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 article DOI: 10.71905/jnm.20	2024/11/26 2025/01/16 2025/01/19 scan and read the online	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.
Keywords: Polymeric ad printing, Zinc ion Isotherm, Kineti	sorbent, Ion n, Heavy metal, cs	was observed for the for-imprinted poryher adsorbent in the interprintegy 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: Mortez	a Faghihi, Mohs	sen Esmaeilpour, Investigating the performance of ion-imprinted

polymer adsorbent for removing heavy metal zinc from aqueous environment, Quarterly Journal of New Materials. 2024; 15 (56): 17-32.

*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 ionimprinted 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 ionimprinted 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 أبى

مرتضى فقيهى¹، محسن اسماعيل يور ²* 1. استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران 2. استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

چکیدہ	تاريخ دريافت: 1403/09/06
مقدمه : بحث تصفیه آب در دهههای اخیر بسیار مورد توجه کشورها قرار گرفته است. استفاده از	تاريخ داوري: 1403/10/27
جاذبهای نوین در فرآیند جذب آلایندهها از آب به یکی از مباحث مهم در تحقیقات بدل شده است.	تاريخ پذيرش: 1403/10/30
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 ساختارهسته/پوسته مغناطیسی آهن/سیلیکا ساخته شد و پس از عامل دار شدن با گروه	از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید
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 BET ،TEM ،FE-SEM ،XRD ،IR و VSM جهت تعیین خواص ساختاری پایه هسته/پوسته و جاذب پلیمری چاپ یونی استفاده شدند. همچنین جهت عملکرد جذبی، تأثیر pH، دوز جاذب، غلظت	
اولیه، سینتیک و ایزوترم انجام گردیدند. یافتهها : ساختار کروی با متوسط اندازه ذرات mn 40–30 برای جاذب پلیمری چاپ یونی در نتایج مورفولوژی مشاهده شد. همچنین وجود فاز آهن (مگنتیت) با عملکرد مغناطیسی مناسب در آزمونهای FTIR ، XRD و VSM تایید شد. دادههای آزمایشگاهی با مدل سینتیک شبه درجه دوم و مدل	DOI: <u>10.71905/jnm.2025.1191632</u>
ایزوترم لانگمویر تطابق بهتری نشان دادند و حداکثر ظرفیت جذب یون فلزی روی توسط جاذب پلیمری چاپ یونی 88/5 mg/g تخمین زده شد. نتیجه گیری : نتایج نشان داد که جاذب پلیمری چاپ یونی عملکرد جذب انتخاب پذیر بسیار خوبی برای یون فلزی روی از محیطهای آبی دارد.	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: 09173319474 پست الکترونیکی: mesmaeilpour@nri.ac.ir

مقدمه

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 سريع صنايعي مانند عمليات معدنكاري فلزات، صنايع كود و كاغذ و أفت كشها به طور عمدي انواع مختلفي از ألايندهها را به محيط زيست وارد كرده است. يكي از انواع آلايندگي آب، فلزات سنگين هستند که شامل عناصری با عدد اتمی بین 200-60 با وزن مخصوص بیش از 5 هستند (1). حذف و پایش یون های 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 (2, 3). از این رو در سالهای اخیر تلاشهای گستردهای جهت حذف و به حداقل رساندن اثرات مضر فلزات سنگین انجام شده است (4–7). 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 می شود و زمانی که به مقدار کمی وجود داشته باشد به عنوان یک ریز مغذی عمل می کند. اما روی بیش از حد می تواند برای سلامتی مضر باشد و بیش از حد مجاز می تواند باعث مسمومیت بدن شود. علائم مسمومیت روی شامل تحریک پذیری، سفتی عضاانی، از دست دادن اشتها و حالت تهوع است (8). سازمان بهداشت جهانی (WHO) میزان مجاز روی در آب آشامیدنی را mg/l 5 گزارش کرده است (9). یون یا فلز روی در نتیجه فعالیت های انسانی مانند استخراج معادن، تصفیه روی، سنگ معدن سرب و کادمیوم، تولید فولاد و سوزاندن زغال سنگ و سوزاندن ضایعات، وارد محیط زیست می شود. روی با غلظت بالایی در فاضلابهای دارویی، گالوانیزه، رنگ، رنگدانهها، حشره کشها، لوازم آرایشی و بهداشتی وجود دارد که محیط زیست را با مشكل جدى مواجه مي كند (10).

روشهای مختلفی برای حذف فلزات سنگین وجود دارد که میتوان به استخراج مايع-مايع (11)، انعقاد (12)، رسوب شيميايي (13)، اكسيداسيون (14)، جذب (15)، الكترودياليز (16)، تبادل يوني (17) و اسمز معکوس (18) اشاره کرد. در میان روشهای مختلف، روش جذب به عنوان یک روش موثر، ارزان و با قابلیت اجرای راحت شناخته می شود. همچنین می توان جاذب های 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 انتخابى يک مسئله چالش برانگيز براى تصفيه فاضلاب و حذف فلزات سنگین است که انجام آن با جاذب های 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 جاذب های پلیمری چاپ یونی (IIP¹) شده است. جاذبهای پلیمری چاپ یونی به عنوان یکی از جاذبهای نوین در صنعت جذب آلایندههای آب بویژه فلزات سنگين به حساب ميآيند (19–21). ساخت جاذب پليمري چاپ

¹- Ion Imprinted Polymer

يوني مثل ساختار قفل و كليد بوده كه در أن يون هدف در ساختار جاذب جانشانی می شود. 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 می تواند صورت گیرد. جاذب چاپ یونی دارای مزایای خوبی از جمله پایداری شیمیایی مناسب، هزینه تولید کم و قابلیت جذب گزینشی هستند (22). 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، پزشكى و كاتاليست مورد توجه قرار گرفته است (23). از اين 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 روش ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در سنتز و فرآیند جذب از شرکتهای مرک و ألدریچ خریداری گردیدند و بدون خالصسازی اضافی مورد استفاده قرار گرفتند. بررسی سنتز مرحله به مرحله نانوذرات با طیفسنجی مادون قرمز تبديل فوريه (FT-IR) و با دستگاه -Shimadzu FT IR 8300 انجام گرفت. أناليز پراش اشعه ايكس نانوذرات سنتزي به منظور تعیین ساختار کریستالی با دستگاه Bruker AXS D8 با تابش لنجام گرفت. تصاویر TEM در نانوذرات (λ= 1.5418) Cu Kα سنتزى با ميكروسكوپ الكترونى عبورى فيليپس EM208 (افزايش ولتاژ 100 كيلوولت) و تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي -FE). (SEM با بکارگیری 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 بررسى غلظت يونها استفاده شد.

سنتز نانوذرات Fe3O4

به مخلوطی از 0/9 گرم FeCl₂.4H₂O (5/5 میلیمول)، 1 گرم پلیوینیل الکل (PVA15000) و 1/3 گرم FeCl₃.6H₂O (4/3 میلیمول) 15 میلیلیتر آب اضافه شد. سپس این مخلوط به مدت نیم ساعت در دمای 80 درجه سانتی گراد تحت چرخش مکانیکی قرار

گرفت. سپس به این مخلوط، هگزامتیلن تتراآمین (1 مول بر لیتر) به صورت قطره به قطره تا زمانی که pH به 10 برسد افزوده شد. این مخلوط به مدت 2 ساعت در دمای 60 درجه سانتی گراد قرار گرفت و ذرات سیاه سنتزی چندین مرتبه با اتانول شسته شد. در نهایت نانوذرات Fe₃O4 حاصل در دمای 80 درجه سانتی گراد به مدت 10 ساعت خشک شد (24).

سنتز نانوذرات Fe3O4@SiO2

به 50 میلیلیتر اتانول، 0/2 میلیلیتر تترااتوکسی سیلان و 0/5 گرم Fe₃O4 اضافه شد و به این مخلوط قطره به قطره سود 10٪ وزنی افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت 30 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 80 درجه سانتی گراد به مدت 10 ساعت خشک شد (24).

سنتز نانوذرات Fe3O4@SiO2-NH2

به 5 گرم نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ و 0/25 میلی لیتر 3-آمینوپروپیل(تری اتوکسی)سیلان (1 میلی مول)، 5 میلی لیتر اتانول اضافه شد و مخلوط حاصل تحت شرایط رفلاکس به مدت 12 ساعت Fe₃O₄@SiO₂- تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. سپس نانوذرات -Fe₃O₄@SiO

NH₂ سنتزی با مگنت مغناطیسی جداسازی و با آب و اتانول شسته شد. نهایتاً خشک شدن این نانوذرات در دمای 80 درجه سانتی گراد به مدت 6 ساعت انجام گرفت (24).

سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-MIPs

به 10 میلیلیتر استونیتریل، 1 گرم نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-NH₂، یون هدف روی (Zn^{2+}) و متاکریلیک اسید (MAA) به عنوان مونومر اضافه شد. این مخلوط پس از 10 دقیقه در معرض امواج صوتی به مدت 12 ساعت در یک محیط تاریک به منظور تشکیل کمپلکس مونومر-قالب قرار گرفت. سپس اتیلن دی گلیکول دیمتیل آکریلات (EGDMA) به عنوان اتصال دهنده و 0/2 گرم آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به عنوان اتصال دهنده به مخلوط اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت 22 ساعت در دمای 60 درجه سانتی گراد 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 (Zn²⁺) جمی/حجمی) شسته شد. سپس این نانوذرات تحت شرایط خلاً و دمای 70 درجه سانتي گراد خشک شد. شکل 1 مراحل سنتز مرحله به مرحله پليمر چاپ يونى را نشان مىدهد. همچنين سنتز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ عاملدار شده با پلیمر بدون چاپ یون Zn^{2+} مشابه با روش سنتز Fe₃O₄@SiO₂-MIPs مے باشد.



شکل1- شماتیک سنتز مرحله به مرحله پلیمر چاپ یونی مغناطیسی

نتايج

1- طيفسنجي مادون قرمز تبديل فوريه

با توجه به منظور بررسی سنتز مرحله به مرحله نانوذرات سنتزی از آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد. شکل 2 طیف FT-IR نانوذرات (b ،Fe₃O₄ (a SiO₂ (b ،Fe₃O₄ (c ،Fe₃O₄ @SiO₂-NH₂ و (e) Fe₃O₄ @SiO₂-NH₂ را نشان می دهد.



پیکهای جذبی در نواحی 3400 و ¹-1620Cm به ترتیب ارتعاشات کششی و خمشی پیوند H-O در مولکول آب و گروههای هیدروکسی سطحی را نمایش میدهد (25). پیک جذبی در ناحیه ¹-570Cm (شکل 2a) ، ارتعاشات کششی پیوند O-F در نانوذرات مگنتیت را نشان میدهد (26). در شکل 2b ، حضور پیکها در نواحی 571، نشان میدهد (26). در شکل 2b ، حضور پیکها در نواحی 571، Si-O-1150 ، ¹⁻1000 که به ترتیب به ارتعاشات کششی O-F، ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si و ارتعاشات کششی پیوند O-H اختصاص دارند پوشش سطحی نانوذرات کشمی پیوند H-O اختصاص دارند پوشش سطحی Si-Q4@SiO₂ با لایه سیلیکا و سنتز موفقیت آمیز نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂

 $\rm NH_2$ (شكل 22)، حضور پيکها در نواحى 569، 1091، 1269، 1261، NH₂ و NH₂ 2860–2970 و 2300 Cm⁻¹ و 3200–3200 كه به ترتيب به ارتعاشات كششى Fe-O و Fe-O ارتعاشات كششى نامتقارن Si-O-Si ارتعاشات كششى الاعاشات كششى الاتفارات كششى الاتفارات كششى N-H الاتفاشات كششى C-N، ارتعاشات خمشى 2H₂ و ارتعاشات كششى N-H اختصاص دارند مؤيد سنتز اين نانوذرات مىباشد (27). در شكل C-M اختصاص دارند مؤيد سنتز اين نانوذرات مىباشد (27). در شكل C-D حضور پيکهاى جذبى در 2994–2917 (ارتعاشات كششى -C H)، 1725 (ارتعاشات كششى O=C) و 1-1256 (ارتعاشات كششى O-C) سنتز موفقيت آميز نانوذرات 026 (SiO2 ارتعاشات شده با پليمر چاپ يونى را نشان مىدهد. همچنين پيکهاى جذبى شده با پليمر چاپ يونى را نشان مىدهد. همچنين پيکهاى جذبى مىباشد (شكلهاى Fe₃O₄@SiO₂-NIPs قابل مشاهده مىباشد (شكلهاى ع, 20). اين نتايج نشاندهنده كوپليمريزاسيون MAA و MAA و AMA و SiO₂-NH₂ يونى مغناطيسى مىباشد.

2- پراش اشعه ایکس

از پراش اشعه ایکس به منظور بررسی و ارزیابی ساختاری نانوذرات استفاده شد که در شکل 3 نتایج طیفهای XRD برای Fe₃O4 برای Fe₃O4@SiO₂ Fe₃O4@SiO₂ جاذب پلیمری چاپ یونی قبل از شویش روی (Fe₃O4@SiO₂-MIPs-Zn) و Fe₃O4@SiO₂-MIPs نشان داده شده است.



(b) ،Fe₃O₄ (a) شكل 3– پراش اشعه ايكس نانوذرات (b) ،Fe₃O₄ (a) (d) و Fe₃O₄@SiO₂-MIPs-Zn (c) ، Fe₃O₄@SiO₂ Fe₃O₄@SiO₂-MIPs

پیکهای پراش در زوایای ⁶2/6[°] و 53/[°] ⁶/5[°] 43/1[°] ، 43/1[°] ، 35/4[°] ، 35/4[°] ، 35/4[°] , 35/4

(311)، (400)، (422)، (511) و (440) دارند حضور نانوذرات Fe₃O4 با ساختار کریستالی را تأیید می کند (شکل 33) (28). در شکلهای 3b,c,d برای نانوذرات 2603@Fe₃O4 (2003) و 2013 Fe₃O4 (2003) و Fe₃O4 SiO₂-MIPs-Zn زوایای پراش و محل پیکها با نانوذرات Fe₃O4 مشابهت دارد و با عاملدار شدن سطحی از شدت پیکها کاسته می شود. این نتایج نشاندهنده آن شدن سطحی از شدت پیکها کاسته می شود. این نتایج نشاندهنده آن همچنین با پوشش سطحی نانوذرات Fe₃O4 با لایه سیلیکا و مولکول-است که اصلاح سطحی نانوذرات Fe₃O4 با لایه سیلیکا و مولکول های پلیمری چاپ یونی یک پیک پهن مرتبط با سیلیکا آمورف در ناحیه می پاید همچنین میانگین نانوذرات مگنتیت با استفاده از پیک شاخص می یابد. همچنین میانگین نانوذرات مگنتیت با استفاده از پیک شاخص (311) و معادله شرر قابل محاسبه می باشد (27):

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

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) میباشد. براساس معادله شرر اندازه ذرات Re3O4@SiO2، Fe_3O_4 e SiO2» Fe_3O_4 e-SiO2

MIPs به ترتیب برابر با 11/33، 12/64 و 14/32 نانومتر میباشد (14/ (24).

3- تصاوير FE-SEM و TEM

بر اساس تصویر TEM (شکل 44)، نانوذرات Fe₃O₄ دارای ساختار تقریباً کروی با قطری در حدود 12 نانومتر میباشند که با نتایج حاصل از معادله شرر تطابق دارد. تصویر TEM نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ ساختار کروی با اندازه ذرات حدود 20 نانومتر را نشان میدهد (شکل Fe₃O₄). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانوذرات Fe₃O₄ 40). تصاویر GiO₂-MIPs و Fe₃O₄ 40). تصاویر GiO₂-MIPs و Fe₃O₄ 40). تصویر Fe₃O₄ با لایه سیلیکا مشاهده میشود. همچنین تصویر Fe₃O₄ و itelزه ذرات حدود 40–30 نانومتر را نشان میدهد (شکل Ac).



شکل4– تصاویر TEM نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ (b و Fe₃O₄@SiO₂ (c) نانوذرات FE-SEM شکل4– تصاویر Fe₃O₄@SiO₂ (b و Fe₃O₄@SiO₂ -4 نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ (b)

4- أناليز EDX

آنالیز EDX در شکل 5a حضور پیکهای مرتبط با آهن و اکسیژن در نانوذرات Fe₃O₄ را نشان میدهد. در طیف EDX نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂ حضور عناصر آهن، اکسیژن و سیلیسیم نمایان می-باشد و حضور پیک Si با شدت بیشتر نسبت به پیک Fe₃O₄ مؤید پوشش سطح نانوذرات Fe₃O₄ با لایه سیلیکا میباشد (شکل 5b). در شکل مطح نانوذرات EDX برای نانوذرات چاپ یونی قبل از حذف روی از ساختار یعنی EDX-MIPs-Zn را نشان میدهد که حضور پیک In در آن نمایان است. اما پس از شویش روی، پیک مربوط به فلز سنگین روی حذف شده است (شکل 5b). همچنین در هر دو شکل سنگین روی حذف شده است (شکل 5b). همچنین در هر دو شکل So و b5 برای نانوذرات SiO₂-MIPs حضور پیکهای عناصر Fe₃O₄@SiO₂-MIPs او N در طیف EDX، عامل دار شدن نانوذرات So So So و SiO₄ SiO₅ P در طیف SO So



،Fe3O4 (a شكل5- پراش انرژی اشعه ایکس نانوذرات a) (d و Fe3O4@SiO2-MIPs-Zn (c ، Fe3O4@SiO2 (b) Fe3O4@SiO2-MIPs

5- آناليز BET

از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن به منظور بررسی تخلخل و سطح ویژه نانوذرات سنتزی استفاده شد (جدول 1). نتایج نشان میدهد که برای

نانوذرات $Fe_3O_4 @SiO_2-MIPs$ و $Fe_3O_4 @SiO_2$ ، $Fe_3O_4 @SiO_2-MIPs$ مقدار سطح ویژه به ترتیب برابر با 480/0 ، 480/0 و $363/6 \text{ m}^2/g$ می- ماشد.

جدول 1- خصوصیات ساختاری و سطح ویژه نانوذرات سنتزی Fe₃O₄@SiO₂-MIPs و Fe₃O₄@SiO₂-M

اندازه ذرات ^ه (nm)	ناحیه سطحی ویژه ^a m²)/g)	نمونه
11/33	480/0	Fe ₃ O ₄
12/64	430/3	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂
14/32	363/6	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ - MIPs

a) ناحیه سطح ویژه محاسبه شده با روش BJH.

b) اندازه ذرات مگنتیت محاسبه شده با معادله شرر.

6- آناليز VSM

خواص مغناطیسی نانوذرات سنتزی Fe₃O₄@SiO₂ ,Fe₃O₄ و Fe₃O₄@SiO₂-MIPs با استفاده از آنالیز VSM مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاکی از آن است که مقدار مغناطش اشباع Fe₃O₄@SiO₂-MIPs و Fe₃O₄@SiO₂-Fe₃O₄@SiO₂. بد ترتیب برابر با 64/8، 64/8 و 27/3 emu/g میباشد (شکل 6). آنالیز VSM نشان میدهد که با افزایش عاملدار شدن نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا و پلیمر چاپ یونی مقدار مغناطش اشباع کاهش مییابد. با این وجو نانوذرات SiO₂-MIPs میداش میدهند که توانایی بازیابی مغناطش قابل ملاحظهای را از خود نمایش میدهند که توانایی بازیابی از محلول را با بکارگیری یک مگنت مغناطیسی مهیا میکند.



7- اثر pH محيط بر ميزان جذب

در شکل 7، اثر تغییرات pH محلول بر ظرفیت جذب جاذب چاپ یونی برای حذف روی نشان داده شده است.



برای انجام آزمون های تأثیر pH ، شرایط تست جذب در دمای 25°C، زمان 40min، حجم محلول 50mL، دوز جاذب 20mg و غلظت اوليه 35 mg/L ثابت نگه داشته شده است. همان طور كه مشاهده می شود، در pH های پایین بویژه کمتر از 5، مقدار ظرفیت جذب کم می باشد. 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 می باشد. در pH های بالاتر از 5، گروههای عاملی سطح جاذب، بیشتر پروتون زدایی شده و در نتیجه مى توانند با يون مثبت فلز روى در محيط كمپلكس ايجاد كنند و ميزان جذب فلز روی افزایش می یابد. در pH های بالا به دلیل وجود جفت الکترونهای آزاد در گروههای هترواتمی (گروههای اکسیژنی و نيتروژنى ساختار نانوجاذب)، كئورديناسيون اين گروهها با يونهاى فلزى به راحتى اتفاق مىافتد كه منجر به ماكزيمم جذب يون فلزى روى مىشود (30). بالاترين ميزان جذب فلز روى توسط جاذب چاپ يوني در pH برابر 7 اتفاق افتاده است.

8- تأثير دوز جاذب بر ميزان جذب

برای تخمین میزان بهینه دوز جاذب، آزمونهای تأثیر دوز جاذب بر ظرفیت جذب انجام شد. در شکل 8، تغییرات ظرفیت جذب بر حسب دوز جاذب برای جاذب چاپ یونی جهت حذف فلز روی مشاهده می-شود. شرایط جذب در دمای 2°25، زمان 40min ، حجم محلول است. همان طور که مشاهده می شود، بیشترین میزان ظرفیت جذب در مقدار 20 mg (2 (J/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

¹- Agglomeration

داده است. در مقادیر بالای دوز جاذب امکان به هم پیوستن ۱ ذرات جاذبها وجود دارد که می تواند موجب کاهش در عملکرد جذب شود (31).



9- اثر غلظت اوليه آلاينده بر ميزان جذب

تغییرات ظرفیت جذب بر حسب غلظت اولیه روی در شکل 9 نشان داده شده است. سایر پارامترهای جذب شامل دمای 2°25، زمان 40min، حجم محلول 20mt و pH برابر 7 ثابت نگه داشته شده است. با افزایش میزان غلظت اولیه، ظرفیت جذب روند افزایشی دارد. 35mg/L بیشترین مقدار ظرفیت جذب در غلظت اولیه فلز روی برابر 35mg/L رخ داده است. در مقادیر غلظت اولیه پایین، به دلیل اینکه نسبت مکان-های فعال جذب به آلاینده بیشتر است، جذب به خوبی انجام می شود. اما با افزایش میزان غلظت اولیه فلز سنگین در محیط، سایتهای جذبی بیشتری بر روی سطح جاذب اشباع می شوند و در نتیجه میزان ظرفیت جذب روند کاهشی می یابد (8). این امر موجب شده که بعد از غلظت اولیه 25 میزان ظرفیت جذب تقریباً ثابت بماند.



10- أزمون های سینتیکی

در شکل 10 نمودارهای مربوط به آزمونهای سینتیک جذب برای جاذب پلیمری چاپ یونی جهت حذف فلز سنگین روی نشان داده شده 20mg است. شرایط آزمونهای سینتیکی در دمای 2°25، دوز pH جاذب، غلظت اولیه روی Mg/L، حجم محلول 50mL و pH برابر 7 انجام شده است. همان طور که در شکل a10 مشاهده می شود، در زمان های اولیه سرعت جذب بالا می باشد. اما بعد از زمان 35min میزان ظرفیت جذب تقریباً ثابت شده است.



شکل10- نمودارهای سینتیک شامل a) تغییرات ظرفیت جذب بر حسب زمان، b) رگراسیون خطی معادله سینتیک شبه درجه اول و c) رگراسیون خطی معادله سینیتک شبه درجه دوم

برای تخمین مکانیزم سینتیکی، از معادلات سینتیک شبه درجه اول (معادله 1) و شبه درجه دوم (معادله 2) استفاده شد که نتایج رگراسیون خطی آنها به ترتیب در شکل b10 و c10 نشان داده شده است. فرم معادلات سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم به شرح زیر است (32):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$
(1)
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
(2)

که در این معادلات، $q_t p_t p_t$ به ترتیب میزان ظرفیت جذب تعادلی و در زمان t بر حسب $q_t mg/g$ ثابت سینتیکی معادله شبه درجه اول و $K_1 mg/g$ میاشد. پارامترهای استخراج شده از نمودارهای سینتیکی درجدول 2 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 (33).

درجه اول	شبه	بنتيک	ی سی	مدلها;	رهای ا	- پارامت	جدول 2-
ىذف فلز	در <	يونى	چاپ	جاذب	، برای	جه دوم	و شبه در

	سنگین روی	
مقدار	پارامتر	مدل
174/30	q _e (mg/g)	
0/1525	K1 (1/min)	شبه درجه اول
0/8851	R ²	
107/53	q _e (mg/g)	
0/0006	K ₂ (mg/(g.min))	شبه درجه دوم
0/9811	R ²	

11- آزمونهای ایزوترم

در شکل 11 منحنی های ایزوترم برای جاذب چاپ یونی جهت حذف فلز سنگین روی نشان داده شده است. شرایط آزمونهای ایزوترم در دمای 2°25، زمان 100min، دوز 20mg جاذب، حجم محلول 50mL و PH برابر 7 ثابت نگه داشته شده است. همان طور که مشاهده می شود تا حدود غلظت تعادلی (Ce) برابر 2/8 mg/L (معادل غلظت اولیه 1/8m (35) روند افزایشی در ظرفیت جذب تعادلی وجود دارد و بعد از آن، qe تقریباً تغییری ندارد.





در شکل 11 همچنین نمودارهای ایزوترمهای لانگمویر (شکل a11) و فرندلیچ (شکل b11) به همراه رگراسیون خطی آنها نشان داده شده است. برای مدلسازی ایزوترمهای جذب دو مدل معروف ایزوترم شامل مدل ایزوترم لانگمویر (معادله 3) و مدل ایزوترم فرندلیچ (معادله 4) استفاده شد که روابط خطی شده آنها به شکل زیر است (34) :

$$\frac{C_{\rm e}}{q_e} = \frac{C_{\rm e}}{q_{\rm m}} + \frac{1}{q_m K_l} \tag{3}$$

$$\ln(\mathbf{q}_e) = \frac{1}{n} \ln(\mathcal{C}_e) + \ln(K_f) \qquad (4)$$

Qn که در این روابط، (L/mg) ثابت معادله ایزوترم لانگمویر، q_{e} (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب، C_{e} (mg/L) عظطت تعادلی، (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب، (mg/g) علوترم فرندلیچ و n توان (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی، K_{f} ثابت ایزوترم فرندلیچ و n توان (mg/g) ظرفیت جدب تعادلی، K_{f} ثابت ایزوترم فرندلیچ و n توان رابطه غیرخطی فرندلیچ است. رگراسیون خطی دادههای آزمایشگاهی با دو مدل ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ انجام شده که در شکل 20 و ral ثابت و a توان b11 و شان داده شده است. تایج حاصل از این رگراسیون و تطابق سازی با مدل های ایزوترم در جدول 3 مشاهده می شود. مقادیر R² 2 شان می دهد که دادههای آزمایشگاهی با مدل ایزوترم لانگمویر تطابق نشان می دهد که دادههای آزمایشگاهی با مدل ایزوترم پایگریر تطابق نشان می دهد که عمده جذب به صورت تک لایه (molayer) در سطح جاذب صورت گرفته است (35). ماکزیم, ظرفیت جذب محاسبه شده با مدل لانگمویر برای جاذب پلیمری چاپ ظرفیت جذب محاسبه شده با مدل لانگمویر برای جاذب پلیمری چاپ نویی g8 m3/5 mg/2 ماکن وی است.

جدول 3- پارامترهای محاسبه شده از مدلهای ایزوترم لانگمویر و فرندلیچ برای جاذب چاپ یونی جهت حذف

	فلز سنگين روي	
مقدار	پارامتر	مدل
88/5	q _m (mg/g)	
1/1530	K1 (L/mg)	لانگموير
0/9922	R ²	
2/1677	n	
36/33	$K_{\rm f}$ (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	فرندليچ
0/8139	R^2	

11- مقایسه عملکرد جاذب با جاذب های مشابه و عملکرد جاذب برای یک محیط واقعی

در جدول 4، عملکرد جاذب سنتز شده با جاذبهای مشابه برای حذف فلز روی نشان داده شده است. همان طور که از نتایج مشاهده می شود، ظرفیت جاذب پلیمری چاپ یونی عملکرد خوبی را داشته و ظرفیت جذب مناسبی دارد. علاوه بر این نانو جاذب پلیمری چاپ یونی قابلیت تشکیل کئوردیناسیون عالی با یون فلزی دارد و می تواند 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 می باشد.

جاذب سنتز	ت جذب	عملكرد ظرفي	4- مقايسه	جدول
سنگین روی	حذف فلز	مشابه جهت	جاذب های	شده با

مرجع	ظرفيت جذب	
	(mg/g)	
(36)	13/6	Magnetic Chitosan (Cyshtcc-
. ,	15/0	Fe ₃ O ₄)
(37)	84/9	Magnetic maghemite (γ-
		Fe ₂ O ₃)
(38)	52	chitosan-cross-linked
. ,	52	magnetic resin (CSTG)
(39)	8/9	Zeolite coated with iron
()	0/7	oxide
(40)	2215	Natural bentonite coated
(-)	2215	with synthesized Fe ₃ O ₄
(41)	30/0	Multicarboxyl-functionalized
()	3313	silica gel
(42)	21/2	Salicylic acid-type chelate
()	51/2	adsorbent
(43)		Dendrimer-conjugated
(-)	24/3	magnetic nanoparticle (Gn-
		MNP)
(30)	110/0	Magnetite silica core-shell
(119/0	nanoparticles (Fe ₃ O ₄ -SiO ₂)
(44)		Zn (II)-imprinted polymer
()	71/4	grafted on graphene
		oxide/magnetic chitosan
کار		
,	88/5	Fe3O4@SiO2-MIP
حاضر		

برای بررسی بهتر نمونه جاذب پلیمری چاپ یونی، از یک نمونه آب واقعى نيروگاهى جهت حذف فلز روى استفاده شد. بدين منظور نمونه آب از نیروگاه منتظر قائم مربوط به برج خنک کننده تهیه گردید. نتایج آنالیز اولیه آب میزان آلایندگی فلزات سنگین را به صورت زیر نشان داد: مس (56ppb)، آهن (78 ppb)، كروم (28 ppb)، روى (41 ppb) و نيكل (49ppb).

برای بررسی عملکرد جاذب پلیمری چاپ یونی آزمون شرایط جذب، pH از نمونه آب برج خنک کن نیروگاه در دمای محیط و pH برابر 7 در معرض mg جاذب برای مدت 60 دقیقه قرار داده شد. نتایج میزان درصد جذب حدود 79٪ برای فلز روی را نشان داد که عملكرد مناسبي را براي نمونه واقعى نشان ميدهد. با توجه به عملكرد جذبي براي يک نمونه أب واقعي ميتوان گفت که جاذب پليمري چاپ یونی امکان تجاری سازی و استفاده در صنعت تصفیه آب و پساب را دا, د.

12- آزمون های جذب انتخاب یذیر

در شكل 12، ميزان درصد جذب براي جذب همزمان يون هاي روي، نیکل، مس و سرب برای دو جاذب پلیمری معمول و چاپ یونی نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، 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 می شود. این آزمون نشان

میدهد که سنتز جاذب چاپ یونی به خوبی عملکرد جذب انتخابی را داشته و می توان برای کاربردهای خاص از آن بهره برد.



نتيجه گيري

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 (Fe₃O₄)، گروہھای 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 Fe₃O4 و عامل دار سازی آن منجر به تغییر فاز نشده است. متوسط اندازه ذرات جاذب در محدوده nm-40 30 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 363/6 m²/g محاسبه شد که مقدار قابل قبولی برای بکارگیری در فرآیند جذب می باشد. 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 7، دوز جاذب mg و غلظت اولیه 35 mg/L رخ می دهد. آزمون های سینتیک جذب نشان داد که داده-های 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 آزمون های 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 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 می توان ادعا کرد که استفاده از جاذب پلیمری چاپ یونی با توجه به مزایایی اشاره شده می تواند 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

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.

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

هزينه تحقيق حاضر توسط نويسندگان مقاله تامين شده است.

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

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

precipitation and coagulation-flocculation methods from aqueous solutions. Water Quality Research Journal. 2009;44(2):174-82.

13.BrbootI MM, Abid BA, Al-ShuwaikI 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 electrodialysis on removal of heavy metals. Pollution Research. 2014;33:627-37.

17.Hubicki Z, Kołodyńska D. Selective removal of heavy metal ions from waters and waste 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 solutionby 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, Esmaeilpour 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, Esmaeilpour 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, Esmaeilpour M. Co (II) Schiff base complex decorated on polysalicylaldehyde as an efficient, selective, heterogeneous and reusable catalyst for epoxidation of olefins in mild and self-coreductant conditions. Research on Chemical Intermediates. 2017;43:6889-910.

27.Inaloo ID, Majnooni S, Eslahi H, Esmaeilpour 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.Esmaeilpour M, Sardarian AR, Firouzabadi H. Theophylline supported on modified silicacoated magnetite nanoparticles as a novel, efficient, reusable catalyst in green one-Pot synthesis of spirooxindoles and phenazines. ChemistrySelect. 2018;3(32):9236-48.

29.Esmaeilpour 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/Polylactic 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.

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 SIa, 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 multicarboxyl-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. Dendrimerconjugated magnetic nanoparticles for removal

٣٢

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 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.