

## بررسی سینتیک رفتار جذب سطحی کاتیون فلزات سنگین توسط نانوجاذب نایلون ۶/ زیرکونیا

علی مسیبی<sup>۱</sup>، حمید اصفهانی<sup>۱\*</sup>، فاطمه دبیر<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران.

<sup>۲</sup> گروه پژوهشی مواد غیر فلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۳/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۲/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۴/۰۲

**چکیده** تصفیه انواع پساب‌های صنعتی و بازگردانی آب به چرخه مصرف از اهمیت زیادی برخوردار است. در این پژوهش با تولید نانوجاذب کامپوزیتی نایلون ۶/ نانوذرات زیرکونیا شرایط برای جداسازی کاتیون فلزات سنگین (مانند Cu, Ni, Co) به عنوان یکی از آلاینده‌های مهم آب بررسی شده است. نانوجاذب کامپوزیتی با مقادیر مختلف زیرکونیا توسط روش الکتروروسی تولید شد. به منظور بررسی ریزساختار و بنیان‌های مولکولی در نانوجاذب کامپوزیتی به ترتیب از آزمون‌های SEM و FTIR استفاده شد. نتایج ریزساختارشناسی نشان داد که با افزایش نسبت سرامیک به پلیمر میانگین قطر الیاف از ۳۸۷ به ۱۰۵ نانومتر و تخلخل سطحی از ۸۳/۱ به ۶۵/۶ درصد کاهش یافت. علاوه بر این، از توزیع همگن نانوذرات روی الیاف کاسته و عیوب الکتروروسی مانند آگلومراسیون نانوذرات روی برخی الیاف مشاهده شد. افزودن نانوذرات زیرکونیا بنیان‌های مولکولی نایلون ۶ را تغییر نداد. با توجه به توزیع و ایجاد مواضع فیزیکی همگن توسط نانوذرات زیرکونیا، نسبت سرامیک به پلیمر برابر ۰/۸۸ (g/g) به عنوان ترکیب بهینه انتخاب شد. تغییرات زاویه تماس آب روی سطح نانوجاذب نشان داد که سطح مورد مطالعه در لحظه ابتدایی تماس آب‌گریز و در ادامه آب‌دوست است. بررسی سینتیک جذب کاتیون فلزات سنگین توسط نانوجاذب نشان داد که از مدل شبه درجه اول تبعیت می‌کند. بیشینه مقدار جذب کاتیون فلزات Cu, Ni و Co به ترتیب برابر ۹/۶، ۸/۷ و ۴/۸ میلی‌گرم بر سانتی-متر مربع بود که بیانگر بهره‌وری بالای نانوجاذب کامپوزیتی نایلون ۶/ زیرکونیا در جذب کاتیون‌های فلزات سنگین است. بنابراین با توسعه انواع مختلف نانوجاذب پلیمر-سرامیک امکان بازچرخانی پساب صنعتی فراهم می‌شود.

**کلمات کلیدی:** ریزساختار؛ سینتیک جذب؛ کاتیون فلزات سنگین؛ نانوذرات زیرکونیا؛ نانوالیاف.

## Kinetic Study on Surface Adsorption of Heavy Metal Cations by Nylon6/Zirconia Nano-absorbent

Ali Mosayebi<sup>1</sup>, Hamid Esfahani<sup>1\*</sup>, Fatemeh Dabir<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of materials Engineering, faculty of Technical and engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran.

<sup>2</sup> Non-metallic materials department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran.

**Abstract** Industrial wastewater treatment and recycling the treated water are drawn to attention. In this study, the removal of heavy metal cations (e.g. Cu, Ni, Co) as an important pollutants, has been investigated by applying the Nylon6/zirconia nano-composite absorbent. Nano-composite membranes containing different amount of zirconia nano-particles (NPs) were synthesized via electrospinning method. To study the microstructure and functional molecule groups of nano-absorbent, SEM and FTIR techniques were used, respectively. The results showed that the average diameter size of fibers and surface porosity decreased from 387 to 105 nm and 83.1 to 65.6 % with increasing the zirconia content, respectively. Furthermore, zirconia NPs were distributed heterogeneously and also electrospinning defects such as zirconia agglomerates were observed in the mat. Adding the zirconia NPs did not affect the functional molecule groups of Nylon6. According to the homogenous distribution and also creation of active sites by zirconia NPs, the ratio of zirconia to Nylon6 equals to 0.88 (g/g) was selected as the optimized composition. Water contact angle variations on the surface of nano-absorbent indicated that the mentioned surface had hydrophobic behavior at the beginning time of contact and then it switched to the hydrophilic manner. Kinetic study on the adsorption of heavy metal cations showed that it was followed by first-pseudo order model. The maximum adsorption was recorded 9.6, 8.7 and 4.8 mg/cm<sup>2</sup> respect to the Cu, Ni, and Co cations. It suggests that the Nylon6/zirconia nano-composite has high efficiency to adsorb heavy metal pollutants. Eventually, the water recycling will be achieved by development of polymer-ceramic nano-composite.

**Keywords:** Adsorption kinetic; Heavy metals cations; Microstructure; Nano-fibers; Zirconia nano-particles.

## ۱- مقدمه

به کمک این روش امکان تولید نانوالیاف و غشا کامپوزیتی (پلی آمید ۶؛ نایلون ۶) در اندازه‌ها و تراکم‌های مختلف امکان‌پذیر است [۱۳-۱۵]. در نانوجاذب‌های الیافی به دلیل ایجاد سطح به حجم زیاد، امکان قرارگیری نانوذرات برای ایجاد محل‌های مناسب جذب آلاینده‌ها نظیر کاتیون فلزات سنگین فراهم می‌شود. نانوذرات سرامیکی در مقایسه با نانوذرات فلزی از پایداری بیشتر در طبیعت، مقاومت به خوردگی عالی و زیست‌سازگاری بهتر با اکوسیستم برخوردار هستند [۱۶-۱۸]. از انواع مختلف نانوذرات سرامیک اکسیدی مانند  $TiO_2$ ،  $Al_2O_3$ ،  $ZnO$  و  $SiO_2$  برای جذب انواع آلاینده‌های فلزات سنگین استفاده شده است [۱۹-۲۱]. اما استفاده از زیرکونیا ( $ZrO_2$ ) در بستر نانوجاذب‌های محصول الکترورسی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. با بهره‌گیری از نانوذرات زیرکونیا نسبت سطح به حجم بیشتری در نانوجاذب ایجاد خواهد شد که محل‌های مناسبی برای جذب فیزیکی آلاینده‌ها خواهند بود. بار الکتریکی شارژ شده در سطح نانوذرات سرامیکی در pHهای مختلف تغییر می‌کند. به‌طور کلی با کاهش pH جذب پروتون و با افزایش pH دفع پروتون از سطح نانوذرات رخ می‌دهد [۲۲]. با توجه به اندازه ذرات و آلوتروپی فاز ذرات، رفتار تغییر بار سطحی یکسان نیست. ایجاد اختلاف نیروی الکترواستاتیک بین آلاینده و جاذب در بهبود رفتار جذب فیزیکی کمک می‌کند.

فرایند جذب سطحی بر دو گونه فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود [۲۱]. جذب فیزیکی متأثر از نیروهای فیزیکی مانند نیروهای الکترواستاتیکی، بین سطح جاذب و جذب‌شونده رخ می‌دهد و در جذب شیمیایی علاوه بر نیروهای جاذبه، ایجاد پیوند شیمیایی جدید عامل جذب آلاینده است. قدرت اتصال آلاینده به جاذب در جذب فیزیکی نسبت به جذب شیمیایی کم‌تر است، اما از طرف دیگر در جذب شیمیایی، نیاز به ایجاد میل شیمیایی<sup>۱</sup> بین جاذب و جذب‌شونده ضرورت دارد [۲۳]. اگرچه جذب فیزیکی به‌طور گسترده‌ای برای جذب انواع آلاینده‌های آلی و غیرآلی استفاده می‌شود، اما در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای بهبود رفتار جذب فیزیکی انجام شده است. استفاده از محصولات الکترورسی به

پساب‌های صنعتی حاوی انواع اجزاء سمی مانند سیانیدها، آلکالین‌ها، عوامل شستشو، حلال‌سازها، نفت، انواع مواد آلی و فلزات سنگین هستند [۱]. آلوده شدن منابع آب توسط یون‌های فلزات سنگین مانند  $Cr$  و  $Cd$ ،  $Fe$ ،  $Co$ ،  $Ni$ ،  $Cu$  یکی از مشکلات مهم زیست‌محیطی در سطح جهان کنونی است. برخی از فلزات سنگین برای حفظ متابولیسم انسان ضروری هستند. با این حال، در غلظت‌های بالاتر آن‌ها می‌تواند منجر به مسمومیت شوند [۲]. در حال حاضر، روش‌های مختلفی برای حذف یون‌های فلزات سنگین از آب آلوده، گسترش پیدا کرده‌اند، از جمله می‌توان به اکسیداسیون شیمیایی، رسوب الکتروشیمیایی، تبادل یونی، اسمز معکوس، سیستم‌های بیولوژیک، جداسازی غشایی و نانوجاذب‌ها اشاره کرد [۱ و ۳]. در میان روش‌های ذکر شده، به‌طور کلی روش جذب توسط جاذب‌ها به دلیل در دسترس بودن، بازدهی بالا، سهولت کار، تکرارپذیری و هزینه بهره‌برداری کم برای جداسازی یون‌های فلزات سنگین از منابع آب ترجیح داده شده است [۴].

روش‌های جداسازی بر پایه خواص فیزیکی و شیمیایی ماده جداکننده انجام می‌شود [۵]. غشا یک نوع رایج جداساز است که در حوزه‌های وسیعی از علوم آزمایشگاهی، مهندسی، نظامی، الکتریکی و محیط زیستی جهت جداسازی اجزای سازنده و یا اضافی از بستر ماده اولیه استفاده می‌شود [۹-۶]. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای بهبود ساختار و عملکرد غشاها به‌خصوص در حوزه تصفیه پساب و بازگردانی آب به اکوسیستم انجام شده است [۱۰ و ۱۱]. فرایند جذب انتخابی آلاینده‌های موجود در پساب صنعتی تابعی از ویژگی‌های غشا است. نخستین روش در بهبود رفتار جذب این آلاینده‌ها، اصلاح ساختار سطح غشا است.

امروزه با پیشرفت فناوری نانو در زمینه‌های مختلف و اهمیت بالای آن‌ها، نانوالیاف بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از میان روش‌های مختلف تولید نانوالیاف همچون خودآرایی، طراحی، سنتز قالب و جدایش فازی، روش الکترورسی به دلیل سهولت فرایند، امکان کنترل ابعاد الیاف، امکان صنعتی شدن و تکرارپذیری نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد [۱۲].

<sup>۱</sup> Affinity

برای تهیه محلول الکتروریسی، ابتدا نانوذرات زیرکونیا به اسید فرمیک اضافه شد. به منظور توزیع همگن نانوذرات زیرکونیا محلول اولیه به مدت ۲۴ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی و سپس ۲۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک هم‌زده شد. سپس گرانول‌های نایلون ۶ به محلول طبق مقادیر ارائه شده در جدول ۱ اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای اتاق هم‌زده شد. در ادامه، محلول کامپوزیتی پلیمر-سرامیک تهیه شده به داخل سرنگ منتقل شد و تحت فرایند الکتروریسی قرار گرفت. به منظور سنتز نانوالیاف کامپوزیتی فاصله نوک سوزن تا صفحه جمع‌کننده برابر ۱۵ سانتی‌متر، نرخ تزریق برابر ۰/۲ میلی‌لیتر بر ساعت و ولتاژ اعمالی برابر ۲۰ کیلوولت تنظیم شد. طرح‌واره فرایند الکتروریسی و تنظیمات دستگاهی در شکل ۱ نشان داده شده است. بعد از خشک شدن نانوجاذب نایلون ۶- زیرکونیا در خشک‌کن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت، نمونه‌های آزمون آماده شدند. به منظور بررسی ریزساختار نمونه از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل FEI ESEM Quanta 200) استفاده شد. از نرم‌افزار ImageJ برای محاسبه متوسط قطر الیاف و اندازه تخلخل‌های سطحی استفاده شد. همچنین جهت بررسی بنیان‌های ملکولی و نوع پیوندهای موجود در نانوجاذب از آزمون طیف‌سنجی FTIR (مدل Bruker Alpha) استفاده شد. مقدار پتانسیل زتا نانوذرات زیرکونیا در محلول اسیدی (pH برابر سه) به کمک دستگاه مدل (Zeta sizer 3000 HAS Malvern UK) اندازه‌گیری شد. تغییرات زاویه تماس آب روی نانوجاذب بهینه در مدت زمان ۱۰ ثانیه ابتدایی تماس اندازه‌گیری شد. به منظور اطمینان از صحت نتایج، آزمون سه بار تکرار شد.

بررسی آزمون جذب سطحی در ظرف در بسته در دمای اتاق به صورت استاتیک انجام شد. برای این منظور، ابتدا نانوجاذب بهینه به ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر مربع بریده شدند و سپس در پساب ساخته شده برای مدت زمان مشخص غوطه‌ور شدند. به منظور تولید پساب کاتیون فلزات Ni، Cu و Co با غلظت ۵ mg/L به‌طور جداگانه نمک‌های  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck 102753)،  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 106721) و  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck 102027) در آب دی‌یونیزه حل شدند. فرایند جذب در چهار ساعت تماس مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور تغییرات غلظت کاتیون فلزات Ni، Cu

دلیل نسبت سطح به حجم زیاد یکی از تلاش‌های اخیر پژوهشگران حوزه فناوری‌نانو است. اصلاح سطح نانوجاذب الکتروریسی شده بر رفتار جذب فیزیکی و حتی شیمیایی آلاینده‌ها اثرگذار است. یکی از راهکارهای موثر افزودن فاز ثانویه به سطح غشا برای ایجاد مواضع فیزیکی فعال بیشتر در سطح است.

اگرچه مطالعات فراوانی در خصوص جذب فلزات سنگین به کمک نانوجاذب‌های سرامیکی شده است [۲۴]، اما مطالعات اندکی در خصوص نانوجاذب کامپوزیت پلیمر-سرامیک وجود دارد. از این‌رو در این مطالعه، از میان انواع روش‌های ساخت نانوکامپوزیت، روش الکتروریسی انتخاب شد. ابتدا به بررسی اثر غلظت محلول الکتروریسی (نسبت نانوذرات زیرکونیا به نایلون ۶) بر ریزساختار و ترکیب نانوجاذب تولیدی پرداخته شده است. پس از بهینه‌سازی ریزساختار و اطمینان از توزیع مناسب نانوذرات زیرکونیا در میان ساختار نانوجاذب کامپوزیتی، سیستیک فرایند جذب سطحی کاتیون فلزات Ni، Cu و Co در مدت زمان چهار ساعت تماس بررسی شده است [۱۹ و ۲۰].

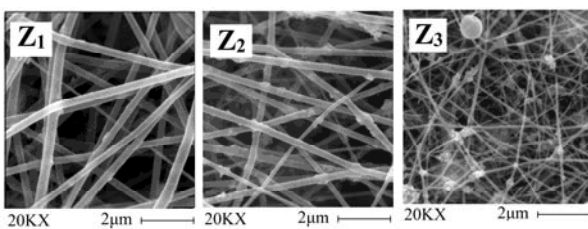
## ۲- روش تحقیق

برای ساخت نانوجاذب کامپوزیتی از اسید فرمیک ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ , Merck 111670)، نانوذرات مونوکلینیک زیرکونیا ( $\text{ZrO}_2$ , Plasma Chem) و گرانول نایلون ۶ (پلی‌کاپرولاکتام، 1015b UBE,  $\text{CO}(\text{CH}_3)_5\text{NH}$ ) به ترتیب به عنوان حلال، جاذب سرامیکی و زمینه اصلی نانوالیاف استفاده شد. نسبت اجزاء تشکیل‌دهنده محلول الکتروریسی به گونه‌ای تغییر پیدا کرد که نسبت زیرکونیا به نایلون ۶ مقدار متفاوت مطابق جدول ۱ داشته باشد.

جدول ۱. مواد و نسبت‌های استفاده شده در محلول‌های مختلف الکتروریسی نانوجاذب نایلون ۶/ زیرکونیا.

کد نمونه	مقدار $\text{ZrO}_2$ (g)	مقدار PA6 (g)	مقدار اسید فرمیک (mL)	نسبت Z/P
Z <sub>1</sub>	۰/۳۹	۱/۵	۵	۰/۲۶
Z <sub>2</sub>	۱/۳۲	۱/۵	۵	۰/۸۸
Z <sub>3</sub>	۲/۴۹	۱/۵	۷	۱/۶۶

نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که نانوالیاف کشیده حاوی نانوذرات زیرکونیا در هر سه نمونه تشکیل شده است. با مقایسه تصاویر به وضوح مشخص شد که با افزایش مقدار زیرکونیا، محل‌های سرامیکی در سطح و عمق نانوجاذب کامپوزیتی افزایش یافته است. هم‌چنین به روشنی مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت زیرکونیا به نایلون ۶، قطر الیاف کاسته شده است. علاوه بر این با افزایش نسبت زیرکونیا به نایلون ۶، از توزیع همگن نانوذرات متصل به نانوالیاف کاسته شده، اما بر تعداد موقعیت‌های تجمع نانوذرات افزوده شده است. این رفتار به علت افزایش ویسکوزیته محلول الکترورسی نمونه  $Z_3$  صورت گرفته است. چرا که با افزایش ویسکوزیته، ضمن اینکه نیروی لازم برای تشکیل اولین جت الیاف کاسته می‌شود، آگلومره شدن نانوذرات زیرکونیا نیز رخ می‌دهد [۲۶]. قابل توجه است که با افزایش میزان نانوذرات سرامیکی، قطر الیاف به‌طور چشم‌گیری کاهش یافته است. این‌گونه رفتار که در محلول‌های هیبرید پلیمر-سرامیک به وفور دیده می‌شود، را می‌توان به اثر بار الکتریکی شارژ شده در سطح نانوذرات که کمک به کشیده شدن الیاف می‌نمایند، مربوط دانست [۱۲ و ۱۰]. شایان توجه است که در ریزساختار نمونه  $Z_3$  برخلاف دو نمونه دیگر، عیوب الکترورسی مانند مهره‌ها، تجمع آگلومره‌های ذرات سرامیکی و نانوالیاف منقطع دیده می‌شود. پس می‌توان گفت که نامناسب بودن ترکیب محلول هیبریدی  $Z_3$  منجر به تولید نانوجاذب با سطح غیرهمگن می‌شود، در حالی که در نمونه‌های  $Z_1$  و  $Z_2$  الیاف کشیده، عاری از عیوب دیده می‌شود. با توجه به تصویر SEM از نمونه  $Z_1$ ، نانوذرات زیرکونیا در درون الیاف نایلون ۶ قرار گرفته‌اند، اما در نمونه  $Z_2$  نه تنها در درون الیاف بلکه در سطح الیاف نیز جا گرفته‌اند که محل‌های مناسب برای جذب فیزیکی آلاینده فراهم می‌سازند.

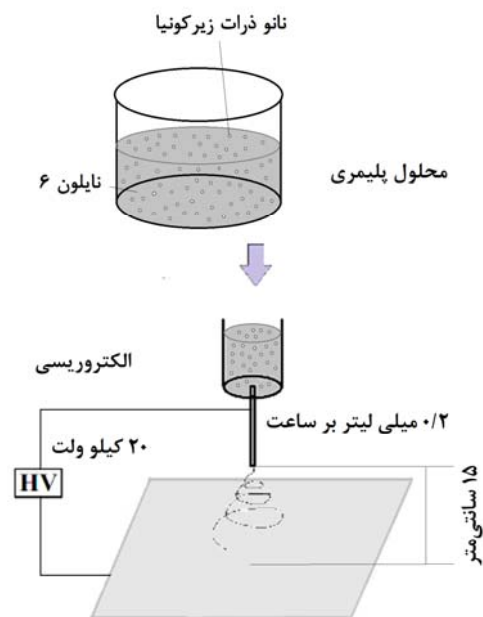


شکل ۲. تصاویر SEM از نانوجاذب نایلون ۶/ نانوذرات زیرکونیا در غلظت‌های متفاوت.

و Co به کمک روش بیر [۲۵] و به کمک طیف‌سنج UV-VIS (مدل Cary, 100 Cone) اندازه‌گیری شد. مقدار کاتیون جذب شده در واحد سطح نانوجاذب ( $Q_i$ ) در زمان مدنظر به کمک رابطه ۱ محاسبه شد [۱۲]. به منظور اطمینان از صحت نتایج هر فرایند جذب سه بار تکرار شد و میانگین آن‌ها به عنوان نتیجه گزارش شد.

$$Q_i = \frac{(C_i - C_f)V}{A} \quad (1)$$

در جایی که  $C_i$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت کاتیون فلزات Cu، Ni و Co در ابتدا و زمان مدنظر آزمایش است. مقادیر  $V$  و  $A$  به ترتیب حجم محلول غوطه‌وری و سطح موثر جاذب هستند. پس از اتمام فرایند جذب سطح نانوجاذب به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان نشی (FESEM مدل T-Scan) مجهز به طیف‌سنج EDS به منظور بررسی ریزساختار و توزیع اتم‌های Cu، Ni و Co مطالعه شد.



شکل ۱. طرح‌واره فرایند تولید نانوجاذب نایلون ۶/ زیرکونیا و مشخصات دستگاهی.

### ۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی اثر تغییر نسبت نانوذرات زیرکونیا به زمینه پلیمری نایلون ۶، بر ریزساختار نانوجاذب کامپوزیتی، تصویربرداری از سطح نمونه انجام شد. تصاویر SEM از غشای کامپوزیتی تولید شده به روش الکترورسی در شکل ۲

(۷۲٫۸٪) و عاری از عیوب ساختاری به عنوان نانوجاذب بهینه برای جذب پساب‌های صنعتی انتخاب کرد. جدول ۲. مشخصات فیزیکی نانوجاذب نایلون ۶/۶ زیرکونیا در غلظت‌های متفاوت.

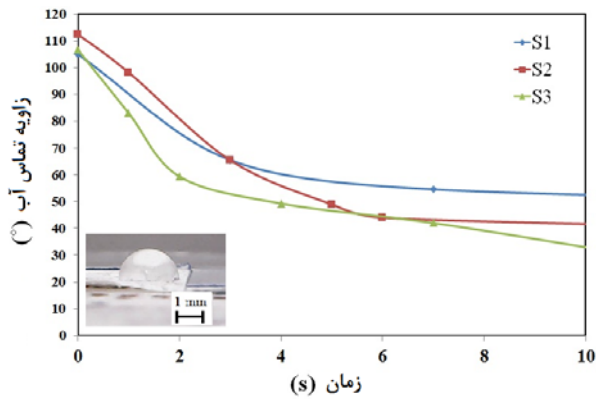
کد نمونه	میانگین قطر الیاف (nm)	تخلخل سطحی (%)
Z <sub>1</sub>	۳۸۷	۸۳٫۱
Z <sub>2</sub>	۲۶۴	۷۲٫۸
Z <sub>3</sub>	۱۰۵	۶۵٫۶

طیف FTIR از نمونه‌های نانوکامپوزیتی Z<sub>1</sub>، Z<sub>2</sub> و Z<sub>3</sub> به منظور مقایسه در تغییرات ایجاد شده در بنیان‌های مولکولی و گروه‌های شیمیایی تهیه شدند (شکل ۳). نایلون ۶ دارای دو پیوند کربوکسیل و آمیدی در ساختار مونومر خود است. بر این اساس، باند مربوط به پیوند دوگانه C=O در عدد موج  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۶۰، پیوند N-H در  $\text{cm}^{-1}$  ۳۳۰۰، پیوند C-H در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۵۰-۱۳۱۰ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۴۰-۱۴۹۰ در طیف FTIR هر سه نمونه شناسایی شدند [۲۸]. مشاهده پیک‌های مشخصه آب و OH افزون بر باندهای مشخصه نایلون ۶ به دلیل عدم تبخیر کامل حلال اسید فرمیک است. اسید فرمیک دارای مقداری آب است. در طیف فرسرخ هر سه نمونه کامپوزیتی، باندهای مربوطه به Zr-O که متعلق به نانوذرات زیرکونیا است مشاهده شد. پیک‌های رسم شده در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۶۹۰-۴۶۹ مربوط به ذرات زیرکونیا با ساختار بلوری مونوکلینیک است. قابل توجه است که طیف FTIR نانوذرات زیرکونیا با ساختار بلوری تتراگونال در  $\text{cm}^{-1}$  ۵۴۲ و  $\text{cm}^{-1}$  ۶۲۷ دارای پیک مشخصه هستند [۲۹]. در این پژوهش از نانوذرات زیرکونیای مونوکلینیک بدون تثبیت‌کننده استفاده شده است. علاوه بر این نتایج نشان می‌دهد که با اضافه کردن نانوذرات زیرکونیا گروه شیمیایی جدیدی ایجاد نشده است و این به معنی عدم واکنش نانوذرات زیرکونیا با زمینه الیاف نایلون ۶ است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که کامپوزیت‌سازی به خوبی انجام شده است و نانوذرات زیرکونیا در غشای سنتز شده حضور دارند.

یکی از عوامل مهم در فرایند جدایش و فیلتراسیون، حضور مکان‌های مناسب در سطح جاذب است. با تولید نانو-جاذب به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم امکان اضافه کردن نانوذرات روی نانوالیاف فراهم می‌شود. نتایج این پژوهش به خوبی نشان می‌دهد که نه تنها نانوذرات زیرکونیا روی نانو-الیاف قرار گرفته‌اند بلکه با توزیع مناسب درون الیاف و حتی ایجاد مواضع متصل به الیاف، شرایط مناسبی را برای جدایش کاتیون‌های فلزات سنگین از پساب‌های صنعتی فراهم خواهند کرد. بررسی اندازه‌گیری پتانسیل زتا نانوذرات زیرکونیا مقدار  $\text{mV}$  -۷ در پساب اسیدی (pH=3) را نشان داد. بنابراین اختلاف بار الکتریکی بین زیرکونیا و کاتیون‌های فلزات عامل موثر بر جدایش آلاینده از پساب به نانوجاذب خواهد شد.

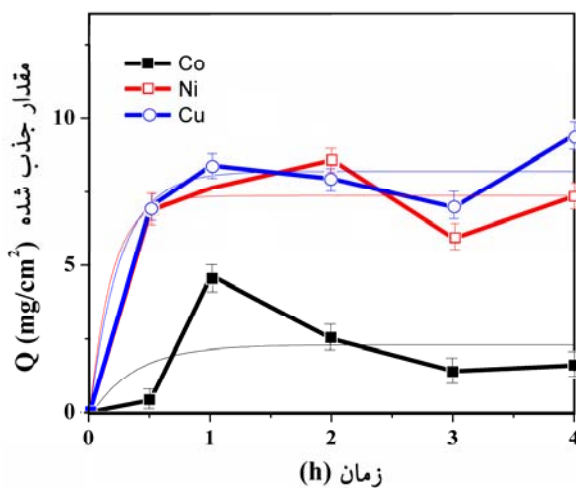
یکی دیگر از مشخصات مهم نانوجاذب، قطر الیاف و به تبع آن تخلخل سطحی است. در نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوالیاف، ترکیب محلول الکترورسی بیشتر از عوامل دستگامی و محیطی بر مشخصات محصول نهایی اثرگذار است. میانگین قطر الیاف در هر سه نمونه اندازه‌گیری شد و نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری قطر الیاف نشان داد که با افزایش حدود شش برابر نسبت Z/P میانگین قطر الیاف تقریباً چهار برابر کاهش می‌یابد. اما همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد، عیوب الکترورسی و به خصوص توزیع غیرهمگن نانوذرات زیرکونیا هم مشاهده خواهد شد که اثرات کاهنده بر رفتار جذب سطحی کاتیون فلزات سنگین خواهد داشت. علاوه بر کاهش اندازه قطر الیاف، درصد تخلخل سطحی نیز کاهش یافت. نتایج نشان می‌دهد که با کاهش اندازه قطر الیاف، ریزساختار ظریف‌تری ایجاد شده است که موجب به‌جا ماندن تخلخل‌های کوچک‌تر در سطح نانوجاذب شده است. اگرچه مقدار زیاد تخلخل سطحی در نمونه Z<sub>3</sub> بیانگر یک نانوجاذب با سطح ویژه زیاد است، اما این مقدار در مقایسه با دو غشا Z<sub>1</sub> و Z<sub>2</sub> منجر به تغییر رفتار نانوجاذب در فرایند جذب فیزیکی آلاینده‌ها خواهد شد. چرا که حضور تخلخل در سطح، عاملی برای نفوذ آب/ پساب به درون غشا و بهره‌گیری از ظرفیت‌های درونی غشا است [۲۷]. با توجه به تصاویر ریزساختار نمونه‌ها می‌توان نمونه Z<sub>2</sub> را به دلیل توزیع مناسب نانوذرات زیرکونیا، تخلخل سطحی زیاد



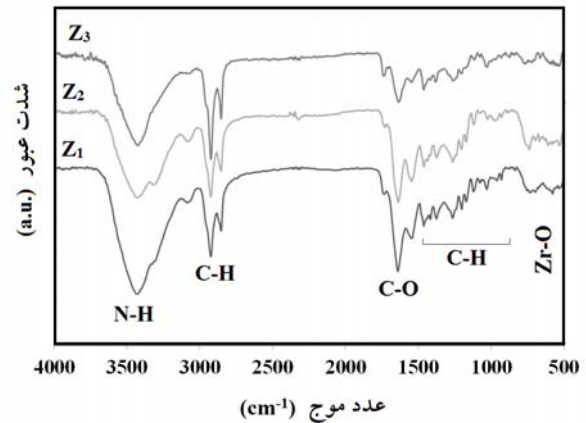


شکل ۴. تغییرات زاویه تماس آب (WCA) روی سطح نانوجاذب بهینه (Z<sub>2</sub>).

همان‌طور که اشاره شد فرایند جذب سطحی بر دو گونه فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود. اگرچه جذب فیزیکی به‌طور گسترده‌ای برای جذب انواع آلاینده‌های آلی و غیرآلی استفاده می‌شود، اما در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی از طریق اصلاح سطح جاذب برای بهبود رفتار جذب فیزیکی انجام شده است. از این‌رو در این مقاله به بررسی اثر افزودن نانوذرات زیرکونیا به سطح نانوالیاف نایلون ۶ پرداخته شده است. مقدار کاتیون فلزات Ni، Cu و Co جذب شده در واحد سطح نانوجاذب کامپوزیتی طی مدت چهار ساعت غوطه‌وری در پساب مطابق رابطه ۱ محاسبه و در شکل ۵ رسم شده است. نتایج آزمایشگاهی با خطوط پرنرنگ و نتایج برازش با خطوط کم‌رنگ رسم شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که حضور نانوذرات زیرکونیا با بار الکتریکی منفی منجر به جذب آلاینده‌ها با بار مثبت مانند کاتیون‌های فلزات Ni، Cu و Co شده است.



شکل ۵. مقدار کاتیون فلزات سنگین (Co، Ni و Cu) جذب شده در واحد سطح نانوجاذب نایلون ۶/زیرکونیا.



شکل ۳. طیف FTIR از نانوجاذب نایلون ۶/زیرکونیا در غلظت‌های متفاوت.

رفتار ترشوندگی سطح جاذب نقش مهمی در رفتار جذب انواع آلاینده دارد. در مجاورت سطح آب‌گریز، آلاینده قادر به آرایش‌گیری و نزدیک شدن به سطح است [۱۲ و ۳۰]. پلیمر نایلون ۶ و سرامیک زیرکونیا به ترتیب رفتار آب‌گریز و آب-دوست دارند که به ماهیت پیوندهای شیمیایی آنها باز می‌گردد. یکی از راه‌های شناسایی رفتار آب‌گریزی سطوح، بررسی تغییرات زاویه تماس آب (WCA) است. تغییرات WCA روی سطح نمونه Z<sub>2</sub> در بازه زمانی ۱۰ ثانیه ابتدایی تماس در شکل ۴ رسم شده است. برای اطمینان از دقت نتیجه، آزمون سه بار تکرار شده است. تغییرات دینامیکی WCA نشان می‌دهد که سطح نانوجاذب کامپوزیتی نایلون ۶/زیرکونیا ابتدا آب‌گریز ( $\theta > 90^\circ$ ) و سپس با مرور زمان آب‌دوست می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که کاهش WCA در سه ثانیه ابتدایی سریع و در ادامه با روند کندتری کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد مواجه شدن قطره آب با الیاف نایلون ۶ علت آب‌گریزی مناسب غشا است، اما پس از زمانی، نانوذرات زیرکونیا در سطح الیاف عامل کشیدگی قطره آب و آب‌دوستی نانوجاذب می‌شود. میانگین WCA پس از ۱۰ ثانیه از تماس برابر  $56.6^\circ$  است. علاوه بر عامل‌های شیمیایی که منجر به کاهش WCA می‌شوند، بایستی به زبری سطح نیز اشاره نمود. با افزودن نانوذرات زیرکونیا، همان‌طور که در تصویر SEM نیز مشاهده شد، زبری الیاف و به تبع آن زبری سطح نانوجاذب افزایش یافت. با افزایش زبری سطح رفتار آب‌گریزی کاهش می‌یابد [۳۰].

( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) به ترتیب ثابت نرخ جذب در مدل درجه اول و دوم هستند. بررسی اولیه ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای برازش مدل شبه درجه دوم بر نتایج آزمایشگاهی حاکی از مقادیر کمتر از ۰/۱ بود. پس نمی‌توان مدل شبه درجه دوم را معرف رفتار سینتیک جذب Cu، Ni و Co توسط نانوجاذب نایلون ۶/۶ زیرکونیا دانست. اطلاعات استخراج شده از برازش مدل سینتیکی بر مدل شبه درجه اول در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار جذب شده تعادلی به ترتیب برای Cu، Ni و Co کاهش می‌یابد. مقدار ضریب همبستگی ( $R^2$ ) نشان می‌دهد که تطابق برازش با اطلاعات تجربی به ترتیب برای جذب Cu، Ni و Co کاهش می‌یابد. مقدار  $R^2$  بیشتر از ۰/۸۷ برای کاتیون‌های Cu و Ni بیانگر واجذب کم آنها است چرا که مدل سینتیکی تنها جذب را بررسی می‌کند. اما مقدار کم این پارامتر برای کاتیون Co به دلیل واجذب شدید طی یک ساعت دوم فرایند است. با محاسبه ثابت  $k_1$  می‌توان به درک خوبی از زمان رسیدن به تعادل دست یافت. نتایج برازش نشان داد که زمان رسیدن به تعادل در جذب کاتیون فلزات Ni، Cu و Co به ترتیب حدود ۴، ۵/۵ و ۲/۸ ساعت است. با بررسی مقدار انحراف بین مقدار تعادلی ( $Q_e$ ) تجربی (میانگین مقدار جذب شده در سه ساعت آخر جذب) با مقدار تعادلی که از برازش به دست آمده است، می‌توان نتیجه گرفت که معیار انتخاب تعادل تجربی به خوبی تعیین شده است. از این رو می‌توان گفت که نانوجاذب کامپوزیتی نایلون ۶/۶ زیرکونیا در مدت زمان کوتاهی در جذب Co به حالت اشباع می‌رسد. از طرفی می‌توان نتیجه گرفت که غشای مذکور قادر به جذب مقدار بیشتری Cu در مدت زمان‌های مشابه است. بر اساس تجارب آزمایشگاهی، بیشینه مقدار جذب شده برای کاتیون فلزات Cu، Ni و Co به ترتیب برابر ۹/۶، ۸/۷ و ۴/۸ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع است، که بیانگر بهره‌وری زیاد نانوجاذب کامپوزیتی نایلون ۶/۶ نانوذرات زیرکونیا در جذب کاتیون‌های فلزات سنگین است.

نتایج نشان می‌دهند که تمایل جذب فیزیکی کاتیون Ni و Cu بر روی سطح نانوجاذب کامپوزیتی نسبت به کاتیون Co بیشتر است. علاوه بر این دیده می‌شود که در یک ساعت ابتدایی مقدار جذب سرعت بیشتری دارد و سپس با گذشت زمان نه تنها مقدار جذب افزایش نیافته، بلکه در برخی از زمان‌های فرایند، مقدار جذب کاسته شده است. در زمان‌های ابتدایی فرایند جذب، تعداد مواضع فیزیکی (نانوذرات زیرکونیا) کمتری توسط فلزات سنگین اشغال شده‌اند، از این رو در زمان‌های ابتدایی سرعت جذب بیشتر بوده و با گذشت زمان و با اشغال شدن مواضع فیزیکی، سرعت جذب کاهش یافته است. علاوه بر این در زمان‌های بیشتر، نیروی دافعه بین کاتیون‌های جذب شده و کاتیون‌های باقی‌مانده در پساب ایجاد می‌شود که مانع از جذب بیشتر کاتیون به سطح نانوجاذب می‌شود. کاهش روند جذب فیزیکی در زمان‌های بیشتر از یک ساعت، به دلیل واجذب کاتیون‌های فلزات نیز است [۳۱]. از آنجا که نیروهای قوی در جذب فیزیکی بین جاذب و جذب-شونده برقرار نمی‌شود، احتمال جدا شدن و بازگشت مجدد به محیط پساب وجود دارد که به واجذب موسوم است. با واجذب برخی از کاتیون‌ها شرایط برای جذب کاتیون‌های جدید فراهم می‌شود. از این رو همان‌طور که در نمودار تغییرات مقدار جذب کاتیون‌های فلزات Cu، Ni و Co مشاهده می‌شود، روند جذب در زمان سه‌ساعت پس از آغاز فرایند مجدد افزایش می‌یابد. این روند تا زمانی ادامه پیدا می‌کند تا تعادل شیمیایی بین کاتیون‌های جذب شده و باقی‌مانده در پساب برقرار شود. میانگین مقدار جذب شده در سه ساعت آخر جذب، به عنوان معیار انتخاب مقدار تعادلی ( $Q_e$ ) انتخاب شد. به منظور بررسی رفتار سینتیکی جذب کاتیون‌های فلزات Cu، Ni و Co توسط نانوجاذب کامپوزیتی نایلون ۶/۶ نانوذرات زیرکونیا، مدل سینتیکی شبه درجه اول (رابطه ۲) و شبه درجه دوم (رابطه ۳) بر اطلاعات آزمایشگاهی برازش شدند [۳۲].

$$Q_e - Q_e \exp(-k_1 t) = Q_t \quad (2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

در جایی که  $Q_e$  مقدار جذب شده کاتیون

فلزات سنگین در لحظه تعادل در واحد سطح و  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) و  $k_2$

جذب کاتیون فلزات Cu، Ni و Co روی نانوجاذب نایلون ۶/۶ زیرکونیا به ترتیب برابر ۱۰۷۰، ۹۷۰ و ۵۴۰ mg/g محاسبه می‌شود. یاری و همکاران [۲۰] جذب Cu و Pb را به کمک جاذب نانوالیافی CeO<sub>2</sub> بررسی کرده‌اند و آنها یافتند که مقدار جذب حدود ۲۶۰ تا ۲۸۰ mg/g بود. جبرو و همکاران [۱۹] به-طور مشابه جذب Cu و Pb به کمک جاذب نانوالیافی استات سلولز/TiO<sub>2</sub> را بررسی کرده‌اند. آنها بیشینه جذب را برابر ۲۳ تا ۲۵ mg/g ارزیابی کرده‌اند. علیپور و همکاران [۲۱] رفتار جذب توریم (Th) و سایر کاتیون‌های فلزات سنگین را بررسی کرده‌اند و یافتند که بیشینه مقدار جذب کاتیون‌های مذکور حدود ۱۰۰ mg/g است. بنابراین با مقایسه با کارهای مشابه مشخص می‌شود که نانوجاذب نایلون ۶/۶ زیرکونیا به دلیل برخورداری از مواضع با بار الکتریکی مخالف کاتیون جایگاه ویژه‌ای در فرایند تصفیه پساب‌های صنعتی خواهد داشت.

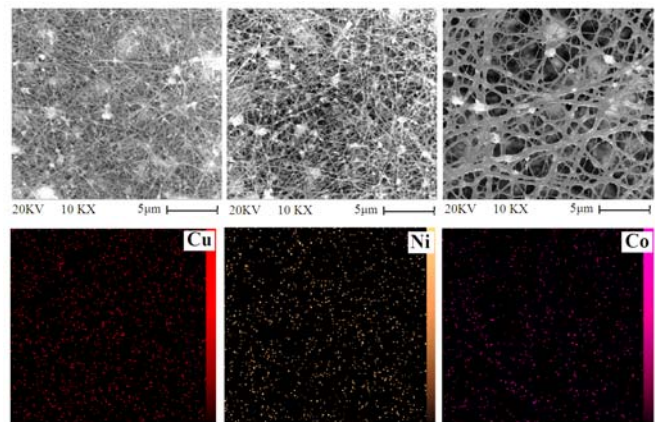
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله نانوجاذب کامپوزیتی نایلون ۶ حاوی نانوذرات سرامیکی زیرکونیا به روش الکتروسی تولید شد. بررسی نتایج ریزساختارشناسی نشان داد که افزایش نسبت زیرکونیا به نایلون ۶ (۰/۲۶، ۰/۸۸ و ۱/۶۶ g/g) منجر به کاهش قطر الیاف از ۳۸۷ به ۱۰۵ نانومتر و تخلخل سطحی از ۸۳/۱ به ۶۵/۶ درصد می‌شود. بررسی بنیان‌های مولکولی در نانوجاذب کامپوزیتی حضور نانوذرات زیرکونیا را ثابت کرد و نشان داد که اضافه کردن نانوذرات سرامیکی گروه‌های مولکولی زمینه نایلون ۶ را تغییر نمی‌دهد. بر اساس مطالعات ریزساختارشناسی نمونه با نسبت زیرکونیا به نایلون ۶ برابر ۰/۸۸ به‌عنوان نمونه بهینه انتخاب شد چراکه نانوذرات زیرکونیا به خوبی در داخل الیاف پیوسته و مستقیم نایلون ۶ توزیع و هم‌چنین به سطح الیاف متصل شده‌اند. این آرایش بیشترین سطح فعال فیزیکی در سطح ایجاد نمود. تغییرات WCA روی سطح نانوجاذب بهینه نشان داد که سطح مورد مطالعه در لحظه اولیه تماس آب‌گریز و در ادامه آب‌دوست می‌شود. مطالعات رفتار جذب طی چهار ساعت غوطه‌وری نشان داد که فرایند جذب کاتیون فلزات سنگین در ابتدا با سرعت زیاد و سپس با سرعت کمتر پیش می‌رود. واجذب کاتیون‌ها از سطح طی زمان

جدول ۳. نتایج برازش مدل سینتیکی و اطلاعات تجربی جذب فیزیکی کاتیون فلزات Cu، Ni و Co بر روی نانوجاذب نایلون ۶/۶ زیرکونیا.

انحراف	نتایج آزمایشگاهی		نتایج برازش			کاتیون فلزات
	Q <sub>max</sub>	Q <sub>e</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub>	Q <sub>e</sub>	
%	mg/cm <sup>2</sup>	mg/cm <sup>2</sup>	-	h <sup>-1</sup>	mg/cm <sup>2</sup>	
۰/۳۳	۹/۴	۸/۱۸	۰/۹۰۶	۳/۹۹	۸/۲۰۷۱	Cu
۰/۱۴	۸/۶	۷/۳۷	۰/۸۷۱	۵/۴۷	۷/۳۶۹۲	Ni
۳/۲۵	۴/۶	۲/۵۴	۰/۱۰۳	۲/۷۴	۲/۴۶۹۱	Co

تصاویر FESEM پس از جذب کاتیون فلزات Cu، Ni و Co در چهار ساعت غوطه‌وری و متناسب با آن نقشه توزیع اتمی کاتیون فلزات Cu، Ni و Co در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ریزساختار نانوجاذب دست-خوش تغییرات قرار گرفته است. تورم ایجاد شده در نانوالیاف نایلون ۶ به دلیل غوطه‌وری در محیط آبی است. تصاویر توزیع اتمی نشان می‌دهند که کاتیون‌های فلزات Cu، Ni و Co به‌طور همگن در سطح نانوجاذب جذب شده‌اند.



شکل ۶. تصاویر FESEM از سطح نانوجاذب نایلون ۶/۶ زیرکونیا پس از چهار ساعت جذب سطحی کاتیون فلزات سنگین (Cu و Ni، Co).

نتایج به‌دست آمده در این پژوهش نشان می‌دهند که مدل سینتیکی به کار رفته معتبر است. با مقایسه توانایی جذب انواع کاتیون‌های فلزات سنگین توسط سایر جاذب‌های رایج و نانوجاذب‌های مشابه می‌توان گفت که نانوجاذب نایلون ۶/۶ زیرکونیا از ظرفیت بالای جذب فیزیکی سطحی برخوردار است. برای این منظور اگر با توجه به رابطه ۱ مقدار جذب در واحد سطح جاذب به وزن جاذب تبدیل شود (هر سانتی‌متر مربع نانوجاذب فوق برابر ۰/۰۰۹ گرم وزن دارد)، مقدار بیشینه



10. Pravin Bhattarai, Keshar Bdr. Thapa, Rajesh Bdr. Basnet and Saurav Sharma3 " Electrospinning: How to Produce Nanofibers Using Most Inexpensive Technique? An Insight into the Real Challenges of Electrospinning Such Nanofibers and Its Application Areas "pp:401-405, IJBAR (2014) 05 (09)
  11. Seema Agarwal, Joachim H. Wendorff, Andreas Greiner.:Use of electrospinning technique for biomedical applications:polymer.2008.09.014.
  12. H. Esfahani, M. P. Prabhakaran, E. Salahi, A. Tayebifard, M. Keyanpour-Rad, M.R. Rahimpour, S. Ramakrishna, Protein adsorption on electrospun zinc doped hydroxyapatite containing nylon 6 membrane: Kinetics and isotherm, Journal of Colloid and Interface Science 443 (2015) 143-152.
  13. Haiyan Li, Yachen Xu, He Xua and Jiang Chang, Electrospun membranes: control of the structure and structure related applications in tissue regeneration and drug delivery" (2014), 2, 5492
  14. Huan Zhou, Ahmed H. Touny, Sarit B. Bhaduri., Fabrication of novel PLA/CDHA bionanocomposite fibers for tissue engineering applications via electrospinning, J Mater Sci: Mater Med, 22, (2011),1183-1193.
  15. S.G. Gholap, D.A. Musale, S.S. Kulkarni, S.K. Karode, U.K. Kharul, Protein and buffe transport through anionically grafted nylon membranes, J. Membr. Sci. 183 (2001) 89-99.
  16. L.D. Tijjing, J.S. Choi, S. Lee, S.H. Kim, H.K. Shon, Recent progress of membranedistillation using electrospun nanofibrous membrane, J. Membr. Sci. 453 (2014)435-462
  17. M.M.A. Shirazi, A. Kargari, S. Bazgire, M. Tabatabaei, M.J.A. Shirazi, T. Matsuura, A.F. Ismail, Characterization of electrospun polystyrene membrane for treatment of biodiesel's water-washing effluent using atomic force microscopy, Desalination 329 (2013) 1-8.
  18. D. Aussawasathien, C. Teerawattananon, A. Vongachariya, Separation of micron to sub-micron particles from water: Electrospun nylon-6 nanofibrous membranes as pre-filters, J. Membr. Sci. 315 (2008) 11-19.
  19. Kibrom Alebel Gebru, Chandan Das, Removal of Pb (II) and Cu (II) ions from wastewater using compositeelectrospun cellulose acetate/titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) adsorbent, Journal of Water Process Engineering 16 (2017) 1-13.
  20. Saeed Yari, Saeed Abbasizadeh, Seyyed Ebrahim Mousavi, Mojtaba Saei Moghaddam, Abdolsamad Zarringhalam Moghaddam, Adsorption of Pb(II) and Cu(II) ions from aqueous solution by an electrospun CeO<sub>2</sub> nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups, Process Safety and Environmental Protection 9 4 (2015) 159-171.
  21. Dariush Alipour, Ali Reza Keshtkar, Mohammad Ali Moosavian, Adsorption of thorium(IV) from simulated radioactive solutions using a novel electrospun PVA/TiO<sub>2</sub>/ZnO nanofiber adsorbent functionalized with mercapto groups: Study in single and multi-component systems, Applied Surface Science 366 (2016) 19-29.
  22. Dawoud Al Mahrouqi, Jan Vinogradov, Matthew D. Jackson, Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution, Advances in Colloid and Interface Science (2016).
  23. E. Quiroga, P.M. Centres, N.A. Ochoa, A.J. Ramirez-Pastor, Fractional statistical theory of adsorption applied to protein adsorption J. Colloid Interface Sci. 390 (2013) 183-188.
  24. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, Journal of Colloid and Interface Science 280 (2004) 309-314.
  25. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principle of instrumental analysis, 5th edn, Belmont, CA, Thomson Learning (1998).
  26. 16. M. Yanilmaz, M. Dirican, X. Zhang, Evaluation of electrospun SiO<sub>2</sub>/nylon 6,6 nanofiber membranes as a thermally-stable separator for lithium-ion batteries, Electrochim. Acta 133 (2014) 501-508.
  27. Luo, Y. R., "Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies", CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
  28. Md. Shahidul Islama, Jeffrey R. McCutcheonb, Md. Saifur Rahaman, A high flux polyvinyl acetate-coated electrospun nylon 6/SiO<sub>2</sub> composite microfiltration membrane for the separation of oil-in-water emulsion with improved antifouling
- دو تا سه ساعت رخ می‌دهد و سپس جذب کاتیون‌های جدید آغاز می‌شود. تحلیل نتایج آزمایشگاهی نشان داد که رفتار جذب به صورت فیزیکی است. برازش مدل سینتیکی حاکی از تبعیت رفتار جذب از مدل شبه درجه اول است. بیشینه مقدار جذب شده برای کاتیون فلزات Cu، Ni و Co به ترتیب برابر ۹٫۶، ۸٫۷ و ۴٫۸ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بود که بیانگر بهره‌وری بالای نانوجاذب کامپوزیتی نایلون ۶/ زیرکونیا در جذب کاتیون‌های فلزات سنگین است. با توجه به نتایج این پژوهش، با توسعه فرایند الکتروریسی و استفاده از نانوذرات سرامیکی فرایند تصفیه آب و بازگردانی پساب‌های صنعتی به چرخه مصرف امکان‌پذیر خواهد شد.

### سیاسگزارى

نویسندگان این مقاله از مرکز فناوری‌نانو پژوهشگاه نیرو بابت حمایت از این پژوهش تحت طرح با شماره ۹۵/۳۰۵/۱۵۳ تشکر و قدردانی می‌نمایند.

### مراجع

1. Ilona Heidmann, Wolfgang Calmano, Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials 152 (2008) 934-941.
۲. سید سیاوش مدائنی، غشا و فرایندهای غشایی، فصل اول، دوم، انتشارات طاق پستان، ۱۳۸۱.
3. Lin Hu, Xue-Wu Yan, Xue-Ji Zhang, Dan Shan, Integration of adsorption and reduction for uranium uptake based on SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> electrospun nanofibers, Applied Surface Science 428 (2018) 819-824.
4. R. Wang, A. Lajevardi-Khosh, S. Choi, J. Cha, Regenerative surface plasmon resonance (SPR), biosensor: Real-time measurement of fibrinogen in undiluted human serum using the competitive adsorption of proteins, Biosens. Bioelectron. 28(2011) 304-307.
5. L.A. Chen, R.G. Carbonell, G.A. Serad, Recovery of proteins and other biological compounds from food processing wastewaters using fibrous materials and polyelectrolytes, Water. Res., 34(2000) 510-518.
6. H. Zhang, X. Jia, F. Han, J. Zhao, Y. Zhao, Y. Fan, X. Yuan, Dual-delivery of VEGF and PDGF by doublelayered electrospunmembranes for blood vessel regeneration, Biomaterials. 34 (2013) 2202-2212.
7. M.M.A. Shirazi, A. Kargari, S. Bazgir, M. Tabatabaei, M.J.A. Shirazi, M.S. Abdullah, T. Matsuura, A.F. Ismail, Characterization of electrospun polystyrene membranefor treatment of biodiesel's water-washing effluent usingatomic force microscopy, Desalination. 329 (2013) 1-8.
8. Fang Jian, Niu HaiTao, Lin Tong and Wang XunGai.,Applications of electrospun nanofibers, Chinese Science, Bulletin, (2008), 2265-2286.
9. Tatsuya Okuyama, Hirotaka Maeda and Emile HidekiIshida, Preparation of porous poly(L-lacticacid)/tobermorite composite membranes viaelectrospinning and heat treatment, J Mater Sci, 10853, (2011), 5834-8.

- performance, *Journal of Membrane Science* 537 (2017) 297–309.
29. M. Porubska, O. Szöllos, A. Kónová, I. Janigová, M. Jasková, K. Jomová, I. Chodák, FTIR spectroscopy study of polyamide-6 irradiated by electron and proton beams, *Polymer Degradation and Stability*, 97, (2012), 523-531.
  30. Kanogwan Tohdee, Lupon Kaewsichan, Asadullah, Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu(II) and Zn(II) onto cationic surfactant modified bentonite, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, (2018), 2821-2828.
  31. Nan Wang, Chien Hsu, Lihua Zhu, Shiojenn Tseng, Jyh-Ping Hsu, Influence of metal oxide nanoparticles concentration on their zeta Potential, *Journal of Colloid and Interface Science* 407 (2013) 22–28.
  32. Lei Li, Yanxiang Li, Lixia Cao, Chuanfang Yang, Enhanced chromium (VI) adsorption using nanosized chitosan fibers tailored by electrospinning, *Carbohydrate Polymers* 125 (2015) 206–213.