



Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Selective Zn²⁺ removal from aqueous solutions using Fe₃O₄@SiO₂-supported MIPs: Studies on equilibrium, isotherms and kinetics

Mohsen Esmaeilpour^{1,*}, Nima Behineh², Sahar Baniyaghoob², Amir Hossein Haghighaty²

¹ Department of Chemistry and Process, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

² Department of Chemistry S.R.C., Islamic Azad University, Tehran, Iran

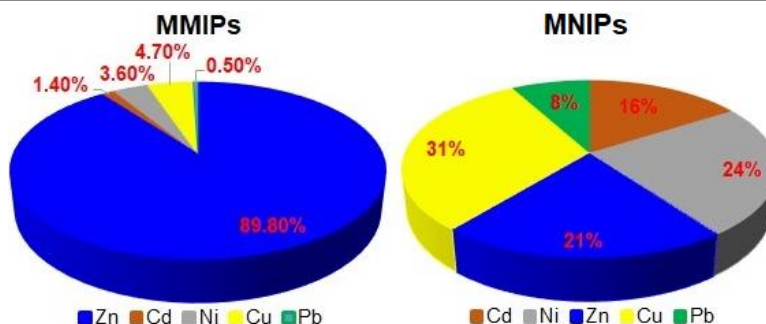
ARTICLE INFO

Received 2026-05-13
Revised 2026-05-23
Accepted 2026-07-13
Available online 2026-07-21
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Fe₃O₄@SiO₂ Nanostructure
Molecularly Imprinted Polymer
Surface Adsorption
Zinc Ions
Magnetic Separation

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: In this study, Fe₃O₄ nanoparticles were first synthesized through a controlled co-precipitation method. Subsequently, a uniform silica coating was formed on the surface of iron oxide nanoparticles via the Stöber process using tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the silica precursor, resulting in core-shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles with a stable and well-organized structure. The obtained nanoparticles were then functionalized with a molecularly imprinted polymer (MIP) to produce a targeted and selective adsorbent for the removal of zinc ions (Zn²⁺) from aqueous solutions. The concentration of Zn²⁺ ions was determined using Inductively Coupled Plasma (ICP) analysis.

Research approach: To comprehensively investigate the physical, chemical, and structural characteristics of the synthesized nanoadsorbent, various analytical techniques were employed, including transmission electron microscopy (TEM), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), dynamic light scattering (DLS), vibrating sample magnetometry (VSM), thermogravimetric analysis (TGA), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR).

Main results: The characterization results confirmed the formation of a coherent structure with uniform particle size distribution, good thermal stability and successful incorporation of active functional groups on the nanoparticle surface. The adsorption performance of the nanoadsorbent for Zn²⁺ ions was evaluated by studying the effects of various operational parameters, including adsorbent dosage, contact time, pH and initial metal ion concentration. Optimized results revealed that under the conditions of an adsorbent dosage of 16 mg, pH=7, an initial concentration of 0.45 mmol L⁻¹, a solution volume of 50 mL, and a contact time of 21 min, the removal efficiency of Zn²⁺ ions reached 96%, indicating the high performance of the adsorbent (107.55 mg/g). Also, isotherm studies demonstrated that the adsorption process followed the Langmuir model, suggesting a monolayer adsorption mechanism. Furthermore, kinetic analysis showed that the experimental data fitted the pseudo-second-order model, confirming that chemisorption was the dominant rate-controlling mechanism. In addition, the synthesized nanoadsorbent exhibited excellent magnetic separability, allowing for easy recovery from the aqueous solution. It also demonstrated high reusability over multiple adsorption-desorption cycles without significant loss in its adsorption performance. Therefore, the designed adsorbent can be considered a stable, efficient, and environmentally friendly system, offering a promising approach for the effective treatment of industrial wastewater containing heavy metal ions.

* Corresponding author: mesmaeilpour@nri.ac.ir – ORCID: 0000-0002-5716-3615



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

حذف انتخابی Zn^{2+} از محلول‌های آبی با MIP‌های پشتیبانی‌شده بر $Fe_3O_4@SiO_2$: مطالعات تعادل، هم‌دما و

سینتیک

محسن اسماعیل‌پور^{۱*}، نیما بهینه^۲، سحر بنی‌یعقوب^۲، امیرحسین حقیقتی^۲

^۱ گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

^۲ گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در این پژوهش، در گام نخست نانوذرات Fe_3O_4 با بهره‌گیری از روش هم‌رسوبی کنترل‌شده سنتز شد. سپس با استفاده از روش اشتوبر و حضور تترائیل‌ارتوسیلیکات (TEOS) به‌عنوان منبع سیلیکا، پوششی یکنواخت بر سطح نانوذرات اکسید آهن ایجاد و بدین ترتیب، نانوذرات هسته-پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ با ساختاری پایدار و منظم تهیه شد. پس از آن، سطح نانوذرات حاصل با پلیمر نقش‌گذاری مولکولی (MIP) عامل‌دار شد تا جاذبی هدفمند و انتخاب‌پذیر برای حذف یون‌های روی (Zn^{2+}) از محلول‌های آبی حاصل شود. غلظت یون‌های باقی‌مانده در محلول با استفاده از دستگاه پلاسما جفت‌شده القایی (ICP) تعیین شد.

روش تحقیق: به‌منظور بررسی دقیق ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوجاذب سنتزی، آزمون‌های مختلفی شامل میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، توزیع اندازه ذرات (DLS)، مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، آزمون گرمالوزنی (TGA)، پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج اصلی: نتایج این آزمون‌ها بیانگر ساختار منسجم، اندازه یکنواخت ذرات، پایداری حرارتی مناسب و حضور موفق گروه‌های عاملی فعال بر سطح نانوذرات است. عملکرد جذب نانوجاذب در حذف یون‌های Zn^{2+} با بررسی تأثیر عوامل مختلفی از جمله مقدار جاذب، زمان تماس، pH محلول و غلظت اولیه یون فلزی مورد ارزیابی قرار گرفت. براساس نتایج بهینه شده، در شرایط مقدار جاذب ۱۶ میلی‌گرم، pH=۷، غلظت اولیه ۰/۴۵ mmol/L، حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر و زمان تماس ۲۱ دقیقه، میزان حذف یون‌های روی به ۹۶٪ رسید که نشان‌دهنده کارایی بالایی جاذب است (۱۰۷/۵۵ mg/g). مطالعات هم‌دمایی نشان داد که فرایند جذب از مدل لانگمویر پیروی می‌کند و ماهیت آن تک‌لایه‌ای است. همچنین، بررسی سینتیکی فرایند جذب نشان داد داده‌های تجربی با مدل شبه مرتبه دوم انطباق بالایی دارند که این موضوع بیانگر غالب بودن سازوکار جذب شیمیایی در مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش است. علاوه بر این، نانوجاذب سنتزی قابلیت جداسازی مغناطیسی آسان و استفاده مجدد در چندین چرخه متوالی جذب-واجذب را بدون کاهش محسوس در عملکرد جذبی حفظ می‌کند. بدین ترتیب، جاذب طراحی‌شده به‌عنوان سامانه‌ای پایدار، کارآمد و دوستدار محیط‌زیست، گزینه‌ای امیدبخش برای تصفیه مؤثر پساب‌های صنعتی حاوی یون‌های فلزات سنگین به‌شمار می‌رود.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۵/۰۲/۲۳

بازنگری: ۱۴۰۵/۰۳/۰۲

پذیرش: ۱۴۰۵/۰۴/۲۲

دسترس آنلاین: ۱۴۰۵/۰۴/۳۰

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

کلیدواژه‌ها

نانوساختار $Fe_3O_4@SiO_2$

پلیمر نقش‌گذاری

جذب سطحی

یون روی

جداسازی مغناطیسی

* نویسنده مسئول: mesmaeilpour@nri.ac.ir – ORCID: 0000-0002-5716-3615

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

یون‌های فلزی سنگین حتی در مقادیر اندک می‌توانند آثار سمی و سرطان‌زایی ایجاد کنند. این فلزات به دلیل قابلیت انباشته شدن در بدن موجودات زنده و ماندگاری بالا در محیط، تهدیدی جدی برای سلامت انسان‌ها و سایر موجودات به شمار می‌روند [۱-۳]. به همین دلیل، حذف این مواد از فاضلاب‌ها و پساب‌های صنعتی، از جمله مهم‌ترین چالش‌ها در حوزه محیط‌زیست و بهداشت عمومی است.

روی (Zinc) یکی از این فلزات است که در غلظت‌های بالا می‌تواند مشکلات جدی برای سلامتی به وجود آورد. اثرات آن شامل علائمی چون درد در ناحیه معده، سوزش و تحریک پوست، حالت تهوع، تب، استفراغ، کم‌خونی و حتی در شرایط بحرانی، مرگ ناگهانی است [۴]. به همین دلیل، کاهش میزان روی در محیط‌های آلوده و به‌ویژه در منابع آب آشامیدنی، امری ضروری است. در این راستا، سازمان بهداشت جهانی (WHO) سطح مجاز غلظت روی در آب‌های آشامیدنی را ۳ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است. در سال‌های اخیر، برای حذف یون‌های فلزی سنگین از پساب‌ها و فاضلاب‌های صنعتی از روش‌های متعددی همچون جذب سطحی، اسمز معکوس، تبادل یونی، فرایندهای الکتروشیمیایی، انعقاد و ته‌نشینی، تبخیر و فناوری‌های غشایی استفاده شده است [۵ و ۶]. در میان این روش‌ها، فرایندهای جذب سطحی به دلیل مزایای چشمگیرشان از جمله ظرفیت جذب بالا، هزینه کم، مصرف انرژی پایین، سادگی در اجرا و نگهداری و همچنین کارایی مطلوب موردتوجه ویژه قرار گرفته است [۷].

استفاده از نانو ساختارهای مغناطیسی هسته-پوسته (Core-Shell) به عنوان راهکاری پیشرفته برای حذف آلاینده‌های فلزی از محیط‌های آبی به‌طور گسترده‌ای موردتوجه قرار گرفته است. این نانو ساختارها، به‌ویژه کامپوزیت‌های مبتنی بر Fe_3O_4 ، به دلیل ترکیب ویژگی‌هایی همچون نسبت سطح به حجم بالا، پایداری شیمیایی عالی و قابلیت جداسازی مغناطیسی سریع، عملکرد بسیار بهتری نسبت به جاذب‌های سنتی دارند. تحقیقات اخیر نشان داده است که اصلاح سطح این نانو ساختارها با پلیمرهای قالب‌گیری شده مولکولی (MIPs) یا گروه‌های عاملی آلی، نه تنها ظرفیت جذب را افزایش می‌دهد، بلکه انتخاب‌پذیری بالایی برای یون‌های هدف فراهم می‌کند. برای مثال، مطالعات متعددی اثربخشی این جاذب‌های مغناطیسی را در حذف یون‌های فلزات سنگین مانند روی، سرب و کادمیم در شرایط محیطی مختلف تأیید کرده‌اند [۸-۱۰].

در سال‌های اخیر، روش‌های نقش‌گذاری مولکولی (Molecular Imprinting) به عنوان راهبردی نوین در طراحی مواد پلیمری، فرصت طراحی جاذب‌هایی با ویژگی‌های منحصربه‌فرد را فراهم آورده است. این روش بر اساس الگوبرداری از ساختار مولکول هدف طی فرایند پلیمری شدن شکل می‌گیرد. به همین دلیل، پلیمرهایی ایجاد می‌شوند که دارای حفره‌هایی با ویژگی‌های مشابه مولکول هدف از نظر اندازه، شکل و خصوصیات شیمیایی هستند [۱۱]. فرایند سنتز پلیمرهای نقش‌گذاری شده مولکولی (MIPs) از طریق پلیمری شدن مونومرها در کنار یک اتصال‌دهنده (Cross-Linker) و مولکول هدف انجام می‌شود. انتخاب صحیح نوع مونومرها و اتصال‌دهنده‌ها نقشی حیاتی در فرایند ایفا می‌کند؛ زیرا گروه‌های عاملی مونومرها با مولکول هدف

تشکیل کمپلکس‌های موقتی داده، اتصال‌دهنده ساختار شبکه‌ای پایدار و سه‌بعدی ایجاد می‌کند [۱۲]. در رویکرد پلیمری شدن درجا (In-Situ)، مولکول هدف در طول واکنش پلیمری شدن حضور دارد و به‌صورت موقت در ساختار پلیمری که در حال شکل‌گیری است، قرار می‌گیرد. این فرایند معمولاً از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی ضعیفی مانند پیوندهای هیدروژنی، نیروهای واندروالسی یا تعاملات الکترواستاتیکی انجام می‌شود. پس از تکمیل واکنش پلیمری شدن، مولکول هدف با استفاده از حلالی مناسب از پلیمر خارج می‌شود. این مرحله که به آن شستشو (Elution) گفته می‌شود، حفره‌هایی در پلیمر ایجاد می‌کند که کاملاً متناسب با شکل و ویژگی‌های مولکول هدف هستند. این حفره‌ها قابلیت شناسایی هدفمند مولکول هدف یا ترکیبات مشابه آن را دارند [۱۳]. مقایسه MIPs با سامانه‌های زیستی؛ مانند آنتی‌بادی‌ها و آنزیم‌ها نشان‌دهنده مزایای فراوان این پلیمرهاست. برخلاف سامانه‌های زیستی که برای فعالیت صحیح به شرایط خاصی مانند pH، دما و غلظت یون‌ها نیاز دارند و در شرایط نامناسب به سرعت از بین می‌روند، MIPs از پایداری شیمیایی و فیزیکی بیشتری برخوردار هستند. این پلیمرها مزایای زیادی دارند از جمله پایداری بالا، عملکرد در شرایط دشوار، هزینه پایین و قابلیت استفاده مجدد [۱۴]. در طراحی MIPها برای یون‌های فلزی باید به برهم‌کنش‌های کوئوردیناسیونی توجه شود و مونومرهایی انتخاب شوند که گروه‌های لیگاندی مناسب برای اتصال به یون‌ها را داشته باشند. مونومرهایی مانند متاکریلیک اسید (MAA)، مونومرهای با گروه‌های آمینی یا مونومرهای حاوی گروه‌های فسفونات اغلب ترجیح داده می‌شوند، زیرا می‌توانند کمپلکس‌های قوی‌تری با یون هدف تشکیل دهند [۱۵]. روش‌های مختلفی برای سنتز MIPs وجود دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به پلیمری شدن بالک (Bulk)، رسوبی (Precipitation)، درجا (In-Situ) و پیوندی سطحی (Surface Grafting) اشاره کرد [۱۶-۱۷].

گزینش‌پذیری استثنایی MIPs در مقایسه با جاذب‌های معمولی نظیر سیلیکا و کربن فعال به دلیل وجود حفره‌های دقیقاً متناسب با مولکول هدف در ساختارشان است که سبب جذب هدفمندتر و مؤثرتر می‌شود [۱۸]. به‌منظور تقویت عملکرد این جاذب‌ها، در سال‌های اخیر، نانوذرات مغناطیسی به ساختار آن‌ها اضافه شده‌اند. این نانوذرات به جاذب‌ها این امکان را می‌دهند که پس از جذب مولکول هدف، به‌سادگی و تنها با استفاده از میدان مغناطیسی از محیط مایع جدا شوند. به این ترتیب، نیاز به فرایندهایی که زمان‌بر باشند همچون صافش یا مرکزگریز (Centrifuge)، برطرف می‌شود. علاوه بر این، جداسازی سریع‌تر از آسیب‌های احتمالی به جاذب جلوگیری کرده، امکان استفاده مجدد از آن را تسهیل می‌کند [۱۹]. یکی از رایج‌ترین ترکیب‌های این جاذب‌ها، استفاده از نانوذرات مغناطیسی مانند Fe_3O_4 به عنوان هسته مرکزی است که توسط لایه‌هایی از مواد پوششی مانند سیلیکا (SiO_2) و پلیمر نقش‌گذاری شده محافظت می‌شود. این لایه سیلیکا به عنوان پوشش میانی، ویژگی‌هایی چون پایداری بالا، هزینه پایین و قابلیت اصلاح سطح را فراهم کرده، از تجمع نانوذرات جلوگیری می‌کند [۲۰]. در این روش، ساختار $Fe_3O_4@SiO_2$ شکل می‌گیرد که قابلیت پلیمری شدن با مونومرهای خاص را در مراحل بعدی دارد [۲۱]

در این پژوهش، هدف اصلی سنتز و بررسی نانوجاذب هسته-پوسته

طور قطره‌قطره ۲۵٪ محلول آبی آمونیاک (NH_3) به ترکیب افزوده شد تا محصولی به رنگ سیاه ایجاد شود. این فرایند تا زمانی ادامه یافت که pH محیط به ۱۰ برسد. پس از اتمام واکنش، مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. در نهایت، ذرات مغناطیسی به‌وسیله میدان مغناطیسی جدا شدند و پس از شستشوی چندباره با آب یون‌زدوده و اتانول، محصول به مدت ۸ ساعت تحت کلسینه‌شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط خلأ قرار گرفت. در تمامی آزمایش‌های ناپیوسته جذب، برای برقراری تماس مؤثر بین نانوجاذب و یون‌های Zn^{2+} و تسهیل انتقال جرم، ظروف حاوی محلول با سرعت دورانی ثابت (مثلاً ۵۰۰) دور (در دقیقه) توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شدند.

۲-۲-۲ تهیه ساختار هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با استفاده از روش بهبودیافته اشتوبر (Stober) سنتز شدند [۲۳]. در این روش، ابتدا ۰/۱ گرم از نانوذرات مگنتیت (Fe_3O_4) به‌طور یکنواخت در مخلوطی از ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده، ۴۰ میلی‌لیتر اتانول و ۱۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک پخش شدند. این تعلیق به مدت ۱ ساعت با هم‌زدن مداوم نگه داشته شد. سپس، ۲ میلی‌لیتر از TEOS (تترا اتوکسی‌سیلان) به محلول اضافه شد و فرایند هم‌زدن برای ۸ ساعت ادامه یافت. پس از تکمیل واکنش، محصول با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی جمع‌آوری شد و پس از شستشوی چندباره با اتانول و آب، در نهایت به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

۲-۲-۲ سنتز N_2N - (دی‌اتیل آمینو) دی‌تیو کرباموئیل بنزیل (تری‌متوکسی) سیلان (SBDC)

برای تهیه N_2N - (دی‌اتیل آمینو) دی‌تیو کرباموئیل بنزیل (تری‌متوکسی) سیلان، ابتدا ۰/۴۹ گرم (۲ میلی‌مول) از پارا کلرومتیل فنیل تری‌متوکسی سیلان و ۰/۳۴ گرم (۲ میلی‌مول) سدیم N_2N -دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات به‌طور جداگانه در ۵ میلی‌لیتر از حلال خشک تتراهیدروفوران (THF) حل شدند. پس از آن، محلول سدیم N_2N -دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات به تدریج و با هم‌زدن پیوسته به محلول پارا کلرومتیل فنیل تری‌متوکسی سیلان افزوده شد. این فرایند موجب تشکیل محصولی جامد شد که به‌طور مداوم هم‌زده می‌شد. در طی این واکنش، رسوب سفیدرنگ که ناشی از تشکیل کلرید سدیم بود، بلافاصله در محلول ظاهر و رنگ محلول به تدریج از بی‌رنگ به زرد تبدیل شد. پس از گذشت ۲/۵ ساعت واکنش، مخلوط حاصل صاف شد و رسوب باقی‌مانده با ۵ میلی‌لیتر از حلال تتراهیدروفوران در یک صافی شیشه‌ای شسته شد تا تمام ناخالصی‌ها از بین بروند. سپس محلول صاف‌شده تحت شرایط خلأ تبخیر شد و در نهایت، محصول نهایی N_2N - (دی‌اتیل آمینو) دی‌تیو کرباموئیل بنزیل (تری‌متوکسی) سیلان (SBDC) به‌صورت مایعی چسبناک و گرانبه با رنگ زرد روشن حاصل شد [۲۴].

۲-۲-۴ سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ اصلاح‌شده با SBDC ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBDC}$)

در این مرحله از سنتز، ابتدا ۱ گرم از نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ به محلول SBDC (۱ میلی‌مول) که در ۱۰ میلی‌لیتر حلال تتراهیدروفوران (THF)

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{MIP}$ به منظور حذف انتخابی یون‌های Zn^{2+} از محلول‌های آبی است. در این راستا، تأثیر عوامل مختلف فرایند جذب از جمله pH، غلظت اولیه یون هدف، زمان تماس و مقدار جاذب به‌طور هدامند مورد بررسی قرار گرفته، کارایی و پایداری مغناطیسی این نانوجاذب در چرخه‌های متوالی ارزیابی شده‌است.

نتایج نشان می‌دهد که پایداری بالای جاذب سنتزی، جداسازی آسان، ظرفیت جذب بالا، استفاده از مقادیر کم نانوجاذب، گزینش‌پذیری عالی، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد منجر می‌شود که این نانوجاذب سنتزی به‌عنوان جاذبی مؤثر و قدرتمند به‌منظور حذف یون‌های فلزی از پساب‌ها شناخته شود. همچنین بررسی‌های انجام‌شده توسط محققان نشان می‌دهد که تاکنون مطالعه‌ای درخصوص کاربرد نانوذرات مغناطیسی عامل‌دار شده با این پلیمر مولکولی برای حذف یون‌های Zn^{2+} از محلول‌های آبی گزارش نشده‌است.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی و ابزارهای مورد استفاده

تمام مواد شیمیایی به‌کاررفته در این تحقیق از منابع تجاری معتبر و با درجه خلوص بالا تأمین و بدون نیاز به تصفیه اضافی به‌کار گرفته شده‌است. برای اندازه‌گیری پراش اشعه ایکس (XRD) از دستگاه پراش‌سنج مدل Bruker AXS D8-advance با منبع تابش $\text{Cu K}\alpha$ (با طول‌موج ۱/۵۴۱۸ آنگستروم) استفاده شد. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) با دستگاه Shimadzu FT-IR 8300 و به روش قرص‌های فشرده KBr ثبت شد. برای بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Hitachi S-4160 و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips EM208 بهره‌برده شد. اندازه‌گیری پراکندگی نور دینامیک (DLS) نانوذرات سنتزی با استفاده از دستگاه HORIBA LB550 انجام گرفت. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها با استفاده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مدل BHV-55 در دمای ۲۹۸ کلوین (معادل ۲۵ درجه سانتی‌گراد) اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی پایداری حرارتی نمونه‌های سنتزی از آزمون گرم‌اوزنی (TGA) با دستگاه Perkin Elmer instrument استفاده شد. برای بررسی درصد عناصر موجود در نمونه‌ها، از آزمون پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) استفاده شد که توسط دستگاه Philips scanning electron microscopy انجام شد. در نهایت، برای تعیین غلظت یون‌ها از پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP) بهره گرفته شد.

۲-۲ سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{MIPs}$

۲-۲-۱ سنتز نانوذرات Fe_3O_4

برای تهیه نانوذرات Fe_3O_4 از روش هم‌رسوبی بهبود یافته استفاده شد [۲۲]. در ابتدا، ۷۳۶ میلی‌گرم از $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (معادل ۳/۷ میلی‌مول) و ۲ گرم از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (معادل ۷/۴ میلی‌مول) در ۳۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده حل شد. این ترکیب تحت شرایط نیتروژن و با هم‌زدن سریع در دمای اتاق مخلوط شد. سپس، ۴۰۰ میلی‌لیتر محلول پلی‌استایرن (PS) با وزن مولکولی (۳۵۰۰۰) به تعلیق اضافه شد. این مخلوط به مدت نیم ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت هم‌زدن مداوم نگه‌داری شد. پس از این مرحله، به

این ماده دارد و به‌طور قطعی حضور یون‌های آهن را تأیید می‌کند. در طیف‌های FT-IR نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBDC و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBDC، علاوه بر قله قبلی، قله‌های جذبی جدیدی نیز مشاهده می‌شود، به‌ویژه قله‌های جذبی در نواحی 1620 cm^{-1} و 3400 cm^{-1} به‌ترتیب به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند H-O-H مربوط به آب جذب‌شده در ساختار نانوذرات سنتزی اختصاص دارند (شکل ۲b,c) [۲۶]. این قله‌ها نشان‌دهنده جذب آب در سطح نانوذرات در طی فرایند سنتز و همچنین اهمیت تعاملات سطحی این نانوذرات با محیط اطراف خود هستند. پس از پوشش نانوذرات Fe_3O_4 با لایه SiO_2 ، وجود قله‌های جذبی در نواحی 805 cm^{-1} و 1107 cm^{-1} که به‌ترتیب به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si مربوط می‌شوند، به‌وضوح سنتز موفق نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ را تأیید می‌کند (شکل ۱b) [۲۷]. پس از این مرحله، با ظهور قله‌های جدید در طیف FT-IR در نواحی ۸۹۱ (ارتعاشات خمشی SCS)، ۹۴۸ (ارتعاشات خمشی C-S) و 1628 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C=C)، سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBDC به‌وضوح تأیید می‌شود (شکل ۱c). این ویژگی‌ها نشان‌دهنده موفقیت در عامل‌دار کردن سطح نانوذرات SiO_2 با مولکول‌های SBDC است. در ادامه، چندین قله با شدت متوسط در نواحی 2876 cm^{-1} - 2994 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ارتعاش کششی پیوند C-H گروه‌های متیلنی مربوط هستند و این قله‌ها به‌وضوح حضور گروه‌های آلی در مولکول SBDC را نشان می‌دهند. با ادامه‌ی فرایند، قله‌های جذبی جدیدی در نواحی 3427 cm^{-1} (ارتعاش کششی پیوند O-H)، 2998 cm^{-1} - 2881 cm^{-1} (ارتعاشات کششی C-H)، 1467 cm^{-1} (ارتعاشات خمشی CH_2) و 1107 cm^{-1} (ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si) در طیف FT-IR نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده پلیمری‌شدن موفق MAA و EGDMA بر روی سطح نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBDC است (شکل ۲d). علاوه بر این، قله‌های جذبی در نواحی 1729 cm^{-1} و 1258 cm^{-1} که به ارتعاشات کششی پیوند C=O گروه کربوکسیل (MAA) و کشش متقارن پیوند C-O مربوط هستند، حضور موفقیت‌آمیز گروه‌های عاملی در سطح نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBDC را تأیید می‌کند (شکل ۲d).

این قله‌ها مجموعه‌ای از گروه‌های عاملی را نشان می‌دهند که در ساختار پلیمر MIP وجود دارند. این نتایج تأیید می‌کند که فرایند پلیمری‌شدن MAA و EGDMA بر روی سطح نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBDC صورت گرفته‌است و نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIP به‌طور مؤثر برای جذب یون‌های فلزی طراحی شده‌اند. بنابراین، نتایج حاصل از طیف‌سنجی FT-IR نه‌تنها ساختار شیمیایی و عملکرد سطح نانوذرات را روشن می‌کند؛ بلکه تغییرات ایجادشده در سطح نانوذرات طی هر مرحله از فرایند سنتز را به‌وضوح نمایش می‌دهد. این تغییرات نشان‌دهنده بهبود ویژگی‌های جذب و عملکرد انتخابی جاذب‌ها در فرایندهای جداسازی است.

۳-۱-۲ تحلیل ساختاری با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)

مطالعات ساختاری نانوذرات سنتزی با استفاده از روش پراش اشعه ایکس پودری (XRD) انجام شد تا اطلاعات دقیق‌تری از ساختار بلوری این مواد به‌دست آید. الگوهای XRD برای نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs در شکل ۳ ارائه شده‌اند. همان‌طور که از شکل

حل شده بود، اضافه شد. نانوذرات با استفاده از SBDC اصلاح شدند. به‌دلیل دارابودن گروه‌های عاملی خاص، به سطح نانوذرات متصل شده، آن‌ها را برای مرحله بعد فعال می‌کند. مخلوط به‌دست‌آمده به‌مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط و با هم زدن مداوم نگهداری شد تا واکنش اصلاح سطح نانوذرات به‌طور کامل انجام شود. پس از اتمام واکنش، نانوذرات با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا شده، به‌طور کامل با آب مقطر و اتانول شستشو داده شدند تا هرگونه ماده اضافی یا ناخالصی از سطح آن‌ها پاک شود. در پایان، نانوذرات اصلاح‌شده در آون خلأ با دمای 70°C درجه سانتی‌گراد به‌مدت زمان مناسب خشک شدند تا محصول نهایی، یعنی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBDC، به‌طور کامل آماده بهره‌برداری شود.

۲-۲-۵ سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NIPs

در این مرحله از تحقیق، سنتز نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NIPs با استفاده از فرایند پلیمری‌شدن نوری آغازگر SBDC صورت پذیرفت. سپس پلیمری‌شدن در حضور آغازگر SBDC (که در مرحله قبل به سطح متصل شده‌است) انجام شد به این منظور، ابتدا 1 g گرم از نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBDC به محلول حاوی یون فلزی به‌عنوان مولکول الگو، متاکریلیک اسید (MAA) به‌عنوان مونومر عاملی، 10 mL میلی‌لیتر استونیتریل به‌عنوان حلال و اتیلن‌گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA) به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده افزوده شد. این ترکیب به‌مدت ۳ ساعت تحت تابش نور UV در دمای اتاق قرار گرفت. لامپ UV با مدل TQ-150 و توان 150 W (با طول موج 365 nm نانومتر) برای این فرایند استفاده و واکنش پلیمری‌شدن رادیکالی در این شرایط تکمیل شد. بعد از انجام پلیمری‌شدن، نانوذرات با پلیمر حک‌شده مولکولی با استفاده از مخلوطی از متانول و اسیداستیک (با نسبت حجمی ۸:۲) شستشو داده شد تا مولکول‌های الگو از سطح نانوذرات به‌طور کامل حذف شود. در انتها، محصول نهایی ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs) در شرایط خلأ و در دمای 60°C درجه سانتی‌گراد خشک شد. مراحل دقیق سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs به‌صورت شکل ۱ نشان داده شده است. برای سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -NIPs، همان فرایند به جز حضور یون فلزی الگو تکرار شد تا پلیمرهای غیرحک‌شده تهی (NIPs) حاصل شوند.

۳ نتایج و بحث

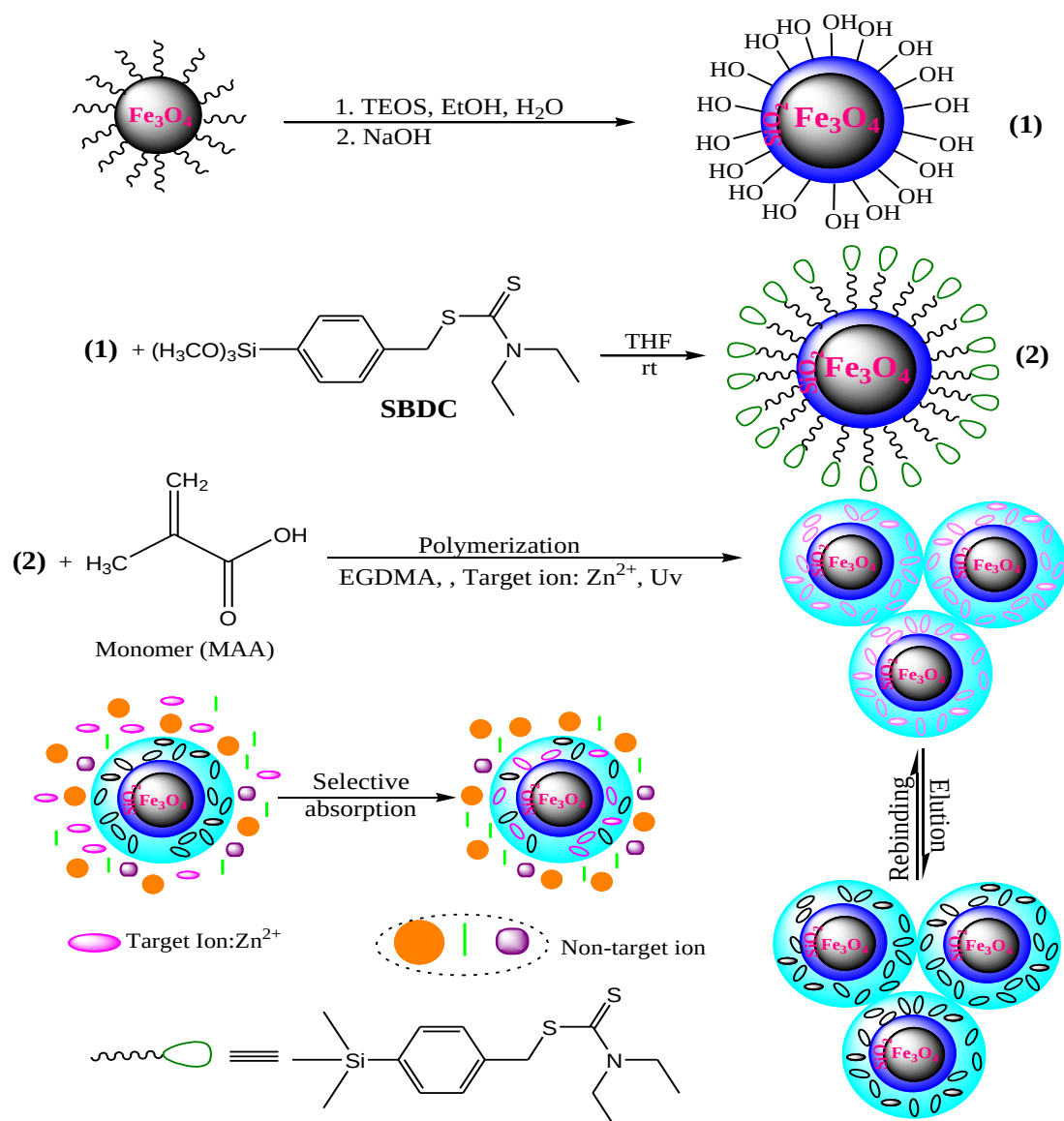
۳-۱ تعیین مشخصه نانوذرات مغناطیسی نقش‌گذاری‌شده ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MIPs)

۳-۱-۱ طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

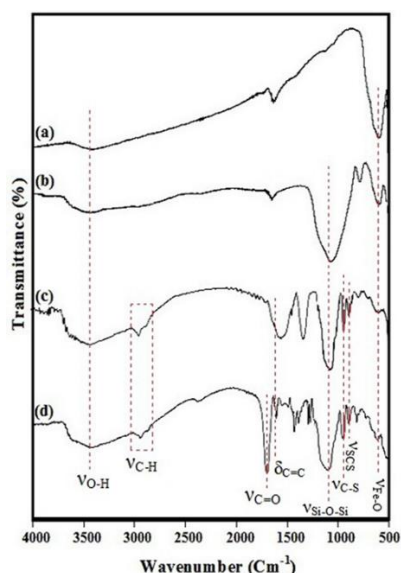
طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) نانوذرات Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -SBDC در شکل‌های ۲a-d نمایش داده شده‌اند. طیف‌های FT-IR ابزار بسیار مفیدی برای تعیین ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی سطح نانوذرات محسوب می‌شوند. قله جذبی در حدود 578 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند Fe-O در نانوذرات Fe_3O_4 نسبت داده می‌شود (شکل ۲a) [۲۵]. این قله نشان‌دهنده حضور هسته نانوذرات Fe_3O_4 در نمونه‌های سنتزی است که ارتباط مستقیمی با ساختار بلوری مغناطیسی

می‌کند پوشش سیلیس و فرایند عامل‌دار کردن با مولکول‌های پلیمری تأثیری بر ساختار بلوری هسته Fe_3O_4 نداشته‌است و تنها با عامل‌دار شدن از شدت قله‌ها کاسته می‌شود. الگوی XRD برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ که با روش اشتوبر سنتر شده‌اند، قله‌ی پهنی در زوایای پراش حدود $2\theta=15^\circ$ درجه نشان می‌دهد که این قله به علت حضور سیلیس آمورف (بی‌شکل) در سطح ذرات است (شکل ۳b). در صورتی‌که برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{MIPs}$ ، قله پهن به دلیل اثر تداخل بین سیلیس آمورف و پلیمر به سمت زوایای پراش پایین‌تر منتقل شده‌است (شکل ۳c). این تغییرات نمایانگر تأثیر پوشش و عامل‌دار شدن سطحی بر ویژگی‌های ساختاری نانوذرات است.

۳ مشاهده می‌شود، نانوذرات Fe_3O_4 دارای ساختار بلوری اسپینل مکعبی است که به خوبی با الگوی پراش اشعه ایکس استاندارد Fe_3O_4 (فاز مکعبی) تطابق دارد (PDF#88-0866). این ساختار در زوایای پراش 35.4° ، 30.1° ، 43.1° ، 53.4° و 62.6° درجه مشهود است که به وجوه (220) ، (311) ، (400) ، (422) و (511) و بلورسنجی مغناطیسی نسبت داده می‌شوند (منبع JCPDS: شماره ۱۹-۶۲۹) [۲۸-۲۹]. الگوهای پراش برای نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ نیز مشابه با الگوهای Fe_3O_4 خالص هستند و قله‌های پراش در زوایای 30.2° ، 35.5° ، 43.3° ، 53.7° و 62.8° درجه مشاهده می‌شود که این موضوع نشان‌دهنده حفظ ساختار بلوری مغناطیسی در هسته‌های Fe_3O_4 پس از پوشش سیلیکا است (شکل ۳b). این ویژگی همچنان در نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{MIPs}$ نیز مشاهده می‌شود که ثابت



شکل ۱ مراحل سنتز نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{MIPs}$
Figure 1 Synthesis steps of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{MIPs}$ nanoparticles



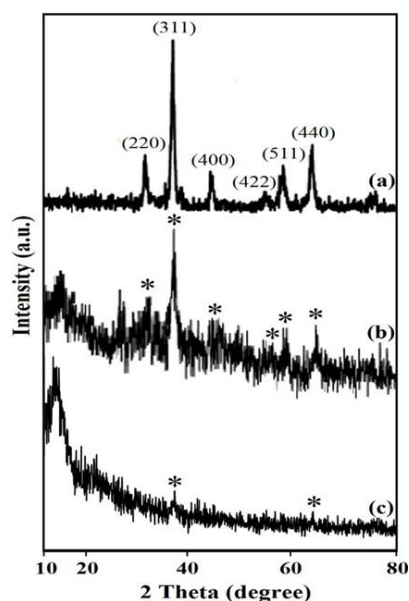
شکل ۲ طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه مربوط به نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBDC}$ و (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$

Figure 2 Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra of (a) Fe_3O_4 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, (C) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBDC}$, and (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ nanoparticles

جدول ۱ داده‌های FT-IR برای نانوذرات: (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBDC}$ و (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$

Table 1 FT-IR data for the nanoparticles: a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBDC}$, and d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$

Molecular vibrations	Fe_3O_4 (Cm^{-1})	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (Cm^{-1})	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBDC}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SBDC-MIPs}$ (Cm^{-1})
Fe-O	578	579	581	582
Si-O-Si (symmetric)	-	805	801	804
$\nu(\text{SCS})$	-	-	891	893
$\nu(\text{C-S})$	-	-	948	954
Si-O-Si (asymmetric)	-	1087	1101	1107
$\nu(\text{C-O})$	-	-	-	1258
$\delta(\text{CH}_2)$	-	-	1454	1467
$\delta(\text{C=C})$	-	-	1628	1626
C=O	-	-	-	1729
C-H	-	-	2876-2994	2881-2998
O-H	3396	3405	3423	3427

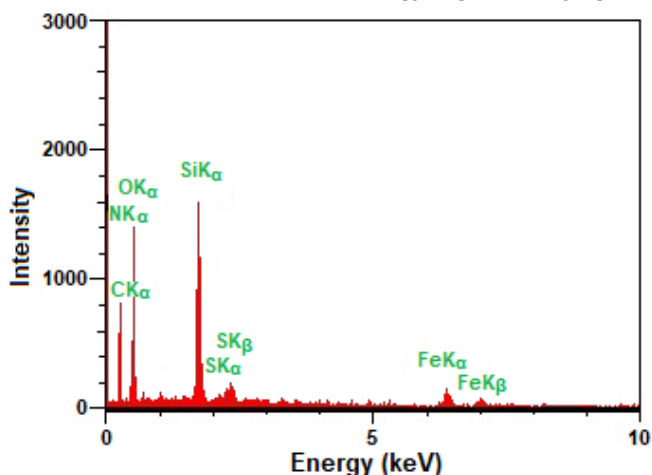


شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به نانوذرات (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$

Figure 3 X-ray diffraction patterns of the nanoparticles: a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$

۳-۱-۴ آزمون پراش انرژی اشعه ایکس نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$

شکل ۵ آزمون پراش انرژی اشعه ایکس (EDX) نانوذرات سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ را نشان می‌دهد. مطابق با نتایج حاصل از طیف EDX، حضور عناصر اکسیژن، نیتروژن، کربن، سیلیس، آهن و گوگرد در ساختار نانوجاذب سنتزی مورد تأیید است.

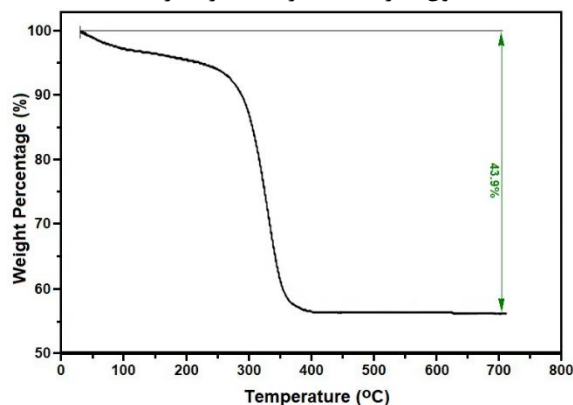


شکل ۵ آزمون EDX نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$

Figure 5 EDX analysis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ nanoparticles

۳-۱-۵ آزمون گرمایزنی نانوذرات سنتزی

به منظور بررسی پایداری حرارتی نانوساختار سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ از آزمون گرمایزنی (TGA) در بازه دمایی $50-700^\circ\text{C}$ استفاده شد (شکل ۶). نمودار TGA دو کاهش وزن، یکی در دمای زیر 200°C درجه سانتی‌گراد مربوط به حذف آب، حلال و گروه‌های هیدروکسیل سطحی و دیگری در دمای بالای 200°C درجه سانتی‌گراد مربوط به حذف ترکیبات آلی حمایت‌شده بر روی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ از خود نشان می‌دهد. مطابق با نمودار TGA کاهش وزنی اولیه 4.9% زیر دمای 200°C درجه سانتی‌گراد و کاهش وزنی ثانویه 39% بین دمای $200-410^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. این نتایج به خوبی عامل‌دار شدن نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ با پلیمر نقش‌گذاری‌شده مولکولی را نشان می‌دهد. نتایج آزمون TGA نشان‌دهنده پایداری حرارتی مطلوب نانوجاذب سنتز شده است. این ویژگی برای کاربردهای عملی، از جمله فرایندهای بازیافت و خشک‌کردن جاذب در دماهای مختلف، بدون تخریب ساختاری، بسیار حائز اهمیت است.

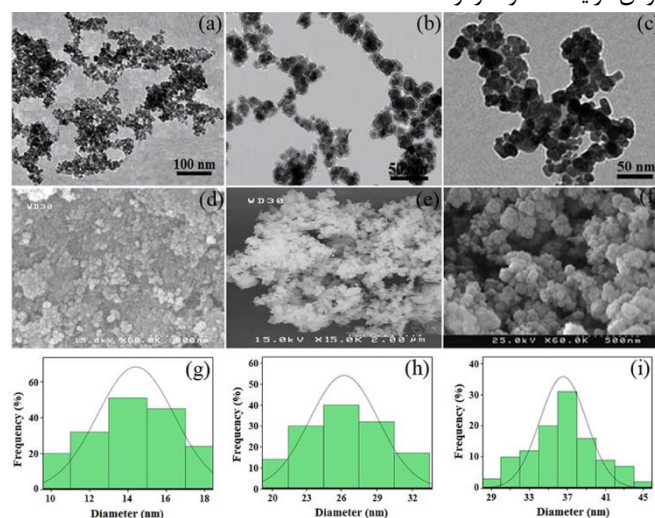


شکل ۶ آزمون TGA نانوذرات سنتزی

Figure 6 TGA analysis of the synthesized nanoparticles

۳-۱-۳ تحلیل ویژگی‌های ساختاری با استفاده از روش‌های TEM، DLS و FE-SEM

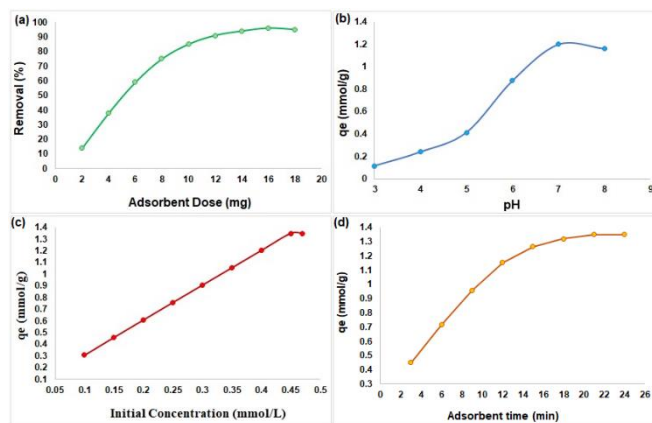
برای بررسی ابعاد و ویژگی‌های ساختاری نانوذرات سنتزی از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد (شکل ۴). طبق داده‌های به‌دست‌آمده از تصاویر TEM، اندازه متوسط بلورهای نانوذرات Fe_3O_4 برابر با 15 نانومتر است. در مورد نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ ، نتایج نشان‌دهنده شکل تقریباً کروی این نانوذرات است که به ترتیب اندازه‌های ذرات حدود 25 و 35 نانومتر را به نمایش می‌گذارد. برای تجزیه و تحلیل دقیق‌تر ساختار سطحی و ریخت‌شناسی این نانوذرات، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از نمونه‌های مختلف در شکل‌های ۴d-f ارائه شده است. در این تصاویر، مشخص است که نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده‌شده با لایه سیلیکا و همچنین نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ که با مولکول‌های پلیمری نقش‌گذاری شده‌اند، سطح یکنواختی دارند و به صورت ذرات کروی شکل‌گیری شده‌اند. این ویژگی‌ها نشان‌دهنده عملکرد خوب فرایند عامل‌دار کردن و ایجاد ساختارهای سطحی منظم است. برای تحلیل توزیع اندازه ذرات در نانوذرات سنتزی، هیستوگرام‌های اندازه ذرات با استفاده از تجزیه و تحلیل اندازه‌گیری‌های دینامیکی نور (DLS) برای نمونه‌های مختلف Fe_3O_4 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ ترسیم شد (شکل ۴g-i). طبق نتایج DLS، توزیع اندازه ذرات به ترتیب در اندازه‌های 14 نانومتر برای Fe_3O_4 ، 26 نانومتر برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و 37 نانومتر برای $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ به‌طور متمرکز ظاهر می‌شود که این موضوع نشان‌دهنده یکنواختی و کنترل‌شده بودن فرایند سنتز نانوذرات است.



شکل ۴ تصاویر TEM مربوط به (a) Fe_3O_4 ، (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ و تصاویر FE-SEM مربوط به (d) Fe_3O_4 ، (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ، (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ و تصاویر توزیع اندازه ذرات نانوذرات (g) Fe_3O_4 ، (h) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ و (i) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$

Figure 4 TEM images of a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$, and FE-SEM images of d) Fe_3O_4 , e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, and f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$, and the particle size distribution images of g) Fe_3O_4 , h) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, and i) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ nanoparticles

حجم محلول ۵۰ میلی‌لیتر (غلظت اولیه ۰/۴ mmol/L) و دمای محیط، تغییرات ظرفیت جذب یون Zn^{2+} با مقادیر مختلف جاذب مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۸a). نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که با افزایش میزان جاذب، ظرفیت جذب یون‌های Zn^{2+} در ابتدا افزایش یافته، به اوج خود می‌رسد. این نقطه اوج در مقدار بهینه جاذب (۱۶ میلی گرم) مشاهده شد. اما پس از این مقدار، افزایش بیشتر مقدار جاذب (۱۸ میلی گرم) موجب کاهش ظرفیت جذب می‌شود. بررسی pH در مقادیر بالاتر از ۷ انجام نشد؛ زیرا در این محدوده، احتمال تشکیل رسوب هیدروکسید روی ($Zn(OH)_2$) وجود دارد که می‌تواند داده‌های مربوط به ظرفیت جذب را تحت تأثیر قرار داده، باعث خطای محاسباتی شود. این کاهش به دلیل اشباع نسبی مکان‌های فعال و همچنین تجمع ذرات جاذب در غلظت‌های بالا اتفاق می‌افتد. این تجمع باعث کاهش سطح تماس مؤثر میان یون‌ها و جاذب و در نهایت افت در عملکرد فرایند جذب می‌شود. بنابراین، برای دستیابی به بیشترین کارایی جذب و جلوگیری از مصرف اضافی جاذب، تعیین مقدار جاذب بهینه ضروری است.



شکل ۸ (a) تأثیر مقدار جاذب در حذف یون‌های Zn^{2+} از محلول، (b) بهینه‌سازی pH محلول در حضور نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ ، (c) تأثیر غلظت اولیه یون‌های Zn^{2+} بر عملکرد جذبی نانوجاذب سنتزی، (d) بهینه‌سازی زمان تماس جاذب در حذف یون‌های Zn^{2+} از محلول

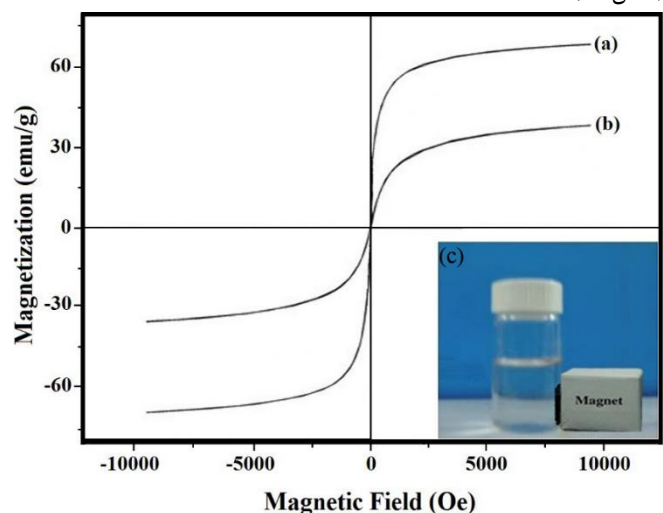
Figure 8 (a) Effect of adsorbent dosage on the removal of Zn^{2+} ions from the solution, (b) Optimization of solution pH in the presence of $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ nanocomposite, (c) Effect of initial concentration of Zn^{2+} ions on the adsorption performance of the synthesized nanocomposite adsorbent, (d) Optimization of contact time for the removal of Zn^{2+} ions from the solution

۲-۲-۳ اثر pH بر عملکرد جذب یون‌های Zn^{2+} توسط نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$

pH یکی از شاخص‌های اساسی در تعیین اثربخشی فرایند جذب است، زیرا می‌تواند هم بر بار سطحی نانوجاذب و هم بر وضعیت شیمیایی یون‌های فلزی در محلول تأثیرگذار باشد. به منظور ارزیابی تأثیر pH بر ظرفیت جذب یون‌های Zn^{2+} ، آزمایش‌هایی در شرایط مختلف pH در حضور ۱۶ میلی گرم نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ انجام شد و محلول با حجم ۵۰ میلی‌لیتر و غلظت اولیه (۰/۴ mmol/L) یون Zn^{2+} تحت دمای محیط و زمان تماس ۳۰ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که در محیط‌های اسیدی، به دلیل پروتونه شدن گروه‌های فعال سطحی و در نتیجه غیرفعال شدن برخی از مکان‌های فعال نانوجاذب، ظرفیت جذب یون‌های

۳-۱-۶ اندازه‌گیری مغناطیسی با استفاده از دستگاه VSM

ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ و Fe_3O_4 در دمای اتاق با استفاده از آزمون مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، تمامی نمونه‌ها خصوصیت پارامغناطیسی خود را حفظ کرده‌اند و هیچ نشانه‌ای از پسماند مشاهده نمی‌شود. منحنی‌های مربوط به مغناطش و پادمغناطش کاملاً هم‌راستا هستند که نشان‌دهنده رفتار پارامغناطیسی مشخصی است. مقادیر مغناطش اشباع برای نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ و Fe_3O_4 به ترتیب ۶۶/۱ و ۳۶/۸ emu/g ثبت شده است (شکل ۷a,b). این تغییر در مقدار مغناطش، کاهش قابل‌توجهی را نشان می‌دهد که به دلیل افزودن لایه SiO_2 و نیز عامل‌دار شدن سطح نانوذرات با پلیمرهای نقش‌گذاری شده، ایجاد می‌شود. با وجود این کاهش، نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ هنوز ویژگی‌های مغناطیسی قابل‌توجهی دارند و قادرند به سرعت به میدان مغناطیسی خارجی واکنش نشان دهند. به محض حذف میدان مغناطیسی خارجی، این نانوذرات دوباره به سرعت در محلول پراکنده می‌شوند. این ویژگی نشان‌دهنده توانایی بالای این نانوذرات در جداسازی سریع با استفاده از آهن‌رباست که برای کاربردهای مختلف جذب و بازیابی بسیار مناسب است (شکل ۷c).



شکل ۷ منحنی‌های VSM در دمای ۳۰۰ کلوین برای (a) نانوذرات Fe_3O_4 و (b) $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ ؛ جداسازی نانوذرات $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ با میدان مغناطیسی خارجی (c)

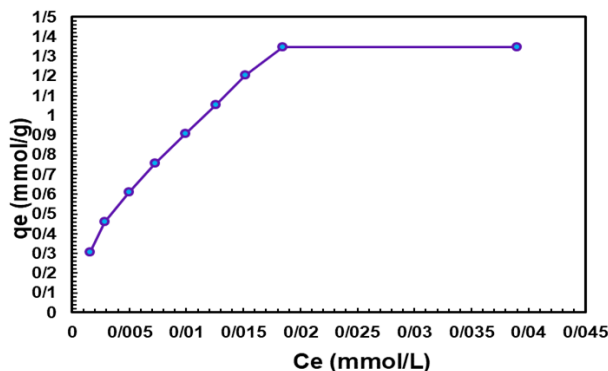
Figure 7 VSM curves at 300 K for a) Fe_3O_4 nanoparticles and b) $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$; c) magnetic separation of $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ nanoparticles with an external magnetic field

۲-۳ بررسی و ارزیابی عوامل مؤثر در بهبود عملکرد جذبی نانوجاذب

۳-۱-۲ بررسی تأثیر میزان جاذب بر کارایی حذف یون‌های Zn^{2+} توسط نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$

مقدار جاذب یکی از عوامل اساسی در فرایند جذب است، زیرا این عامل می‌تواند تأثیر مستقیمی بر تراکم و دسترسی مکان‌های فعال سطح جاذب داشته باشد. برای تحلیل این تأثیر، در آزمایشی با استفاده از نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ در شرایط pH=۷، زمان تماس ۳۰ دقیقه،

فوری یون‌های Zn^{2+} و همچنین در دسترس بودن تعداد زیادی مکان فعال بر روی سطح نانوجاذب است که می‌تواند به سرعت این یون‌ها را جذب کند.



شکل ۹ نمودار هم‌دمای جذبی یون‌های Zn^{2+} توسط جاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$

Figure 9 Adsorption isotherm of Zn^{2+} ions by $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ adsorbent

برای بررسی بهتر سازوکار جذب یون‌های Zn^{2+} ، داده‌های تجربی به دست آمده از فرایند جذب با دو مدل شناخته شده هم‌دمای، یعنی مدل فروندلیچ (Freundlich) و مدل لانگمویر (Langmuir)، مقایسه شد [۳۰]. این مقایسه‌ها که در شکل ۱۰ ارائه شده است، اطلاعات مفیدی در خصوص نوع و ویژگی‌های جذب، ظرفیت حداکثری جذب (q_m) و همچنین ماهیت همگن یا ناهمگن بودن مکان‌های فعال موجود بر سطح نانوجاذب به دست می‌دهد. این اطلاعات کمک می‌کند تا درک بهتری از نحوه عملکرد نانوجاذب و اثربخشی آن در جذب یون‌های فلزی به‌ویژه Zn^{2+} حاصل شود. جدول ۲ اطلاعات مربوط به عوامل کلیدی که از مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ استخراج شده‌اند را ارائه می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که فرایند جذب یون‌های Zn^{2+} بر روی سطح نانوجاذب، ویژگی تک‌لایه و توزیع یکنواخت جذب را داراست. این مسئله با توجه به مقادیر بالای ضریب تعیین (R^2) در مدل لانگمویر به خوبی تأیید می‌شود. براساس تحلیل‌های مدل لانگمویر، ظرفیت حداکثری جذب (q_m) نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ برای یون‌های Zn^{2+} معادل $1/645 \text{ mmol/g}$ گزارش شده است که این عدد نشان‌دهنده اثربخشی بالای سطح فعال نانوجاذب در فرایند جذب است. این مقادیر نشان می‌دهند که نانوجاذب به‌طور مؤثر و با کارایی بالا می‌تواند یون‌های Zn^{2+} را جذب کند که این ویژگی آن را به گزینه‌ای مناسب برای فرایندهای تصفیه و بازیابی فلزات تبدیل می‌کند.

۶-۲-۳ سینتیک فرایند جذب یون‌های Zn^{2+}

برای تعیین زمان بهینه فرایند حذف یون‌های Zn^{2+} و تحلیل سازوکار انتقال جرم از مدل‌های سینتیکی کلاسیک استفاده شد [۳۱]. در این تحقیق، دو مدل متداول سینتیکی شامل مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای تحلیل روند جذب به کار گرفته شدند. در مراحل ابتدایی فرایند، به دلیل وجود تعداد بالای مکان‌های فعال سطح نانوجاذب، نرخ حذف یون‌ها بسیار سریع است. پس از ۲۱ دقیقه، بیشترین ظرفیت جذبی حاصل می‌شود. نمودارهای سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای جذب یون‌های Zn^{2+} توسط نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ در شکل ۱۱ نمایش داده شده است.

Zn^{2+} به‌طور چشمگیر کاهش می‌یابد. با افزایش pH، بار سطح نانوجاذب کاهش یافته، این امر منجر به دسترسی بیشتر به مکان‌های فعال و افزایش ظرفیت جذب می‌شود. بیشترین میزان جذب یون Zn^{2+} در pH برابر با ۷ مشاهده شد. در شرایط pH بالاتر از ۷، تشکیل رسوبات هیدروکسید Zn^{2+} باعث کاهش جذب یون‌های Zn^{2+} شد (شکل ۸b).

۳-۲-۳ بررسی تأثیر غلظت اولیه Zn^{2+} بر عملکرد جذب نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$

برای تحلیل اثر غلظت اولیه یون Zn^{2+} بر بازده فرایند جذب، آزمایش‌هایی در حضور نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ انجام شد. در این آزمایش‌ها، مقدار ۱۶ میلی گرم نانوجاذب در محیطی با حجم ۵۰ میلی لیتر و غلظت‌های مختلف یون Zn^{2+} در بازه $0.1 - 0.475 \text{ mmol/L}$ قرار گرفت. شرایط آزمایشی شامل pH معادل ۷ و زمان تماس ۳۰ دقیقه بودند. براساس نتایج مشاهده شده در شکل ۸c، مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه یون Zn^{2+} ، ظرفیت جذب نانوجاذب به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد و بیشترین مقدار جذب در غلظت (0.45 mmol/L) حاصل شد. این افزایش ظرفیت جذب به‌طور مستقیم با افزایش تفاوت غلظتی بین فاز محلول و سطح نانوجاذب مرتبط است. این اختلاف غلظت به‌عنوان عامل محرکه انتقال جرم عمل کرده و فرایند جذب یون‌ها را تسریع می‌کند. در نتیجه، در غلظت‌های بالاتر یون Zn^{2+} ، احتمال برخورد یون‌ها با گروه‌های عاملی سطح نانوجاذب افزایش یافته، ظرفیت جذب بهبود می‌یابد.

۴-۲-۳ تحلیل تأثیر زمان تماس بر بازده جذب یون‌های Zn^{2+} توسط نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$

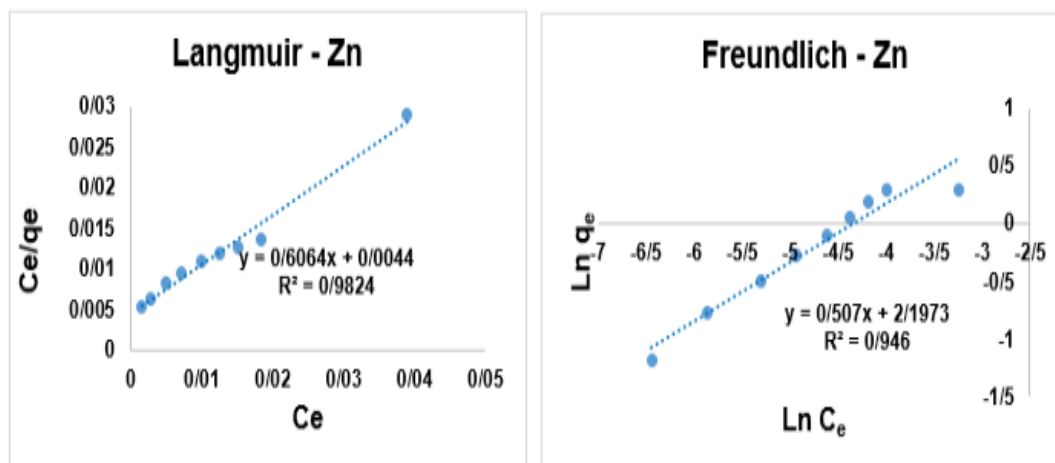
برای ارزیابی تأثیر زمان تماس بر بازده فرایند جذب، آزمایشی با استفاده از محلولی حاوی ۵۰ میلی لیتر یون Zn^{2+} با غلظت اولیه 0.45 mmol/L و نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ به مقدار ۱۶ میلی گرم انجام شد. این فرایند در بازه زمانی ۴-۲۸ دقیقه و تحت شرایط ثابت pH برابر ۷ و دمای محیط صورت گرفت. نتایج آزمایش‌ها که در شکل ۸d به نمایش گذاشته شده حاکی از آن است که با افزایش مدت زمان تماس، جذب یون‌های Zn^{2+} به‌طور پیوسته رشد کرده، حداکثر ظرفیت جذب در نقطه زمانی ۲۱ دقیقه مشاهده شد. با این حال، پس از این نقطه، افزایش بیشتر زمان تماس تأثیر معناداری در بهبود جذب نداشت، این امر به دلیل اشباع شدن مکان‌های فعال سطح نانوجاذب و همچنین کاهش تدریجی غلظت یون‌های Zn^{2+} در محلول است. به عبارت دیگر، زمان تماس بهینه به‌عنوان عاملی کلیدی در فرایند جذب عمل می‌کند که می‌تواند موجب بهینه‌سازی کارایی جذب و کاهش مصرف زمان و انرژی اضافی شود.

۵-۲-۳ مطالعه هم‌دمای جذب یون‌های Zn^{2+} با استفاده از نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$

نمودار هم‌دمای جذب یون‌های Zn^{2+} با استفاده از نانوجاذب $Fe_3O_4@SiO_2@MIPs$ در شکل ۹ نمایش داده شده است. در این نمودار، مشاهده می‌شود که در ابتدای فرایند جذب، شیب منحنی به‌طور چشمگیری تند است. این تغییر سریع نشان‌دهنده تمایل بالای نانوجاذب برای جذب

مبتنی بر برهم‌کنش‌های شیمیایی قوی بین مکان‌های فعال جاذب و یون‌های هدف است. گروه‌های عاملی موجود در ساختار پلیمر نقش‌گذاری شده (MIP) با ایجاد پیوندهای کوئوردیناسیونی و الکترواستاتیک با یون‌های Zn^{2+} ، موجب تثبیت و جذب انتخابی آن‌ها می‌شوند. علاوه بر این، اندازه حفرات ایجادشده در ساختار MIP متناسب با شعاع یونی Zn^{2+} بوده که این «اثر اندازه» (Size-Recognition Effect) همراه با برهم‌کنش‌های شیمیایی باعث افزایش کارایی و گزینش‌پذیری این جاذب در محیط‌های آبی می‌شود.

طبق نتایج به‌دست‌آمده و ضریب تعیین (R^2) ارائه شده در جدول ۳، تطابق داده‌های تجربی با مدل شبه درجه دوم بیشتر به چشم می‌خورد. این تطابق نشان‌دهنده غالب‌بودن سازوکار جذب شیمیایی و تأثیر تعاملات الکترواستاتیکی بر سطح نانوجاذب است. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهند که فرایند جذب شامل دو مرحله است: مرحله سریع اولیه که ناشی از دسترسی آسان یون‌ها به مکان‌های فعال است و مرحله کند ثانویه که به نفوذ یون‌ها به داخل خلل و فرج نانوجاذب مربوط می‌شود. سازوکار جذب انتخابی یون‌های Zn^{2+} توسط نانوجاذب سنتز شده، عمدتاً



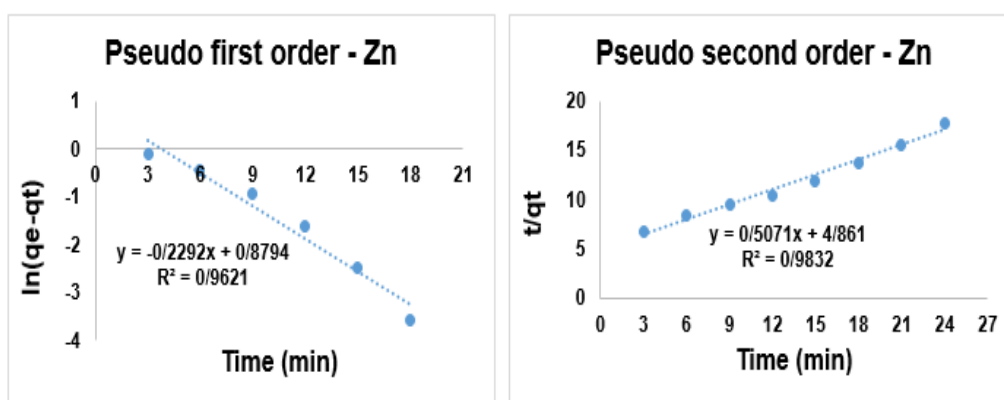
شکل ۱۰ نمودار مدل‌های هم‌دمای جذبی لانگمویر و فروندلیچ در جذب یون‌های Zn^{2+}

Figure 10 Adsorption isotherm models of Langmuir and Freundlich for the adsorption of Zn^{2+}

جدول ۲ عوامل مؤثر مدل‌های هم‌دمای لانگمویر و فروندلیچ

Table 2 Effective parameters of Langmuir and Freundlich isotherm models

Metal ion	Langmuir model			Freundlich model		
	q_m (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	n	K_F (mmol/g)	R^2
Zn^{2+}	1.645	137.824	0.982	1.972	9.002	0.946



شکل ۱۱ نمودارهای سینتیک شبه درجه اول و دوم در جذب یون‌های Zn^{2+}

Figure 11 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic plots for the adsorption of Zn^{2+}

و حذف انتخابی یون‌های فلزی هدف است. بنابراین، جاذب‌های سنتزی نقش‌گذاری شده می‌توانند بسته به نیاز خاص کاربردی، به‌طور مؤثر برای حذف یون‌های فلزی خاص در فرایندهای مختلف مورد استفاده قرار گیرند.

۳-۲-۸ مقایسه عملکرد نانوجاذب سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ با دیگر جاذب‌ها در مطالعات علمی

برای ارزیابی کارایی نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ در حذف یون‌های Zn^{2+} ، مقایسه‌ای براساس ظرفیت جذب حداکثری آن با سایر جاذب‌ها انجام شد. همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب حداکثری این نانوجاذب برابر با $107/55 \text{ mg/g}$ است که نشان‌دهنده عملکرد برتر آن در مقایسه با جاذب‌های مرسوم است. این نانوجاذب سنتزی نه تنها از ظرفیت جذب بالایی برخوردار است، بلکه ویژگی‌های برجسته‌ای نیز دارد؛ از جمله سرعت بالای واکنش، توانایی انتخابی و پایدار در تعامل با یون‌های فلزی، مصرف بهینه مقدار جاذب و امکان جداسازی سریع از محلول به دلیل خاصیت مغناطیسی هسته Fe_3O_4 ، این ویژگی‌ها، امکان استفاده مجدد از نانوجاذب در چرخه‌های متوالی حذف یون‌ها را فراهم کرده، کاربرد آن را در فرایندهای تصفیه آب و بازیابی فلزات سنگین به‌طرز مؤثری بهبود می‌بخشد.

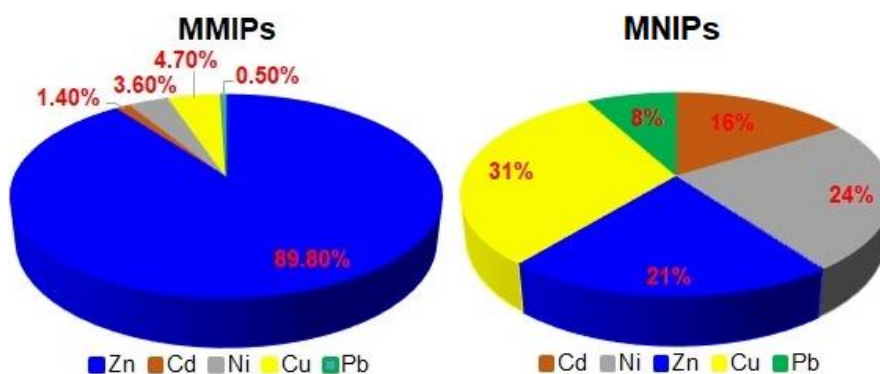
۳-۲-۷ آزمون‌های گزینش‌پذیری جاذب‌های نقش‌گذاری‌شده مولکولی

گزینش‌پذیری از ویژگی‌های برجسته و منحصر به فرد جاذب‌های نقش‌گذاری مولکولی (MIPs) است که به آن‌ها این امکان را می‌دهد تا با انتخاب دقیق‌تر و اختصاصی‌تر یون‌های فلزی را جذب کنند. در این مطالعه، برای ارزیابی توانایی انتخابی جاذب پلیمری نقش‌گذاری شده، آزمایش‌های گزینش‌پذیری بر روی یون‌های مختلف فلزی از جمله نیکل (Ni^{2+})، مس (Cu^{2+})، روی (Zn^{2+})، سرب (Pb^{2+}) و کادمیوم (Cd^{2+}) انجام گرفت. طبق داده‌های ارائه شده در شکل ۱۲، درصد جذب (R%) این یون‌ها توسط جاذب پلیمری معمول (a) و جاذب پلیمری نقش‌گذاری شده (b) نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که جاذب پلیمری معمول جذب نسبتاً بالایی از یون‌های نیکل، مس و روی داشته، میزان حذف این سه یون فلزی تقریباً برابر است. اما در مقایسه با جاذب پلیمری معمول، جاذب پلیمری نقش‌گذاری شده، توانایی بسیار بالاتری در حذف یون روی (Zn^{2+}) نسبت به سایر یون‌های فلزی نشان می‌دهد. این یافته‌ها به‌وضوح نشان‌دهنده موفقیت فرایند نقش‌گذاری مولکولی یون روی در ساختار جاذب و توانایی بالای این جاذب در گزینش

جدول ۳ عوامل سینتیکی مؤثر شبه درجه اول و دوم در جذب یون‌های Zn^{2+} در حضور نانوجاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$

Table 3 Effective kinetic parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order in the adsorption of Zn^{2+} ions in the presence of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ nanocomposite adsorbent

Metal ion	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	q_e (mmol/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mmol/g)	K_2 (g/mmol.min)	R^2
Zn^{2+}	2.41	0.229	0.962	1.972	0.053	0.983



شکل ۱۲ گزینش‌پذیری نانوجاذب سنتزی نسبت به یون Zn^{2+} در حضور یون‌های Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Pb^{2+} و Cd^{2+}

Figure 12 Selectivity of the synthesized adsorbent towards Zn^{2+} ions in the presence of Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} ions

محلول در طی چندین مرحله متوالی مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج ارائه شده در شکل ۱۳، هیچ‌گونه کاهش معناداری در ظرفیت جذب و اثربخشی نانوجاذب در طول این چرخه‌های متعدد مشاهده نشد. در هر مرحله جذب، نانوجاذب توسط یک آهنربا از محلول جدا شد و سپس به‌طور کامل با محلول HCl (0.1 mol/L)، آب مقطر و اتانول شستشو داده شد. پس از شستشو، نانوجاذب برای آماده‌سازی استفاده مجدد در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت خشک شد.

۳-۲-۹ بررسی توان بازسازی و کارایی مستمر نانوجاذب سنتزی

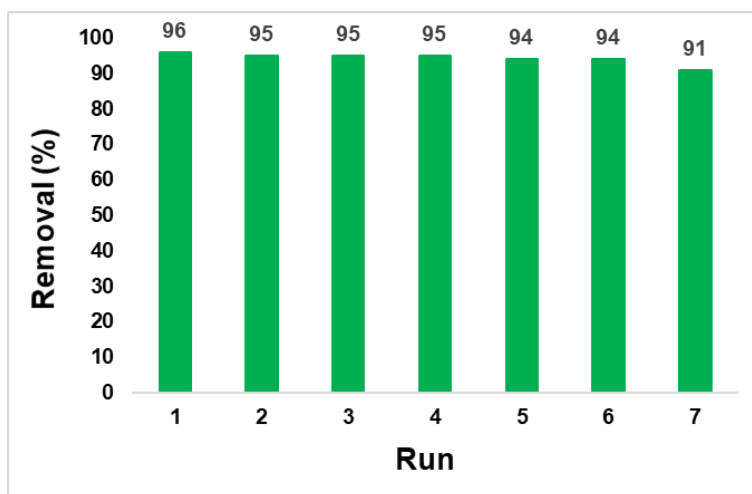
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ در چرخه‌های جذب-و-جاذب متعدد

بازیابی و استفاده مجدد از نانوجاذب‌ها در فرایندهای مکرر جذب-و-جاذب در حوزه‌های شیمی سبز، محافظت از محیط زیست و همچنین بهینه‌سازی جنبه‌های اقتصادی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این تحقیق، عملکرد نانوجاذب سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ برای جذب یون‌های Zn^{2+} از

جدول ۴ مقایسه عملکرد نانوجاذب سنتزی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ با سایر جاذب‌ها در حذف یون‌های Zn^{2+}

Table 4 Comparison of the performance of the synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ adsorbent with other adsorbents in the removal of Zn^{2+} ions

Absorbent	Absorptive capacity (mg/g)/ Zn^{2+}	Reference
Na-Bentonite	9.4	[32]
Kaolinite	4.9	[33]
Multicarboxyl-functionalized silica gel	39.9	[34]
Palygorskite	2.4	[35]
Dithiocarbamate -modified starch (DTCS)	34.2	[36]
Hydroxyapatite	37.5	[37]
MWCNTs	32.7	[38]
CNT	1.1	[39]
Phosphate rock	8.5	[40]
Sodium saturated Brazilian clay	7.9	[41]
MnO_2	54.5	[42]
Salicylic acid-type chelate adsorbent	31.2	[43]
CSTG	52	[44]
Montmorillonite modified with SDS	13.2	[45]
Natural (clinoptilolite) zeolites	8.7	[46]
NiO-MgO SBNs	37.7	[47]
Cyshtcc- Fe_3O_4	13.6	[48]
Zeolite coated with iron oxide	8.9	[49]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{APS}@\text{AA-co-CA}$	43.4	[50]
Iron-based magnetic particles loaded chitinous microcage	48.5	[51]
Magnetic chitosan	61	[52]
Natural bentonite (NB) coated with synthesized Fe_3O_4 NPs	22.5	[53]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$	107.55	The present study



شکل ۱۳ قابلیت بازیابی و استفاده مجدد نانوجاذب در جذب یون‌های Zn^{2+}

Figure 13 Reusability and recyclability of the adsorbent in the adsorption of Zn^{2+} ions

زیست‌محیطی افزایش می‌دهد. نتایج بهینه‌سازی عوامل عملیاتی نشان داد که حداکثر ظرفیت جذب یون‌های Zn^{2+} در pH بهینه ۷ و زمان تعادلی ۲۱ دقیقه حاصل شد. در شرایط بهینه $\text{pH}=7$ و حضور ۱۶ میلی گرم از جاذب $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{MIPs}$ ، بازده حذف یون‌های Zn^{2+} به حدود ۹۶ درصد رسید که بیانگر کارایی بسیار بالای این سامانه‌ی جاذب است. تحلیل داده‌های تجربی نشان داد که فرایند جذب به‌خوبی از مدل هم‌دمای لانگمویر پیروی می‌کند و بررسی‌های سینتیکی نیز مطابقت مناسبی با مدل شبه‌مرتبه دوم نشان دادند. این نتایج حاکی از آن است که سازوکار جذب غالباً از نوع

۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات هسته-پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ از طریق ترکیب دو روش هم‌رسوبی و اشتوبر سنتز شدند. در ادامه، با عامل‌دارسازی سطح این نانوذرات توسط پلیمرهای نقش‌گذاری‌شده، جاذبی نوین و مؤثر برای حذف یون‌های فلزی روی (Zn^{2+}) از محیط‌های آبی توسعه داده شد. ویژگی مغناطیسی برجسته‌ی این نانوجاذب امکان جداسازی سریع، آسان و بدون نیاز به عملیات صافش پیچیده را تنها با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی فراهم می‌کند و بدین ترتیب، کارایی آن را در کاربردهای صنعتی و

- Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Kazemnejadi M. and Yousefpour A., Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles functionalized with glucosamine as an effective and magnetic adsorbent with recycling capability in removing Ni^{2+} ions from aqueous solutions, *Journal of New Materials*, 14(54), 71-88, 2024.
- Hande P. S., Kamble P., Samui A.B. and Kulkarni P.S., Chitosan based lead Ion imprinted interpenetrating polymer network by simultaneous polymerization for selective extraction of Pb (II), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(12), 3668-3678, 2016.
- Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M. and Kazemnejadi M., Removal of lead metal ion from aqueous solution with $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ Core-Shell Magnetic nanoadsorbent functionalized with polyvinyl alcohol, *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 8, 12-25, 2024.
- Thakur M., Kaur Rajput J. and Kumar R., Study of morphological aspects in the efficient adsorptive removal of heavy metal ions using graphene oxide-chitosan based magnetic nanocomposite, *Journal of Hazardous Materials Advances*, 11, 100362, 2023.
- Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Noroozi Tisseh Z. and Ghahremanzadeh R., Evaluation of the performance of MnFe_2O_4 nanoparticles functionalized with N-phosphonomethyl amino diacetic acid as an effective magnetic nanosorbent for the removal of Ni (II), Pb (II), V (V) Ions from Aqueous Solutions, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 22, 90-104, 2023.
- Zhang Y., Liu X., Wang H. and Chen J., Advances in magnetic core-shell nanoadsorbents for the selective removal of heavy metals from industrial wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 112450, 2024.
- Wang X. and Liu H., Synthesis and application of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -based magnetic molecularly imprinted polymers for highly selective adsorption of Zn(II), *Chemical Engineering Journal*, 456, 140892, 2023.
- Al-Hossaini A., Hassan A., Ahmed M. and Sami R., Recent progress in magnetic nanocomposites for the remediation of heavy metals: A critical review of core-shell architecture, Separation and Purification Technology, 354, 127632, 2025.
- Jia R., Zhang Y., Li S., Wang J., Kang J., Xu Q. and Ye H., Magnetic adsorbents for removal of bisphenol A: Design strategies of materials and adsorption mechanisms, *Chemosphere*, 38, 143790, 2024.
- Lu Y., Zhang X., Wang H. and Chen Z., Magnetic molecularly imprinted polymers: Synthesis and Applications, *Frontiers in Chemistry*, 9, 706311, 2021.
- Wang J., Li X., Chen Y. and Zhao Z., Magnetic surface molecularly imprinted polymer for selective extraction of organic pollutants, *Frontiers in Chemistry*, 10, 862777, 2022.
- Smith A. and Jones B., Recent advances in molecularly imprinted polymers for environmental analysis: A Review, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 150, 116000, 2024.
- González P. and Hernández L., Ion-imprinted magnetic adsorbents for the selective capture of Cu (II) ions, *Chemical Engineering Journal*, 456, 140-152, 2023.
- Ahmed S. and Khan R., Synthesis of nanostructured ion-imprinted polymer for Cu(II) removal, *Analytica Chimica Acta*, 1250, 340-352, 2023.
- N'yaba L. and Nyaba P.N., Recent advances in synthesising and applying magnetic ion-imprinted polymers to detect, pre-concentrate and remove heavy metals, *Processes*, 12(8), 1601, 2024.
- Patra S., Roy E., Madhuri R. and Sharma P. K., Removal and recycling of precious rare earth element from wastewater

شیمیایی بوده، به تشکیل پیوندهای قوی میان یون‌های فلزی و گروه‌های عاملی سطحی مربوط می‌شود. نانوذرات سنتز شده با برخورداری از ظرفیت جذب قابل توجه ($107/55 \text{ mg/g}$)، سطح ویژه بالا، تراکم زیاد گروه‌های هیدروکسی و نیتروژنی فعال، گزینش‌پذیری چشمگیر نسبت به یون‌های هدف و قابلیت استفاده مجدد در چرخه‌های متوالی جذب-واحد بدون کاهش محسوس در عملکرد، به عنوان جاذب پایدار، اقتصادی و دوستدار محیط زیست شناخته می‌شود. افزون بر این، قابلیت مغناطیسی بالای جاذب امکان جداسازی سریع از محلول و بازیابی آسان را فراهم کرده، کاربرد آن را در تصفیه‌ی پساب‌ها و فاضلاب‌های شهری و صنعتی کاملاً عملی و مؤثر می‌سازد.

قدردانی نویسندگان

نویسندگان این اثر علمی از حمایت‌های دانشگاه آزاد واحد علوم تحقیقات که ما را در انجام این تحقیق یاری کردند مراتب تقدیر و تشکر را به عمل می‌آورند. همچنین، نویسندگان از زحمات داوران محترم که با نظرات ارزشمند خود باعث بهبود چشمگیر ویرایش نهایی این مقاله گردیدند سپاسگزاری و قدردانی می‌نمایند

تعرض منافع

برای نویسندگان تعارض منافع وجود ندارد.

سهم نویسندگان

نیما بهینه، به عنوان پژوهشگر اصلی (ایده‌پردازی، انجام آزمایشات و گردآوری داده‌ها، تحلیل و نگارش متن)، با سهم ۲۵٪؛ محسن اسماعیل پور، به عنوان پژوهشگر فرعی (طراحی پژوهش، نظارت بر آزمایشات و تحلیل‌ها و بازبینی نهایی)، با سهم ۲۵٪؛ سحر بنی‌عقوب، به عنوان پژوهشگر فرعی (مشاوره تخصصی و اصلاح و بازبینی مقاله)، با سهم ۲۵٪؛ و امیرحسین حقیقتی، به عنوان پژوهشگر فرعی (مشاوره تخصصی و تحلیل و تفسیر داده‌ها)، با سهم ۲۵٪ در این پژوهش سهم داشته‌اند

منابع مالی

به عنوان مثال: از منابع مالی در انجام این پژوهش استفاده نشده است.

بیانیه هوش مصنوعی

در این مقاله از هوش مصنوعی استفاده نشده است.

مراجع

- Asgharinezhad A.K., Esmaeilpour M. and Ghahraman Afshar M., Synthesis of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles decorated with polyvinyl alcohol for Cu(II) and Zn(II) ions removal from aqueous solution, *Chemical Papers*, 78, 3799-3814, 2024.
- Esmaeilpour M., Ghahraman Afshar M., Larimi A.S. and Asgharinezhad A.K., Core-shell Nanoparticles Functionalized with Polyvinyl Alcohol Molecules: Effective Magnetic nanoadsorbent for removing Zn^{2+} Ions from aqueous solutions, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, e193568, 2024.

- removal, *Separation and Purification Technology*, 375, 5, 133729, 2025.
31. Al-Massaedh A. A. and I. Khalili F., Removal of heavy metal ions from aqueous solution by anionic polyacrylamide-based monolith: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies., *Desalination and Water Treatment*, 228, 297-311, 2021.
32. Burham N. and Sayed M., Adsorption behavior of Cd^{2+} and Zn^{2+} onto natural Egyptian bentonite clay, *Minerals*, 6, 129, 2016.
33. Shahmohammadi-Kalalagh S., Babazadeh H., Nazemi A.H. and Manshouri M., Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite, *Caspian Journal of Environmental Sciences*, 9, 243-255, 2011.
34. Li M., Feng Ch. and Zeng Q., Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 314, 1063-1069, 2014.
35. Sheikhsosseini A., Shirvani M. and Shariatmadari H., Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals, *Geoderma*, 192, 249-253, 2013.
36. Xiang B., Fan W., Yi X., Wang Z., Gao F., Li Y. and Gu H., Dithiocarbamate-modified starch derivatives with high heavy metal adsorption performance, *Carbohydrate Polymers*, 136, 30-37, 2016.
37. Smičiklas I., Onjia A., Raičević S., Janačković Đ. and Mitrić M., Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 876-884, 2008.
38. Abbas A., Al-Amer. A. M., Laoui T., Al-Marri M. J., Nasser M. S., Khraisheh M. and Atieh M. A., Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: critical review of adsorption applications, *Separation and Purification Technology*, 157, 141-161, 2016.
39. Mubarak N., Alicia R., Abdullah E., Sahu J., Haslija A. A. and Tan J., Statistical optimization and kinetic studies on removal of Zn^{2+} using functionalized carbon nanotubes and magnetic biochar, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 486-495, 2013.
40. Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N., Feki M., Jamoussi F. and Montiel A., Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 412-420, 2008.
41. Araujo A.L.P., Gimenes M.L., De Barros M.A.S.D. and Da Silva M.G.C., A kinetic and equilibrium study of zinc removal by brazilian bentonite clay, *Material. Research.*, 16, 128-136, 2013.
42. Su Q., Pan B., Wan S., Zhang W. and Lv L., Use of hydrous manganese dioxide as a potential sorbent for selective removal of lead, cadmium, and zinc ions from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(2), 607-612, 2010.
43. An F., Gao B. and Dai X., Efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution using salicylic acid type chelate adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 192, 956-962, 2011.
44. Monier M. Adsorption of Hg^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solution using formaldehyde cross-linked modified chitosan-thioglyceraldehyde schiff's base, *International Journal of Biological, Macromolecules*, 50, 773-781, 2012.
45. Lin S.H. and Juang R.S., Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, 92(3), 315-326, 2002.
46. Erdem E., Karapinar N. and Donat R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 309-314, 2004.
47. Abuhatab S., El-Qanni A., Al-Qalaq H., Hmoudah M. and Al-Zerei W., Effective adsorptive removal of Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Cr^{3+} heavy metals from aqueous solutions using silica-based embedded with NiO and MgO nanoparticles, *Journal of*
- samples using imprinted magnetic ordered mesoporous carbon, *ACS Sustainable Chemistry. Engineering*, 5, 6910-6923, 2017.
19. Dindarloo Inaloo I., Majnooni S., Eslahi H. and Esmaeilpour M., N-Arylation of (hetero) arylamines using aryl sulfamates and carbamates via C–O bond activation enabled by a reusable and durable nickel catalyst, *New Journal Chemistry*, 44, 13266-13278, 2020.
20. Sardarian A., Mohammadi F. and Esmaeilpour M., Dendrimer-encapsulated copper(II) immobilized on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ NPs: a robust recoverable catalyst for click synthesis of 1,2,3-triazole derivatives in water under mild conditions, *Research on Chemical Intermediates*, 45, 1437-1456, 2019.
21. Li Y. and Luo, L., Recent advances in molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors, *Biosensors and Bioelectronics*, 249(9), 116018, 2024.
22. Esmaeilpour M., Javidi J., Nowroozi Dodeji F. and Mokhtari Abarghoui M., Facile synthesis of 1- and 5-substituted 1H-tetrazoles catalyzed by recyclable ligand complex of copper (II) supported on superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 393, 18-29, 2014.
23. Esmaeilpour M., Javidi J., Nowroozi Dodeji F. and Mokhtari Abarghoui M., M(II) Schiff base complexes (M 5 zinc, manganese, cadmium, cobalt, copper, nickel, iron, and palladium) supported on superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic activity for Sonogashira-Hagihara coupling reactions, *Transition Metal Chemistry*, 39, 797-809, 2014.
24. Furgiuele N., Lebovitz A.H., Khait K. and Torkelson J.M., Novel strategy for polymer blend compatibilization: solid-state shear pulverization, *Macromolecules*, 33(2), 225-228, 2000.
25. Sardarian A.R., Eslahi H. and Esmaeilpour M., Green, cost-effective and efficient procedure for Heck and Sonogashira coupling reactions using palladium nanoparticles supported on functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ by polyvinyl alcohol as a highly active, durable and reusable catalyst, *Applied Organometallic Chemistry*, 33, e4856, 2019.
26. Kazemnejadi M., Shakeri A., Nikookar M., Mohammadi M. and 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 reductant conditions, *Research on Chemical Intermediates*, 43, 6889-6910, 2017.
27. Sardarian A.R., Kazemnejadi M. and Esmaeilpour M., Functionalization of superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles with a Cu(II) binuclear Schiff base complex as an efficient and reusable nanomagnetic catalyst for N-arylation of α -amino acids and nitrogen-containing heterocycles with aryl halides, *Applied Organometallic Chemistry*, 35, e6051, 2021.
28. Esmaeilpour M., Javidi J., Nowroozi Dodeji F. and Hassannezhad H., $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -polymer-imid-Pd magnetic porous nanosphere as magnetically separable catalyst for mizoroki-heck and suzuki-miyaura coupling reactions, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 11, 1703-1715, 2014.
29. Esmaeilpour M., Javidi J., Zahmatkesh S. and Fahimi N., One-pot synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -imid-PMAⁿ nano-catalyst under ultrasonic irradiation and reflux conditions, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 148, 947-956, 2017.
30. Yang P., Hu X., Zhou J., Li H., Shahab A., Lu L. and Zhang H., Defective UiO-66 embedded with biodegradable chelating agent iminodisuccinic acid (IDSA) for heavy metal ions

- Environmental Management*, 268, 110713, 2020.
48. Song X., Li L., Zhou L. and 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*, 136, 581-592, 2018.
 49. Irannajad M., Haghighi H.K. and Soleimanipour M., Adsorption of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} on zeolites coated by manganese and iron oxides, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52, 894-908, 2016.
 50. Ge F., Li M. M., Ye H. and Zhao B.X., Effective removal of heavy metal ions Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 211, 366-372, 2012.
 51. Sargin I., Arslan G. and Kaya M., Production of magnetic chitinous microcages from ephippia of zooplankton *Daphnia longispina* and heavy metal removal studies, *Carbohydrate Polymers*, 207, 200-210, 2019.
 52. Charpentier T.V., Neville A., Lanigan J. L., Barker R., Smith M.J. and Richardson T., Preparation of magnetic carboxymethylchitosan nanoparticles for adsorption of heavy metal ions, *ACS omega*, 1(1), 77-83, 2016.
 53. Mohammed A. A., Brouers F., Samaka I.S. and Al-Musawi T.J., Role of Fe_3O_4 magnetite nanoparticles used to coat bentonite in zinc (II) ions sequestration, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 17-27, 2018.