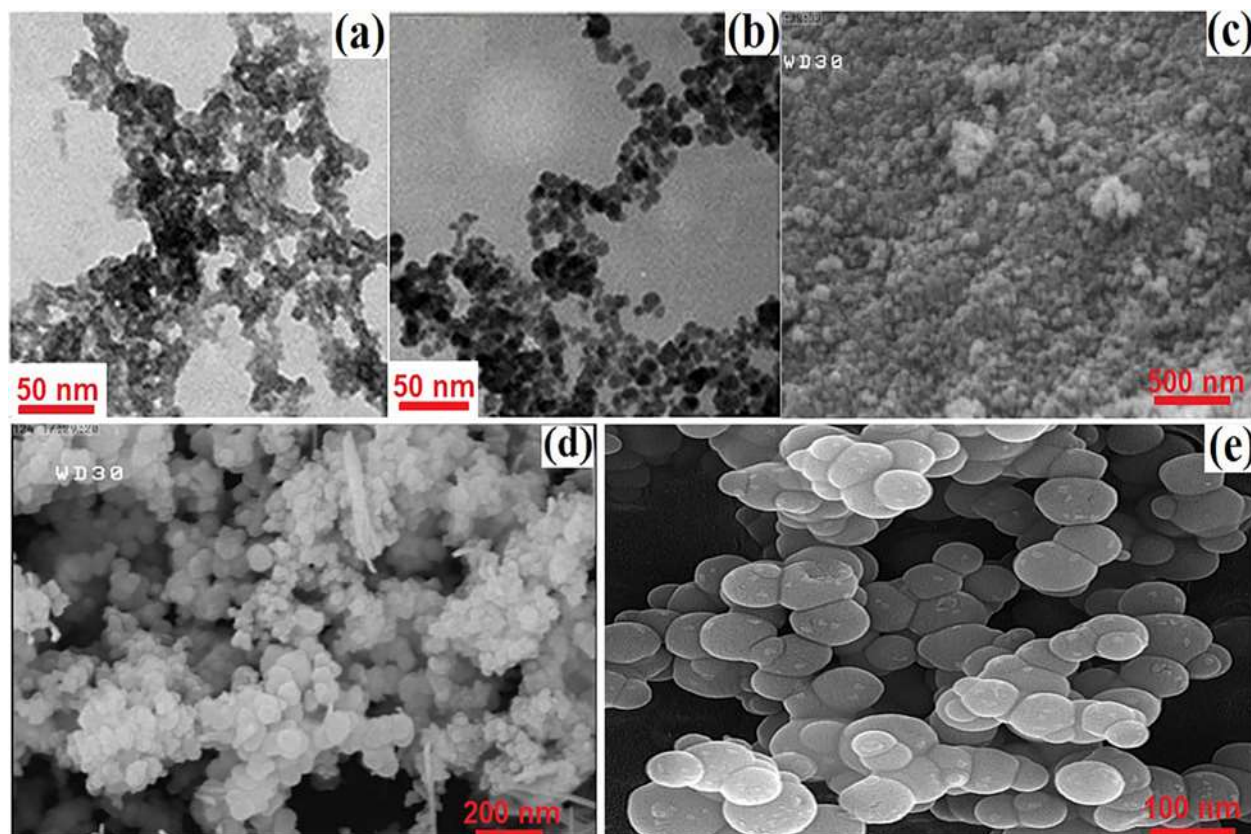
در این فرمول، D اندازه ذرات کریستالی، λ طول موج پرتو تابشی، θ زاویه براگ (Bragg angel)، β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع اوج پیک و K ثابت مشخصی است که برای پرتو در نظر گرفته می‌شود. براساس معادله شرر اندازه نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ به ترتیب برابر با $11/33$ ، $12/64$ و $14/32$ نانومتر می‌باشد.



شکل ۳- خصوصیات پراش اشعه ایکس برای نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$.

۳-۳- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

شکل ۴ تصاویر TEM (شکل‌های ۴a,b) و FESEM (شکل‌های ۴c,d,e) برای نمونه‌های Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ را نشان می‌دهد. تصویر TEM برای Fe_3O_4 نشان می‌دهد که نانوذرات تقریباً کروی شکل با قطر حدود ۱۲ نانومتر بوده و تقریباً مشابه با متوسط اندازه ذرات به دست آمده از XRD می‌باشند (شکل ۳). تصویر TEM نانوذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با لایه سیلیکا را نشان می‌دهد. اندازه نانوذرات که از تصاویر TEM به دست آمده، حدود ۲۰ نانومتر برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ را نشان می‌دهد و شکل این ذرات تقریباً کروی است (شکل ۴b). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ به ترتیب در شکل ۴c,d,e نشان داده شده است. تصاویر FESEM دلیل دیگری بر پوشش موفقیت‌آمیز نانوذرات Fe_3O_4 با سیلیکات می‌باشد. همچنین شکل ۴e نشان می‌دهد که نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ بعد از عامل‌دار شدن با پلیمرهای نقش‌گذاری شده مولکولی همچنان مورفولوژی کروی خود را حفظ کرده‌اند و اندازه این ذرات حدود ۳۰-۴۰ نانومتر می‌باشد.



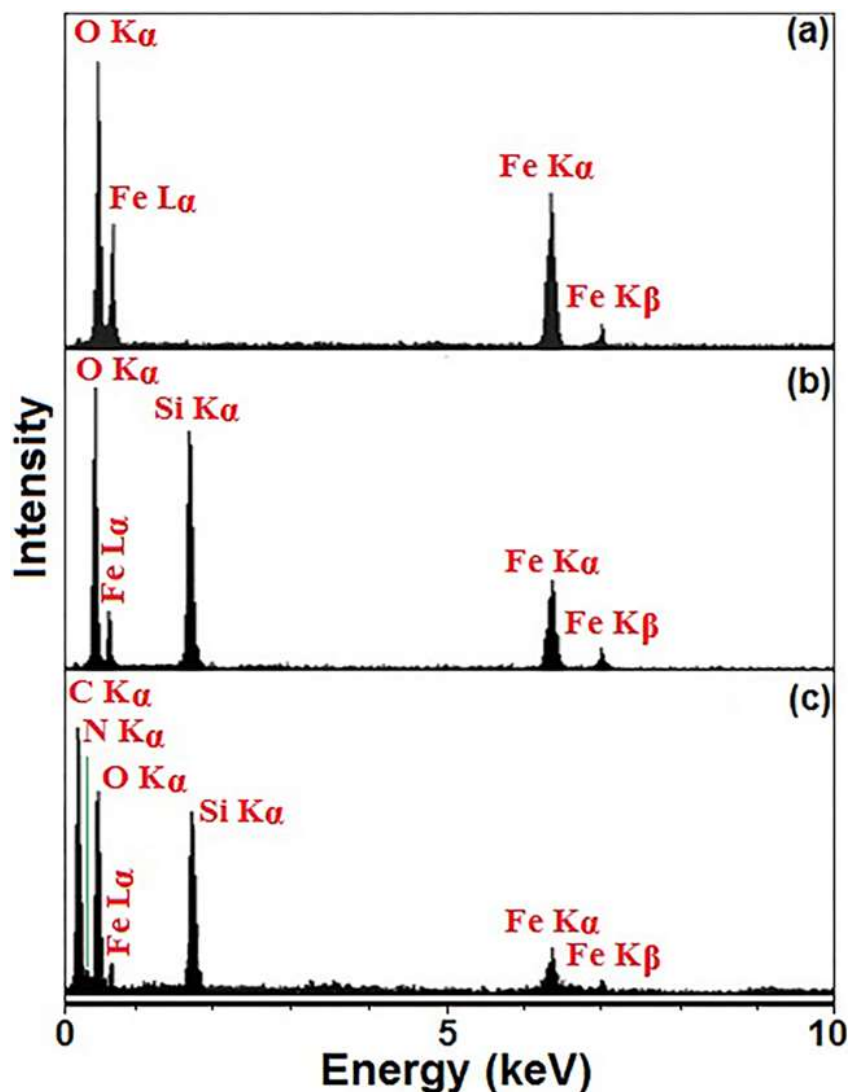
شکل ۴- تصاویر TEM برای نانوذرات Fe_3O_4 (a) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (b) و تصاویر FESEM برای نانوذرات Fe_3O_4 (c)، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (d) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ (e).

۳-۴- پراش انرژی اشعه ایکس (EDX)

نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ با استفاده از آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (شکل ۵). در طیف EDX نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 (شکل ۵a)، پیک‌های مرتبط با عناصر اکسیژن و آهن مشاهده می‌شود. در طیف نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (شکل ۵b) پیک‌های مرتبط با عناصر آهن، اکسیژن و سیلیسیم مشخص می‌باشند و پیک بلندتر Si نسبت به Fe نشان می‌دهد که نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا پوشانده شده‌اند. در طیف EDX نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ ، حضور پیک‌های مرتبط با عناصر Fe، O، Si، C و N به خوبی نشان می‌دهد که MMIPs بر روی نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ پوشانده شده‌اند (شکل ۵c).

۳-۵- ایزوترم‌های جذب نیتروژن (BET)

آنالیز جذب-واحد نیتروژن به منظور بررسی تخلخل ساختارها و ناحیه سطحی ویژه برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ انجام گرفت. نتایج نشان می‌دهد که ناحیه سطح ویژه برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ به ترتیب برابر با $۴۸۰/۰$ ، $۴۳۰/۳$ و $۳۶۳/۶ \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد (جدول ۲).



شکل ۵- طیف‌سنجی پراش انرژی اشعه ایکس برای نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$.

جدول ۲- خصوصیات برجسته نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$.

نمونه	ساختار کریستالی	ناحیه سطحی ویژه (m^2/g) ^a	اندازه ذرات مگنتیت (نانومتر) ^b
Fe_3O_4	Cubic spinel	۴۸۰/۰	۱۱/۳۳
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Cubic spinel	۴۳۰/۳	۱۲/۶۴
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$	Cubic spinel	۳۶۳/۶	۱۴/۳۲

(a) محاسبه شده با روش BJH.

(b) محاسبه شده بوسیله معادله شرر براساس طرح پراش اشعه ایکس.

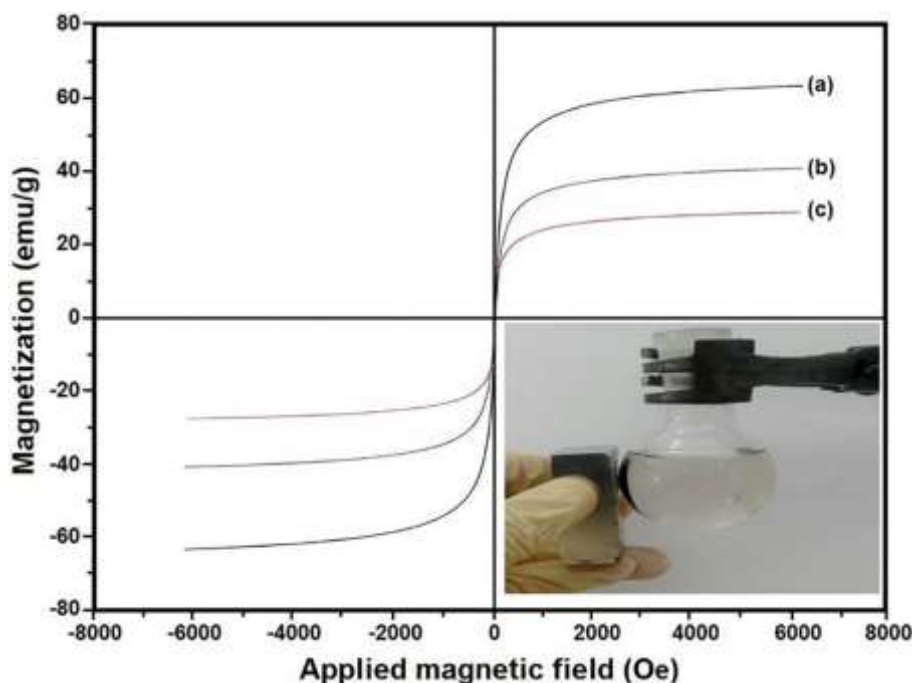
۳-۶- مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM)

خواص مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM)

در دمای اتاق مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت (شکل ۶). نتایج نشان می‌دهد که مقدار مغناطیس اشباع برای نانوذرات Fe_3O_4 .

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ به ترتیب برابر با ۶۴/۸، ۴۰/۳ و ۲۷/۳ emu/g می‌باشد. مقدار مغناطیس اشباع نانوذرات

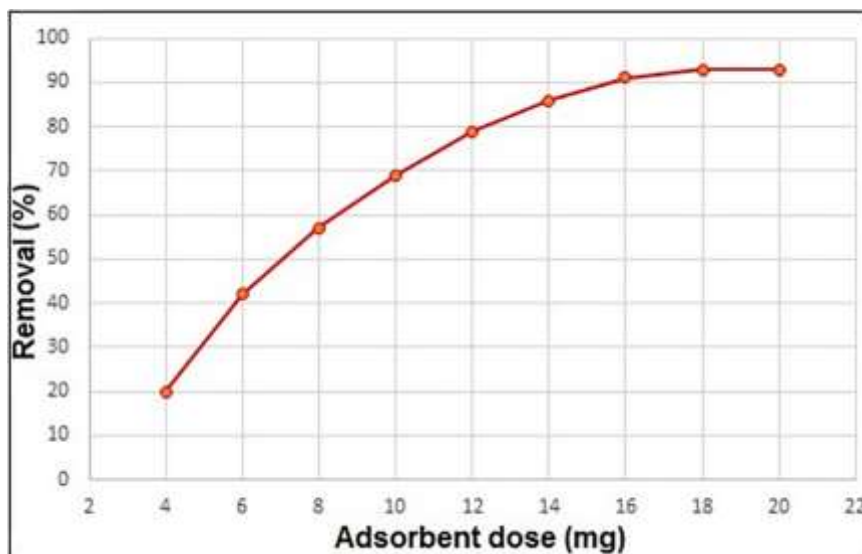
Fe_3O_4 با افزایش سیلیکا و پلیمر نقش گذاری شده ملکولی تدریجاً کاهش می یابد. این نانوذرات سوپراپارامغناطیس در غیاب میدان مغناطیسی خارجی دارای ممان های مغناطیسی دائمی نمی باشند، اما در حضور میدان مغناطیسی عملکرد مغناطیسی خود را بروز می دهند.



شکل ۶- منحنی های مغناطیسی در ۳۰۰ درجه کلون برای نانوذرات Fe_3O_4 (a) و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$.

۳-۷- تأثیر مقدار جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ در میزان جذب مس

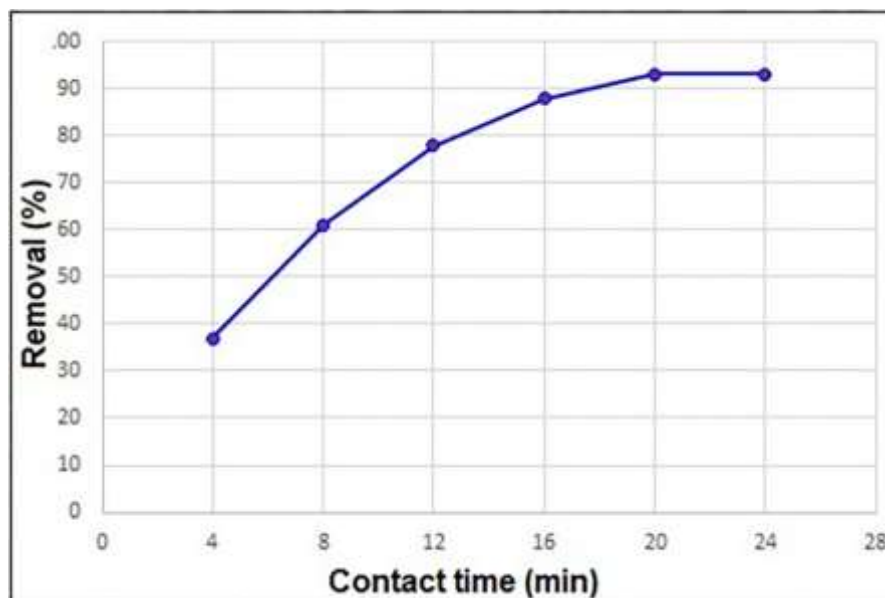
جهت بررسی تأثیر مقدار جاذب، از مقادیر مختلف جاذب در بازه ۲۰-۴ میلی گرم در ۵۰ میلی لیتر محلول (با ۰/۲ میلی مول بر لیتر غلظت اولیه مس) در دمای محیط استفاده شد. در آزمون های جذب سعی شد که شرایط مختلف جذب با دقت تنظیم شود تا مقایسه بین اطلاعات خطای کمتری داشته و صحت کار قابل قبول باشد. همچنین نمک مس استفاده شده در شرایط pH آزمون های جذب حالت پایدار دارد و از بابت ایجاد رسوب در آزمون جذب و خطا در نتایج جذب نگرانی وجود ندارد. به علاوه افزودن جاذب به محیط جذب، در میزان pH و به تبع آن ایجاد رسوب نمک مس، تغییری ایجاد نمی کند. همانگونه که نتایج نشان می دهند ماکزیم ظرفیت جذب هنگامی می باشد که از ۱۸ میلی گرم جاذب استفاده شده است و مقادیر بالاتر جاذب (۲۰ میلی گرم) تأثیری در میزان جذب بیشتر از خود نشان نمی دهد (شکل ۷). وقتی از یک مقدار به بعد (در اینجا ۱۸ میلی گرم) میزان جذب تفاوت چندانی نمی کند، در نتیجه ظرفیت جذب که در واحد جرم جاذب تعریف شده (mg/g) تغییری نیافته و حتی ممکن است کاهش داشته باشد. از طرفی باید اشاره کرد که با افزایش میزان جاذب از یک مقدار بهینه به بعد، نه تنها درصد جذب افزایش ندارد بلکه به دلیل احتمال تجمع و توده ای شدن ذرات، مزاحمت برای جذب بیشتر می گردد. در نتیجه از یک مقدار بهینه جاذب به بعد، افزایش میزان جاذب موجب بهبود درصد جذب نخواهد شد [۳۳].



شکل ۷- تأثیرات مقدار جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ بر روی میزان جذب یون‌های مس دوظرفیتی.

۳-۸- تأثیر زمان تماس جاذب بر میزان جذب مس

رفتار وابسته به زمان جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ در جذب مس در بازه زمانی ۴ تا ۲۴ دقیقه در غلظت اولیه ۰/۲ میلی مول بر لیتر و میزان ۱۸ میلی گرم جاذب در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۸ آمده است. میزان جذب مس به طور محسوس با افزایش زمان تماس تا ۲۰ دقیقه افزایش می‌یابد که منجر به جذب ۹۳٪ از یون‌ها می‌گردد. در ادامه با افزایش زمان تماس بیشتر (۲۴ دقیقه) تأثیری در پیشرفت جذب یون فلزی توسط جاذب مشاهده نمی‌شود. حضور گروه‌های عاملی فعال جاذب، نسبت سطح به حجم بالای جاذب و همچنین افزایش نفوذ یون‌های مس در سطوح آزاد سطح از دلایل اصلی عملکرد عالی این جاذب می‌باشد. همچنین با افزایش زمان تماس، کاهش در سرعت جذب مشاهده می‌شود که به دلیل کاهش غلظت یون‌های باقیمانده در محلول و اشباع سایت‌های جاذب می‌باشد.



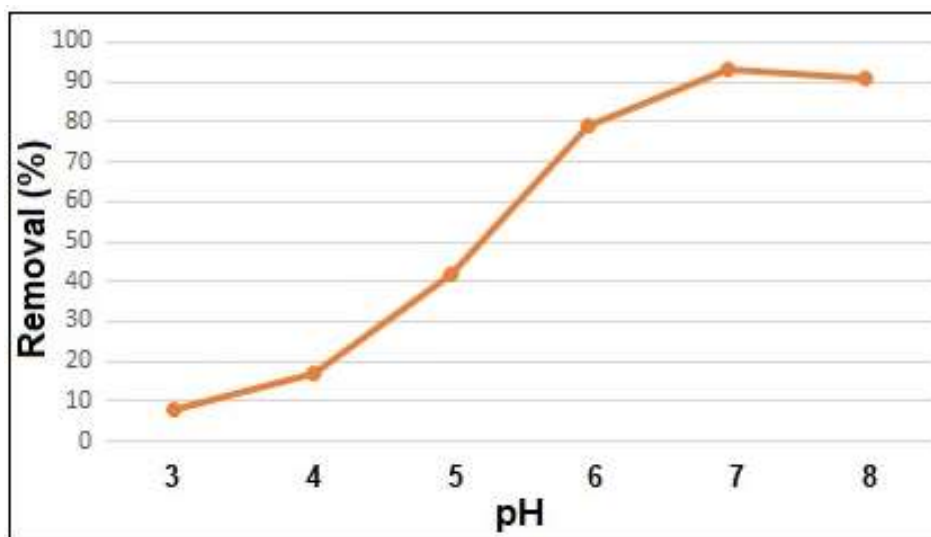
شکل ۸- اثرات زمان تماس جاذب بروی جذب مس دوظرفیتی.

۳-۹- بررسی اثر pH در میزان جذب مس دوظرفیتی

pH یکی از پارامترهای اساسی است که بر روی استخراج و حذف یون‌های فلزی از نمونه‌های آبی اثر مهم و چشمگیری دارد. میزان pH از یک طرف تعیین کننده‌ی شکل غالب یون فلزی در محلول نمونه است و از طرف دیگر بار سطحی روی جاذب را تغییر می‌دهد. لذا در فرآیندهای جذب، بهینه‌سازی pH به عنوان اولین و مهمترین پارامتر انجام می‌گیرد. به این منظور pH در محدوده ۳ تا ۸ بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۹ نشان داده شده است. درصد حذف به کمک رابطه ۳ تعیین گردید:

$$\text{Removal\%} = ((CA - CB) / CA) \times 100 \quad (3)$$

جفت الکترون‌های آزاد گروه‌های عاملی و تشکیل کمپلکس با یون‌های مس منجر به حذف یون‌های فلزی می‌شود. این در حالی است که در pH های پایین‌تر گروه‌های عاملی فعال پروتونه شده و نمی‌توانند با یون‌های مس کوئوردینه شوند که این به علت دافعه الکتروستاتیکی بین سایت‌های مثبت جاذب و یون فلزی می‌باشد. در pH بالاتر از ۷ ممکن است یون‌های فلزی به صورت نمک‌های هیدروکسید رسوب کنند، که این موضوع موجب کاهش درصد جذب می‌شود و بر این اساس pH های بالاتر از ۸ مورد بررسی قرار نگرفت.



شکل ۹- بررسی اثر pH محلول بر میزان جذب یون‌های مس دوظرفیتی، شرایط جذب: میزان جاذب، ۱۸ میلی‌گرم؛ زمان تماس، ۲۰ دقیقه؛ دما، ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

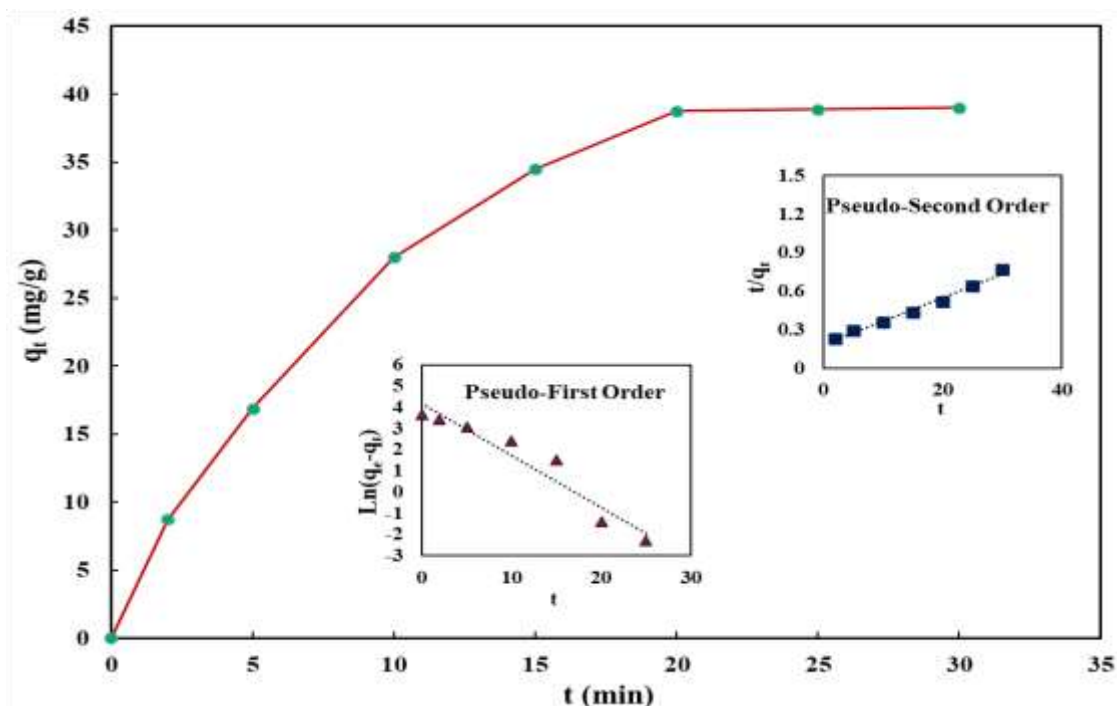
۳-۱۰- سینتیک جذب

بررسی سینتیک جذب برای حذف یون مس توسط جاذب نقش گذاری ملکولی انجام شد. شرایط آزمون‌های سینتیک در pH برابر ۷، دمای ۲۵°C، حجم محلول ۵۰ ml، غلظت اولیه ۰/۲ میلی مول بر لیتر و میزان جاذب ۱۸ mg انجام گرفته است. میزان ظرفیت جذب بر حسب زمان در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود میزان ظرفیت جذب در زمان‌های ابتدایی با سرعت زیادی افزایش یافته است. برای بررسی سینتیک جذب از دو مدل سینتیکی شبه درجه اول (معادله ۴) و شبه درجه دوم (معادله ۵) استفاده شد [۳۴]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (۴)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (۵)$$

که در این معادلات، q_t و q_e به ترتیب میزان ظرفیت جذب در زمان t و ظرفیت جذب تعادلی هستند. همچنین K_1 و K_2 به ترتیب ثوابت مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم هستند. در شکل ۱۰ نتایج منطبق سازی اطلاعات با دو مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم هم نشان داده شده است.



شکل ۱۰- نمودارهای سینتیک جذب شامل میزان ظرفیت جذب بر حسب زمان، مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم.

در جدول ۴، پارامترهای مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم نشان داده شده است.

جدول ۴- پارامترهای مدل های سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم.

مقدار	پارامتر	مدل سینتیکی
۶۵/۶۶	q_e (mg/g)	شبه درجه اول
۰/۲۴۵۶	K_1 (1/min)	
۰/۹۳۰۹	R^2	
۵۴/۰۵	q_e (mg/g)	شبه درجه دوم
۰/۰۰۱۹	K_2 (mg/(g.min))	
۰/۹۸۴۱	R^2	

نتایج تطابق داده های آزمایشگاهی با مدل های سینتیکی نشان می دهد که مکانیسم غالب جذب به صورت الکترواستاتیک و جذب شیمیایی است [۳۵]. با توجه به محاسبات و نتایج مدل های مختلف سینتیک می توان در مجموع بیان کرد که جذب از طریق برهم کنش شیمیایی به عنوان مکانیسم غالب است. گروه های عاملی بر سطح جاذب (نتایج FTIR را ببینید) در این نوع مکانیسم جذب نقش مهمی دارند.

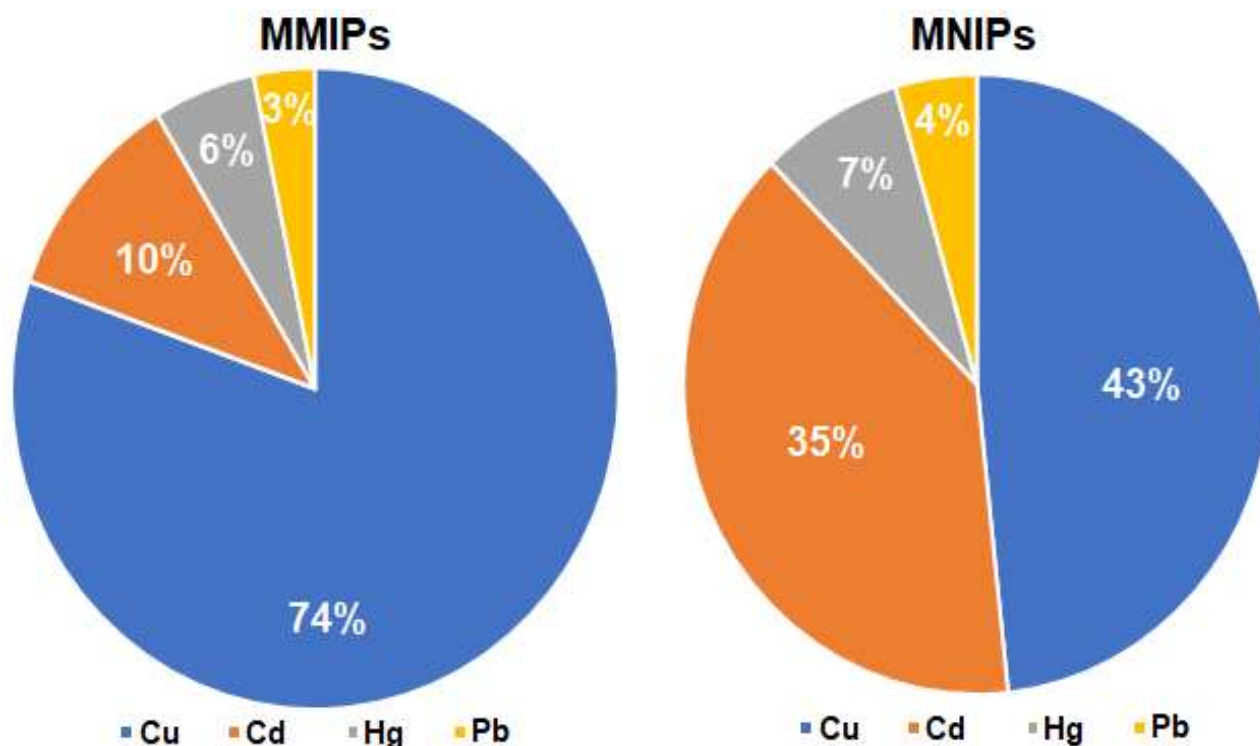
۳-۱۱- گزینش پذیری جاذب در جذب یون های فلزی

بررسی و ارزیابی گزینش پذیری جاذب سنتزی با استفاده از یون های فلزی مس، کادمیوم، جیوه و سرب در محلولی شامل مخلوط این یون ها انجام گرفت. تعیین مشخصه گزینش پذیری و فاکتور نقش گذاری یون مس (α) در جاذب های MMIPs و MNIPs می تواند مورد بررسی قرار گیرد. فاکتور نقش گذاری شده α با بکارگیری معادله ۶ تعیین می شود:

$$\alpha = S_{b,MMIPs}/S_{b,MNIPs}$$

(۶)

که در این معادله $S_{b,MMIP}$ و $S_{b,MNIP}$ (میکرو مول بر گرم) ظرفیت جذبی یون‌ها را در جاذب‌های MMIPs و MNIPs نشان می‌دهد. بررسی نتایج حاصل از شکل ۱۱ نشان می‌دهد که در نانوجاذب نقش‌گذاری شده MMIPs نسبت به جاذب MNIPs، گزینش-پذیری بالایی برای جذب یون مس در مقابل یون‌های کادمیوم، سرب و جیوه دارد. این نتایج، توانایی نانوجاذب MMIPs در جذب گزینش‌پذیر یون مس دوظرفیتی از مخلوط یون‌های فلزی را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱- حذف گزینش‌پذیر یون‌های مس با بکارگیری نانوجاذب‌های MMIPs و MNIPs.

۳-۱۲- مقایسه عملکرد جذبی Fe₃O₄@SiO₂-MIPs با جاذب‌های مشابه

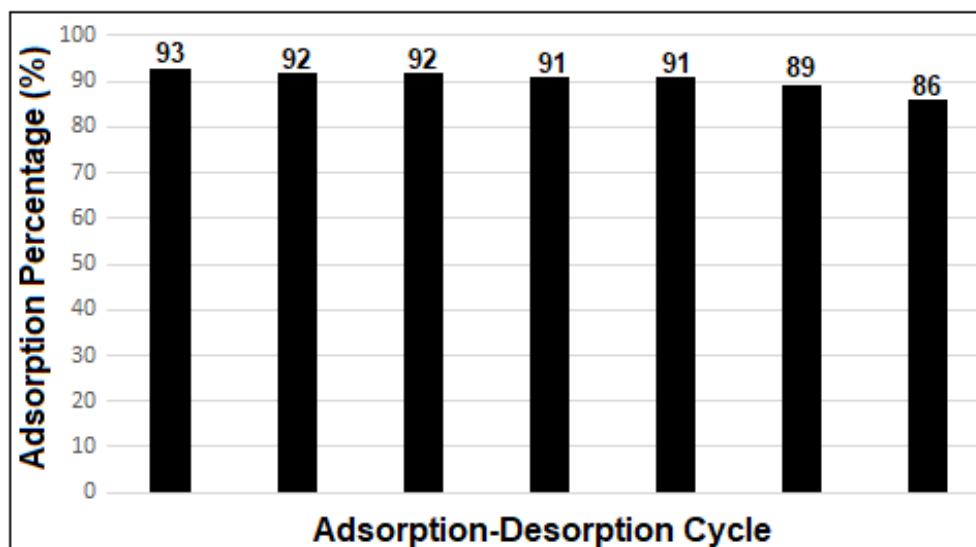
به منظور مقایسه کارایی نانوجاذب سنتز شده با جاذب‌های مشابه، بیشینه ظرفیت جذب آن با جاذب‌های گزارش شده در مطالعات پیشین مقایسه شد که جمع بندی آن در جدول ۴ مشاهده می‌گردد. با بررسی‌های انجام گرفته مشخص شد که بیشینه ظرفیت جذب مس بر روی نانوجاذب سنتزی به میزان ۷۵/۵ میلی گرم بر گرم است که ظرفیت جذب بالایی را در مقایسه با مطالعات پیشین نشان می‌دهد. همچنین نانوجاذب سنتزی دارای ویژگی‌هایی همچون سرعت جذب بالا، قدرت کئوردیناسیون عالی با فلز، مقادیر کم جاذب و قابلیت جداسازی با میدان مغناطیسی و استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب بدون کاهش جدی در فعالیت می‌باشد که این جاذب را نسبت به جاذب‌های پیشین متمایز می‌سازد.

جدول ۴- مقایسه ماکزیمم ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف با جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ در حذف یون مس.

منابع	ماکزیمم ظرفیت جذب q_m (mg/g)	جاذب
[۳۶]	۱۹/۳	Iron oxide NPs
[۳۷]	۴۰/۰	Magnetite nanorods
[۳۸]	۶/۶	MWCNTs-IDA
[۳۹]	۵/۸	Purolite Arsen X ^{up}
[۴۰]	۱۷/۳	Iron oxide coated sewage sludge
[۴۱]	۱/۰	Multi-amine-grafted mesoporous silicas
[۴۲]	۳۸/۲	Activated charcoal derived from coffe
[۴۳]	۵/۸	Iron oxide nanoparticles-immobilized-sand
[۴۴]	۸۵/۶	Carbon dot- copper ion imprinted polymer (CD@Cu-IIP-A)
[۴۵]	۵۴/۴	Dairy manure biochar
[۴۶]	۱۹۲/۰	Graphene-based Cu(II) imprinted beads
[۴۷]	۳۳/۷	Copper tagged magnetic surface imprinted polymer
[۴۸]	۴۸/۰	Poly(EGDMA-MAH/Cu(II))
کار حاضر	۷۵/۵	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$

۳-۱۳- قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب

قابلیت استفاده مجدد و بازیابی ظرفیت جذب یک عامل حیاتی برای هر جاذب پیشرفته می‌باشد. ظرفیت جذب بالا همزمان با خصوصیات واجدب عالی دو ویژگی بارز اینگونه جاذب‌ها می‌باشد که تأثیر بسزایی در کاهش هزینه کلی فرآیند دارد. از اینرو بازیافت و قابلیت استفاده مجدد $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ در جذب مس دوظرفیتی در شرایط بهینه جذب-واجدب مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود. برای انجام این آزمون‌ها، پس از اتمام فرآیند جذبی، نانوجاذب با استفاده از آهنربا جداسازی شد و به منظور واجدب یون‌های مس با اسید هیدروکلریدریک (۱/۰ مول بر لیتر) در دمای محیط شسته شد. سپس نانوجاذب در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد و به منظور فرآیند جذب-واجدب متوالی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که بعد از ۶ بار بازیافت و بکارگیری مجدد جاذب، کاهش محسوسی در ظرفیت جذب و فعالیت جاذب مشاهده نمی‌شود. این موضوع عملکرد عالی و پایداری نانوجاذب بعد از چرخه‌های متوالی را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲- قابلیت بازیافت و استفاده مجدد جاذب در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب.

۳-۱۴- آنالیز نمونه نیروگاهی و بررسی آزمون جذب

یکی از روش‌های نوین استفاده از جاذب‌ها در جهت حذف یون‌ها و آلاینده‌های صنعتی می‌باشد. با توجه به قدمت نیروگاه بخار شهید منتظر قائم و وجود خوردگی‌های فراوان در کندانسورها، بررسی میزان یون مس در نمونه آب برج خنک کننده واحد ۱ انجام گرفت. نتایج آنالیز میزان متوسط 40 ppb از یون مس را نشان می‌دهد. از اینرو به منظور بررسی عملکرد جاذب سنتزی، آزمون جذب با استفاده از 50 میلی‌لیتر از نمونه آب برج خنک‌کن، 18 میلی‌گرم جاذب در مدت زمان 20 دقیقه در $\text{pH}=7$ انجام گرفت. میزان یون مس باقیمانده پس از طی فرآیند جذب فوق، $4/8 \text{ ppb}$ بود که میزان حذف حدود 88% توسط جاذب را نشان می‌دهد. این کاهش در درصد جذب یون مس به این دلیل است که آزمایش جذب بر روی نمونه صنعتی انجام شده که سایر آلاینده‌ها نیز در آب بوده‌اند. وجود یون فلزات سنگین دیگری به جز مس می‌تواند مزاحمت برای جذب تمامی یون‌های مس ایجاد کند و ظرفیت جذب یون مس را کمی کاهش دهد. به علاوه اینکه نمونه آب برج خنک‌کن یون‌ها، سختی کل و املاح محلول بیشتری از نمونه آب آزمایشگاهی دارد که بر عملکرد جاذب تأثیر می‌گذارد. این نتایج حاکی از آن است که جاذب سنتزی عملکرد مناسبی را در جذب یون‌های مس در نمونه‌های آزمایشگاهی و همچنین نیروگاهی از خود نشان می‌دهد و بنابراین قابلیت استفاده به منظور حذف یون‌های فلزی سنگین از پساب‌های صنعتی را دارد.

۴- نتیجه‌گیری

ساخت جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی با روش هم‌رسوبی و پلیمریزاسیون درجا با موفقیت انجام شد. نتایج FTIR پیوندهای آهن و تشکیل موفق کوپلیمر را در ساختار ملکولی جاذب نشان داد. طیف XRD نیز وجود هسته کریستالین Fe_3O_4 را تأیید کرد و به علاوه پوشش دهی و تغییرات سطحی، خللی در ساختار مغناطیسی و کریستالین جاذب ایجاد نکرد. نتایج طیف سنجی

پراش اشعه ایکس نیز وجود عناصر مختلف آهن، اکسیژن و سیلیس را در جاذب نشان داد. نتایج VSM عملکرد مغناطیسی خوب جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$ را تأیید کرد که با اعمال میدان‌های مغناطیسی قابلیت جداسازی جاذب وجود خواهد داشت. نتایج مورفولوژی TEM نشان داد که متوسط قطر ذرات Fe_3O_4 و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ به ترتیب حدود ۱۲ و ۲۰ نانومتر بوده و با یافته‌های XRD هم خوانی داشت. همچنین نتایج عکس‌های FESEM تشکیل موفق پوسته سیلیس بر روی هسته مغناطیسی را تأیید کرد و مراحل مختلف پوشش دهی، عامل‌دار سازی و پلیمریزاسیون تغییری در ساختار کروی جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$ ایجاد نکرد که متوسط قطر اندازه ذرات آن حدود ۳۰-۴۰ نانومتر بود. آنالیز BET سطح ویژه مناسبی برای نانوذرات جاذب نشان داد که می‌تواند در عملکرد جاذب تأثیرگذار باشد. نتایج آزمون جذب نشان که مقادیر بهینه عملکردی شامل میزان جاذب حدود ۱۸ میلی گرم، زمان ۲۰ دقیقه و pH برابر ۷ می‌باشد. نتایج نشان داد که جاذب سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$ انتخاب‌گری گزینشی خوبی برای یون مس دارد. ظرفیت بالای جاذب سنتز شده در مقایسه با جاذب‌های مشابه و امکان استفاده مجدد (حداقل ۶ بار) نشان می‌دهد که جاذب سنتز شده قابلیت صنعتی شدن و صرفه اقتصادی دارد. برای تأیید این امر، عملکرد جاذب برای یک نمونه آب نیروگاهی از قسمت برج خنک کننده مورد استفاده قرار گرفت که میزان ۸۸٪ حذف یون مس را نشان داد. با توجه به مجموع نتایج می‌توان گفت که جاذب سنتز شده در این تحقیق قابلیت ساخت و استفاده در مصارف صنعتی را دارد.

۵- مراجع

- [1] Su, X., Li, X., Li, J., Liu, M., Lei, F., Tan, X., Luo, W. (2015). Synthesis and characterization of core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and determination of Rhodamine B in food. *Food chemistry*, 171, 292-297.
- [2] Sun, X., He, X., Zhang, Y., & Chen, L. (2009). Determination of tetracyclines in food samples by molecularly imprinted monolithic column coupling with high performance liquid chromatography. *Talanta*, 79(3), 926-934.
- [3] Vasapollo, G., Sole, R. D., Mergola, L., Lazzoi, M. R., Scardino, A., Scorrano, S., & Mele, G. (2011). Molecularly imprinted polymers: present and future prospective. *International journal of molecular sciences*, 12(9), 5908-5945.
- [4] Ye, L., & Mosbach, K. (2008). Molecular imprinting: synthetic materials as substitutes for biological antibodies and receptors. *Chemistry of Materials*, 20(3), 859-868.
- [5] Javidi, J., Esmailpour, M., & Khansari, M. R. (2015). Synthesis, characterization and application of core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for selective recognition of clozapine from human serum. *Rsc Advances*, 5(89), 73268-73278.
- [6] Ostovan, A., Arabi, M., Wang, Y., Li, J., Li, B., Wang, X., & Chen, L. (2022). Greenificated molecularly imprinted materials for advanced applications. *Advanced Materials*, 34(42), 2203154.
- [7] Mirata, F., & Resmini, M. (2015). Molecularly imprinted polymers for catalysis and synthesis. *Molecularly imprinted polymers in biotechnology*, 107-129.

- [8] Lowdon, J. W., Diliën, H., Singla, P., Peeters, M., Cleij, T. J., van Grinsven, B., & Eersels, K. (2020). MIPs for commercial application in low-cost sensors and assays—An overview of the current status quo. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 325, 128973.
- [9] Basak, S., Venkatram, R., & Singhal, R. S. (2022). Recent advances in the application of molecularly imprinted polymers (MIPs) in food analysis. *Food Control*, 139, 109074.
- [10] Mpupa, A., Selahle, S. K., Mizaikoff, B., & Nomngongo, P. N. (2021). Recent advances in solid-phase extraction (SPE (based on molecularly imprinted polymers (MIPs) for analysis of hormones. *Chemosensors*, 9(7), 151.
- [11] Liu, Q., Wan, J., & Cao, X. (2018). Synthesis of core-shell molecularly imprinted polymers (MIP) for spiramycin I and their application in MIP chromatography. *Process biochemistry*, 70, 168-178.
- [12] Rebelo, P., Costa-Rama, E., Seguro, I., Pacheco, J. G., Nouws, H. P., Cordeiro, M. N. D., & Delerue-Matos, C. (2021). Molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors for environmental analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 172, 112719.
- [13] Radi, A.-E., Wahdan, T., & El-Basiony, A. (2019). Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers for pharmaceuticals analysis. *Current Analytical Chemistry*, 15(3), 219-239.
- [14] Liu, R & Poma, A. (2021). Advances in molecularly imprinted polymers as drug delivery systems. *Molecules*, 26(12), 3589.
- [15] Zu, B., Zhang, Y., Guo, X., & Zhang, H. (2010). Preparation of molecularly imprinted polymers via atom transfer radical “bulk” polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(3), 532-541.
- [16] Pardeshi, S., & Singh, S. K. (2016). Precipitation polymerization: a versatile tool for preparing molecularly imprinted polymer beads for chromatography applications. *Rsc Advances*, 6(28), 23525-23536.
- [17] mut, E., Fu, Q., Fang, Q., Liu, R., Xiao, A., Zeng, A., & Chang, C. (2010). In situ polymerization preparation of chiral molecular imprinting polymers monolithic column for amlodipine and its recognition properties study. *Journal of polymer research*, 17, 401-409.
- [18] Pan, G., Zhang, Y., Guo, X., Li, C., & Zhang, H. (2010). An efficient approach to obtaining water-compatible and stimuli-responsive molecularly imprinted polymers by the facile surface-grafting of functional polymer brushes via RAFT polymerization. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(3), 976-982.
- [19] Kong, X., Gao, R., He, X., Chen, L., & Zhang, Y. (2012). Synthesis and characterization of the core-shell magnetic molecularly imprinted polymers (Fe₃O₄@ MIPs) adsorbents for effective extraction and determination of sulfonamides in the poultry feed. *Journal of Chromatography A*, 1245, 8-16.
- [20] Li, H., Xu, W., Wang, N., Ma, X., Niu, D., Jiang, B., . . . Zhou, Z. (2012). Synthesis of magnetic molecularly imprinted polymer particles for selective adsorption and separation of dibenzothiophene. *Microchimica Acta*, 179, 123-130.

- [21] Büyüktiryaki, S., Ersöz, A., & Say, R. (2024). Green magnetic core-shell MIPs for environmental applications. In *Green Imprinted Materials* (pp. 269-329): Elsevier.
- [22] Wu, Q., Li, M., Huang, Z., Shao, Y., Bai, L., & Zhou, L. (2018). Well-defined nanostructured core-shell magnetic surface imprinted polymers (Fe₃O₄@ SiO₂@ MIPs) for effective extraction of trace tetrabromobisphenol A from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 268-278.
- [23] Dindarloo Inaloo, I., Majnooni, S., Eslahi, H., & Esmaeilpour, M. (2020). Nickel (II) nanoparticles immobilized on EDTA-modified Fe₃O₄@ SiO₂ nanospheres as efficient and recyclable catalysts for ligand-free Suzuki-Miyaura coupling of aryl carbamates and sulfamates. *ACS omega*, 5(13), 7406-7417.
- [24] 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.
- [25] Kazemnejadi, M., Alavi, S. A., Rezazadeh, Z., Nasser, M. A., Allahresani, A., & Esmaeilpour, M. (2019). Fe₃O₄@ SiO₂@ Im [Cl] Mn (III)-complex as a highly efficient magnetically recoverable nanocatalyst for selective oxidation of alcohol to imine and oxime. *Journal of Molecular Structure*, 1186, 230-249.
- [26] Abu-Reziq, R., Alper, H., Wang, D., & Post, M. L. (2006). Metal supported on dendronized magnetic nanoparticles: highly selective hydroformylation catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 128(15), 5279-5282.
- [27] Sardarian, A. R., Eslahi, H., & Esmaeilpour, M. (2019). Green, cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(7), e4856.
- [28] Inaloo, I. D., Majnooni, S., Eslahi, H., & Esmaeilpour, M. (2020). N-Arylation of (hetero) arylamines using aryl sulfamates and carbamates via C-O bond activation enabled by a reusable and durable nickel (0) catalyst. *New Journal of Chemistry*, 44(31), 13266-13278.
- [29] Ke, F., Qiu, L.-G., & Zhu, J. (۲۰۱۴). Fe₃O₄@ MOF core-shell magnetic microspheres as excellent catalysts for the Claisen-Schmidt condensation reaction. *Nanoscale*, 6(3), 1596-1601.
- [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] Esmaeilpour, M., Javidi, J., & Dehghani, F. (2016). Preparation, characterization and catalytic activity of dendrimer-encapsulated phosphotungstic acid nanoparticles immobilized on nanosilica for the synthesis of 2 H-indazolo [2, 1-b] phthalazine-triones under solvent-free or sonochemical conditions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 13, 695-714.

- [32] Li, W., Zhang, B., Li, X., Zhang, H., & Zhang, Q. (2013). Preparation and characterization of novel immobilized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{mSiO}_2\text{-Pd (0)}$ catalyst with large pore-size mesoporous for Suzuki coupling reaction. *Applied Catalysis A: General*, 459, 65-72.
- [33] Liu, Z., Lei, M., Zeng, W., Li, Y., Li, B., Liu, D., & Liu, C. (۲۰۲۳). Synthesis of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-(NH}_2\text{-COOH)}$ nanoparticles and their application for the removal of heavy metals from wastewater. *Ceramics International*, 49(12), 20470-20479.
- [34] Najafi, P., Zabihi, M., & Faghihi, M. (2024). Remarkable adsorption of anionic dye on the supported magnetic and non-magnetic polymeric nanocomposites including chitosan/polyacrylamide and chitosan/polylactic acid. *Water, Air, & Soil Pollution*, 235(6), 366.
- [35] Malekzadeh, H., Zabihi, M., & Faghihi, M. (2025). Innovative supported bimetallic and trimetallic nanocomposites on the anodized aluminum ($\text{Fe-Mn}@ \text{AAO}$ and $\text{Fe-Mn-Cu}@ \text{AAO}$) as competent adsorbents for the adsorption of arsenic from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 127461.
- [36] Banerjee, S. S., & Chen, D.-H. (2007). Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 147(3), 792-799.
- [37] Karami, H. (2013). Heavy metal removal from water by magnetite nanorods. *Chemical Engineering Journal*, 219, 2۰۱۶-۰۹.
- [38] 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.
- [39] Kołodyńska, D., Kowalczyk, M., & Hubicki, Z. (2014). Evaluation of iron-based hybrid materials for heavy metal ions removal. *Journal of Materials Science*, 49, 2483-2495.
- [40] Phuengprasop, T., Sittiwong, J & ,Unob, F. (2011). Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge. *Journal of hazardous materials*, 186(1), 502-507.
- [41] 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.
- [42] Yeung, P.-T., Chung, P.-Y., Tsang, H.-C., Tang, J. C.-O., Cheng, G. Y.-M., Gambari, R., . . . Lam, K.-H. (2014). Preparation and characterization of bio-safe activated charcoal derived from coffee waste residue and its application for removal of lead and copper ions. *Rsc Advances*, 4(73), 38839-38847.
- [43] Lee, S.-M., Laldawngliana, C., & Tiwari, D. (2012). Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) contaminated waste waters. *Chemical Engineering Journal*, 195, 103-111.
- [44] Bai, Q., Huang, C., Ma, S., Gong, B., & Ou, J. (2023). Rapid adsorption and detection of copper ions in water by dual-functional ion-imprinted polymers doping with carbon dots. *Separation and Purification Technology*, 315, 123666.

- [45] Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Wang, H., Yu, H., & Gao, B. (2013). Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 358-368.
- [46] Mishra, S., & Singh, S. (2024). Effective removal of Cu (II) ions using graphene Oxide-Based surface imprinted polymeric Beads: Implications for water purification. *Inorganic Chemistry Communications*, 161, 112090.
- [47] Anbouhi, R. K., Masnabadi, N., Ghasemi, M. H., & Beyki, M. H. (2024). Cu (II) tagged magnetic MgFe₂O₄: starch based surface imprinted polymer for selective copper targeting from aqueous media. *Polymer Bulletin*, 81(15), 13647-13668.
- [48] Say, R., Birlik, E., Ersöz, A., Yılmaz, F., Gedikbey, T., & Denizli, A. (2003). Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads. *Analytica Chimica Acta*, 480(2), 251-258.

