

Polymer-metal Nanocomposites with Catalytically Active and Biocide Nanoparticles

Azadeh Pirisedigh*, Samira Osati, Laleh Adlnasab
Department of Polymer and Petrochemicals, Standard Research Institute
P.O. Box: 31745-139, Karaj, Iran

Received: 19 June 2013, Accepted: 9 October 2013

Abstract

The technology for production of nanocomposites for different applications has been extensively modified in the last decade. The development of polymer-stabilized metal nanoparticles (NPs) is considered to be one of the most promising solutions to the stability of NPs. The incorporation of magnetic nanoparticles into polymeric matrices can impart unique properties in polymer composites. In this respect, the intermatrix synthesis and application of various polymer-metal nanocomposites were investigated. By this method it was possible to load magnetic nanoparticles into polymer matrix. The novel strategy for intermatrix synthesis was based on super paramagnetic core coating with a functional shell that could impart bactericide and catalytic properties in nanocomposites. The established magnetic nanoparticles with functional polymers were able to bind to metal ions. Reducing agents were used to produce metal nanoparticles which influenced the size and their distribution in polymer matrix. These polymer-stabilized metal nanoparticles prevented their self-aggregation and reduced their emission into the environment. The polymer-metal nanocomposites is suitable for catalytic and water treatment applications.

Key Words

nanocomposite,
magnetic nanoparticles,
catalyst,
polymer,
water treatment

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.pirisedigh@yahoo.com

بسپارش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال سوم، شماره ۳،

صفحه ۵۵-۴۳، ۱۳۹۲

ISSN: 2252-0449

نانوکامپوزیت‌های فلز- پلیمر دارای نانوذرات فعال با خاصیت کاتالیزوری و زیست‌کشی

آزاده پیری‌صدیق*، سمیرا اوسطی، لاله عدل‌نسب

کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی شیمی،

صندوق پستی: ۳۱۷۴۵-۱۳۹

دریافت: ۱۳۹۲/۳/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۲/۷/۱۷

در این مقاله، فن سنتز درون‌ماتریسی برای تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمر- فلز متنوع با کاربردهای متفاوت بررسی شده است. سنتز درون‌ماتریسی روشی است که در آن نانوذرات مغناطیسی را در بستر پلیمری پایدار می‌کند. قرارگرفتن پوسته عامل‌دار روی هسته ابرپارامغناطیسی خواص ضدباکتریایی یا کاتالیزوری به نانوکامپوزیت‌ها می‌دهد. نانوذرات مغناطیسی پایدار شده به همراه پلیمرهای عامل‌دار قابلیت پیوندزنی با یون‌های فلزی را دارند. نوع عامل کاهنده استفاده شده برای تولید نانوذرات فلزی بر اندازه و توزیع این ذرات در ماتریس پلیمری اثرگذار است. استفاده از نانوذرات در بستر پلیمری از تجمع آنها جلوگیری می‌کند و مانع از نشست این ذرات به محیط زیست می‌شود. نانوکامپوزیت‌های پلیمر- فلز برای کاربردهای ضدعفونی کردن آب و کاتالیزگری مطلوب‌اند.

چکیده



آزاده پیری‌صدیق



سمیرا اوسطی



لاله عدل‌نسب

واژگان کلیدی

نانوکامپوزیت،
نانوذرات مغناطیسی،
کاتالیزور،
پلیمر،
تصفیه آب

مقدمه

در دهه‌های اخیر، به علت استفاده روزافزون از فرایندهای صنعتی، آلودگی محیط زیست و خطر قرار گرفتن انسان در معرض فلزات سنگین به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. برخی از فلزات سنگین مثل سرب، کروم و جیوه حتی در غلظت‌های کم، تهدید جدی برای بهداشت عمومی و اکوسیستم به شمار می‌آیند. با توجه به آسیب‌های جدی این فلزات برای سلامتی، حذف آنها از محیط زیست، به‌ویژه از آب آشامیدنی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. روش‌های قدیمی برای حذف این فلزات از آب آشامیدنی عبارتند از: روش‌های رسوب‌دهی شیمیایی [۱]، جذب [۲]، تبادل یونی [۳]، اسمز معکوس [۴] و الکتروشیمیایی [۵]. روش جذب، به علت بازیابی آسان و سازگاری گسترده آن با شرایط واکنش، مناسب‌ترین این روش‌هاست. مواد مختلف مثل کانی‌های رسی، اکسیدها، زئولیت‌ها و مواد کربنی به عنوان جاذب استفاده می‌شوند [۶]. از مشکلات این جاذب‌ها، پایداری شیمیایی و ظرفیت جذب کم این بسترهاست. اخیراً نانو مواد، مثل نانوذرات مغناطیسی و نانو ساختارها بر پایه کربن، به عنوان جاذب‌های جدید برای خروج فلزات سنگین استفاده شده است. در این نانوذرات مساحت سطح، مواضع فعال و گروه‌های عاملی افزایش می‌یابند. در این مقاله، ابتدا کلیاتی در باره نانوذرات و ویژگی‌های آنها مطرح می‌شود و در ادامه به بررسی نانوکامپوزیت‌های فلز-پلیمر و کاربردهای مختلف آنها پرداخته می‌شود.

نانوذرات

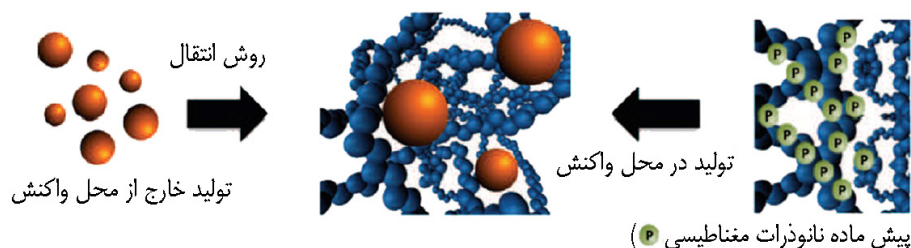
به‌طور کلی، مواد نانو در مقایسه با مواد دانه‌درشت دارای خواص ویژه‌ای هستند. زمانی که اندازه مواد به زیر ۱۰۰ nm کاهش می‌یابد، براساس سازوکارهای کوانتومی، خواص غیرمعمولی نشان می‌دهند که می‌تواند ویژگی‌هایی مثل رسانایی، انتقال گرمای، دمای ذوب،

ویژگی‌های نوری و مغناطیسی را تغییر دهد. نانوفناوری، به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد در تولید محصولات، به‌عنوان دومین انقلاب صنعتی در نظر گرفته می‌شود [۷-۹]. کاهش اندازه نانوذرات منجر به افزایش کسر حجمی سطح اتم‌ها و ایجاد خواص ویژه‌ای می‌شود که بررسی شیمی سطح آنها را ضروری می‌سازد. اخیراً، ساخت نانوذرات با ویژگی‌های مغناطیسی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. استفاده از عوامل پایدارکننده یا مواد فعال در سطح، با حفظ اندازه و کنترل شکل نانوذرات مانع از تجمع ناخواسته آنها می‌شود [۱۰].

معایب نانوذرات

همان‌طور که گفته شد، از مهم‌ترین محدودیت‌های استفاده از نانوذرات فلزی، عدم ثبات آنها به علت تمایل شدید به تجمع است. در بسیاری موارد، پراکنش نانوذرات پس از سنتز شدن در محیط مایع یا جامد، با استفاده از روش‌های مختلف مکانیکی - شیمیایی انجام می‌شود. تولید نانوذرات به روش ساخت غیردرجا (ex-situ)، منجر به کاهش کارایی آنها می‌شود. راهبرد کاملاً معکوسی که از مرحله انتقال نانوذرات جلوگیری می‌کند، روش ساخت درجاست که در آن ذرات در همان ظرف واکنش تولید می‌شوند (شکل ۱) [۱۱].

موضوع مهم دیگر در ارتباط با نانوذرات خطر زیست‌محیطی و ایمنی آنهاست که به عنوان سمیت نانو در نظر گرفته می‌شود. ایمنی نانومواد، به‌ویژه در باره خطرهای احتمالی مرتبط با تجمع که می‌تواند سهوی یا عمدی ایجاد شود، مورد شک و تردید قرار گرفته است. تولید صنعتی نانوذرات فلزی در آینده نزدیک ممکن است ضایعاتی در محیط ایجاد کند که از راه دستگاه تنفسی، تماس پوستی یا بلع از راه دستگاه گوارشی جذب شود. با توجه به خطر نانوذرات فلزی، استفاده از این مواد در واکنش‌های شیمی سبز چالش‌برانگیز است. برای مثال، از نانوذرات برای تصفیه آب و بهبود آب‌های زیرزمینی استفاده می‌شود. اما، موضوع وجود این



شکل ۱- نمایی از مقایسه روش تولید درجا و غیردرجا [۱۱].

جلوگیری می‌کند. دوم اینکه استفاده از ماتریس‌های تثبیت‌کننده، احتمال نشت این ذرات را به محیط کاهش می‌دهد. وجود نانوذرات مغناطیسی در ماتریس پلیمری خواص متمایزی از جمله مقاومت الکتریکی کم، پایداری مکانیکی خوب، پایداری شیمیایی، کاهش نفوذپذیری گازها، آب و هیدروکربن، پایداری گرمایی و رسانایی الکتریکی ایجاد می‌کند که این ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها بستگی به نوع و روش تهیه آنها دارد [۱۵]. شکل ۲ پیوند شدن پلیمر کربوکسی‌متیل بتاسیکلودکسترتین روی نانوذرات مغناطیسی را نشان می‌دهد [۱۶]. نانوکامپوزیت‌های پلیمر-فلز به دو روش تهیه می‌شوند:

- در محیط واکنش و

- خارج از محیط واکنش.

در مورد اول، نانوذرات مغناطیسی می‌توانند در ماتریس پلیمر با تجزیه شدن (تجزیه شیمیایی با گرما، نور یا تابش) یا با کاهش شیمیایی جزء فلزی در درون پلیمر تولید شوند. در روش دوم، نانوذرات به روش شیمیایی تولید شده و سپس در ماتریس پلیمری پخش می‌شوند. روش تولید نانوذرات در محیط واکنش، منجر به تولید پلیمرهای نانوکامپوزیتی با اندازه و شکل‌شناسی مناسب می‌شود که اخیراً مورد توجه و کاربرد قرار گرفته است [۱۷]. از مناسب‌ترین روش‌ها برای تولید نانوذره مغناطیسی پایدار شده برپایه پلیمر (PSMNP)، استفاده از روش سنتز درون‌ماتریسی (intermatrix synthesis, IMS) است. این روش شامل اتصال گروه‌های عاملی پلیمر به یون‌های فلزی و سپس کاهش یون‌ها با روش‌های شیمیایی است.

سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمری با روش سنتز درون‌ماتریسی

روش سنتزی و در نتیجه ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها با پارامترهای

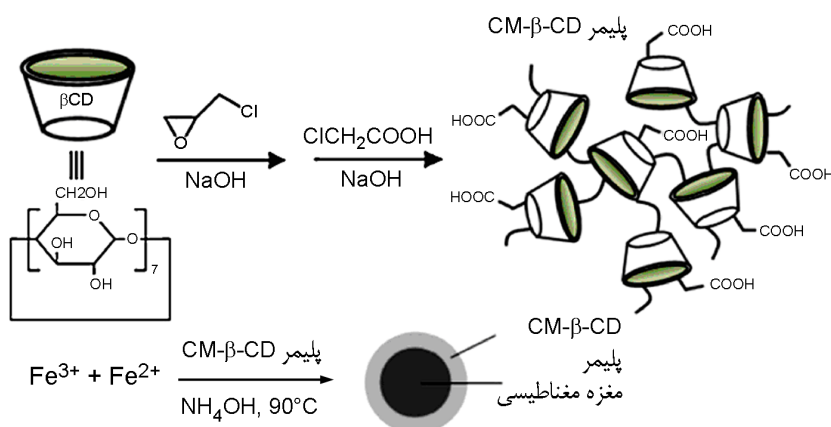
مواد در آب و ضرر آن برای انسان وجود دارد. بنابراین، برای استفاده از این مواد باید دانش جامعی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنها و مدل مرجعی مانند استانداردهای ملی وجود داشته باشد [۱۲]. اینکه آیا نانوذرات خطرناک هستند یا خیر، با بررسی اثر آنها از راه قرارگرفتن سلول زنده در معرض این ذرات و مدت زمان تماس انجام می‌شود. اغلب غلظت به‌کار رفته برای بررسی آزمایشگاهی بیشتر از آن چیزی است که انسان ممکن است در معرض آن قرار گیرد. برای جلوگیری از نشت نانوذرات به محیط زیست، ماتریس‌های آلی و معدنی ساخته شده‌اند که منجر به تحرک کمتر نانوذرات و در نتیجه کاهش خطرهای احتمالی آن می‌شود. استفاده از نانوکامپوزیت‌ها، ساده‌ترین روش برای افزایش ایمنی نانوذرات مغناطیسی است [۸، ۱۳]. ویژگی خاص این نانوذرات مغناطیسی جداسازی آنها با یک آهن‌رباست.

نانوکامپوزیت‌ها

اخیراً، طراحی نانوکامپوزیت‌ها برای کاربردهای مختلف به‌طور گسترده بررسی شده است. براساس نوع نانوذرات و ماتریس استفاده شده، گروه وسیعی از نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند تهیه شوند [۱۴]. خواص فیزیکی بهبودیافته و انعطاف‌پذیری زیادی را برای این نانوکامپوزیت‌ها می‌توان در نظر گرفت. از میان این نانوکامپوزیت‌ها به بررسی نوع پلیمر-فلز پرداخته می‌شود.

نانوکامپوزیت‌های پلیمر-فلز

نانوکامپوزیت‌های پلیمر-فلز دارای دو مزیت‌اند. اول، استفاده از پلیمرهای پایدارکننده برای ثبات نانوذرات فلزی که از تجمع آنها



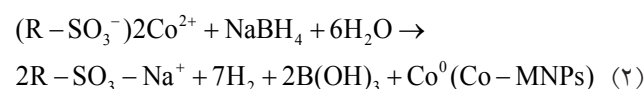
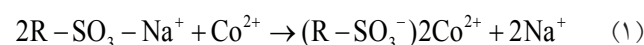
شکل ۲- پیوند شدن پلیمر کربوکسی‌متیل بتاسیکلودکسترتین روی نانوذرات مغناطیسی (CM-β-CD-Fe₃O₄ Carboxymethyl-β-cyclodextrin) [۱۹].

زیر بررسی می‌شود:

- ۱- نوع ماتریس پلیمری و تخلخل،
- ۲- نوع گروه‌های عاملی و
- ۳- شرایط کاهش فلز.

گروه‌های عاملی پلیمری (کاتیونی و آنیونی)، نوع نانوکامپوزیت مغناطیسی و ترتیب مراحل سنتز درون‌ماتریسی تهیه این نانوذرات را معین می‌کند. تشکیل پلیمرهای پایدارکننده نانوذرات مغناطیسی شامل دو مرحله ساده است:

- بارگذاری گروه‌های عاملی پلیمری با فلزات یونی و
 - کاهش درونی این فلزات که این کاهش می‌تواند با سدیم‌بوروهیدرات یا کاهنده دیگر انجام شود [۱۸].
- این دو مرحله با معادلات زیر بیان می‌شود:



همان‌طور که در معادله دوم دیده می‌شود، گروه‌های عاملی پلیمر $(R-SO_3^-)$ پس از مرحله کاهش فلز، به حالت اولیه خود برمی‌گردند. بنابراین، چرخه کاهش فلز می‌تواند تکرار شود. این مسئله سبب می‌شود تا یک نانوذره مغناطیسی تک‌فلزی با ساختار هسته-پوسته دارای لایه دوم فلزی در پوسته آن تولید شود. ویژگی‌های این پوسته فلزی (کاتالیزوری یا ضدباکتری) و ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌ها را معین می‌کند. این نانوذرات طی رشد پلیمر به دام می‌افتند و از نشت آنها به محیط واکنش جلوگیری می‌شود. وجود ابرمغناطیس‌ها به‌عنوان هسته در نانوکامپوزیت‌ها، جمع‌آوری آنها را با آهن‌ربای خارجی امکان‌پذیر کرده و قابلیت بازیابی و استفاده دوباره از این نانوکامپوزیت‌ها را برای فلزات گران‌قیمت فراهم می‌کند.

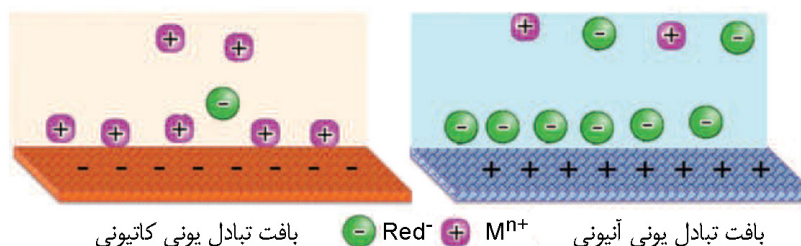
راهبرد جدید برای سنتز نانوکامپوزیت‌ها شامل:

- سنتز درون‌ماتریسی هسته فلزی با قیمت کم (مثل کبالت، آهن یا اکسیدهای آنها) با ویژگی ابرمغناطیسی و
- پوشش هسته با لایه‌های فلزی عامل‌دار با ایجاد ضخامت مناسب با ویژگی‌های کاتالیزوری و ضدباکتری (مثل پالادیم، پلاتین و نقره).

گروه‌های مختلف پلیمرهای عامل‌دار می‌توانند برای این هدف استفاده شوند. استفاده از پلیمرهای عامل‌دار مختلف برای سنتز این ترکیبات باعث ایجاد نانوکامپوزیت‌های پلیمر-فلز با کاربردهای متنوع مثل کاربرد کاتالیزوری و صافی‌های محیط آبی با کارایی بسیار زیاد می‌شود. همچنین، روش سنتز درون‌ماتریسی برای تهیه نانوذرات مغناطیسی باعث ظهور خلل و فرج در اندازه نانو در ماتریس پلیمری می‌شود که ویژگی انتقال جرم نانوکامپوزیت‌ها را در مقایسه با پلیمرهای اصلاح نشده افزایش می‌دهد.

اثر دونا به عنوان یک عامل قدرتمند برای تنظیم خواص ساختاری نانوکامپوزیت‌های فلز-پلیمر

از مهم‌ترین ویژگی‌های مواد نانوکامپوزیت دسترسی واکنشگرهای شیمیایی یا باکتری به گروه‌های عاملی موجود در این ترکیبات است. در این راستا توزیع مناسب نانوذرات در سطح ماتریس پلیمری ضروری است. اثر طرد دونا (شکل ۳) بر اساس خروج زوج یون از ماتریس پلیمر به علت مشابهت بار آن با بار گروه‌های عاملی پلیمر است. این اثر در پلیمرهای دارای گروه‌های عاملی منفی، زمانی که فلزات موجود در این ماتریس قرار است با یون‌های هیدرید منفی به فلز عنصری کاهش یابد، دیده می‌شود. به علت دفعه گروه‌های عاملی پلیمر با یون‌های هیدرید، این یون‌ها نمی‌توانند به درون پلیمر نفوذ یابند. بدین ترتیب، فلزات در سطح پلیمر کاهش می‌یابند. بنابراین، با استفاده از سنتز درون‌ماتریسی و اثر دونا می‌توان نانوکامپوزیت با توزیع مناسب ذرات به‌دست آورد.



شکل ۳- اثر طرد دونا [۱۶].

- یکنواختی یا کنترل اندازه لیف،
- مقاومت شیمیایی و فیزیکی،
- ظرفیت زیاد تبادل یون و
- سرعت تبادل یون زیاد.

نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی به دلیل کاربردهای گسترده از جمله کاربردهای کاتالیزوری، زیست‌فناوری و زیست‌محیطی توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. بنابراین لازم است تا راهبردهایی برای پایدار کردن شیمیایی آنها در برابر تجزیه (مثل اکسایش) در طول سنتز یا پس از آن و در طول دوره مصرف توسعه یابد.

نانوذرات مغناطیسی به دلیل داشتن سطح موثر زیاد، فعالیت شیمیایی و وجود برهم‌کنش‌های دوقطبی مغناطیسی، به اکسایش و تجمع بسیار حساس‌اند. در شرایط معمولی سطح نانوذرات به راحتی اکسید می‌شود که خواص آنها را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهد. برای جلوگیری از اکسایش ناخواسته، تجمع و حفظ خواص بی‌نظیر نانوذرات از روش‌های مختلف محافظت و پوشش‌دهی استفاده می‌شود. با پوشش دادن، مقدار نیروهای دافعه زیاد شده و از تجمع و انباشتگی جلوگیری می‌شود. پوشش‌های کربنی، سیلیکا، فلزی، اکسید فلزات، پلیمرهای آلی و مواد فعال در سطح از جمله آنها هستند [۲۲]. ذکر این نکته ضروری است که فلزات مختلف و ترکیبات متفاوت مربوط به آنها همگی ویژگی‌های مغناطیسی نشان می‌دهند. بنابراین، نانوذرات مغناطیسی در نهایت نانوکامپوزیت‌های متنوع‌تری بر پایه آن می‌توان تهیه کرد. این نانوذرات مغناطیسی شامل اکسیدهای آهن مثل Fe_3O_4 ، فلزات خالص مثل آهن، کبالت و فرومغناطیس‌های اسپینل شامل MgFe_2O_4 ، MnFe_2O_4 و CoFe_2O_4 و برخی دیگر هستند. استفاده از هر یک از این مواد مزایا و معایبی دارد. برای مثال، به دلیل سمیت کم و خواص مغناطیسی خوب، استفاده از ترکیبات آهن برای کاربردهای زیستی مناسب است. سامانه‌های بر پایه این نوع نانوکامپوزیت‌ها در ابزارهای مغناطیسی تشخیص طبی، رهایش دارو، رنگدانه برای رنگ‌ها و سرامیک‌ها به کار گرفته می‌شود.

اخیرا دسته جدیدی از مواد کنتراست‌زا بر پایه نانوذرات مغناطیسی پایدار شده روی پلی‌الکترولیت‌های موجود در بازار (مثل پلی‌سدیم-۴-استیرن-سولفونات) سنتز شده است. در برخی موارد، عملکرد این نانوکامپوزیت‌ها در کاربردهای عملی قابل مقایسه و حتی بهتر از ترکیبات تک‌فلزی عمل می‌کنند. در عین حال، هزینه

بوروهیدرید به علت داشتن سرعت زیاد در مراحل کاهش و مجموعه‌ای از امتیازات، از عوامل کاهنده مناسب برای سنتز نانوذرات مغناطیسی است. هر چند در موارد ویژه، مثلا آهن و بعضی فلزات دیگر، کاهش فلزات می‌تواند با وجود ناخالصی بور در محصولات نهایی همراه باشد. جایگزین مناسب برای این ترکیب می‌تواند هیدرازین هیدرات باشد که به عنوان کاهنده ملایم دارای امتیازاتی مثل قیمت کم در مقایسه با سایر کاهنده‌ها و قابلیت کاربرد برای فلزات مختلف است. ماهیت غیریونی این ترکیب، کاربرد آن را برای استفاده از عامل ایجادکننده اثر دونان، به‌ویژه در pH کم کاهش می‌دهد [۱۹]. مراحل کاهش، در پارامترهای مختلفی از نانوذرات مثل شکل، اندازه، سرعت تجمع، ساختار و توزیع آنها بر ماتریس پلیمری اثر می‌گذارد. برای مثال، استفاده از عوامل کاهنده ملایم مثل هیدرازین در مقایسه با کاهنده قوی مثل سدیم بوروهیدرات منجر به تشکیل نانوذرات مغناطیسی بزرگتر می‌شود [۲۰].

ماتریس‌های پلیمری با اتصالات عرضی و بدون اتصالات عرضی

مواد تبادلگر یون (رزین تبادلگر یون) با گروه‌های عاملی کاتیونی و آنیونی عمل می‌کنند که ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی آنها به‌وسیله مقدار اتصالات عرضی ماتریس و نوع گروه‌های عاملی معین می‌شود. ویژگی‌هایی مانند قابلیت تورم و تحرک یون‌های مبادله شده در داخل ماتریس (نفوذ درون‌ماتریسی) برای سنتز نانوذرات مغناطیس بسیار حایز اهمیت هستند. پلی‌الکترولیت‌های بدون اتصالات عرضی با امتیاز انحلال‌پذیری در حلال‌های آلی می‌توانند برای تهیه محلول‌های نانوذرات مغناطیسی لازم برای اصلاح سطوح دستگاه‌ها مثل حسگرهای الکتروشیمیایی استفاده شوند [۸، ۱۸]. غشاهای ساخته شده از کتون پلی‌اتراترسولفونات می‌توانند برای بهینه‌سازی شرایط سنتز و مطالعه ویژگی‌های ساختاری ماتریس پلیمری استفاده شوند.

نانوکامپوزیت‌های مطرح شده را می‌توان به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های شیمیایی یا در تصفیه آب استفاده کرد. ماتریس پلیمرهای با تخلخل ماکرو و اتصالات عرضی زیاد از نمونه‌های مکمل‌های ژلی سخت و مقاوم در برابر تنش‌های مکانیکی، فشار اسمزی و تخریب شیمیایی به علت عامل اکسند هستند [۲۱]. بر این اساس، نانوکامپوزیت‌ها در فرایندهای کاتالیزوری فعالیت بهینه دارند. به طور خلاصه، ویژگی‌های اصلی مواد تبادلگر یون که باید پیش از سنتز درون‌ماتریسی نانوذرات مغناطیسی در نظر گرفته شوند، عبارتند از:

کاتالیزور در بسیاری از واکنش‌های پیوندزنی عرضی به کار رفته‌اند. اگرچه آنها می‌توانند در واکنش‌های دیگری مانند هالوژن زدایی، کربونیل دار کردن و اکسایش هم استفاده شوند (شکل ۴).

کاتالیزورهای دوفلزی مثل نانوذرات مغناطیسی آلیازی هسته-پوسته به چند دلیل مورد توجه‌اند:

- کنار هم قرار گرفتن دو فلز سبب کنترل روی خواص کاتالیزوری، گزینش پذیری و پایداری می‌شود.

- با کنترل ضخامت پوسته فعال از نظر کاتالیزوری می‌توان در تعداد اتم صرفه جویی کرد.

فعالیت کاتالیزوری نانوکامپوزیت‌های متفاوت دارای گروه‌های کربوکسیلیک یا سولفونیک با نانوذرات مغناطیسی پلاتین-کبالت توزیع شده در سطح ماتریس پلیمری در واکنش‌های سوزوکی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد، ویژگی‌های خود ماتریس‌های پلیمری (جدا از نانوذرات مغناطیسی به کار رفته) معین کننده مقدار کاربرد کاتالیزوری نانوکامپوزیت در شرایط واکنش است. پایداری شیمیایی، سطح ویژه و نفوذپذیری ماتریس نانوکامپوزیت در برابر واکنشگرهای شیمیایی، پارامتر مهم دیگری است که هنگام انتخاب بستر پلیمری باید در نظر گرفته شود [۲۵].

زیست کش‌ها و ضد زیست جرم

وجود میکروارگانیسم‌ها در آب، ضد عفونی کردن آن را پیش از مصرف ضروری می‌کند. در بیشتر موارد آب شهری با ازن، کلر و بقیه موادی که خاصیت ضدباکتریایی دارند، ضد عفونی می‌شوند. ضد عفونی کردن آب بدون استفاده از مواد شیمیایی، که معمولاً با فلز نقره انجام می‌شود، روش جایگزین مناسبی است. درحالی که عنصر نقره به عنوان باکتری کش بیش از ۱۲۰۰ سال است که شناخته شده است. نقره کلونیدی یا نانوذرات مغناطیسی نقره اخیراً به عنوان یک ضد میکروب عالی به کار رفته است، اگرچه در مورد خواص ضدباکتریایی آنها هنوز تردید وجود دارد. همانند یون‌های نقره که به DNA متصل و مانع تنفس و تکثیر باکتری می‌شود، برای

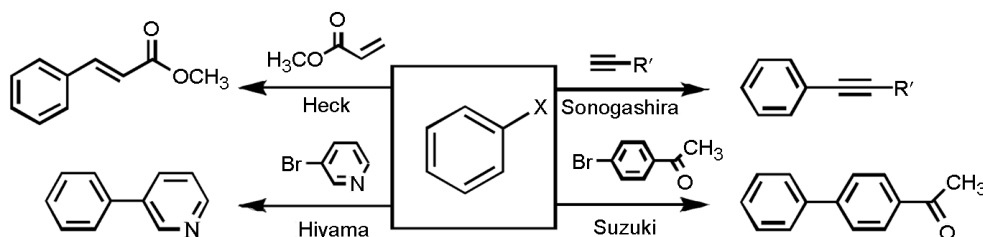
نانوکامپوزیت‌های شامل نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته بسیار کمتر است، چراکه مقدار فلزات گران قیمت کمتری نظیر پلاتین، پالادیم و نقره در ساختار آنها به کار رفته است [۲۳].

نتایج مشابهی برای ترکیبات به کار رفته در ماتریس‌های پلیمری متفاوت (مثل رزین‌های کربوکسیلیک و سولفونیک) به دست آمده است. در همه موارد نانوذرات به شکل ناهمگن درون ماتریس پلیمری توزیع شده‌اند و با غلظت‌های بیشتر روی سطح نانوکامپوزیت‌ها وجود دارند. ویژگی‌های مغناطیسی هردو نانوذرات پوسته-هسته دوفلزی (مثل Ag-Co یا Pd-Co) و فلز-اکسید فلز ($Ag-Fe_3O_4$) در رزین‌های پلیمری متفاوت، ویژگی ابرپارامغناطیسی در دمای معمولی بوده است.

کاربردهای نانوکامپوزیت‌های فلز-پلیمر

کاتالیزورها

نانوذرات فلزی گروه پلاتین به عنوان کاتالیزورهای گزینش پذیر معروف‌اند و به طور گسترده در سنتزهای آلی، صنایع شیمیایی و حوزه‌های دیگر به کار می‌روند. واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن روی سطح کاتالیزور پیش می‌روند. بدین معنی که در نانوذرات مغناطیسی تک فلزی، هسته مرکزی کاتالیزور در فرایند کاتالیزوری شرکت ندارد و می‌تواند با فلزات دیگر جایگزین شود. سنتز کاتالیزورهای نانوذرات مغناطیسی هسته-پوسته شامل فلز مرکزی ارزان قیمت پوشش یافته با لایه نازکی از فلزات گروه پلاتین، هزینه تهیه کاتالیزور را در مقایسه با نانوذرات مغناطیسی پلاتین دار تک فلزی کاهش می‌دهد [۲۴]. وجود تک فلز مرکزی با ویژگی مغناطیسی مزیت جدیدی برای این نانوکاتالیزورها محسوب می‌شود که به آنها فرصت می‌دهد تا به آسانی از مخلوط واکنش بازیابی شده و دومرتبه استفاده شود. نانوذرات مغناطیسی پلاتین-کبالت که در ماتریس‌های پلیمری متفاوتی سنتز شده‌اند به عنوان



شکل ۴- واکنش‌های جفت شدن متقاطع با نانوذرات مغناطیسی پلاتین-کبالت به عنوان کاتالیزور [۲۵].

نانوذرات مغناطیسی نقره هم فعالیت ضدباکتریایی، سمیت نسبتاً کم، پایداری شیمیایی و گرمایی و دوره فعالیت طولانی گزارش شده است [۲۶].

پایدارسازی و تثبیت نانوذرات مغناطیسی در ماتریس‌های پلیمری متفاوت توجه دانشمندان را به دو دلیل به خود جلب کرده است: - با توجه به اینکه تردیدهایی در باره سمیت این مواد برای انسان وجود دارد، تثبیت آنها در ماتریس پلیمری، ایمنی آنها را افزایش می‌دهد.

- فرایند تثبیت به‌کارگیری نانوذرات مغناطیسی را راحت‌تر کرده و کاربرد نهایی آنها را آسان می‌کند. استفاده از نانوذرات مغناطیسی دارای نانوکامپوزیت می‌تواند به حل مشکل فنی دیگری به نام زیست‌رسوب کمک کند. زیست‌رسوب، تجمع ناخواسته‌ای از میکروارگانیسم روی سطح ابزارهای برخورد با آب و موادی مثل غشای اسمزی معکوس، خنک‌کننده‌ها و رزین‌های تبادله‌گر یون است که سطح ماتریس رزینی را به‌شدت با باکتری و قارچ آلوده می‌کند. استفاده از رزین‌های تبادله‌گر یون اصلاح شده با نانوذرات مغناطیسی نقره-کبات این مشکل را حل می‌کند و سطح آنها پس از قرار گرفتن در معرض آب، بسیار کمتر با باکتری و قارچ آلوده شده است. بهبود سطحی غشاهای تبادل یون با نانوذرات مغناطیسی ایمن که فعالیت ضدباکتریایی زیادی دارند مثل کبات-نقره می‌تواند مشکلات مرتبط با زیست‌رسوب را حل کند. اخیراً روش جدیدی برای اصلاح سطح مواد تبادل یون موجود در بازار با هسته مغناطیسی و پوسته‌ای از نقره به‌کار گرفته شده است.

مزایای عمده این مواد عبارت است از:

- به دام افتادن نانوذرات درون ماتریس پلیمری و جلوگیری از نشت آنها،
- توزیع سطحی نانوذرات مغناطیسی و تماس بهتر با باکتری و

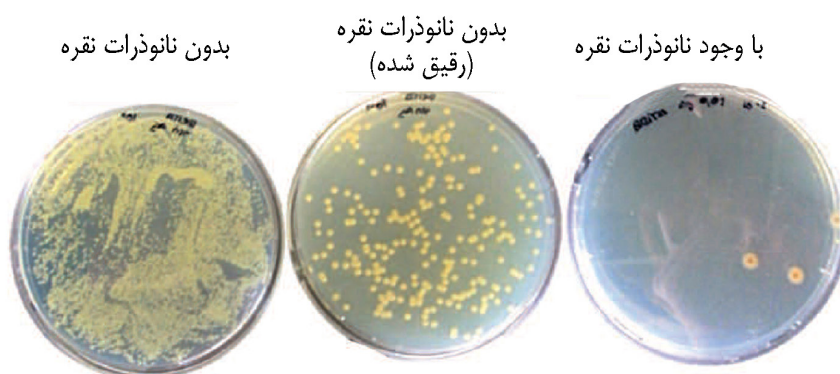
حذف سریع آنها در فرایند تصفیه آب و - ایمنی بیشتر به علت ماهیت ابرمغناطیسی، استفاده از یک تله مغناطیسی ساده و جلوگیری از آلودگی نهایی آب تصفیه شده با نانوذرات مغناطیسی نشت‌شده از ماتریس پلیمری.

ویژگی‌های ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از آزمون‌های سیتوتیک ضدباکتریایی با تعیین حداقل غلظت بازدارنده بررسی شده است. خاصیت ضدباکتریایی در برابر چند نوع از میکروارگانیسم‌ها بررسی و خاصیت ضدباکتریایی قوی نانوکامپوزیت‌ها تایید شده است. خاصیت ضدقارچ نانوکامپوزیت‌ها نیز با انجام آزمون‌هایی بررسی و تأیید شده است [۲۷]. شکل ۵ سطح آب تصفیه شده و تصفیه نشده با نانوذرات نقره و بدون نانوذرات نقره را نشان می‌دهد.

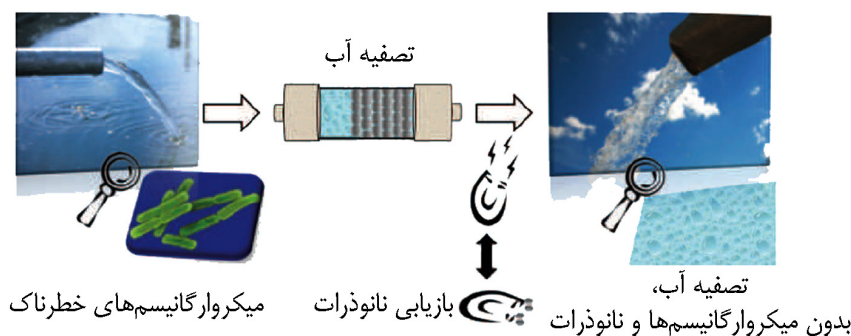
تصفیه آب چندگانه

در بسیاری از کشورها آلودگی میکروبی منابع آبی، تهدید بزرگی برای سلامت جامعه محسوب می‌شود. ظهور میکروارگانیسم‌های مقاوم به عوامل ضد میکروبی، تقاضا برای روش‌های ضد عفونی پیشرفته را افزایش داده است.

امروزه، راهبردهای متفاوتی برای ضد عفونی کردن آب وجود دارد. این راهبردها شامل استفاده از واکنشگرهای شیمیایی (مثل کلر، ازون، هیدروژن پراکسید و غیره)، روش‌های فیزیکی (گرما و تابش فرابنفش) و روش‌های مکانیکی (مثل گذراندن از صافی) می‌شوند که همه آنها از نظر کارآمدی، هزینه و قابلیت استفاده با یکدیگر متفاوت است. برای مثال، گرما دادن عموماً در صنایع لبنی و نوشیدنی‌ها استفاده می‌شود. اما به دلیل هزینه زیاد، روشی عملی برای ضد عفونی کردن مقادیر زیاد آب نیست. استفاده از عوامل شیمیایی اکسنده نیز می‌تواند سبب خوردگی در تاسیسات، نگهداری و ضد عفونی آب شود. بنابراین، روش‌های جدید برای



شکل ۵- سطح آب تصفیه شده و تصفیه نشده با نانوذرات نقره و بدون نانوذرات نقره [۲۷].



شکل ۶- استفاده از نانوکامپوزیت‌های سازگار با محیط زیست برای تصفیه آب چندانگانه [۲۹].

نفوذ عمیق درون ماده جامد را نمی‌دهد. به همین دلیل، نانوذرات مغناطیسی نقره باید نزدیک به سطح ماتریس تثبیت شود تا آنها را برای باکتری قابل دسترس کند.

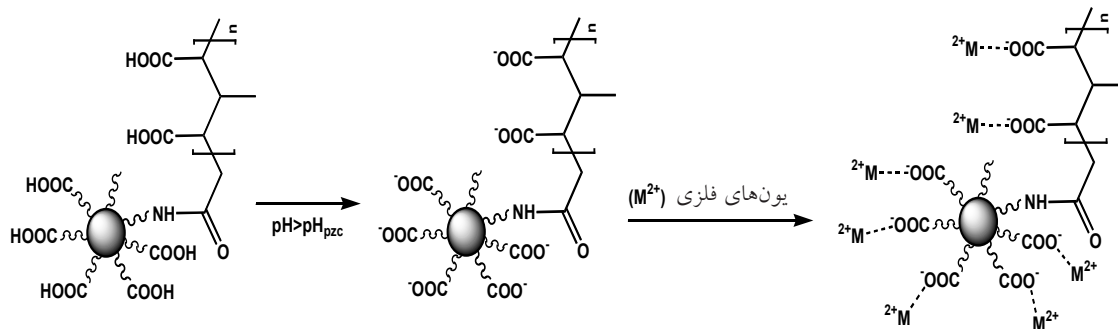
- از آنجا که نانوذرات مغناطیسی نقره آزاد پایدار شده در ماتریس پلیمری، بسیار سمی تراند، تهیه نانوکامپوزیت با آنها از راه حل‌های جالب توجه برای این مشکل است. چرا که این مواد حداقل ایمنی مربوط به بازدارندگی قوی نانوذرات مغناطیسی با ماتریس پلیمری را تضمین می‌کند.

- حتی اگر تثبیت نانوذرات مغناطیسی نقره در پلیمر مانع از آلوده شدن بعدی آب تصفیه شده با آنها شود، احتمال نشت غیرقابل کنترل این ذرات را از ماتریس افزایش می‌دهد. این مسئله در عوض ضرورت فراهم آوردن نانوکامپوزیت‌هایی با درجه ایمنی بیشتر را که می‌توانند بر مبنای استفاده از نانوذرات مغناطیسی پایدار شده در پلیمر فرومغناطیس یا ابرپارامغناطیس باشند ایجاد می‌کند. در این موارد، نانوذراتی که از پلیمر خارج شده و در آب تصفیه شده وارد می‌شود، می‌توانند به راحتی با یک تله مغناطیسی ساده (آهن‌ربا) جذب شوند [۲۹، ۳۰]. شکل ۶ استفاده از نانوکامپوزیت‌های سازگار با محیط زیست را برای تصفیه آب چندانگانه نشان می‌دهد.

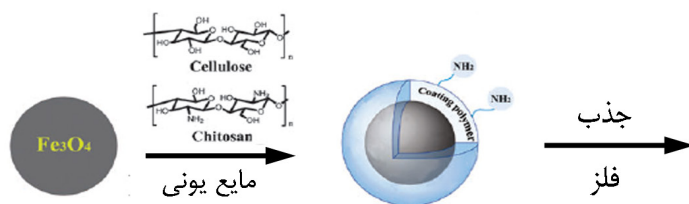
تصفیه چندانگانه آب پیوسته در حال آزمایش است. اگرچه به نظر می‌رسد، برآورده کردن همه الزامات آن، مثل کاهش هزینه کلی تصفیه، دوام و کارآمدی زیاد، برای حذف آلاینده‌ها از آب مشکل است. کاربرد نانوذرات مغناطیسی در حل بسیاری از مشکلات مربوط به کیفیت و خالص‌سازی آب، به‌ویژه در کلرزدایی و کاهش حلال‌های آلی کلردار موجود در آب‌های زیرزمینی، مطالعه شده است [۲۸].

شایان ذکر است، مواد تبادلگر یون در فرایندهای متنوع تصفیه آب، عمدتاً برای حذف ناخالصی یون‌های ناخواسته و سمی مثل یون‌های ایجادکننده سختی، آهن، فلزات سنگین و غیره به کار می‌روند. اصلاح این ماتریس‌ها با نانوذرات مغناطیسی ضدباکتری امکان ترکیب روش‌های سنتی تصفیه آب و ضدعفونی را به منظور حذف آلاینده‌های میکروبیولوژیکی فراهم می‌کند. با استفاده از این روش دو مرحله مکمل تصفیه را با یک ماده می‌توان انجام داد. اگرچه چندانگانه مهم باید در هنگام استفاده از نانوذرات مغناطیسی نقره به عنوان عامل ضدباکتریایی در نظر گرفته شود:

- اندازه بزرگ میکروارگانیزم‌هایی که باید در فرایند ضدعفونی با نانوکامپوزیت‌های فلز- پلیمر از آب حذف شود به آنها اجازه



شکل ۷- سازوکار لازم برای جذب فلزات سنگین به وسیله نانوکامپوزیت‌های AA-co-CA/APS/ Fe₃O₄ [۳۱].



شکل ۸- تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی اصلاح شده با کیتوسان برای جذب فلزات سنگین [۳۲].

غنی‌سازی پپتیدها و پروتئین‌ها، ابتدا باید گروه‌های عاملی مناسب روی ذرات مغناطیسی قرارگیرند، به گونه‌ای که این ذرات بتوانند به‌طور انتخابی به یک پروتئین خاص متصل شوند و نمونه مورد نظر را از بقیه انواع آن جدا کنند.

در این روش، از بسترهایی که قابلیت جذب نمونه خاصی را دارند، استفاده می‌شود. گونه مورد نظر از روی بستر واجذب می‌شود و دوباره برای جداسازی همان نمونه در مخلوطی از نمونه‌های مختلف به کار می‌رود. بدین ترتیب، مجدداً گونه مورد نظر روی بستر جذب می‌شود.

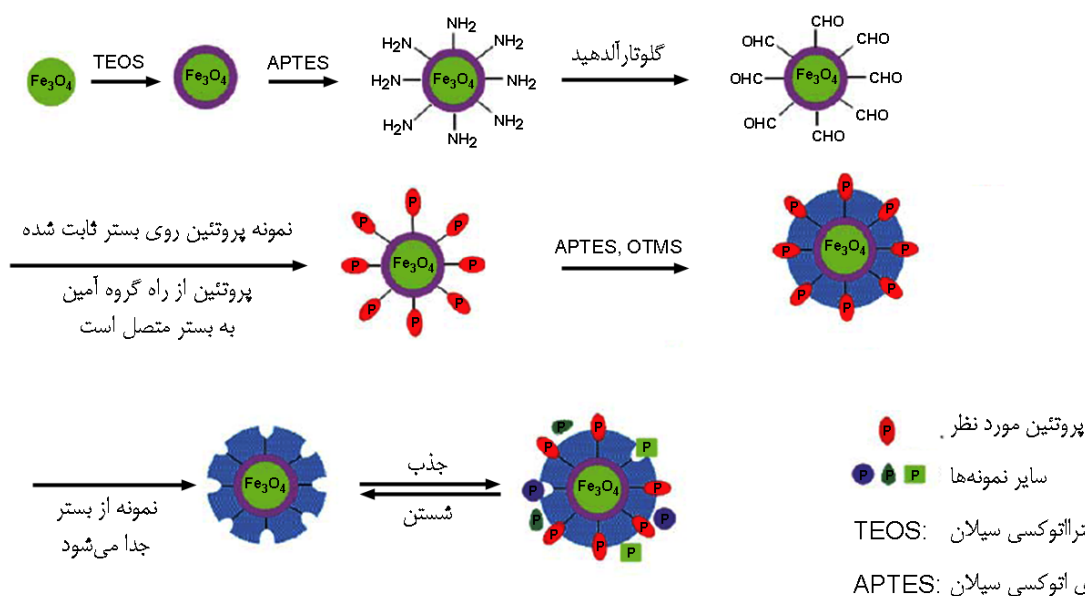
در شکل ۹ نمونه‌ای از این بستره‌های مغناطیسی نشان داده شده است [۳۳]. همچنین، نمونه دیگری از این بستره‌های بهینه شده برای جذب یون‌های کادمیم از خون نیز در شکل ۱۰ نشان داده شده است. در این ترکیب سطح نانو ذرات Fe_3O_4 بهینه شده و برای جذب کادمیم استفاده می‌شود. این بستر قابلیت جذب سایر فلزات سنگین را نیز داراست [۳۴].

شکل ۷، سازوکار به کار رفته برای جذب فلزات سنگین به وسیله نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان و کوپلیمر آکریلیک اسید و کروتونیک اسید را نشان می‌دهد [۳۱].

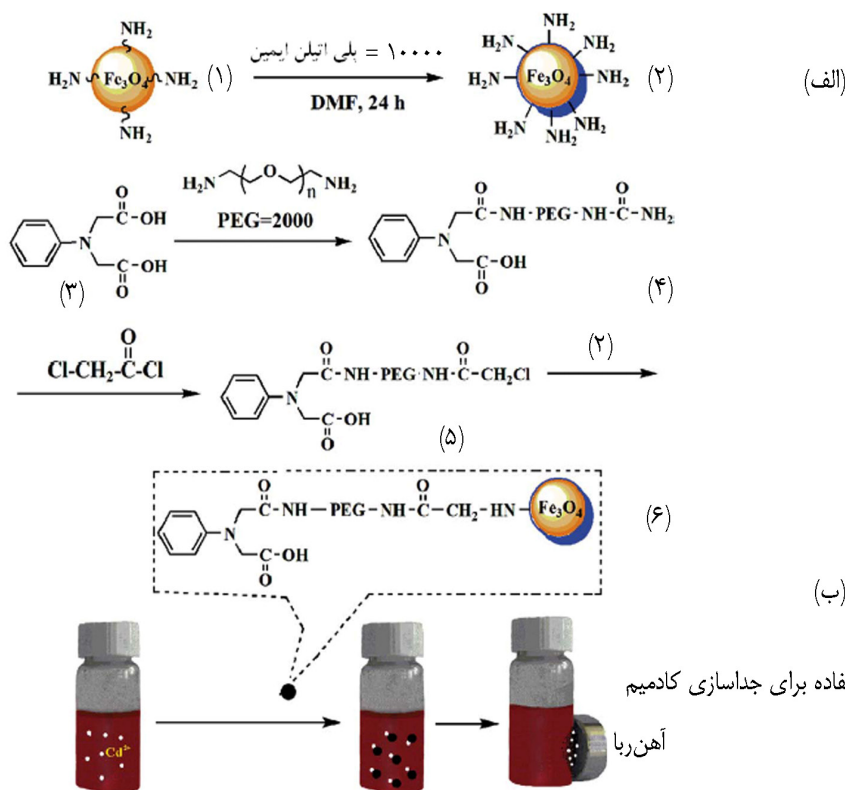
کیتوسان روی بستر مغناطیسی یکی دیگر از نانوکامپوزیت‌های یاد شده است که برای حذف آلاینده‌های فلزات سنگین از فاضلاب‌ها به کار رفته است. این ماده به علت سمیت کم، سازگاری با محیط و زیست تخریب پذیری آن، کاربرد وسیعی دارد. در شکل ۸ نمونه‌ای از این بستر مغناطیسی آورده شده است [۳۲].

پزشکی و زیست فناوری

به تازگی، جداسازی مبتنی بر میدان مغناطیسی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی در زمینه‌های پزشکی و زیست فناوری از جمله آزادسازی هدفمند دارو و تصویربرداری پزشکی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. برای استفاده از نانوذرات مغناطیسی در



شکل ۹- سنتز Fe_3O_4 با سطح بهینه شده برای جذب یک نمونه پروتئین [۳۳].



شکل ۱۰- سنتز و کاربرد نانوکامپوزیت مغناطیسی برای جداسازی یون کادمیم [۳۴].

نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش در زیر خلاصه شده است:

- فن سنتز درون‌ماتریسی، فن امیدوارکننده‌ای است که امکان تولید نانوکامپوزیت‌های فلز-پلیمر متنوع را فراهم می‌کند. این نانوکامپوزیت‌ها برای زمینه‌های متفاوت علوم و فناوری مدرن اهمیت کاربردی دارند.

- پلیمرهای قابل کاربرد برای فنون سنتز درون‌ماتریسی و نانوذرات مغناطیسی پایدار شده طیف گسترده‌ای دارند. آنها عمدتاً شامل پلیمرهای عامل‌دار با گروه‌های عاملی هستند که قابلیت پیوندزنی به یون‌های فلزی پیش از کاهش آنها درون ماتریس پلیمری را دارند. پلیمرهای دارای گروه‌های عاملی، بار مشخصی دارند که انجام این فن را به‌وسیله اثر طرد دوان هنگام استفاده از عوامل کاهنده یونی که بار یکسان با پلیمر دارد، فراهم می‌کنند.

- ماهیت عوامل استفاده شده در کاهش یون‌های فلزی به نانوذرات مغناطیسی نقش مهمی را در سنتز درون‌ماتریسی بازی می‌کند و شرایط تشکیل نانوذرات مغناطیسی درون‌ماتریس پلیمری و توزیع آنها را معین می‌کند. بنابراین، استفاده از عوامل کاهنده آنیونی مثل

بورو هیدرید برای سنتز درون‌ماتریسی و نانوذرات مغناطیسی پایدار شده به‌وسیله پلیمر در ماتریس‌های تبادل یونی منجر به تشکیل آنها نزدیک به سطح پلیمر می‌شود.

- ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های فلز-پلیمر تنها با ویژگی نانوذرات مغناطیسی معین نمی‌شود. تشکیل نانوذرات مغناطیسی درون‌ماتریس پلیمری ممکن است به شدت شکل‌شناسی پلیمر را اصلاح کند. برای مثال، ظهور تخلخل در ابعاد نانو سرعت انتقال جرم درون نانوکامپوزیت را به خوبی سایر پارامترهای ساختاری، که اهمیت زیادی در کاربردهای عملی دارند، افزایش می‌دهد.

- سنتز درون‌ماتریسی مربوط به نانوذرات مغناطیسی پایدار شده به‌وسیله پلیمر پوسته-هسته شامل هسته ابرپارامغناطیس پوشیده شده با پوسته عامل‌دار است که ویژگی‌های ضدباکتریایی یا کاتالیزوری دارد و نانوکامپوزیت‌های فلز-پلیمر با مزایای اضافی فراهم می‌کند. در باره کاربرد کاتالیزوری، نانوکامپوزیت را می‌توان به آسانی از مخلوط واکنش بازیابی و مجدداً استفاده کرد. در کاربردهای تصفیه آب، ماهیت مغناطیسی نانوذرات مانع از نشت غیرقابل کنترل آنها در آب شده که این ذرات با استفاده از تله‌های مغناطیسی ساده جدا می‌شوند.

حاصل می‌شود، برآورده کند، بلکه باید بر ایمنی مواد از دو جنبه محیط زیستی و سلامتی هم تمرکز کند. آخرین نکته اهمیت زیادی برای توسعه فناوری نانو و علم نانو دارد.

- درنهایت، آخرین و مهم‌ترین نتیجه مربوط به راهبرد جامع در باره توسعه نانوکامپوزیت‌های جدید است. این راهبردها باید نه تنها ویژگی‌های مورد انتظار از مواد را که با کاربردهای علمی بعدی

مراجع

1. Blowes D.W., Ptacek C.J., and Jambor J.L., In-situ Remediation of Cr(VI)-Contaminated Groundwater Using Permeable Reactive Walls: Laboratory Studies, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3348-3357, 1997.
2. Babel S. and Kurniawan T.A., Low-cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review, *J. Hazard. Mater.*, **97**, 219-243, 2003.
3. Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., and Robens E., Selective Removal of The Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-Exchange Method, *Chemosphere*, **56**, 91-106, 2004.
4. Ritchie S.M.C. and Bhattacharyya D., Membrane-Based Hybrid Processes for High Water Recovery and Selective Inorganic Pollutant Separation, *J. Hazard. Mater.*, **92**, 21-32, 2002.
5. Grimm J., Bessarabov D., and Sanderson R., Review of Electro-Assisted Methods for Water Purification, *Desalination*, **115**, 285-294, 1998.
6. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., and Adrian D.D., A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, *Water Res.*, **33**, 2469-2479, 1999.
7. Schmid G., *Nanoparticles: From Theory to Application*, 2nd ed., 3-5, 2010.
8. Macanas J., *Ion-exchange Assisted Synthesis of Polymer-Stabilized Metal Nanoparticles, Solvent Extraction and Ion Exchange, A Series of Advances*, Taylor and Francis, Chap. 1, 20, 2011.
9. Giannazzo F., Advanced Materials Nanocharacterization, *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, 107-108, 2011.
10. Bowker M., A Propective: Surface Science and Catalysis at the Nanoscale, *Surf. Sci.*, **603**, 2359-2362, 2005.
11. Campelo J.M., Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis, *Chem. Sus. Chem.*, **2**, 18-45, 2009.
12. ISO/ TS 12901-1, 2012.
13. Ajayan P.M., *Nanocomposite Science and Technology*, 230, 2005.
14. Kim J. and Van der Bruggen B., The Use of Nanoparticles in Polymeric and Ceramic Memberane Structure: Review of Manufacturing Procedures and Performance Improvement for Water Treatment, *Environ. Pollut.*, **158**, 2335-2349, 2010.
15. Nicolais L. and Carotenuto G., *Metal-Polymer Nanocomposites*, Wiley-VCH, 300, 2005.
16. Badruddoza A.Z.M., Shawon Z.B.Z., Daniel T.W.J., Hidajat K., and Uddin M.S., Fe₃O₄/Cyclodextrin Polymer Nanocomposites Selective Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater, *Carbohydr. Polym.*, **91**, 322-332, 2013.
17. Alonso A., Donnan-Exclusion-Driven Distribution of Catalytic Ferromagnetic Nanoparticles Synthesized in Polymeric Fibers, *Dalton Trans.*, **39**, 2579-2586, 2010.
18. Muraviev D.N., Novel Strategies for Preparation and Characterization of Functional Polymer-Metal Nanocomposites for Electrochemical Applications, *J. Pure Appl. Chem.*, **80**, 2425-2437, 2008.
19. Xiaomin N., Studies on the One-Step Preparation of Iron Nanoparticles in Solution, *J. Cryst. Growth*, **275**, 548-553, 2005.
20. Sarkar S., Sengupta A.K., and Prakash P., The Donnan Membrane Principle: Opportunities for Sustainable Engineered Processes and Materials, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1161-1166, 2010.
21. Qiao R., Fabrication of Super-Paramagnetic Cobalt Nanoparticles-Embedded Block Copolymer Microcapsules, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2426-2429, 2007.
22. Suchorski Y., CO-oxidation on a CeO_x/Pt(111) Inverse Model Catalyst Surface: Catalytic Promotion and Tuning of Kinetic Phase Diagrams, *J. Phys. Chem. C*, **12**, 20012-20017, 2008.
23. Durand J., An Overview of Palladium Nanocatalysts: Surface

- and Molecular Reactivity, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **23**, 3577-3586, 2008.
24. Ouyang L., Catalytic Hollow Fiber Membranes Prepared Using Layer-by-Layer Adsorption of Polyelectrolytes and Metal Nanoparticles, *Catal. Today*, **156**, 100-106, 2010.
25. Son S.U., Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5026-5027, 2004.
26. Sondi I. and Salopek-Sondi B., Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A Case Study on E. coli as a Model, *J. Colloid. Interface Sci.*, **275**, 177-182, 2004.
27. Savage N. and Diallo M., Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges, *J. Nanopart. Res.*, **7**, 331-342, 2005.
28. Kirk-Othmer, Disinfection, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-68, 2005
29. Weber A.P., Size Effects in the Catalytic Activity of Unsupported Metallic Nanoparticles, *J. Nanopart. Res.*, **5**, 293-298, 2003.
30. Zhang W., Shi X., Zhang Y., Gu W., Li B., and Xian Y., Synthesis of Water-Soluble Magnetic Grapheme Nanocomposites for Recyclable Removal of Heavy Metal Ions, *J. Mater. Chem. A.*, **1**, 1745, 2013.
31. 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, *J. Hazard. Mater.*, **211-212**, 366-372, 2012.
32. Liu Z., Wang H., Liu C., Jiang Y., Yu G., Mu X., and Wang X., Magnetic Cellulose-Chitosan Hydrogels Prepared from Ionic Liquids as Reusable Adsorbent for Removal of Heavy Metal Ions, *Chem. Commun.*, **48**, 7350-7352, 2012.
33. Gao R., Kong X., Wang X., He X., Chen L., and Zhang Y., Preparation and Characterization of Uniformly Sized Molecularly Imprinted Polymers Functionalized with Core-Shell Magnetic Nanoparticles for the Recognition and Enrichment of Protein, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17863-17871, 2011.
34. Jin J., Yang F., Zhang F., Hu W., Sunc S., and Ma J., 20-(phenylazanediy) Diacetic Acid Modified Fe_3O_4 /PEI for Selective Removal of Cadmium Ions from Blood, *Nanoscale*, **4**, 733-736, 2012.