

Synthesis of magnetic molecular imprinting polymeric adsorbent to remove nickel ion from water

Morteza Faghihi

Assistant Professor of Chemical Engineering, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute

Mohsen Esmaeilpour ^{1*}

Assistant Professor of Organic Chemistry, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute

*mesmaeilpour@nri.ac.ir

Abstract

Molecular imprinted polymer adsorbent is a new material that has attracted attention in the water treatment industry. In this study, a molecular imprinted polymer adsorbent based on a core/shell structure was successfully synthesized to be used for the removal of nickel ions from aqueous media. Magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) were synthesized by co-precipitation method and then the core/shell structure of magnetite silica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) was synthesized and after functionalization with an amino group, it was used as a basis for the synthesis of molecular imprinted polymer adsorbent ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIP}$). The molecular imprinted polymer adsorbent was synthesized in the presence of nickel target ion, Methacrylic acid monomer, initiator and crosslinker by in situ polymerization method. FTIR, XRD, TEM, FE-SEM, BET and VSM tests were used to determine the structure and properties of magnetite nanoparticles, core/shell structure and molecular imprinted polymer adsorbent. Also, adsorption tests were performed including the dose of the adsorbent, pH, initial concentration, isotherm, kinetics and selective adsorption. The results of the tests to determine the properties showed the presence of a magnetic phase and a core-shell structure. Also, the specific surface area and good magnetic properties were observed for the molecular imprinted polymer adsorbent. The optimal adsorption conditions were obtained including the adsorbent dose of 16 mg, pH 7 and the initial nickel concentration of 25 mg/l. The results of the adsorption tests showed that the maximum adsorption capacity of 105.26 mg/g was obtained for the molecular imprinted polymer adsorbent for nickel removal.

Keywords: Molecular imprinting, poly methacrylic acid, magnetic adsorbent, nickel ion, adsorption

¹ Tehran, Dadman Boulevard, Niroo Research Institute (NRI), Chemistry and Process Research Department

سنتز جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی مغناطیسی جهت حذف یون نیکل از آب

مر ترضی فقیهه

استادیار مهندسی شیمی، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو

محسن اسماعیل پور^{*1}

استادیار شیمی آلی، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند، پژوهشگاه نیرو

* mesmaeilpour@nri.ac.ir

چکیده:

جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی از مواد نوینی است که در صنعت تصفیه آب مورد توجه واقع شده است. در این تحقیق، جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی بر پایه ساختار هسته/پوسته به خوبی سنتز شد تا از آن جهت حذف یون نیکل از محیط آبی استفاده گردد. نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4)، به روش همرسوبی و در ادامه ساختار هسته/پوسته مگنتیت سیلیکا ($Fe_3O_4@SiO_2$) سنتز شد و بعد از عامل دار شدن با گروه آمینی، به عنوان پایه‌ای برای سنتز جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی ($Fe_3O_4@SiO_2$ -MIP) استفاده شد. جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی با حضور یون هدف نیکل، منومر متاکریلیک اسید، آغازگر و اتصال دهنده به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شد. آزمون‌های FTIR، XRD، TEM، FE-SEM، BET و VSM جهت تعیین ساختار و خواص نانوذرات مگنتیت، ساختار هسته پوسته و جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی استفاده شدند. همچنین آزمون‌های جذب شامل بررسی مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه، ایزوترم، سینتیک و جذب گزینشی انجام گردیدند. نتایج آزمون‌های تعیین خواص، حضور فاز مغناطیسی و ساختار هسته پوسته را نشان داد. همچنین میزان سطح ویژه و قابلیت مغناطیسی خوبی برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی مشاهده شد. شرایط بهینه جذب شامل مقدار جاذب ۱۶ mg، pH ۷ و غلظت اولیه نیکل ۲۵ mg/l به دست آمد. نتایج آزمون‌های جذب، حداکثر ظرفیت جذب ۱۰۵/۲۶ mg/g برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی جهت حذف نیکل به دست آمد.

کلمات کلیدی: نقش گذاری ملکولی، پلی متاکریلیک اسید، جاذب مغناطیسی، یون نیکل، جذب

¹ تهران، بلوار دامن، پژوهشگاه نیرو، گروه پژوهشی شیمی و فرآیند

۱- مقدمه

نقش گذاری ملکولی (Molecular imprinting) یکی از روش‌های نوین و قوی برای ایجاد مکان‌های جذبی خاص بر روی پلیمرهای نقش گذاری شده ملکولی (MIPs) می‌باشد. پلیمر نقش گذاری ملکولی با روش سنتز پلیمریزاسیون با حضور منومر دارای گروه عاملی با حضور اتصال دهنده پیرامون یک قالب (template) ساخته می‌شود [۱؛ ۲]. با جدا کردن قالب از ساختار، جاذب پلیمر نقش گذاری ملکولی با نقش قالب ملکول هدف ایجاد می‌شود [۳]. در ساخت جاذب پلیمر نقش گذاری ملکولی، نوع منومر، عامل اتصال دهنده، نوع حلال واکنش، آغازگر و ملکول هدف (قالب) نقش‌های اصلی را ایفا می‌کنند [۴]. پلیمرهای نقش گذاری ملکولی در مقایسه با جاذب‌های معمول، آنزیم‌ها و ملکول‌های بیولوژیکی، می‌توانند خواص مناسبی را نشان دهند. از جمله این خواص می‌توان به پایداری فیزیکی و شیمیایی مناسب، استفاده در محیط‌های شیمیایی بدون افت ساختار و قابلیت استفاده مجدد را نام برد. از طرفی استفاده از پلیمرهای نقش گذاری شده به نسبت اقتصادی و راحت می‌باشد [۵]. از پلیمرهای نقش گذاری ملکولی می‌توان در کاربردهای مختلف از جمله کاتالیست [۶؛ ۷]، سنسور شیمیایی [۸]، آنالیز غذایی [۹]، استخراج فاز جامد [۱۰] و دارورسانی [۱۱] استفاده نمود.

آب به عنوان مایع حیات یکی از عوامل اصلی توسعه پایدار محسوب می‌شود. کمبود منابع آب در دنیا باعث شده که بحث آب و کنترل منابع آبی در سال‌های اخیر به عنوان یک مساله چالشی مطرح شود. از این رو سعی شده است که با اجرای راهکارهای مختلف از جمله بازچرخانی آب، تصفیه پساب و بهینه سازی مصرف آب، بر بحران کم آبی غلبه شود [۱۲]. یکی از راهکارهای بسیار مهم در زمینه کنترل بحران کم آبی، بحث تصفیه آب و جداسازی آلاینده از آب است. روش‌های مختلفی برای جداسازی آلاینده‌ها از آب وجود دارد که از آن جمله می‌توان به انعقاد، فیلتراسیون، جداسازی غشائی، تبادل یونی و جذب اشاره نمود. در بین این روش‌ها، روش جذب سطحی به دلایل مختلفی نظیر سادگی، ارزان بودن، قابلیت بازیابی و سادگی عملیاتی مورد توجه پژوهشگران و صنعتگران واقع شده است [۱۳]. استفاده از جاذب‌های مختلف آلی و معدنی جهت حذف آلاینده‌های آب باعث شده که روش جذب گستره کاربردی زیادی داشته باشد. حذف آلاینده‌های آلی (مثل رنگ) و یا فلزات سنگین از موارد مهم در زمینه تصفیه آب است. به دلیل رشد صنعتی شدن، آلاینده‌های فلزات سنگین در سال‌های اخیر به عنوان یک چالش جدید در صنعت تصفیه آب مطرح شده است [۱۴].

جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی جهت حذف آلاینده‌های آب از جمله فلزات سنگین می‌تواند به عنوان یک گزینه مطلوب مطرح باشد [۱۵-۱۹]. فلیکس (Felix) و همکاران از جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی با منومر متاکریلیک اسید (MAA) برای حذف کادمیم استفاده نمودند [۲۰]. نتایج آنها حداکثر ظرفیت جذب $84/75 \text{ mg/g}$ را با ایزوترم لانگمویر نشان داد. ولمپینی (Velempini) و همکاران از یک نوع سلولز عامل‌دار شده برای ساخت جاذب نقش گذاری ملکولی استفاده نمودند تا فلز سنگین جیوه را از آب جدا کنند [۲۱]. آنها بیان نمودند که قابلیت گزینش پذیری خوبی برای جاذب سنتز شده در حذف فلز جیوه وجود دارد و ظرفیت جذب در حدود 80 mg/g با استفاده از رابطه لانگمویر گزارش شد. در تحقیق دیگری، از جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی بر پایه منومر متاکریلیک اسید در کنار لیگاند EDTA و حلال متانول برای حذف

مس استفاده شد [۲۲]. نتایج این تحقیق نشان داد که قابلیت جذب گزینشی خوبی برای حذف یون مس در کنار یون‌های دیگری از جمله منگنز و روی وجود دارد. در مجموع بررسی منابع نشان می‌دهد که جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی، یک جاذب نوین بوده و روند رو به رشدی در تحقیقات دارد. همچنین استفاده از این نوع جاذب در حذف فلزات سنگین در سال‌های اخیر و به تازگی مد نظر محققان واقع شده و از این حیث جای خالی تحقیقات در زمینه حذف فلزات سنگین به کمک جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی احساس می‌شود [۲۳]. از این رو در این مقاله، ساخت جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی بر پایه منومر متاکریلیک اسید جهت حذف یون نیکل مورد بررسی قرار گرفته است. جهت جدایش راحت‌تر این جاذب از محیط‌های آبی، سنتز ساختار هسته پوسته مغناطیسی بر پایه مگنتیت (Fe_3O_4) و پوسته سیلیکا (SiO_2) انجام شد و به عنوان پایه‌ای برای جاذب پلیمری نقش گذاری استفاده شد. از نوآوری‌های این تحقیق می‌توان به ظرفیت جذب بالا، سرعت جذب عالی و انتخاب گزینشی این جاذب در مقایسه با سایر جاذب‌های مشابه اشاره کرد. همچنین قابلیت مغناطیسی این جاذب این امکان را می‌دهد که جدا کردن جاذب استفاده شده با اعمال میدان مغناطیسی در صنایع مختلف امکان پذیر باشد که این امر از دیگر تفاوت‌های این تحقیق با کارهای مشابه محسوب می‌شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد:

تمامی مواد مورد استفاده در درجه تجزیه‌ای و بدون خالص‌سازی اضافی و از شرکت‌های آلدریچ و مرک خریداری شدند. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات سنتزی با بکارگیری دستگاه Shimadzu FTIR 8300 (شرکت شیمادزو ژاپن) انجام گرفت. به منظور تعیین نوع و ساختار بلورین نمونه‌ها از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و دستگاه Bruker AXS D8 (شرکت بروکر آلمان) با تابش $Cu\ K\alpha$ ($\lambda = 1.5418$) استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) با استفاده از دستگاه فیلیپس XL-30ESEM و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با دستگاه میکروسکوپ انتقال الکترونی فیلیپس EM208 (ساخت کشور هلند) با افزایش ولتاژ ۱۰۰ کیلو ولت انجام گرفت. بدین منظور با ارتعاش فراصوت، نانوذرات سنتزی در اتانول پخش شدند و سپس یک قطره از امولسیون روی شبکه مسی پوشش داده با کربن برای آنالیز TEM قرار گرفت. پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (Philips) به منظور تعیین نوع عناصر انجام گرفت. از دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) مدل Meghnatis Daghig Kavir CO. (ساخت کشور ایران) به منظور بررسی و ارزیابی خواص مغناطش نانوذرات استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$:

برای ساخت نانوذرات آهن (مگنتیت Fe_3O_4) از روش هم‌رسوبی استفاده شد. بدین ترتیب که به مخلوطی از $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۱/۳ گرم، ۴/۸ میلی‌مول)، $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (۰/۹ گرم، ۴/۵ میلی‌مول) و پلی‌وینیل الکل به عنوان فعال کننده سطح (۱ گرم، PVA15000)، ۱۵ میلی‌لیتر آب اضافه شد و مخلوط حاصل در دمای $80^\circ C$ به مدت ۳۰ دقیقه تحت چرخش مکانیکی و تحت گاز نیتروژن قرار گرفت. سپس ۱ مول بر لیتر هگزامتیلن

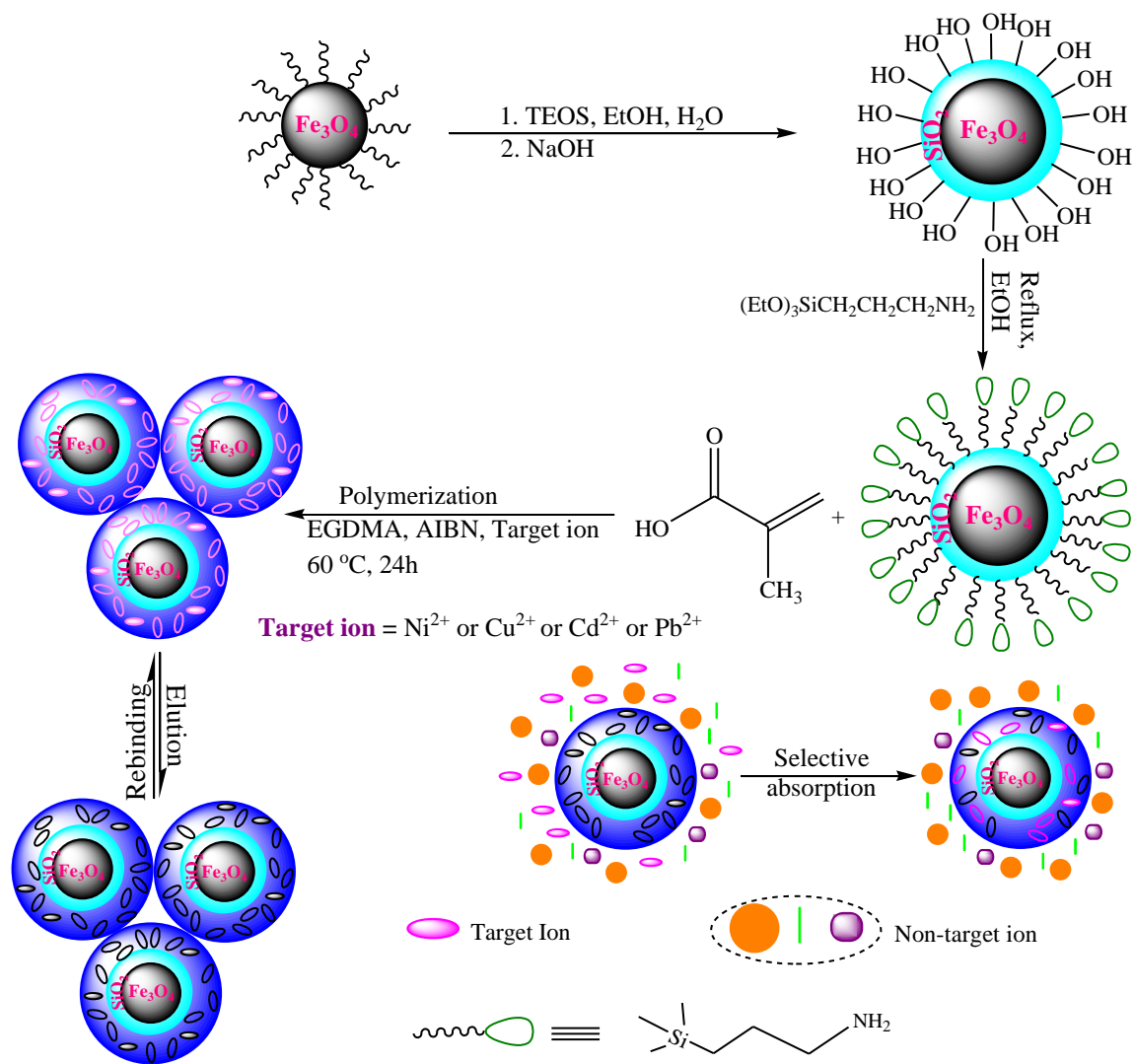
تتراآمین به صورت قطره قطره و با چرخش مکانیکی شدید به مخلوط افزوده شد تا زمانی که pH به ۱۰ برسد. سپس مخلوط حاصل در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت گرم شد و جامد سیاه سنتزی چندین مرتبه با اتانول شسته و در نهایت به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. روش استوبر برای سنتز ساختار هسته/پوسته مگنتیت سیلیکا استفاده شد. در این روش ابتدا به مخلوطی از ۰,۵ گرم Fe_3O_4 و تتراآتوکسی سیلان (۰,۲ میلی‌لیتر) ۵۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و سپس ۵ میلی‌لیتر سود ۱۰٪ وزنی قطره قطره و به آهستگی به آن افزوده شد. سپس مخلوط حاصل در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. در ادامه نانوذرات سنتزی $Fe_3O_4@SiO_2$ با بکارگیری یک مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با آب و اتانول شسته شد. در نهایت نانوذرات به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید [۱].

۲-۳- سنتز نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با ۳-آمینوپروپیل(تری-آتوکسی) سیلان ($Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$):

به منظور اتصال بین ساختار هسته - پوسته مغناطیسی با پلیمر از ماده ۳-آمینو پروپیل (تری اتوکسی) سیلان استفاده شد. به ۵ میلی‌لیتر اتانول، ۰,۲۵ میلی‌لیتر ۳-آمینوپروپیل(تری‌آتوکسی) سیلان (۱ میلی‌مول) و ۰,۵ گرم نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ اضافه شد و این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در شرایط رفلکس تحت چرخش مکانیکی قرار گرفت. نانوذرات حاصل با استفاده از یک مگنت مغناطیسی جداسازی و چندین مرتبه با اتانول و آب به منظور حذف گونه‌های واکنش نداده شسته شد. در نهایت این نانوذرات به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد [۱].

۲-۴- سنتز نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ عامل‌دار شده با مولکول‌های پلیمری نقش‌گذاری شده ($Fe_3O_4@SiO_2-MIPs$):

به مخلوط ۱ میلی‌لیتر متاکریلیک اسید (MAA) به عنوان مونومر، یون هدف نیکل (Ni^{2+}) و ۱ گرم نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$ ، ۱۰ میلی‌لیتر استونیتریل (CH_3CN) اضافه شد. سپس مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در معرض امواج فراصوت قرار داده شد و در نهایت به منظور تشکیل کمپلکس مونومر-قالب به مدت ۱۲ ساعت در یک محیط تاریک قرار گرفت. سپس ۰,۲ گرم آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) و ۷/۶ میلی‌لیتر اتیلن دی‌گلیکول دی‌متیل آکریلات (EGDMA) به عنوان اتصال‌دهنده به مخلوط افزوده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۲ ساعت به منظور تکمیل فرآیند پلیمریزاسیون رادیکالی تحت چرخش مکانیکی و گاز نیتروژن قرار گرفت. در ادامه جهت حذف یون هدف نیکل (Ni^{2+}) از ساختار، پلیمر نقش‌گذاری شده با مخلوط استیک اسید/متانول (۲:۸ حجمی/حجمی) شسته شد. این نانوذرات سنتزی سپس در دمای ۷۰ درجه سانتی-گراد و تحت شرایط خلأ خشک گردید تا در نهایت جاذب پلیمری نقش‌گذاری ملکولی $Fe_3O_4@SiO_2-MIPs$ تولید گردد. سنتز مرحله به مرحله نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2-MIPs$ در شکل ۱ نشان داده شده است. همچنین سنتز نانوذرات عامل‌دار شده با مولکول‌های پلیمری بدون نقش‌گذاری ملکولی ($Fe_3O_4@SiO_2-NIPs$) (غیاب یون هدف) مطابق با روش سنتز ($Fe_3O_4@SiO_2-MIPs$) انجام گرفت.



شکل ۱. طرحواره سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ عامل دار شده با مولکول های پلیمری نقش گذاری شده.

Fig 1. Schematic of the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles functionalized with imprinted polymer molecules.

۲-۵- نحوه انجام آزمون های جذب :

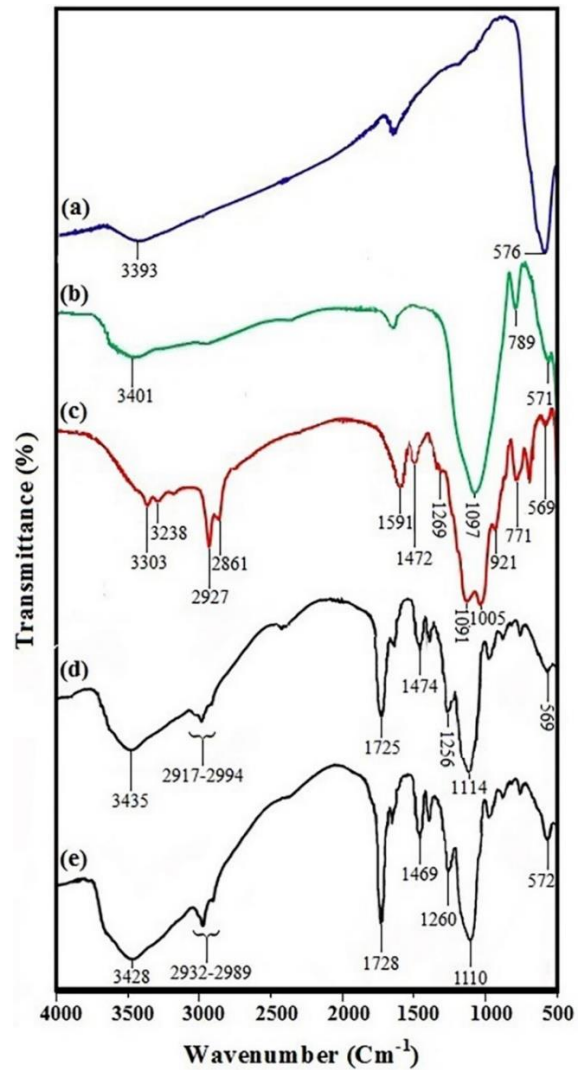
آزمون های جذب به صورت ناپیوسته (بیچ) و برای بررسی عوامل مختلف نظیر مقدار جاذب، pH و غلظت اولیه انجام شد. پس از طی زمان هر آزمون، نمونه با استفاده از مگنت از محلول جدا شد و میزان غلظت باقیمانده یون نیکل در محلول با استفاده از دستگاه پلاسما ی جفت شده القایی (ICP) اندازه گیری شد. برای بررسی فرآیند، سازوکار و بر هم کنش های جذبی از آزمون های ایزوترم و سینتیک استفاده شد. آزمون های جذب ایزوترم در دمای 25°C ، pH برابر ۷، مقدار جاذب 12mg ، حجم محلول 60ml ، زمان 90 دقیقه و در بازه غلظت اولیه $5-35\text{mg/l}$ انجام گرفت. برای مدلسازی ایزوترم های جذب از مدل های ایزوترم لانگمویر، فرنلیچ و دوینین-رادشکوویچ استفاده شد که معادلات و توضیحات مربوطه در بخش آزمون های ایزوترم آمده است. برای آزمون های سینتیک، شرایط جذب شامل دمای 25°C ، pH برابر ۷، مقدار جاذب 16mg ، حجم محلول

۶۰ ml و در غلظت اولیه ۲۵mg/l ثابت نگه داشته شد و برای تخمین رفتار سینتیکی از مدل‌های سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای استفاده شد. آزمون‌های نقطه بار صفر (pH_{pzc}) در بازه pH از ۳ تا ۱۱ انجام شد. بدین صورت که در ابتدا ۲۰ ml محلول ۰/۰۱ مولار NaCl در ظروف مختلف ریخته شد و با استفاده از محلول‌های ۰/۱ مولار سود یا اسید کلریدریک، مقادیر pH ظروف از ۳ تا ۱۱ تنظیم شد. سپس ۰/۱ گرم از جاذب Fe₃O₄@SiO₂-MIP به محلول‌ها افزوده گردید و پس از ۲۴ ساعت میزان pH نهایی اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث:

۳-۱- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه :

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) نانوذرات سنتزی (a, Fe₃O₄ (b, Fe₃O₄@SiO₂ (c, Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ (d, Fe₃O₄@SiO₂-MIPs (e) و Fe₃O₄@SiO₂-NIPs در شکل ۲ نشان داده شده است. حضور پیک‌ها در ناحیه حدود ۱۶۲۰ cm⁻¹ و ۳۴۰۰ cm⁻¹ اختصاص به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند O-H در نانوذرات سنتزی دارد [۲۴]. حضور پیک در ناحیه ۵۷۰ cm⁻¹ مرتبط با ارتعاشات کششی پیوند Fe-O در نانوذرات Fe₃O₄ می‌باشد [۲۵]. پس از پوشش سطحی نانوذرات Fe₃O₄ با لایه سیلیکا، حضور پیک‌ها در نواحی ۳۴۰۱ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی O-H)، ۱۰۰۰-۱۱۵۰ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si)، ۷۸۹ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی متقارن) و ۵۷۱ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی Fe-O) بر سنتز موفقیت‌آمیز نانوذرات هسته-پوسته Fe₃O₄@SiO₂ دلالت دارد (شکل ۲b) [۲۶]. برای نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ حضور پیک‌ها در نواحی ۳۲۰۰-۳۳۰۰ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی N-H)، ۲۸۶۰-۲۹۷۰ cm⁻¹، ۱۴۷۲ cm⁻¹ (ارتعاشات خمشی CH₂)، ۱۲۶۹ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی C-N)، ۱۰۹۱ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si) و ۵۶۹ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی Fe-O) مؤید سنتز موفق این مرحله از سنتز و عامل‌دار شدن جاذب است [۲۷]. حضور پیک‌های جذبی قوی در نواحی ۱۲۵۶ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی متقارن C-O)، ۱۷۲۵ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی C=O کربوکسیلی) و ۲۹۱۷-۲۹۹۴ cm⁻¹ (ارتعاشات کششی C-H، گروه‌های CH₂ و CH₃) سنتز نانوذرات هسته-پوسته Fe₃O₄@SiO₂ عامل‌دار شده با پلیمر نقش‌گذاری شده مولکولی را نشان می‌دهد (شکل ۲d). از طرف دیگر نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-MIPs و Fe₃O₄@SiO₂-NIPs به دلیل گروه‌های عاملی مشابه خصوصیات پیک‌های جذبی یکسانی را نشان می‌دهند. این نتایج مؤید عامل‌دار شدن نانوذرات Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ با مولکول‌های پلیمر نقش‌گذاری شده و کوپلیمریزاسیون MAA و EGDMA می‌باشد. این گروه‌های عاملی می‌توانند نقش مهمی در فرآیند جذب داشته باشند.

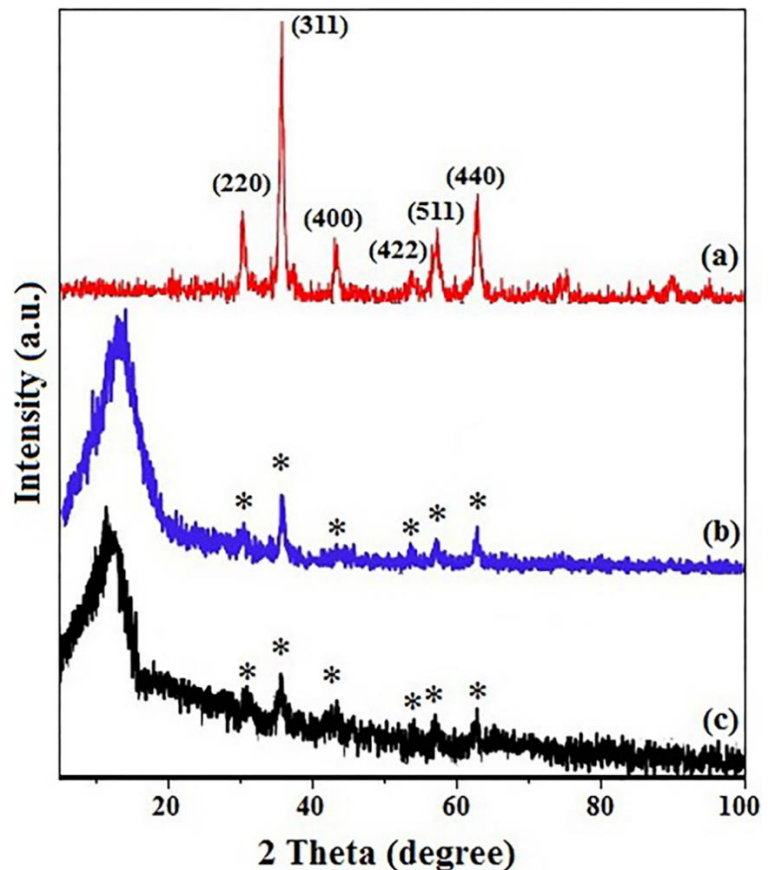


شکل ۲. طیف FTIR مربوط به (a) Fe_3O_4 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$ (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-MIPs$ و (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NIPs$.

Fig 2. FTIR spectrum of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NH_2$, d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-MIPs$ and (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-NIPs$.

۳-۲- آنالیز پراش اشعه ایکس :

به منظور بررسی ساختاری نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-MIPs$ از پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد که نتایج آن در شکل ۳ آمده است.



شکل ۳. طیف XRD نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-MIPs}$.

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

حضور پیک‌های پراش در $2\theta = 30.1^\circ$ ، 35.4° ، 43.1° ، 53.4° ، 57° و 62.6° می‌باشند و وجود نانوذرات مگنتیت بلورین را نشان می‌دهند [۲۸]. طیف XRD نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-MIPs}$ در ناحیه $20-70^\circ$ نشان می‌دهد که پیک‌های پراش و محل پیک‌ها مشابه با نانوذرات مگنتیت می‌باشد (شکل ۳b,c). این موضوع نشان‌دهنده آن است که اصلاح سطحی نانوذرات Fe_3O_4 منجر به تغییر فاز نمی‌شود [۲۹]. با پوشش سطحی نانوذرات مگنتیت و عامل‌دار کردن سطحی از شدت پیک‌ها کاسته می‌شود و در ناحیه $10-20^\circ$ یک پیک پهن مربوط به سیلیکا بی‌شکل پدیدار می‌گردد (شکل ۳b,c) [۲۶]. در شکل ۳c پیک پهن سیلیکا بی‌شکل به خاطر اثر تداخلی مولکول‌های پلیمر نقش‌گذاری و سیلیکا به زاویه‌های پایین‌تر منتقل می‌شوند. با استفاده از معادله شرر (معادله ۱) و پیک شاخص (زاویه پراش $2\theta = 35.4^\circ$ و اندیس میلر ۳۱۱) می‌توان میانگین اندازه ذرات بلورین Fe_3O_4 را محاسبه کرد [۳۰]:

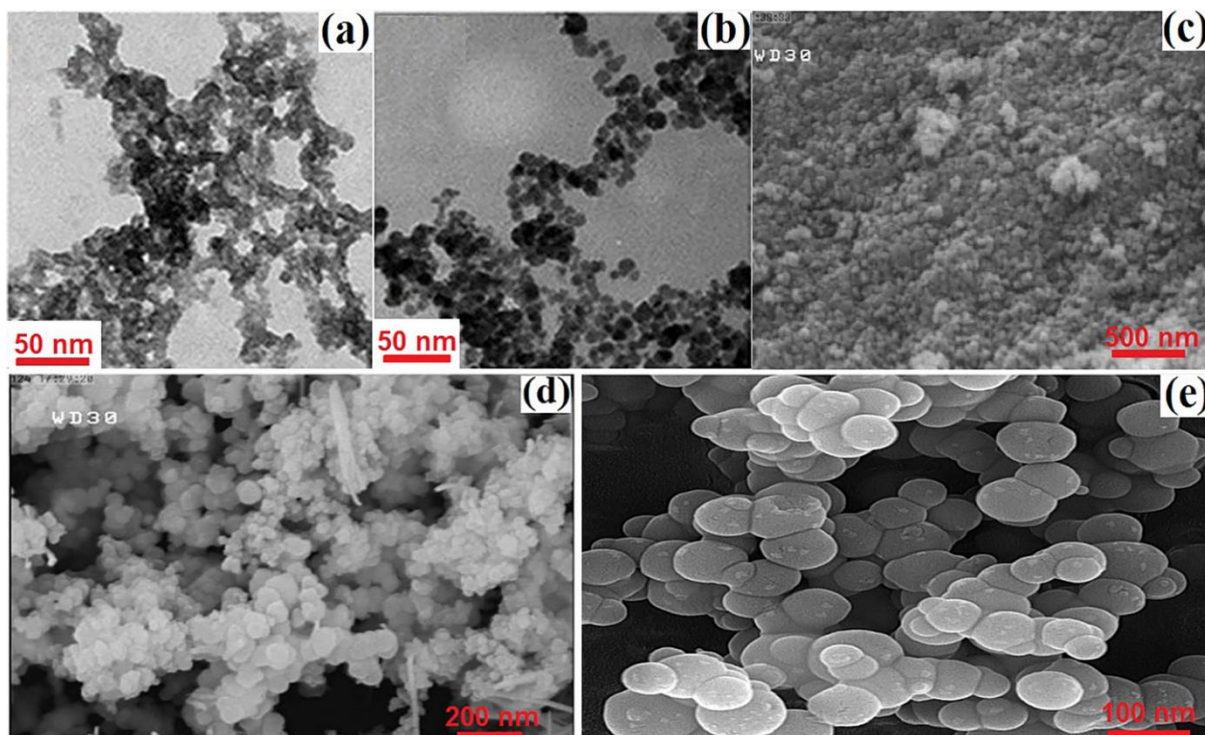
$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

در این معادله $K=0.9$ یک ثابت مشخص برای پرتو، θ زاویه براگ (Bragg angle)، λ طول موج پرتو تابشی، D اندازه ذرات بلورین و β پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع اوج پیک می‌باشد. براساس این معادله 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 ۱۱،۳۳، ۱۲،۶۴ و ۱۴،۳۲ نانومتر می‌باشد.

۳-۳- تصاویر TEM و FE-SEM نانوذرات سنتزی :

شکل ۴a تصویر TEM نانوذرات مگنتیت را نشان می‌دهد که ساختار کروی نانوذرات در شکل مشاهده می‌شود. متوسط اندازه ذرات با استفاده از نرم افزار و به صورت تقریبی تخمین زده شد که متوسط قطر ذرات در حدود ۱۲nm به دست آمد که با نتایج حاصل از معادله شرر همخوانی دارد. برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ تصویر TEM نشان‌دهنده ساختار کروی با اندازه ذرات حدود ۲۰nm می‌باشد (شکل ۴b). شکل ۴c,d,e تصاویر FE-SEM نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-MIPs}$ را نشان می‌دهد. براساس تصاویر FE-SEM (شکل‌های ۴c,d) افزایش در ابعاد نانوذرات مشاهده می‌شود که می‌تواند نشان‌دهنده پوشش نانوذرات مگنتیت با لایه سیلیکا باشد. همچنین روشن‌تر شدن رنگ نانوذرات مگنتیت پس از افزودن سیلیکا (شکل ۴d) می‌تواند دلیل دیگری بر پوشش نانوذرات مگنتیت با سیلیکا باشد. تصویر FE-SEM نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-MIPs}$ عامل‌دار شده با مولکول‌های پلیمری نقش‌گذاری شده و حضور ذرات با مورفولوژی کروی با اندازه حدود ۳۰-۴۰nm را نشان می‌دهد (شکل ۴e).

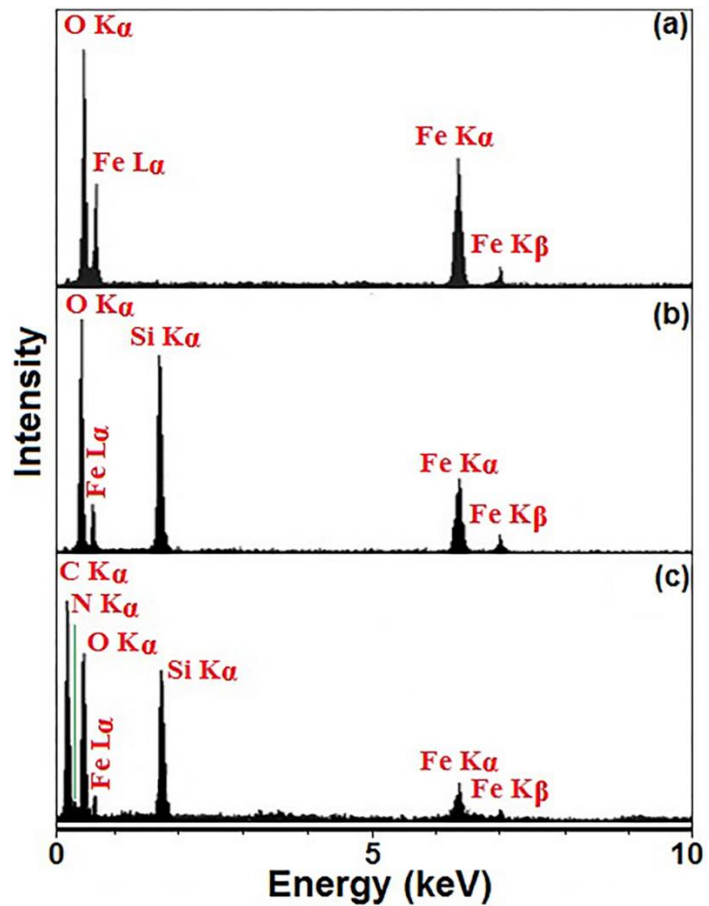


شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نانوذرات (a) Fe_3O_4 و (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نانوذرات (c) Fe_3O_4 ، (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ و (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-MIPs}$.

Fig 4. TEM images for a) Fe_3O_4 and b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles and SEM images for (c) Fe_3O_4 ، d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ and e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-MIPs}$ nanoparticles.

۳-۴- پراش انرژی اشعه ایکس (EDX):

شکل ۵a طیف EDX نانوذرات مگنتیت را نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به عناصر اکسیژن و آهن در نانوذرات Fe_3O_4 مشخص می‌باشند. وجود عناصر سیلیسیم، اکسیژن و آهن در طیف EDX نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ در شکل ۵b نمایان می‌باشد و وجود پیک Si با شدت بیشتر نسبت به پیک Fe، پوشش سطحی نانوذرات Fe_3O_4 با سیلیکا را تأیید می‌کند. حضور پیک‌های مرتبط با عناصر C، N، Si، O، Fe در طیف EDX نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs، مؤید پوشش سطحی نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ با MMIPs می‌باشد (شکل ۴c).

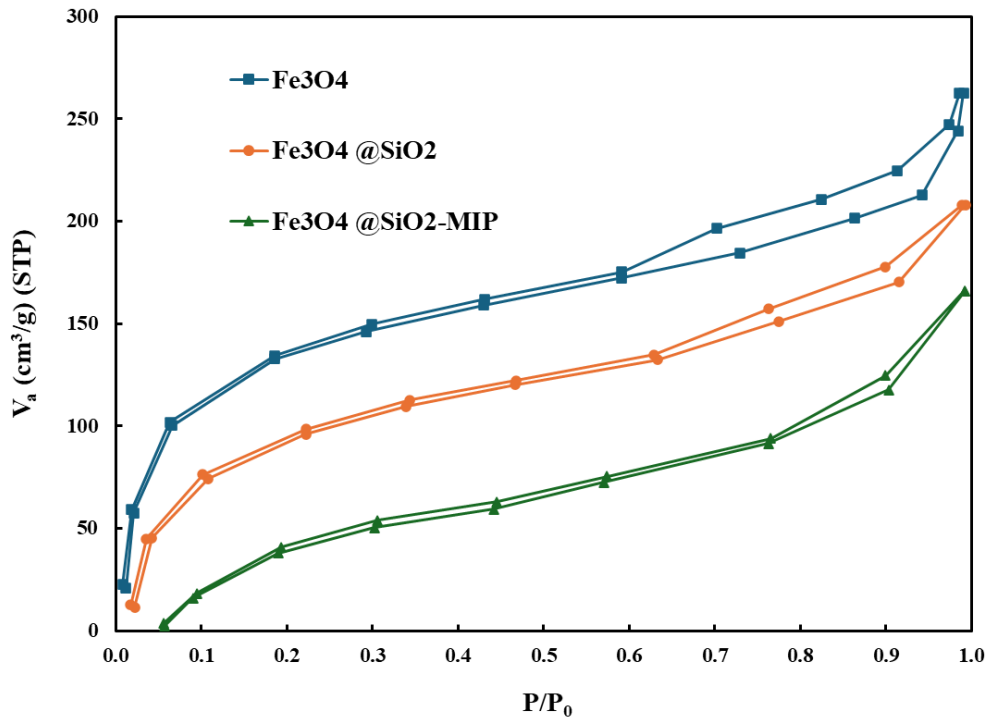


شکل ۵. طیف EDX نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs.

Fig 5. EDX spectra of a) Fe_3O_4 , b) $Fe_3O_4@SiO_2$ and c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs.

۳-۵- ایزوترم‌های جذب نیتروژن (BET):

به منظور بررسی و ارزیابی سطح ویژه و تخلخل ساختارهای نانوذرات سنتزی از آنالیز جذب-واجذب نیتروژن (BET) استفاده شد. در شکل ۶ نمودارهای آزمون جذب - واجذب نیتروژن برای سه نمونه Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs نشان داده شده است. میزان افزایش در جذب نیتروژن در فشار نسبی های پایین مشاهده می‌شود.



شکل ۶. نمودارهای جذب-واجذب نیتروژن برای نمونه های Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs.

Fig 5. N_2 adsorption-desorption isotherms of Fe_3O_4 , $Fe_3O_4@SiO_2$ and $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs.

خروجی منحنی های ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن در جدول ۱ نشان داده شده است. براساس این آنالیز مقدار سطح ویژه برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs به ترتیب برابر با ۴۳۰، ۳۴۳، ۳۶۳، ۶ m^2/g می باشد. همان طور که مشاهده می شود، بعد از افزودن اجزاء مختلف شامل سیلیس و در ادامه جاذب پلیمری، میزان سطح ویژه کاهش یافته است. این موضوع به دلیل آن است که با بزرگتر شدن ذره، میزان سطح ویژه کاهش دارد. البته میزان سطح ویژه برای جاذب پلیمری قالب ملکولی همچنان در محدوده بالا و مناسب فرآیند جذب است.

جدول ۱. خصوصیات ساختاری و سطح ویژه نانوذرات سنتزی Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs.

Table1. Structural and surface area characteristics of synthetic Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ and $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs nanoparticles.

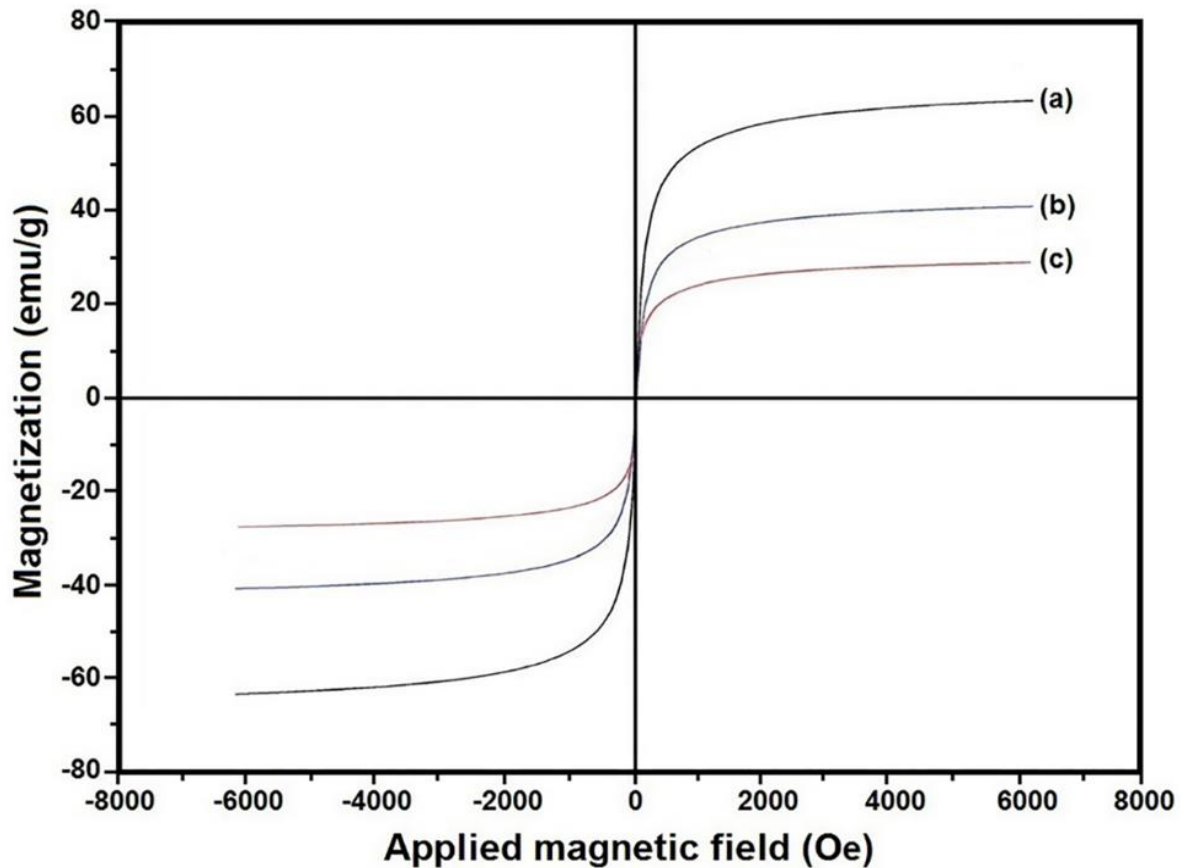
Adsorbent	Crystal structure type	Active surface area (m^2/g) ^a	Magnetite particle size (nanometers) ^b
Fe_3O_4	Cubic spinel	480	11.33
$Fe_3O_4@SiO_2$	Cubic spinel	430.3	12.64
$Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs	Cubic spinel	363.6	14.32

a) specific surface area calculated by the BJH method.

b) Magnetite particle size calculated by the Scherrer equation.

۳-۶- مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM)

از مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) به منظور بررسی و ارزیابی خواص مغناطیسی نانوذرات سنتزی استفاده شد که نتایج آن در شکل ۷ مشاهده می‌گردد.



شکل ۷. آنالیز VSM نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $Fe_3O_4@SiO_2$ و (c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs.

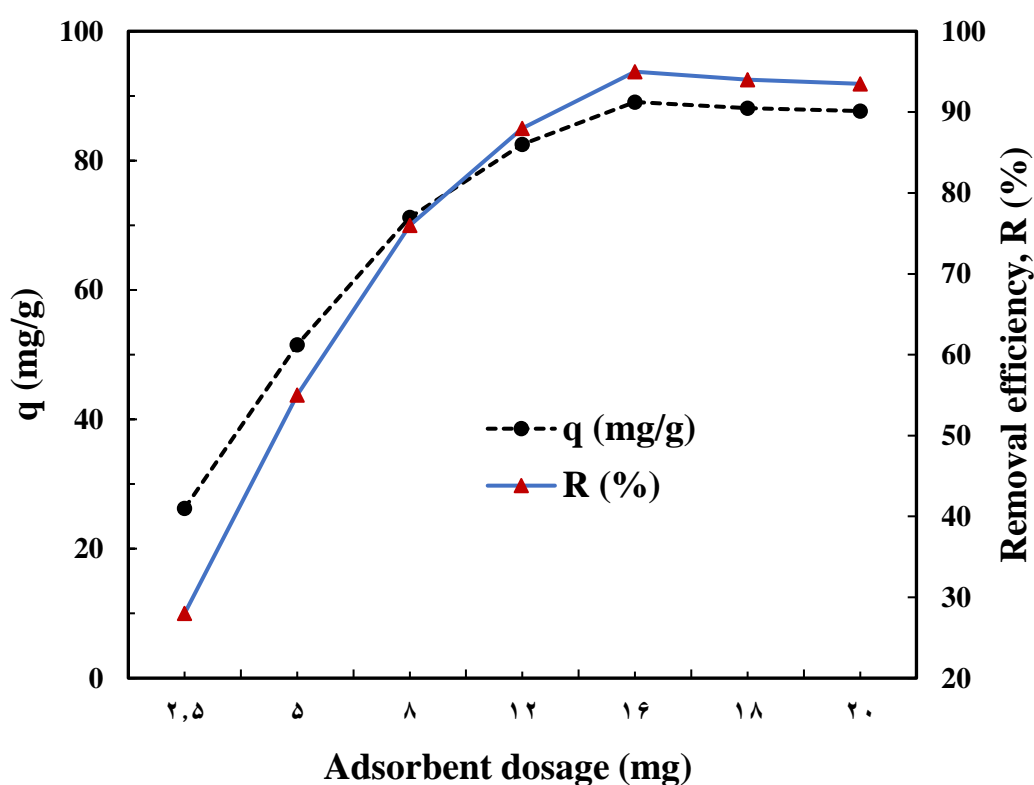
Fig 7. VSM analysis of a) Fe_3O_4 nanoparticles, b) $Fe_3O_4@SiO_2$ and c) $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs.

نتایج حاکی از آن است که برای نانوذرات Fe_3O_4 ، $Fe_3O_4@SiO_2$ و $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs مقدار مغناطش اشباع به ترتیب برابر با ۶۴، ۴۰، ۳۷ و ۲۷، ۳ emu/g می‌باشد. براساس نمودارهای شکل ۷ با افزایش عامل دار شدن نانوذرات مگنتیت با سیلیکا و پلیمر نقش‌گذاری شده مقدار مغناطش اشباع کاهش می‌یابد. با این وجود نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2$ -MIPs همچنان خواص مغناطیسی قابل توجهی را از خود نشان داده و قابلیت جداسازی از محلول با بکارگیری یک میدان مغناطیسی را دارا می‌باشد.

۳-۷- تأثیر مقدار جاذب :

یکی از عوامل مهم در فرآیند جذب، مقدار جاذب است. میزان موثر و بهینه جاذب می‌تواند بر روی برهم کنش بین سایت‌های جذب سطح جاذب و یون‌های فلزات سنگین موثر باشد. در شکل ۸ تأثیر مقدار جاذب

بر میزان ظرفیت جذب و درصد حذف برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی در شرایط pH برابر ۷، زمان ۳۰ دقیقه، حجم محلول ۶۰ ml و دمای محیط نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش میزان جاذب، ظرفیت جذب نیکل توسط جاذب پلیمری افزایش می یابد. بیشترین میزان ظرفیت جذب در ۱۶ mg از جاذب رخ داده است. اما بعد از این مقدار، ظرفیت جذب روند کاهشی را نشان داده است. از آنجایی که بعد از مقدار ۱۶ mg، میزان بازده جذب تفاوت چندانی ندارد، با افزایش میزان جاذب (mg)، ظرفیت جذب که در واحد جرم جاذب تعریف می شود (mg/g)، کمی کاهش نشان داده است. همچنین با افزایش میزان جاذب در مقادیر بالا امکان توده ای شدن (agglomeration) ذرات جاذب وجود دارد که موجب کاهش سطح تماس و کاهش ظرفیت جذب می گردد [۳۱؛ ۳۲].



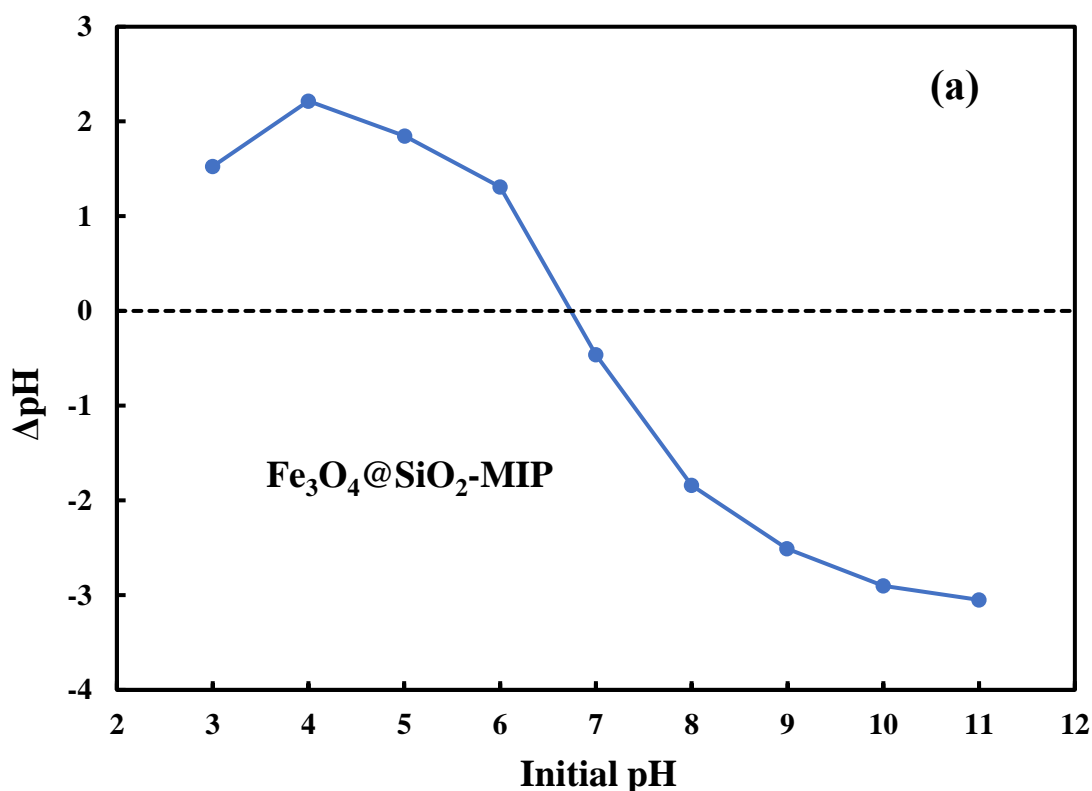
شکل ۸. تأثیر مقدار جاذب بر ظرفیت جذب و درصد حذف برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی.

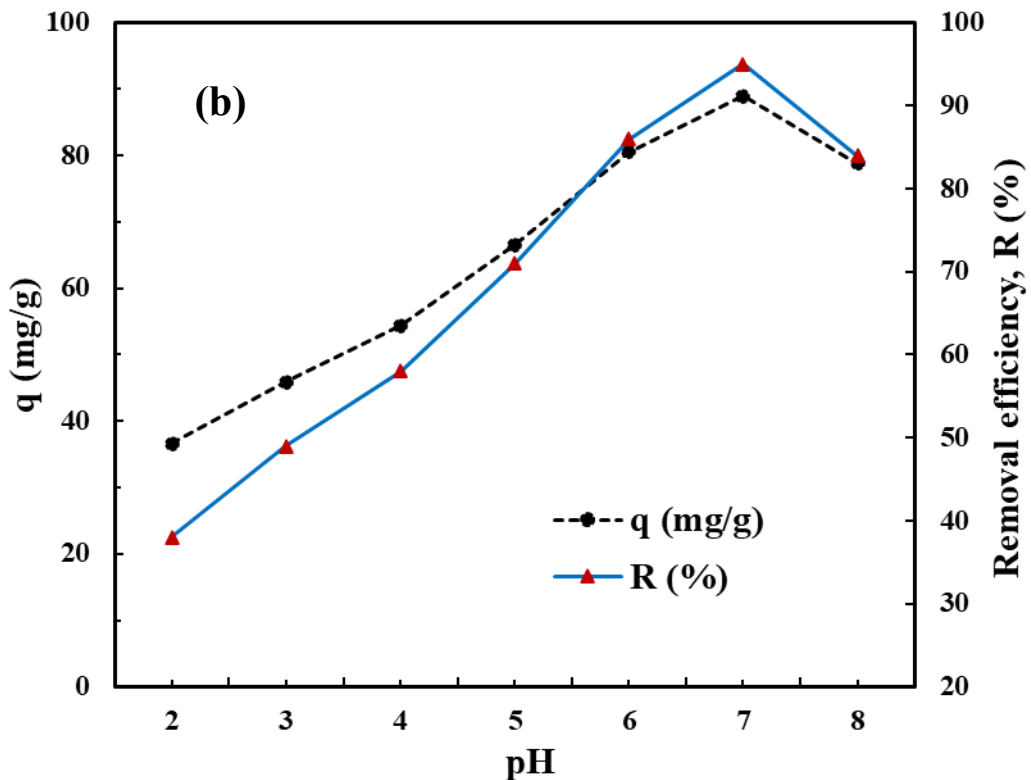
Fig 8. The effect of adsorbent dosage on the adsorption capacity and removal efficiency of molecularly imprinted polymeric adsorbent.

۳-۸- تأثیر میزان pH :

اندازه گیری نقطه بار صفر (pH_{PZC}) نقش مهمی در عملکرد جاذب دارد و معیاری از بار سطحی جاذب است. در شکل ۹a میزان تغییرات pH محلول پس از در معرض قرارگیری جاذب بر حسب pH اولیه محلول نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که نقطه بار صفر (pH_{PZC}) برای جاذب Fe₃O₄@SiO₂-MIP در حدود ۶/۷۵ اتفاق می افتد. میزان pH محلول نقش بسزایی در فرآیند جذب ایفا می کند. تأثیر میزان pH محلول

(محدوده ۲ تا ۸) بر ظرفیت جذب و درصد حذف یون نیکل توسط جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی در شکل ۹b نشان داده شده است. آزمون‌های تأثیر pH در دمای محیط، میزان غلظت اولیه ۲۵ mg/l، مقدار جاذب ۱۶ mg و زمان آزمون ۳۰ دقیقه و حجم محلول ۶۰ ml صورت گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان pH از ۲ تا ۷، ظرفیت جذب نیکل توسط جاذب افزایش یافته است. در مقادیر pH های پایین، غلظت H^+ در محیط زیاد بوده و به نوعی برای جذب یون‌های Ni^{+2} بر سطح جاذب مزاحمت ایجاد می‌کنند [۳۲]. در pH های بالای ۷ نیز به دلیل تشکیل هیدروکسید نیکل و رسوب دادن آن، میزان جذب کاهش می‌یابد که در شکل نیز مشاهده می‌شود. بهترین میزان جذب فلز نیکل در pH برابر ۷ برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی اتفاق افتاده است که در مقالات مشابه نیز این مقدار اشاره شده است [۳۳].



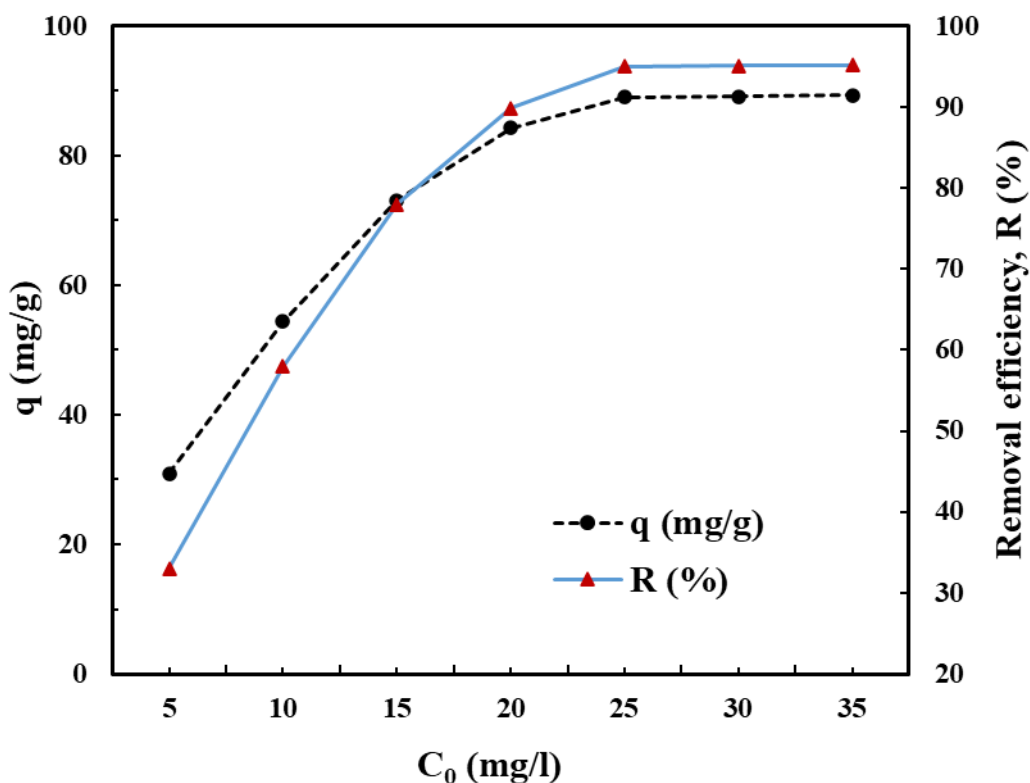


شکل ۹. (a) نقطه شارژ صفر و (b) تأثیر pH بر ظرفیت جذب و درصد حذف برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی.

Fig 9. a) point of zero charge (pH_{PZC}) and b) Effect of pH on the adsorption capacity and removal efficiency of molecularly imprinted polymeric adsorbent

۳-۹- تأثیر غلظت اولیه :

در شکل ۱۰ تأثیر غلظت اولیه آلاینده نیکل بر ظرفیت جذب و درصد حذف برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی نشان داده شده است. شرایط جذب در pH برابر ۷، زمان ۳۰ دقیقه، دمای محیط، مقدار جاذب mg ۱۶ و حجم محلول ml ۶۰ ثابت نگه داشته شده است. همان طور که مشاهده می گردد با افزایش میزان غلظت اولیه آلاینده، میزان ظرفیت جذب جاذب افزایش یافته است. این امر بدان علت است که با افزایش غلظت اولیه آلاینده، نیروی محرکه و اختلاف پتانسیل شیمیایی بیشتری برای جذب وجود دارد. همان طور که در شکل مشاهده می گردد تا غلظت $C_0=25 \text{ mg/l}$ افزایش خوبی در ظرفیت جذب وجود دارد و بعد از این مقدار، میزان ظرفیت جذب تقریباً ثابت می ماند. از مقدار غلظت اولیه 25 mg/l در عمل سایت های فعال جذب بر روی سطح جاذب اشباع شده و مکان های در دسترس برای جذب یون نیکل کاهش می یابد که منجر به ثابت شدن میزان جذب می شود [۳۴].

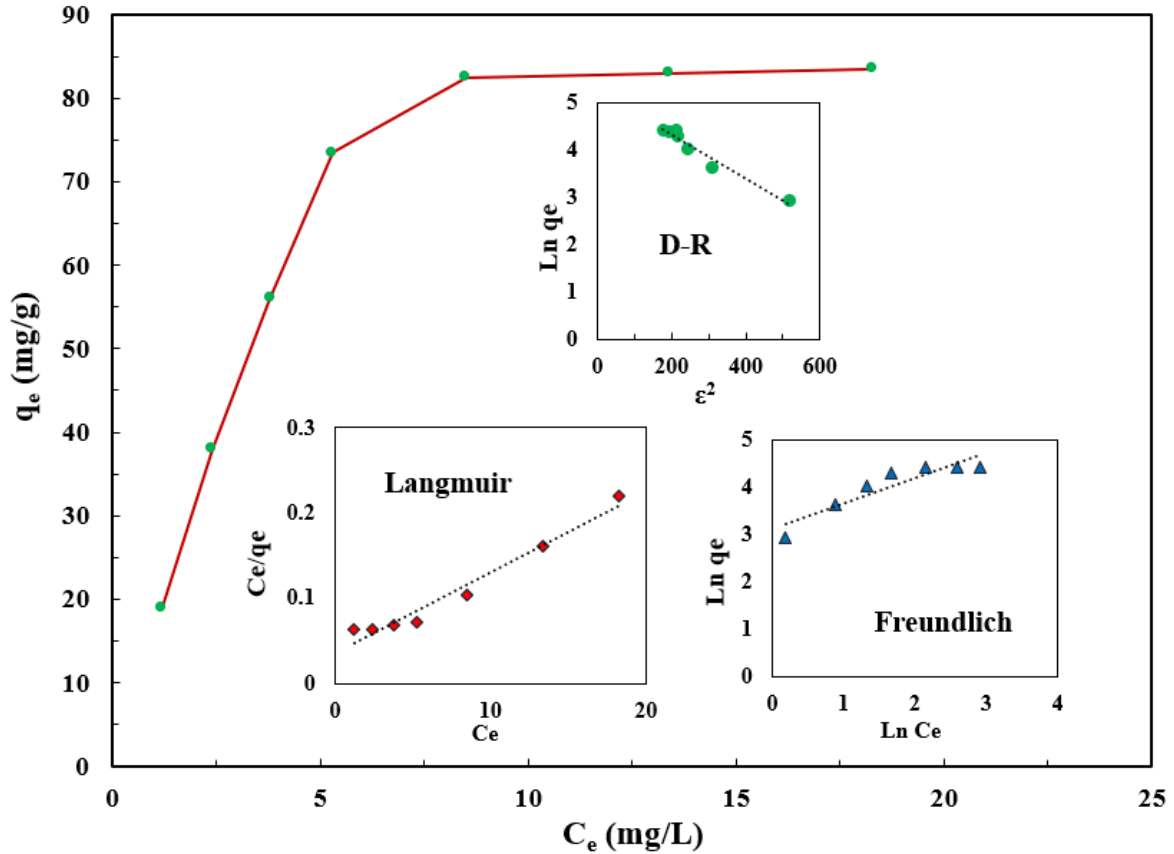


شکل ۱۰. تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر ظرفیت جذب و درصد حذف برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی.

Fig 10. The effect of initial pollutant concentration on the adsorption capacity and removal efficiency of molecularly imprinted polymeric adsorbent.

۳-۱۰- آزمون های ایزوترم:

آزمون های ایزوترم برای بررسی ارتباط و بر هم کنش های جذبی بین جاذب و آلاینده استفاده می شود. آزمون های جذب ایزوترم در دمای 25°C ، pH برابر ۷، مقدار جاذب 12 mg ، حجم محلول 60 ml ، زمان 90 دقیقه و در بازه غلظت اولیه $5-35\text{ mg/l}$ انجام گرفته است. در شکل ۱۱ نمودار ایزوترم برای جذب نیکل توسط جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود تا مقدار غلظت تعادلی (C_e) حدود $8/5\text{ mg/l}$ (مقدار C_0 متناظر برابر 25 mg/l) مقادیر تعادلی جذب (q_e) افزایش یافته و بعد از تقریباً ثابت مانده است.



شکل ۱۱. نمودار ایزوترم جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی برای حذف نیکل و منحنی های ایزوترم لانگمویر، فرندلیچ و دوبنین-رادشکوویچ (D-R) مربوطه

Fig 11. Isotherm diagram of molecular imprinted polymer adsorbent for nickel removal and corresponding Langmuir, Freundlich and Dubinin - Radushkevich (D-R) isotherm curves

در شکل ۱۱ همچنین نمودارهای ایزوترم های لانگمویر، فرندلیچ و دوبنین-رادشکوویچ نیز نشان داده شده است. برای مدلسازی ایزوترم های جذب مدل های معروف لانگمویر (معادله ۲)، فرندلیچ (معادله ۳) و دوبنین-رادشکوویچ (معادلات ۴ و ۵) پرکاربرد بوده و روابط آن به شکل زیر است [۳۵]:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_1 \cdot C_e}{1 + k_1 \cdot C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_f (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2 \quad (4)$$

$$\epsilon = RT \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (5)$$

که در این روابط، k_l (l/mg) ثابت معادله ایزوترم لانگمویر، q_m (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب، C_e (mg/l) غلظت تعادلی، q_e (mg/g) ظرفیت جذب تعادلی، K_f ثابت ایزوترم فرندلیچ، n توان رابطه غیرخطی فرندلیچ، β ثابت دوبنین-رادشکوویچ (mol^2/kJ^2)، R ثابت گازها ($8/314 \text{ J/mol/K}$) و T دما (K) است. منطبق سازی (fitting) داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فرندلیچ و دوبنین-رادشکوویچ در شکل ۱۱ نشان داده شده و مشخصه‌های محاسبه شده از مدل‌ها در جدول ۲ آمده است. مقادیر R^2 نشان می‌دهد که داده‌های آزمایشگاهی با مدل ایزوترم لانگمویر تطابق بهتری دارد و نشان می‌دهد که عمده جذب به صورت تک لایه (monolayer) در سطح جاذب صورت گرفته است [۳۵؛ ۳۶]. ماکزیمم ظرفیت جذب محاسبه شده با مدل لانگمویر برای جاذب پلیمری نقش گذاری یونی $105/26 \text{ mg/g}$ تخمین زده شد که ظرفیت جذب قابل قبولی برای حذف نیکل می‌باشد.

جدول ۲: مشخصه‌های محاسبه شده از مدل‌های ایزوترم لانگمویر، فرندلیچ و دوبنین-رادشکوویچ برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی.

Table 2. Parameters calculated from Langmuir, Freundlich and Dubinin - Radushkevich isotherm models for molecularly imprinted polymer adsorbent.

Isotherm	Parameters	Value
Langmuir	q_m (mg/g)	105.26
	K_l (l/mg)	0.2691
	R^2	0.9655
Freundlich	n	1.8822
	K_f (mg/g). $(\text{l/mg})^{1/n}$	22.98
	R^2	0.8456
Dubinin - Radushkevich (D-R)	q_m (mg/g)	101.17
	β (l/mg)	0.0046
	R^2	0.9582

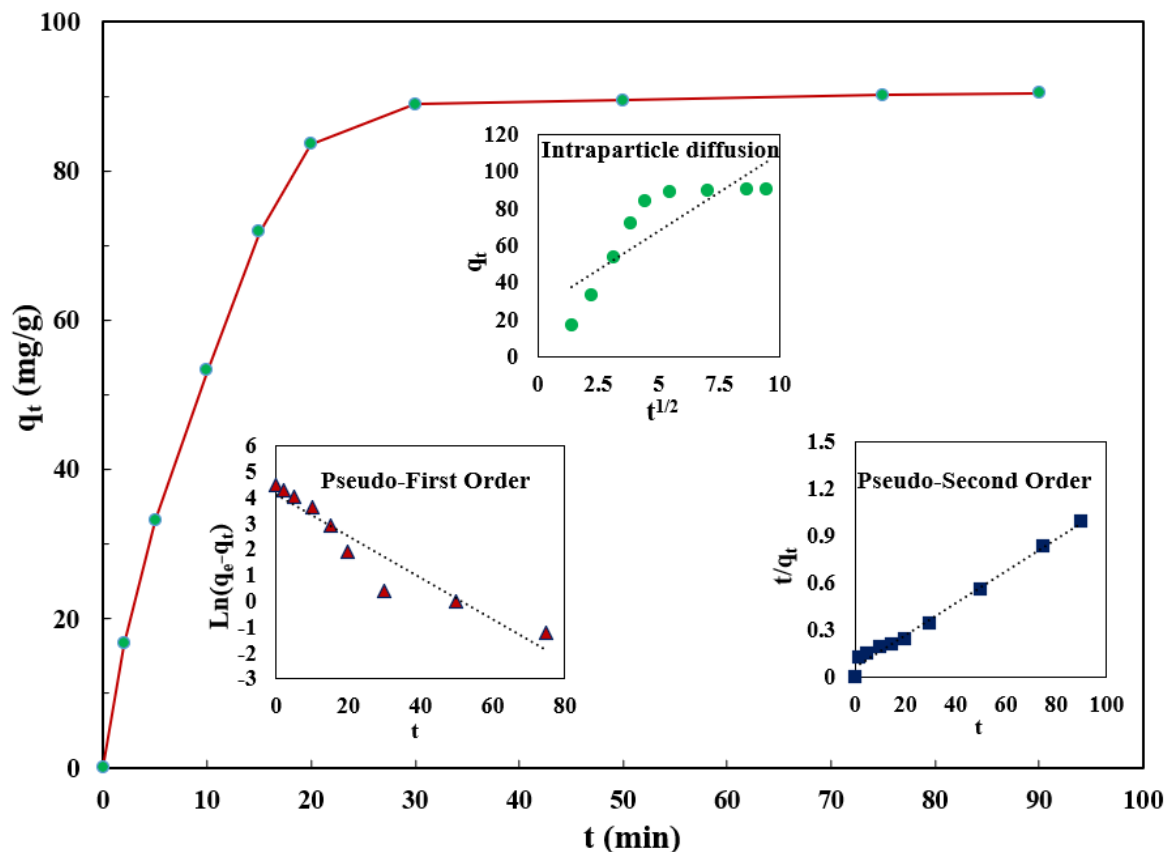
با توجه به نتایج معادلات ایزوترم، می‌توان مشاهده کرد که بعد از معادله لانگمویر، داده‌های آزمایشگاهی با مدل ایزوترم دوبنین-رادشکوویچ هم تطابق خوبی دارند. از اینرو برای آنکه بحث انرژی و ترمودینامیک جذب نیز مورد بررسی قرار گیرد از بخش سوم معادله دوبنین-رادشکوویچ (معادله ۶) برای محاسبه انرژی جذب استفاده شد:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (6)$$

که در این معادله E انرژی آزاد متوسط (KJ/mol) می‌باشد. با استفاده از این رابطه انرژی آزاد متوسط جذب جهت حذف نیکل به میزان $10/41 \text{ KJ/mol}$ بدست آمد. وقتی میزان انرژی آزاد متوسط جذب در محدوده $8-16 \text{ KJ/mol}$ باشد، نشان از واکنش شیمیایی و به نوعی وجود جذب از نوع شیمیایی است [۳۷].

۳-۱۱- آزمون‌های سینتیک :

میزان جذب نیکل توسط جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی بر حسب زمان در شکل ۱۲ نشان داده شده است. شرایط جذب شامل دمای 25°C ، pH برابر ۷، مقدار جاذب 16mg ، حجم محلول 60ml و در غلظت اولیه 25mg/l ثابت نگه داشته شده است. همان طور که در شکل مشاهده می‌شود در ۳۰ دقیقه اول، جذب با سرعت زیاد انجام شده و بعد از آن تقریباً روند ثابتی در ظرفیت جذب وجود دارد. در زمان‌های اولیه جذب، میزان مکان‌های اشغال نشده روی سطح جاذب بیشتر است و از این رو سرعت جذب بالا می‌باشد. اما با گذشت زمان و اشغال شدن مکان‌های فعال جذب بر روی سطح جاذب، حالت تعادلی در جذب ایجاد شده و روند جذب افزایشی را نشان نمی‌دهد. به علاوه یون‌های نیکل جذب شده بر روی سطح جاذب، نسبت به سایر یون‌های آزاد در محلول حالت دافعه الکترواستاتیکی ایجاد می‌کنند و در نهایت بعد از گذشت زمان، روند تغییرات ظرفیت جذب ثابت می‌شود [۳۵؛ ۳۸؛ ۳۹].



شکل ۱۲. نمودار تغییرات ظرفیت جذب بر حسب زمان برای حذف نیکل توسط جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی به همراه مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای.

Fig 12. Adsorption capacity versus time for nickel removal by molecular imprinted polymer adsorbent along with pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion kinetic models.

مدلهای سینتیکی شبه درجه اول (معادله ۷)، شبه درجه دوم (معادله ۸) (فرم غیرخطی) و نفوذ درون ذره‌ای (معادله ۹) برای تخمین رفتار سینتیکی جاذب استفاده شد [۳۵؛ ۴۰]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (7)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (8)$$

$$q_t = K_{id} t + C_{id} \quad (9)$$

که در این روابط، K_1 ، K_2 و K_{id} به ترتیب ثوابت مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای هستند و C_{id} ثابت معادله سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای می‌باشد. همچنین نمودارهای معادلات سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی در شکل ۱۲ نشان داده شده است. معادله نفوذ درون ذره‌ای نشان می‌دهد که در لحظات اولیه میزان سرعت جذب بالا می‌باشد، اما پس از گذشت زمان میزان جذب کم شده و در نهایت پایدار می‌شود. میزان پایین بودن R^2 برای مدل نفوذ درون ذره‌ای هم دلالت بر آن دارد که نفوذ یون نیکل به سطح و درون جاذب به عنوان سازوکار کنترلی فرآیند جذب نیست [۴۱]. مشخصه‌های حاصله از این معادلات که از اطلاعات آزمایشگاهی حاصل شده است، در جدول ۳ ارائه شده است. مقادیر ضریب تعیین (R^2) نشان می‌دهد که داده‌های آزمایشگاهی با مدل سینتیک شبه درجه دوم تطابق بهتری دارد که نشان دهنده این است که سازوکار غالب جذب به صورت الکترواستاتیک و جذب شیمیایی است [۳۵؛ ۴۲؛ ۴۳]. با توجه به محاسبات و نتایج مدل‌های مختلف سینتیک و ایزوترم می‌توان در مجموع بیان کرد که سازوکار اصلی جذب از طریق برهم کنش شیمیایی می‌باشد. وجود گروه‌های عاملی در سطح جاذب در این نوع سازوکار تعیین کننده است که گروه‌های عاملی بر سطح جاذب در نتایج FTIR به خوبی تأیید گردید.

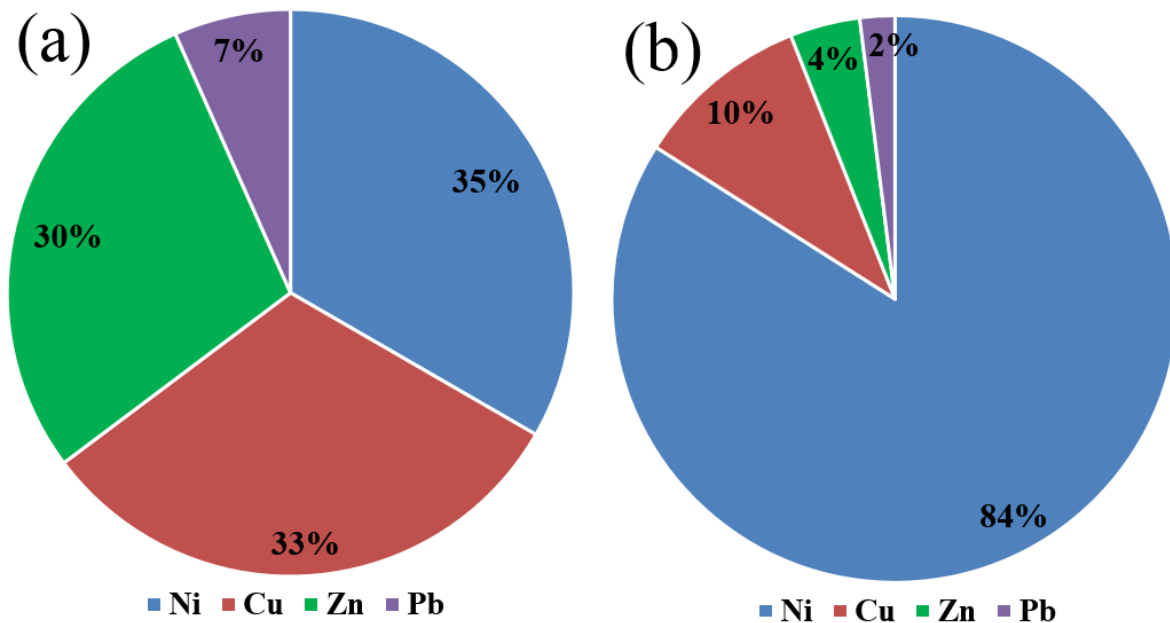
جدول ۳: مشخصه‌های محاسبه شده از مدل‌های سینتیک شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ درون ذره‌ای برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی.

Table 3. Parameters calculated from pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion kinetic models for molecularly imprinted polymer adsorbent.

Kinetics	Parameters	Value
Pseudo-first order	q_e (mg/g)	62
	K_1 (1/min)	0.0803
	R^2	0.9149
Pseudo-second order	q_e (mg/g)	97.08
	K_2 (mg/(g.min))	0.0018
	R^2	0.9903
Intraparticle diffusion	K_{id} (mg/(g.min ^{1/2}))	8.3779
	C_{id} (mg/g)	25.96
	R^2	0.7147

۳-۱۲- آزمون‌های جذب گزینشی :

عملکرد جذب گزینشی یک از برتری‌های جاذب‌های نقش گذاری ملکولی در قیاس با جاذب‌های معمول می‌باشد. از این رو در این کار در خصوص انتخاب گزینشی جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی آزمون‌های گزینش پذیری صورت گرفت. در شکل ۱۳ نتایج میزان درصد جذب ($R\%$) یون‌های فلزی نیکل، مس، روی و سرب توسط جاذب پلیمری معمول (a) و جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی (b) نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می‌شود، برای جاذب پلیمری معمول، میزان درصد جذب برای یون‌های نیکل و مس بالاتر از بقیه بوده و تقریباً حذف مشابهی برای این دو فلز سنگین وجود دارد. اما با نقش گذاری یون نیکل در جاذب پلیمر نقش گذاری ملکولی (شکل ۱۳b) افزایش چشمگیری در درصد حذف نیکل نسبت به سایر یون‌های فلز سنگین رخ داده است. این یافته نشان می‌دهد که نقش گذاری ملکولی نیکل در جاذب سنتز شده در این کار به خوبی صورت گرفته است و می‌توان از انتخاب گزینشی جاذب برای یون فلزی مورد نظر (در اینجا نیکل) با توجه به نیاز کاربرد، به خوبی استفاده نمود.



شکل ۱۳. میزان درصد جذب ($R\%$) برای حذف همزمان یون‌های نیکل، مس، روی و سرب توسط (a) جاذب پلیمری معمول و (b) جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی.

Fig 13. Removal efficiency ($R\%$) for simultaneous removal of nickel, copper, zinc, and lead ions by (a) conventional polymer adsorbent and (b) molecular imprinted polymer adsorbent.

۳-۱۳- مقایسه ظرفیت جذب با جاذب های مشابه

میزان ظرفیت جذب جاذب سنتز شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$ با جاذب های مشابه در جدول ۴ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می گردد، ظرفیت جذب نیکل برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی در قیاس با متوسط ظرفیت جذب جاذب های مشابه، مناسب می باشد. این امر نشان می دهد که در قیاس با جاذب های متداول، جاذب پیشنهادی می تواند علاوه بر قدرت جذب بالای نیکل به عنوان یک گزینه کاربردی هم مطرح باشد. بالا بودن ظرفیت جذب و قابلیت استفاده مجدد نشان از عملکرد جذبی خوب جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی دارد که این امر در مقایسه با جاذب های مشابه نیز مشاهده می شود.

جدول ۴: مقایسه ظرفیت جذب در تحقیق پیش رو با ظرفیت جذب جاذب های مشابه جهت حذف نیکل.

Table 4. Comparison of the adsorption capacity in the present study with adsorption capacity of similar adsorbents for nickel removal.

Adsorbent	Adsorption capacity (mg/g)	Reference
glycidyl methacrylate- modified cellulose material functionalised with imidazole (Cellulose-g-GMA-Imidazole)	48	[۴۴]
Graphene nanosheet / MnO_2 (GNS/ MnO_2)	46	[۴۵]
Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles	209	[۴۶]
β -cyclodextrin magnetic multi-walled carbon nanotubes ($\beta\text{-CD}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$)	103	[۴۷]
Magnetic layered double hydroxide composite (Ca-Al LDH/ Fe_3O_4)	109	[۴۸]
Chitosan-magnetic nanocomposite (CMNC)	30	[۴۹]
Carboxyl-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles	64	[۳۲]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-MIPs}$	105	This work

۴- نتیجه گیری:

ساخت جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی مغناطیسی بر پایه منومر متاکریلیک اسید در این تحقیق انجام شد. برای ساخت پایه جاذب، نانوساختار هسته-پوسته مگنتیت سیلیکا با روش هم رسوبی و استور سنتز شد و در ادامه با گروه های آمینی عامل دار گردید. سپس با واکنش پلیمریزاسیون درجا، منومر در کنار پایه جاذب و یون نیکل، جاذب پلیمری سنتز شد و با شویش یون نیکل، جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی مغناطیسی به دست آمد. نتایج FTIR وجود فاز مغناطیسی، ساختار هسته پوسته، عامل دار شدن ساختار با گروه آمینی و تشکیل موفق پلیمر نقش گذاری ملکولی را تایید کرد. نتایج XRD نیز وجود فاز مگنتیت را تایید نمود و همچنین نشان داد که اصلاح سطحی Fe_3O_4 منجر به تغییر فاز نشده است. عکس های مورفولوژی TEM و FE-SEM ساختار کروی جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی را با متوسط اندازه ۳۰-۴۰ nm نشان داد.

همچنین وجود عناصر آهن، سیلیسیم، نیتروژن، کربن و اکسیژن در نتایج EDX جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی اثبات شد. مقدار سطح ویژه برای جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی برابر $363/6 \text{ m}^2/\text{g}$ در آزمون BET به دست آمد که مقدار قابل قبول برای این نوع جاذب می باشد. نتایج VSM نشان داد که با عامل دار سازی و نقش گذاری ملکولی خاصیت مغناطیسی کاهش می یابد، اما مقدار مغناطش اشباع همچنان در محدوده مناسب بوده و با اعمال میدان مغناطیسی خارجی، جاذب از محیط جدا می گردد. آزمون های جذب نشان داد که بیشترین جذب در شرایط بهینه شامل مقدار جاذب 16 mg ، pH برابر ۷ و غلظت اولیه نیکل 25 mg/l اتفاق می افتد. آزمون های ایزوترم نشان داد که داده های آزمایشگاهی با مدل لانگمویر تطابق بهتری دارد و حداکثر ظرفیت جذب جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی برای یون نیکل برابر $105/26 \text{ mg/m}$ تخمین زده شد. همچنین نتایج آزمون های سینتیک نشان داد که داده های آزمایشگاهی با مدل سینتیک شبه درجه دوم مطابقت دارد و سازوکار غالب جذب به صورت الکترواستاتیک و جذب شیمیایی می باشد. نتایج آزمون جذب گزینشی نشان داد که جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی، جذب گزینشی بسیار بالاتری برای نیکل در کنار فلزات سنگین دیگر دارد و از این حیث جاذب پلیمری نقش گذاری ملکولی می تواند در کاربردهای مختلف از جمله جذب گزینش پذیر، عملکرد مناسبی داشته باشد.

۵- مراجع

- [1] 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.
- [2] Geng, L., Liu, J., Huang, J., Wang, H., Li, P., Xu, R., . . . Guo, Y. (2025). Preparation strategy of molecularly imprinted polymers adsorbent based on multifunctional carrier for precise identification and enrichment of fenthion. *Food Chemistry*, 466, 142190.
- [3] He, S., Zhang, L., Bai, S., Yang, H., Cui, Z., Zhang, X., & Li, Y. (2021). Advances of molecularly imprinted polymers (MIP) and the application in drug delivery. *European Polymer Journal*, 143, 110179.
- [4] Khan, M. S., Syeda, S. E. Z., & Skwierawska, A. M. (2023). Recent advancements in molecularly imprinted polymers for the removal of heavy metal ions and dyes. *Desalination and Water Treatment*, 289, 123-144.
- [5] 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.
- [6] Wulff, G. (2002). Enzyme-like catalysis by molecularly imprinted polymers. *Chemical reviews*, 102(1), 1-28.
- [7] Tang, M., Wan, J., Wang, Y., Yan, Z., Ma, Y., Sun, J., & Ding, S. (2022). Developing a molecularly imprinted channels catalyst based on template effect for targeted removal of organic micropollutants from wastewaters. *Chemical Engineering Journal*, 445, 136755.
- [8] Leibl, N., Haupt, K., Gonzato, C., & Duma, L. (2021). Molecularly imprinted polymers for chemical sensing: A tutorial review. *Chemosensors*, 9(6), 123.
- [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] Sanagi, M. M., Salleh, S., Ibrahim, W. A. W., Naim, A. A., Hermawan, D., Miskam, M., . . . Aboul-Enein, H. Y. (2013). Molecularly imprinted polymer solid-phase extraction for the analysis of

- organophosphorus pesticides in fruit samples. *Journal of Food Composition and Analysis*, 32(2), 155-161.
- [11] Liu, R., & Poma, A. (2021). Advances in molecularly imprinted polymers as drug delivery systems. *Molecules*, 26(12), 3589.
- [12] Garrido-Cardenas, J. A., Esteban-García, B., Agüera, A., Sánchez-Pérez, J. A., & Manzano-Agugliaro, F. (2020). Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(1), 170.
- [13] Ali, I., & Gupta, V. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*, 1(6), 2661-2667.
- [14] Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of molecular liquids*, 290, 111197.
- [15] Wu, H., Lin, G., Liu, C., Chu, S., Mo, C., & Liu, X. (2022). Progress and challenges in molecularly imprinted polymers for adsorption of heavy metal ions from wastewater. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 36, e00178.
- [16] Bhogal, S., Kaur, K., Mohiuddin, I., Kumar, S., Lee, J., Brown, R. J., . . . Malik, A. K. (2021). Hollow porous molecularly imprinted polymers as emerging adsorbents. *Environmental Pollution*, 288, 117775.
- [17] Ashraf, S., Cluley, A., Mercado, C., & Mueller, A. (2011). Imprinted polymers for the removal of heavy metal ions from water. *Water Science and Technology*, 64(6), 1325-1332.
- [18] Lazar, M. M., Gheorghita, C.-A., Dragan, E. S., Humelnicu, D., & Dinu, M. V. (2023). Ion-imprinted polymeric materials for selective adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. *Molecules*, 28(6), 2798.
- [19] Du, M., Xu, Z., Xue, Y., Li, F., Bi, J., Liu, J., . . . Yuan, J. (2024). Application prospect of ion-imprinted polymers in harmless treatment of heavy metal wastewater. *Molecules*, 29(13), 3160.
- [20] Felix, C. S., Barreto, J. A., Novaes, C. G., Amorim, F. A., Lemos, V. A., Andrade, H. M., & Silva, E. G. d. (2019). Application of a Novel Ion-Imprinted Polymer to the Separation of Traces of CdII Ions in Natural Water: Optimization by Box-Behnken Design. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(4), 873-881.
- [21] Velepini, T., Pillay, K., Mbianda, X. Y., & Arotiba, O. A. (2019). Carboxymethyl cellulose thiol-imprinted polymers: Synthesis, characterization and selective Hg (II) adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 79, 280-296.
- [22] Chaipuang, A., Phungpanya, C., Thongpoon, C., Watla-iad, K., Inkaew, P., Machan, T., & Suwanton, O. (2021). Effect of ethylene diamine tetra-acetic acid and functional monomers on the structure and adsorption properties of copper (II) ion-imprinted polymers. *Polymers for Advanced Technologies*, 32(8), 3000-3007.
- [23] Abdul Halim, A., Sulaiman, S. S., Nordin, A. N., & Bajunaid Hariz, H. (2024). Systematic review study on application of ion imprinted polymer (IIP) in heavy metals detection. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 104(16), 4470-4494.
- [24] Kazemnejadi, M., Shakeri, A., Nikookar, M., Mohammadi, M., & Esmaeilpour, M. (2017). 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*, 43, 6889-6910.
- [25] Kazemnejadi, M., Mahmoudi, B., Sharafi, Z., Nasser, M. A., Allahresani, A., & Esmaeilpour, M. (2019). Synthesis and characterization of a new poly α -amino acid Co (II)-complex supported on magnetite graphene oxide as an efficient heterogeneous magnetically recyclable catalyst for efficient free-coreductant gram-scale epoxidation of olefins with molecular oxygen. *Journal of Organometallic Chemistry*, 896, 59-69.
- [26] 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.
- [27] Inaloo, I. D., Majnooni, S., Eslahi, H., & Esmailpour, 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.
- [28] Esmailpour, M., Zahmatkesh, S., Fahimi, N., & Nosratabadi, M. (2018). 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*, 32(4), e4302.
- [29] Esmailpour, M., Sardarian, A. R., & Firouzabadi, H. (2018). Theophylline supported on modified silica-coated magnetite nanoparticles as a novel, efficient, reusable catalyst in green one-Pot synthesis of spirooxindoles and phenazines. *ChemistrySelect*, 3(32), 9236-9248.
- [30] Mirzapour, M., & Akhlaghian, F. (2019). Core/shell magnetic nanoparticles of Fe₃O₄/MnxZnyFe_{3-x-y}O₄ for phosphate adsorption from water: effects of adsorbent composition using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 137, 114-124.
- [31] Liu, Z., Lei, M., Zeng, W., Li, Y., Li, B., Liu, D., & Liu, C. (2023). Synthesis of magnetic Fe₃O₄@ SiO₂-(-NH₂/-COOH) nanoparticles and their application for the removal of heavy metals from wastewater. *Ceramics International*, 49(12), 20470-20479.
- [32] Ghafoor, S., & Ata, S. (2017). Synthesis of carboxyl-modified Fe₃O₄@ SiO₂ nanoparticles and their utilization for the remediation of cadmium and nickel from aqueous solution. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 62(3), 3588-3592.
- [33] Hu, H., Li, K., Qiang, P., Zhang, M., Zhu, J., Liu, L., & Huang, H. Experimental Study on Ni Recycling from Fcc Dust by Induced Crystallization with Magnetic Nano Fe₃O₄@ SiO₂. Available at SSRN 4576062.
- [34] Esrafil, A., Bagheri, S., Kermani, M., Gholami, M., & Moslemzadeh, M. (2019). Simultaneous adsorption of heavy metal ions (Cu²⁺ and Cd²⁺) from aqueous solutions by magnetic silica nanoparticles (Fe₃O₄@ SiO₂) modified using edta. *Desalination and Water Treatment*, 158, 207-215.
- [35] 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.
- [36] Saha, S., & Sarkar, P. (2012). Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. *Journal of hazardous materials*, 227, 68-78.
- [37] Neag, E., Török, A. I., Tanaselia, C., Aschilean, I., & Senila, M. (2020). Kinetics and equilibrium studies for the removal of Mn and Fe from binary metal solution systems using a Romanian thermally activated natural zeolite. *Water*, 12(6), 1614.
- [38] Huang, X.-Y., Bu, H.-T., Jiang, G.-B., & Zeng, M.-H. (2011). Cross-linked succinyl chitosan as an adsorbent for the removal of Methylene Blue from aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 49(4), 643-651.
- [39] Tanhaei, B., Ayati, A., Lahtinen, M., & Sillanpää, M. (2015). Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 259, 1-10.
- [40] Tenea, A.-G., Dinu, C., Rus, P. A., Ionescu, I. A., Gheorghe, S., Iancu, V. I., . . . Chiriac, F. L. (2024). Exploring adsorption dynamics of heavy metals onto varied commercial microplastic substrates: Isothermal models and kinetics analysis. *Heliyon*, 10(15).
- [41] Xu, C., Feng, Y., Li, H., Wu, R., Ju, J., Liu, S., . . . Wang, B. (2022). Adsorption of heavy metal ions by iron tailings: Behavior, mechanism, evaluation and new perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 344, 131065.

- [42] Ma, J., Zhou, G., Chu, L., Liu, Y., Liu, C., Luo, S., & Wei, Y. (2017). Efficient removal of heavy metal ions with an EDTA functionalized chitosan/polyacrylamide double network hydrogel. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 843-851.
- [43] Zuo, X., & Balasubramanian, R. (2013). Evaluation of a novel chitosan polymer-based adsorbent for the removal of chromium (III) in aqueous solutions. *Carbohydrate polymers*, 92(2), 2181-2186.
- [44] O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T. F. (2006). A modified cellulose adsorbent for the removal of nickel (II) from aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 81(11), 1820-1828.
- [45] Ren, Y., Yan, N., Wen, Q., Fan, Z., Wei, T., Zhang, M., & Ma, J. (2011). Graphene/ δ -MnO₂ composite as adsorbent for the removal of nickel ions from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 175, 1-7.
- [46] Gautam, R. K., Gautam, P. K., Banerjee, S., Soni, S., Singh, S. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2015). Removal of Ni (II) by magnetic nanoparticles. *Journal of molecular liquids*, 204, 60-69.
- [47] Lin, S., Zou, C., Liang, H., Peng, H., & Liao, Y. (2021). The effective removal of nickel ions from aqueous solution onto magnetic multi-walled carbon nanotubes modified by β -cyclodextrin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 619, 126544.
- [48] Taheri, S., Sedghi-Asl, M., Ghaedi, M., Mohammadi-Asl, Z., & Rahmanian, M. (2023). Magnetic layered double hydroxide composite as new adsorbent for efficient Cu (II) and Ni (II) ions removal from aqueous samples: Adsorption mechanism investigation and parameters optimization. *Journal of Environmental Management*, 329, 117009.
- [49] Sharifi, M. J., Nouralishahi, A., & Hallajisani, A. (2023). Fe₃O₄-chitosan nanocomposite as a magnetic biosorbent for removal of nickel and cobalt heavy metals from polluted water. *International Journal of Biological Macromolecules*, 248, 125984.