

تولید نانوالیاف پلی اکریلیک اسید (PAA) / دکستران اصلاح شده با آنیلین به منظور جذب فلز سرب از محلول های آبی

محمد رضا یارندپور^۱، ابوسعید رشیدی^{۲*}، رامین خواجوی^۳، نیلوفر اصلاحی^۴، محمداسماعیل یزدان شناس^۵
۱- دانشجوی دکترا، دانشکده نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵
۲- استاد، دانشکده نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵
۳- دانشیار، دانشکده پلیمر و نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵/۱۱۳۶۵
۴- استادیار، دانشکده نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۵۱۵/۷۷۵
۵- دانشیار، دانشکده نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران، صندوق پستی: ۸۹۱۹۵/۱۵۵
تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۹/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۸/۲۰

چکیده

در این پژوهش، نانوالیاف پوسته - هسته پلی اکریلیک اسید (PAA) / دکستران - پلی آنیلین با ترکیب روش های الکتروسی و پلیمراسیون درجا تهیه شده و قابلیت جذب فلز سنگین این نانو الیاف مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که پلی اکریلیک اسید و دکستران کاملا به روش عملیات حرارتی که منجر به انجام واکنش استری می شود، شبکه ای می شوند. پلی آنیلین با ساختار پوسته مانند بر روی سطح نانوالیاف قرار گرفته و موجب تشکیل نانوالیافی متخلخل با ناحیه سطح زیاد می شود. میزان تخلخل موجود بر روی سطح نانوالیاف با حذف نانوذرات کربنات کلسیم در طول فرآیند پلیمراسیون افزایش یافته است. بررسی متغیرهای موثر بر فرآیند جذب نشان داد که بازده جذب از محیط با افزایش مقدار جاذب افزایش یافته و به تدریج به مقدار ثابتی می رسد. با افزایش غلظت فلز سرب مقدار درصد حذف کاهش می یابد و میزان فلز سرب حذف شده در مقادیر مختلف pH متفاوت است. نانوالیاف HT-PAA/dextran ظرفیت جذب نسبتا بالای را برای سرب نشان داده است که بعد از پلیمریزاسیون آنیلین بر روی سطح نانوالیاف به ۹۵۱،۱ میلی گرم بر گرم افزایش یافته است. بیشینه ظرفیت جذب ۱۱۱۱،۱۱ میلی گرم بر گرم برای جذب فلز سرب توسط نانوالیاف سنتزی به دست آمد. رفتار جذبی نانوالیاف سنتزی از ایزوترم لانگمیر و سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی کرد. واژه های کلیدی: پلی اکریلیک اسید، دکستران، پلی آنیلین، سینتیک جذب، ایزوترم جذب، پلیمراسیون درجا.

Preparation of Polyacrylic Acid (PAA) / Dextran Nanofibres Modified with Aniline to the Removal of Metal (Pb) from Aqueous Solutions

M. R. Yarandpour¹, A. Rashidi^{1*}, R. Khajavi², N. Eslahi¹, M. E. Yazdanshenas³

1- Department of Textile, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P. O.Box: 14515/775, Tehran, Iran.

2- Department of Polymer & Textile, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 4435/1365, Tehran, Iran.

3- Department of Textile, Yazd Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 89195/155, Yazd, Iran

Received: 13-06-2019

Accepted: 02-12-2019

Available online: 10-11-2020

Abstract

In this paper, mesoporous PAA/dextran-polyaniline core-shell nanofibers were prepared with the combination of electrospinning and in-situ polymerization methods and their heavy metal adsorption ability was investigated. The result showed that PAA and dextran can be fully crosslinked through the esterification reaction via a heat-treatment method. Polyaniline with flake-like structure was deposited on the nanofiber surface resulted in high surface area and mesoporous structure of nanofibers. The number of pores was increased by removing the calcium carbonate nanoparticles incorporated on the nanofiber surface during the polymerization process. Investigation of the variables affecting the adsorption process showed that the adsorption efficiency increased with increasing adsorbent and gradually reached a constant value. As the concentration of lead metal decreased, the percentage of removal decreased and the amount of removed metal varied at different pH values. HT-PAA / dextran nanofibers showed relatively high adsorption capacity for Pb, which increased to 951.1 mg / g after aniline polymerization on the surface of the nanofibers. The synthesized nanofibers showed a high maximum adsorption capacity of 1111.11 mg/g for Pb obtained from the Langmuir isotherm model. J. Color Sci. Tech. 14(2021), 255-271©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Polyacrylic acid, Dextran, Polyaniline, Adsorption kinetic, Adsorption isotherm, In-situ polymerization.

۱- مقدمه

زیادی گروه‌های عاملی یونی است یک ترکیب آلی است که به صورت گسترده در حذف آلاینده‌ها استفاده می‌شود [۱۲]. در مطالعه تحقیقاتی دیگر، نانوکامپوزیت زئولیت-پلی‌اکریلیک اسید تهیه و برای حذف مواد رنگزا استفاده شده است [۱۳].

اخیراً، استفاده از پلیمرهای رسانا برای جذب یون‌های فلزی بدلیل ظرفیت جذب بالا و انتخاب‌پذیری خوب پیشنهاد شده است [۱۴]. در میان پلیمرهای رسانا، پلی‌انیلین (PANI) به دلیل سهولت تهیه، رسانایی بالا، پایداری شیمیایی و قیمت کم بیشتر مورد توجه است [۱۵]. پیش‌تر اظهار شده است که ساختار متخلخل ظرفیت جذبها را برای جذب آلاینده‌ها افزایش می‌دهد [۱۶، ۱۷]. در مطالعه‌ای، کربنات کلسیم به عنوان ماده تولید کننده تخلخل با قابلیت انحلال در محلول HCl بعد از فرآیند پلیمراسیون استفاده شده است [۱۸].

در این پژوهش، قابلیت شبکه‌ای شدن دکستران و پلی‌اکریلیک اسید (PAA) با عملیات حرارتی بررسی شده است و نانوالیاف سنتزی به عنوان جاذب برای حذف فلز سرب از محلول‌های آبی استفاده شده است. همچنین، مونومر آنیلین بر روی سطح نانوالیاف به منظور افزایش جذب پلیمراسیون شده است. قابلیت جذب نانوالیاف سنتزی به منظور حذف فلز سرب و تأثیر عوامل عملیاتی بر روی بازده جذب بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پلی‌اکریلیک اسید (PAA) ($450000 \text{ g mol}^{-1} \sim Mw$)، دکستران ($450000 \sim 650000 \text{ g mol}^{-1}$ ، $Mw=$)، اسید هیدروکلریک (purity ۳۷٪، HCl)، نانوذرات کربنات کلسیم ($CaCO_3$)، آنیلین (purity ۹۹/۵٪، $C_6H_5NH_2$)، پرسولفات آمونیم (APS) (purity > ۹۸٪) نیترات سرب ($Pb(NO_3)_2$) از شرکت سیگما آلدريج تهیه شده است.

۲-۲- روش کار

محلول الکتروریسی مخلوط (۱۰ wt) PAA/dextran از مخلوط کردن محلول‌های پلیمری (۵ wt) PAA و (۵ wt) dextran با نسبت ۳۰:۳۰، ۴۰:۴۰، ۵۰:۵۰، ۶۰:۶۰ و ۷۰:۷۰ (PAA/dextran) به دست آمده است. مخلوط‌ها بر روی هم‌زن به مدت ۱۲ ساعت، به منظور به دست آوردن محلول‌های یکنواخت قرار داده شده است. در نهایت، محلول‌ها با ولتاژ ۲۰ کیلو ولت، نرخ تزریق ۰٫۶ میلی‌لیتر بر ساعت و فاصله سوزن تا جمع کننده ۱۷ سانتی‌متر الکتروریسی شد. نانوالیاف حاصله به وسیله عملیات حرارتی در آون در دمای ۱۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه شبکه‌ای گردید [۱۸].

نانوالیاف پوسته - هسته PAA/dextran-polyaniline توسط پلیمراسیون در جای آنیلین بر روی سطح نانوالیاف HT-PAA/dextran

فعالیت‌های صنعتی مانند تکمیل فلزی، بنزکاری، دباغی چرم، عکاسی و صنایع نساجی باعث افزایش فلزات سنگین در پساب می‌شوند. فلزات سنگین به خاطر سمیت زیاد و غیرقابل تجزیه بودن سلامت انسان و ایمنی محیط‌زیست را تهدید می‌کنند [۱]. در میان فناوری‌های مختلف (مانند تبادل یون، ته‌نشینی، جذب و فرآیند غشا) برای حذف فلزات سنگین از پساب کاربرد فرآیند جذب به دلیل بازده بالای آن، راحتی و انعطاف‌پذیری در طراحی بسیار مورد توجه است [۲]. جاذب‌های آلی و معدنی مختلفی به منظور حذف فلزات سنگین تولید شده‌اند [۳]. در میان آنها، جاذب‌های پلیمری، به طور گسترده برای حذف و بازیابی فلزات سنگین از پساب به دلیل ظرفیت جذب بالا و قابلیت استفاده مجدد از آن مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. اگرچه این جاذب‌ها عملکرد جذبی خوبی را نشان داده‌اند، روش‌های تکمیلی برای جداسازی جاذب‌ها از محلول مورد نیاز است. به منظور غلبه بر این چالش، استفاده از جاذب‌هایی با ساختار تک‌بعدی و پیوسته بسیار مورد توجه است. فناوری الکتروریسی به عنوان یک روش مناسب برای تولید نانوالیاف با خواص منحصر به فردی همچون تخلخل بالا و ایجاد ساختار متخلخل پیوسته، اندازه منفذ زیر میکرون و ناحیه سطح به حجم بالا، شناخته شده است [۵].

در دهه‌های اخیر، پلیمرهای محلول در آب به دلیل استفاده گسترده در داروها، مواد غذایی و نوشیدنی‌ها، لوازم آرایشی، مواد شوینده، پوشش‌ها و رنگ‌ها بسیار مورد توجه می‌باشند. حلالیت این پلیمرها در محیط آبی به دلیل توانایی آنها به منظور برقراری پیوند هیدروژنی قوی مابین این ترکیبات و مولکول‌های آب بدلیل حضور مقادیر زیادی گروه‌های هیدروکسیل یا آمین در ساختار است [۶]. از طرف دیگر، به منظور افزایش ظرفیت جذب جاذب‌ها، گروه‌های عاملی مختلف از جمله گروه‌های کربوکسیل، تترآزین، سولفونیک، آمین و فسفریک بر روی سطح جاذب قرار می‌گیرند [۷]. بنابراین، پیشنهاد شده است که پلیمرهای محلول در آب با مقادیر زیاد گروه‌های عاملی می‌توانند به عنوان جاذب بعد از فرآیند شبکه‌ای شدن استفاده شوند. در پژوهش‌های گذشته، نانوالیاف پلی‌وینیل الکل / کیتوسان به وسیله گلوپتارآلدهید شبکه‌ای شده است و برای حذف مواد رنگزای آنیونی استفاده شده است [۸].

دکستران به عنوان یک پلیمر محلول در آب، زیست‌سازگار و تخریب‌پذیر شامل $1-\alpha$ ، $2-\alpha$ ، $3-\alpha$ یا $1-\alpha$ ، ۴ است [۹]. همچنین، به راحتی بدلیل حضور گروه‌های هیدروکسیل در ساختار می‌تواند اصلاح شود [۱۰]. در پژوهشی، هیدروژل اپی کلروهیدرین-کراسلینک شده به دی اتیلن آمینو اتیل دکستران (DEAE-D/ECH) سنتز شده و به منظور حذف فلزات سنگین استفاده شده است [۱۱]. همچنین، پلی‌اکریلیک اسید (PAA) محلول در آب که دارای مقادیر

اولیه، pH و میزان جاذب بر روی بازده حذف نانوالیاف بررسی شده است.

اثر میزان جاذب توسط تغییر میزان نانوالیاف در محدوده ۱۲-۴ میلی گرم در ۷٫۵ pH و غلظت اولیه ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر بررسی شده است. به منظور بررسی اثر pH محلول بر روی حذف یون فلزی، نانوالیاف (۰٫۱ گرم) به ۵۰ میلی لیتر محلول یون فلزی (۲۰۰ میلی گرم بر لیتر) در مقادیر مختلف pH (۲٫۵، ۴٫۵، ۶٫۵، ۷٫۵ و ۸٫۵) اضافه شد. اثر غلظت ابتدایی یون فلزی بر روی حذف یون فلزی توسط تنظیم غلظت‌های محلول‌های یون فلزی در ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ppm در ۷٫۵ pH و میزان جاذب ۰٫۱ گرم مطالعه شد.

به منظور تعیین ماهیت فیزیکی یا شیمیایی فرایند جذب، جذب در دماهای مختلف در محدوده ۶۰-۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. pH، میزان جاذب و غلظت اولیه فلز سنگین به ترتیب ۷٫۵، ۰٫۱ گرم و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر بود. تمام آزمایشات سه مرتبه تکرار شده و انحراف استاندارد کمتر از ۵٪ است. همچنین، pH محلول با HCl یا NaOH (۰٫۱ مولار) تنظیم گردید. ظرفیت جذب (q) و بازده جذب (R) به ترتیب براساس رابطه‌های ۲ و ۳ محاسبه شده است.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

که C_0 و C_e غلظت‌های اولیه و تعادلی یون‌های فلزی در محلول (میلی گرم بر لیتر)، V حجم محلول (لیتر)، C غلظت یون‌های فلزی در $t=t$ و M وزن جاذب است. غلظت یون فلزی باقی مانده در محلول با استفاده از طیف‌سنج جذب اتمی (939 Unicam) تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات میکروسکوپی

تصاویر FESEM نانوالیاف PAA/dextran با نسبت غلظت پلیمر در شکل ۱ نشان داده شده است. در گذشته، نانوالیاف دکستران و PAA با وزن مولکولی مشابه با مواد استفاده شده در این پژوهش به صورت جداگانه تولید شدند [۲۰، ۱۹]. در این پژوهش، نانوالیاف کامپوزیتی با نسبت غلظت پلیمر مختلف (PAA:dextran) تولید گردید. نانوالیاف با ساختار بیداردار وقتی نسبت غلظت پلیمر ۴۰:۶۰ و ۵۰:۵۰ و ۴۰:۴۰ است، (PAA:dextran) به دست آمد. چگالی بید برای نمونه تولید شده از نسبت غلظت پلیمر ۴۰:۶۰، بیشتر از نمونه‌های دیگر است. در حالی که نمونه ۴۰:۴۰ خیلی کم است که به دلیل عدم تعادل شرایط دفع الکترواستاتیک، کشش سطحی و نیروهای ویسکوالاستیک است که منجر به از هم گسیختگی جت مایع می‌شود [۲۱].

برای نمونه تهیه شده از محلول ۴۰:۶۰ مقداری قطرات ناخالص

به دست آمده است. مقادیر مختلف آنیلین (۴-۱ میلی لیتر) و پرسولفات آمونیم (نسبت آنیلین به پرسولفات آمونیم، ۱:۲ ثابت نگه داشته شده است) به ترتیب در ۴۰ و ۱۰ میلی لیتر HCl (۰٫۱ مولار) اضافه شده است. مقادیر مختلف نانوذرات کربنات کلسیم به مخلوط آنیلین (نسبت وزنی نانوذره به آنیلین ۱:۱ است) اضافه شد. نانوالیاف HT-PAA/dextran در محلول آنیلین بعد از ۱۵ دقیقه فراصوت، غوطه‌ور شده است. سپس محلول پرسولفات آمونیم قطره قطره به نانوالیاف غوطه‌ور که در حمام یخ بود اضافه گردید. در نهایت، نانوالیاف حاصله با آب دیونیزه شسته شده و در آن خلا در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. به منظور حذف نانوذرات، نانوالیاف در محلول HCl، ۰٫۱ مولار به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زن قرار گرفته است و سپس، با آب دیونیزه شسته و خشک گردید.

۳-۲- بررسی خصوصیات شیمیایی و ساختاری نانوالیاف سنتزی

طیف FT-IR نانوالیاف مختلف بوسیله روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز from Nicolet ThermoNicolet NEXUS 870 FTIR (Instrument Corp., USA) مورد آزمایش قرار گرفت. ریخت‌شناسی سطح نانوالیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM, Sigma, Zeiss Germany) بررسی شد. اندازه‌گیری ناحیه سطح نانوالیاف با استفاده از تحلیل گر Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Micromeritics Gemini III 2375, USA). توزیع اندازه منافذ با استفاده از مدل Barret-Joyner-Halenda (BJH) براساس ایزوترم جذب و دفع نیتروژن بوسیله یک تخلخل‌سنج محاسبه شد.

۴-۲- قابلیت انحلال

قابلیت حلالیت نانوالیاف توسط غوطه‌وری نانوالیاف در حمام حاوی آب مقطر و محلول HCl (۰٫۱ مولار) به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و ۷٫۵ pH بررسی شده است. سپس نانوالیاف جدا شده و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت خشک شد. سپس، نانوالیاف را وزن کرده و قابلیت حلالیت براساس رابطه ۱ محاسبه شده است.

$$\text{Solubility (\%)} = \frac{m_x - m_y}{m_y} \times 100 \quad (1)$$

که m_x و m_y به ترتیب وزن نانوالیاف قبل و بعد از غوطه‌وری در آب مقطر است.

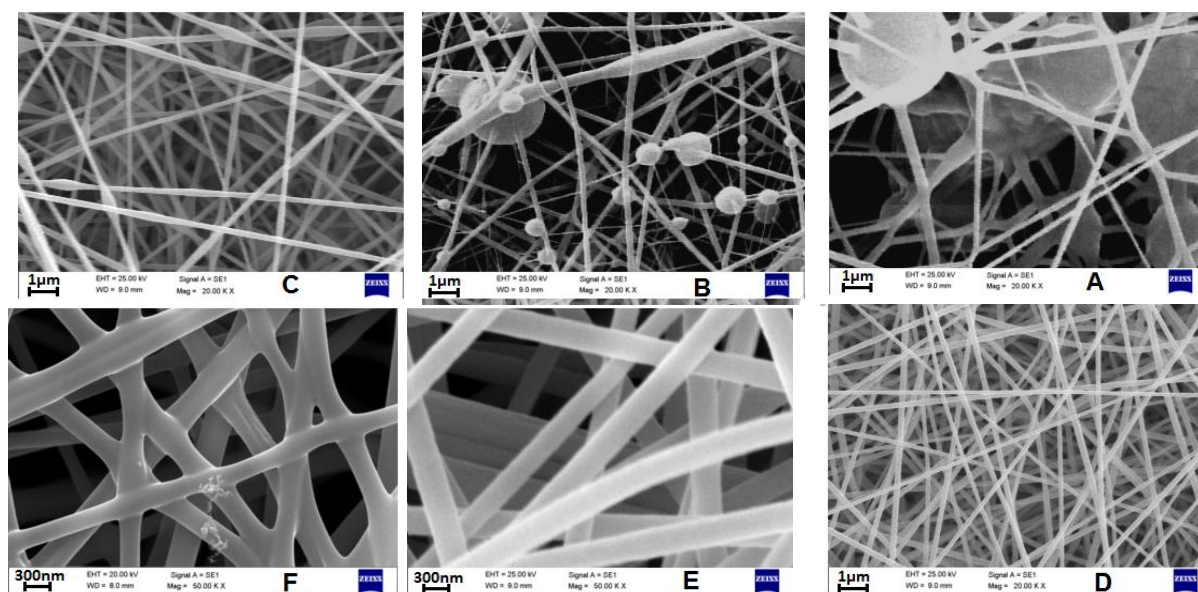
۵-۲- مطالعات جذب

مطالعات جذب توسط مخلوط کردن نانوالیاف سنتزی با ۵۰ میلی لیتر محلول Pb(II) در دمای اتاق محاسبه شده است. اثر غلظت یون فلزی

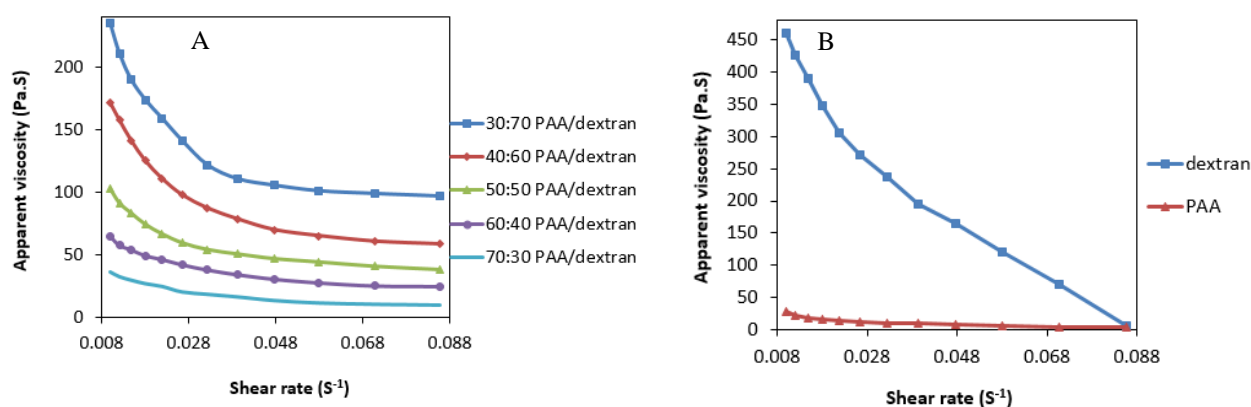
تابعی از نرخ برش برای محلول‌های مختلف در ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شکل ۲ نشان داده شده است.

همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد، برای تمام نمونه‌ها، مقادیر ویسکوزیته محلول با افزایش نرخ برش کاهش یافته است (اثر کم شدن برش). در نرخ‌های برش کم، زنجیرهای دکستران بدلیل نواحی آب‌گریز و آبدوست درون مولکول‌های دکستران متراکم شده که مقادیر گرانروی بالا را نتیجه می‌دهد (۴۶۰ پاسکال در ثانیه در نرخ برش ۰٫۰۱ بر ثانیه) [۲۳].

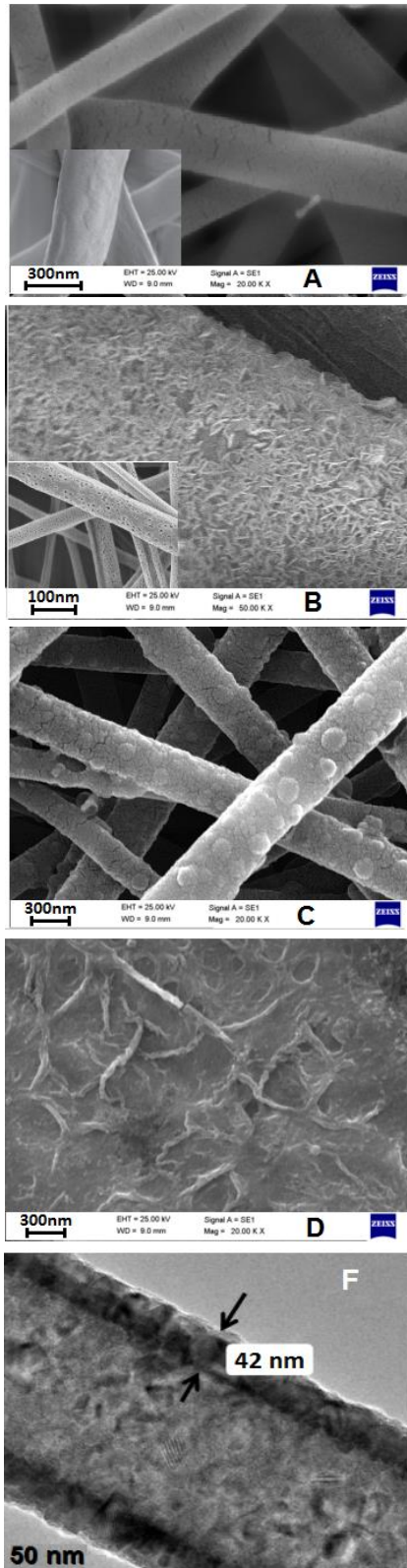
مشاهده شده است که تاثیر نیروی گرانش و شکست مویرگی جت ریسندگی توسط کشش سطحی است [۲۲]. مشخص شده است که نانوالیاف هنگامی که غلظت دکستران تا ۷۰٪ افزایش می‌یابد، تولید نمی‌شود. افزایش میزان دکستران در تولید ریخت‌شناسی یکنواخت دلخواه نیست. در مخلوط PAA و دکستران فعل و انفعالات پیوند هیدروژنی میان پلیمرها درگیری‌ها و گرانروی محلول را افزایش می‌دهد و ریخت‌شناسی نانولیفی به دست می‌آید. نتایج نشان می‌دهد که یک مخلوط PAA و دکستران با نسبت غلظت ۷۰:۳۰ (PAA:dextran) ریخت‌شناسی یکنواخت را ایجاد می‌کند. تغییرات ویسکوزیته بعنوان



شکل ۱: تصاویر FESEM نانوالیاف PAA/dextran در نسبت غلظت پلیمر (A) ۴۰:۶۰، (B) ۵۰:۵۰، (C) ۶۰:۴۰، (D) ۷۰:۳۰، (E) بزرگ‌نمایی بالا ۶۰:۴۰ و (F) نمونه ۶۰:۴۰ عملیات حرارتی داده شده.



شکل ۲: (A) تغییرات گرانروی به عنوان تابعی از نرخ برش برای محلول‌های مخلوط مختلف در ۲۵ درجه سانتی‌گراد، (B) تغییرات گرانروی به عنوان تابعی از نرخ برش برای محلول‌های دکستران و PAA.



شکل ۳: تصاویر FESEM (A) PAA/dextran/laniline، (B) PAA/dextran/2aniline، (C) PAA/dextran/3aniline، (D) PAA/dextran/4aniline و (F) تصویر TEM نانوالیاف PAA/dextran/2aniline.

گزارش شده است که در نرخ‌های برش کم، محلول دکستران قابلیت جذب بیشتر انرژی را دارد در حالی که ساختارش بدون تغییر شکل باقی بماند که موجب ویسکوزیته بالا می‌شود [۲۴]. با افزایش نرخ‌های برش، میزان تراکم در محلول دکستران کاهش می‌یابد و زنجیرهای پلیمر در جهت جریان همتراز شده و موجب کاهش گرانروی می‌شود (۶,۸۹ پاسکال در ثانیه در نرخ برش ۱۰۰ بر ثانیه). اثر کم شدن برش برای محلول PAA بررسی شده است. مقدار گرانروی برای PAA در نرخ برش ۰,۰۱ و ۱۰۰ بر ثانیه به ترتیب ۲۷,۵ و ۳,۱۷ پاسکال در ثانیه است. اگرچه، دکستران ویسکوزیته بالایی را نشان می‌دهد اما نانوالیاف تولیدی از محلول دکستران خالص مناسب نمی‌باشد که می‌تواند به طول کم زنجیر پلیمری و هدایت نامناسب محلول الکترووریسی نسبت داد [۱۰]. در این راستا، افزایش غلظت دکستران در محلول الکترووریسی دلخواه نبود و منجر به ظهور نقایصی مانند بید و دانه تسیجی می‌شود. میانگین قطر نانوالیاف تولیدی از محلول‌های ۶۰:۴۰ و ۷۰:۳۰ بترتیب ۳۳۹ و ۳۲۲,۵ نانومتر است. تصویر FESEM نانوالیاف عملیات حرارتی شده در شکل ۱F و G ارائه شده است. واضح است که نانوالیاف عملیات حرارتی شده برخی چسبندگی‌ها را در نقطه اتصال نشان داده‌اند. همچنین، میانگین قطر نانوالیاف کمی به ۳۳۳,۳ و ۳۱۰ نانومتر بترتیب برای محلول‌های ۶۰:۴۰ و ۷۰:۳۰ کاهش یافته است که می‌تواند بدلیل جمع شدگی نانوالیاف در فرایند عملیات حرارتی باشد. از آنجاکه، نانوالیاف تولیدی تحت عملیات اصلاح سطح و تصفیه فاضلاب قرار می‌گیرد بنابراین هیچ کاهش وزنی را نباید نشان دهند و در محلول HCl و آب نباید حل شوند. در این راستا، کاهش وزن نانوالیاف عملیات حرارتی شده با نسبت ۶۰:۴۰ و ۷۰:۳۰ محاسبه شده است. نانوالیاف PAA/dextran کراس‌لینک نشده در محلول آب و HCl بلافاصله حل می‌شوند. همچنین، مشخص شده است که نانوالیاف با نسبت غلظت پلیمر ۷۰:۳۰ کاهش وزن ۱۲,۷ و ۱۶,۸۲٪ بترتیب در محلول آب و HCl نشان می‌دهند. در حالی که نانوالیاف با نسبت غلظت ۶۰:۴۰ هیچ کاهش وزنی ندارند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوالیاف تولیدی از محلول ۶۰:۴۰ بهتر شبکه‌ای شده و برای مطالعات بیشتر استفاده شده است. روش عملیات حرارتی منجر به پیوند بین مولکولی بین گروه‌های کربوکسیل PAA و گروه‌های هیدروکسیل دکستران شده است (بخش ۳-۲).

تصاویر FESEM نانوالیاف پلیمریزه شده با غلظت‌های مختلف مونومر در بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. تمام نمونه‌ها در محلول HCl به منظور حذف نانوذرات کربنات کلسیم غوطه‌ور شده‌اند. با توجه به تصاویر، پلیمراسیون در آنیلین منجر به رسوب یک لایه پلی‌آنیلین بر روی سطح نانوالیاف شده است.

مشاهده شده است. همچنین، مشخص است که ضخامت پوسته ۴۲ نانومتر است و برخی درگیری‌ها ناشی از عملیات حرارتی در نانوالیاف PAA/dextran هسته مشاهده شده است.

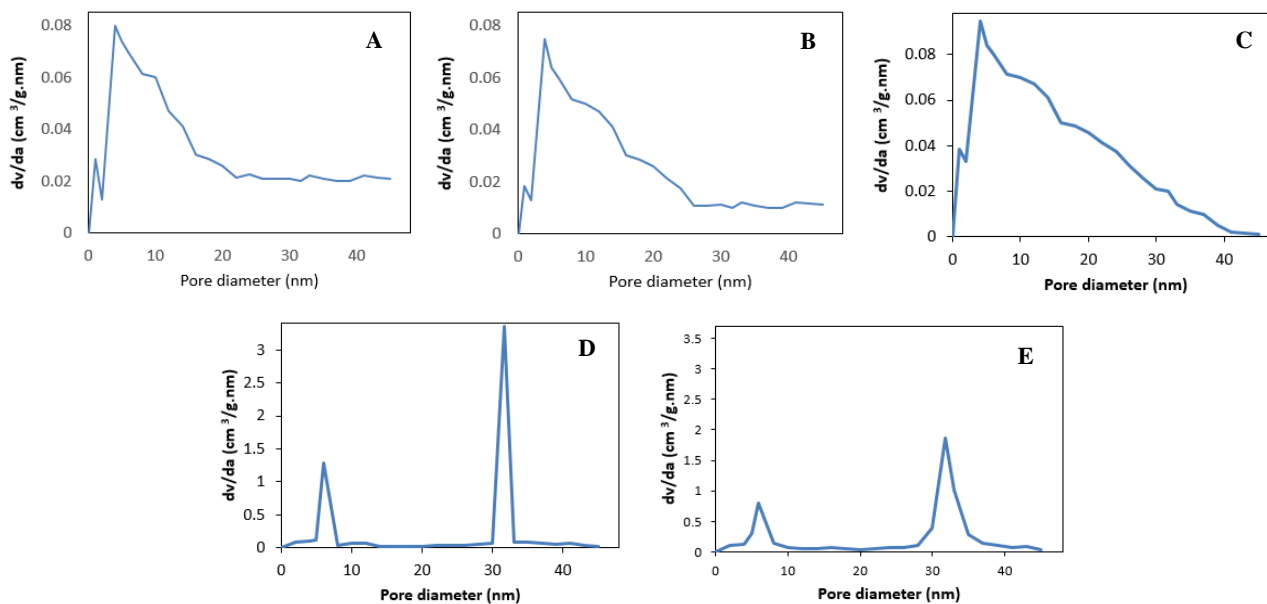
ناحیه سطح نانوالیاف مختلف توسط آزمون BET مورد ارزیابی قرار گرفته است. مقدار ناحیه سطح BET برای HT-PAA/dextran، PAA/dextran/2aniline، PAA/dextran/1aniline، PAA/dextran/3aniline و PAA/dextran/4aniline برترتیب ۲۱،۷، ۵۳،۳، ۱۶۸، ۱۰۱،۵ و ۱۳،۱۱ (جدول ۱) است. این واضح است که مقدار ناحیه سطح BET، PAA/dextran/2aniline بیشتر از نمونه‌های دیگر است که به شکلی یکنواخت و منحصر به فرد نانوالیاف و حضور مزوپور بر روی سطح مربوط است. توزیع اندازه منفذ نانوالیاف پلیمریزه شده با غلظت‌های مختلف آنیلین با توجه به روش BJH بررسی شده است و نتایج در شکل ۴ ارائه شده است. توزیع اندازه منفذ PAA/dextran/2aniline دو پیک شدید در محدوده ۶ و ۳۱،۷ نانومتر نشان می‌دهد که بیان کننده تشکیل مزوپور بر روی سطح نانوالیاف است [۲۵]. ساختار مزوپور توسط نتایج ایزوترم جذب / دفع نیتروژن نیز تایید شده است [۲۶]. ایزوترم مشخصه از نوع IV با حلقه هیسترسیس نوع H3 است (شکل ۴) [۲۷]. ساختار مشابه با شدت کمتر برای PAA/dextran/3aniline نشان داده شده است. ساختار متخلخل ظرفیت جذب جاذب را بدلیل افزایش ناحیه سطح، مکان‌های قابل دسترس بیشتر و قابلیت حبس آلاینده‌ها در منافذشان افزایش می‌دهد [۲۸]. برای نانوالیاف PAA/dextran/1aniline، PAA/dextran و HT-PAA/dextran ایزوترم جذب / دفع ساختار نوع II بوده که نشان دهنده ساختار بدون تخلخل نانوالیاف است [۲۹]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی توزیع اندازه منفذ نانوالیاف PAA/dextran/1aniline، PAA/dextran و HT-PAA/dextran یک شکل منظم ندارد و هیچ پیک مشخصی در منحنی‌هاشان مشاهده نشده است.

در غلظت کم آنیلین (۱ میلی‌لیتر) لایه تشکیل شده یکنواخت بود و تنها شکاف‌هایی روی سطح نانوالیاف برای برخی نانوالیاف دیده شده است. میانگین قطر نانوالیاف از ۳۳۳،۳ (نانوالیاف HT-PAA/dextran) به ۳۴۳،۸ نانومتر افزایش یافته است. میانگین ضخامت لایه پلی‌آنیلین ۹،۵ نانومتر است. می‌توان گفت که به دلیل اینکه ضخامت پوسته کمتر از ۲۰ نانومتر است مقادیر کمی از کربنات کلسیم می‌تواند بر روی سطح باشند (نانوذرات درمیان زنجیرهای پلیمر در طول فرآیند پلیمراسیون حبس شده‌اند). بنابراین، ساختار متخلخل برای کل نانوالیاف قابل مشاهده نیست. در غلظت ۲ میلی‌لیتر آنیلین، لایه تشکیل شده یکنواخت بود و از پوسته‌های کوچک مانند نانوذرات تشکیل شده بود. این شکل منحصر به فرد باعث تشکیل یک ساختار متخلخل می‌شود. حذف کربنات کلسیم، منافذ بزرگ با میانگین قطر ۲۸ نانومتر را بر روی سطح نانوالیاف تولید می‌کند. میانگین قطر نانوالیاف ۳۷۵ نانومتر بود. نانوذرات بزرگ با میانگین قطر ۱۰۱،۵ نانومتر بر روی سطح نانوالیاف هنگامیکه میزان آنیلین به ۳ میلی‌لیتر افزایش یافته است، تشکیل شده است. در این مورد، حضور منافذ بر روی سطح نانوالیاف برای تمام نانوالیاف مشخصات مشاهده نشده است. میانگین قطر نانوالیاف ۳۸۱ نانومتر است. افزایش بیشتر غلظت آنیلین یک شکل فیلم مانند را ایجاد کرده است. با توجه به تصاویر FESEM، استفاده از نانوذرات کربنات کلسیم و ۲ میلی‌لیتر مونومر آنیلین منجر به تشکیل ساختار مزوپور می‌شود و در این شرایط پلیمراسیون آنیلین، شکل پوسته مانند دارد. دلیل این پدیده مشخص نیست اما می‌تواند احتمالاً به استفاده از غلظت کم مونومر و احتمالاً درجه کم پلیمراسیون مربوط باشد. همچنین، ساختار متخلخل نانوالیاف قابل مشاهده نمی‌باشد که نشان می‌دهد که یون‌های فلزی منافذ موجود بر روی سطح نانوالیاف را پر کرده اند. تصویر TEM نانوالیاف PAA/dextran/2aniline در شکل ۳F نشان داده شده است. رسوب یک لایه بر روی سطح نانوالیاف

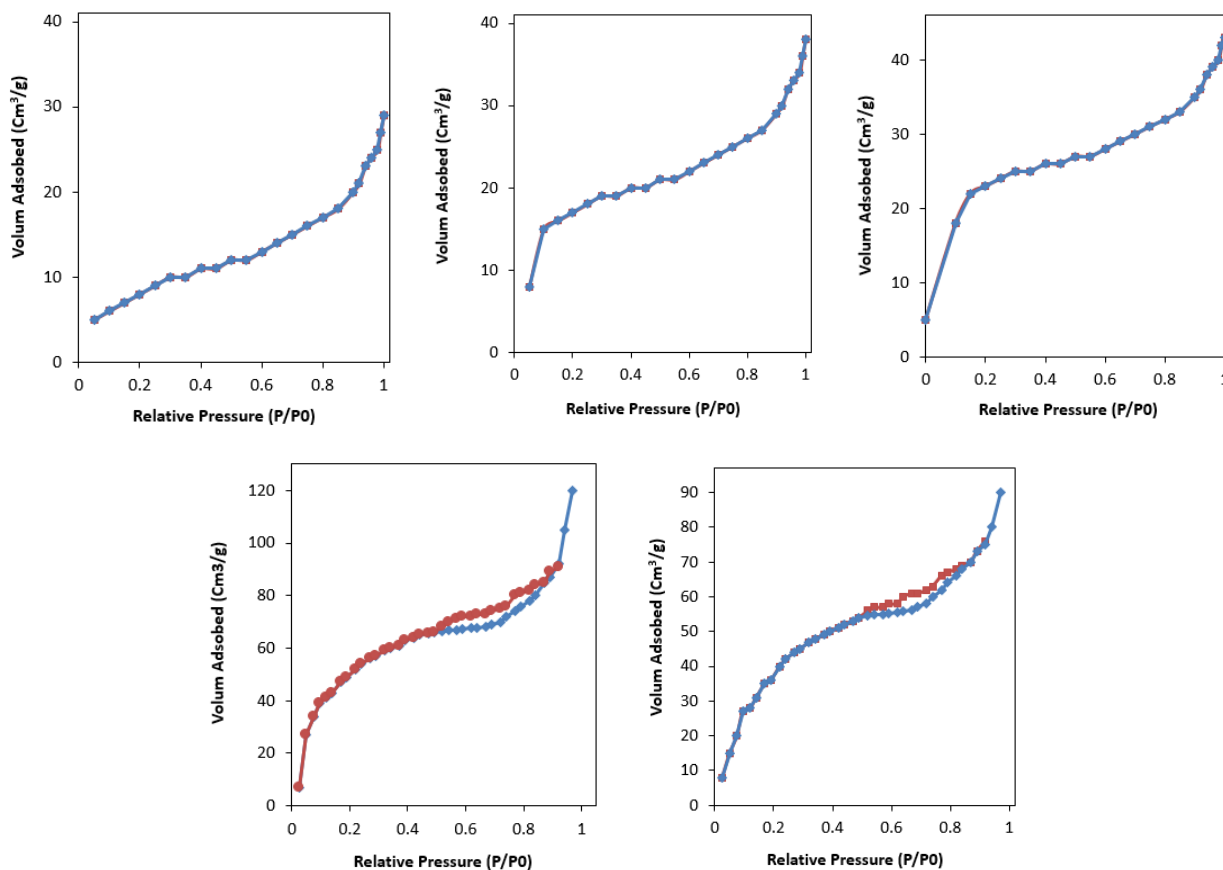
جدول ۱: ناحیه سطح مخصوص نانوالیاف مختلف.

تخلخل (%)	بر پایه نفوذ جیوه		بر پایه جذب نیتروژن		بر پایه تصاویر SEM	روش
	a_p (nm)	V_{total} (cm ³ /g)	V_m (cm ³ /g)	BET (m ² /g)	میانگین قطر نانوالیاف (nm)	نانوالیاف
۶۲،۸	۱۹۰۱،۵	۰،۷۱۶	۲،۴۰۱	۲۱	۳۳۹	PAA/dextran
۶۰	۱۷۳۷،۳	۰،۷۰۲	۲،۴۸۲	۲۱،۷	۳۳۳،۳	HT-PAA/dextran
۶۳،۸	۲۱۴۷،۸	۰،۷۳۶	۶،۱۰۶	۵۳،۳	۳۴۳،۸	PAA/dextran/1aniline
۶۸،۶	۲۴۵۸،۷	۰،۷۶۹	۱۹،۲۱۰	۱۶۸	۳۷۵	PAA/dextran/2aniline
۶۰،۲	۲۲۴۰،۴	۰،۷۳۹	۱۱،۸۹۲	۱۰۱،۵	۳۸۱	PAA/dextran/3aniline
-	-	-	۱،۶۰۳	۱۳،۱۱	-	PAA/dextran/4aniline

توزیع اندازه منفذ



ایزوترم جذب / دفع



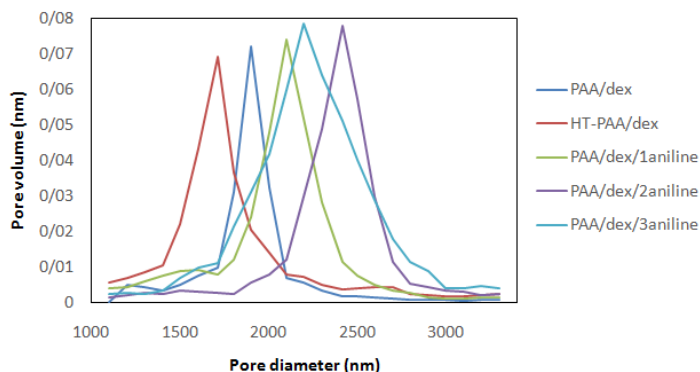
شکل ۴: توزیع اندازه منفذ و ایزوترم جذب / دفع (A) PAA/dextran، (B) HT-PAA/dextran، (C) PAA/dextran/Ianiline، (D) PAA/dextran/2aniline و (E) PAA/dextran/3aniline.

افزایش تخلخل شده است [۳۲، ۳۳]. با این حال، تخلخل بعد از فرآیند عملیات حرارتی بدلیل انقباض الیاف و تشکیل الیاف بی‌بافت متراکم کاهش یافته است [۸]. همچنین، افزایش غلظت آنیلین به ۳ میلی‌لیتر سبب کاهش تخلخل شده که سبب به بهم چسبیدگی نانوالیاف گردیده و میانگین قطر منفذ کاهش می‌یابد.

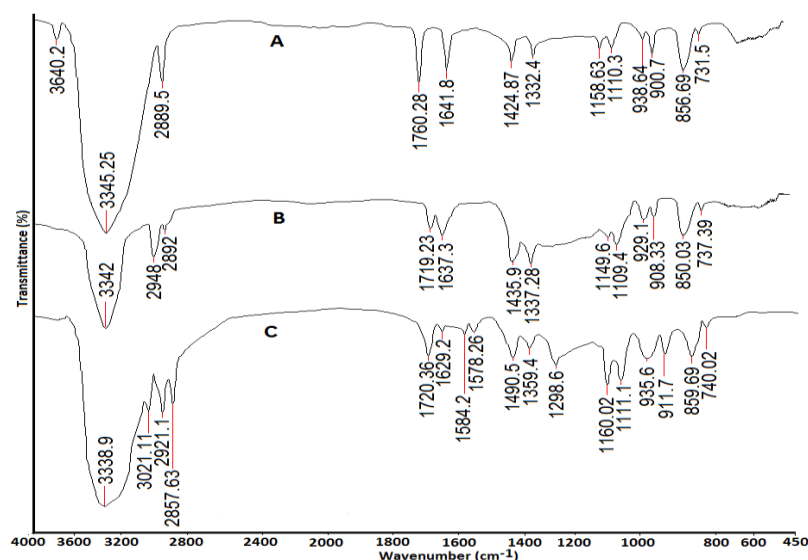
۳-۲- آزمون FT-IR

طیف FT-IR نانوالیاف PAA/dextran، HT-PAA/dextran و PAA/dextran/2aniline در شکل ۶ نشان داده شده است. برای نانوالیاف PAA/dextran باند جذبی در 3640 cm^{-1} به مولکول‌های آب آزاد جذب شده بر روی سطح نانوالیاف مربوط است [۲۷]. همچنین، باندها در 3345 cm^{-1} و 1641 cm^{-1} بترتیب به ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های OH مربوط است [۳۴]. باندهای ظاهر شده در 2889.5 ، 1424.87 و 1332.4 cm^{-1} به ارتعاشات $\delta(\text{C-H})$ و $\nu(\text{C-H})$ مربوط است [۳۵].

این نشان می‌دهد که روش استفاده شده برای ارزیابی توزیع منفذ نانوالیاف نامناسب بوده است. گزارش شده است که روش BJH برای ارزیابی اندازه توزیع منافذ بزرگ مناسب نیست و روش نفوذ جیوه به جای آن استفاده می‌شود [۳۰]. توزیع اندازه منفذ نانوالیاف مختلف بر پایه روش نفوذ جیوه در شکل ۵ نشان داده شده است. این واضح است که تمام نمونه‌ها به جز نانوالیاف PAA/dextran/3aniline یک شکل نسبتاً باریک را نشان می‌دهند. این امر به دلیل بهم چسبیدگی نانوالیاف به یکدیگر در فرآیند پلیمراسیون بوده است. منحنی‌های PAA/dextran، PAA/dextran/1aniline، HT-PAA/dextran، PAA/dextran/2aniline و PAA/dextran/3aniline به ترتیب در مرکز 1899 ، 1710.6 ، 2101.5 ، 2419.4 و 2211 نانومتر قرار دارد. همچنین، میانگین قطر منفذ نانوالیاف (جدول ۱) به علت افزایش قطر نانوالیاف به مقادیر بالاتر انتقال پیدا کرده است [۳۱]. تخلخل نانوالیاف از 60 به 68.6% هنگامی که میانگین قطر نانوالیاف از 339 به 381 نانومتر افزایش یافته است. به طور کلی، افزایش قطر نانوالیاف باعث



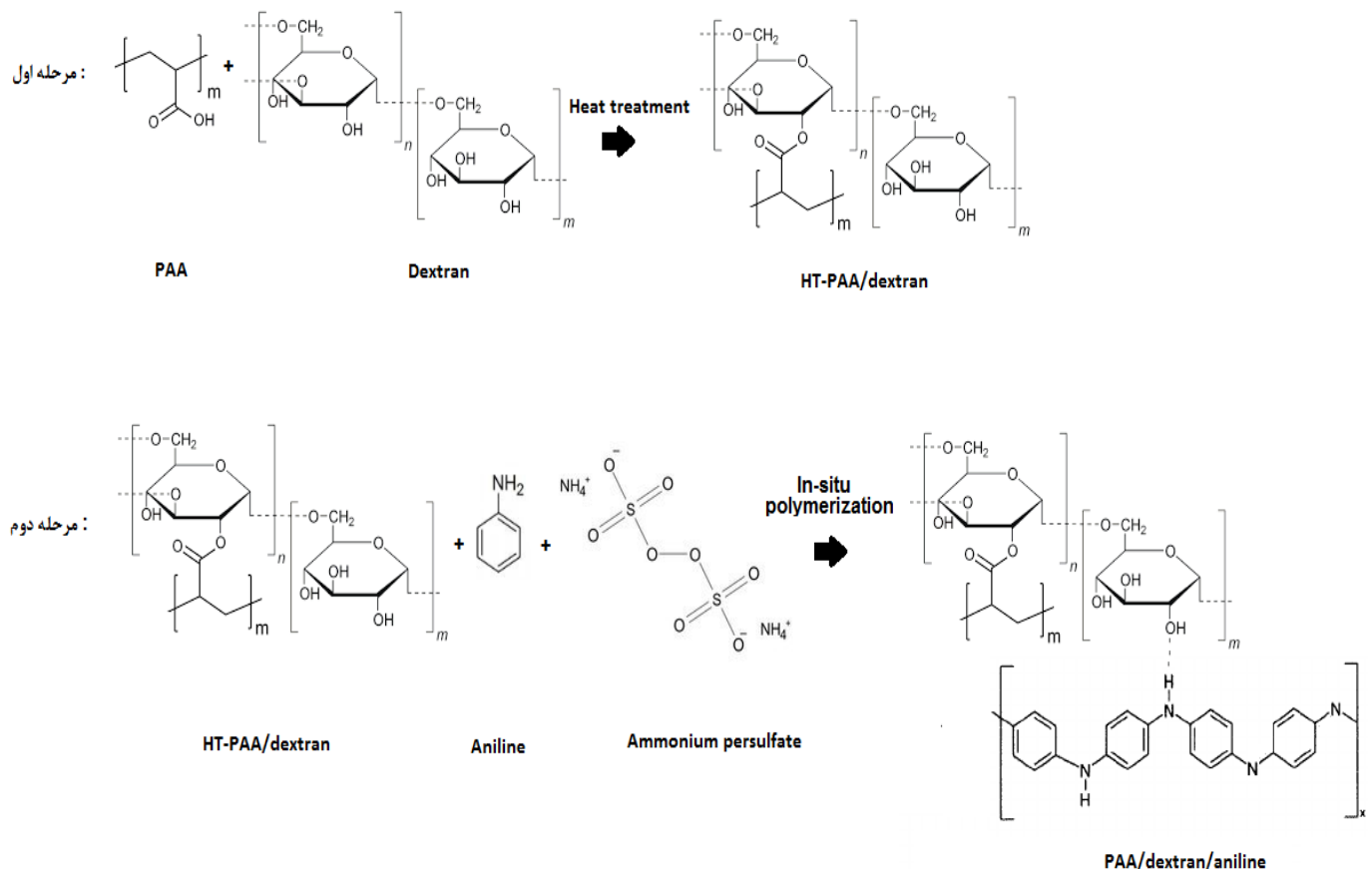
شکل ۵: توزیع اندازه منفذ نانوالیاف مختلف بر پایه روش نفوذ جیوه.



شکل ۶: طیف FTIR نانوالیاف (A) PAA/dextran، (B) HT-PAA/dextran و (C) PAA/dextran/2aniline.

مناسب برای خصوصیات عدم انحلال پذیری نانوالیاف باشد [۲۰]. برای نانوالیاف PAA/dextran/ 2aniline، باندهای اختصاص به کوئین (Q) و تغییر شکل حلقه کششی بنزن (B) به ترتیب در 1490 و 1578 cm^{-1} ظاهر شده است [۳۹]. شدت باند در 3338 cm^{-1} افزایش یافته است که به ارتعاش کششی آمین‌های ثانویه مربوط است. همچنین، پیک باند جذبی جدید در 3021 cm^{-1} ظاهر شده است که به ارتعاش کششی پیوند C-H پلی‌آنیلین مربوط است. پیک‌ها در 1298 و 1584 cm^{-1} بترتیب به ارتعاش کششی C-N و N-Q-N مربوط است [۴۰]. پیک مشخصه ارتعاش N-Q-N با ارتعاش C=C در حلقه آروماتیک هم‌پوشانی داشته است [۴۱]. این نتایج حضور پلی‌آنیلین بر روی سطح نانوالیاف را تایید می‌کند. فعل و انفعالات پیشنهادی بین ترکیبات مختلف استفاده شده در این پژوهش در شکل ۷ ارائه شده است.

پیک‌های در 938 ، 856 و 731 cm^{-1} به تغییر شکل حلقه α -گلوکوپیرانوز مربوط است [۳۶]. یک پیک جذبی در 1760 cm^{-1} به گروه‌های کربوکسیل PAA مربوط است [۱۵]. باند مشخصه پیوند α -گلوکوزیک در دکستران در 900 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین، باند در 1158 cm^{-1} به ارتعاشات کششی باند C-O-C و پیوند گلوکوزیک مربوط است. ارتعاش کششی باند C-O در موقعیت C-4 گلوکز در 1110 cm^{-1} ظاهر شده است [۳۷]. در طیف HT-PAA/dextran پیک‌های مشابه به نانوالیاف PAA/dextran با برخی تغییرات در شدت مشاهده شده است. پیک‌های ناحیه در 3342 و 1637 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه‌های هیدروکسیل کاهش یافته و همچنین پیک cm^{-1} به 1719 منتقل شده است. باند در 1719 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه‌های استر اشباع نشده مربوط است [۳۸]. این تغییرات نشانه یک فرآیند استری شدن است. استری شدن می‌تواند یک توضیح



شکل ۷: فعل و انفعالات احتمالی بین ترکیبات استفاده شده در این پژوهش.

نانوالیاف جلوگیری می‌شود. بر پایه نتایج به دست آمده نمونه PAA/dextran/2aniline به عنوان نمونه بهینه به دلیل بازده جذب و ظرفیت جذب بالای فلز سرب انتخاب شده و در مطالعات آینده استفاده می‌شود.

۳-۳-۲- اثر تغییر مقدار جاذب بر میزان جذب

اثر میزان جاذب بر روی جذب سرب در شکل ۹ ارائه شده است. واضح است که میزان جاذب دو اثر مختلف بر روی بازده جذب و ظرفیت جذب نشان می‌دهد. با افزایش میزان نانوالیاف، بازده جذب به دلیل افزایش سطح جاذب و مکان‌های جذب در دسترس بیشتر در مقابل میزان مشخص آلاینده افزایش می‌یابد در حالی که ظرفیت جذب به دلیل برخی مکان‌های جذب غیر اشباع باقی مانده در طول فرآیند جذب کاهش می‌یابد. همچنین، افزایش طول مسیر انتشار ناشی از تجمع مکان‌های جذب دلیل دیگری برای کاهش ظرفیت جذب است [۴۵]. بازده جذب برای یون‌های سرب از ۴۴ به ۹۵٫۱۱٪ افزایش یافته، وقتی میزان جاذب از ۰٫۰۰۴ به ۰٫۰۱ گرم افزایش می‌یابد. بازده جذب برای یون سرب برای میزان جاذب ۰٫۰۰۱ و ۰٫۰۱۲ گرم تقریباً مشابه است. در این راستا، میزان جاذب ۰٫۰۱ گرم به عنوان بهینه انتخاب شده است.

۳-۳-۳- اثر تغییر غلظت اولیه فلز سرب بر میزان جذب

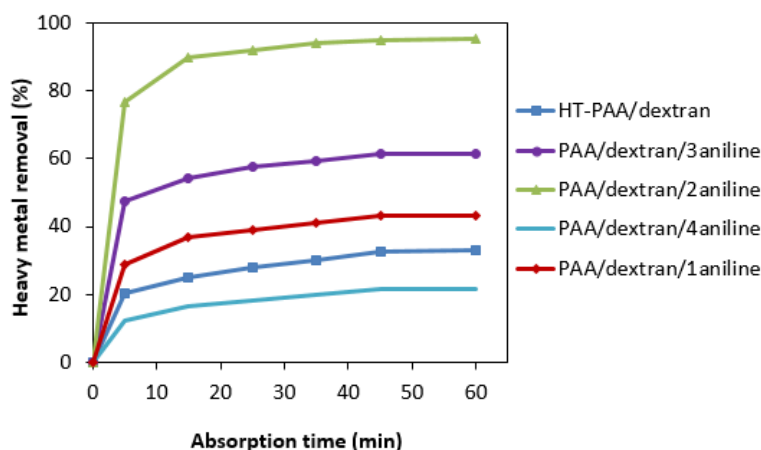
شکل ۱۰ تاثیر غلظت اولیه فلز سرب بر روی بازده جذب و ظرفیت جذب نانوالیاف را نشان می‌دهد. اگرچه با افزایش غلظت اولیه فلز سرب درصد حذف بدلیل حضور تعداد زیاد مکان‌های جذب در مقابل افزایش تعداد فلز سرب کاهش یافته است، اما ظرفیت جذب به دلیل افزایش نیروی محرک گرادیان غلظت افزایش یافته است [۴۶]. نیروی محرک بر مقاومت انتقال جرم جذب شونده بین محلول و فاز جامد غلبه می‌کند [۴۷]. در غلظت اولیه بالای جذب شونده، نرخ جذب بیشتر و استفاده از تمام مکان‌های فعال به عنوان دلیل افزایش مقدار ظرفیت جذب معرفی می‌شود [۴۸].

۳-۳- تاثیرات عوامل عملیاتی بر روی حذف فلز سرب

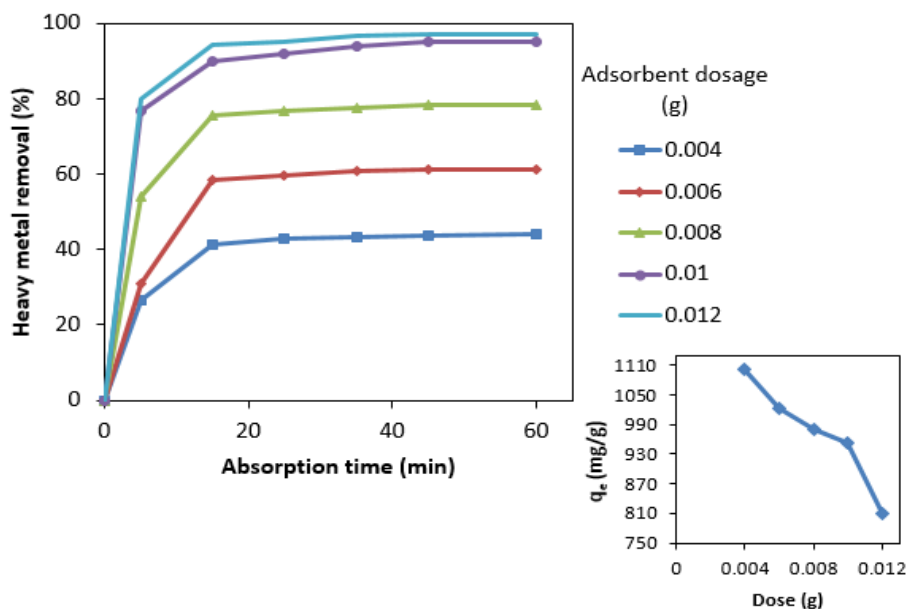
۳-۳-۱- اثر تغییرات زمان بر میزان جذب

اثر زمان جذب بر روی حذف فلز سرب توسط نانوالیاف مختلف بررسی شده است و نتایج در شکل ۸ ارائه شده است. همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد، نانوالیاف PAA/dextran/2aniline برای Pb، ۹۵٫۱۱٪ در زمان تعادل بود که خیلی بیشتر از نمونه‌های دیگر است. همچنین، ظرفیت جذب آن ۹۵۱٫۱ میلی‌گرم بر گرم بود که می‌تواند به دلیل ریخت منحصربه‌فرد نانوالیاف که ناحیه سطح BET را نتیجه می‌دهد، باشد. ظرفیت جذب برای نانوالیاف HT-PAA/dextran/2aniline، PAA/dextran/3aniline، PAA/dextran/1aniline و 4aniline برترتیب برای سرب به ترتیب، ۳۲۸٫۱، ۴۳۱٫۱، ۶۱۲٫۵ و ۲۱۵٫۲ میلی‌گرم بر گرم بود. بازده جذب برای نانوالیاف HT-PAA/dextran/4aniline از نانوالیاف PAA/dextran/4aniline به دلیل مکان‌های در دسترس بیشتر جذب (مقدار ناحیه سطح BET بیشتر) و تخلخل بالاتر، بیشتر بوده است. واضح است که پلیمراسیون آنیلین بر روی سطح نانوالیاف بصورت چشمگیری بازده جذب نانوالیاف HT-PAA/dextran را افزایش داده است که به حضور گروه‌های ایمین و آمین بر روی ساختار پلی آنیلین مربوط است که می‌تواند یون‌های فلزی چنگاله کند [۴۲]. اظهار شده است که حضور اتم نیتروژن بر روی سطح، ظرفیت جذب جاذب را برای جذب فلز سرب بدلیل اتصال جفت الکترون نیتروژن به اوربیتال خالی این فلز افزایش می‌دهد [۲۱]. با این حال، جذب فلز سرب توسط جاذب‌ها در ۵ دقیقه ابتدایی سریع بوده و سپس جذب آهسته می‌شود و به تعادل می‌رسد. وجود تعداد زیادی مکان جذب خالی بر روی سطح نانوالیاف، جذب سریع را در دقایق ابتدایی نتیجه می‌دهد [۴۳].

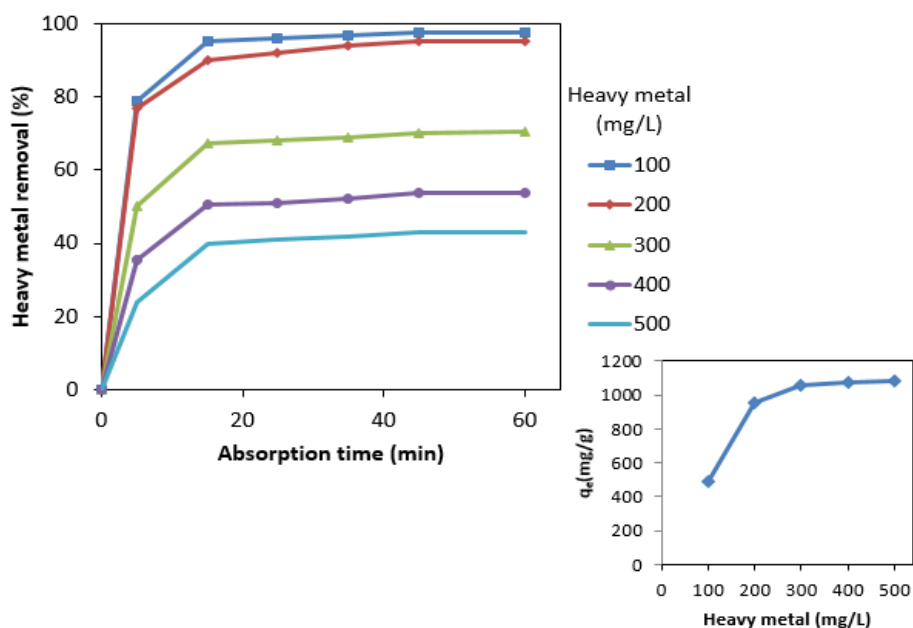
همچنین، گرادیان غلظت یون فلزی در این سطح نسبتاً بالا است که منجر به فرآیند جذب سریع می‌شود [۴۴]. کاهش نرخ جذب بعد از ۵ دقیقه به دلیل کاهش غلظت فلز سرب و تجمع فلز سرب بر روی سطح جاذب بوده که از مهاجرت یون‌های فلزی باقی مانده از محلول به سطح



شکل ۸: تاثیر زمان جذب بر حذف فلز سرب توسط نانوالیاف مختلف.



شکل ۹: تاثیر میزان جاذب بر حذف فلز سرب.

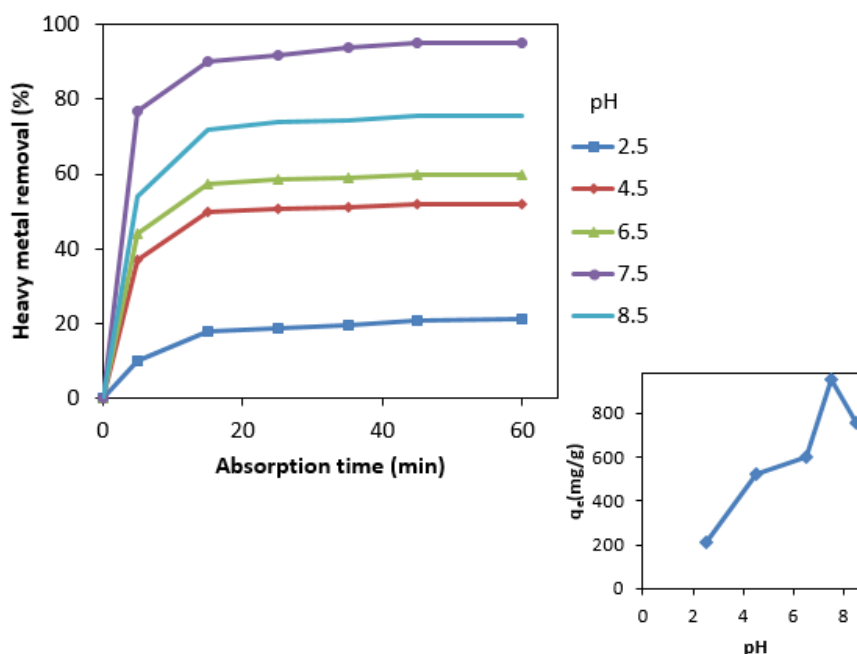


شکل ۱۰: تاثیر غلظت اولیه فلز سرب بر بازده حذف.

فلزی باشد [۴۹]. افزایش بیشتر pH منجر به رسوب یون‌های فلزی به دلیل غلظت بالای یون‌های OH در محلول می‌شود. نقطه IEP نانوالیاف سنتزی ۶٫۸۵ تعیین شده است. وقتی pH کمتر از IEP، سطح نانوالیاف شارژ بار مثبت دارد. همچنین، در مقادیر pH بالاتر از IEP، سطح نانوالیاف شارژ بار منفی دارد [۵۰]. pH بهینه در این تحقیق ۷٫۵ است. در این pH، سطح نانوالیاف بار منفی داشته و جاذبه الکترواستاتیک می‌تواند بین فلز سرب با بار مثبت و بار منفی جاذب اتفاق افتد و بازده جذب افزایش یابد.

۳-۴- اثر تغییر pH بر میزان جذب

اثر pH بر حذف فلز سرب بررسی شده است و نتایج در شکل ۱۱ ارائه شده است. همانطور که می‌توان مشاهده کرد، بازده جذب از ۲۱ به ۹۵٫۱٪ برای یون‌های Pb افزایش یافته است، وقتی که مقدار pH از ۲٫۵ به ۷٫۵ افزایش یافته است. در pH اسیدی غلظت H⁺ بالا است و با یون‌های فلزی در طول فرآیند جذب رقابت می‌کند و بازده جذب کمتر می‌شود [۲۷]. همچنین، مشاهده شده است که بازده جذب و ظرفیت جذب در pH بازی کاهش یافته که می‌تواند به دلیل آبکافت یون‌های



شکل ۱: تاثیر pH بر بازده حذف فلز سرب.

که K_p و I به ترتیب ثابت سرعت نفوذ و عرض از مبدا است. نفوذ درون حجم منفذ (نفوذ درون ذره) و نفوذ در امتداد سطح منافذ (انتشار سطح) در جذب درگیر هستند. تابع خطای مورد استفاده برای محاسبه مقدار خطا و تعیین بهترین مدل، درصد انحراف معیار مارکود^۱ (MPSD) (رابطه ۷) است [۵۱].

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e(\text{exp})} - q_{e(\text{Cal})}}{q_{e(\text{exp})}} \right)^2} \quad (7)$$

که N تعداد اندازه‌گیری‌ها، P معادل تعداد عوامل در مدل، $q_{e(\text{exp})}$ و $q_{e(\text{cal})}$ به ترتیب ظرفیت جذب تجربی و محاسبه شده است.

نمودارهای $\text{Log}(q_e - q_t)$ در مقابل زمان ثابت t ، t/q_t در مقابل زمان ثابت t و q_t در مقابل $t^{1/2}$ به منظور تعیین قابلیت استفاده از مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره ای برای جذب یون Pb بر روی جاذب در غلظت‌های مختلف فلز سرب رسم شده است. جذب آلاینده‌ها توسط جاذب‌های متخلخل به شرح زیر است: (۱) مهاجرت آلاینده‌ها از محلول به سطح جاذب که به عنوان انتشار خارجی شناخته می‌شود، (۲) مهاجرت آلاینده‌ها به منافذ جاذب (انتشار سطحی یا انتشار به منافذ) و (۳) جذب در سطح داخلی جاذب‌ها [۵۳].

۳-۴- سینتیک جذب

برای نشان دادن سازوکار کنترل جذب فلز سرب بر روی نانوالیاف، سه مدل سینتیکی (شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره) استفاده شده است. شکل خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه اول به صورت رابطه ۴ است [۱۵].

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (4)$$

که q_e میزان ماده رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg.g^{-1})، q_t میزان ماده رنگزای جذب شده در زمان t (mg.g^{-1}) و K_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیک شبه مرتبه اول (min^{-1}) است.

فرم خطی مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت رابطه ۵ است [۵۱].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

که q_e میزان ماده رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg.g^{-1}) و K_2 ثابت تعادلی سرعت مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم (g/mg min) است.

همچنین امکان بروز پدیده نفوذ درون ذره‌ای توسط مدل انتشار بررسی شده است (رابطه ۶) [۳۴].

$$q_t = k_p \frac{1}{t^2 + I} \quad (6)$$

همچنین نزدیکی q_e محاسبه شده به q_e تجربی برای مدل شبه مرتبه دوم می‌توان نتیجه گرفت که مدل شبه مرتبه دوم میزان جذب را بهتر تعیین می‌کند.

۳-۵- ایزوترم جذب

در جهت کوشش برای کشف جاذب‌های نوین و بمنظور دستیابی به سیستم‌های جذبی ایده‌آل، بررسی همبستگی داده‌های تعادلی جذب امری ضروری است. این داده‌ها به جهت تعیین عوامل جذب و مقایسه کمی رفتار جذب جاذب‌ها در سیستم‌های جذبی مختلف (یا با شرایط آزمایشی متفاوت) بکار می‌رود. از این رو، روابط تعادلی که بطور کلی ایزوترم‌های جذب نامیده می‌شوند، در تفسیر آن که آلاینده‌ها چگونه با مواد جاذب برهم‌کنش ایجاد می‌کنند بسیار حائز اهمیت می‌باشند.

۱- Marquardt

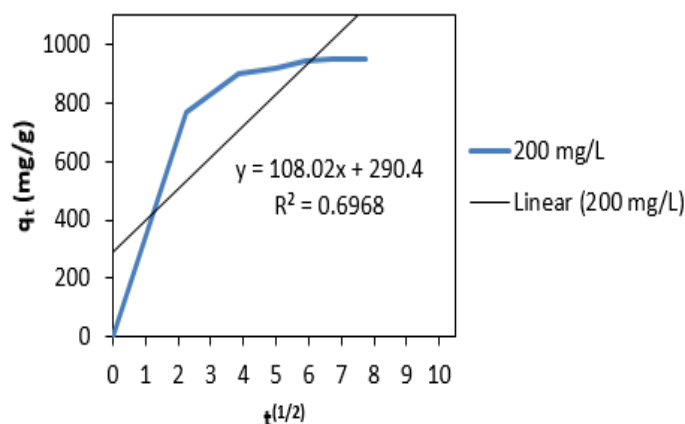
همان‌طور که قبلاً ذکر شد، جذب فلز سرب توسط نانوالیاف PAA/dextran/2aniline در دقایق ابتدایی سریع بود که به جذب به سطح خارجی (مرحله اول) مربوط است. سپس، میزان جذب کاهش یافته و به تدریج در ۱۰ دقیقه ادامه یافت. نفوذ درون ذره کنترل سرعت است و دلیل کاهش میزان جذب در این مرحله است. نفوذ درون ذره (مرحله ۲) به عنوان مرحله کنترل در جذب آلاینده‌ها توسط جاذب‌های متخلخل در نظر گرفته می‌شود [۳۰].

برای مدل نفوذ درون ذره، اگر خط مستقیم از مبدا عبور کند؛ نفوذ درون ذره مرحله کنترل است. در این مقاله، خط مستقیم فرآیند جذب صفر را قطع نمی‌کند (شکل ۱۲) که نشان می‌دهد فضای خارجی و نفوذ درون ذره در طول فرآیند جذب همسو هستند. چنین نتایجی توسط محققان دیگر گزارش شده است [۵۴].

پارامترهای مربوط به مدل سینتیکی مختلف به صورت خلاصه در جدول ۲ ارائه شده است. براین اساس، باتوجه به ضریب رگرسیون بالاتر مدل شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل‌های استفاده شده و

جدول ۲: مشخصه‌های مربوط به مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ درون ذره‌ای.

نفوذ درون ذره			شبه مرتبه دوم				شبه مرتبه اول				فلز سنگین (mg/l)	
k_p	I	R^2	MPSD	K_2	$(q_e)_{Cal}$	R^2	MPSD	K_1	$(q_e)_{Cal}$	R^2	$(q_e)_{Exp}$	
۵۵,۴۴۴	۱۵۹,۴۲	۰,۶۸۴	۲,۰۲۴	۰,۰۰۱۲	۴۸۰,۳۳	۰,۹۹۸	۴۲,۲۵۴	۰,۱۳۷	۳۴۱,۲	۰,۹۲۹	۴۸۸,۵	۱۰۰
۱۰۸,۰۲	۲۹۰,۴	۰,۶۹۶	۱,۲۵۴	۰,۰۰۳۵	۹۶۲,۵۲	۱	۴۰,۱۱۴	۰,۱۴۲	۷۱۴,۵۲	۰,۹۳۰	۹۵۱,۱	۲۰۰
۱۲۵,۳۳	۳۰۲,۵۱	۰,۶۹۹	۴,۵۷۲	۰,۰۰۵۹	۱۰۳۲,۶۵	۰,۹۹۶	۳۶,۲۵۵	۰,۱۴۷	۷۹۰,۶۹	۰,۸۹۸	۱۰۵۴,۹۵	۳۰۰
۱۳۰,۵۲	۳۳۲,۵۴	۰,۷۰۸	۴,۰۲۱	۰,۰۰۶۲	۱۰۴۹,۶۹	۰,۹۹۹	۳۳,۱۸۷	۰,۱۷۲	۷۹۸,۷۷	۰,۹۰۲	۱۰۷۶,۴	۴۰۰
۱۴۷,۱۹	۳۴۰,۴۷	۰,۷۷۱	۲,۱۴۱	۰,۰۰۶۹	۱۰۸۸,۱	۰,۹۹۸	۲۸,۳۱۶	۰,۱۷۹	۸۰۰,۲۸	۰,۹۱۱	۱۰۷۸,۲۵	۵۰۰



شکل ۱۲: مدل نفوذ درون ذره‌ای.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (9)$$

که K_F ظرفیت جذب در غلظت واحد و n شدت جذب سطحی می‌باشد.

فرم خطی مدل ایزوترم ردلیچ-پرسون در رابطه ۱۰ ارائه شده است [۵۸].

$$\ln(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1) = g \ln C_e + \ln a_R \quad (10)$$

K_R (لیتر بر گرم) و a_R (یک بر میلی گرم) ثابت‌های ایزوترم ردلیچ-پرسون هستند و g توان ایزوترم ردلیچ پرسون است که بین صفر و یک است. وقتی که $g=1$ باشد رابطه ردلیچ-پرسون با رابطه لانگمیر برابر است.

مدل تمپکین دارای یک فاکتور بوده که با برهم‌کنش‌های جاذب-جذب شونده رابطه مستقیم دارد. در این مدل فرض بر آن است که گرمای جذب تمام مولکول‌ها در لایه جذب شده به هنگام پوشش، به دلیل برهم‌کنش‌های جاذب-جذب شونده به صورت خطی کاهش می‌یابد و همچنین در فرایند جذب توزیع یکنواخت انرژی‌های پیوندی برقرار است. شکل خطی این مدل رابطه ۱۱ است.

$$q_e = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_e \quad (11)$$

که

$$B_1 = \frac{RT}{b} \quad (12)$$

K_T ثابت پیوند تعادلی مربوط به حداکثر انرژی پیوند و ثابت B_1 (رابطه ۱۲) مربوط به گرمای جذب است.

مقادیر ضرایب برای مدل‌های ایزوترم‌های مختلف در جدول ۳ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، ایزوترم لانگمیر یک ضریب همبستگی بیشتر نسبت به مدل‌های دیگر دارد. همچنین، عامل مدل ردلیچ-پرسون به یک نزدیک بوده است که نشان می‌دهد مدل لانگمیر مناسب‌تر برای توصیف فرآیند جذب است و جذب بر روی مکان‌های جاذب همگن تک‌لایه است. پیش از این گزارش شده است که جذب C_T توسط نانوالیاف پوسته - هسته PAN/PANi نیز از مدل ایزوترم لانگمیر پیروی کرده است [۳۹].

در تئوری لانگمیر پیش فرض‌های حاکم عبارتند از: جذب بصورت تک‌لایه اتفاق می‌افتد به طوری که ضخامت لایه برابر با ضخامت یک مولکول ماده رنگزا می‌باشد. جذب تنها در مکان‌های مشخص و به میزان محدود صورت می‌گیرد. هر مکان جذب تنها توانایی جذب یک مولکول را دارد و بین مولکول‌های جذب شده و همچنین مکان‌های مجاور هیچ برهم‌کنش و ممانعت فضایی وجود ندارد. تمامی مکان‌های جذب دارای افینیتی یکسان برای جذب مولکول‌های آلاینده می‌باشند. نقطه اشباع شدن برای هر مکان جذب، زمانی است که آن مکان یک مولکول را به خود جذب نموده باشد. شکل خطی ایزوترم جذب لانگمیر (رابطه ۸) در زیر نشان داده شده است [۵۶].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (8)$$

در این روابط، q_e مقدار فلز سرب جذب شده بر روی جاذب در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول فلز سرب، K_L ثابت تعادل و Q_0 بیشینه ظرفیت جذب است.

ایزوترم فروندلیش، یکی از قدیمی‌ترین مدل‌های ایزوترمی است که یک جذب بازگشت‌پذیر و غیرایده‌آل که محدود به یک تک‌لایه نمی‌شود را توصیف می‌کند. در این مدل، مکان‌های جذب دارای توزیع نایکنواخت گرمای جذب و افینیتی بوده و به عبارتی مکان‌های جذب ناهمگون می‌باشد. در این مدل، میزان مولکول‌های جذب شده در هر مکان می‌تواند متغیر باشد. به طور کلی، میزان جذب برابر با مجموع میزان مولکول‌های جذب شده در تمامی مکان‌ها است. در فرآیند جذب هر مکان دارای انرژی پیوند متفاوت بوده و در ابتدا مکان‌هایی با قدرت برقراری پیوند بیشتر اشغال می‌شوند. عمل جذب تا جایی ادامه خواهد داشت که انرژی جذب به صورت لگاریتمی کاهش یابد. در این مدل شیب خط بیانگر شدت جذب یا ناهمگونی سطح است. اگر این مقدار در بازه صفر تا یک قرار گیرد مطلوب تلقی شده و هرچقدر به سمت صفر میل نماید نشان‌دهنده ناهمگونی و نایکنواختی بیشتر سطح است. مقادیر کمتر از یک همچنین نشان‌دهنده شیمیایی بودن جذب نیز می‌باشد. شکل خطی ایزوترم جذب فرندلیش در رابطه ۹ ارائه شده است [۵۷].

جدول ۳: مقادیر ضرایب مدل‌های ایزوترم مختلف.

لانگمیر		فروندلیش			ردلیچ-پرسون			تمپکین				
R^2	Q_0	K_L	R^2	$1/n$	K_F	R^2	K_R	a_R	g	R^2	B_1	K_T
۱	۱۱۱۱,۱۱	۰,۵	۰,۷۴۲	۰,۱۴۲	۵۲۴,۸	۰,۸۸۸	۱۷۸۸,۶۹	۷,۵۵	۰,۹۹۹	۰,۷۸۹	۱۰۸,۷۹	۱۳۲,۷۶

جدول ۴: مقایسه بیشینه ظرفیت جذب Pb با جاذب‌های مختلف.

منبع	ایزوترم جذب	آلاینده	ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب
[۵۹]	لانگمیور	Pb	۱۱۲,۳۶	Modified Silica nanotubes
[۶۰]	لانگمیور	Pb	۱۶۹,۳۴	DSDH-mesoporous silica
[۶۱]	لانگمیور	Pb	۸۰,۶۴۵	Fig sawdust activated carbon
[۶۲]	فروندلیش	Pb	۱۸,۳۸	sodium dodecyl sulfate acrylamide Zr(IV) selenite
[۶۳]	لانگمیور	Pb	۳۰	Fe nanoparticles loaded ash
[۶۴]	لانگمیور	Pb	۱۷۳,۶۲	Schiff base DSDH ligand
پژوهش حاضر	لانگمیور	Pb	۱۱۱۱,۱۱ ۸۳۳,۳۳	PAA/dextran/2aniline

شیمیایی نشان می‌دهد که شبکه نانوالیاف کامپوزیتی توسط عملیات حرارتی تولید شده است. با توجه به تصاویر FESEM، پلیمریزاسیون درجا آنیلین منجر به رسوب یک لایه پلی آنیلین بر روی سطح نانوالیاف شده است. استفاده از کربنات کلسیم در فرآیند پلیمریزاسیون و متعاقباً شستشو نانوالیاف با محلول HCl در فرآیند تولید نانوالیاف مزوپور با ناحیه سطح BET بالا را نتیجه داده است. افزایش بیشتر غلظت آنیلین یک شکل فیلم مانند را ایجاد کرده است. بررسی متغیرهای موثر بر فرآیند جذب نشان داد که بازده جذب از محیط با افزایش مقدار جاذب افزایش یافته و به تدریج به مقدار ثابتی می‌رسد. با افزایش غلظت فلز سرب مقدار درصد حذف کاهش می‌یابد و میزان فلز سرب حذف شده در مقادیر مختلف pH متفاوت است. نانوالیاف سنترزی بیشینه ظرفیت جذب بالای ۱۱۱۱,۱۱ میلی‌گرم بر گرم برای فلز سرب نشان داده‌اند که از مدل ایزوترم لانگمیور به دست آمده است. از آنجایی که حذف یون‌های فلزی توسط نانوالیاف توسط فعل و انفعالات الکترواستاتیک اتفاق افتاده است، pH محلول نقش مهمی را در فرآیند جذب بازی کرده است که pH بهینه ۷,۵ بود.

۳-۶- مقایسه نانوالیاف سنترزی با جاذب‌های تهیه شده دیگر
جاذب‌های تهیه شده که قبلاً توسط محققان مختلف برای حذف فلزات سنگین استفاده شده است در جدول ۴ ارائه شده است و ظرفیت جذب و مدل ایزوترم مورد پیروی با جاذب‌های سنترزی در این پژوهش مقایسه شده است. مقایسه بیشینه ظرفیت جذب Pb(II) با جاذب‌های مختلف در جدول ۴ نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد که نانوالیاف PAA/dextran/2aniline دارای بیشینه ظرفیت جذب نسبتاً بالای ۱۱۱۱,۱۱ میلی‌گرم بر گرم به ترتیب برای Pb(II) است که از جاذب‌های سنترزی شده در گذشته بسیار بیشتر است [۶۴-۵۹] که می‌توان پیشنهاد کرد نانوالیاف سنترزی پتانسیل خوبی در حذف فلز سرب از محلول‌های آبی دارند.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، نانوالیاف PAA/dextran/aniline توسط پلیمریزاسیون درجای مونومر آنیلین بر روی سطح نانوالیاف شبکه‌ای شده PAA/dextran کامپوزیتی سنترزی شده است و قابلیت حذف فلز سرب این نانوالیاف بررسی شده است. نتایج بررسی‌های ساختاری و

۵- مراجع

1. Y. Bao, X. Yan, W. Du, X. Xie, Z. Pan, J. Zhou, L. Li, Application of amine-functionalized MCM-41 modified ultrafiltration membrane to remove chromium (VI) and copper (II). *Chem. Eng. J.* 281(2015), 460-467.
2. Y. Yan, Q. An, Z. Xiao, W. Zheng, Sh. Zhai, Flexible core-shell/bead-like alginate@PEI with exceptional adsorption capacity, recycling performance toward batch and column sorption of Cr (VI). *Chem. Eng. J.* 313(2017), 475-486.
3. I. Ihsanullah, F. A. Al-Khaldi, B. Abusharkh, M. Khaled, M. A. Atieh, M. S. Nasser, T. Laoui, Tawfik A. Saleh, S. Agarwal, I. Tyagi, V. Kumar Gupta, Adsorptive removal of cadmium(II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents. *J. Mol. Liq.* 204(2015), 255-263.
4. R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, Functionalized Conjugated Microporous Polymers. *Macromol.* 42(2009), 8809- 8816.
5. A. Almasian, M. L. Jalali, Gh. Chizari Fard, L. Maleknia, Surfactant grafted PDA-PAN nanofiber: Optimization of synthesis, characterization and oil absorption property. *Chem. Eng. J.* 326(2017), 1232-1241.
6. E. Antoniou, M. Tsianou, Solution Properties of Dextran in Water and in Formamide. *J. Appl. Polym. Sci.* 125(2012), 1681-1692.
7. A. Almasian, Gh. Chizari Fard, M. Parvinzadeh Gashti, M. Mirjalili, Z. Mokhtari Shourijeh, Surface modification of electrospun PAN nanofibers by amine compounds for adsorption of anionic dyes. *Desalin. Water Treat.* 57(2016), 10333-10348.

8. Sh. Xiao, M. Shen, H. Ma, R. Guo, Meifang Zhu, Shanyuan Wang, Xiangyang Shi, Fabrication of Water-Stable Electrospun Polyacrylic Acid-Based Nanofibrous Mats for Removal of Copper (II) Ions in Aqueous Solution. *J. Appl. Polym. Sci.* 116(2010), 2409–2417.
9. F. Cengiz-Çallıoğlu, Dextran nanofiber production by needleless electrospinning process, *e-Polymers.* 14(2014), 5–13.
10. H. Jiang, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, W. Chen, Optimization and characterization of dextran membranes prepared by electrospinning, *Biomacromolecules.* 5(2004), 326–333.
11. Celile Demirbilek, Cemile Ozdemir Dinc, Synthesis of diethylaminoethyl dextran hydrogel and its heavy metal ion adsorption characteristics. *Carbohydr. Polym.* 90(2012), 1159–1167.
12. E. Fosso-Kankeu, H. Mittal, Shivani B. Mishra, Ajay K. Mishra, Gum ghatti and acrylic acid based biodegradable hydrogels for the effective adsorption of cationic dyes. *J. Ind. Eng. Chem.* 22(2015), 171–178.
13. A. Almasian, M. Parvinzadeh Gashti, M. E. Olya, Gh. Chizari Fard, Poly(acrylic acid)-zeolite nanocomposites for dye removal from single and binary systems, 2016, 57, 20837–20855.
14. S. Zhang, M. Zeng, W. Xu, J. Li, J. Li, J. Xu, X. Wang, Polyaniline nanorods dotted on grapheme oxide nanosheets as a novel super adsorbent for Cr(VI). *Dalton Trans.* 41(2013), 7854–7858.
15. S. B. Teli, S. Molina, E. G. Calvo, A. E. Lozano, J. de Abajo, Preparation, characterization and antifouling property of polyethersulfone–PANI/PMA ultrafiltration membranes, *Desalin.* 299(2012), 113–122.
16. Gh. Chizari Fard, M. Mirjalili, F. Najafi, Hydroxylated α -Fe₂O₃ nanofiber: Optimization of synthesis conditions, anionic dyes adsorption kinetic, isotherm and error analysis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70(2017), 188–199.
17. K. Niesz, P. Yang, G. A. Somorjai, Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina, *Chem. Commun.* (2005), 1986–1987.
18. H. Zhu, D. Chen, S. Yang, N. Li, Q. Xu, H. Li, L. Wang, J. He, J. Jiang, J. Lu, A versatile and cost-effective reduced graphene oxide-crosslinked polyurethane sponge for highly effective wastewater treatment. *RSC Adv.* 6(2016), 38350–38355.
19. H. Jiang, D. Fang, B. S. Hsiao, B. Chu, W. Chen, Optimization and Characterization of Dextran Membranes Prepared by Electrospinning. *Biomacromolecules.* 5(2004), 326–333.
20. Sh. Xiao, M. Shen, R. Guo, Qingguo Huang, Sh. Wang, X. Shi, Fabrication of multiwalled carbon nanotube-reinforced electrospun polymer nanofibers containing zero-valent iron nanoparticles for environmental applications. *J. Mater. Chem.* 20(2010), 5700–5708.
21. A. Almasian, N. M. Mahmoodi, M. E. Olya, Tectomer grafted nanofiber: Synthesis, characterization and dye removal ability from multicomponent system. *J. Ind. Eng. Chem.* 32(2015), 85–98.
22. A. Haider. S. Haider. I. K. Kang, A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian J. Chem.* 2015.
23. P. A. Padmanabhan, D. S. Kim, D. Pak, S. J. Sim, Rheology and gelation of water-insoluble dextran from *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-523, *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53, 459–468.
24. S. Netsop, S. Niamsanit, D. Sakloetsakun, N. Milintawisamai, Hindawi, Characterization and Rheological Behavior of Dextran from *Weissella confusa* R003. *Int. J. Polym. Sci.* (2018), 1–10.
25. Y. Bai, Z. H. Huang, X. Yu, K. Kaneko, F. Kang, Micro-mesoporous graphitic carbon nanofiber membranes. *Carbon*, 132(2018), 746–748.
26. Q. R. Fang, T. A. Makal, M. D. Young, H. C. Zhou, Recent Advances In The Study of Mesoporous Metal-Organic Frameworks. *J. Crit. Discussion Curr. Lit.* 31(2010), 165–195.
27. A. Almasian, F. Najafi, L. Maleknia, M. Giahi, Mesoporous MgO/PPG hybrid nanofibers: synthesis, optimization, characterization and heavy metal removal property. *New J. Chem.* 42(2018), 2013–2029.
28. D. Zhua, K. Cheng, Y. Wang, D. Sun, L. Gan, T. Chen, J. Jiang, M. Liu, Nitrogen-doped porous carbons with nanofiber-like structure derived from poly (aniline-co-p-phenylenediamine) for supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 224(2017), 17–24.
29. A. Berenjian, L. Maleknia, Gh. Chizari Fard, A. Almasian, Mesoporous carboxylated Mn₂O₃ nanofibers: Synthesis, characterization and dye removal property. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 86(2018), 57–72.
30. A. Almasiana, Gh. Chizari Farda, M. Mirjalilib, M. Parvinzadeh Gashti, Fluorinated-PAN nanofibers: Preparation, optimization, characterization and fog harvesting property. *J. Ind. Eng. Chem.* 62(2018), 146–155.
31. D. Hussain, F. Loyal, A. Greiner, J. H. Wendorff, Structure property correlations for electrospun nanofiber nonwovens. *Polym.* 51(2010), 3989–3997.
32. M. Tiana, Y. N. Wang, R. Wanga, A. G. Fane, Synthesis and characterization of thin film nanocomposite forward osmosis membranes supported by silica nanoparticle incorporated nanofibrous substrate. *Desalin.* 401(2017), 142–150.
33. A. Almasian, F. Najafi, M. Mirjalili, M. Parvinzadeh Gashti, Gh. Chizari Fard, Zwitter ionic modification of cobalt-ferrite nanofiber for the removal of anionic and cationic dyes, *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.* 67(2016), 306–317.
34. A. Almasian, M. E. Olya, N. M. Mahmoodi, Synthesis of polyacrylonitrile / polyamidoamine composite nanofibers using electrospinning technique and their dye removal capacity. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 49(2015), 119–128.
35. O. Carp, Luminita Patron, Daniela C. Culita, Petru Budrugaec, Marcel Feder • Lucian Diamandescu, Thermal analysis of two types of dextran-coated magnetite. *J. Therm Anal Calorim*, 101(2010), 181–187.
36. R. Z. Ahmed, K. Siddiqui, M. Arman, N. Ahmed, Characterization of high molecular weight dextran produced by *Weissella cibaria* CMGDEX3. *Carbohydr. Polym.* 90(2012), 441–446.
37. J. Santiago-Morales¹, G. Amariei¹, P. Letón, R. Rosal, Antimicrobial activity of poly(vinyl alcohol)-poly(acrylic acid) electrospun nanofibers. *Colloids Surf. B.* 146(2016), 144–151.
38. J. Wang, K. Pan, Emmanuel P. Giannelis, Bing Cao, Polyacrylonitrile/polyaniline core/shell nanofiber mat for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: mechanism and applications, *RSC Adv.* 3(2013), 8978–8987.
39. P. Daraei, S. S. Madaeni, N. Ghaemi, E. Salehi, M. A. Khadivi, R. Moradian, Bandar Astinchap, Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe₃O₄ nanoparticles with enhanced performance for Cu(II) removal from water. *J. Membr. Sci.* 415–416 (2012),

- 250–259.
40. I. Poljanšek and MatjažKrajnc, Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy, *Acta. Chim. Slov.* 52(2005), 238–244.
41. S. Cavus, G. Gurdag, Noncompetitive removal of heavy metal ions from aqueous solutions by poly [2-(acrylamido)-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-itaconic acid] hydrogel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(2009), 2652–2658.
42. A. Almasian, M. E. Olya, N. M. Mahmoodi, Preparation and Adsorption Behavior of Diethylenetriamine/Polyacrylonitrile Composite Nanofibers for a Direct Dye Removal. *Fibers Polym.* 16(2015), 1925–1934.
43. S. Yari, S. Abbaszadeh, S. E. Mousavi, M. Saei Moghaddam, A. Zarringhalam Moghaddam, Adsorption of Pb (II) and Cu(II) ions from aqueous solution by an electrospun CeO₂nanofiberadsorbent functionalized with mercapto groups. *Process Saf. Environ. Prot.* 94(2015), 159–171.
44. N. M. Mahmoodi, J. Abdi, F. Najafi, Gemini polymeric nanoarchitecture as a novel adsorbent: Synthesis and dye removal from multicomponent system. *J. Colloid Interface Sci.* 400(2013), 88–96.
45. A. Almasian, Gh. Chizari Fard, M. Parvinzadeh Gashti, M. Mirjalili, Z. Mokhtari Shourijeh, Surface modification of electrospun PAN nanofibers by amine compounds for adsorption of anionic dyes. *Desalin. Water Treat.* 57(2016), 10333–10348.
46. O. Gulnaz, A. Kaya, The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. *J. Hazard. Mater.* 134(2006), 190–196.
47. Sh. Agarwal, Inderjeet Tyagi, Vinod Kumar Gupta, Fariba Golbaz, Ahmad Nozad Golikand, Omid Moradi, Synthesis and characteristics of polyaniline/zirconium oxide conductive nanocomposite for dye adsorption application. *J. Mol. Liq.* 218(2016), 494–498.
48. S. A. Kosa, G. Al-Zhrani, M. A. Salam, Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chem. Eng. J.* 181(2012), 159–168.
49. K. Suttiponparmit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties, *Nanoscale. Res Lett* 27(2011), 1–8.
50. G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Meyers, The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites II. Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 69(1947), 2836–2848.
51. A. Seidmohammadi, Gh. Asgari, A. Dargahi, M. Leili, Y. Vaziri, B. Hayati, A. A. Shekarchi, A. Mobarakian, A. Bagheri, S. B. Nazari Khanghah, A. Keshavarzpour. A Comparative Study for the Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by Novel Activated Carbon Based Adsorbents. *Prog. Color Colorants Coat.* 12(2019), 133–144.
۵۲. م. صادقی کیاخانی، م. آرامی، ک. قرنچیک. کاربرد زیست جاذب پلیمری کیتوسان - دندریمر در رنگبری مواد رنگزای مستقیم: بهینه‌سازی با استفاده از RSM، بررسی سینتیک و ایزوترم جذب. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۱)، ۶، ۳۶۸–۳۵۵.
53. O. Gerçel, A. Ozcan, A. Ozcan, H. Gerçel, Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. *Appl Surf Sci.* 253(2007), 4843–4852.
54. E. Rubín, P. Rodríguez, R. Herrero, E. S. de Vicente, Adsorption of methylene blue on chemically modified algal biomass: equilibrium, dynamic, and surface data. *J. Chem. Eng. Data.* 55(2010), 5707–5714.
55. M. K. Aroua, C. Y. Yin, F. N. Lim, W. L. Kan, W. M. Daud, Effect of impregnation of activated carbon with chelating polymer on adsorption kinetics of Pb²⁺. *J. Hazard. Mater.* 166(2009), 1526–1529.
۵۶. س. خلقی، خ. بدیعی، س. ا. احمدی. بررسی ایزوترم و سینتیک جذب زیستی رنگزای اسیدی قرمز ۱۴ از محلول آبی با استفاده از گیاه آزولای گونه *A. Filiculodes*. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۱)، ۶، ۳۴۶–۳۳۷.
۵۷. س. لک عیان، ع. بهار لویی، ا. جلیل نژاد، کاربرد پسمان‌های کشاورزی به عنوان جاذب طبیعی در حذف مواد رنگزای صنعتی، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۱۳۹۵، ۶، ۲۷–۴۳.
۵۸. ف. آریانسب، ش. مظفری، س. ف. هادی. رنگبری مواد رنگزای آنیونی از محلول‌های آبی با استفاده از نانوذرات مغناطیسی پوشش‌دهنده شده با نشاسته عامل‌دار شده با دی‌تیوکاربامات. نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۷)، ۱۲، ۷۲–۵۷.
59. H. Wang, B. Gao, S. Wang, J. Fang, Y. Xue, K. Yang, Removal of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) from aqueous solutions by biochar derived from KMnO₄ treated hickory wood, *Bioresource Technology*, 197(2015), 356–362.
60. A. Shahat, M. Rabiul Awual, M. Abdul Khaleque, M. Zahangir Alam, M. Naushad, A. M. Sarwaruddin Chowdhury, Large-pore diameter nano-adsorbent and its application for rapid lead(II) detection and removal from aqueous media, *Chem. Eng. J.* 273(2015), 286–295.
61. M. Ghasemi, M. Naushad, N. Ghasemi, Y. Khosravi-fard, Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies, *J. Ind. Eng. Chem.* 20(2014), 2193–2199.
62. M. Naushad, Surfactant assisted nano-composite cation exchanger: Development, characterization and applications for the removal of toxic Pb²⁺ from aqueous medium, *Chem. Eng. J.* 235(2014), 100–108.
63. M. Ghasemi, M. Naushad, N. Ghasemi, Y. Khosravi-fard, A novel agricultural waste based adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *J. Ind. Eng. Chem.* 20(2014), 454–461.
64. M. Rabiul Awual, G. E. Eldesoky, T. Yaita, M. Naushad, H. Shiwaku, Z. A. AlOthman, S. Suzuki, Schiff based ligand containing nano-composite adsorbent for optical copper(II) ions removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 279(2015), 639–647.