

Research Paper

Investigating the performance of ion-imprinted polymer adsorbent for removing heavy metal zinc from aqueous environment

Morteza Faghihi¹, Mohsen Esmaeilpour^{2*}

1. Assistant Professor, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute, Tehran, Iran
2. Assistant Professor, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute, Tehran, Iran

Received:/..../..

Revised:/..../..

Accepted:/..../..

Use your device to scan and read the article online

DOI:

Keywords:

Polymeric adsorbent, Ion printing, Zinc ion, Heavy metal, Isotherm, Kinetics.

Abstract

Introduction: In this study, the construction and investigation of the properties of an ion-imprinted polymer adsorbent for the removal of heavy metal zinc from the aquatic environment was carried out.

Methods: Initially, a magnetic core/shell structure of iron/silica was fabricated and after functionalization with an amine functional group, it was used as a base for the preparation of an ion-imprinted polymer adsorbent. The ion-imprinted polymer adsorbent was synthesized in the presence of a magnetic base, zinc target ion, initiator, and binder. FT-IR, XRD, FE-SEM, TEM, BET, and VSM tests were used to determine the structural properties of the core/shell base and the ion-imprinted polymer adsorbent. Also, for the adsorption performance, the effects of pH, adsorbent dosage, initial concentration, kinetics, and isotherm were performed.

Findings: A spherical structure with an average particle size of 30-40 nm was observed for the ion-imprinted polymer adsorbent in the morphology results. Also, the presence of an iron phase (magnetite) with suitable magnetic performance was confirmed in XRD, FTIR and VSM tests. The experimental data showed a better agreement with the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isotherm model, and the maximum adsorption capacity of zinc metal ion by the ion-imprinted polymer adsorbent was estimated to be 88.5 mg/g. The results showed that the ion-imprinted polymer adsorbent has a very good selective adsorption performance for zinc metal ion from aqueous media.

Citation:

*Corresponding author: Mohsen Esmaeilpour

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

Tell: +989173319474

Email: mesmaeilpour@nri.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Today, water pollution has become a major concern for humanity. One type of water pollution is heavy metals, which include elements with atomic numbers between 60-200 and specific gravity greater than 5. Among the various methods for removing heavy metals, the adsorption method is known as an effective, cheap and easy-to-implement method. Also, the adsorbents used in the adsorption method can be recovered and used in more cycles of the adsorption process. Therefore, the construction of various adsorbents in the adsorption process has attracted the attention of researchers in recent years. One of the important factors in the adsorption performance depends on the type and characteristics of the adsorbent used. The development of adsorbents with selective adsorption capabilities for water purification and heavy metal removal has led to the creation of ion-imprinted polymer (IIP) adsorbents. Therefore, considering the new technology of this structure, in this research, an ion-imprinted polymer adsorbent was synthesized to remove the heavy metal zinc from the aqueous environment.

Findings and Discussion

In the first stage of manufacturing the ion-imprinted polymer adsorbent, a magnetic core/shell silica magnetite base was used to manufacture the adsorbent, and after functionalizing the core/shell structure with an amine group, the ion-imprinted polymer adsorbent was synthesized by in situ polymerization in the presence of the target ion (zinc ion) based on the magnetic core/shell. The results of FT-IR and XRD results showed the presence of magnetic phase (Fe₃O₄), amine functional groups and formation of ion imprinted polymer. The average particle size of the adsorbent was calculated in the range of 30-40 nm in the morphology photographs. In addition, the presence of iron, silicon, oxygen, nitrogen and carbon elements was confirmed in the EDX test results. The average specific surface area in the BET test for the ion

imprinted polymer adsorbent was calculated to be 363.6 m²/g, which is an acceptable value for use in the adsorption process. Also, the appropriate magnetic property of the ion imprinted polymer adsorbent was confirmed in the VSM test and the adsorbent was separated from the aqueous medium by applying a magnetic field. The adsorption tests showed that the best conditions for the adsorption of zinc ions by the ion imprinted polymer adsorbent occur at pH 7, adsorbent dose of 20 mg and initial concentration of 35 mg/l. Adsorption kinetics tests showed that the experimental data had a better agreement with the pseudo-second-order kinetic equation, which confirms that the adsorption of zinc ions occurred mainly through chemical adsorption. Also, a better agreement was observed for the experimental data with the Langmuir model in isotherm tests, and the maximum adsorption capacity estimated with this model for the ion-imprinted polymer adsorbent in the removal of zinc ions was obtained as 88.5 mg/g.

Conclusion

Compared to the conventional polymer adsorbent, the ion-imprinted polymer adsorbent showed a high adsorption percentage for zinc metal in contact with other heavy metals, which indicates the selective adsorption power of this type of structure. In general, it can be claimed that the use of ion-imprinted polymer adsorbent can be very useful in the water treatment industry, considering the advantages mentioned.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

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

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design experiments and perform: Morteza and Mohsen

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

بررسی عملکرد جاذب پلیمری چاپ یونی جهت حذف فلز سنگین روی از محیط آبی

مرتضی فقیهی^۱، محسن اسماعیل پور^{۲*}

۱. استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

۲. استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیده

مقدمه: بحث تصفیه آب در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه کشورها قرار گرفته است. استفاده از جاذب‌های نوین در فرآیند جذب آلاینده‌ها از آب به یکی از مباحث مهم در تحقیقات بدل شده است. از این رو در این تحقیق ساخت و بررسی خواص جاذب پلیمری چاپ یونی جهت حذف فلز سنگین روی از محیط آبی انجام شده است.

روش: در ابتدا ساختار هسته/پوسته مغناطیسی آهن/سیلیکا ساخته شد و پس از عامل‌دار شدن با گروه عاملی آمینی، به عنوان پایه برای ساخت جاذب پلیمری چاپ یونی استفاده شد. جاذب پلیمری چاپ یونی با حضور پایه مغناطیسی، یون هدف روی، آغازگر و اتصال دهنده سنتز گردید. آزمون‌های FT-IR، XRD، FE-SEM، TEM، BET و VSM جهت تعیین خواص ساختاری پایه هسته/پوسته و جاذب پلیمری چاپ یونی استفاده شدند. همچنین جهت عملکرد جذب، تأثیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه، سینتیک و ایزوترم انجام گردیدند.

یافته‌ها: ساختار کروی با متوسط اندازه ذرات ۳۰-۴۰ nm برای جاذب پلیمری چاپ یونی در نتایج مورفولوژی مشاهده شد. همچنین وجود فاز آهن (مگنتیت) با عملکرد مغناطیسی مناسب در آزمون‌های XRD، FTIR و VSM تایید شد. داده‌های آزمایشگاهی با مدل سینتیک شبه درجه دوم و مدل ایزوترم لانگمویر تطابق بهتری نشان دادند و حداکثر ظرفیت جذب یون فلزی روی توسط جاذب پلیمری چاپ یونی ۸/۵ mg/g تخمین زده شد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که جاذب پلیمری چاپ یونی عملکرد جذب انتخاب پذیر بسیار خوبی برای یون فلزی روی از محیط‌های آبی دارد.

تاریخ دریافت: .../.../...

تاریخ داوری: .../.../...

تاریخ پذیرش: .../.../...

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

DOI:

واژه‌های کلیدی:

جاذب پلیمری، چاپ یونی، یون روی، فلز سنگین، ایزوترم، سینتیک.

* نویسنده مسئول: محسن اسماعیل پور

نشانی: گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران.

تلفن: ۰۹۱۷۳۳۱۹۴۷۴

پست الکترونیکی: mesmaeilpour@nri.ac.ir

مقدمه

ساختار قفل و کلید بوده که در آن یون هدف در ساختار جاذب جانشانی می‌شود. سپس با انجام عملیات تکمیلی، یون هدف از درون ساختار جدا شده و نقش (چاپ) یون در ساختار جاذب باقی می‌ماند. از این رو با قرارگیری جاذب در محیطی که یون هدف دارد، جدایش انتخابی یون هدف می‌تواند صورت گیرد. جاذب چاپ یونی دارای مزایای خوبی از جمله پایداری شیمیایی مناسب، هزینه تولید کم و قابلیت جذب گزینشی هستند (۲۲). خواص مناسب پلیمرهای چاپ یونی باعث شده که روند استفاده رو به رشدی در سال‌های اخیر داشته باشد و بویژه در زمینه‌هایی مثل جذب، کروماتوگرافی، استخراج فاز جامد، پزشکی و کاتالیست مورد توجه قرار گرفته است (۲۳). از این رو با توجه به تکنولوژی جدید این ساختار، در این تحقیق جاذب پلیمری چاپ یونی برای حذف فلز سنگین روی از محیط آبی سنتز شد. از پایه مغناطیسی هسته/پوسته مگنتیت سیلیکا برای ساخت جاذب استفاده شد و بعد از عامل‌دار کردن ساختار هسته/پوسته با گروه آمینی، جاذب پلیمری چاپ یونی با پلیمریزاسیون درجا در حضور یون هدف (یون روی) بر پایه هسته/پوسته مغناطیسی سنتز شد.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز و فرآیند جذب از شرکت‌های مرک و آلدریچ خریداری گردیدند و بدون خالص‌سازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی سنتز مرحله به مرحله نانوذرات با طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) و با دستگاه Shimadzu FT-IR 8300 انجام گرفت. آنالیز پراش اشعه ایکس نانوذرات سنتزی به منظور تعیین ساختار کریستالی با دستگاه Bruker AXS D8 با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$) انجام گرفت. تصاویر TEM در نانوذرات سنتزی با میکروسکوپ الکترونی عبوری فیلیپس EM208 (افزایش ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) با کارگیری دستگاه فیلیپس XL-30ESEM گرفته شد. برای تصاویر TEM ابتدا نانوذرات در اتانول پخش شدند و سپس از امولسیون یک قطره بر روی شبکه مسی پوشش داده شده با کربن قرار داده شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips) SEM به منظور انجام آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) و تعیین نوع عناصر استفاده شد. بررسی و ارزیابی خواص مغناطش نانوذرات با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل Meghnatis Daghigh Kavir CO., Iran انجام گرفت. از پلاسمای جفت شده القایی مدل Varian, Vista-pro به منظور بررسی غلظت یون‌ها استفاده شد.

سنتز نانوذرات Fe_3O_4

به مخلوطی از ۰/۹ گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (۴/۵ میلی‌مول)، ۱ گرم پلی-وینیل الکل (PVA15000) و ۱/۳ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۴/۸ میلی-مول) ۱۵ میلی‌لیتر آب اضافه شد. سپس این مخلوط به مدت نیم ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس

امروزه آلودگی آب نگرانی بزرگی را برای بشر به وجود آورده است. زیرا آب مهمترین نیاز در زندگی بوده و برای همه موجودات زنده ضروری است. توسعه سریع صنایعی مانند عملیات معدنکاری فلزات، صنایع کود و کاغذ و آفت‌کش‌ها به طور عمده انواع مختلفی از آلاینده‌ها را به محیط زیست وارد کرده است. یکی از انواع آلاینده‌ها، فلزات سنگین هستند که شامل عناصری با عدد اتمی بین ۲۰۰-۶۰ با وزن مخصوص بیش از ۵ هستند (۱). حذف و پایش یون‌های فلزات سنگین از محیط‌های آبی به دلیل ماندگاری بالا در اکوسیستم‌ها، توانایی تجمع در موجودات زنده و سمیت بالا همواره در دهه‌های اخیر مورد توجه قرار داشته است (۲، ۳). از این رو در سال‌های اخیر تلاش‌های گسترده‌ای جهت حذف و به حداقل رساندن اثرات مضر فلزات سنگین انجام شده است (۴-۷). یکی از فلزات سنگین رایج به عنوان آلاینده در منابع آبی، فلز روی (Zn) می‌باشد. روی به عنوان یک عنصر ضروری برای زندگی در نظر گرفته می‌شود و زمانی که به مقدار کمی وجود داشته باشد به عنوان یک ریز مغذی عمل می‌کند. اما روی بیش از حد می‌تواند برای سلامتی مضر باشد و بیش از حد مجاز می‌تواند باعث مسمومیت بدن شود. علائم مسمومیت روی شامل تحریک پذیری، سفتی عضلانی، از دست دادن اشتها و حالت تهوع است (۸). سازمان بهداشت جهانی (WHO) میزان مجاز روی در آب آشامیدنی را 5 mg/l گزارش کرده است (۹). یون یا فلز روی در نتیجه فعالیت‌های انسانی مانند استخراج معادن، تصفیه روی، سنگ معدن سرب و کادمیوم، تولید فولاد و سوزاندن زغال سنگ و سوزاندن ضایعات، وارد محیط زیست می‌شود. روی با غلظت بالایی در فاضلاب‌های دارویی، گالوانیزه، رنگ، رنگدانه-ها، حشره کش‌ها، لوازم آرایشی و بهداشتی وجود دارد که محیط زیست را با مشکل جدی مواجه می‌کند (۱۰).

روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین وجود دارد که می‌توان به استخراج مایع-مایع (۱۱)، انعقاد (۱۲)، رسوب شیمیایی (۱۳)، اکسیداسیون (۱۴)، جذب (۱۵)، الکترودیالیز (۱۶)، تبادل یونی (۱۷) و اسمز معکوس (۱۸) اشاره کرد. در میان روش‌های مختلف، روش جذب به عنوان یک روش موثر، ارزان و با قابلیت اجرای راحت شناخته می‌شود. همچنین می‌توان جاذب‌های مورد استفاده در روش جذب را مجدد بازیابی کرد و در سیکل‌های بیشتری از فرآیند جذب استفاده نمود. از این رو ساخت جاذب‌های مختلف در فرآیند جذب در سال‌های اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است. یکی از عوامل مهم در عملکرد جذب به نوع و ویژگی جاذب مورد استفاده بستگی دارد. جذب انتخابی یک مسئله چالش برانگیز برای تصفیه فاضلاب و حذف فلزات سنگین است که انجام آن با جاذب‌های معمول دشوار است. از این رو توسعه جاذب‌هایی با قابلیت جذب انتخابی یا گزینشی جهت تصفیه آب و حذف فلزات سنگین انجام شده که منجر به ساخت جاذب‌های پلیمری چاپ یونی (IIP¹) شده است. جاذب‌های پلیمری چاپ یونی به عنوان یکی از جاذب‌های نوین در صنعت جذب آلاینده‌های آب بویژه فلزات سنگین به حساب می‌آیند (۱۹-۲۱). ساخت جاذب پلیمری چاپ یونی مثل

شد. نهایتاً خشک شدن این نانوذرات در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت انجام گرفت (۲۴).

سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-MIPs

به ۱۰ میلی‌لیتر استونیتریل، ۱ گرم نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ به یون هدف روی (Zn²⁺) و متاکریلیک اسید (MAA) به عنوان مونومر اضافه شد. این مخلوط پس از ۱۰ دقیقه در معرض امواج صوتی به مدت ۱۲ ساعت در یک محیط تاریک به منظور تشکیل کمپلکس مونومر-قالب قرار گرفت. سپس اتیلن دی‌گلیکول دی‌متیل آکریلات (EGDMA) به عنوان اتصال‌دهنده و ۰/۲ گرم آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به عنوان اتصال‌دهنده به مخلوط اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۲۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای تشکیل فرآیند پلیمریزاسیون رادیکالی تحت گاز نیتروژن و چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس پلیمر چاپ یونی مغناطیسی به منظور حذف یون هدف (Zn²⁺) با مخلوط استیک اسید/متانول (۲:۸ حجمی/حجمی) شسته شد. سپس این نانوذرات تحت شرایط خلأ و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. شکل ۱ مراحل سنتز مرحله به مرحله پلیمر چاپ یونی را نشان می‌دهد. همچنین سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ عامل‌دار شده با پلیمر بدون چاپ یون Zn²⁺ مشابه با روش سنتز Fe₃O₄@SiO₂-MIPs می‌باشد.

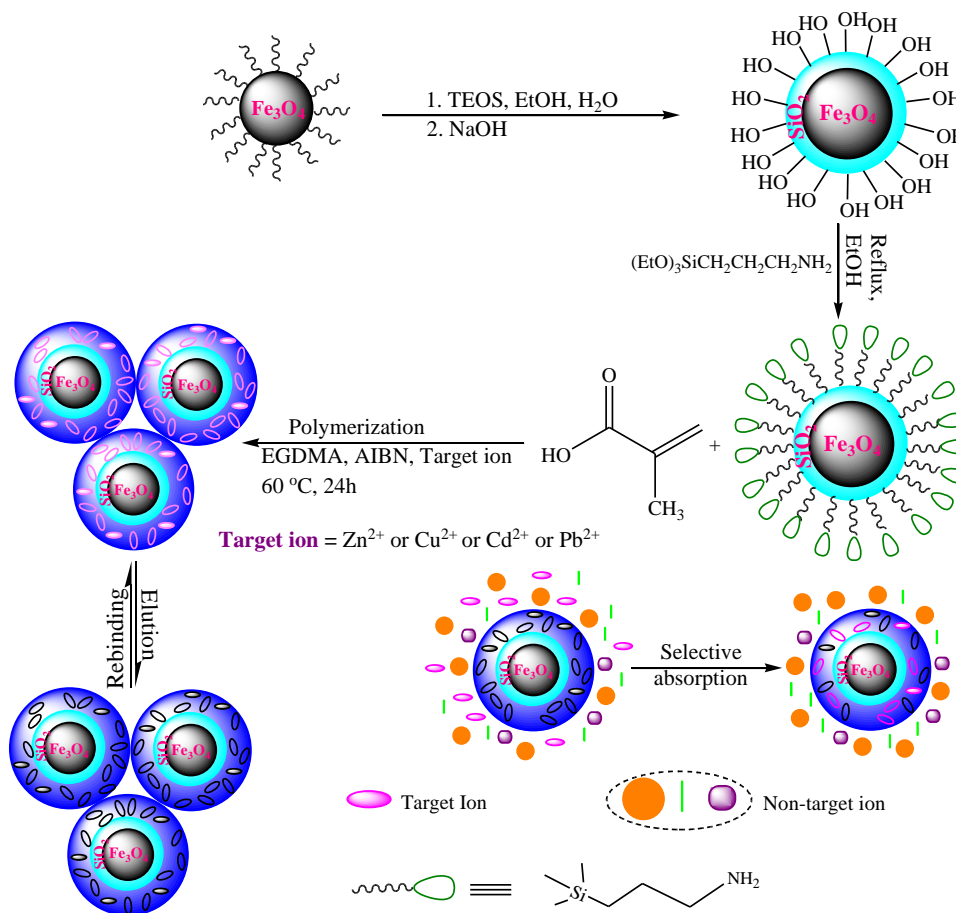
به این مخلوط، هگزامتیلن تتراآمین (۱ مول بر لیتر) به صورت قطره به قطره تا زمانی که pH به ۱۰ برسد افزوده شد. این مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و ذرات سیاه سنتزی چندین مرتبه با اتانول شسته شد. در نهایت نانوذرات Fe₃O₄ حاصل در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شد (۲۴).

سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂

به ۵۰ میلی‌لیتر اتانول، ۰/۲ میلی‌لیتر تتراآتوکسی سیلان و ۰/۵ گرم Fe₃O₄ اضافه شد و به این مخلوط قطره به قطره ۱۰٪ وزنی افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت و سپس نانوذرات هسته-پوسته سنتزی با استفاده از مگنت مغناطیسی جداسازی و با اتانول و آب شسته شد. سپس این نانوذرات در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شد (۲۴).

سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-NH₂

به ۵ گرم نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ و ۰/۲۵ میلی‌لیتر ۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (۱ میلی‌مول)، ۵ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و مخلوط حاصل تحت شرایط رفلکس به مدت ۱۲ ساعت تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ سنتزی با مگنت مغناطیسی جداسازی و با آب و اتانول شسته

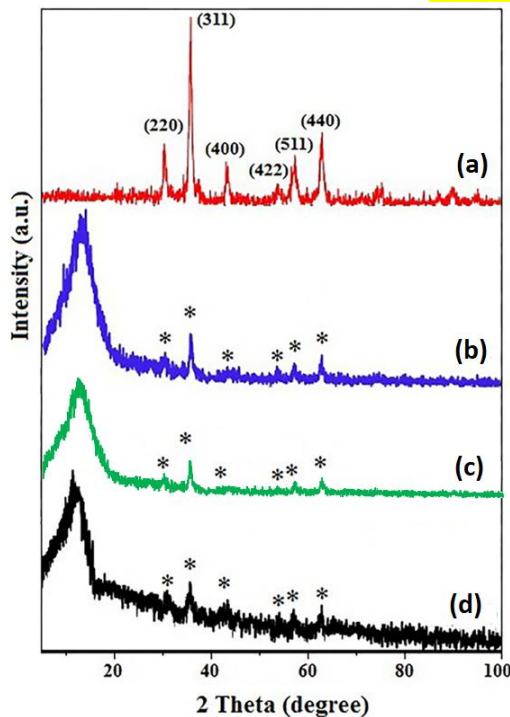


شکل ۱- شماتیک سنتز مرحله به مرحله پلیمر چاپ یونی مغناطیسی.

ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si و ارتعاشات کششی پیوند O-H اختصاص دارند پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا و سنتز موفقیت آمیز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ را نمایش می‌دهند. برای نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ (شکل ۲c)، حضور پیک‌ها در نواحی ۵۶۹، ۱۰۹۱، ۱۲۶۹، ۱۴۷۲، ۲۹۷۰-۲۸۶۰ و cm^{-1} ارتعاشات کششی $Fe-O$ که به ترتیب به ارتعاشات کششی $Fe-O$ ، ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si، ارتعاشات کششی C-N، ارتعاشات خمشی CH_2 و ارتعاشات کششی N-H اختصاص دارند مؤید سنتز این نانوذرات می‌باشد (۲۷). در شکل ۲d حضور پیک‌های جذبی در ۲۹۹۴-۲۹۱۷ (ارتعاشات کششی C-H)، ۱۷۲۵ (ارتعاشات کششی C=O) و cm^{-1} ۱۲۵۶ (ارتعاشات کششی C-O) سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با پلیمر چاپ یونی را نشان می‌دهد. همچنین پیک‌های جذبی یکسان به دلیل خصوصیات گروه‌های عاملی مشابه در نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-MIPs$ و $Fe_3O_4@SiO_2-NIPs$ قابل مشاهده می‌باشد (شکل‌های ۲d,e). این نتایج نشان‌دهنده کopolymerizاسیون MAA و EGDMA بر روی نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ و سنتز موفقیت‌آمیز پلیمر نچاپ یونی مغناطیسی می‌باشد.

۲- پراش اشعه ایکس

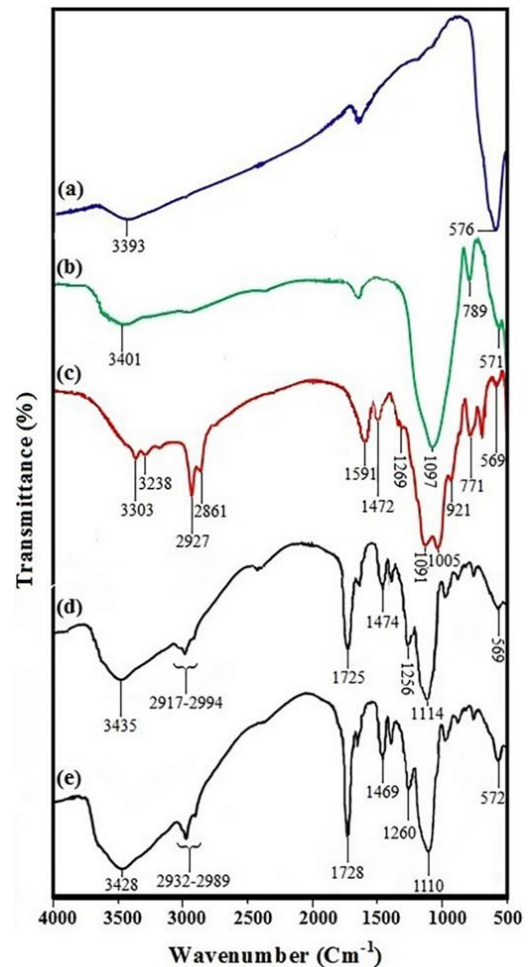
از پراش اشعه ایکس به منظور بررسی و ارزیابی ساختاری نانوذرات استفاده شد که در شکل ۳ نتایج طیف‌های XRD برای Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ ، جاذب پلیمری چاپ یونی قبل از شویش روی $(Fe_3O_4@SiO_2-MIPs)$ و $(Fe_3O_4@SiO_2-MIPs-Zn)$ نشان داده شده است.



نتایج

۱- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

با توجه به منظور بررسی سنتز مرحله به مرحله نانوذرات سنتزی از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد. شکل ۲ طیف FT-IR نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ ، (c) $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ، (d) $Fe_3O_4@SiO_2-MIPs$ و (e) $Fe_3O_4@SiO_2-NIPs$ را نشان می‌دهد.



شکل ۲- طیف FT-IR نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ ، (c) $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ، (d) $Fe_3O_4@SiO_2-MIPs$ و (e) $Fe_3O_4@SiO_2-NIPs$.

پیک‌های جذبی در نواحی ۳۴۰۰ و cm^{-1} ۱۶۲۰ به ترتیب ارتعاشات کششی و خمشی پیوند O-H در مولکول آب و گروه‌های هیدروکسی سطحی را نمایش می‌دهد (۲۵). پیک جذبی در ناحیه cm^{-1} ۵۷۰ (شکل ۲a)، ارتعاشات کششی پیوند Fe-O در نانوذرات مغنتیت را نشان می‌دهد (۲۶). در شکل ۲b، حضور پیک‌ها در نواحی ۵۷۱، ۷۸۹، ۱۰۰۰-۱۱۵۰، cm^{-1} ۳۴۰۱ که به ترتیب به ارتعاشات کششی Fe-O،

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

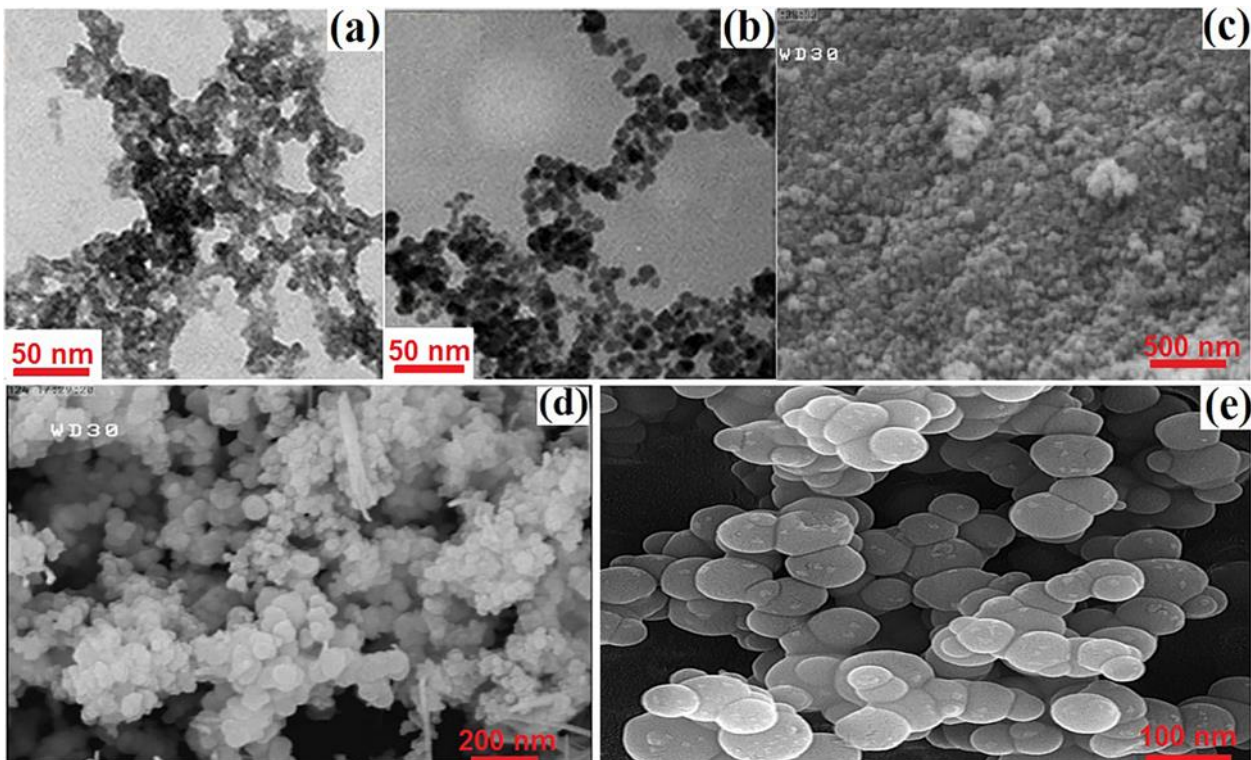
در این معادله λ طول موج پرتو تابشی، $K=0.9$ یک ثابت مشخص برای پرتو، β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع اوج پیک و θ زاویه براگ (Bragg angel) می باشد. براساس معادله شرر اندازه ذرات مگنتیت در نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-MIPs}$ به ترتیب برابر با $11/33$ ، $12/64$ و $14/32$ نانومتر می باشد (۲۴).

۳- تصاویر TEM و FE-SEM

بر اساس تصویر TEM (شکل ۴a)، نانوذرات Fe_3O_4 دارای ساختار تقریباً کروی با قطری در حدود ۱۲ نانومتر می باشد که با نتایج حاصل از معادله شرر تطابق دارد. تصویر TEM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ساختار کروی با اندازه ذرات حدود ۲۰ نانومتر را نشان می دهد (شکل ۴b). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-MIPs}$ در شکل های ۴c,d,e نشان داده شده است. براساس تصاویر FE-SEM (شکل های ۴c,d,e) پوشش نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا مشاهده می شود. همچنین تصویر FE-SEM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-MIPs}$ وجود ذرات با مورفولوژی کروی و اندازه ذرات حدود ۳۰-۴۰ نانومتر را نشان می دهد (شکل ۴e).

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

پیک های پراش در زوایای $62/6^\circ$ و 57° ، $53/4^\circ$ ، $43/1^\circ$ ، $35/4^\circ$ ، $30/1^\circ = 2\theta$ که به ترتیب اختصاص به اندیس های میلر (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) دارند حضور نانوذرات Fe_3O_4 با ساختار کریستالی را تأیید می کند (شکل ۳a) (۲۸). در شکل های ۳b,c,d برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-MIPs}$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-MIPs}$ زوایای پراش و محل پیک ها با نانوذرات Fe_3O_4 مشابهت دارد و با عامل دار شدن سطحی از شدت پیک ها کاسته می شود. این نتایج نشان دهنده آن است که اصلاح سطحی Fe_3O_4 منجر به تغییر فاز نمی شود (۲۹). همچنین با پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا و مولکول های پلیمری چاپ یونی یک پیک پهن مرتبط با سیلیکا آمورف در ناحیه 10° - 20° مشاهده می شود (۲۵). با عامل دار شدن بیشتر نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ پیک پهن سیلیکا بی شکل بدلیل اثرات تداخلی بین سیلیکا و مولکول های پلیمری چاپ یونی به سمت زوایای پایین تر انتقال می یابد. همچنین میانگین نانوذرات مگنتیت با استفاده از پیک شاخص (۳۱۱) و معادله شرر قابل محاسبه می باشد (۲۷):



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

۴- آنالیز EDX

آنالیز EDX در شکل ۵a حضور پیک‌های مرتبط با آهن و اکسیژن در نانوذرات Fe_3O_4 را نشان می‌دهد. در طیف EDX نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ حضور عناصر آهن، اکسیژن و سیلیسیم نمایان می‌باشد و حضور پیک Si با شدت بیشتر نسبت به پیک Fe، مؤید پوشش سطح نانوذرات Fe_3O_4 با لایه سیلیکا می‌باشد (شکل ۵b). در شکل ۵c طیف EDX برای نانوذرات چاپ یونی قبل از حذف روی از ساختار یعنی $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs-Zn را نشان می‌دهد که حضور پیک Zn در آن نمایان است. اما پس از شویش روی، پیک مربوط به فلز سنگین روی حذف شده است (شکل ۵d). همچنین در هر دو شکل ۵c و ۵d برای نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs حضور پیک‌های عناصر Fe، O، Si، C و N در طیف EDX، عامل‌دار شدن نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ با MMIPs مشاهده می‌گردد.

از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن به منظور بررسی تخلخل و سطح ویژه نانوذرات سنتزی استفاده شد (جدول ۱). نتایج نشان می‌دهد که برای نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ ، Fe_3O_4 و $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs مقدار سطح ویژه به ترتیب برابر با $480/0$ ، $430/3$ و $363/6$ m^2/g می‌باشد.

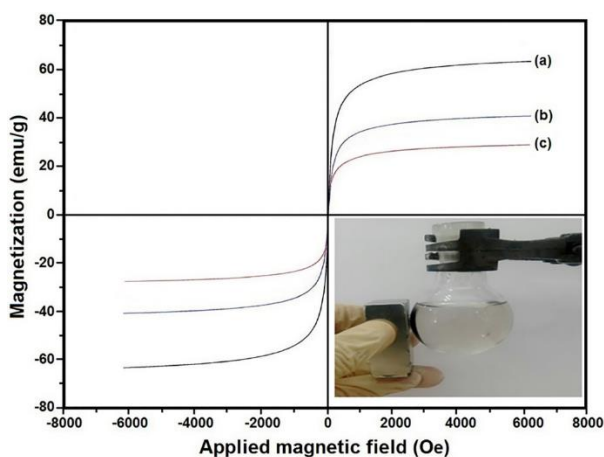
جدول ۱- خصوصیات ساختاری و سطح ویژه نانوذرات

نمونه	ناحیه سطحی ویژه ^a (m^2/g)	اندازه ذرات ^b (nm)
Fe_3O_4	۴۸۰/۰	۱۱/۳۳
$Fe_3O_4@SiO_2$	۴۳۰/۳	۱۲/۶۴
$Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs	۳۶۳/۶	۱۴/۳۲

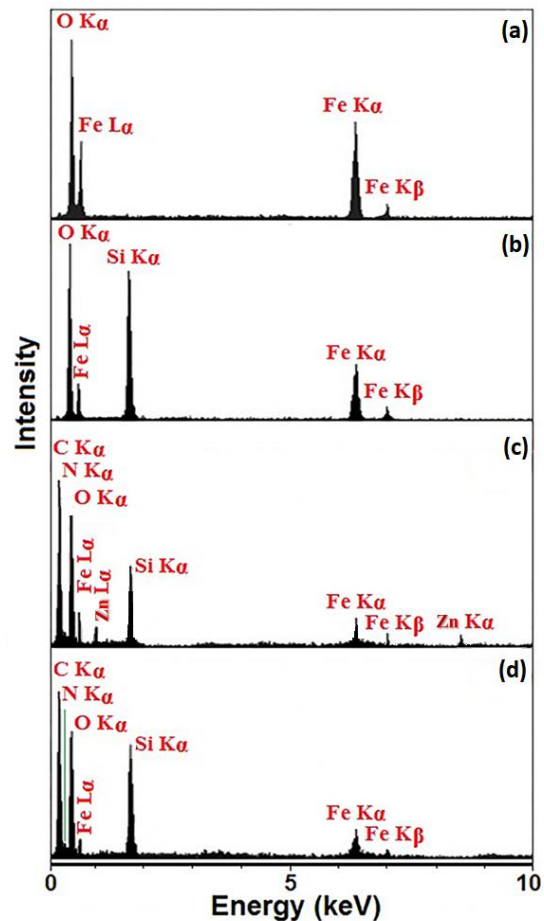
(a) ناحیه سطح ویژه محاسبه شده با روش BJH. (b) اندازه ذرات مگنتیت محاسبه شده با معادله شرر.

۶- آنالیز VSM

خواص مغناطیسی نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs با استفاده از آنالیز VSM مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاکی از آن است که مقدار مغناطش اشباع برای نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ ، Fe_3O_4 و $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs به ترتیب برابر با $40/3$ ، $64/8$ و $27/3$ emu/g می‌باشد (شکل ۶). آنالیز VSM نشان می‌دهد که با افزایش عامل‌دار شدن نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا و پلیمر چاپ یونی مقدار مغناطش اشباع کاهش می‌یابد. این وجو نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs همچنان خواص مغناطش قابل ملاحظه‌ای را از خود نمایش می‌دهند که توانایی بازیابی از محلول را با بکارگیری یک مگنت مغناطیسی مهیا می‌کند.



شکل ۶- آنالیز VSM نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs.

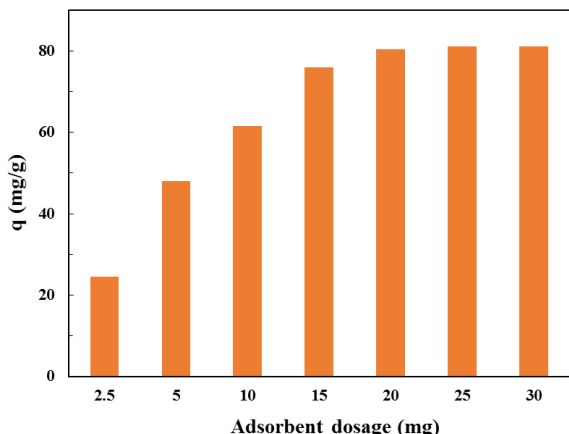


شکل ۵- پراش انرژی اشعه ایکس نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ ، (c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs-Zn و (d) $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs.

۵- آنالیز BET

۷- اثر pH محیط بر میزان جذب

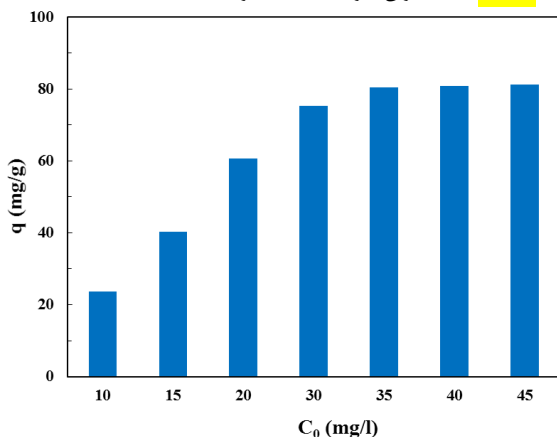
است. در مقادیر بالای دوز جاذب امکان به هم پیوستن ذرات جاذبها وجود دارد که می‌تواند موجب کاهش در عملکرد جذب شود (۳۱).



شکل ۸- تغییرات ظرفیت جذب جاذب چاپ یونی بر حسب تغییرات دوز جاذب جهت حذف یون روی.

۹- اثر غلظت اولیه آلاینده بر میزان جذب

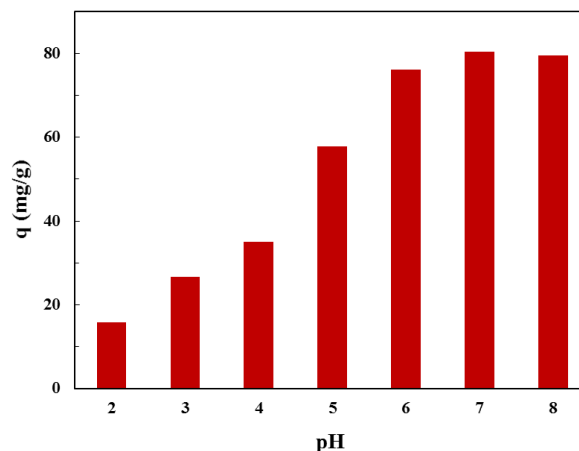
تغییرات ظرفیت جذب بر حسب غلظت اولیه روی در شکل ۹ نشان داده شده است. سایر پارامترهای جذب شامل دمای 25°C ، زمان 40 min ، حجم محلول 50 mL و pH برابر ۷ ثابت نگه داشته شده است. با افزایش میزان غلظت اولیه، ظرفیت جذب روند افزایشی دارد. بیشترین مقدار ظرفیت جذب در غلظت اولیه فلز روی برابر 35 mg/L رخ داده است. در مقادیر غلظت اولیه پایین، به دلیل اینکه نسبت مکان‌های فعال جذب به آلاینده بیشتر است، جذب به خوبی انجام می‌شود. اما با افزایش میزان غلظت اولیه فلز سنگین در محیط، سایت‌های جذبی بیشتری بر روی سطح جاذب اشباع می‌شوند و در نتیجه میزان ظرفیت جذب روند کاهشی می‌یابد (۸). این امر موجب شده که بعد از غلظت اولیه 35 mg/L ، میزان ظرفیت جذب تقریباً ثابت بماند.



شکل ۹- تغییرات ظرفیت جذب جاذب چاپ یونی بر حسب تغییرات غلظت اولیه یون روی.

۱۰- آزمون‌های سینتیکی

در شکل ۷، اثر تغییرات pH محلول بر ظرفیت جذب جاذب چاپ یونی برای حذف روی نشان داده شده است.



شکل ۷- تغییرات ظرفیت جذب جاذب چاپ یونی بر حسب تغییرات pH جهت حذف یون روی.

برای انجام آزمون‌های تأثیر pH ، شرایط تست جذب در دمای 25°C ، زمان 40 min ، حجم محلول 50 mL ، دوز جاذب 20 mg و غلظت اولیه 35 mg/L ثابت نگه داشته شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در pH های پایین بویژه کمتر از ۵، مقدار ظرفیت جذب کم می‌باشد. به دلیل تجمع یون H^+ در pH های پایین ممانعت الکترواستاتیکی در جذب یون Zn^{+2} وجود دارد. همچنین میزان جذب در pH های مختلف تحت تأثیر گروه‌های عاملی بر روی سطح جاذب و حالت شیمیایی یون فلز در محلول می‌باشد. در pH های بالاتر از ۵، گروه‌های عاملی سطح جاذب، بیشتر پروتون زدایی شده و در نتیجه می‌توانند با یون مثبت فلز روی در محیط کمپلکس ایجاد کنند و میزان جذب فلز روی افزایش می‌یابد. در pH های بالا به دلیل وجود جفت الکترون‌های آزاد در گروه‌های هتروآتمی (گروه‌های اکسیژنی و نیتروژنی ساختار نانوجاذب)، کنوردیناسیون این گروه‌ها با یون‌های فلزی به راحتی اتفاق می‌افتد که منجر به ماکزیمم جذب یون فلزی روی می‌شود (۳۰). بالاترین میزان جذب فلز روی توسط جاذب چاپ یونی در pH برابر ۷ اتفاق افتاده است.

۸- تأثیر دوز جاذب بر میزان جذب

برای تخمین میزان بهینه دوز جاذب، آزمون‌های تأثیر دوز جاذب بر ظرفیت جذب انجام شد. در شکل ۸، تغییرات ظرفیت جذب بر حسب دوز جاذب برای جاذب چاپ یونی جهت حذف فلز روی مشاهده می‌شود. شرایط جذب در دمای 25°C ، زمان 40 min ، حجم محلول 50 mL ، pH برابر ۷ و غلظت اولیه 35 mg/L ثابت نگه داشته شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین میزان ظرفیت جذب در مقدار 20 mg (0.4 g/L) از جاذب چاپ یونی برای حذف فلز روی رخ داده است و بعد از این مقدار کمی کاهش در ظرفیت جذب هم رخ داده

معادلات سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم به شرح زیر است (۳۲):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (1)$$

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

که در این معادلات، q_t و q_e به ترتیب میزان ظرفیت جذب تعادلی و در زمان t بر حسب mg/g ، K_1 ثابت سینتیک معادله شبه درجه اول و K_2 ثابت سینتیک معادله شبه درجه دوم می‌باشد. پارامترهای استخراج شده از نمودارهای سینتیک در جدول ۲ آمده است. همان طور که ضریب تعیین R^2 نشان می‌دهد، داده‌های آزمایشگاهی تطابق بهتری با معادله سینتیک شبه درجه دوم دارند و نشان می‌دهد که جذب روی بر روی سطح جاذب چاپ یونی بیشتر از طریق جذب شیمیایی (chemisorption) صورت گرفته است (۳۳).

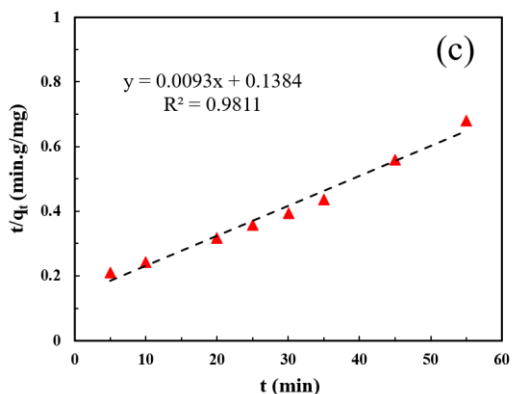
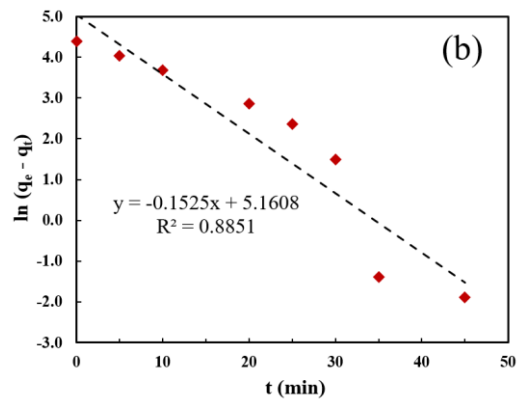
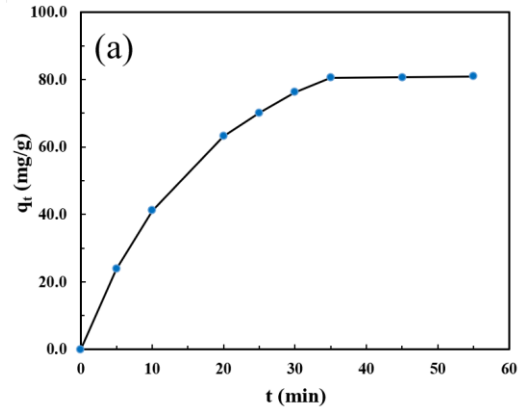
جدول ۲ - پارامترهای مدل‌های سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای جاذب چاپ یونی در حذف فلز سنگین روی.

مقدار	پارامتر	مدل
۱۷۴/۳۰	q_e (mg/g)	شبه درجه اول
۰/۱۵۲۵	K_1 (1/min)	
۰/۸۸۵۱	R^2	
۱۰۷/۵۳	q_e (mg/g)	شبه درجه دوم
۰/۰۰۰۶	K_2 (mg/(g.min))	
۰/۹۸۱۱	R^2	

۱۱- آزمون‌های ایزوترم

در شکل ۱۱ منحنی‌های ایزوترم برای جاذب چاپ یونی جهت حذف فلز سنگین روی نشان داده شده است. شرایط آزمون‌های ایزوترم در دمای 25°C ، زمان 100 min ، دوز 20 mg جاذب، حجم محلول 50 mL و pH برابر ۷ ثابت نگه داشته شده است. همان طور که مشاهده می‌شود تا حدود غلظت تعادلی (C_e) برابر $2/8\text{ mg/L}$ (معادل غلظت اولیه 35 mg/l) روند افزایشی در ظرفیت جذب تعادلی وجود دارد و بعد از آن، q_e تقریباً تغییری ندارد.

در شکل ۱۰ نمودارهای مربوط به آزمون‌های سینتیک جذب برای جاذب پلیمری چاپ یونی جهت حذف فلز سنگین روی نشان داده شده است. شرایط آزمون‌های سینتیک در دمای 25°C ، دوز 20 mg جاذب، غلظت اولیه روی 35 mg/L ، حجم محلول 50 mL و pH برابر ۷ انجام شده است. همان طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، در زمان‌های اولیه سرعت جذب بالا می‌باشد. اما بعد از زمان 35 min میزان ظرفیت جذب تقریباً ثابت شده است.



شکل ۱۰- نمودارهای سینتیک شامل (a) تغییرات ظرفیت جذب بر حسب زمان، (b) رگرسیون خطی معادله سینتیک شبه درجه اول و (c) رگرسیون خطی معادله سینتیک شبه درجه دوم.

برای تخمین مکانیزم سینتیک، از معادلات سینتیک شبه درجه اول (معادله ۱) و شبه درجه دوم (معادله ۲) استفاده شد که نتایج رگرسیون خطی آنها به ترتیب در شکل ۱۰b و ۱۰c نشان داده شده است. فرم

(mg/g) ظرفیت جذب تعادلی، K_f ثابت ایزوترم فرندلیچ و n توان رابطه غیرخطی فرندلیچ است. رگرسیون خطی داده‌های آزمایشگاهی با دو مدل ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ انجام شده که در شکل ۱۱a و ۱۱b نشان داده شده است. نتایج حاصل از این رگرسیون و تطابق سازی با مدل‌های ایزوترم در جدول ۳ مشاهده می‌شود. مقادیر R^2 نشان می‌دهد که داده‌های آزمایشگاهی با مدل ایزوترم لانگمویر تطابق بهتری دارند. این امر نشان می‌دهد که عمده جذب به صورت تک لایه (monolayer) در سطح جاذب صورت گرفته است (۳۵). ماکزیمم ظرفیت جذب محاسبه شده با مدل لانگمویر برای جاذب پلیمری چاپ یونی $88/5$ mg/g برای حذف فلز سنگین روی است.

جدول ۳- پارامترهای محاسبه شده از مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ برای جاذب چاپ یونی جهت حذف فلز سنگین روی.

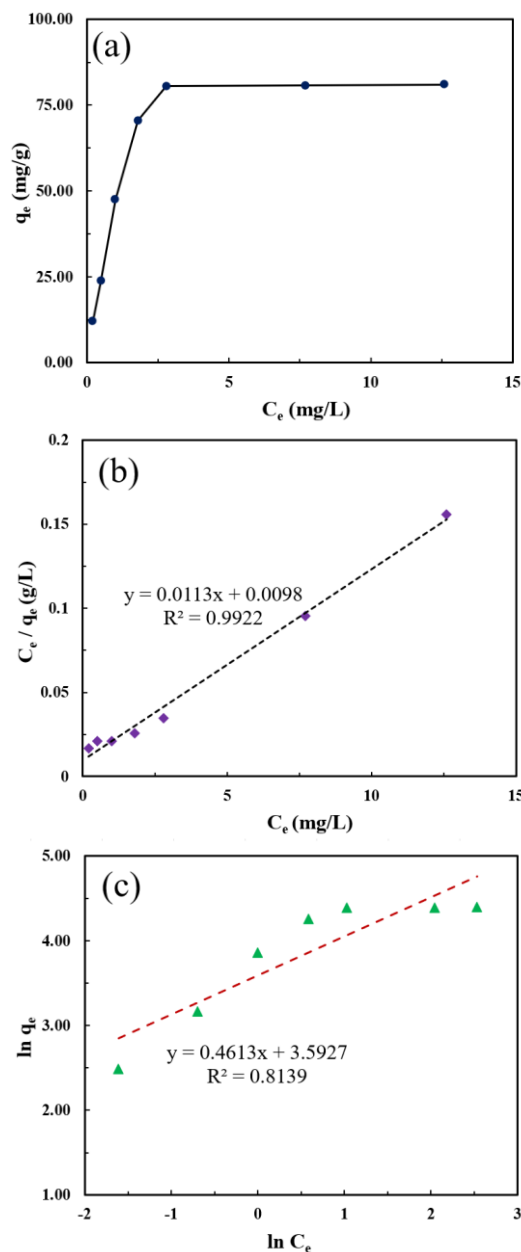
مدل	پارامتر	مقدار
لانگمویر	q_m (mg/g)	۸۸/۵
	K_L (L/mg)	۱/۱۵۳۰
	R^2	۰/۹۹۲۲
فرندلیچ	n	۲/۱۶۷۷
	K_f (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	۳۶/۳۳
	R^2	۰/۸۱۳۹

۱۱- مقایسه عملکرد جاذب با جاذب‌های مشابه و عملکرد جاذب برای یک محیط واقعی

در جدول ۴، عملکرد جاذب سنتز شده با جاذب‌های مشابه برای حذف فلز روی نشان داده شده است. همان طور که از نتایج مشاهده می‌شود، ظرفیت جاذب پلیمری چاپ یونی عملکرد خوبی را داشته و ظرفیت جذب مناسبی دارد. علاوه بر این نانو جاذب پلیمری چاپ یونی قابلیت تشکیل کتوردیناسیون عالی با یون فلزی دارد و می‌تواند در مقادیر کم، میزان جذب خوبی را برای فلز روی داشته باشد. قابلیت بازدهی و سرعت جذب بالا و امکان جداسازی از محلول با استفاده از میدان مغناطیسی به منظور کاربرد در چرخه‌های متوالی جذب-واجذب از دیگر مزایای این جاذب می‌باشد.

جدول ۴- مقایسه عملکرد ظرفیت جذب جاذب سنتز شده با جاذب‌های مشابه جهت حذف فلز سنگین روی.

جاذب	ظرفیت جذب (mg/g)	مرجع
Magnetic Chitosan (Cyshtcc-Fe ₃ O ₄)	۱۳/۶	(۳۶)
Magnetic maghemite (γ -Fe ₂ O ₃)	۸۴/۹	(۳۷)



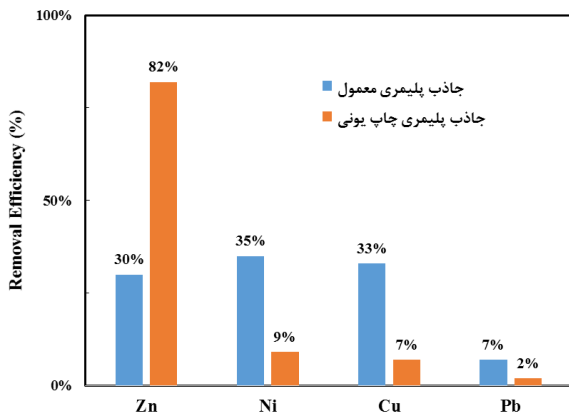
شکل ۱۱- نمودارهای ایزوترم شامل (a) منحنی ایزوترم تغییرات ظرفیت تعادلی بر حسب غلظت تعادلی، (b) منحنی مدل ایزوترم لانگمویر و (c) منحنی مدل ایزوترم فرندلیچ.

در شکل ۱۱ همچنین نمودارهای ایزوترم‌های لانگمویر (شکل ۱۱a) و فرندلیچ (شکل ۱۱b) به همراه رگرسیون خطی آنها نشان داده شده است. برای مدل‌سازی ایزوترم‌های جذب دو مدل معروف ایزوترم شامل مدل ایزوترم لانگمویر (معادله ۳) و مدل ایزوترم فرندلیچ (معادله ۴) استفاده شد که روابط خطی شده آنها به شکل زیر است (۳۴):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (3)$$

$$\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(K_f) \quad (4)$$

که در این روابط، K_L ثابت معادله ایزوترم لانگمویر، q_m (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب، C_e (mg/L) غلظت تعادلی، q_e



شکل ۱۲- میزان درصد جذب برای جذب همزمان یون‌های فلزات سنگین توسط جاذب پلیمری معمول و چاپ یونی.

نتیجه گیری

ساخت جاذب پلیمری چاپ یونی جهت حذف فلز سنگین روی با روش پلیمریزاسیون درجا در حضور آغازگر، اتصال دهنده و یون هدف در این تحقیق انجام شد. جاذب پلیمری چاپ یونی بر روی پایه هسته/پوسته مغناطیسی عامل دار سنتز گردید. نتایج طیف‌های FT-IR وجود فاز مغناطیسی (Fe_3O_4)، گروه‌های عاملی آمینی و شکل گیری پلیمر چاپ یونی را نشان داد. نتایج آزمون XRD وجود فاز مغناطیسی را تایید نمود و نشان داد که اصلاح سطحی Fe_3O_4 و عامل‌دار سازی آن منجر به تغییر فاز نشده است. متوسط اندازه ذرات جاذب در محدوده ۴۰-۳۰ nm در عکس‌های مورفولوژی محاسبه گردیدند. به علاوه در نتایج آزمون EDX حضور عناصر آهن، سیلیسیوم، اکسیژن، نیتروژن و کربن تایید گردید. متوسط سطح ویژه در آزمون BET برای جاذب پلیمری چاپ یونی برابر با $36/6 \text{ m}^2/\text{g}$ محاسبه شد که مقدار قابل قبولی برای بکارگیری در فرآیند جذب می‌باشد. همچنین خاصیت مناسب مغناطیسی جاذب پلیمری چاپ یونی در آزمون VSM تایید شد و با اعمال میدان مغناطیسی جاذب از محیط آبی جدا گردید. آزمون‌های جذب نشان داد که بهترین شرایط جذب یون روی توسط جاذب پلیمری چاپ یونی در شرایط pH برابر ۷، دوز جاذب ۲۰ mg و غلظت اولیه 35 mg/L رخ می‌دهد. آزمون‌های سینتیک جذب نشان داد که داده‌های آزمایشگاهی تطابق بهتری با معادله سینتیک شبه درجه دوم داشته که موید این مطلب است که جذب یون روی بیشتر از طریق جذب شیمیایی رخ داده است. همچنین تطابق بهتری برای داده‌های آزمایشگاهی با مدل لانگمویر در آزمون‌های ایزوترم مشاهده شد و حداکثر ظرفیت جذب تخمین زده شده با این مدل برای جاذب پلیمری چاپ یونی در حذف یون روی برابر با $88/49 \text{ mg/g}$ به دست آمد. همچنین در مقایسه با جاذب پلیمری معمولی، جاذب پلیمری چاپ یونی میزان درصد جذب بالایی برای فلز روی در تماس با سایر فلزات سنگین نشان داد که حکایت از قدرت جذب انتخاب پذیر این نوع ساختار دارد. در مجموع می‌توان ادعا کرد که استفاده از جاذب پلیمری چاپ یونی با

(۳۸)	۵۲	chitosan-cross-linked magnetic resin (CSTG)
(۳۹)	۸/۹	Zeolite coated with iron oxide
(۴۰)	۲۲/۵	Natural bentonite coated with synthesized Fe_3O_4
(۴۱)	۳۹/۹	Multicarboxyl-functionalized silica gel
(۴۲)	۳۱/۲	Salicylic acid-type chelate adsorbent
(۴۳)	۲۴/۳	Dendrimer-conjugated magnetic nanoparticle (Gn-MNP)
(۳۰)	۱۱۹/۰	Magnetite silica core-shell nanoparticles (Fe_3O_4 - SiO_2)
(۴۴)	۷۱/۴	Zn (II)-imprinted polymer grafted on graphene oxide/magnetic chitosan
کار حاضر	۸۸/۵	$Fe_3O_4@SiO_2$ -MIP

برای بررسی بهتر نمونه جاذب پلیمری چاپ یونی، از یک نمونه آب واقعی نیروگاهی جهت حذف فلز روی استفاده شد. بدین منظور نمونه آب از نیروگاه منتظر قائم مربوط به برج خنک کننده تهیه گردید. نتایج آنالیز اولیه آب میزان آلاینده‌گی فلزات سنگین را به صورت زیر نشان داد:

مس (۵۶ppb)، آهن (۷۸ ppb)، کروم (۲۸ ppb)، روی (۴۱ ppb) و نیکل (۴۹ppb).

برای بررسی عملکرد جاذب پلیمری چاپ یونی آزمون شرایط جذب، ۵۰ mL از نمونه آب برج خنک کن نیروگاه در دمای محیط و pH برابر ۷ در معرض ۲۰ mg جاذب برای مدت ۶۰ دقیقه قرار داده شد. نتایج میزان درصد جذب حدود ۷۹٪ برای فلز روی را نشان داد که عملکرد مناسبی را برای نمونه واقعی نشان می‌دهد. با توجه به عملکرد جذبی برای یک نمونه آب واقعی می‌توان گفت که جاذب پلیمری چاپ یونی امکان تجاری سازی و استفاده در صنعت تصفیه آب و پساب را دارد.

۱۲- آزمون‌های جذب انتخاب پذیر

در شکل ۱۲، میزان درصد جذب برای جذب همزمان یون‌های روی، نیکل، مس و سرب برای دو جاذب پلیمری معمول و چاپ یونی نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، برای جاذب پلیمری معمول، میزان درصد جذب نسبتاً برابری برای سه فلز سنگین روی، نیکل و مس وجود دارد. اما برای جاذب پلیمری چاپ یونی، افزایش بسیار زیادی در میزان جذب روی مشاهده می‌شود. این آزمون نشان می‌دهد که سنتز جاذب چاپ یونی به خوبی عملکرد جذب انتخابی را داشته و می‌توان برای کاربردهای خاص از آن بهره برد.

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش ها، تحلیل داده‌ها و نتایج، و نگارش نهایی: مرتضی فقیهی، محسن اسماعیل پور.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

References

9.Obasi PN, Akudinobi BB. Potential health risk and levels of heavy metals in water resources of lead–zinc mining communities of Abakaliki, southeast Nigeria. *Applied Water Science*. 2020;10(7):1-23.

10.Owolabi JB, Hekeu MM. Isolation and characterization of zinc resistant bacteria from a coil coating industrial wastewater treatment plant. *International Journal of Environmental Sciences*. 2015;5(5):1030-42.

11.Asadollahzadeh M, Torkaman R, Torab-Mostaedi M. New liquid-liquid extraction column with random packed agitation structure for heavy metal removal and hydrodynamic evaluation. *Minerals Engineering*. 2022;187:107812.

12.Pang FM, Teng SP, Teng TT, Omar AM. Heavy metals removal by hydroxide precipitation and coagulation-flocculation methods from aqueous solutions. *Water Quality Research Journal*. 2009;44(2):174-82.

13.Brbootl MM, Abid BA, Al-Shuwaikl NM. Removal of heavy metals using chemicals precipitation. *Eng Technol J*. 2011;29(3):595-612.

14.Du J, Zhang B, Li J, Lai B. Decontamination of heavy metal complexes by advanced oxidation processes: A review. *Chinese Chemical Letters*. 2020;31(10):2575-82.

15.Rajendran S, Priya A, Kumar PS, Hoang TK, Sekar K, Chong KY, et al. A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. *Chemosphere*. 2022;303:135146.

16.Sivakumar D, Shankar D, Gomathi V, Nandakumaar A. Application of electro-dialysis on removal of heavy metals. *Pollution Research*. 2014;33:627-37.

17.Hubicki Z, Kołodźńska D. Selective removal of heavy metal ions from waters and waste

توجه به مزایایی اشاره شده می‌تواند در صنعت تصفیه آب بسیار مفید باشد.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

1.Abas SNA, Ismail MHS, Kamal ML, Izhar S. Adsorption process of heavy metals by low-cost adsorbent: a review. *World Applied Sciences Journal*. 2013;28(11):1518-30.

2.Can Sener SE, Thomas VM, Hogan DE, Maier RM, Carbajales-Dale M, Barton MD, et al. Recovery of critical metals from aqueous sources. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 2021;9(35):11616-34.

3.Joseph L, Jun B-M, Flora JR, Park CM, Yoon Y. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*. 2019;229:142-59.

4.Ali Redha A. Removal of heavy metals from aqueous media by biosorption. *Arab Journal of basic and applied sciences*. 2020;27(1):183-93.

5.Parvathi E, Dilraj N, Akshaya C, Deepak N. A review on graphene-based adsorbents for the remediation of toxic heavy metals from aqueous sources. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2023;20(10):11645-72.

6.Carolin CF, Kumar PS, Saravanan A, Joshiba GJ, Naushad M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of environmental chemical engineering*. 2017;5(3):2782-99.

7.Bolisetty S, Peydayesh M, Mezzenga R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis. *Chemical Society Reviews*. 2019;48(2):463-87.

8.Bhattacharya A, Mandal S, Das S. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. *Chemical Engineering Journal*. 2006;123(1-2):43-51.

- epoxidation of olefins in mild and self-coreductant conditions. *Research on Chemical Intermediates*. 2017;43:6889-910.
27. Inaloo ID, Majnooni S, Eslahi H, Esmailpour M. N-Arylation of (hetero) arylamines using aryl sulfamates and carbamates via C–O bond activation enabled by a reusable and durable nickel (0) catalyst. *New Journal of Chemistry*. 2020;44(31):13266-78.
28. Esmailpour M, Sardarian AR, Firouzabadi H. Theophylline supported on modified silica-coated magnetite nanoparticles as a novel, efficient, reusable catalyst in green one-Pot synthesis of spirooxindoles and phenazines. *ChemistrySelect*. 2018;3(32):9236-48.
29. Esmailpour M, Zahmatkesh S, Fahimi N, Nosratabadi M. Palladium nanoparticles immobilized on EDTA-modified Fe₃O₄@ SiO₂ nanospheres as an efficient and magnetically separable catalyst for Suzuki and Sonogashira cross-coupling reactions. *Applied Organometallic Chemistry*. 2018;32(4):e4302.
30. Emadi M, Shams E, Amini MK. Removal of Zinc from Aqueous Solutions by Magnetite Silica Core-Shell Nanoparticles. *Journal of Chemistry*. 2013;2013(1):787682.
31. Bao S, Tang L, Li K, Ning P, Peng J, Guo H, et al. Highly selective removal of Zn (II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized Fe₃O₄@ SiO₂ magnetic nano-adsorbent. *Journal of colloid and interface science*. 2016;462:235-42.
32. Najafi P, Zabihi M, Faghihi M. Remarkable Adsorption of Anionic Dye on the Supported Magnetic and Non-Magnetic Polymeric Nanocomposites Including Chitosan/Polyacrylamide and Chitosan/Poly(lactic Acid). *Water, Air, & Soil Pollution*. 2024;235(6):366.
33. Wang M. High-Performance Magnetic Fe₃O₄/SiO₂-NH₂ Nanocomposites: Synthesis and Application for the Removal of Zn²⁺ Ions from Water. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2024;46(2):149-56.
34. Noormohammadi M, Zabihi M, Faghihi M. Design, Characterization and Performance of the Modified Chitosan–Alumina Nanocomposites for the Adsorption of Hydroquinone and Arsenic (V) Ions. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2024;41(5):1535-50.
- waters using ion exchange methods. *Ion exchange technologies*. 2012;7:193-240.
18. Ipek U. Removal of Ni (II) and Zn (II) from an aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination*. 2005;174(2):161-9.
19. Wu H, Lin G, Liu C, Chu S, Mo C, Liu X. Progress and challenges in molecularly imprinted polymers for adsorption of heavy metal ions from wastewater. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. 2022;36:e00178.
20. Lazar MM, Ghiorghita C-A, Dragan ES, Humelnicu D, Dinu MV. Ion-imprinted polymeric materials for selective adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Molecules*. 2023;28(6):2798.
21. Sharma G, Kandasubramanian B. Molecularly imprinted polymers for selective recognition and extraction of heavy metal ions and toxic dyes. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2020;65(2):396-418.
22. Tchekwagep PMS, Crapnell RD, Banks CE, Betlem K, Rinner U, Canfarotta F, et al. A critical review on the use of molecular imprinting for trace heavy metal and micropollutant detection. *Chemosensors*. 2022;10(8):296.
23. Arabi M, Ostovan A, Bagheri AR, Guo X, Wang L, Li J, et al. Strategies of molecular imprinting-based solid-phase extraction prior to chromatographic analysis. *TrAC trends in analytical chemistry*. 2020;128:115923.
24. Javidi J, Esmailpour M, Khansari MR. Synthesis, characterization and application of core–shell magnetic molecularly imprinted polymers for selective recognition of clozapine from human serum. *Rsc Advances*. 2015;5(89):73268-78.
25. Sardarian AR, Eslahi H, Esmailpour M. 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*. 2019;33(7):e4856.
26. Kazemnejadi M, Shakeri A, Nikookar M, Mohammadi M, Esmailpour M. Co (II) Schiff base complex decorated on polysalicylaldehyde as an efficient, selective, heterogeneous and reusable catalyst for

application of a Zn (II)-imprinted polymer grafted on graphene oxide/magnetic chitosan nanocomposite for selective extraction of zinc ions from different food samples. *Food chemistry*. 2017;237:921-8.

35. Shaba EY, Tijani JO, Jacob JO, Suleiman MAT, Mathew JT. Preparation, characterization, adsorptive and antimicrobial properties of Fe₃O₄@ SiO₂@ ZnO nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024;686:133190.

36. Song X, Li L, Zhou L, Chen P. Magnetic thiolated/quaternized-chitosan composites design and application for various heavy metal ions removal, including cation and anion. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018;136:581-92.

37. Roy A, Bhattacharya J. Removal of Cu (II), Zn (II) and Pb (II) from water using microwave-assisted synthesized maghemite nanotubes. *Chemical Engineering Journal*. 2012;211:493-500.

38. Monier M. Adsorption of Hg²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan-thioglyceraldehyde Schiff's base. *International journal of biological macromolecules*. 2012;50(3):773-81.

39. Irannajad M, Hhaghighi H, Soleimanipour M. Adsorption of Zn²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ on zeolites coated by manganese and iron oxides. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2016;52(2):894-908.

40. Mohammed AA, Brouers F, Sadi Sla, Al-Musawi TJ. Role of Fe₃O₄ magnetite nanoparticles used to coat bentonite in zinc (II) ions sequestration. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2018;10:17-27.

41. 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*. 2014;314:1063-9.

42. An F, Gao B, Dai X, Wang M, Wang X. Efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution using salicylic acid type chelate adsorbent. *Journal of hazardous materials*. 2011;192(3):956-62.

43. Chou C-M, Lien H-L. Dendrimer-conjugated magnetic nanoparticles for removal of zinc (II) from aqueous solutions. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011;13:2099-107.

44. Kazemi E, Dadfarnia S, Shabani AMH, Ranjbar M. Synthesis, characterization, and