

The Synthesis of Polyaniline/Fe₃O₄ to Removal of Lead Ions from Water and Wastewater Samples

A. Shokouhi Rad

Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Qaemshahr Branch,
Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran
a.shokuhi@qaemiau.ac.ir

(Received Jan. 17, 2018 Accepted July 28, 2018)

To cite this article:

Shokouhi Rad, A. 2020. "The synthesis of polyaniline/Fe₃O₄ to removal of lead ions from water and wastewater samples" Journal of Water and Wastewater, 31(5), 169-183. Doi: 10.22093/wwj.2020.115726.2601. (In Persian)

Abstract

Due to the importance of removing heavy ions from water samples, in the present study, a magnetic nanocomposite based on Fe₃O₄ particles coated with polyaniline was developed and evaluated as a strong adsorbent to remove lead (II) ions from water and effluent samples. In order to characterize the nanocomposite, the transmission electron microscope was used to determine the exact size of the nanoparticles and the BET technique was used to determine the effective surface of adsorbent and also the CHNS and TGA analyses were used to confirm the coating of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with polyaniline and the survey of the thermal stability of nanocomposite, respectively. The flame atomic absorption spectroscopy was used to determine the values of lead ions in the solution. Characteristics affecting lead ion removal including pH, adsorbent value and contact time at different temperatures were optimized. Optimal values of pH and adsorption rate and contact time for 100 ml of solution with an initial concentration of 50 ppm were obtained in the pH of 9, 3 mg adsorbent, and contact time of 60 minutes, respectively. Equilibrium data from adsorption studies showed that the Langmuir isotherm showed better results than the Freundlich isotherm. Also, the maximum lead adsorption capacity (II) on Polyaniline/Fe₃O₄ nanocomposite was 114.9 mg of lead per gram of adsorbent.

Keywords: Removal of Lead, Polyaniline, Cetyltrimethylammonium Bromide, Nanocomposite, Industrial Wastewater.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۵، صفحه: ۱۸۳-۱۶۹

سنتز نانو کامپوزیت Polyaniline/Fe₃O₄ به منظور حذف یون‌های سرب از نمونه‌های آب و پساب

علی شکوهی راد

دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر، قائمشهر، ایران
a.shokuhi@qaemiau.ac.ir

(دریافت ۹۶/۱۰/۲۷ پذیرش ۹۷/۰۵/۰۶)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بنمایید:

شکوهی راد، ع.، ۱۳۹۹، "سنتز نانو کامپوزیت Polyaniline/Fe₃O₄ به منظور حذف یون‌های سرب از نمونه‌های آب و پساب" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۵)، ۱۸۳-۱۶۹. Doi: 10.22093/wwj.2020.115726.2601

چکیده

با توجه به اهمیت حذف یون‌های سنگین از نمونه‌های آبی، در پژوهش حاضر، یک نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه ذرات Fe₃O₄ پوشش داده شده با پلی آنیلین ساخته شد و به عنوان جاذب قوی برای حذف یون‌های سرب (II) از نمونه‌های آب و پساب ارزیابی شد. به منظور مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت، از میکروسکوپ الکترونی عبوری برای تعیین دقیق اندازه نانوذرات و از تکنیک BET برای تعیین سطح مؤثر جاذب و همچنین از آنالیزهای CHNS و TGA به ترتیب برای تأیید پوشش نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ با پلیمر پلی آنیلین و بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت اصلاح شده استفاده شد. از دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای به منظور تعیین مقدار یون سرب در محلول استفاده شده است. مشخصه‌های تأثیرگذار بر حذف یون سرب از جمله pH، مقدار جاذب و زمان تماس در دماهای مختلف بهینه شدند. مقادیر بهینه pH و مقدار جاذب و زمان تماس برای ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول با غلظت اولیه ۵۰ ppm به ترتیب در محدوده pH=9، ۳ میلی‌گرم جاذب و زمان تماس ۶۰ دقیقه به دست آمد. داده‌های تعادلی به دست آمده از مطالعات جذب، نشان دادند که ایزوترم لانگمیر نتایج بهتری را نسبت به ایزوترم فروندلیچ از خود نشان داد. همچنین بیشترین ظرفیت جذب سرب (II) روی نانوکامپوزیت Polyaniline/Fe₃O₄ برابر با ۱۱۴/۹ میلی‌گرم سرب بر گرم جاذب به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: حذف سرب، پلی آنیلین، ستیل تری‌متیل آمونیم برمید، نانو کامپوزیت، پساب صنعتی

۱- مقدمه

بسیار سمی به حساب می‌آید که درون محیط‌زیست از میان فعالیت‌های صنعتی و خروجی‌های آب منتشر شده است. همچنین سرب در تولید باتری، صفحات سربی، لوله‌ها، نقاشی، تجهیزات پزشکی و محصولات الکترونیکی استفاده شده است (Ogunseitan, 2007).

یون‌های سرب حتی در غلظت‌های ۱۵ میکروگرم در لیتر آب آشامیدنی نیز مضر است (Vatani and Eisazadeh, 2013). بنابراین حذف سرب از آب‌های آلوده و پساب‌های آبی برای سلامتی محیط‌زیستی و عمومی مهم است. روش‌های مناسب و

آلودگی آب و اثرات آن روی زندگی بشر، یکی از موضوعات زیستی مهم در سال‌های اخیر بوده است که مطالعات زیادی بر روی آن انجام شده است. از میان آلودگی‌های آب، یون‌های فلزات سنگین، اثرات مخرب و سمی زیادی حتی در غلظت‌های کم، روی سلامت انسان خصوصاً در نمونه‌های آبی داشته است (Mirabi et al., 2017). بعضی از فلزات سنگین حتی در مقدار کم نیز سمی‌اند و می‌توانند در ارگانسیم‌های زنده تجمع کنند و منجر به بیماری‌ها و اختلالات مختلف شوند (Foroutan et al., 2018). سرب یکی از فلزات

(1998) از دیگر مزایای استفاده و ساخت جاذب‌های پلی‌آنیلینی، هزینه کم، فعالیت الکتروشیمیایی زیاد، پایداری حرارتی زیاد و خواص سازگار با محیط زیست است (Gemeay et al., 2018).

به‌طور رایج، پلی‌آنیلین توسط پلیمریزاسیون اکسیداتیو آنیلین در محیط اسیدی با استفاده از اکسیدان‌های مختلف از قبیل نمک‌های IO_3^- ، Fe^{3+} ، $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ساخته شده است (Sen et al., 2010).

(Wang et al., 2016)

همچنین از میان جاذب‌های مختلف، نانوذرات مغناطیسی، به‌خاطر خواص ویژه ساختاری و کاربرد آن در اغلب زمینه‌ها از قبیل جداسازی پروتئین‌ها توجه قابل‌ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده است (Sabatkova et al., 2008, Ma et al., 2006). توانایی حذف یون‌های سنگین فلزی و حتی رنگ‌ها با مشارکت نانوذرات مغناطیسی افزایش می‌یابد که می‌تواند فواید زیادی را روی این نانوکامپوزیت داشته باشد از جمله اینکه، بارهای کمپلکس سطح این نانوذرات در حذف یون‌های سنگین و حتی رنگ‌ها مؤثر است و همچنین خاصیت مغناطیسی آن در بهبود فرایند حذف یون‌های سنگین و حتی رنگ‌ها و بازیافت نانوکامپوزیت‌ها مؤثر است (Das et al., 2017).

اگرچه پیشرفت‌های قابل‌توجهی از سنتر نانوذرات مغناطیسی به‌دست آمده است، اما پایدار نگه‌داشتن این ذرات برای مدت زمان طولانی بدون توده‌ای شدن یا رسوب کردن و حفاظت آنها در برابر اکسید شدن با هوا یا خوردگی با اسید یا باز، اهمیت فراوانی دارد. بنابراین یکی از راهبردهای مؤثر، استفاده از روکش‌های پلیمری مانند پلی‌آنیلین بوده است که با تشکیل پوششی روی هسته ذرات مغناطیسی، از توده‌ای شدن و اکسیداسیون ذرات جلوگیری کرده است. همچنین پلی‌آنیلین با تشکیل نیروی دافعه الکترواستاتیکی بر روی ذرات، در پایداری ذرات مغناطیسی مؤثر واقع شده است (Long et al., 2005).

در این پژوهش، از نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با پلی‌آنیلین به‌عنوان جاذبی مناسب برای حذف یون سرب (II) از محلول آبی استفاده شد. پارامترهای مؤثر در فرایند، از قبیل pH، مقدار جاذب و زمان تماس در دماهای مختلف به‌منظور تعیین مناسب‌ترین محدوده این متغیرها در حذف یون سرب (II) توسط نانوکامپوزیت مربوطه بررسی شدند. همچنین ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ و معادلات سینتیکی شبه‌مرتب اول و دوم

دقیق اندازه‌گیری و حذف یون‌های سنگین از جمله کبالت و سرب با مقدار خیلی کم با استفاده از روش‌های ساده و سریع، ارزش زیادی دارد. دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای به‌طور گسترده به‌منظور اندازه‌گیری فلزات سنگین به مقدار ناچیز بررسی شد (Mirabi et al., 2017a, Mirabi et al., 2017b, Mirabi et al., 2015a).

کاربرد ساده، قابلیت بازیافت و هزینه کم، از فواید این تکنیک اندازه‌گیری بوده است (Mirabi et al., 2015b). باید در نظر داشت که اندازه‌گیری مستقیم غلظت ناچیز یون‌های سرب (II)، به‌علت آنکه کمتر از حد تشخیص دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای هستند، به‌وسیله این روش غیرممکن است (Citak and Tuzen, 2010). به‌منظور حذف مؤثر فلزات سنگین، روش‌های متنوعی شامل تبادل یونی (Nabi et al., 2011)، تکنیک‌های الکتروشیمیایی (Dobrevsky et al., 1997, Cui et al., 2014)، اسمز معکوس (Cui et al., 2014)، فیلتراسیون غشایی (Mirabi et al., 2016)، ال.زپولیت‌ها (Javanmardi et al., 2018) و جذب سطحی بررسی شد. جذب سطحی در حال حاضر، به‌عنوان یک روش اقتصادی و انعطاف‌پذیر در طراحی و عملیات برای تصفیه پساب‌های آبی فلزات سنگین شناخته شده است. همچنین چون عملیات جذب سطحی، گاهی اوقات برگشت‌پذیر است، بنابراین جاذب‌ها می‌توانند به‌وسیله فرایندهای حذف مناسب، احیا شوند. همچنین عملیات جذب سطحی به‌منظور حذف اجزا در غلظت‌های کم نیز استفاده شد (Seeder et al., 2011). نانوجاذب‌ها می‌توانند عملکرد و فواید زیادی روی فرایندهای حذف و استخراج داشته باشند (Mirabi et al., 2015c).

استفاده از پلیمرها به‌عنوان جاذب در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Rad et al., 2016b, Rad, 2016, Shokuhi Rad et al., 2016, Rad et al., 2016a, Rad et al., 2015b, Rad et al., 2015c, Rad, 2015, Rad et al., 2015a, Rad and Valipour, 2015).

پلی‌آنیلین، یکی از پلیمرهای رسانای مناسبی است که به‌علت هزینه کم مونومرهایش، توجه قابل‌ملاحظه‌ای را در سال‌های اخیر به خود اختصاص داده است (Tayebi et al., 2016). همچنین پلی‌آنیلین یکی از پلی‌آروماتیک‌های آمینی است که می‌تواند به آسانی به‌صورت شیمیایی از محلول‌های آبی اسیدی برونسند ساخته شود (Huang et al., 1986, Kang et al., 1998, Zeng and Ko, 2010).

به‌منظور توصیف داده‌های آزمایشگاهی بررسی شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و تجهیزات

ستیل تری متیل آمونیم برمید^۱ به‌عنوان سورفاکتانت، هیدروکلریک اسید، سرب (II) نیترات، فروس کلرید، فریک کلرید، استن، پتاسیم یدات، آنیلین تقطیر شده، اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک^۲ خریداری و بدون هیچ خالص‌سازی استفاده شد. دستگاه اسپکتروفتومتر جذب اتمی شعله‌ای ساخت شرکت Thermo مدل M5AAsystem، دستگاه pH متر ساخت Metrohm مدل ۷۷۴، ترازو تجزیه‌ای با دقت یک هزارم گرم Sartarius-Hitachi مدل 15025 TE، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۳ مدل Hitachi HF2000 برای تصویربرداری و اندازه‌گیری نانوذرات Fe_3O_4 استفاده شد.

۲-۲- روش تهیه نانوجاذب مغناطیسی Fe_3O_4

نانوذرات اکسید آهن از طریق هم رسوبی یون‌های آهن (II) و آهن (III) با نسبت مولار (۲:۱) سنتز شدند. برای سنتز نانوذرات مغناطیسی، ۲ گرم از $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ به‌همراه ۵/۲ گرم از $6H_2O$ ، $FeCl_3$ را توسط ترازو وزن کرده و مخلوط حاصله به بشر انتقال داده شد و ۰/۸۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۱۲ مولار و ۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر نیز به محتویات بشر افزوده و دمای محلول بین ۷۰ تا ۸۰ درجه سلسیوس رسانده شد و محلول به‌وسیله گاز بی اثر آرگون نیز به‌مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه و به‌منظور حذف اکسیژن، هوازایی شدند. محلول سدیم هیدروکسید ۱/۵ مولار در حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر، تهیه شده و به‌وسیله گاز بی اثر آرگون به‌مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه، هوازائی و دمای آن به حدود ۸۰ درجه سلسیوس رسانده شد. سپس محلول سدیم هیدروکسید به‌صورت تدریجی و در مدت ۱۰ تا ۲۰ دقیقه به بشر حاوی یون‌های آهن (II) و آهن (III) انتقال داده شد. در هنگام افزودن تدریجی محلول سدیم هیدروکسید به‌صورت قطره قطره به بشر حاوی یون‌های آهن (II) و آهن (III)، گاز آرگون نیز دمیده شد تا از اکسید شدن یون آهن (II) و تشکیل

Fe_2O_3 جلوگیری شود. همچنین با استفاده از همزن مکانیکی در حین واکنش، مخلوط دائماً هم زده می‌شد و هم‌زمان با هم زدن مخلوط در همان شرایط، دمیدن آرگون و دمای ۸۰ درجه سلسیوس و کنترل دمای مخلوط با ترمومتر به‌مدت ۲ ساعت ادامه یافت. بعد از اتمام واکنش، رسوب سیاه رنگ به‌دست آمده، توسط مگنت با قدرت مغناطیسی ۱/۴ تسلا از محلول واکنش جداسازی شده و چندین بار با آب مقطر و حلال اتانول شستشو داده شد. در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت تا خشک شد. بعد آن، عمل آسیاب انجام شد و پودر به دست آمد.

۳-۲- تهیه نانوکامپوزیت پلی آنیلین / Fe_3O_4

برای تهیه پلی آنیلین، ۱ گرم KIO_3 به ۱۰۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید ۱ M افزوده و محلول به‌مدت ۲۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی یکنواخت شد. سپس ۱ گرم Fe_3O_4 و ۰/۲ گرم ستیل تری متیل آمونیم برمید را به محلول افزوده و به‌مدت ۲۵ دقیقه هم زده شد. بعد از هم زدن، ۱ میلی‌لیتر مونومر آنیلین تقطیر شده به محلول یکنواخت شده اضافه شد. واکنش در مدت ۵ ساعت در دمای محیط انجام شده و در نهایت محصول به‌کمک آهن ربا، محلول رویی آن ریخته شده و محصول چند بار با آب مقطر و استن شستشو داده شده و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲۴ ساعت خشک شد (Tayebi et al., 2016).

شماتیک فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص شده است انتظار می‌رود که نانوذرات Fe_3O_4 به‌وسیله پلی آنیلین پوشش داده شوند.

۴-۲- روش کار حذف یون سرب (II)

ابتدا ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه آبی حاوی سرب (II) با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر سرب (II) را داخل بشر ریخته و پس از تنظیم pH محلول به ۹، جذب آن توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری شد. سپس ۳ میلی‌گرم نانو جاذب اصلاح شده به آن افزوده و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به‌مدت ۲ دقیقه هم زده و به‌مدت ۲۰ دقیقه محلول را سانتریفوژ کرده و نهایتاً جذب محلول توسط دستگاه جذب اتمی شعله‌ای گرفته شد. با به‌دست آوردن جذب ثانویه و اختلاف آن با جذب اولیه، درصد حذف یون سرب

¹ Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB)

² Merck

³ Transmission Electron Microscope (TEM)

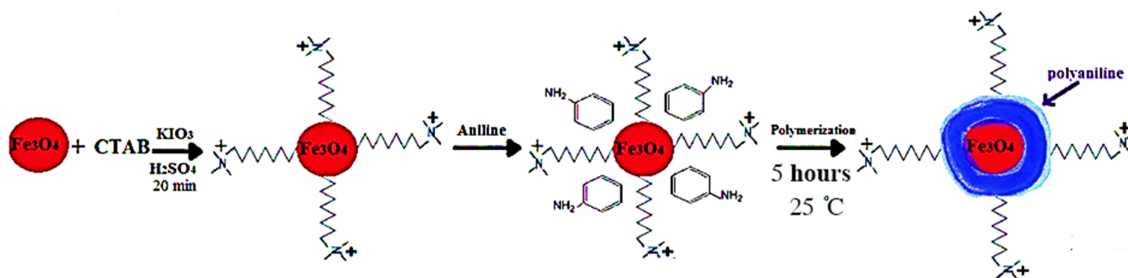


Fig. 1. Scheme of polyaniline connection with Fe₃O₄ nanoparticles

شکل ۱- شماتیک اتصال پلی آنیلین با نانوذرات Fe₃O₄

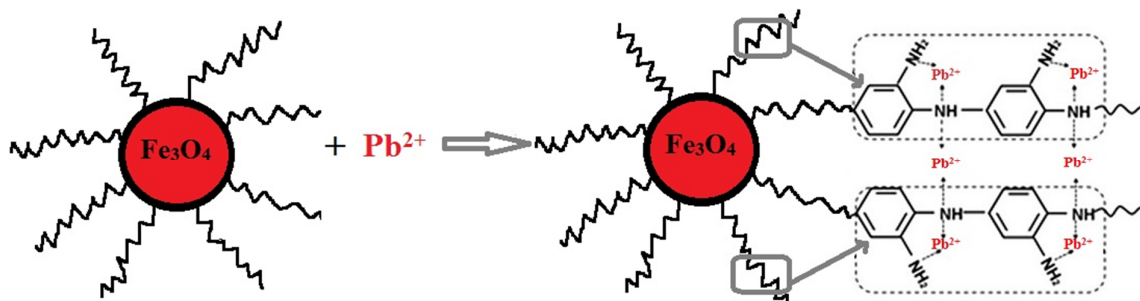


Fig. 2. The interaction mechanism of nanocomposite and lead ions

شکل ۲- مکانیسم برهم کنش نانو کامپوزیت و یون های سرب

مغناطیسی کروی یا هسته مانند داشته‌اند و ذرات تشکیل شده، به صورت توده‌ای بوده و گویا تمایل به رسوب کردن از خود نشان دادند.

آنالیز عنصری CHNS، برای شناسایی انواع عناصر در نانو کامپوزیت سنتز شده به کار برده شد و می‌تواند به منظور تعیین نسبت عناصر در مواد نمونه استفاده شود. مقدار عنصری نانو کامپوزیت، در جدول ۱ گزارش شده است. همان طور که این جدول نشان می‌دهد، با توجه به نتایج حاصله از درصد وزنی هر یک از عناصر و همچنین نسبت کربن به هریک از عناصر از آنالیز CHNS، حضور کربن، نیتروژن و هیدروژن (حدود ۱۵ درصد وزنی برای کربن، ۳/۳ درصد برای کربن و ۶/۴ درصد برای هیدروژن) مربوط به نانوذره، تثبیت Polyaniline روی ذرات Fe₃O₄ را تأیید کرد.

آنالیز TGA مربوط به نانو کامپوزیت سنتز شده به منظور نشان

(II) توسط جاذب نانو کامپوزیتی Polyaniline/Fe₃O₄ در شرایط مختلف تعیین شد. شکل ۲ شماتیک مکانیسم جذب سطحی یون های سرب را روی سطح نانو کامپوزیت نشان می‌دهد. می‌توان پیش‌بینی کرد که واکنش یون های سرب با نانو کامپوزیت نتیجه هیبریداسیون بین جفت الکترون غیر پیوندی اتم نیتروژن پلی آنیلین و اربیتال خالی یون های سرب است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار شناسی

به منظور تعیین اندازه حفرات نانوذره، از تکنیک TEM استفاده شد. بر اساس تصویر TEM در شکل ۳، مشاهده شد که ذرات Fe₃O₄ تولید شده در اندازه کمتر از ۵۰ و ۵۰ نانومتر یافت شد که این امر، کارآمد بودن روش تهیه نانوذرات Fe₃O₄ را تأیید کرد. همچنین همان طور که از شکل ۳ مشخص است، ذرات Fe₃O₄ شکل

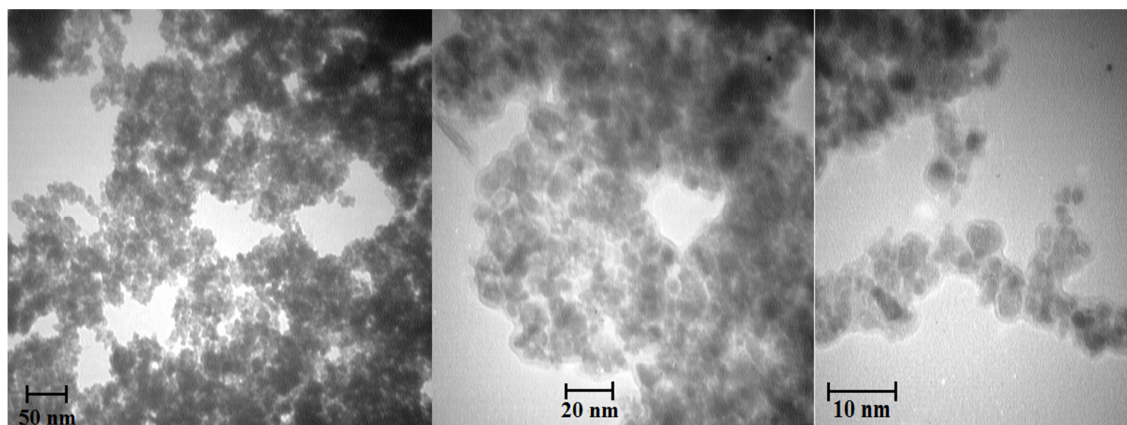


Fig. 3. The TEM image of Fe_3O_4 particles
شکل ۳ - تصویر TEM مربوط به ذرات Fe_3O_4

جدول ۱- نتایج آنالیز چند عنصری هم‌زمان CHNS از Fe_3O_4 پوشش داده شده با پلی آنیلین

Table 1. Multi-elemental CHNS analysis of Fe_3O_4 particles coated by polyaniline

Reten. time (min)	Response	Weight (g)	Weight (%)	Element name	Carbon response ration
1.359	2175.98	0.010	3.31	Nitrogen	0.2206
2.284	9861.74	0.045	15.00	Carbon	1.000
8.029	4185.17	0.019	6.36	Hydrogen	0.4244
18.107	0.13	0.000	0.00	Sulfur	0.000
Sample weight: 0.300 (g)		0.074	24.67		

در جدول ۲، آنالیز BET^۱ قبل و بعد از نشست پلی آنیلین روی Fe_3O_4 بررسی شد. به علت ساختار ویژه Fe_3O_4 ، یک گرم از Fe_3O_4 ، مساحت سطحی حدود $186/3$ مترمربع بر گرم قبل از نشست پلی آنیلین و حدود $159/7$ مترمربع بر گرم بعد از نشست پلی آنیلین را نشان می‌دهد. دلیل کاهش سطح این است که لایه داخلی سطح نانوذرات، توسط پلیمریزاسیون آنیلین بسته و اشغال شده که این امر، منجر به کاهش سطح مؤثر و گسترده نانوکامپوزیت به منظور جذب سرب (II) است.

۳-۲- بررسی اثر pH

مقدار pH محلول‌های آبی، یکی از فاکتورهای کنترلی مهم در فرایند جذب سطحی است. مقدار pH تحت تأثیر بار سطح جاذب طی فرایند جذب سطحی است. به منظور بررسی تأثیر این پارامتر روی حذف سرب (II) مطابق شکل ۵، اثر pH در محدوده ۲ تا ۱۲

دادن پایداری نانوکامپوزیت و حضور پلی آنیلین در سطح Fe_3O_4 در شکل ۴ نشان داده شده است. به طور تقریبی، ۲۰ میلی‌گرم از نمونه با افزایش دمایی ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه در جو آرگون گرم شد. کاهش وزن ناچیز در دمای بین ۲۴ تا ۱۶۰ درجه سلسیوس به علت خروج آب در نانوکامپوزیت و کاهش وزن بین ۱۶۰ تا ۴۸۵ درجه سلسیوس به علت خروج سورفکتانت می‌باشد که نشان می‌دهد که سورفکتانت ستیل تری متیل آمونیم برمید به خوبی روی نانوجاذب نشسته است.

همچنین پلی آنیلین پایداری گرمایی بسیار زیادی دارد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود در دمای بیشتر از ۵۰۰ درجه سلسیوس تا دمای حدود ۸۰۰ درجه سلسیوس، ذرات پلی آنیلین تخریب نشده و کاهش وزنی خاصی مشاهده نشد که نشان دهنده پایداری حرارتی بسیار زیاد پلی آنیلین است که همین خصوصیت آن، امتیاز بیشتری نسبت به سایر پلیمرها به وجود آورده است.

¹ Brunauer-Emmett-Teller (BET)

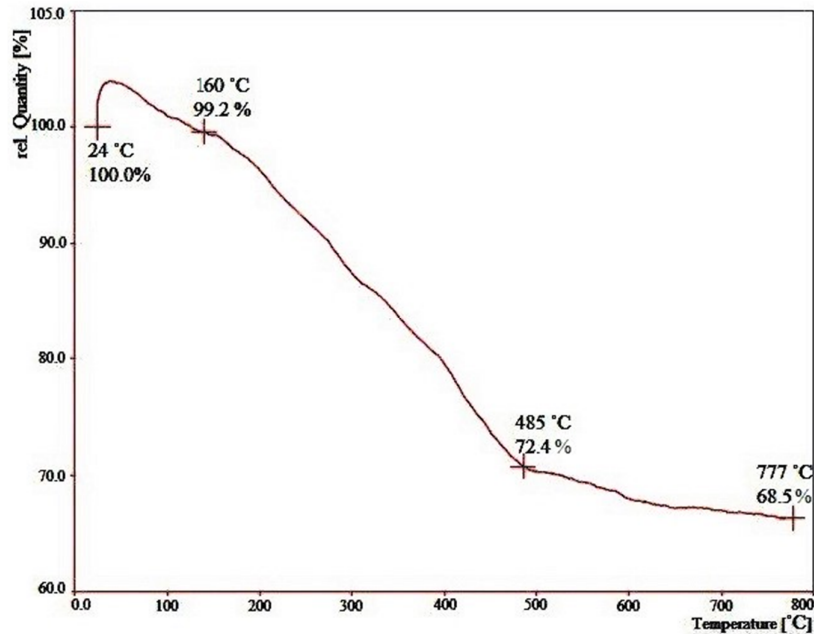


Fig. 4. TGA analysis curve for polyaniline / Fe₃O₄ with increasing temperature of 20 °C/min

شکل ۴- منحنی آنالیز TGA مربوط به Polyaniline/Fe₃O₄ با افزایش دمای ۲۰ درجه سلسیوس بر دقیقه

جدول ۲- داده‌های مربوط به آنالیز تعیین سطح Fe₃O₄ قبل و بعد از نشستن polyaniline توسط تکنیک BET

Table 2. Analysis data for determination of Fe₃O₄ surface prior to and after being coated with polyaniline by BET technique

Surface area of Fe ₃ O ₄ before covering by polyaniline (m ² /g)	186.3
Surface area of Fe ₃ O ₄ after covering by polyaniline (m ² /g)	159.7

بررسی شد. نتایج نشان داد که درصد حذف سرب (II) با افزایش pH، افزایش یافت. بیشترین مقدار pH، در یک pH تعادلی حدود ۹ اتفاق افتاد. چون در محیط بازی، گروه‌های آمین پلیمر پلی آنیلین (-NH₂)، در حضور OH⁻ آزاد شده در محیط، دپروتونه شده، بنابراین جذب سرب (II) که دارای بار مثبت است افزایش می‌یابد. در واقع با دپروتونه شدن سطح جذب، تمایل سرب (II) جذب روی سطح، افزایش می‌یابد.

۳-۳- بررسی اثر میزان جاذب

شکل ۶، اثر مقدار مختلف نانوذرات Fe₃O₄ و نانوکامپوزیت سنتز شده را بر روی جذب فلز سرب نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود برای هر غلظت جاذب درصد حذف یون سرب به وسیله نانوکامپوزیت به مراتب بیشتر از نانوذرات است. بیشترین درصد

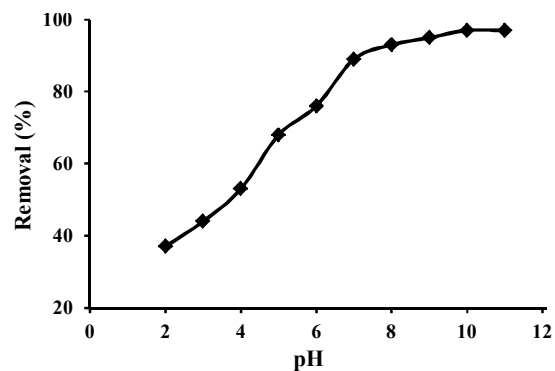


Fig. 5. The effect of PH on the performance of nanocomposite. Removal conditions: water sample volume: 100ml, contact time: 60min., amount of sorbent: 3mg, and initial concentration of lead (II): 50ppm

شکل ۵- تأثیر pH روی عملکرد نانو کامپوزیت در حذف یون‌های سرب. شرایط حذف: ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه آبی زمان تماس ۶۰ دقیقه مقدار جاذب ۳ گرم و غلظت اولیه یون‌های سرب ۵۰ ppm

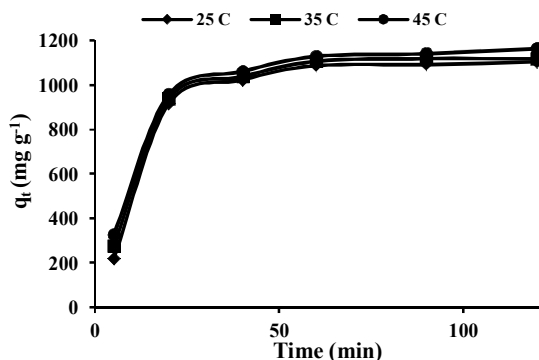


Fig. 7. The effect of contact time on the removal of lead at different temperatures. Removal conditions: aqueous sample volume: 100 ml, pH value: 9, lead concentration: 50 ppm, and amount of polyaniline/Fe₃O₄: 3mg

شکل ۷- تأثیر زمان تماس روی جذب یون‌های سرب در دماهای مختلف. شرایط حذف: حجم محلول آبی 100 ml ، pH=9 ، و غلظت اولیه یون سرب: 50ppm و مقدار جاذب ۳ میلی‌گرم

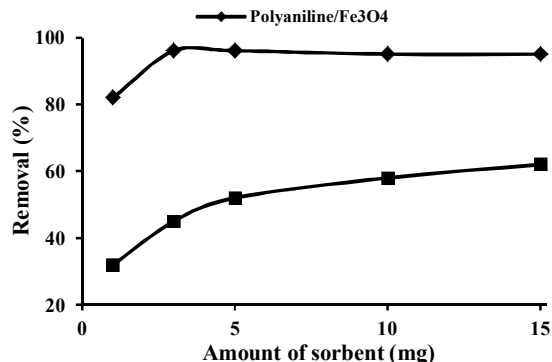


Fig. 6. The effect of Fe₃O₄ and polyaniline/Fe₃O₄ amount on lead removal. Aqueous sample volume: 100 ml, pH value: 9, and the lead initial concentration of 50 ppm

شکل ۶- اثر میزان جاذب نانو ذره Fe₃O₄ و نانو کامپوزیت در حذف یون‌های سرب. حجم محلول آبی 100 ml ، pH=9 ، و غلظت اولیه یون سرب: 50ppm

با افزایش دما، افزایش می‌یابد. بنابراین تعدادی از مولکول‌ها، انرژی کافی به منظور برقرار کردن یک برهم کنش افزایشی با جایگاه فعال در سطح جاذب به دست می‌آورند. همچنین این یافته‌ها نشان می‌دهند که جذب سرب (II) روی Polyaniline/Fe₃O₄ به صورت گرماگیر انجام می‌شود.

۳-۵- مطالعات جذب

ظرفیت جذب سرب (II) روی نانوکامپوزیت اصلاح شده Polyaniline/Fe₃O₄ می‌تواند به وسیله ایزوترم جذب توصیف شود. در این بخش برای تعیین نوع ایزوترم جذب، از معادلات جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شده است. در تئوری لانگمیر فرض بر این است که جذب ماده جذب شده روی یک سطح همگن به وسیله جذب تک لایه اتفاق می‌افتد و در این تئوری، انرژی جذب ثابت است (Kumar and Sivanesan, 2006). این تئوری می‌تواند توسط معادله ۱ بیان شود

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/K_L q_m \quad (1)$$

که در آن

q_e مقدار یون جذب شده بر حسب میلی‌گرم بر گرم، C_e مقدار یون سرب موجود در محلول در لحظه تعادل میلی‌گرم در لیتر، q_m

حذف سرب توسط نانوکامپوزیت در مقدار ۳ میلی‌گرم است. شکل ۶ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار جاذب تا میزان ۳ میلی‌گرم، مقدار جذب سرب (II) زیاد می‌شود. این امر به دلیل افزایش سایت‌های پذیرنده سرب (II) است. اما با افزایش بیشتر جاذب، همان طور که از شکل مشاهده می‌شود، جذب افزایش نمی‌یابد که این به دلیل تجمع ذرات جاذب با یکدیگر است. بنابراین ۳ میلی‌گرم به عنوان مقدار گرم بهینه نانو جاذب برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

۳-۴- اثر زمان تماس بر حذف یون سرب (II)

برای بررسی تأثیر زمان بر حذف سرب از محدوده ۵ تا ۱۲۰ دقیقه در pH=9، مقدار جاذب ۳ میلی‌گرم و غلظت ۵۰ ppm برای این منظور استفاده شد. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، زمان ۶۰ دقیقه، زمان بهینه ما در محدوده دمایی (۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه) در نظر گرفته شد و در آزمایش‌های بعدی از آن استفاده شد، کاهش یافت (۲۰ تا ۴۰ دقیقه) ولی حالت بهینه در ۶۰ دقیقه زمان تماس به دست آمد. همچنین از این نمودار مشخص می‌شود بازده حذف با افزایش دمای محلول، افزایش می‌یابد چون جنبش همان طور که از شکل ۷ مشخص است، جذب سرب (II) در ابتدا سریع بود (تا زمان ۲۰ دقیقه) و به تدریج فرایند جذب مولکول‌های سرب

که در آن مقدار K_F و $1/n$ از رسم نمودار $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ تعیین می‌شوند که از شیب نمودار، مقدار n و مقدار K_F ، از عرض از مبدا نمودار به دست می‌آید (Tayebi et al., 2016). نتایج مربوط به ایزوترم فروندلیچ نیز در جدول ۳ آورده شده است.

شکل ۸ قسمت a و b، به ترتیب نمودار خطی مربوط به معادلات جذب لانگمیر و فروندلیچ به منظور جذب یون سرب (II) روی نانوکامپوزیت Polyaniline/Fe₃O₄ است. در شکل ۸ با توجه به ضرایب تعیین به دست آمده از برازش داده‌ها که نتایج آن در جدول ۳، گزارش شده است، نشان می‌دهد که ایزوترم لانگمیر ($R^2=0.9956$)، نتایج بهتری را نسبت به ایزوترم فروندلیچ ($R^2=0.9835$) در تشریح رفتار جذبی سرب (II) بر روی نانوکامپوزیت Polyaniline/Fe₃O₄ از خود نشان داد. ظرفیت زیاد نانوکامپوزیت‌های Polyaniline/Fe₃O₄ نسبت به جذب سرب (II) احتمالاً به علت تشکیل کمپلکس مناسب بین گروه‌های آمین پلیمر و یون سرب (II) است. همچنین مطابق با فرضیات مدل لانگمیر، می‌توان این‌طور استنباط کرد که جذب سطحی یون سرب (II) روی نانوکامپوزیت اصلاح شده Polyaniline/Fe₃O₄ به صورت تک لایه و به صورت همگن روی سطح پلیمر پلی‌آنیلین انجام شد.

بیشترین مقدار جذب در جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم و مقدار ثابت لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم است. با رسم نمودار C_e/q_e بر حسب C_e ، از شیب خط مقدار q_m (بیشترین مقدار جذب در جاذب) بر حسب میلی‌گرم بر گرم و از عرض از مبدا آن، مقدار k ، ثابت لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم تعیین شد که نتایج آن در جدول ۳ آمده است.

تئوری فروندلیچ مبتنی بر جذب فیزیکی شیمیایی روی سطح ناهمگن در سایت‌های با انرژی جذب مختلف و همچنین با سایت‌های جذب غیریکسانی که همواره در دسترس نیستند انجام می‌شود (El Qada et al., 2006). معادله فروندلیچ به صورت زیر بیان می‌شود

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

که در آن K_F ثابت فروندلیچ که وابسته به ظرفیت جذب و n فاکتور غیرهمگن‌پذیری که وابسته به شدت جذب است. فرم معادله خطی ایزوترم جذب فروندلیچ به صورت زیر است

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + (1/n) \ln(C_e) \quad (3)$$

جدول ۳ - ضرایب به دست آمده از ایزوترم جذب فروندلیچ و لانگمیر به منظور جذب سرب (II) بر روی نانوکامپوزیت Polyaniline/Fe₃O₄

Table 3. Coefficients of Freundlich and Langmuir adsorption isotherms for adsorption of lead (II) on polyaniline / Fe₃O₄ nanocomposite

Langmuir	Freundlich
$q_m=114.9 \text{ mg/g}$, $K_L=6.71 \text{ l/mg}$, $R^2=0.9956$	$n=2.17$ (dimensionless), $K_f=22.3 \text{ l/mg}$, $R^2=0.9835$

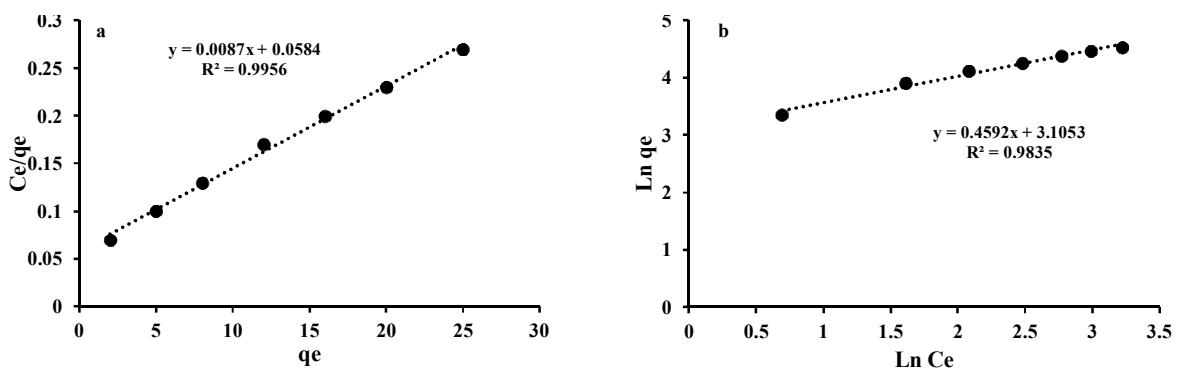


Fig. 8. Linear graph of Langmuir (a) and Freundlich (b) model for lead (II) adsorption on nanocomposite

شکل ۸- برازش خطی مدل‌های لانگمیر (a) و فروندلیچ (b) در جذب یون‌های سرب روی نانو کامپوزیت

شکل ۹ و جدول ۵ نشان می‌دهد که معادله شبه‌مرتبه دوم به دلیل بیشتر بودن ضریب هم‌بستگی و در نتیجه برازش مناسب‌تر داده‌ها نسبت به معادله شبه‌مرتبه اول، برای جذب سرب بر روی نانوکامپوزیت Polyaniline/Fe₃O₄ مطلوب‌تر است. همچنین نتایج حاصل از ظرفیت جذب (q_e) به دست آمده نشان‌دهنده تطابق مناسب معادله سینتیک شبه‌مرتبه دوم در توصیف داده‌های آزمایشگاهی مربوط به جذب یون سرب (II) توسط جاذب نانوکامپوزیتی Polyaniline/Fe₃O₄ است. معمولاً این‌طور استنباط می‌شود که سینتیک شبه‌مرتبه دوم، بهترین برازش را نسبت به داده‌های آزمایشگاهی در سیستم‌های جذبی که در آن جذب شیمیایی در مرحله کنترلی شدت جذب، معنی‌دار به نظر می‌رسد فراهم می‌آورد (Zheng and Wang, 2010). بنابراین جذب شیمیایی می‌تواند، مرحله تعیین‌کننده شدت جذب برای جاذب نانوکامپوزیتی Polyaniline/Fe₃O₄ باشد.

۳-۶- مطالعات سینتیک جذب

برای بررسی رفتار سینتیک، از معادلات شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم استفاده شده است که در جدول ۴، فرم معادله خطی و غیرخطی آن آورده شده است. مطابق با این جدول، K₁ و K₂ ثابت شدت جذب بر حسب لیتر در ثانیه به ترتیب برای مدل سینتیک شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم و q_e و q_i مقدار یون جذب شده روی Polyaniline/Fe₃O₄ به ترتیب در تعادل و در زمان t بر حسب میلی‌گرم بر گرم هستند. در شکل ۹-a نمودار ln(q_e-q_i) بر حسب t مطابق با مدل سینتیک شبه‌مرتبه اول است که مقدار ثابت K₁، از به دست آمدن شیب نمودار و q_e از عرض از مبدا نمودار به دست می‌آیند. همچنین مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم نیز از نمودار t/qt بر حسب t به دست می‌آید که مقدار K₂، از به دست آمدن عرض از مبدا نمودار و q_e از شیب نمودار به دست می‌آیند. نتایج به دست آمده از تجزیه و تحلیل سینتیک و نمودارهای

جدول ۴- معادلات سینتیک جذب شبه‌مرتبه اول و دوم

Table 4. Pseudo-first and second-order kinetics equations of adsorption

Linear form	Nonlinear form	Kinetic equation
$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - (K_1/2.303) t$	$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$	Pseudo-first-order $t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + (1/q_e)t$
$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$	Pseudo-second-order	

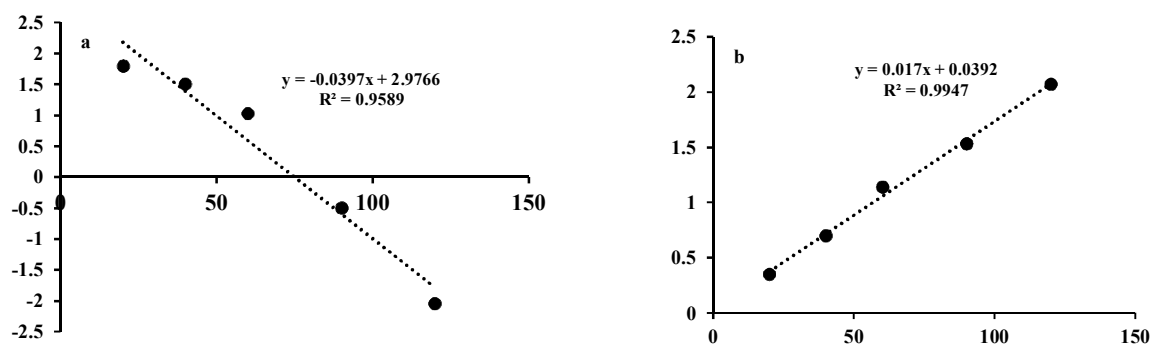


Fig. 9. Linear graph of (a) pseudo-first-order kinetics (b) pseudo-second-order kinetics

شکل ۹- برازش خطی معادلات سینتیک شبه‌مرتبه اول (a) و شبه‌مرتبه دوم (b)

جدول ۵- ضرایب معادلات سینتیک جذب شبه‌مرتبه اول و دوم

Table 5. Coefficients of pseudo first and second order kinetic equations of adsorption

Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
K ₁	q _e	R ²	K ₂	q _e	R ²
0.0397	13.23	0.9589	0.0074	18.86	0.9947

۳-۷- حذف سرب (II) از نمونه‌های آبی صنعتی

شده، می‌تواند یون سرب را، حتی در غلظت‌های کم نیز حذف کند، در صورتی که بیشتر جاذب‌ها نمی‌توانند در این شرایط کارآمدی خود را حفظ کنند.

بیشترین ظرفیت جذب $Polyaniline/Fe_3O_4$ ، توسط مدل لانگمیر تعیین شد که مقدار آن $114/9$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد و با سایر گزارش‌های قبلی که در حذف یون سرب (II) مورد بررسی قرار گرفت، مقایسه شد.

همان‌طور که از جدول ۷ مشاهده می‌شود، جاذب $Polyaniline/Fe_3O_4$ ، دارای ظرفیت جذب بیشتری نسبت به سایر جاذب‌های مورد استفاده در حذف یون سرب (II) است که می‌تواند به علت فراهم نمودن ناحیه سطح زیاد آن در جذب یون‌های سرب باشد. همچنین ظرفیت جذب $Polyaniline/Fe_3O_4$ خیلی رقابتی به نظر می‌رسد. بنابراین این جاذب، می‌تواند گزینه مناسبی در حذف سرب (II) باشد.

به‌منظور کاربرد حذف یون‌های سرب (II) از نمونه‌های حقیقی، از نمونه‌های آبی صنعتی بیمارستان بوعلی سینا ساری، شهرک صنعتی شماره یک ساری، رودخانه تجن ساری و شرکت توزیع برق نیروگاه نکا استفاده و بررسی شد. به بعضی از محلول‌های نمونه، 40 میلی‌گرم در لیتر افزوده و به بعضی از محلول‌ها اضافه نشد. تمامی نمونه‌ها ابتدا از غشای میکرو عبور داده شدند تا گونه‌های معلق موجود در محلول فیلتر شوند. به‌منظور بررسی اثر ماتریکس، غلظت اولیه و غلظت باقیمانده سرب (II) در محلول (قبل از حذف و بعد از حذف توسط جاذب مورد نظر) توسط روش افزایش استاندارد تعیین شد. نتایج در جدول ۶ آورده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است، در غلظت‌های بیشتر سرب (II)، روش پیشنهاد شده می‌تواند به طور موفقیت‌آمیزی به‌منظور حذف یون‌های سرب (II) در نمونه‌های واقعی با درصد حذف زیادی به‌کار رود. اما نکته قابل توجه این است که جاذب کامپوزیتی پیشنهاد

جدول ۶- حذف یون سرب (II) از نمونه‌های آبی صنعتی

Table 6. Removal of lead (II) ion from industrial aqueous samples

Sample	Added value (standard) (mg/L)	Initial concentration removal % (mg/L)	Final concentration (mg/L)
	----	0.02	0.002
Boalisina Sari Hospital	$90(\pm 2.1)^1$		
	40	0.337	0.009
	$97(\pm 1.4)$		
Sari Industrial City No. 1	----	0.015	0.001
	$93(\pm 2.3)$		
	40	0.322	0.015
Tajan River Sari	$95(\pm 2.1)$		
	----	0.03	0.01
	$66(\pm 2.6)$		
Neka Power Plant Distribution Company	40	0.3	0.02
	$93(\pm 1.1)$		
	----	0.05	0.02
	$60(\pm 2.7)$		
	40	0.303	0.058
	$80(\pm 1.6)$		

¹Relative standard deviation was obtained by measuring at three points

جدول ۷- مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف نسبت به حذف سرب (II)

Table 7. Comparison of adsorption capacity of different adsorbents for Pb (II) removal

Adsorbent	Q _m (mg/g)	Refs.
Palygorskite-iron oxide nanocomposite	26.7	(Rusmin et al., 2017)
Polythiophene-Coated Rice Husk Ash nanocomposite	34.48	(Arabahmadi and Ghorbani, 2017)
Amino-functionalized magnetic nano adsorbent	40.10	(Tan et al., 2012)
Silica/Alginate	83.33	(Soltani et al., 2014)
Poly(acrylic acid)/bentonite nanocomposite	93.01	(Rafiei et al., 2016)
Sulfonated magnetic nano particle	108.93	(Chen et al., 2017)
Polyaniline/Fe ₃ O ₄	114.9	This study

۴- نتیجه‌گیری

آنالیزهای CHNS و TGA، به ترتیب تأیید حضور پلی آنیلین روی ذرات Fe₃O₄ و پایداری حرارتی نانوکامپوزیت اصلاح شده مربوطه، مشخص شد. ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ برای بررسی مقدار جذب بیان شدند. نتایج نشان دادند که ایزوترم لانگمیر، دارای ضریب هم‌بستگی زیادی بوده و نتایج بهتری را نسبت به ایزوترم فروندلیچ در توصیف داده‌های آزمایشگاهی از خود نشان داد. بیشترین ظرفیت جذب برابر با ۱۱۴/۹ میلی‌گرم سرب بر گرم جاذب به دست آمد. سینتیک جذب یون‌های سرب (II) نیز بررسی شد و سینتیک جذب از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی کرد.

در این پژوهش، جاذب نانوکامپوزیتی اصلاح شده Polyaniline/Fe₃O₄ با استفاده از یک روش مناسب و سریع به نام جذب سطحی آماده شدند. نانوکامپوزیت اصلاح شده Polyaniline/Fe₃O₄ به عنوان یکی از جاذب‌های جدید و پرکاربرد به منظور حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی به حساب می‌آید. مشخصه‌های تأثیرگذار در حذف یون سرب (II) نظیر pH، زمان تماس و مقدار جاذب بهینه شدند. pH بهینه در pH=9 به دست آمد. همچنین مقدار بهینه جاذب و زمان تماس به ترتیب در ۳ میلی‌گرم و زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد. آنالیزهای CHNS، BET، TEM و TGA در این پژوهش بررسی شدند. آنالیز TEM کارآمد بودن روش تهیه نانوذرات را تأیید کرد. با استفاده از آنالیز BET نیز مساحت سطحی حدود ۱۵۹/۷ مترمربع بر گرم از Fe₃O₄ بعد از پوشش با پلی آنیلین به دست آمد. همچنین با استفاده از

۵- قدردانی

نویسنده از حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائم‌شهر تشکر و قدردانی می‌کند.

References

- Arabahmadi, V. & Ghorbani, M. 2017. Pb (II) removal from water using surface-modified polythiophene-coated rice husk ash nanocomposite. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 47(12), 1614-1624.
- Chen, K., He, J., Li, Y., Cai, X., Zhang, K., Liu, T., et al. 2017. Removal of cadmium and lead ions from water by sulfonated magnetic nanoparticle adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 494, 307-316.
- Citak, D. & Tuzen, M. 2010. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 1399-1404.
- Cui, Y., Ge, Q., Liu, X. Y. & Chung, T. S. 2014. Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. *Journal of Membrane Science*, 467, 188-194.
- Das, R., Bhaumik, M., Giri, S. & Maity, A. 2017. Sonocatalytic rapid degradation of Congo red dye from aqueous solution using magnetic Fe₀/polyaniline nanofibers. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 600-613.
- Dobrevsky, I., Dimova-Todorova, M. & Panayotova, T. 1997. Electroplating rinse waste water treatment by ion exchange. *Desalination*, 108(1-3), 277-280.

- El Qada, E. N., Allen, S. J. & Walker, G. M. 2006. Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124, 103-110.
- Foroutan, R., Esmaceli, H., Abbasi, M., Rezakazemi, M. & Mesbah, M. 2018. Adsorption behavior of Cu (II) and Co (II) using chemically modified marine algae. *Environmental Technology*, 39(21), 2792-2800.
- Gemeay, A. H., Elsharkawy, R. G. & Aboelfetoh, E. F. 2018. Graphene oxide/polyaniline/manganese oxide ternary nanocomposites, facile synthesis, characterization, and application for indigo carmine removal. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 655-669.
- Huang, W. S., Humphrey, B. D. & Macdiarmid, A. G. 1986. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(8), 2385-2400.
- Javanmardi, P., Takdastan, A. & Jalilzadeh, Y. R. 2018. Study the efficiency of clinoptilolite zeolite for lead removal from aqueous solutions and determining adsorption kinetics and isotherms. *Journal of Water and Wastewater*, 29(1), 108-114. (In Persian)
- Kang, E., Neoh, K. & Tan, K. 1998. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. *Progress in Polymer Science*, 23(2), 277-324.
- Kumar, K. V. & Sivanesan, S. 2006. Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method. *Journal of Hazardous Materials*, 129, 147-150.
- Long, Y., Chen, Z., Duvail, J. L., Zhang, Z. & Wan, M. 2005. Electrical and magnetic properties of polyaniline/ Fe_3O_4 nanostructures. *Physica B: Condensed Matter*, 370(1-4), 121-130.
- Ma, Z., Guan, Y. & Liu, H. 2006. Superparamagnetic silica nanoparticles with immobilized metal affinity ligands for protein adsorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301, 469-477.
- Mirabi, A., Dalirandeh, Z. & Rad, A. S. 2015a. Preparation of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for the preconcentration and determination of cadmium ions in food and environmental water samples prior to flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381, 138-144.
- Mirabi, A., Rad, A. S. & Abdollahi, M. 2017a. Preparation of modified MWCNT with dithiooxamide for preconcentration and determination of trace amounts of cobalt ions in food and natural water samples. *Chemistry Select*, 2(16), 4439-4444.
- Mirabi, A., Rad, A. S., Divsalar, F. & Karimi-Maleh, H. 2018. Application of SBA-15/diphenyl carbazon/SDS nanocomposite as solid-phase extractor for simultaneous determination of Cu (II) and Zn (II) ions. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 43, 3547-3556.
- Mirabi, A., Rad, A. S., Jamali, M. R. & Danesh, N. 2016. Use of modified γ -alumina nanoparticles for the extraction and preconcentration of trace amounts of cadmium ions. *Australian Journal of Chemistry*, 69, 314-318.
- Mirabi, A., Rad, A. S., Khanjari, Z. & Moradian, M. 2017b. Preparation of SBA-15/graphene oxide nanocomposites for preconcentration and determination of trace amounts of rutoside in blood plasma and urine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 253, 533-541.
- Mirabi, A., Rad, A. S. & Khodadad, H. 2015b. Modified surface based on magnetic nanocomposite of dithiooxamide/ Fe_3O_4 as a sorbent for preconcentration and determination of trace amounts of copper. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 389, 130-135.

- Mirabi, A., Rad, A. S. & Nourani, S. 2015c. Application of modified magnetic nanoparticles as a sorbent for preconcentration and determination of nickel ions in food and environmental water samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 74, 146-151.
- Nabi, S. A., Shahadat, M., Shalla, A. H. & Khan, A. M. 2011. Removal of heavy metals from synthetic mixture as well as pharmaceutical sample via cation exchange resin modified with rhodamine B: its thermodynamic and kinetic studies. *Clean-Soil, Air, Water*, 39, 1120-1128.
- Ogunseitan, O. A. 2007. Public health and environmental benefits of adopting lead-free solders. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 59(7), 12-17.
- Rad, A. S. 2015. Application of polythiophene to methanol vapor detection: an ab initio study. *Journal of Molecular Modeling*, 21, 285.
- Rad, A. S. 2016. Terthiophene as a model sensor for some atmospheric gases: theoretical study. *Molecular Physics*, 114(5), 584-591.
- Rad, A. S., Esfahanian, M., Ganjian, E. & Tayebi, H. A. 2016a. Ab-initio study of physisorption of hydrogen cyanide on 2PANI: a model for polyaniline gas sensor. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 230 (10), 1487-1498.
- Rad, A. S., Esfahanian, M., Ganjian, E., Tayebi, H. A. & Novir, S. B. 2016b. The polythiophene molecular segment as a sensor model for H₂O, HCN, NH₃, SO₃, and H₂S: a density functional theory study. *Journal of Molecular Modeling*, 22, 127.
- Rad, A. S., Nasimi, N., Jafari, M., Shabestari, D. S. & Gerami, E. 2015a. Ab-initio study of interaction of some atmospheric gases (SO₂), NH₃, H₂O, CO, CH₄ and CO₂) with polypyrrole (3PPy) gas sensor: DFT calculations. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, 641-651.
- Rad, A. S. & Valipour, P. 2015. Interaction of methanol with some aniline and pyrrole derivatives: DFT calculations. *Synthetic Metals*, 209, 502-511.
- Rad, A. S., Valipour, P., Gholizade, A. & Mousavinezhad, S. E. 2015b. Interaction of SO₂ and SO₃ on terthiophene (as a model of polythiophene gas sensor): DFT calculations. *Chemical Physics Letters*, 639, 29-35.
- Rad, A. S., Zardoost, M. R. & Abedini, E. 2015c. First-principles study of terpyrrole as a potential hydrogen cyanide sensor: DFT calculations. *Journal of Molecular Modeling*, 21, 273.
- Rafiei, H., Shirvani, M. & Ogunseitan, O. 2016. Removal of lead from aqueous solutions by a poly (acrylic acid)/bentonite nanocomposite. *Applied Water Science*, 6(4), 331-338.
- Rusmin, R., Sarkar, B., Tsuzuki, T., Kawashima, N. & Naidu, R. 2017. Removal of lead from aqueous solution using superparamagnetic palygorskite nanocomposite: Material characterization and regeneration studies. *Chemosphere*, 186, 1006-1015.
- Sabatkova, Z., Safarikova, M. & Safarik, I. 2008. Magnetic ovalbumin and egg white aggregates as affinity adsorbents for lectins separation. *Biochemical Engineering Journal*, 40, 542-545.
- Seeder, J., Henley, E. & Roper, D. 2011. Separation process principles. Hoboken, NJ, USA: Wiley.
- Sen, T., Mishra, S. & Shimpi, N. G. 2016. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review. *RSC Advances*, 6 (48), 42196-42222.

- Shokuhi Rad, A., Ghasemi Ateni, S., Tayebi, H. A., Valipour, P. & Puralijan Foukolaei, V. 2016. First-principles DFT study of SO₂ and SO₃ adsorption on 2PANI: a model for polyaniline response. *Journal of Sulfur Chemistry*, 37, 622-631.
- Soltani, R. D. C., Khorramabadi, G. S., Khataee, A. & Jorfi, S. 2014. Silica nanopowders/alginate composite for adsorption of lead (II) ions in aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 973-980.
- Tan, Y., Chen, M. & Hao, Y. 2012. High efficient removal of Pb (II) by amino-functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. *Chemical Engineering Journal*, 191, 104-111.
- Tayebi, H.-A., Dalirandeh, Z., Shokuhi Rad, A., Mirabi, A. & Binaeian, E. 2016. Synthesis of polyaniline/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of reactive red 198 from textile waste water: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 57(47), 22551-22563.
- Vatani, Z. & Eisazadeh, H. 2013. Application of polythiophene nanocomposite coated on polystyrene and poly (vinyl chloride) for removal of Pb (II) from aqueous solution. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(15), 1621-1625.
- Wang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L. & Wang, X. 2010. Effect of graphene oxide on the properties of its composite with polyaniline. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2, 821-828.
- Zeng, X. R. & Ko, T. M. 1998. Structures and properties of chemically reduced polyanilines. *Polymer*, 39(5), 1187-1195.
- Zheng, Y. & Wang, A. 2010. Removal of heavy metals using polyvinyl alcohol semi-IPN poly (acrylic acid)/tourmaline composite optimized with response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 162, 186-193.