



# الکتروسنتز فیلم نانوچندسازه (PANI@MgO/TiO<sub>2</sub>) به روش ولتامتری چرخه‌ای و بررسی توانایی آن در حذف یون سرب (II) از آب

بهرخ ورشوساز<sup>۱</sup> | سوسن صمدی<sup>۲\*</sup> | علی مظلومی فر<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

<sup>۲</sup> گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

**چکیده:** در این مقاله، مراحل ساخت فیلم نانوچندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> و عملکرد آن به‌عنوان جاذب یون سرب (II) از محلول آبی گزارش شده است. نانوچندسازه MgO/TiO<sub>2</sub> به روش سل-ژل سنتز شد. به منظور ممانعت از پراکندگی نانوچندسازه ساخته شده در محیط، به روش ولتامتری چرخه‌ای در محیط فسفریک اسید و پتاسیم کلرید با غلظت ۰/۵ مولار به‌عنوان الکترولیت حامل، فیلم نانوچندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> بر الکتروگرافیت، در گستره پتانسیل ۰/۲- تا ۱ ولت سنتز شد. برای بررسی میکروساختار فیلم به‌دست آمده، از روش‌های متفاوتی استفاده شد. الگوی XRD، وجود منیزیم‌اکسید و تیتانیوم‌دی‌اکسید بلورینه شده در نانوچندسازه ساخته شده را تایید کرد. تصویر FESEM نشان داد نانوچندسازه به صورت ذرات کروی یکنواخت با میانگین قطر ۶۱ نانومتر تشکیل شده و آنالیز EDX وجود عناصر منیزیم، تیتانیوم و اکسیژن را تایید کرد. طیف‌های FT-IR ریز ساختار مورد انتظار را نشان داد. نانو جاذب ساخته شده برای حذف یون سرب (II) از محلول آبی به کار رفت و عوامل مؤثر بر حذف بهینه‌سازی شد. دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، مدت تماس ۱۵ دقیقه، گستره pH بین ۴ تا ۵ و مقدار نانو جاذب ۰/۰۶ گرم به‌عنوان شرایط بهینه برای حذف یون Pb<sup>2+</sup> به دست آمدند. در این شرایط، ظرفیت جذب برابر با ۴۸/۵ mg<sub>ion</sub>/g<sub>sorb</sub> به‌دست آمد. همچنین، بررسی‌ها نشان داد که حضور یون‌های مزاحم تأثیری بر روند جذب نداشته و توانایی حذف نانو جاذب در نمونه‌های با بافت پیچیده قابل توجه است. در بررسی هم‌دمای جذب مشخص شد که نتایج تعادل با معادلات لانگمویر و فروندلیش مطابقت مناسبی دارد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوچندسازه، حذف، سرب (II)، منیزیم‌اکسید، پلی‌آنیلین، تیتانیا.

s.samadi2008@yahoo.com

است. این آلاینده‌ها، بخصوص فلزات سنگین، به دلیل تجزیه‌ناپذیری و تجمع زیستی سبب بیماری‌های متفاوت از جمله سرطان می‌شوند [۲].

در مجموع ۲۳ فلز سنگین از جمله سرب<sup>۱</sup> در آب مصرفی انسان یافت می‌شود. این فلز تخریب‌پذیر نیست و تمایل به تجمع در موجودات زنده داشته و باعث اختلال عملکرد کلیه‌ها، کبد و بیماری‌های کم‌خونی و عقیمی می‌شود [۳]. فرایندهای متفاوتی

## ۱- مقدمه

بحران کمبود آب و اهمیت بازیابی و تصفیه آن از جمله چالش‌های مهمی است که بشر در چند دهه اخیر با آن روبرو شده است. آلاینده‌هایی که توسط صنایع متفاوت به آب افزوده می‌شوند به چهار دسته فیزیکی، شیمیایی، زیستی و رادیولوژیکی تقسیم می‌شوند [۱]. از جمله آلودگی‌های شیمیایی، ترکیبات سمی پایدار مانند کلریدها، نیترات‌ها، فلوراید‌ها و فلزات سنگین

<sup>۱</sup> Lead

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۰۸

پلی‌اتیلن‌ایمین<sup>۴</sup> (PEI) و پلی‌پیرول<sup>۵</sup> (PPy) به دلیل ساختار متخلخل و بازیابی آسان توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۹].

در بین بسپارهای رسانا، پلی‌آنیلین و مشتقات آن، به علت هدایت الکتریکی مناسب، هزینه ساخت کم و پایداری شیمیایی و حرارتی کافی، بیشتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲۰]. عوامل متعددی مانند نوع گروه‌های عاملی جاذب [۲۱]، نوع حلال و اسید استفاده شده برای ساخت بسپار [۲۲ و ۱۴] بر ظرفیت جذب آن تأثیرگذار است. همچنین، عوامل گفته شده مقدار جذب به دو مرحله جذب سطحی و نفوذ به لایه‌های زیرین وابسته است. پلی‌آنیلین و مشتقات آن به وسیله بسپارش تکپارهای آنیلین در حضور آغازگرهای اکسید کننده تحت شرایط اسیدی ساخته می‌شود. گروه‌های آمین و ایمین موجود در زنجیره این بسپار، توانایی زیادی از جمله جذب سطحی رنگ‌ها و فلزات سنگین از محلول‌های آبی را امکان‌پذیر می‌سازد. از این‌رو، این بسپار بستر مناسبی برای جذب سطحی به‌شمار می‌رود.

با تهیه نانوچندسازه‌ها تغییراتی در سطح پلی‌آنیلین ایجاد می‌شود که موجب افزایش سطح فعال و تغییراتی در ریخت‌شناسی سطح بسپار خواهد شد. نانوچندسازه‌های بر پایه پلی‌آنیلین به سه دسته پلی‌آنیلین/مواد طبیعی (خاک اره [۲۳]، سبوس برنج [۲۴]، نشاسته [۲۵]، کیتوسان [۲۶] و دکسترین [۲۷])، پلی‌آنیلین/مواد آلی (اتیلن گلیکول [۱۴ و ۲۸] و پلی‌وینیل [۲۹]) و پلی‌آنیلین/مواد معدنی تقسیم‌بندی می‌شوند.

از جمله مواد معدنی، بلورهای سیلیکا است که سطح ویژه مناسبی داشته و ظرفیت بالایی برای تبادل یون‌ها دارند [۳۰]. همچنین، گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح این ماده موجب می‌شود تا جداسازی فلزات سنگین بسیار عالی انجام شود. در پژوهش‌های مشابه، ترکیبات معدنی دیگری مانند منگنزاکسید [۳۱-۳۴]، آهن‌اکسید [۳۲]، آنتیموان‌اکسید [۳۳]، مولیبدن‌اکسید [۳۵] و تیتانیوم‌اکسید [۳۶-۳۷] بررسی شده و مشخص شد که جاذب‌های معدنی، بخصوص در ابعاد نانو، پتانسیل بسیار بالایی برای حذف فلزات سنگین و رنگ‌ها از آب و پساب دارند.

مانند مبادله یونی، ته‌نشینی شیمیایی و فیزیکی، فیلتراسیون غشایی، تصفیه<sup>۱</sup> الکتروشیمیایی، اسمز معکوس، استخراج و جذب سطحی بر جاذب‌ها برای حذف فلزات سنگین از پساب صنعتی و محلول‌های آبی استفاده شده است [۴ و ۵]. استفاده از جاذب‌ها، یکی از شیوه‌های ممکن و مؤثر برای تصفیه آب محسوب می‌شود [۶، ۷]. عواملی که می‌توان برای برتری این روش برشمرده عبارتند از: سادگی و انعطاف‌پذیری در طراحی، هزینه اولیه کم، سهولت در بهره‌برداری و عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی. همچنین، خروجی فرایند منجر به تولید مواد مضر در محیط‌زیست نمی‌شود [۸ و ۹].

عوامل مؤثر متفاوتی در جذب یون‌های فلز سنگین وجود دارند. این عوامل شامل سطح ویژه، pH محلول، مقدار ماده جاذب، مدت زمان تماس ماده جاذب با یون فلزی، غلظت یون‌های فلز سنگین و دما هستند [۱۷-۱۰]. بهینه‌سازی این عوامل می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی بر بهره‌وری فرایند حذف تأثیرگذار باشد. مواد جاذب را می‌توان براساس منبع آن‌ها به بقایای کشاورزی، ترکیبات غیرآلی، بسپارها و چندسازه‌ها تقسیم‌بندی کرد. نانوچندسازه‌ها از دیگر جاذب‌های سطحی هستند که به‌طور گسترده برای حذف فلزات سنگین از آب استفاده شده‌اند.

نانوچندسازه، همان چندسازه‌ای است که یک یا چند جزء از آن، ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر دارد. نانوچندسازه‌ها از دو فاز تشکیل شده‌اند. فاز اول یک ساختار بلوری، که در واقع پایه یا ماتریس نانوچندسازه به‌شمار می‌رود و ممکن است از جنس بسپار، فلز و یا سرامیک باشد. فاز دوم نیز ذراتی در مقیاس نانومتر هستند که به‌عنوان تقویت‌کننده و به منظور اهداف خاص از قبیل استحکام، مقاومت، هدایت الکتریکی، ویژگی مغناطیسی و ... در درون فاز اول (ماده پایه) توزیع می‌شوند. در مقایسه با مواد آلی و غیرآلی، نانوچندسازه‌ها نه تنها در حذف فلزات سنگین از آب گزینشی‌تر عمل می‌کنند، بلکه ظرفیت جذب مناسب‌تر و پایداری شیمیایی و حرارتی بیشتری دارند [۱۸].

انواع متفاوتی از نانوچندسازه‌ها وجود دارند. در میان آن‌ها، نانوچندسازه‌های بسپاری و بخصوص نانوچندسازه‌های ساخته شده با پلی‌آنیلین<sup>۲</sup> (PANI) و مشتقات آن، پلی‌تیوفن<sup>۳</sup> (PTs)،

<sup>1</sup> Treatment

<sup>2</sup> Polyaniline

<sup>3</sup> Polythiophene

<sup>4</sup> Polyethylenimine

<sup>5</sup> Polypyrrole

870FT-IR، برای بررسی ریزساختار نانوجاذب ساخته شده و دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Em Stata st برای الکتروستنتز فیلم نانوچندسازه و دستگاه طیفسنجی اتمی شعله‌ای مدل Flame-AA200 برای بررسی تغییر غلظت یون سرب (II) پیش و پس از تماس با نانوجاذب، مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

## ۲-۲- روش ساخت نانوچندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub>

برای ساخت نانوچندسازه تیتانیوم اکسید/منیزیم اکسید، ابتدا منیزیم-کلرید ۶ آبه به نسبت ۱ به ۵ با آب مقطر و ۰/۲۸ گرم پلی‌وینیل پیرولیدون مخلوط و سپس، به محلول حاصل تحت اختلاط شدید، محلول ۱ نرمال سدیم هیدروکسید به صورت قطره قطره افزوده شد. در ادامه، محلول به دست آمده به مدت ۴ ساعت تحت اختلاط قرار گرفت. سپس، به مدت ۴ روز در دمای محیط خشک شد تا نانوذرات منیزیم اکسید به دست آید.

مقدار ۰/۴ گرم از رسوب به دست آمده با ۰/۳ میلی‌لیتر آب مقطر، ۰/۱۶ میلی‌لیتر نیتریک اسید، پلی‌اتیلن گلیکول و اتانول با هم مخلوط شدند تا محلول ۱ حاصل شود. همچنین، ۱۲ میلی‌لیتر TTIP در اتانول مطلق حل (محلول ۲) و سپس، محلول ۱ به محلول ۲ تحت اختلاط شدید به صورت قطره قطره افزوده شد. در ادامه، محلول به دست آمده به مدت ۲ ساعت با همزن مغناطیسی مخلوط و در دمای ۵۰-۶۰ درجه سلسیوس خشک شد. سپس، رسوب به دست آمده به مدت ۲ ساعت در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا نانو چندسازه بلورین MgO/TiO<sub>2</sub> حاصل شود.

الکتروستنتز فیلم نانوچندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> به روش ولتامتری چرخه‌ای با محلول ۵۰mM آنیلین در الکترولیت آبی حاوی ۱۰mL فسفریک اسید ۱ مولار و پتاسیم کلرید ۰/۵ مولار بر گرافیت، در گستره پتانسیل ۰/۲- تا ۱ ولت با تعداد ۲۰ اسکن و سرعت ۱۰۰mV/S انجام شد.

## ۲-۳- مطالعات حذف یون سرب (II)

فیلم نانوجاذب تهیه شده در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول یون سرب (II) با غلظت ۴۰ppm، در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد. غلظت یون سرب (II)، پیش و پس از تماس با

بزرگ‌ترین مشکل در استفاده از این نانوذرات، جداسازی آن‌ها از آب پس از فرایند حذف یون است. زیرا ابعاد و وزن ذرات بسیار کم بوده و فقط با دستگاه گریزانه در دور بالا و زمان به نسبت طولانی می‌توان از جداسازی نانوجاذب‌ها اطمینان حاصل کرد. این امر کاربرد نانوذرات را بسیار محدود می‌کند. اگر بتوان با حفظ توانایی نانوذرات در حذف فلزات سنگین و رنگ‌ها، آن‌ها را در بستری تثبیت کرد، بر این مشکل غلبه آمده و استفاده از آن‌ها در تصفیه‌خانه‌های آب و پساب امکان‌پذیر خواهد شد.

در مطالعه حاضر نانوچندسازه TiO<sub>2</sub>/MgO به روش سل-ژل ساخته و برای تثبیت نانوچندسازه و ممانعت از پراکندگی آن در نمونه‌های آبی، برای نخستین بار، به روش ولتامتری چرخه‌ای، الکتروستنتز فیلم نانوچندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> بر بسترهای گرافیتی انجام شد. همچنین، برای نخستین بار فیلم نانوجاذب ساخته شده برای حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته و عوامل مؤثر بر فرایند حذف، بررسی و بهینه‌سازی شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد مورد نیاز شامل پلی‌آنیلین، تیتانیوم تترا‌ایزوپروپوکساید (TTIP)، پلی‌وینیل پیرولیدون، پتاسیم نیترات، کلسیم نیترات، منیزیم نیترات، سدیم کلرید، پتاسیم کلراید، اورتوفسفریک اسید، نیتریک اسید، سدیم هیدروکسید، اتیلن گلیکول، منیزیم کلراید ۶ آبه، سرب (II) نیترات، هیدروکلریک اسید و استیک اسید بوده که تمامی مواد از شرکت مرک تهیه و بدون خالص‌سازی مجدد برای انجام آزمایش‌ها استفاده شدند.

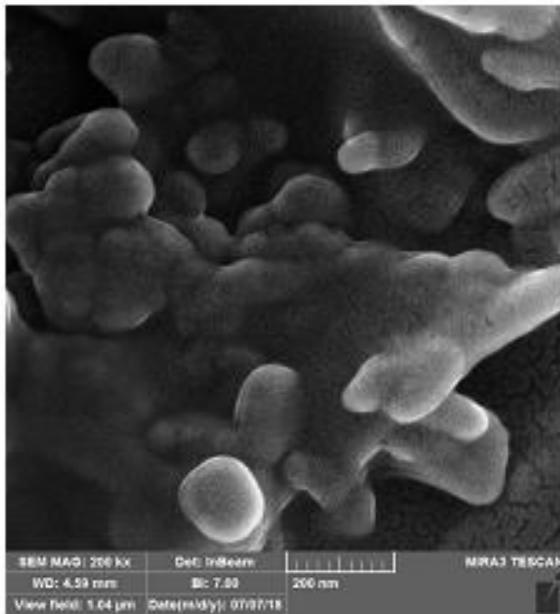
میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱</sup> (FESEM) مدل TESCAN/MIRA3، آنالیز طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس<sup>۲</sup> (EDX) مدل TESCAN/MIRA3، پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup> (XRD) مدل GNR/Npb 3000، طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ<sup>۴</sup> (FT-IR) مدل Thermo Nicolet/NEXUS-

<sup>1</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope

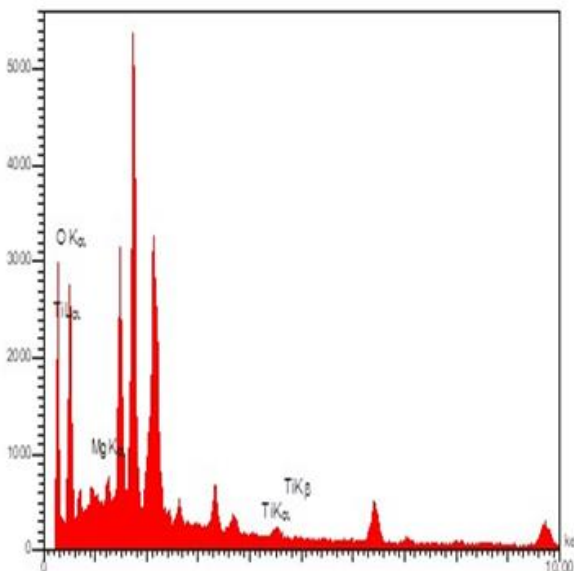
<sup>2</sup> Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

<sup>3</sup> X Ray Diffraction

<sup>4</sup> Fourier-Transform Infrared Spectroscopy



تصویر FESEM نانوجندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub>



شکل ۲: آنالیز EDS نانوجندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub>

نتایج نشان می‌دهد که عناصر تیتانیوم، منیزیم و اکسیژن با درصد وزنی به ترتیب ۷/۸۰، ۲۱/۸۲ و ۷۰/۳۸ در ساختار نانوجندسازه وجود دارند. به‌طور کامل مشخص است که بیشترین درصد وزنی مربوط به اکسیژن است. با توجه به احتمال تشکیل پیوند بین زوج الکترون آزاد اکسیژن با یون  $Pb^{2+}$ ، درصد بیشتر آن در نانوجندسازه، توانایی نانوجاذب را در حذف فلز سنگین از آب افزایش می‌دهد.

الگوی XRD نانوجندسازه ساخته شده در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های موجود در  $2\theta$  های ۱۷ و ۲۳ درجه را می‌توان به PANI به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱) و (۱۱۰) نسبت داد

نانوجاذب با دستگاه طیف‌سنجی جذب اتمی-شعله مورد بررسی قرار گرفت. درصد حذف یون  $Pb^{2+}$  به کمک رابطه (۱) محاسبه شد.

$$R[\%] = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (1)$$

R درصد حذف یون  $Pb^{2+}$ ،  $C_0$  غلظت اولیه یون و C غلظت فلز باقیمانده در محلول پس از تماس با جاذب است.

### ۳- نتایج و بحث

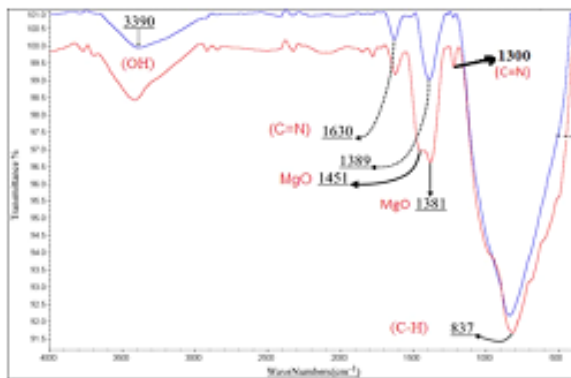
#### ۳-۱ بررسی میکروساختار نانوجندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub>

شکل ۱ تصویر FESEM نانوجندسازه سنتز شده را نشان می‌دهد. نانوذرات تشکیل شده با میانگین اندازه ذرات ۶۱ نانومتر را می‌توان به نانوجندسازه MgO/TiO<sub>2</sub> نسبت داد. گستره پراکندگی اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده بسیار کم بوده و با PANI به‌صورت فیلم به‌نسبت یکنواخت با ضخامت متوسط حدود ۱۵ نانومتر بر بستر گرافیتی قرار گرفته‌اند. برجستگی‌های تشکیل شده در فیلم، به افزایش سطح ویژه کمک می‌کند و همچنین، توانایی حذف فلزات سنگین با استفاده از نانوجاذب ساخته شده را بهبود می‌بخشد. از تصویر می‌توان نتیجه گرفت که نانوجندسازه MgO/TiO<sub>2</sub> به خوبی با استفاده از PANI بر سطح گرافیتی تثبیت شده و در طول فرایند حذف یون، در داخل محلول پراکنده نخواهد شد.

این امر کارآمدی در روش پیشنهادی در کاربردهای عملی مانند تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب را نشان می‌دهد زیرا جداسازی نانوذرات جاذب از محلول آبی در حجم زیاد، نیاز به صرف انرژی زیادی دارد که از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نبوده و حتی غیرممکن است.

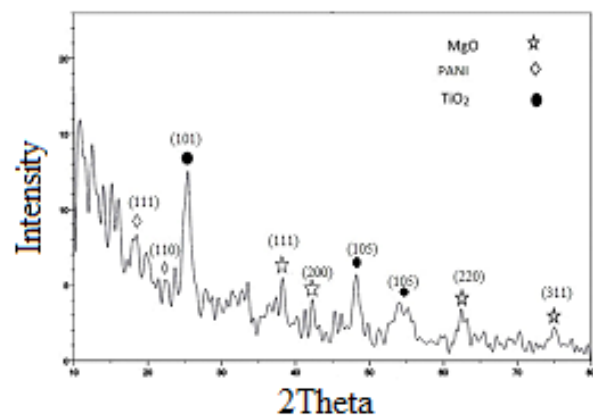
آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس نانوجندسازه سنتز شده PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> در شکل ۲ آورده شده است.

دارای اکسیژن و نیتروژن، در پیش و پس از تماس با یون‌های سرب (II) را می‌توان به جذب سطحی یون‌ها بر نانوجاذب نسبت داد. مطابق شکل تغییر شدت نوارهای مرتبط با گروه‌های عاملی منیزیم‌دار بیشتر از تیتانیوم است. در صورتی که گروه‌های آمینی و ایمینی اثرات کمتری به واسطه جذب یون سرب از خود نشان داده اند.



شکل ۴: طیف FT-IR فیلم نانوجندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> (آبی پیش از جذب، قرمز پس از جذب)

[۳۶]. پیک‌های واقع شده در مقادیر  $2\theta$  برابر با ۲۵، ۴۸/۱ و ۵۴/۶ مربوط به فاز بلوری آنتاز تیتانیوم دی‌اکسید بوده و به ترتیب مرتبط با صفحات (۱۰۱)، (۱۰۵) و (۱۰۵) است که با کارت استاندارد شماره ۱۴۴۶-۳ مطابقت دارد. پیک‌های موجود در ۲۰های ۳۸/۱، ۴۲/۹، ۶۲/۲ و ۷۴/۷ درجه به ترتیب با صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) مطابق کارت استاندارد به شماره ۱۰۲۲-۴۳ را می‌توان مربوط به اکسید منیزیم دانست.



شکل ۳: الگوی پراش پرتوی ایکس فیلم نانوجندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub>

## ۲-۳- بررسی عوامل مؤثر بر حذف یون Pb<sup>2+</sup> اثر زمان تماس

در شکل ۵ اثر زمان تماس بر درصد حذف یون سرب نشان داده شده است. برای جذب یون بر روی نانو جاذب زمان کافی برای برخورد و برهم‌کنش مورد نیاز است. لذا تا ۱۵ دقیقه افزایش راندمان حذف مشاهده می‌گردد. افزایش بیشتر زمان تأثیر چندانی بر روی راندمان حذف نداشته و تقریباً ثابت است. تغییر بسیار ناچیز راندمان حذف با گذشت زمان را می‌توان به پایداری و پیوند به‌نسبت محکم بین نانو جاذب و یون سرب (II) نسبت داد.

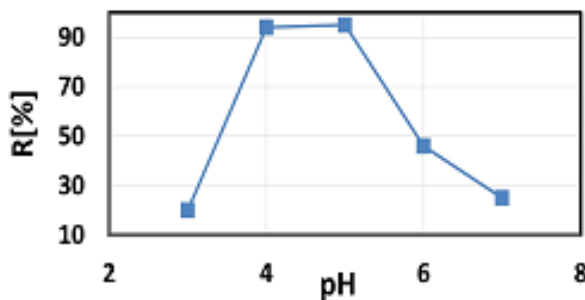
## ۳-۳- بررسی اثر مقدار جاذب

شکل ۶ اثر مقدار ماده جاذب بر درصد حذف یون Pb<sup>2+</sup> را نشان می‌دهد. افزایش مقدار نانوجاذب سبب افزایش تعداد مکان‌های فعال برای جذب یون سرب (II) و به دنبال آن بهبود بازده حذف می‌شود. مطابق داده‌های به دست آمده، پس از ۰/۰۴ گرم از نانوجاذب، تغییرات درصد حذف بسیار کم است. این امر نشان دهنده آن است که بیشتر یون‌های سرب (II) جذب شده و افزایش بیشتر نانوجاذب تغییر چشمگیری بر بازده حذف ندارد.

طیف‌سنجی فرسرخ یک روش مطمئن برای تشخیص گروه عاملی و تعیین ساختار، اندازه‌گیری کمی و مقایسه دو ترکیب است. طیف FT-IR نانوجندسازه سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. نوار پهن موجود در گستره عدد موجی ۳۷۰۰ تا حدود ۳۰۰۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H موجود در آب جذب سطحی شده بر نانوجندسازه است. نوار قوی و پهن موجود در ناحیه ۸۳۷cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش خمشی پیوند C-H حلقه بنزوئیدی در صفحه و خارج از صفحه است. ارتعاش کششی C-N در حلقه بنزنی را می‌توان در ۱۳۰۰cm<sup>-1</sup> مشاهده کرد. ارتعاش کششی موجود در ۱۶۳۰cm<sup>-1</sup> متعلق به پیوند C=N حلقه کوئیناید<sup>۱</sup> PANI است [۳۶]. نوارهای مرتبط با پیوند MgO خود را در نواحی ۱۳۸۱cm<sup>-1</sup> و ۱۴۵۱cm<sup>-1</sup> نشان داده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف آبی رنگ مربوط به فیلم نانوجندسازه پیش از جذب و طیف قرمز رنگ مربوط به پس از جذب یون سرب (II) است. تغییرات شدت نوار گروه‌های عاملی

<sup>۱</sup> - Quinoid ring

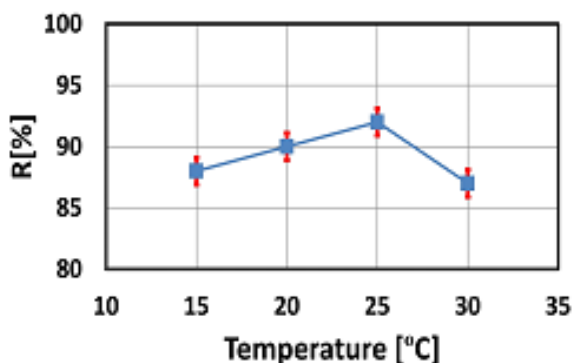
آبدوست وارد برهم‌کنش شده و جذب یون  $Pb^{2+}$  بر نانوجاذب را مشکل می‌سازد. با افزایش pH، غلظت یون  $H^+$  کاهش یافته و امکان کثوردینه شدن یون فلز با گروه‌های عاملی آبدوست به وجود می‌آید. از طرف دیگر، پایداری کمپلکس‌ها به شدت تحت تأثیر pH بوده و به احتمال کمپلکس به وجود آمده در گستره‌ی pH بین ۴ تا ۵ پایدار است. بنابراین، بالاترین بازده حذف در این گستره مشاهده می‌شود. افزایش بیشتر pH ناپایداری کمپلکس و در نتیجه کاهش بازده حذف را به همراه خواهد داشت.



شکل ۷: اثر pH بر تغییرات درصد حذف یون سرب (II) بانانوجندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub>

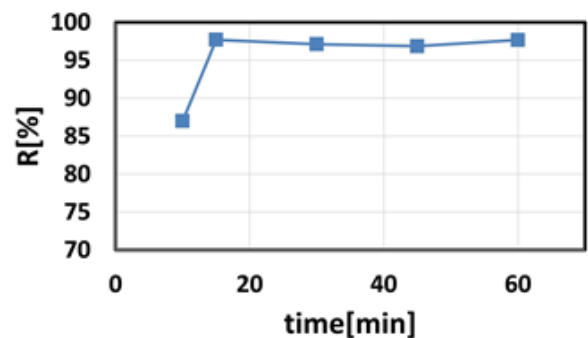
### ۳-۵- بررسی اثر دما

بررسی درصد حذف بر حسب تغییرات دما (شکل ۸) نشان می‌دهد که در ابتدا با افزایش دما مقدار جذب افزایش می‌یابد. این امر نشان دهنده تأمین انرژی فعال‌سازی برای تشکیل پیوند و حذف یون سرب (II) است، با افزایش دما تا ۳۰ درجه سانتی‌گراد مقدار جذب به مقدار بسیار جزئی کاهش یافته است که به احتمال مربوط به خطاهای تصادفی است. البته این احتمال نیز وجود دارد که واکنش گرمازا بوده و افزایش گرما، به صورت جزئی سبب واجذب یون سرب (II) و در نتیجه کاهش بازده حذف شده است.

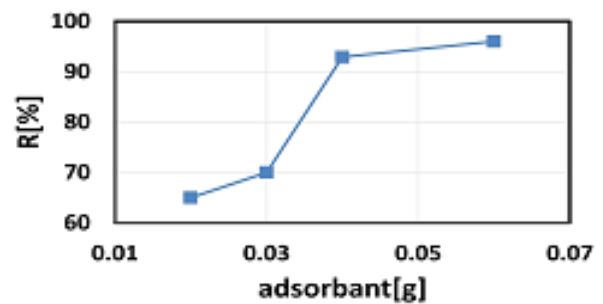


شکل ۸: اثر دما بر تغییرات درصد حذف یون سرب (II) با نانوجندسازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub>

برای رعایت صرفه اقتصادی، مقدار ۰/۰۴ گرم به‌عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ۵: اثر زمان تماس بر راندمان حذف یون سرب (II)



شکل ۶: اثر مقدار نانو کامپوزیت PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> بر تغییرات درصد حذف یون سرب (II).

### ۳-۴- بررسی اثر pH

یکی از عوامل بسیار تأثیرگذار بر بازده حذف یون، pH محلول است. براساس pH و غلظت اولیه، گونه‌های متفاوتی از  $Pb^{2+}$  در آب وجود دارد. در pH‌های پایین، بیش از ۹۸٪  $Pb^{2+}$  به صورت یون آزاد وجود دارد. در pH‌های بالاتر از ۸، یون  $Pb^{2+}$  با گروه‌های هیدروکسیل تشکیل کمپلکس خواهد داد. دو سازوکار برای جذب  $Pb^{2+}$  بر نانوجاذب ساخته شده، می‌توان در نظر گرفت. یکی آنکه جذب‌شونده با گروه‌های عاملی نانوجاذب کثوردینه شده و تشکیل کمپلکس دهد. این پدیده به شدت تحت تأثیر pH قرار دارد. دیگری جذب سطحی است که پدیده‌ای فیزیکی بوده و به سطح ویژه و تخلخل جاذب وابسته است [۳۹]. نانوجندسازه MgO/TiO<sub>2</sub> به دلیل ابعاد ذرات، دارای سطح ویژه بالایی است. تثبیت نانوجاذب بر الکتروگرافیتی و تشکیل فیلم PANI@MgO/TiO<sub>2</sub>، به احتمال سطح ویژه را تا حدودی، کاهش می‌دهد. بنابراین، سازوکار کثوردینانسیون نقش مهمی در این پژوهش ایفا خواهد کرد. در pH‌های پایین، بین  $H^+$  و یون‌های فلز رقابت شدیدی وجود داشته و  $H^+$  با گروه‌های عاملی

## ۳-۷ بررسی توانایی نانوجاذب سنتز شده در حذف یون سرب (II) در بافت‌های پیچیده

به منظور بررسی توانایی نانوجاذب سنتز شده در حذف یون‌های سرب (II) از نمونه‌های با بافت پیچیده، سه نمونه آب چاه دانشگاه علوم و تحقیقات (S.۱)، چشمه چالوس (S.۲) و رودخانه فرحزاد (S.۳) انتخاب و فرایند حذف در شرایط بهینه انجام شد. نتایج در جدول ۳ نشان می‌دهد که بازده حذف حتی در نمونه‌هایی با بافت پیچیده مناسب و قابل توجه است. این امر نشان دهنده توانایی و گزینش پذیری نانوجاذب سنتز شده است. قابلیت کاربرد آن در تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب و پساب کارخانه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۳: نتایج حذف یون سرب (II) با نانوجاذب سنتز شده PANI/MgO/TiO<sub>2</sub> در بافت‌های پیچیده

R[%]	سرب باقی مانده پس از تماس با جاذب (μg)	مقدار سرب اضافه شده (μg)	نمونه
-	N.D*	-	S.۱
۹۶/۰	۲/۴۰	۶۰	S.۱
-	N.D	-	S.۲
۹۳/۲	۴/۰۸	۶۰	S.۲
-	N.D	-	S.۳
۹۲/۷	۴/۳۸	۶۰	S.۳

\*No Detection

## ۳-۹- بررسی هم‌دماهای جذب

هم‌دماهای جذب لانگمویر و فروندلیش برای تجزیه و تحلیل داده‌های جذب مورد استفاده قرار گرفتند. در مدل لانگمویر فرض بر این است که جذب در مکان‌های همگن مشخصی از جاذب انجام می‌شود. مدل خطی جذب لانگمویر در معادله (۲) نشان داده شده است.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{b \cdot q_m}\right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

$q_e$  مقدار یون جذب شده بر اساس میلی‌گرم بر گرم جاذب،  $q_m$  بیشترین ظرفیت جذب،  $b$  ثابت انرژی جذب، و  $C_e$  غلظت تعادلی یون  $Pb^{2+}$  پس از تماس با جاذب است. در شکل ۹ مقدار  $\frac{1}{q_e}$

مطابق نتایج حاصله، مقدار بهینه عوامل مؤثر در حذف برای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، pH در گستره ۴ تا ۵، مقدار جاذب ۰/۰۶ گرم و زمان جذب ۱۵ دقیقه به دست آمد. در این شرایط ظرفیت جذب برابر با ۴۸/۵ mg<sub>ion</sub>/g<sub>adsorb</sub> به دست آمد.

## ۳-۶ بررسی کارایی روش پیشنهادی تکرارپذیری روش

تکرارپذیری روش یکی از مهم‌ترین پارامترهای ارزیابی است. بنابراین، در شرایط بهینه به دست آمده، حذف یون سرب (II) با نانوجاذب سنتز شده PANI/MgO/TiO<sub>2</sub> چهار مرتبه تکرار و نتایج در جدول ۱ آورده شده است. مقدار انحراف معیار نسبی برابر با ۱/۳۵٪ به دست آمد.

جدول ۱: نتایج بدست آمده از تکرارپذیری روش حذف یون سرب (II) در شرایط بهینه

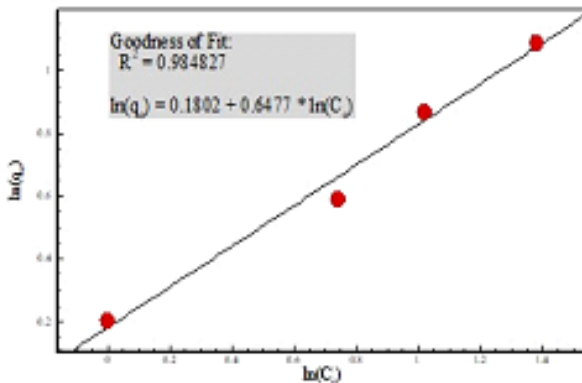
نمونه	درصد حذف	مقدار سرب باقی مانده در محلول (mg)
۱	۹۷	۰/۰۶
۲	۹۴	۰/۱۲
۳	۹۶	۰/۰۸
۴	۹۵	۰/۱

## ۳-۸- اثر یون‌های مزاحم

در شرایط بهینه به دست آمده، اثر یون‌های مزاحم  $K^+$ ،  $Na^+$ ،  $Mg^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  با نسبت مولی ۱۰۰ برابر نسبت به یون سرب (II) بررسی شد. نتایج در جدول ۲ آورده شده و مقادیر درصد بازده برای حذف  $Pb^{2+}$  به ترتیب برابر با ۹۸، ۹۵، ۹۵ و ۹۴-به دست آمد. تأثیر یون‌های مزاحم بر بازده حذف کمتر از ۳ درصد است. چنانچه بازده حذف در حضور یون‌های مزاحم  $\pm 5\%$  تغییر داشته باشد، مزاحمت در نظر گرفته نمی‌شود. بنابراین، می‌توان ادعان کرد که یون‌های دیگر در فرایند حذف تأثیرگذار نخواهند بود.

جدول ۲: بازده حذف یون سرب (II) با نانوجاذب سنتز شده PANI/MgO/TiO<sub>2</sub> در حضور یون‌های مزاحم

Cu <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	یون مزاحم نسبت مولی
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	R در حضور یون مزاحم [%]
۹۴	۹۵	۹۵	۹۸	R در شرایط بهینه [%]
+۳	+۲	+۲	+۱	اختلاف



شکل ۱۰: هم‌دما فروندلیش برای حذف یون سرب (II)

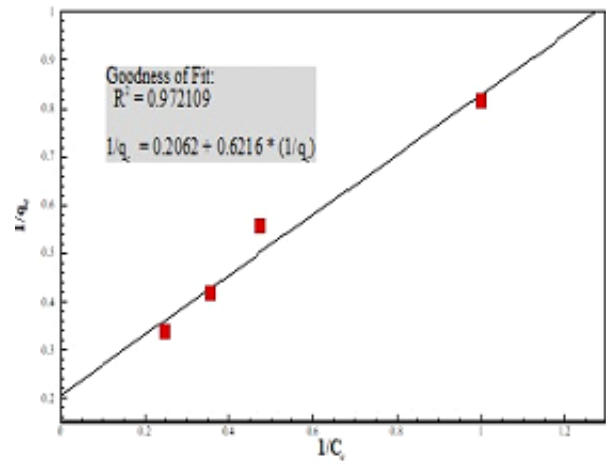
ثابت‌های هم‌دماهای جذب لانگمویر و فروندلیش، طبق نتایج حاصله محاسبه و در جدول ۴ آورده شده است. ضریب همبستگی برای هم‌دما لانگمویر و فروندلیش به ترتیب برابر با ۰/۹۷۲۱ و ۰/۹۸۴۸ است. همچنین،  $\bar{R}_L$  بین صفر و یک قرار دارد و نشان دهنده آن است که جذب یون سرب (II) با نانوچندسازه سنتز شده از شرایط مطلوبی برخوردار است. بنابراین، می‌توان گفت که به‌طور تقریبی نتایج با هر دو مدل هم‌دما لانگمویر و فروندلیش مطابقت دارد.

جدول ۴: ثابت‌های هم‌دماهای لانگمویر و فروندلیش برای حذف یون سرب (II)

مقدار	پارامتر	ایزوترم
۱/۵۴۳۹	n	فروندلیش
۱/۱۹۷۴	K	
۰/۹۸۴۸۲۷	R <sup>2</sup>	
۴/۸۴۹۷	q <sub>max</sub>	لانگمویر
۰/۳۳۱۷	b	
۰/۰۰۲۵	$\bar{R}_L$	
۰/۹۷۲۱	R <sup>2</sup>	

نتایج به‌دست آمده از پژوهش حاضر با سایر مقالات مشابه مقایسه و مشخص شد، نه تنها ظرفیت جذب به‌دست آمده برای یون‌های سرب (II) در این مطالعه بیش از مقادیر به‌دست آمده با سایر نانوجاذب‌ها است بلکه از لحاظ دما و زمان بهینه نیز مناسب‌تر بوده و روش پیشنهادی را از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه می‌کند (جدول ۵). این امر می‌تواند به دلیل ایجاد ارتباط قوی بین یون‌های سرب (II) با نانوچندسازه سنتز شده باشد و کاربرد عملی آن را بیش از پیش تأیید می‌کند.

برحسب  $\frac{1}{C_e}$  نشان داده شده است. مطابق شکل مقادیر شیب و عرض از مبدأ مدل جذب سطحی لانگمویر به ترتیب برابر با ۰/۶۲۱۶ و ۰/۲۰۶۲ به دست آمد.



شکل ۹: هم‌دما لانگمویر برای حذف یون سرب (II)

برای تعیین تبعیت جذب از معادله لانگمویر، از  $R_L$  طبق معادله (۳) استفاده می‌شود.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

$R_L$  یک عدد بدون بعد بوده و چنانچه بین ۰ تا ۱ باشد، جذب مطلوب است.

هم‌دما فروندلیش، یک معادله تجربی بر پایه توزیع نمایی مکان‌ها و انرژی‌های جذبی است. مطابق با این مدل جذب به‌صورت چندلایه و ناهمگن بر سطح جاذب اتفاق می‌افتد. رابطه (۴) نشان دهنده معادله خطی هم‌دما فروندلیش است.

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (4)$$

در این معادله  $K_f$  ثابت هم‌دما جذبی نسبت به انرژی پیوند و n شدت جذب است. در نمودار لگاریتمی نشان داده شده در شکل ۱۰ مقادیر شیب و عرض از مبدأ مدل جذب سطحی فروندلیش به ترتیب برابر با ۰/۶۴۷۷ و ۰/۱۸۰۲ است.



جدول ۵: مقایسه نتایج بهینه‌سازی شده با پژوهش‌های انجام شده

مقادیر بهینه				
مرجع	pH	ظرفیت جذب (mg/g)	زمان (دقیقه)	دما (°C)
[۳۴]	۳	۲۱/۰۵	۳۰	۲۵
[۴۰]	۶	۹/۱۴	۶۰	۲۵
[۴۱]	-	۱۷/۵۶	۵۰۰	۲۵
[۴۲]	۵	۶/۵۳	۴۵	۲۵
[۴۳]	۶	۲۵	-	۲۵
[۴۴]	-	۱۰۹/۸	۶۰۰	۲۵
[۴۵]	۵	۱۸/۳۰	۳۰	۳۰
کار حاضر	۴-۵	۴۸/۵	۱۵	۲۵

پوشش داده شده با نانوجاذب PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> (معادل ۰/۰۶ گرم نانو چندسازه) است. در شرایط بهینه بازده حذف حدود ۹۷٪ به دست آمد. قابل توجه است به دلیل تثبیت نانوجاذب بر سطح توسط پلی‌آنیلین، از پراکنده شدن نانوجاذب در محلول‌های نمونه ممانعت به عمل آمده و در نتیجه پس از تکمیل فرایند حذف، فقط با خروج فیلم نانوجاذب ساخته شده از محلول نمونه و بدون صرف هیچ گونه انرژی اضافی، می‌توان تمامی نانوجاذب را از محیط عمل خارج ساخت.

حضور یون‌های مزاحم در روند جذب اختلالی ایجاد نکرد و تکرارپذیری روش پیشنهادی مناسب و مقدار انحراف معیار ۱/۳۵٪ به دست آمد. این نانوجاذب، در نمونه‌های با بافت پیچیده نیز به خوبی عمل کرده و قابلیت جذب سطحی یون سرب (II) در مقادیر ناچیز را دارا است. نتایج همخوانی مناسبی با هر دو معادله لانگمویر و فروندلیش دارد.

## مراجع

- [1] R. Ahmad, A. Mirza, "Sequestration of heavy metal ions by Methionine modified bentonite/Alginate (Meth-bent/Alg): A bionanocomposite," *Groundwater for Sustainable Development*, 1, 50-58, 2015.
- [2] S. Samadi, F. Khalilian, A. Tabatabaee, "Synthesis, characterization and application of Cu-TiO<sub>2</sub>/chitosan nanocomposite thin film for the removal of some heavy metals from aquatic media," *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 4:84, 2014.
- [3] E.N. Zare, A. Motahari, M. Sillanpää, "Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review," *Environmental Research*, 162, 173-195, 2018.
- [4] Y. Bulut, Z. Tez "Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption," *Journal of Environmental Sciences*, 19(2), 160-166, 2007.
- [5] A. Demirbas, "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review," *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), 220-229, 2008.

## ۴- نتیجه‌گیری

در چند دهه‌ی اخیر، نانوجاذب‌ها به دلیل سطح ویژه زیاد و بازده بالا در حذف فلزات سنگین بسیار مورد توجه واقع شده و پژوهش‌های گسترده‌ای در این زمینه انجام شده است. بزرگ‌ترین مشکل در کاربرد عملی آن‌ها، جداسازی این نانوذرات پس از فرایند حذف از آب است. چرا که ابعاد کوچک و وزن بسیار کم آن‌ها سبب می‌شود که فقط با کمک دستگاه گریزانه با دور بالا، جداسازی مناسب انجام شود.

در این پژوهش، برای ارائه روشی کارآمد، سریع و به‌نسبت مقرون به‌صرفه، ابتدا نانوجاذب‌سازه TiO<sub>2</sub>/MgO به روش سل-ژل تهیه و سپس، برای نخستین بار برای تثبیت نانوجاذب‌سازه و جلوگیری از پراکندگی آن در نمونه‌های آبی، با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای و با کمک آنیلین، الکتروستتیز فیلم نازک PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> بر بسترهای گرافیتی انجام شد. ریزساختار فیلم نانوجاذب‌سازه ساخته شده با استفاده از روش‌های FT-IR، EDS، FESSEM و XRD مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، توانایی نانوجاذب‌سازه PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> در ارتباط با حذف یون سرب (II) از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت و عوامل مؤثر بر حذف بهینه‌سازی شد. نتایج نشان داد که شرایط بهینه برای انجام جذب، دمای ۲۵ درجه سلسیوس، طی زمان ۱۵ دقیقه، در گستره pH ۴ تا ۵ با استفاده از ۲۵ عدد الکتروگرافیتی

- composite,” *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 248-254, 2010.
- [15] Y.L. Min, T. Wang, Y.G. Zhang, Y.C. Chen, “The synthesis of poly (p-phenylenediamine) microstructures without oxidant and their effective adsorption of lead ions,” *Journal of Materials Chemistry*, 21(18), 6683-6689, 2011.
- [16] J. Han, J. Dai, R. Guo, “Highly efficient adsorbents of poly (o-phenylenediamine) solid and hollow sub-microspheres towards lead ions: a comparative study,” *Journal of colloid and interface science*, 356(2), 749-756, 2011.
- [17] L. Chai, T. Wang, L. Zhang, H. Wang, W. Yang, S. Dai, Y. Meng, X. Li, “A Cu-m-phenylenediamine complex induced route to fabricate poly(m-phenylenediamine)/reduced graphene oxide hydrogel and its adsorption application,” *Carbon*, 81, 748-757, 2015.
- [18] G. Sharma, D. Pathania, M. Naushad, “Preparation, characterization, and ion exchange behavior of nanocomposite polyaniline zirconium(IV) selenotungstophosphate for the separation of toxic metal ions,” *Ionics*, 21(4), 1045–1055, 2015.
- [19] M. M. Lakouraj, E. N. Zare, P. N. Moghadam, “Synthesis of Novel Conductive Poly(p - phenylenediamine)/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite via Emulsion Polymerization and Investigation of Antioxidant Activity,” *Advances in Polymer Technology*, 33(1), 21385, 2014.
- [20] L. Ai, J. Jiang, R. Zhang, “Uniform polyaniline microspheres: A novel adsorbent for dye removal from aqueous solution,” *Synthetic Metals*, 160(7-8), 762-767, 2010.
- [21] J. Wang, B. Deng, H. Chen, X. Wang, J. Zheng, “Removal of Aqueous Hg(II) by Polyaniline: Sorption Characteristics and Mechanisms,” *Environmental Science & Technology*, 43(14), 5223-5228, 2009.
- [22] J. Wang, K. Zhang, L. Zhao, “Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids,” *Chemical Engineering Journal*, 239, 123-131, 2014.
- [6] M.M. Lakouraj, F. Hasanzadeh, E. N. Zare, “Nanogel and super-paramagnetic nanocomposite of thiocalix [4] arene functionalized chitosan: synthesis, characterization and heavy metal sorption,” *Iranian Polymer Journal*, 23(12), 933–945, 2014.
- [7] M.M. Lakouraj, F. Mojerlou, E.N. Zare, “Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions,” *Carbohydrate polymers*, 106, 34-41, 2014.
- [8] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, “Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, 317-331, 2012.
- [9] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), 70-80, 2010.
- [10] E.N. Zare, M.M. Lakouraj, P.N. Moghadam, R. Hasanzadeh, “Novel conducting nanocomposite based on polypyrrole and modified poly(styrene-alt -maleic anhydride) via emulsion polymerization: Synthesis, Characterization, Antioxidant, and heavy metal sorbent activity,” *Polymer Composites*, 36(1), 138-144, 2015.
- [11] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review,” *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184, 2014.
- [12] E.N. Zare, M.M. Lakouraj, A. Ramezani, “Efficient sorption of Pb (II) from an aqueous solution using a poly (aniline-co-3-aminobenzoic acid)-based magnetic core-shell nanocomposite,” *40(3)*, 2521-2529, 2016.
- [13] N.M. Mahmoodi, F. Najafi, A. Neshat, “Poly (amidoamine-co-acrylic acid) copolymer: Synthesis, characterization and dye removal ability,” *Industrial Crops and Products*, 42, 119-125, 2013.
- [14] M.R. Samani, S.M. Borghei, A. Olad, M.J. Chaichi, “Removal of chromium from aqueous solution using polyaniline-poly ethylene glycol

Chemical Engineering Journal, 173(1), 171-177, 2011.

[32] S. Nizamuddin, M.T.H Siddiqui, N. M. Mubarak, H. A. Baloch, E. C. Abdullah, S. A. Mazari, G.J. Griffin, M. P. Srinivasan, A. Tanksale, "Iron Oxide Nanomaterials For The Removal Of Heavy Metals And Dyes From Wastewater," *Nanoscale Materials in Water Purification: Micro and Nano Technologies*, 447-472, 2019.

[33] R. Ahmad, R. Kumar, "Conducting Polyaniline/Iron Oxide Composite: A Novel Adsorbent for the Removal of Amido Black 10B," *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(9), 3489-3493, 2010.

[34] R. Khalili, H. Eisazadeh, "Preparation and Characterization of Polyaniline/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite and its Application to Removal of Pb (II) from Aqueous Media," *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications*, 27(2), 239-246, 2014.

[35] K. Pandiselvi, A. Manikumar, S. Thambidurai, "Synthesis of novel polyaniline/MgO composite for enhanced adsorption of reactive dye," *Journal of Applied Polymer Science*, 131(9), 40210, 2014.

[36] M. L. Mota, A. Carrillo, A. J. Verdugo, A. Olivas, J. M. Guerrero, E. C. De la Cruz, N. N. Ramírez, "Synthesis and Novel Purification Process of PANI and PANI/AgNPs Composite," *Molecules*, 24(8), 1621, 2019.

[37] M. Tanzifi, K. Karimipour, M. Najafifard, S. Mirchenari, "Removal of Congo Red Anionic Dye from Aqueous Solution Using Polyaniline/TiO<sub>2</sub> and Polypyrrole/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites: Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies," *International Journal of Engineering Transactions C: Aspects*, 29(12), 1659-1669, 2016.

[38] N. Wang, J. Feng, J. Chen, J. Wang, W. Yan, "Adsorption mechanism of phosphate by polyaniline/TiO<sub>2</sub> composite from wastewater," *Chemical Engineering Journal*, 316, 33-40, 2017.

[39] S. E. Elaigwu, V. Rocher, G. Kyriakou, G. M. Greenway, "Removal of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of

[23] R. Ansari, F. Raofie, "Removal of Mercuric Ion from Aqueous Solutions Using Sawdust Coated by Polyaniline," *Journal of Chemistry*, 3(1), 35-43, 2006.

[24] M. Ghorbani, H. Eisazadeh, "Removal of COD, color, anions and heavy metals from cotton textile wastewater by using polyaniline and polypyrrole nanocomposites coated on rice husk ash," *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 1-7, 2013.

[25] V. Janaki, B.T. Oh, K. Shanthi, K.J. Lee, A. K. Ramasamy, S.K. Kannan, "Polyaniline/chitosan composite: an eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution," *Synthetic Metals*, 162, 974-980, 2012.

[26] V. Janaki, K. Vijayaraghavan, B.T. Oh, K.J. Lee, K. Muthuchelian, A.K. Ramasamy, S.K. Kannan, "Starch/polyaniline nanocomposite for enhanced removal of reactive dyes from synthetic effluent," *Carbohydrate Polymers*, 90(4), 1437-1444, 2012.

[27] E.N. Zare, M.M. Lakouraj, "Biodegradable polyaniline/dextrin conductive nanocomposites: synthesis, characterization, and study of antioxidant activity and sorption of heavy metal ions," *Iranian Polymer Journal*, 23(4), 257-266, 2014.

[28] T.S. Najim, A.J. Salim, "Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr (VI) and phosphate ions removal from aqueous solution," *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2), S3459-S3467, 2017.

[29] S. Samadi, A. Parsa, A. Hadian, A. Partoyi Motlagh, S. A. Zakaria, "Removal Cu(II) and Pb(II) Ions by Modified Bentonite with Nd-TiO<sub>2</sub> and Some Organic Polymers," *Nanoscale*, 5(1), 1-12, 2018..

[30] R. Karthik, S. Meenakshi, "Adsorption study on removal of Cr(VI) ions by polyaniline composite," *Desalination and Water Treatment*, 54(11), 3083-3093, 2015.

[31] J. Wang, X. Han, H. Ma, Y. Ji, L. Bi, "Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution on polyaniline/attapulgitite composite,"

Prosopis africana shell,” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(5), 3467-34-73, 2014.

[40] R. Karthik, S. Meenakshi, “Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution using polyaniline grafted chitosan,” Chemical Engineering Journal, 263, 168-177, 2015.

[41] N. Moazezi, M. Baghdadi, M. A. Hickner, M. A. Moosavian, “Modeling and Experimental Evaluation of Ni (II) and Pb (II) Sorption from Aqueous Solutions Using a Polyaniline/CoFeC6N6 Nanocomposite,” Journal of Chemical & Engineering Data, 63(3), 741-750, 2018.

[42] T. Teklu, L.M. Wangatia, E. Alemayehu, “Removal of Pb (II) from aqueous media using adsorption onto polyaniline coated sisal fibers,” Journal of Vinyl and Additive Technology, 25(2), 189-197, 2019.

[43] E. Sahmetlioglu, E. Yilmaz, E. Aktas, M. Soylak, “Polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composite for the solid phase extraction of lead (II) in water samples,” Talanta, 119, 447-451, 2014.

[44] C.W. Lim, K. Song, S. H. Kim, “Synthesis of PPy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction,” Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18(1), 24-28, 2012.

[45] F. Kanwal, R. Rehman, J. Anwar. M. Saeed, “Removal of Lead (II) from Water by Adsorption on Novel Composites of Polyaniline with Maize Bran, Wheat Bran and Rice Bran,” Asian Journal of Chemistry, 25(5), 2399-2404, 2013.



# Electrosynthesis of PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite film by Cyclic voltammetry method and investigation of its ability to remove of heavy metals ion from aquatic media

Behrokh Varshosaz<sup>1</sup>, Susan Samadi<sup>2,\*</sup>, Ali Mazlumifar<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Iran

<sup>2</sup> Department of Chemistry, College of Basic Science Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre Rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

**Abstract:** In this paper, preparing process of the PANI@MgO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film and its application as a lead (II) ion adsorbent from aqueous solutions is reported. The MgO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite was synthesized by sol-gel method. In order to prevent the dispersion of synthesized nanocomposite in the environment, the PANI @MgO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film was prepared using a cyclic voltammetry in a phosphoric acid and potassium chloride medium at a concentration of 0.5 M as a carrier electrolyte on a graphite electrode in the potential range of -0.2 to 1 volt. Various methods were used to identify the microstructure of resulting film. The XRD pattern confirmed the presence of magnesium oxide and crystallized titanium dioxide in the nanocomposite. The FESEM image showed that the nanocomposite was formed in a uniform spherical form with an average diameter of 61nm. The EDX analysis confirmed the presence of magnesium, titanium and oxygen elements. The FT-IR spectra showed the expected fine structure. The prepared nanocomposite film was used to remove lead (II) ion from aqueous solution and the factors affecting removal were optimized. Temperature of 25°C, 15 min contact time, pH range of 4 to 5, and nano-adsorbent amount 0.066g were obtained as optimal conditions for removal of Pb<sup>2+</sup> ion. In these conditions, the sorption capacity was 48.5 mg/g sorbent. Also, the study revealed that the presence of interference ions doesn't affect on removal process and the ability of nano-adsorbent in the samples with complex matrix is significant. The study of nano-sorption isotherms showed that the equilibrium results are consistent with the Langmuir and Freundlich equations.

**Keywords:** Nanocomposite, Removal, Lead (II), Magnesium oxide, Polyaniline, Titania