

تهیه و بررسی ویژگی‌های نانوذره‌های بسیار قالب مولکولی گزینش‌پذیر بر پایه پلی‌وینیل‌الکل برای حذف ۲،۴-دی‌نیتروتولون

معصومه فروتن کودهی^۱، سید مهدی پور مرتضوی^{۲*}

۱- دکتری شیمی، مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۲- دانشیار شیمی، مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۶، بازنگری: اسفند ۱۳۹۶، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۷

چکیده: حذف مواد نیتروآروماتیک در غلظت‌های کم نمونه‌های آبی دارای اهمیت است. این ترکیب‌ها سمی و منجر به جهش ژنتیکی در انسان، ماهی‌ها و ریزاندامگان می‌شود. دی‌نیتروتولون (2,4-DNT) رایج‌ترین ماده منفجره نیتروآروماتیک با کاربرد بسیار است که تولید آسان آن سبب کاربرد گسترده در ساخت بسیاری از مهمات شده است. بسپارهای قالب مولکولی (MIP) نانوسامانه‌های هوشمندی هستند که در حضور یک مولکول به‌عنوان الگو شکل گرفته و تمایل شیمیایی اختصاصی و بالایی نسبت به مولکول الگو دارند و سازوکار آن‌ها شبیه آنتی‌بادی‌ها یا آنزیم‌ها است. نسبت سطح به حجم بالای نانوذره‌ها تأثیر معنی‌داری در ویژگی این مواد دارد. نانوذره‌های MIP دارای بسیاری از ویژگی‌های عالی از قبیل سطح زیاد، هزینه کم و تهیه آسان، پایداری بالا در شرایط فیزیکی و شیمیایی متفاوت هستند و قابلیت استفاده دوباره را دارند. در این پژوهش، نانوذره‌های قالب مولکولی با سامانه تخلیه معکوس تهیه شد که در آن 2,4-DNT به‌عنوان الگو، پلی‌وینیل‌الکل (PVA) به‌عنوان بسپار عامل‌دار و گلوکارآلدئید به‌عنوان پیونددهنده عرضی به‌کار گرفته شد. ویژگی‌های نانوذره‌های MIP با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (ATR-FTIR) مشخص شد. تمام نوارهای ظاهر شده در طیف ATR-FTIR مربوط به واکنش آلدئیدی بین PVA و گلوکارآلدئید و همچنین، تشکیل نانوذره‌های بسیار قالب مولکولی است. تصویر SEM میانگین اندازه نانوذره‌های بسیار تهیه‌شده را ۴۵ nm همراه با توزیع اندازه ذره‌های بنسبت یکنواخت را نشان داد. ظرفیت اشباع جذب برابر با 11.91 mg.g^{-1} و ضریب گزینش‌پذیری برابر با ۱۴/۰۴ نسبت به ۲،۴-دی‌نیتروتولون تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: بسیار قالب مولکولی، نانوذره‌ها، حذف ۲،۴-دی‌نیتروتولون، پلی‌وینیل‌الکل، میکروسکوپ الکترونی روبشی

مقدمه

کاربردهای گوناگون و به آب، خاک و هوا نفوذ می‌کند [۱] و منجر به جهش ژنتیکی در انسان، ماهی‌ها، جلبک‌ها و ریزاندامگان^۱ می‌شود. همچنین، در مواردی اثرات زیان‌باری مانند افزایش یا کاهش گلبول‌های سفید خون، دردهای عضلانی، مشکلات قلبی

۲،۴-دی‌نیتروتولون (2,4-DNT) رایج‌ترین ماده نیتروآروماتیک با کاربرد بسیار است که تولید آسان و ارزان‌قیمت آن سبب کاربرد گسترده در صنایع شده است. این ماده به هنگام ذخیره‌سازی و

1. Microorganism

سطحی (سل-ژل) استفاده می‌شود. بیشتر از روش تعلیق برای تولید نانوذره‌های قالب بسیاری (Nano-MIP) استفاده می‌شود [۱۷]. مزیت تهیه نانوذره‌های MIP در برابر میکروذره‌های MIP نسبت سطح به حجم بالای آن است که منجر به پیوند بهتر و مؤثرتر الگو می‌شود [۱۸]. به‌سپارهای قالب مولکولی به‌عنوان مواد تشخیص مولکولی در بسیاری علوم و رشته‌های فنی از جمله استخراج فاز جامد، جداسازی سوانگاری، غشاهای جداسازی، حسگرها، رهایش دارو و کاتالیست‌ها به‌کار می‌رود [۱۹ تا ۲۵]. پلی‌وینیل الکل (PVA) به‌عنوان یک بسیار زیست‌سازگار، زیست تخریب‌پذیر، غیرسمی، آب‌دوست با ویژگی‌های پایداری شیمیایی و گرمایی مناسب و انعطاف‌پذیری بسیار خوب شناخته می‌شود [۲۶ تا ۲۹]. همچنین، PVA از فرایندپذیری مطلوبی برخوردار بوده و بهترین حلال آن آب است. با توجه به پیوندهای هیدروژنی تولیدشده با گروه‌های هیدروکسیلی، PVA می‌تواند برهم‌کنش زیادی با ترکیب‌ها ایجاد کند و این بدین معنا که می‌تواند یک بستر مناسب برای طیف وسیعی از مولکول‌های الگو باشد [۳۰]. PVA با تعداد زیادی گروه‌های عاملی هیدروکسیل مجزای خود توانایی شبکه‌ای شدن را دارد که می‌تواند از طریق گروه‌های نیترو و هیدروکسیل، پیوند هیدروژنی با DNT ایجاد کند. در این پژوهش، برای جذب گزینش‌پذیر 2,4-DNT در محلول آبی برای نخستین بار از نانوذره‌های بسیار قالب مولکولی استفاده شد که PVA به‌عنوان بسیار عامل‌دار، 2,4-DNT به‌عنوان الگو و گلو‌تارآلدهید به‌عنوان پیونددهنده عرضی است. سطح بالای نانوذره‌های MIP نسبت به میکروذره‌های MIP، زمان جذب سریع‌تر و افزایش ظرفیت جذب الگو است. از ویژگی‌های مهم این روش برای تهیه نانوذره‌های قالب مولکولی می‌توان به‌سادگی و سرعت آماده‌سازی قالب بستر با PVA، حذف مرحله بسیار و استفاده از حلال‌های آلی فرار سمی برای تکپارها اشاره کرد [۳۱]. درنهایت، جذب و توانایی شناسایی نانوذره‌های بسیاری قالب مولکولی تهیه‌شده برای DNT موردبررسی قرار گرفت.

نیز دارند [۲ تا ۴]. شناسایی این مواد در استخراج از معادن بسیار قابل توجه است. تشخیص سریع DNT در غلظت‌های پایین نمونه، اهمیت بسیاری دارد. برای تشخیص بخارهای این مواد روش‌های زیادی مانند فلورسانس [۵ و ۶]، طیف‌سنجی جرمی [۷]، پراش پرتو ایکس [۸] و طیف‌سنجی تحرک یونی [۹-۱۱] استفاده شده است. اما روش‌های گفته‌شده پرهزینه و زمان‌بر و نیاز به تجهیزات ویژه‌ای دارد. در سال‌های اخیر، بسیار قالب مولکولی (MIP) در بسیاری از زمینه‌های شیمی و زیست‌شیمی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. بسیارهای قالب مولکولی از واکنش بسیار بین تک پارهای عاملی و پیونددهنده‌های عرضی در حضور یک مولکول الگو، به‌صورت یک شبکه سه‌بعدی بسیار با پیوند عرضی قوی به‌دست می‌آیند. این ساختارها، مولکول‌های الگو را از ساختار بسیار به‌دست آمده خارج می‌کنند که نتیجه آن مکان‌های پیوندی با شکل، اندازه و گروه‌های عاملی منطبق با مولکول الگو هستند. بنابراین، این مواد سنتزی مکان‌های تشخیصی ویژه‌ای دارند و قادرند به‌طور انتخابی با ترکیب الگو نسبت به سایر ترکیب‌ها یا ساختار مشابه، پیوند برقرار کنند. رایج‌ترین روش تهیه بسیارهای قالب مولکولی، بسیارش توده‌ای است. در بررسی‌هایی که از تکپار مانند (آکریلیک اسید، متاآکریلیک اسید، ۴-وینیل‌پیریدین، متاآکریل‌امید و غیره) برای تهیه بسیار قالب مولکولی استفاده شده که نیاز به حلال داشته که بیشتر حلال‌ها سمی هستند [۱۲ تا ۱۵]. بسیار قالب مولکولی بر پایه آکریلیک اسید توسط علیرضا امیری و همکارانش برای استخراج ماده زیست فعال کاتچین به روش بسیارش توده‌ای تهیه و حلال استونیتریل نیز به‌کارگرفته شد [۱۶]. در این روش یک بسیار یکپارچه تولیدشده و سپس، به ذره‌های ریزتری آسیاب و درنهایت مولکول قالب از آن جدا می‌شود. اندازه غیریکنواخت با اندازه درشت بسیار، تخریب عمده جایگاه‌های فعال و در نتیجه کاهش ظرفیت بارگذاری، دشواری روند آسیاب و الک‌کردن و درنهایت اتلاف قابل‌توجه از بسیار (۵۰ درصد) از جمله معایب اصلی این روش هستند. بنابراین، از سایر روش‌های بهبودیافته مانند بسیارش رسوبی، تعلیق، قالب‌زنی

1. Florescence 2. Mass spectrometry 3. X-ray diffraction 4. on mobility spectrometry 5. Molecularly imprinted polymer
6. Chromatography 7. Polyvinyl alcohol

بخش تجربی

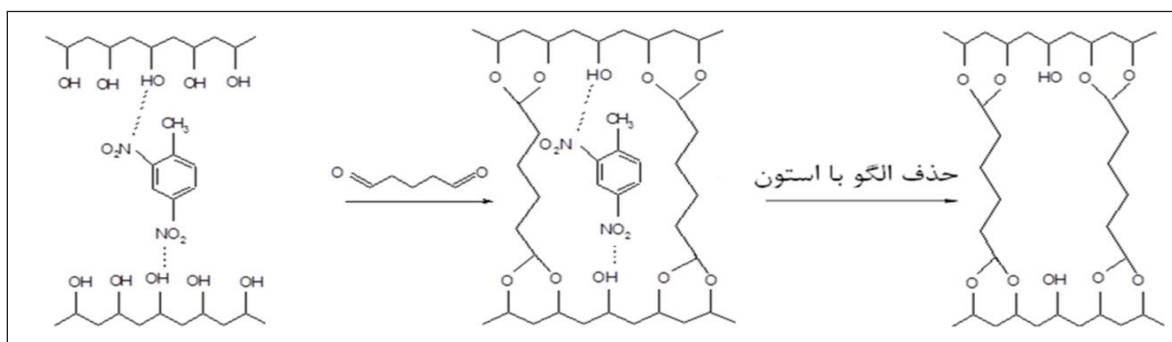
مواد

پلی‌وینیل الکل ($M_w = 72000 \text{ g/mol}$)، ۲،۴-دی‌نیتروتولوئن، گلوکارآلدئید ۲۵٪، استون و هیدروکلریک اسید از شرکت مرک آلمان تهیه شد. سوربیتان مونواسترات (اسپن ۶۰) برای تهیه فاز روغنی، از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد.

دستگاه‌ها

غلظت محلول‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌سنجی UV مدل Jenway 6320 UV/Visible اندازه‌گیری شد. برای بررسی گروه‌های عاملی نانوذره‌های بسیار قالب مولکولی تهیه‌شده از ATR-FTIR مدل Perkin-Elmer Company USA استفاده شد. ریخت‌شناسی نانوذره‌های تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TE-SCAN انجام شد.

تهیه نانوذره‌های بسیار با الگوی ۲ و ۴-دی‌نیتروتولوئن در ابتدا، برای تشکیل فاز آبی، محلول آبی ۵ درصد وزنی از PVA تهیه شد. سپس، به محلول تهیه‌شده، DNT به‌عنوان الگو ۰٫۵ میلی‌لیتر گلوکارآلدئید برای پیوند عرضی افزوده و محلول به مدت ۳ ساعت با همزن مغناطیسی همزده شد. سپس، برای تشکیل فاز روغنی، ۵۰ میلی‌لیتر پارافین مایع به اسپن ۶۰ افزوده شد. در مرحله بعدی، فاز آبی را به فاز روغنی افزوده و محلول با همزن مغناطیسی به‌شدت مخلوط شد. محلول HCl به‌عنوان کاتالیست افزوده و پس از آن، تعلیق به‌دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای 60°C با همزن مغناطیسی همزده شد. نانوذره‌های تشکیل‌شده با صافی شیشه‌ای سینتر گلاس جمع‌آوری شد. در مرحله آخر، برای خارج‌کردن الگو از ساختار بسیار، به مدت ۴۸ ساعت از سامانه سوکسله با حلال استون استفاده شد (شکل ۱).



شکل ۱ طرح‌واره تهیه نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی

که در آن Q ظرفیت جذب (mg.g^{-1})، V حجم محلول DNT بر حسب لیتر و m وزن جاذب بر حسب گرم است.

هم‌دمای جذب

در حدود 0.101 گرم از نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی با 25 میلی‌لیتر محلول DNT با غلظت‌های اولیه (C_0) ۲۰، ۴۰، ۶۰ و 80 mg.l^{-1} در ارلن در دمای معین مخلوط شد. پس از

منحنی سینتیک جذب

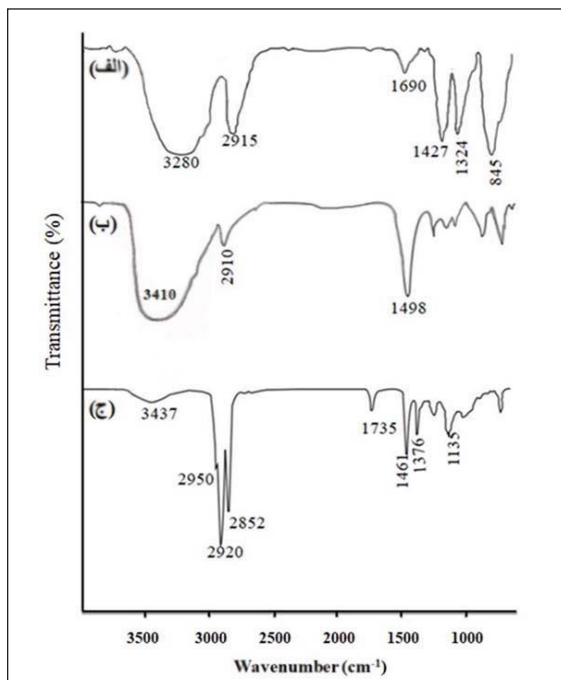
در حدود 0.1 گرم از نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی با 250 میلی‌لیتر محلول DNT با غلظت اولیه (C_0) 100 g.l^{-1} ظرفی در بسته با دمای معین مخلوط شد. در زمان‌های متفاوت، غلظت (C_t) از محلول DNT با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis تعیین شد. ظرفیت جذب (Q) از معادله ۱ محاسبه شد.

$$Q = V(C_0 - C_t) / m \quad (1)$$

1. Attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy

2. Scanning electron microscope

مولکولی در شکل ۲-ج نشان می‌دهد که نوارهای ظاهر شده در 1135 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O-C و 3437 cm^{-1} مربوط به OH- است. تمام نوارهای جذبی ظاهر شده واکنش آلهیدی بین PVA و گلو تار آلهید و همچنین، تشکیل نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی را نشان می‌دهد. به علت کاهش گروه‌های OH- آزاد در نانوذره‌های بسیار قالب مولکولی، شدت نوار گروه هیدروکسیل کاهش یافته است.



شکل ۲ طیف‌های ATR-FTIR پلی‌وینیل الکل، گلو تار آلهید و بسیار قالب مولکولی

در سال ۲۰۰۶ ریس و همکارانش طیف FTIR پلی‌وینیل الکل پیوند عرضی شده با گلو تار آلهید را بررسی کردند. مقایسه طیف‌های گرفته شده نشان داد که نوارهای ظاهر شده مربوط به پلی‌وینیل الکل پیوند عرضی شده در شکل ۲، به طور کامل با طیف آن‌ها همخوانی دارد [۳۲].

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای ریخت‌شناسی و تعیین اندازه ذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب

به دست آوردن جذب تعادلی، غلظت تعادلی (C_e) محلول DNT با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis تعیین شد. ظرفیت جذب تعادلی (Q_e) از معادله ۲ محاسبه شد.

$$Q_e = V(C_0 - C_e) / m \quad (2)$$

بررسی گزینش پذیری

به منظور نشان دادن گزینش پذیری نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی نسبت به DNT، ابتدا یک مخلوط دوتایی از DNT/TNT تهیه شد که غلظت هر دو 100 mg.l^{-1} بود. پس از رسیدن به تعادل، ضرایب توزیع DNT و (تری‌نیتروتولون) TNT از معادله ۳ محاسبه شد.

$$K_d = \frac{Q_d}{C_d} \quad (3)$$

که در آن K_d ضریب توزیع بر حسب l/g Q_d ظرفیت جذب تعادلی بر حسب mg.g^{-1} و C_d غلظت تعادلی بر حسب mg.l^{-1} است.

ضریب گزینش پذیری (K) نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی برای DNT نسبت به TNT از داده‌های تعادلی بر پایه معادله ۴ به دست آمد.

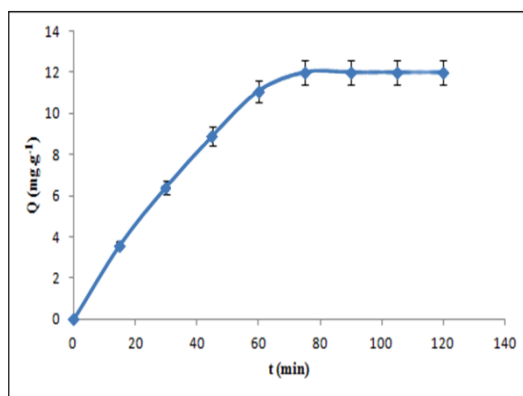
$$K = \frac{K_d(\text{DNT})}{K_d(\text{TNT})} \quad (4)$$

نتیجه‌ها و بحث

طیف‌سنجی ATR-FTIR

شکل ۲ طیف‌های ATR-FTIR پلی‌وینیل الکل، گلو تار آلهید و بسیار قالب مولکولی را نشان می‌دهد. در شکل ۲-الف نوارهای ظاهر شده در 3280 cm^{-1} و 2915 cm^{-1} به ترتیب مربوط به OH- و ارتعاش کششی گروه CH_2 پلی‌وینیل الکل است. همچنین، پیک‌های ظاهر شده در 1690 cm^{-1} و 1427 cm^{-1} به ترتیب مربوط به C=O کربونیل و ارتعاش‌های خمشی C-H است. در طیف گلو تار آلهید (شکل ۲-ب)، نوارهای 3410 cm^{-1} ، 2910 cm^{-1} و 1498 cm^{-1} به ترتیب مربوط به OH-، C-H و O=C ساختاری است. طیف نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب

سطح به حجم بالای نانوجاذب تهیه شده و تمایل زیاد آن برای تشکیل پیوند هیدروژنی بین PVA و 2,4-DNT است. در سال ۲۰۱۴ ژائو و همکارانش از پلی‌وینیل الکل برای تهیه ذره‌های قالب مولکولی با الگوی تری‌نیتروتولوئن (TNT) استفاده کردند که ذره‌های تهیه شده آن‌ها ابعاد میکرومتری (۱۵۰ μm) داشتند. نتایج آن‌ها نشان داد که میکروذره‌های قالب مولکولی تهیه شده، در مدت ۸ ساعت توانست TNT را جذب کند و ظرفیت جذب آن ۱۰۶ mg.g⁻¹ تعیین شد [۳۴]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این پژوهش، تهیه بسیار قالب مولکولی به صورت نانوذره‌ها منجر به پیوند و جذب سریع و مؤثرتر الگو (2,4-DNT) با توجه به سطح تماس بیشتر آن شده و همچنین، ظرفیت جذب نیز افزایش یافته است.



شکل ۴ نمودار سینتیک جذب دمای ۲۵ °C، pH=۶ و غلظت اولیه ۱۰۰ mg/L DNT

هم‌دما جذب

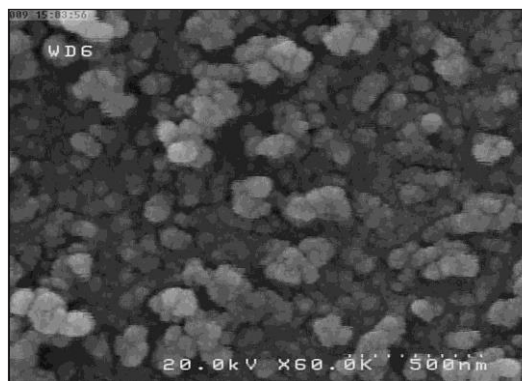
منحنی هم‌دما جذب نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که از نمودار مشخص است، ظرفیت جذب تعادلی به سرعت با افزایش غلظت تعادلی افزایش می‌یابد. معادله جذب فروندلیچ و فرم لگاریتمی آن به شرح زیر است:

$$Q_e = KC_e^n \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \ln k + n \ln C_e \quad (6)$$

مولکولی تهیه شده، میکروسکوپ الکترونی روشی به کار گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، ذره‌های تهیه شده به صورت کروی هستند و توزیع اندازه ذره‌های آن‌ها به نسبت یکنواخت است. میانگین اندازه ذره‌های بسیاری تهیه شده با نرم‌افزار ImageJ ۴۵ nm. تعیین شد. تهیه بسیار قالب مولکولی به صورت نانوذره‌ها مزیت‌های بسیاری دارد. از جمله می‌توان به استخراج سریع‌تر آنالیت از نمونه واقعی، ظرفیت جذب بالای نانوذره‌ها نسبت به میکروذره‌ها، تشکیل حفره به دلیل سطح زیاد نانوذره‌ها و نفوذ سریع‌تر مولکول هدف اشاره کرد.

در بررسی گزارش شده در سال ۲۰۱۴ از نانوذره‌های بسیار قالب مولکولی تهیه شده به روش تعلیق برای استخراج ۲-۴ دی‌کلروفلوروکسی استیک‌اسید استفاده شد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روشی میانگین اندازه ذره‌های بسیار قالب مولکولی را در گستره ۲۵ تا ۳۷ نانومتر نشان داد [۳۳].

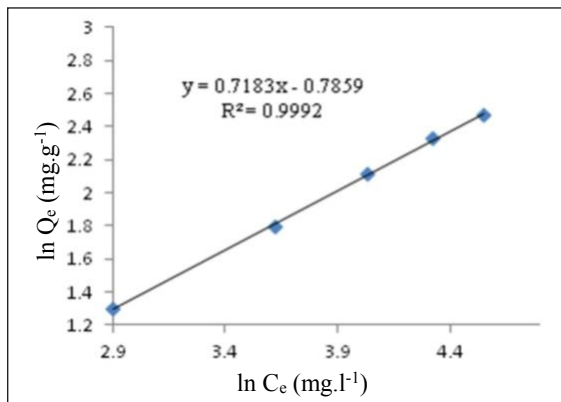


شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی نانوذره‌های تهیه شده پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی

سینتیک جذب

منحنی سینتیک جذب در شکل ۴ نشان داده شده است. جذب 2,4-DNT با نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی در مدت ۷۵ دقیقه به دست آمد. ظرفیت اشباع جذب ۱۱,۹۱ mg.g⁻¹ محاسبه شد که به دلیل توانایی جذب بالای 2,4-DNT با نانوجاذب پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی، نسبت

است اما توانایی جذب نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی در جذب DNT قوی‌تر از جذب TNT در مخلوط آبی از هردو ماده است. نتایج بالا به‌طور کامل توانایی عالی MIPS و نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی را نسبت به جذب DNT نشان می‌دهد.



شکل ۷ نمودار هم‌دما جذبی نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی نسبت به DNT و TNT در دمای °C ۲۵، pH=۶ و زمان جذب ۷۵ دقیقه

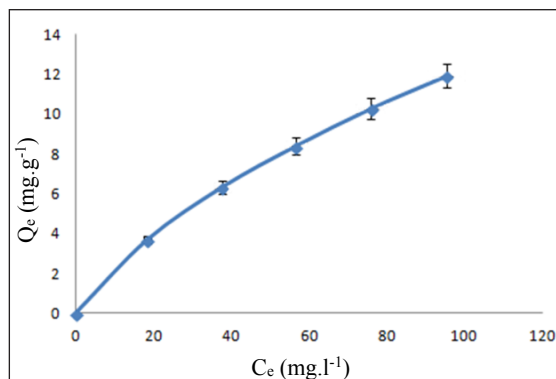
جدول ۱ خلاصه‌ای از داده‌های ضریب توزیع (K_d) و ضریب گزینش‌پذیری (K) را نشان می‌دهد. ضریب گزینش‌پذیری نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی برای DNT، ۱۴۰۴ به‌دست آمد که نشان می‌دهد قدرت شناسایی نانوجاذب تهیه‌شده نسبت به DNT به مراتب قوی‌تر از TNT است.

جدول ۱ ضریب توزیع و گزینش‌پذیری نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی

جاذب	K_d (lg ⁻¹)	k
نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی	DNT=۰٫۱۲۵۰ TNT=۰٫۰۸۹۱۴۰۴	۱۴۰۴

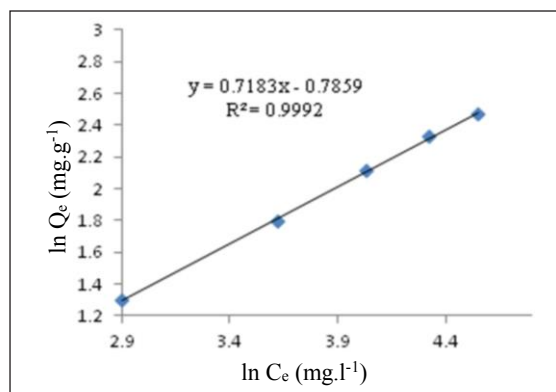
نتیجه‌گیری

در این پژوهش، برای نخستین بار از نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی برای شناسایی 2,4-DNT استفاده شد. برای تهیه این نانوذره‌های قالب مولکولی از DNT به‌عنوان الگو، پلی‌وینیل



شکل ۶ نمودار هم‌دما جذب در دمای °C ۲۵، pH=۶ و زمان جذب ۷۵ دقیقه

با توجه به شکل ۶ و ابازش^۱ خطی لگاریتمی ۰٫۹۹۹۲ به‌دست آمده که نشان می‌دهد جاذب نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی نسبت به DNT وابسته به مدل فروندلیچ است.



شکل ۷ نمودار $\ln Q_e$ به $\ln C_e$

گزینش‌پذیری

شکل ۷ هم‌دماهای جذبی نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی را برای مخلوطی از DNT و TNT در محلول آبی نشان می‌دهد. ظرفیت اشباع جذب DNT با نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی بسیار بالاتر از جذب TNT است چرا که ظرفیت جذب TNT با نانوذره‌های پلی‌وینیل الکل قالب مولکولی نزدیک به صفر است. تنها تفاوت بین DNT و TNT یک گروه نیترو

1. Regression

دارای تمایل بالا، توانایی تشخیص ویژه و گزینش پذیری عالی نسبت به DNT است. نتایج به دست آمده نشان داد که بسپار قالب مولکولی تهیه شده در این پژوهش می تواند در زمینه های متفاوت مانند استخراج فاز جامد، غشاهای جداسازی و ساخت حسگرها به کار روند.

الکل به عنوان بسپار عامل دار و گلو تار آلدهید به عنوان پیوند دهنده عرضی در یک سامانه تعلیق معکوس استفاده شد. تهیه نانوذره ها به دلیل سطح مؤثر و بالای آن در مدت ۷۵ دقیقه توانست 2,4-DNT را جذب کند. بررسی ویژگی های نانوذره های پلی وینیل الکل قالب مولکولی تهیه شده نشان دادند که نانوذره های تهیه شده

مراجع

- [1] Lordel, S.; Chapuis-Hugon, F.; Eudes, V.; Pichon, V.; Journal of Chromatography A. 1217, 6674-6680, 2010.
- [2] Gonzalez-Calabuig, A.; Ceto, X.; Del-Valle, M.; Talanta 153, 340-346, 2016.
- [3] Podlipna, R.; Pospisilova, B.; Vanek, T.; Ecotoxicology and Environmental Safety 112, 54-59, 2015.
- [4] Lent, E.M.; Crouse, L.C.; Quinn, M.J.; Wallace, S.M.; International Journal of Toxicology 31, 143-157, 2012.
- [5] Sun, X.; Wang, Y.; Lei, Y.; Chemical Society Reviews 44, 8019-8061, 2015.
- [6] Kumar, A.; Pandey, M.; Sensors and Actuators B: Chemical 147, 105-110, 2010.
- [7] Forbes, T.P.; Sisco, E.; Analytical Chemistry 86, 7788-7797, 2014.
- [8] Wells, K.; Bradley, D.A.; Applied Radiation and Isotopes 70, 1729-1746, 2012.
- [9] Roscioli, K.M.; Eric, D.; Adrian, M.; Wansheng, S.; Modu, S.K.; Analytical Chemistry 83, 5965-5971, 2011.
- [10] Bohrer, B.C.; Merenbloom, S.I.; Koeniger, S.L.; Hilderbrand, A.E.; Clemmer, D.E.; Annual Review of Analytical Chemistry 1, 293-327, 2008.
- [11] Zhou, Q.; Liying, P.; Dandan, J.; Wang, X.; Haiyan, W.; Haiyang, L.; Scientific Reports 5, 10659, 2015.
- [12] Golker, K.; Karlsson, B. C. G.; Rosengren, A.M.; Nicholls, I.A.; International Journal of Molecular Sciences 15, 20572-20584, 2014.
- [13] Nurhayati, T.Y.; Royani, I.; Widayani, M.; Journal of Physics: Conference Series 012143, 2016.
- [14] Kanai, T.; Sanskriti, C.; Vislawath, P.; Samui, A.B.; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 13, 3054-3061, 2013.
- [15] Feása, X.; Cristina A.F.; Hosseini, S.; Beatriz, I.V.; Carlos, M.F.; Alberto C.; Materials Science and Engineering: C 29, 398-404, 2009.
- [16]*
*امیری، علیرضا؛ رضانی، علی؛ جهان شاهی، محسن؛ مقدم نیا، علی اکبر؛ مجله علمی - پژوهشی شیمی کاربردی، ۱۱، ۶۱-۵۱، ۱۳۹۵.
- [17] Alizadeh, T.; Ganjali, M.R.; Rafiei, F.; Akhoundian, M.; Materials Science and Engineering: C Materials for Biological Applications 77, 300-307, 2017.
- [18] Kamra, T.; Doctoral dissertation department of chemistry, University Paris Diderot, Paris, 2015.
- [19] Huang, C.; Tu, Z.; Shen, X.; Journal of Hazardous Materials 248-249, 379-86, 2013.
- [20] Lin, Z.; He, Q.; Wang, L.; Wang, X.; Dong, Q.; Huang, C.; Journal of Hazardous Materials 252, 57-63, 2013.
- [21] Zhu, S.; Hu, F.; Yang, T.; Gan, N.; Pan, D.; Cao, Y.; Wu, D.; Journal of chromatography B, Analytical technologies in the biomedical

- and life sciences 921, 21-26, 2013.
- [22] Singabrava, D.; Laurent, B.; Fernando, S.; Mouna, M.; Talanta 99, 833-839, 2012.
- [23] Szekely, G.; Fritz, E.; Bandarra, J.; Journal of Chromatography A 1240, 52-58, 2012.
- [24] Xu, L.; Pan J.; Journal of Hazardous Materials 233-234, 48-56, 2012.
- [25] Liu, Y.; Liu Z.; Gao J.; Dai J.; Han J.; Wang Y.; Xie J.; Yan Y.; Journal of Hazardous Materials 186, 197-205, 2011.
- [26] Hu, C.; Wang, M.X.; Sun, L.; Yang J.H.; Zrínyi M.; Chen Y.M.; Macromolecular Rapid Communications 38, 1-8, 2017.
- [27] Sambudi, N.S.; Kim, M.G.; Park, S.B.; Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications 60, 518-525, 2016.
- [28] Wong, W.C.; Chan, C.C.; Chen, L.H.; Li, T.; Lee, KX.; Sensors and Actuators B: Chemical 174, 563-569, 2012.
- [29] Cozzolino, C.A.; Blomfeld, T.O.J.; Colloids and Surfaces A 403, 45-53, 2012.
- [30] Yoshikawa, M.; Bioseparation 10, 277-286, 2002.
- [31] Croitoru, C.; Patachia, S.; Bulletin of the transilvania university of brasov 2, 100-116, 2009.
- [32] Reisa, E.F.d.; Campos, F.S.; Lage, A.P.; Materials Research 9, 185-191, 2006.
- [33] Omid, F.; Behbahani, M.; Abandansari, H.S.; Sedighi, A.; Shahtaheri, S.J.; Journal of Environmental Health Science & Engineering 12, 137, 2014.
- [34] Zhao, H.; Xianli, M.; Yanbin, L.; Ruikui, D.; Zhengguo, Z.; Fuqiang, A.; Baojiao, G.; Desalination and Water Treatment 1-6, 2014.

Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer nanoparticles based on polyvinyl alcohol for the removal of 2,4-dinitrotoluene

Masoumeh Foroutan Koudehi¹, Seied Mahdi Pourmortazavi^{2,*}

1. Ph.D, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.
2. Associate Professor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

Received: July 2017, Revised: February 2018, Accepted: April 2018

Abstract: The removal of nitroaromatic explosive is of importance in low concentration of aqueous samples. These compounds are toxic and lead to genetic mutations in humans, fish and microorganisms. 2,4-Dinitrotoluen (2,4-DNT) is the most common nitroaromatic explosive material; it has a wide spectrum of applications in manufacturing many ammunitions because of its easy production. Molecularly imprinted polymers)MIP(are intelligent nano-systems which are formed in the presence of a target molecule and exhibit large chemical and exclusive affinity towards the target molecule, with their mechanism resembling that of anti-bodies or enzymes. Surface area to volume ratio in nanoparticles have a significant effect on the particle properties. MIP nanoparticles possesses many excellent characteristics such as high surface and low cost, easy synthesis, high stability under various physical and chemical conditions, and reusability. In the present study, nanoparticles of MIP were synthesized in an inverse suspension system using, polyvinyl alcohol (PVA) as functional polymer, 2,4-DNT as the template and glutaraldehyde as the cross-linker. The nanoparticles of MIP were characterized using scanning electron microscopy (SEM), attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). All of the absorption bands appeared in ATR-FTIR spectroscopy indicated the aldehyde reaction between PVA and glutaraldehyde and the formation of MIP nanoparticles. The SEM micrograph showed the average size of the synthesized polymer nanoparticles to be 45 nm with a relatively uniform particle size distribution. The saturated adsorption capacity could reach to 11.91 mg.g⁻¹ and the selectivity coefficients relative to DNT is 14.04.

Keywords: Molecularly imprinted polymer, Nanoparticles, Removal of 2,4 dinitrotoluene, Polyvinyl alcohol, SEM