



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>



Research Article

Synthesis and Investigation of Polypyrrole / Pomegranate Peel Powder Composites and Application for Removal of Heavy Metals from Water

Shahryar Pashaei^{a,*}, Soleyman Hosseinzadeh^b

^aDepartment of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

^bDepartment of Chemical Engineering, Payame Noor University, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 26/Dec/2021

Revised: 11/Aug/2022

Accepted: 19/Nov/2022

Keywords:

Pomegranate peel powder, adsorption studies, polypyrrole, X-ray photoelectron (XPS),

ABSTRACT

In this study, polypyrrole (PPy) and polypyrrole / pomegranate peel powder (PPy / PPP) composites were prepared by oxidative polymerization of pyrrole. The effects of pomegranate peel powder on polypyrrole and its composites were investigated. The structure of polypyrrole (PPy) and polypyrrole / pomegranate peel powder composites was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermo gravimetric analysis (TGA) and FTIR. Scanning electron microscopy has shown the shape of pomegranate peel powder spherical and their average size about 15-20 micrometers. The thermal properties and thermal degradation of polypyrrole and its composites were studied by using thermogravimetric analysis (TGA). In this study, for adsorption of nickel (II) from aqueous solution by polypyrrole and polypyrrole / pomegranate peel powder composites, the indicators affecting of adsorption process such as pH, adsorbent, contact time and initial concentration of nickel ions have been investigated and optimized. Langmuir and Freundlich isotherms were used for investigate the adsorption mechanism. Experimental data showed that the adsorption of nickel ions increases with increasing the initial concentration of this ion in solution. The results also showed that more than 83% of the adsorption capacity of nickel ions in the samples can be achieved in approximately 60 minutes of adsorption.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.25588.2035>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Chemistry Payame Noor University. E-mail address: shahryarpashaei@pnu.ac.ir
How to cite this article: Pashaei, S., & Hosseinzadeh, S. (2023). Synthesis and investigation of polypyrrole/pomegranate peel powder composites and application for removal of heavy metals from water. *Applied Chemistry*, 18(68), 63-82. (in Persian)

سنتز و بررسی کامپوزیت های پلی پیرول / پودر پوست انارو کاربرد آن برای حذف فلزات سنگین از آب

شهریار پاشایی^{۱*}، سلیمان حسین زاده^۲

^۱ گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۸/۲۸

تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۵/۲۰

تاریخ دریافت: ۰۰/۱۰/۰۵

چکیده

در این مطالعه پلی پیرول (PPy) و کامپوزیت های پلی پیرول / پودر پوست انار (Pomegranate peel powder) (PPy/PPP) از طریق پلیمریزاسیون اکسیداتیو پیرول تهیه شد و اثرات پودر پوست انار بر روی پلی پیرول و کامپوزیت های آن بررسی شد. ساختار پلی پیرول (PPy) و کامپوزیت های پلی پیرول / پودر پوست انار به وسیله طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) و روش آنالیز گرماوزنی (TGA) و طیف سنجی زیرقرمز (IR) شناسایی شد. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، شکل پودر پوست انار را کروی و اندازه متوسط آنها را در حدود ۱۵-۲۰ میکرومتر نشان داده است. خواص گرمایی و تخریب حرارتی پلی پیرول و کامپوزیت های آن با استفاده از آنالیز گرما وزن سنجی (TGA) مطالعه شد. در این پژوهش، برای جذب سطحی نیکل (II) از محلول آبی به وسیله پلی پیرول و کامپوزیت پلی پیرول / پودر پوست انار، شاخصهای موثر بر فرآیند جذب مانند pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه یون نیکل بررسی و بهینه شده است. میزان توانایی کامپوزیت ها در جذب فلزات سنگین با یکدیگر مقایسه شد. و به منظور بررسی مکانیسم جذب نیز از هم دماهای لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. داده های تجربی نشان داد، جذب سطحی یون نیکل با افزایش غلظت اولیه این یون در محلول افزایش می یابد. همچنین نتایج مشخص کرد، بیش از ۸۳٪ ظرفیت جذب یون نیکل، نمونه ها تقریباً در ۶۰ دقیقه اولیه جذب قابل دست یابی است.

کلمات کلیدی: پودر پوست انار، مطالعات جذب، پلی پیرول، فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS).

۱- مقدمه

آلودگی آب به وسیله یون های فلزات سنگین به طور فزاینده ای در حال تبدیل شدن به مشکل محیطی به دلیل سمیت بالای برخی از این عناصر می باشد. و تمایل آنها برای تجمع از طریق زنجیره غذایی، بر همه موجودات زنده در یک سیستم زیست محیطی تأثیر می گذارد (U. Kumar & Bandyopadhyay, 2006). به طور معمول، آلودگی اصلی بیشتر ناشی از منابع انسانی، از جمله فعالیت های مربوط به متالورژی، معدن، دباغی، پالایشگاه ها، تولید باتری، نقاشی و کشاورزی می باشد (Kong et al., 2011). در بین یونهای فلزات سنگین، مس (II)، جیوه (II)، سرب (II)، کروم (III)، کروم (VI)، کادمیم (II)، روی (II)، نیکل (II) و کبالت (II) از این نظر مورد توجه ویژه قرار گرفته اند (Ghorbani & Eisazadeh, 2012; Kobya, Demirbas, Senturk, & Ince, 2005). پوست انار یک پوست مایل به قرمز از میوه انار است که غالباً به

عنوان مواد زاید دور ریخته می شود ((Singh, Chidambara Murthy, & Jayaprakasha, 2002). این یک منبع غنی از مواد پلی فنول ها، که عمدتاً ترکیبات الایگیتانین ها و اسید الایژیک ها برای آنتی اکسیدان ها و مواد نگهدارنده در آنها وجود دارند ((Li et al., 2006). ضایعات محصولات کشاورزی که حاوی ترکیبات مانند لیگین ها و مشتقات حاوی پلی فنل ها، به دلیل مقرون به صرفه بودن، سهولت در سنتز، غیر سمی بودن، مساحت سطح ویژه بالا و تخریب پذیری زیستی، در جامعه علمی مورد توجه بسیاری قرار گرفته است (Biswal, Banerjee, Deo, & Ogale, 2013; Mi, Wang, Fan, Qu, & Li, 2012; Wahid, Puthusseri, Phase, & Ogale, 2014). مواد زائد شامل ضایعات کشاورزی، استخوان های حیوانات، ابریشم، ضایعات مواد غذایی، به عنوان یک ماده بالقوه کربنی مورد مطالعه قرار گرفته است (R. Kumar, Varshney, Kar, & Dasgupta, 2018). از آنجا که، ایران اولین تولیدکننده بزرگ انار در جهان است که مقادیر زیادی پوست انار را به عنوان مواد زائد تولید می کند، به همین دلیل این پوست انار می تواند به عنوان فیلر در تکنولوژی کامپوزیت استفاده کنند. اخیراً پاشایی و همکارانش از کامپوزیت های سبز پلی اورتان برای حذف فلزات سنگین از پساب آب استفاده کردند (Pashaei & Hosseinzadeh, 2018). در سالهای گذشته، تحقیقات قابل توجهی روی پلیمرهایی رسانا مانند پلی پیروول (PPY)، پلی آنیلین، و پلی اتیلن دی اکسی تیوفن انجام شده است. ماتریس پلی پیروول، به دلیل پایداری کمتر در برابر عوامل محیطی و خواص فیزیکی و مکانیکی پایین، استفاده از آن مشکل می باشد. بنابراین در چنین سناریویی، ترکیب پودر پوست انار با ماتریس پلی پیروول اثبات می کند روشی بسیار مؤثر در بهبود هدایت الکتریکی، پایداری گرمایی و خواص فیزیکی و مکانیکی پلی پیروول است. علاوه بر این، سطح بسیار قابل دسترسی و شارژ بالای ناشی از اتصال پیوند هیدروژنی بین پودر پوست انار و ماتریس پلیمر منجر به بهبود جذب فلزات سنگین از آب می شود ((Cheng et al., 2016). اخیراً، کامپوزیتهای سه گانه نیز به دلیل خاصیت منحصر به فرد خود در بهبود هم افزایی عملکرد مواد، مورد توجه محققان قرار گرفته ان (Pashaei & Hosseinzadeh, 2017; Pashaei, Hosseinzadeh, & Syed, 2017; Pashaei, Siddaramaiah, & Syed, 2011).

در کار حاضر، کامپوزیت های پلی پیروول و پودر پوست انار با در صد های وزنی مختلف و مشخص سنتز شده و کاربرد آن برای حذف فلزات سنگین از آب و با استفاده از دو مدل لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد. اعتقاد بر این است که پوست انار به عنوان یک منبع غنی از ضایعات کشاورزی، قابل دسترسی، ارزان و تخریب پذیر در محیط و به عنوان یک پیش ساز کربن (کربن فعال) استفاده می شود. با این وجود، پیوندهای گروههای فنلی در پوست انار با ماتریس پلیمر پیش بینی می شود، که ممکن است خصوصیات رئولوژیکی اصلی آنها مانند ویسکوزیته، کشش و استحکام کامپوزیت را تغییر دهد. در این کار تحقیقی عوامل جذب، از جمله تأثیر غلظت یون اولیه، PH، زمان حذف و دوز جذب بر جذب نیکل (II) توسط پلی پیروول

و پودر پوست انار مورد بررسی قرار گرفت. هدف اصلی این کار برای یافتن شرایط بهینه برای حذف یون های نیکل با استفاده از پلی پیرول و کامپوزیت های آن از محلول آبی می باشد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پیرول که یک ترکیب آروماتیک بوده و از شرکت مرک تهیه شد. N - متیل پیرولیدون، اتانول، آمونیوم پرسولفات ۹۸٪، اسید کلریدریک ۳۷٪، آمونیاک ۲۵٪، متانول (فلوکا)، استون (فلوکا)، از شرکت سیگما آلدریج تهیه شدند. تکپار پیرول پیش از مصرف دوبار تقطیر شد.

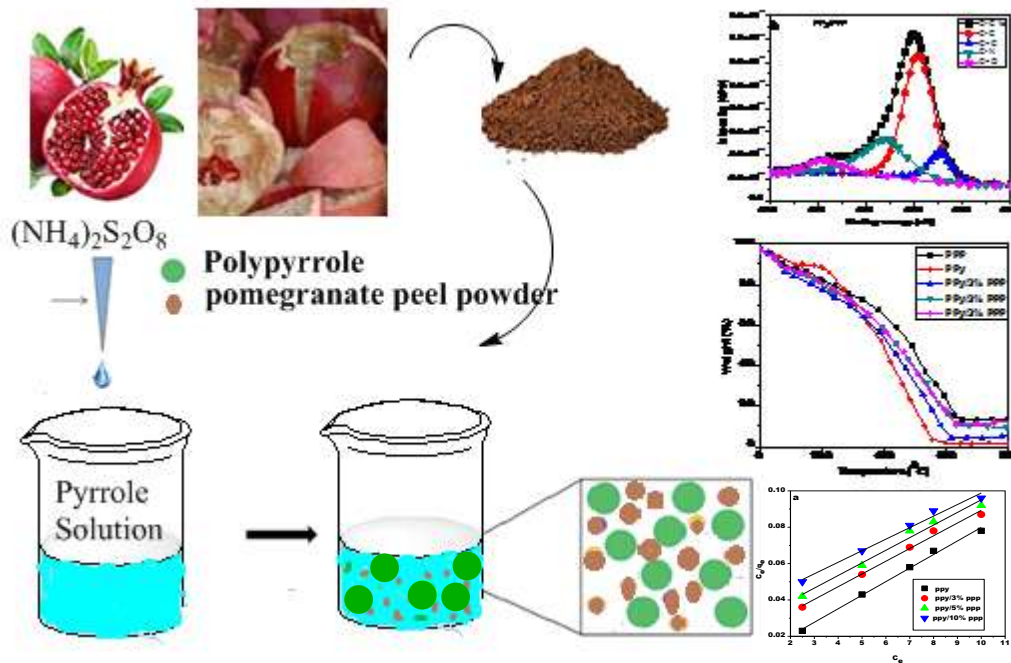
۲-۲- تهیه پودر پوست انار

پودر پوست انار (PPP) مطابق روش شیبان و همکارانش به طور خلاصه به روش زیر تهیه شد (Shiban, Al-Otaibi, & Al-Zoreky, 2012). پوست انار از دانه های انار جدا شده و کاملاً با آب مقطر شسته و به مدت ۵ روز در سایه خشک شدند و بعد از آن به کمک آسیاب به صورت پودر در آمدند. پودر پوست انار با اتانول و آب مقطر به نسبت ۴۰:۶۰ با هم مخلوط شده و به طور مداوم به مدت یک ساعت به هم زده شد. سپس به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۳۵۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد.

۲-۳- تهیه پلی پیرول و کامپوزیت های سبز پلی پیرول / پودر پوست انار

۴/۶ میلی لیتر از پیرول تقطیر شده را در ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱/۷ مولار در ظرف واکنش ریخته و به مدت ۳۰ دقیقه حل شد، ظرف واکنش را در مخلوط یخ و نمک کلرید سدیم در دمای ۳ الی -۵ درجه سانتیگراد قرار داده شد. سپس با در صد های مختلف (۵، ۳، ۰، ۱۰ درصد وزنی) از پودر پوست انار به محلول پیرول افزوده شد و ۳۰ دقیقه در اولتراسونیک قرار داده که محلول کاملاً بهم بخورد تا یکنواخت شود. سپس ۱۱/۶ گرم محلول آمونیوم پرسولفات به عنوان اکسید کننده و آغازگر واکنش پلیمریزاسیون در ۵۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱/۷ مولار حل شد و به تدریج در مدت ۲ ساعت به محلول پیرول، تحت گاز نیتروژن افزوده شد و محلول واکنش در دمای ۳- درجه سانتی گراد با همزن مغناطیسی بهم زده شد. بعد از افزودن تمام محلول آمونیوم پرسولفات محلول ۱۲ ساعت تحت گاز نیتروژن باقی ماند پس از این مدت محتویات ظرف که شامل رسوب سیاه پلی پیرول می باشد توسط قیف بوختر صاف شد. رسوب پلی پیرول باقیمانده بر روی کاغذ صافی چندین مرتبه با آب مقطر و سپس تا بیرنگ شدن کامل با متانول شسته شد. برای زدودن کامل متانول باقیمانده در پلیمر، رسوب مجدداً با آب مقطر شستشو داده شد (محلول زیر صافی در این مرحله سبز است). رسوب حاصل صاف شده و تا بیرنگ شدن کامل زیر صافی، با

متانول شستشو داده شد. و در نهایت چندین مرتبه با آب مقطر شسته شد. پودر حاصل به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا خشک گردد. شکل ۱ مکانیسم تهیه پلی پیروول و کامپوزیت آن را نشان می دهد.



شکل ۱- مکانیسم تهیه پلی پیروول و کامپوزیت های پلی پیروول/پودر پوست انار

۴-۲- دستگاہها

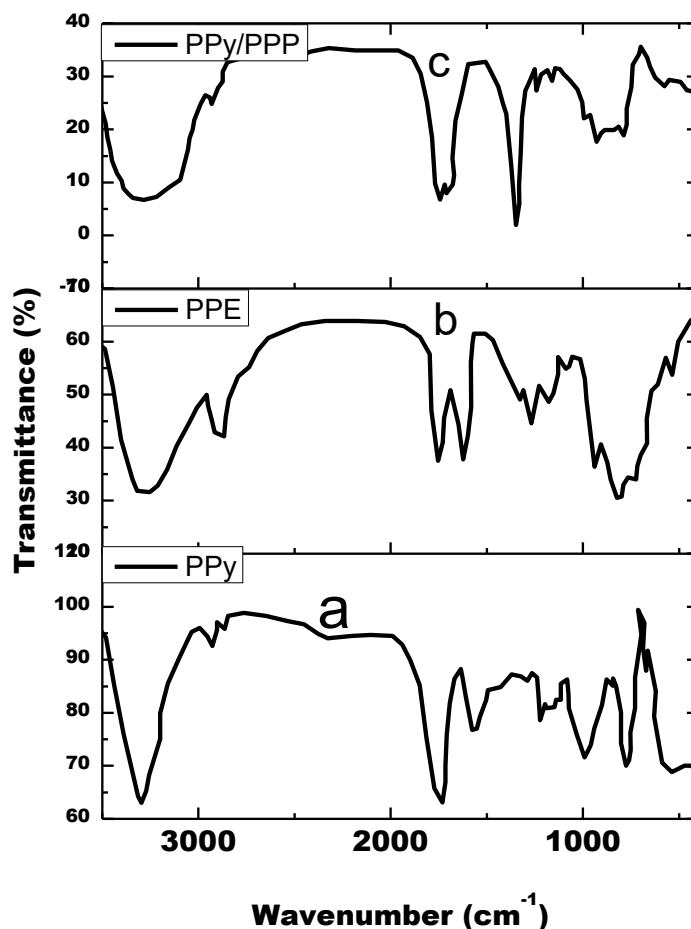
دستگاه FT-IR مدل TENSOR 27 ساخت شرکت Bruker کشور آلمان به منظور تعیین ساختار مولکولی ترکیب های مختلف (مخصوصا ترکیب های آلی) و شناسایی گروه های عاملی موجود در ساختار کامپوزیت استفاده می شود. پلی پیروول و کامپوزیت پلی پیروول / پودر پوست انار توسط طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس مدل ESCALAB 250Xi مورد بررسی قرار گرفت. و انرژی عبور از ۹۳,۹ ولت و فشار 10^{-7} Pa استفاده شد. آزمایش های آنالیز گرما وزن سنجی توسط دستگاه (TGA) مدل (TGA ۱۵۰۰) ساخت کشور انگلستان، تحت گاز نیتروژن انجام شده است. آنالیز گرما وزن سنجی یکی از تکنیک های حرارتی است که تغییرات وزن ماده را به صورت تابعی از دما یا زمان در یک اتمسفر کنترل شده ثبت می کند. در این آزمون در یک اتمسفر کنترل شده طبق برنامه دمایی مشخص به نمونه حرارت اعمال می شود. تغییر وزن مواد به شدت به شرایط تجربی اعمال شده بستگی دارد. همچنین فاکتورهایی از قبیل جرم نمونه، حجم، شکل و خصوصیات فیزیکی و سرعت گرمایش همگی بر منحنی به دست آمده تاثیر می توانند داشته باشند. از این تکنیک برای شناسایی و تعیین مقدار مواد فرار(آلی و غیرآلی) استفاده می شود. علاوه بر این پایداری حرارتی، خصوصیات تخریب، طول عمر و سینتیک واکنش نیز قابل بررسی است. شکل شناسی، ساختار و تخمین اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل EM-۳۲۰۰

KYKY با ولتاژ 24 kV ساخت ژاپن بررسی شد. مطالعه جذب مقدار یون Ni (II) با دستگاه جذب اتمی (AAS) مدل NOV AA400P ساخت ژاپن انجام گرفت.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- طیفسنجی مادون قرمز

برای تایید تشکیل کامپوزیت های سبز پلی پیرویل/ پودر پوست انار، از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه در محدوده عدد موجی $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. با توجه به شکل ۲ (a)، باند کششی در محدوده عدد موجی 1560 cm^{-1} به دلیل وجود حلقه کینوئیدی پیرویل (C=C) می باشد. و ارتعاشات کششی پیوند (N-C) را در عدد موجی 1460 cm^{-1} نشان می دهد. علاوه بر این، پیک های در محدوده ($1296, 1168, 1032 \text{ cm}^{-1}$) به ارتعاشات کششی درون صفحه ای (C-H) و باند کششی در عدد موجی 910 cm^{-1} به ارتعاش کششی خارج صفحه ای (=C-H) نسبت داده می شوند. که همه این موارد اثباتی بر شکل گیری زنجیره های پلیمری پلی پیرویل می باشد (Feng et al., 2014; Ghasemi, Bari, Pirs, & Amiri, 2020). شکل ۱ (b) طیف پودر پوست انار را نشان می دهد. با توجه به شکل مذکور، پیک پهن در عدد موجی 3379 cm^{-1} (O-H) مربوط به ترکیبات فنولیکی نسبت داده می شود. باند کششی در عدد موجی 2935 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی (C-H) گروه های متیل و متوکسی و همچنین گروه های متیل و متیلن از گروه های اسیدهای کربوکسیلیک می باشد. باند در عدد موجی 1738 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه های کربونیل (C=O) در ترکیبات کربونیل ساختار های پودر پوست انار است، در حالی که باند در نزدیکی آن در عدد موجی 1616 cm^{-1} می تواند به اتصالات (C=C) در آلکن ها و آروماتیک ها نسبت داده می شود (Bertolo, Martins, Horn, Brenelli, & Plepis, 2020; Givi, Gholami, & Massah, 2019). شکل ۲ (c) نشان می دهد پیک های در عدد موجی $1340, 1143, 3385 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N حلقه پیرویل، گروه های کربونیل و هیدروکسیلی ترکیب های پودر پوست انار در کامپوزیت می باشد. و جابجایی در پیک های پیرویل در کامپوزیت بیانگر آن است که پیوند های هیدروژنی بین پیرویل و پودر پوست انار برقرار می باشد (Raghunathan, Narayanan, Poulouse, & Joseph, 2017).

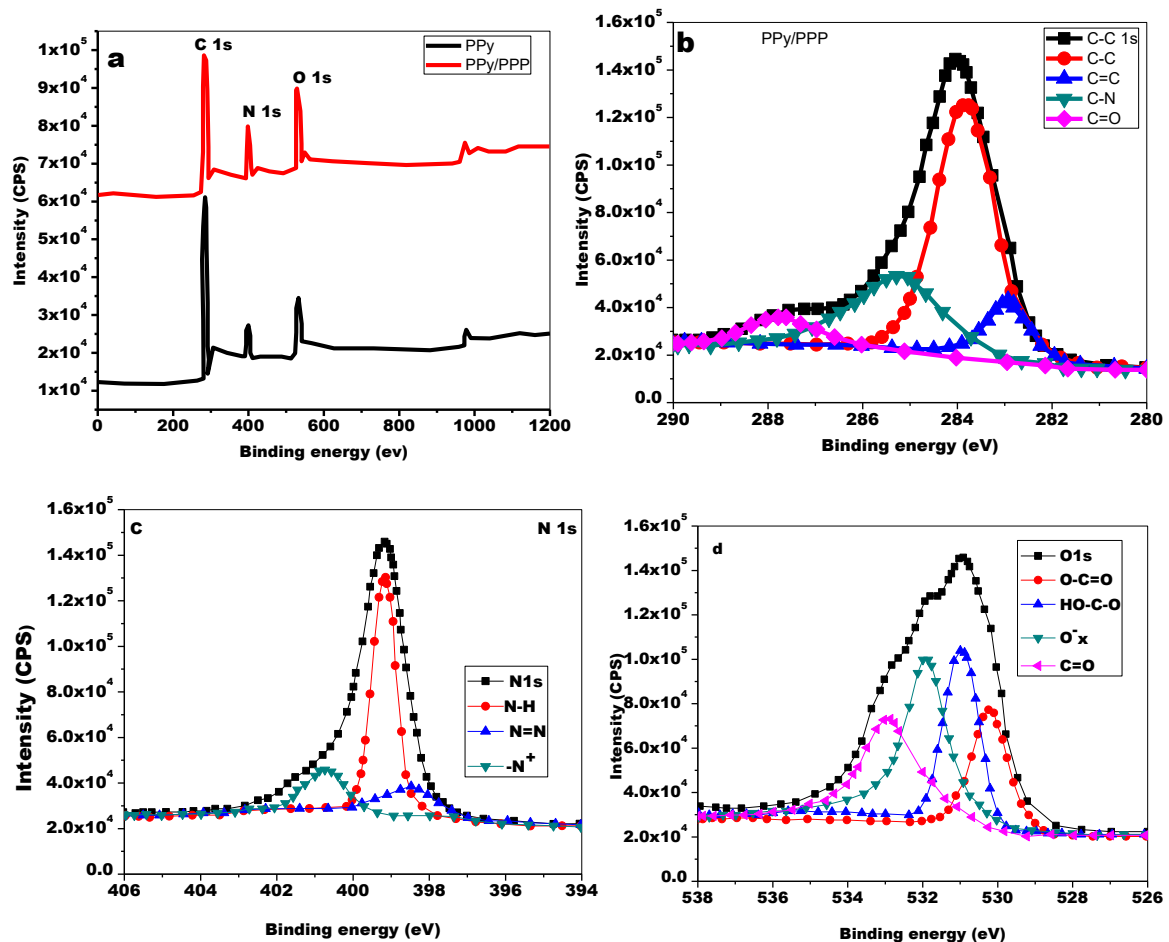


شکل ۲- طیفهای FT-IR مربوط به (a) پلی پیرویل، (b) پودر پوست انار و (c) پلی پیرویل/پودر پوست انار

۳-۲- مطالعه طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) پلی پیرویل/پودر پوست انار

نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. ترکیب شیمیایی سطح و ترکیب عناصر پلی پیرویل و کامپوزیت پلی پیرویل/پودر پوست انار با استفاده از تکنیک طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۳ (a) - (d) نشان داده شده است. که پیوند های انرژی در پیک قله های ۲۸۴ ، ۳۹۹ ، ۵۳۱٫۵ الکترون ولت مربوط به حضور حالت های الکترونی C 1s و N 1s و O 1s هستند. همچنین ، یک تغییر جزئی در مقادیر انرژی حالت های الکترونی C 1s و N 1s و O 1s به ترتیب برابر با ۲۸۵٫۵ ، ۴۰۱ و ۵۳۲٫۵ الکترون ولت مشاهده شده است. این نتایج با داده های مقادیر عناصر حالت استاندارد مرجع وسایر گروه های تحقیقاتی (Weiss et al., 2012) مطابقت دارند. پیک C 1s را می توان به چهار قله در ۲۸۲٫۹ (C = C) ، ۲۸۳٫۸ (C-C) ، ۲۸۵٫۳ (C-N) و ۲۸۷٫۸ (C=O) تجزیه و تحلیل کرد . همانطور که در شکل ۳(c) مشاهده می شود، طیف N 1s شامل سه قله تجزیه شده، به ترتیب در باندینگ انرژی ۳۹۸٫۵ ، ۳۹۹٫۲ و ۴۰۱٫۲ الکترون ولت مربوط به (N-H) پیرولی، (N=N) کینوئیدی و (N⁺) نیتروژن کاتیونی می باشند. شکل ۳ (d) طیف O 1s را در چهار قله واضح در ۵۳۰٫۳ ،

۵۳۱، ۵۳۲ و ۵۳۲٫۸ الکترون ولت نشان می دهد. قله های در ۵۳۰٫۳ و ۵۳۱٫۵ الکترون ولت مربوط به پیوند $O-C=O$ و $HO-C-O$ ترکیبات فنولیکی و نوالاکی پودر پوست انار نسبت داده می شود. قله های در ۵۳۲٫۸ و ۵۳۲ الکترون ولت مربوط به گروه های هیدروکسیل جاذب سطح و گروه های فنوکسید ی ترکیبات پودر پوست انار هستند (Liu, Zhou, Tang, & Tang, 2015; Parveen, Ansari, & Cho, 2016).

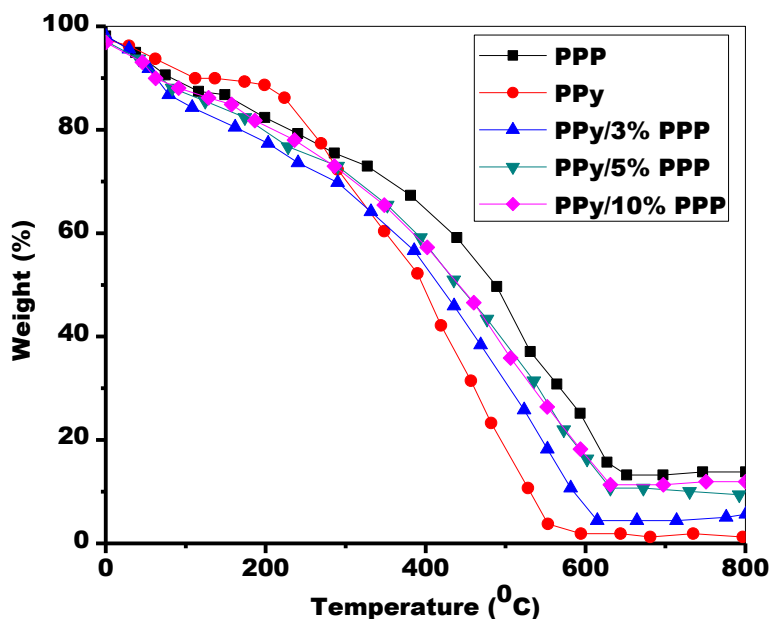


شکل ۳- بررسی اسکن طیف XPS مربوط به (a) پلی پیرول و کامپوزیت پلی پیرول / پودر پوست انار (b) C 1s، (c) N 1s و (d) O 1s

۳-۳- آنالیز حرارتی وزنی

آنالیز گرما وزن سنجی روشی برای بررسی جرم نمونه به عنوان تابعی از دما بکار می رود. اندازه گیری پیوسته افت وزنی در اثر تجزیه یا از دست دادن آب و افزایش وزن به دلیل جذب یا اکسید شدن با استفاده از TGA انجام می شود. آنالیز گرما وزن سنجی (TGA)، وزن سنجی و تغییرات آن را با دما در نمودار شکل ۴ نشان داده است. از آنالیز گرما وزن سنجی مشاهده شد که الگوی تخریب حرارتی تقریباً برای تمام کامپوزیت های پلی پیرول تقریباً یکسان بود و تمام نمونه ها سه مرحله تخریب حرارتی را نشان می دهند. از شکل ۴ مشخص است اولین مرحله تخریب حرارتی در دمای حدود ۱۱۵ درجه سانتیگراد با حداکثر کاهش وزن ۱۲٪ رخ داده است. کاهش وزن در مرحله اول می تواند به علت حذف آب یا خروج عامل دوپه کننده یا

حلال نسبت داده شود و ناخالصیهای فرار، منومرهای اضافی پیروول و رطوبت موجود در پودر پوست انار، پلی پیروول و کامپوزیت های آن است (Xu, Wang, & Zhu, 2008). مرحله دوم تخریب حرارتی پلی پیروول در محدوده دمای ۲۳۰-۴۵۰ درجه سانتیگراد با کاهش وزن ۰.۴۸٪ رخ داده است و کاهش وزن در مرحله دوم به دلیل تبخیر و تخریب پودر پوست انار که حاوی ترکیبات لیگین، کربوکسیلی، هیدروکسیلی و دیگر ترکیبات فنولی و فرآیند اکسیداسیون پلی پیروول می باشد. مرحله سوم و نهایی تخریب حرارتی در محدوده دمای ۵۲۰ - ۶۳۰ درجه سانتی گراد با کاهش وزن در حدود ۵۰٪ رخ داده است که منجر به تجزیه حرارتی پلی پیروول و پودر پوست انار به برخی فرم های شیمیایی می شود (Mohan & Bhattacharyya, 2019). کاهش وزن در مراحل سوم تخریب با افزایش مقدار پودر پوست انار افزایش می یابد. تاثیر مقادیر پودر پوست انار بر پایداری حرارتی کامپوزیت های پلی پیروول و کامپوزیتهای آن در شکل ۴ نشان داده شده است. از این شکل میتوان به وضوح مشاهده کرد که کاهش وزن با افزایش مقدار پودر پوست انار کاهش می یابد و همچنین مشاهده شد که شروع تجزیه تمام کامپوزیت ها تقریباً یکسان بود. این نتیجه به وضوح نشان می دهد که با افزایش مقدار پودر پوست انار، پایداری حرارتی کامپوزیتهای بسیار بهبود یافته و از این رو پایداری حرارتی را بهبود می بخشد (Pashaei, Siddaramaiah, Syed, Reddy, & Srinivasa, 2012).

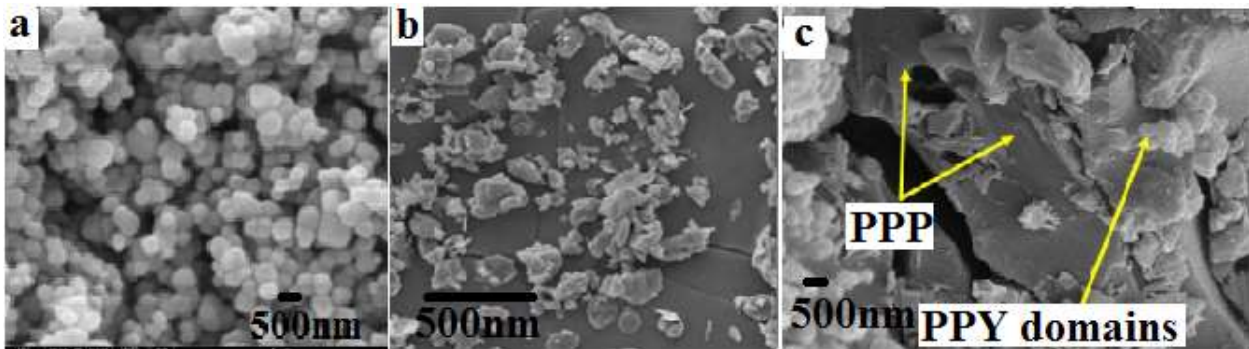


شکل ۴- آنالیز گرما وزن سنجی TGA پلی پیروول و کامپوزیتهای آن با درصد های مختلف پودر پوست انار

۴-۳- SEM میکروسکوپ الکترونی روبشی (تجزیه و تحلیل مطالعات

برای بررسی مورفولوژی سطح، پلی پیروول و کامپوزیت های آن با استفاده از تکنیک SEM مورد بررسی قرار گرفت. شکل 5 (a) تصویر SEM پلی پیروول خالص را نشان می دهد که ساختارها به صورت کروی و خوشه دار و پلیمرهای پیوسته متصل به هم هستند. تصاویر SEM مربوط به کامپوزیت ها، ساختاری تجمع یافته را نشان می دهد، که با افزایش مقادیر پودر پوست

انار سطح کامپوزیت ها سفت بوده و پراکندگی فیلر غیر یکنواخت و با افزایش مقدار پودر پوست انار تجمع یافتگی بیشتر می شود. اندازه تقریبی ذرات در این تصاویر حدود $150 \mu\text{m}$ بود. همانطور که در شکل ۳ (b) مشاهده می شود، تصویر SEM برای کامپوزیت ها دارای سطح متخلخل و سطح تا حدودی ناصاف بود. باید توجه شود که ذرات بطور غیر یکنواخت در ماتریس پلی پیرول پخش شده اند.



شکل ۵- تصاویر SEM مربوط به (a) پلی پیرول خالص، (b) پودر پوست انار و (c) کامپوزیت پلی پیرول/پودر پوست انار 5 درصد

۵-۳- مطالعه جذب Ni(II) به وسیله کامپوزیت های سبز پلی پیرول/پودر پوست انار

با استفاده از محلولهای استاندارد نیکل با غلظتهای اولیه مشخص، منحنی کالیبراسیون به وسیله دستگاه جذب اتمی پرکین المر مدل Analyst A 300 رسم گردید و غلظت ۶ میلیگرم بر لیتر برای کلیه آزمایش ها انتخاب شد. برای مطالعه جذب سطحی یون نیکل (II) از محلول حاوی این یون در محیط آبی توسط جاذب کامپوزیت، از طریق دستگاه طیف سنجی جذب اتمی، پارامترهایی مانند pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما با روش تک متغیر مورد ارزیابی قرار گرفتند. با استفاده از معادله (۱) و (۲) می توان بازده حذف یا درصد حذف و ظرفیت جذب (q_t) را محاسبه نمود:

$$S = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

pH محلول یکی از مهم ترین فاکتورهای عمل جذب می باشد. pH معمولا از سه طریق بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون و تغییر در ماهیت مادهی جذب شونده در طول عمل موثر می باشد. مقدار (۰,۰۸) گرم از جاذب پلی پیرول و کامپوزیت های آن را به ۲۰ میلی لیتر محلول نیترات نیکل با غلظت اولیه نیکل ۵۰ ppm، ولی pH های متفاوت (۲، ۴، ۶، ۷، ۸ و ۱۰) اضافه و سپس به مدت ۵ ساعت روی دستگاه همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ دور بر دقیقه قرار داده شد، در مرحله بعد محلول رویی هر ارلن درون یک لوله آزمایش ریخته شد و به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفوژ گردید و بعد از صاف کردن جذب آنها اندازه گیری شد. در pH بالای ۷، نیکل به شکل هیدروکسید به حالت رسوب می باشد. علاوه بر این، pH محلول بر خصوصیات

جاذبها و توزیع بار سطحی جاذبها از نظر تفکیک گروههای عاملی تأثیر می گذارد. علیرغم این، وجود تعداد زیادی H^+ و H_3O^+ در محیط آبی با یون های Pb^{2+} در حال رقابت هستند. همان طور که در شکل مشاهده می شود با افزایش pH، کارایی حذف افزایش می یابد. برای استدلال این موضوع می توان گفت که در pH های پایین به دلیل وجود H_3O^+ ، رقابتی بین نیکل و H_3O^+ صورت می گیرد که بیشتر یون های هیدروژنی تمایل دارند به مکان های فعال سطح بچسبند و لازم به ذکر است که در pH بالای ۷ یون های OH^- موجود در محلول با یونهای فلزی تشکیل کمپلکس می دهد که موجب کاهش درصد حذف یون فلزی میگردد. و مانع نزدیک شدن یون های فلزی شوند و با افزایش pH شاهد کاهش پروتون های هیدروژنی در محلول هستیم همین امر رقابت را راحت تر می کند و دسترسی مکان های فعال برای نیکل راحت تر می شود (Wen et al., 2018; Wilson & Lee, 2012). شکل 6(a) نشان می دهد که برای همه نمونه ها بالاترین جذب در $pH = 7$ رخ داده است و همچنین بالاترین جذب برای پلی پیروول در حدود ۷۰٪ و برای کامپوزیت ها در حدود ۸۰٪ و ماکزیمم جذب نیز برای کامپوزیت پلی پیروول / پودر پوست انار ۵٪ حدود ۸۳٪ می باشد. بنابراین آن به عنوان بهترین جاذب انتخاب می شود که دلیل این را به رقابتی بین بار منفی روی سطح جاذب ها است که خود ناشی از گروه های سطح فعال و میزان خلل و فرج هاست. با توجه به شکل 6 (a) بیشترین درصد حذف در $pH = 7$ به دست آمد و به عنوان pH بهینه در جداسازی یون نیکل از آب با استفاده از پلی پیروول و کامپوزیت پلی پیروول/پودر پوست انار در نظر گرفته شد.

۳-۶- اثر میزان جاذب بر روی کارایی حذف

برای بررسی میزان جاذب بر روی کارایی حذف یون های نیکل بر روی مقادیر مختلف نمونه ها از 0.01 تا 0.08 گرم در 100 mL محلول آبی در غلظت اولیه 50 ppm از نیکل در pH و زمان تماس بهینه استفاده شد. نتایج در شکل 6(b) نشان داده شده است که هر چه مقدار جاذب بیشتر باشد، به دلیل افزایش میزان سطح تماس جاذب و محلول جذب شونده، میزان جذب و در نهایت درصد حذف افزایش می یابد. ولی با افزایش میزان جاذب از 0.1 گرم به 0.08 گرم کارایی حذف افزایش یافته و افزایش بیش از 0.08 گرم برای جاذب، تأثیر چندانی بر روی کارایی حذف ندارد و بنابراین میزان جاذب 0.08 گرم در 100 میلی لیتر محلول آبی به عنوان مقدار جاذب بهینه برای پلی پیروول و کامپوزیت پلی پیروول/پودر پوست انار در آزمایشات دیگر انتخاب گردید.

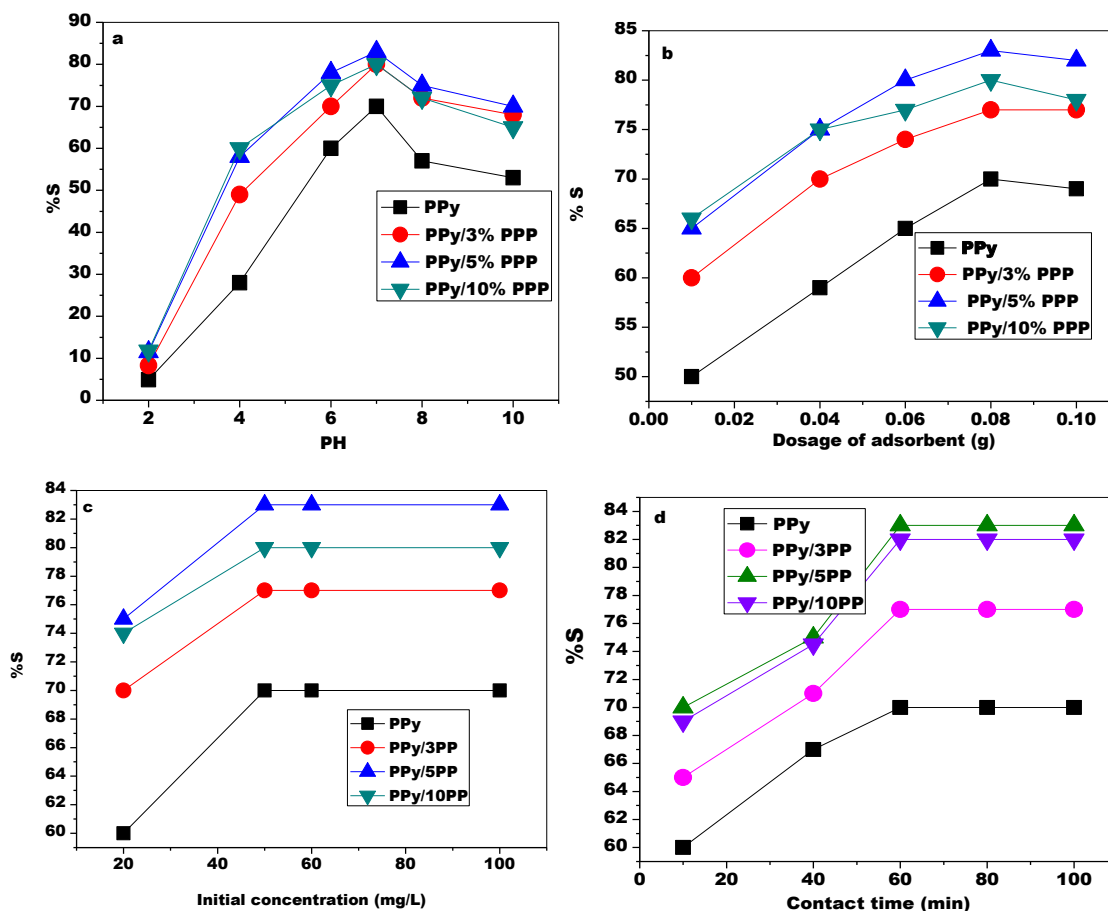
۳-۷- اثر غلظت اولیه بر فرآیند جذب

برای بررسی اثر غلظت اولیه بر روی فرآیند جذب، غلظت های مختلف از محلول آبی نیکل تهیه شد و فرایند جذب در شرایط بهینه برای هر دو فرآیند یعنی جذب نیکل بر روی پلی پیروول و کامپوزیت های پلی پیروول/پودر پوست انار انجام شد. محدوده غلظت اولیه بین 20-100 ppm انتخاب شد. نتایج را در شکل 6 (c) می توان مشاهده کرد. همان طور که مشاهده می شود با

افزایش غلظت نیکل در محلول درصد جذب افزایش یافته ولی بعد از غلظت ۵۰ ppm برای نیکل درصد جذب ثابت می‌شود و تغییر چندانی در آن مشاهده نمی‌شود. در توجیه این موضوع می‌توان گفت که زمانی که غلظت افزایش می‌یابد فقدان سطح و مکان‌های فعال برای عمل جذب در غلظت بالا، باعث می‌شود که جذب کمتری انجام شود و به نوعی می‌توان گفت این سطح و مکان‌ها میزان ثابتی است و زمانی که غلظت افزایش می‌یابد این سطح و مکان‌ها پر می‌شود و ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در نهایت افزایش غلظت بیشتر، تا زمانی که سطح و مکان‌ها توسط مواد جذب شونده اشغال نشود باعث افزایش درصد جذب می‌شود، ولی زمانی که تمام این مکان‌ها پر می‌شود، دیگر افزایش غلظت تأثیری بر درصد جذب ندارد (Katal, Hasani, Farnam, Sharifzadeh, & Ghayyem, 2012).

۸-۳- اثر زمان انجام واکنش بر روی کارایی حذف

شکل ۶ (d) نیز اثر زمان انجام واکنش را بر روی جذب نیکل توسط پلی پیروول و کامپوزیت پلی پیروول/پودرپوست انار نشان می‌دهد. شرایط آزمایش، pH=۷، غلظت اولیه ۵۰ ppm، میزان جاذب ۰,۰۸ گرم در ۱۰۰ mL بوده است. همان طور که در شکل ۴ (d) مشاهده می‌شود بعد از گذشت ۶۰ دقیقه، کارایی حذف به حداکثر میزان خود رسیده است و بعد از آن تغییرات چندانی در کارایی حذف مشاهده نمی‌شود. بنابراین زمان واکنش ۶۰ دقیقه برای آزمایشات بعدی جذب نیکل بر روی پلی پیروول و کامپوزیت های پلی پیروول/پودرپوست انار به عنوان زمان واکنش، بهینه انتخاب شد.



شکل 6- (a) اثر pH بر حذف یون نیکل توسط پلی پیروول و کامپوزیت پلی پیروول /پودر پوست انار، (b) تأثیر دوز جاذب بر حذف یون نیکل توسط پلی پیروول و کامپوزیت پلی پیروول /پودر پوست انار، (c) اثر غلظت اولیه بر حذف یون نیکل توسط پلی پیروول و کامپوزیت پلی پیروول /پودر پوست انار (d) اثر زمان تماس بر حذف یون نیکل توسط پلی پیروول و کامپوزیت پلی پیروول /پودر پوست انار

۳-۹- ایزوترم جذب

فرایند جذب سطحی به طور کلی از طریق مکانیسمهایی مانند انتقال خارجی جرم ماده حل شده به جاذب و به دنبال آن توزیع درون ذره‌های پیش می‌رود. تعادل جذب سطحی به مفهوم دینامیکی زمانی برقرار می‌شود که سرعت جذب جز جذب شده روی سطح، برابر با سرعت واجذب آن باشد. بسیاری از پدیده‌های جذب با جاذب‌های مختلف، به زمان وابسته است. برای درک دینامیک واکنش و پیش‌بینی وضعیت جذب با زمان، اطلاع از سینتیک این فرآیندها بسیار مهم می‌باشد. چندین مدل سینتیکی برای عمل جذب در فرآیندهای ناپیوسته به کار می‌رود ولی به دلیل پیچیدگی ریاضیاتی بسیار زیاد این مدل‌ها آن را نمی‌توان به راحتی به کار برد. به منظور بررسی اثر تعادلی جذب از ایزوترمهای مختلف استفاده می‌شود. ایزوترم رابطه‌ی بین ظرفیت تعادلی جذب (q_e) و غلظت باقی مانده از گونه‌ی مورد نظر در حالت تعادل (C_e) را در دمای ثابت بیان می‌کند. تعادل جذب با استفاده از خطوط هم دمای لانگمویر و فرو ندلیچ مدل شده و داده‌های آزمایشگاهی با این معادلات تطابق داده

می شوند تا مناسب ترین مدل برای فرایند جذب بدست آید. پارامتر متغیر در این معادلات میزان غلظت نیکل موجود در محلول بوده و سایر پارامترها ثابت و در مقادیر بهینه در نظر گرفته می گردند (Ajala, Nwosu, & Ahmed, 2018; Alimohammadi et al., 2017) و در جدول ۱ مقایسه ظرفیت جذب یون نیکل را در ترکیبات مختلف نشان می دهد.

جدول ۱. مقایسه ظرفیت جذب یون نیکل در ترکیبات مختلف جاذب

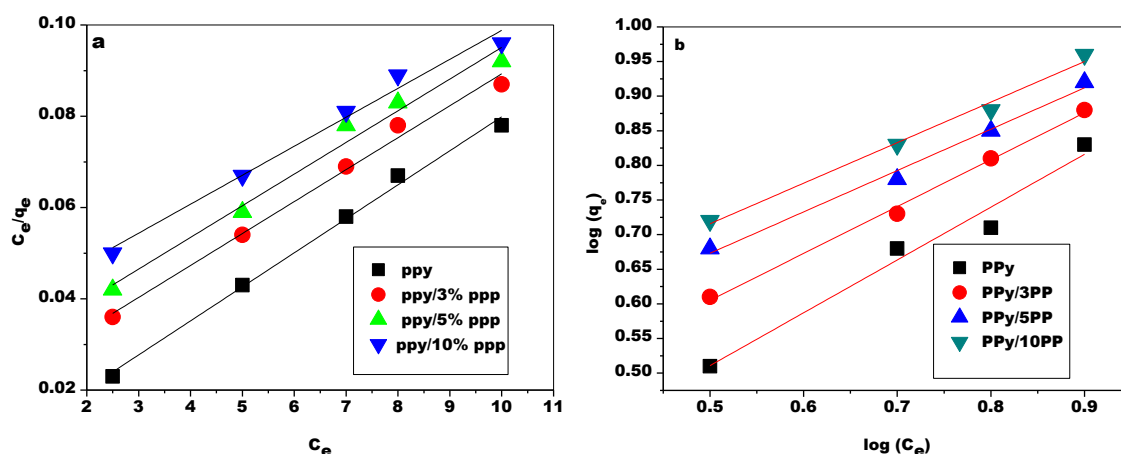
انواع جاذب	شرایط واکنش	ظرفیت جذب یون نیکل	مرجع
Conducting PPy	pH 12.0; contact time 30 min; dose 0.5 g; initial conc. 100 mg/L	84%	(Katal, Ghiass, & Esfandian, 2011)
PPy/PVA composite prepared in aqueous media	pH 10; contact time about 5 h; dose 0.2 g; initial conc. 10 mg/L	91%	(Abdolmaleki, Eisazadeh, Taghipour, & Tanzifi, 2012)
Polypyrrole functionalized magnetic Fe ₃ O ₄ nanoparticle	equilibrium time and pH of the medium were 150 min at pH 6 for Ni(II) ions; dose 0.5 g;	19.92 mg/ g ; 89%	(Aigbe, Das, Ho, Srinivasu, & Maity, 2018)
Magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) beads	V = 20 mL, m = 0.050 g, contact time = 6 h, at 25 C	500 mg/ g	(L. Zhang and Lvling Zhong and Shuwei Yang and Dongxin Liu and Yang Wang and Shan-Shan Wang and Xuanli Han and X. Zhang, 215)
PPy-PEI nanocomposite	pH of 4.5; contact time 60 mins at room temperature; dose= 0.08 g	99.8%	(Birmiwa, Abubakar, Huq, & Mahmud, 2020)
PPy-PPP	pH = 4.5; contact time 10 mins at room temperature; initial conc.50 ppm; dose= 0.08 g	83%	Present study

۹-۳- ایزوترم لانگمویر

تئوری لانگمویر پوشش تک لایه‌ی ماده‌ی جذب شونده را در یک سطح جاذب هموزن تشریح می کند. این ایزوترم بر این فرض استوار می باشد که عمل جذب برای هر مکان فقط یک مرتبه اتفاق می افتد و چنانچه عمل جذب برای یک مکان اتفاق بیفتد دیگر عمل جذبی در آن مکان اتفاق نخواهد افتاد. برای یافتن ثابت معادله K_c و q_0 باید این معادله خطی سازی شود. فرم خطی سازی این ایزوترم در معادله (۳) زیر آورده شده است (I. Langmuir, 1918; Mohamed, El-Maghrabi, Riad, & Mikhail, 2017).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 \cdot K_L} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (3)$$

با رسم $\frac{C_e}{q_e}$ بر حسب C_e ، خطی به دست می آید که با استفاده از شیب آن q_0 و با استفاده از عرض از مبدأ آن K_L به دست می آید. نتایج برای جذب نیکل بر روی پلی پیروول و کامپوزیت های پلی پیروول/پودر پوست انار در شکل ۷ (a) آورده شده است. نتایج بدست آمده از معادلات هم دمای به صورت خلاصه در جدول ۱ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود شیب خط برای جذب نیکل بر روی پلی پیروول و کامپوزیت های پلی پیروول/پودر پوست انار مثبت می باشد و با مقایسه مقادیر ضریب هم بستگی (R^2) هم دمای جذب سطحی لانگمویر می توان مدل هم دمای مناسب را انتخاب کرد. براساس نتایج خلاصه شده در جدول ۲، هم دمای لانگمویر مدل مناسبی برای بیان هم دمای جذب یون (Ni^{2+}) به وسیله جاذب پلی پیروول و کامپوزیت های پلی پیروول/پودر پوست انار هستند. تطابق خوب هم دمای لانگمویر برای جذب یون Ni^{2+} نشان می دهد که فرایند جذب شامل چند لایه مولکولی است (Vimonses, Lei, Jin, Chow, & Saint, 2009).



شکل ۷- نمودار خطی سازی (a) ایزوترم جذب لانگمویر برای پلی پیروول و کامپوزیت های پلی پیروول/پودر پوست انار و (b) ایزوترم جذب فرندلیچ پلی پیروول و کامپوزیت های پلی پیروول/پودر پوست انار

۹-۳- ایزوترم فروندلیچ

نخستین رابطه ریاضی بر پایه تجربه را که بیان کننده جذب سطحی همدمای است در سال ۱۸۹۴ توسط فرندلیچ و کسلر منتشر شد که قابل کاربرد برای جذب روی سطوح غیریکنواخت همراه با برهمکنش بین مولکولهای حل شونده می باشد. مشخصاتی از قبیل حلالیت، ساختار مولکولی، وزن مولکولی، قطبیت و اشباع هیدروکربنی ماده جذب شونده در این ایزوترم مؤثر است. شواهد فراوانی وجود دارد که نشان می دهد در بسیاری از سیستمها، انرژی جذب با افزایش وسعت جذب کاهش پیدا می کند. اگر کاهش انرژی به صورت لگاریتمی باشد، نشان دهنده آن است که مراکز با توجه به انرژی جذب که بین گروه های مراکز جذب متفاوت است، به طور نمایی توزیع شده اند. ایزوترم فروندلیچ و فرم خطی آن با معادلات ۴ و ۵ بیان می شود. K_f ثابت

فروندلیچ و بیانگر تمایل گونه ی جذب شونده بر روی جاذب می باشد (لیتر بر میلی گرم)، (n) فاکتور شدت جذب فروندلیچ که به فاکتور ناهمگونی معروف بوده و در موادی که به خوبی جذب می شوند بین صفر تا یک تغییر می کند در غیر اینصورت بزرگتر از یک بوده که شرایط نامطلوب جذب را بیان می کند (Al-Gorair, 2019; H.M.F. Freundlich, 1907). این پارامتر نشان دهنده ی هموزن یا هتروژن بودن مکانهای جذب است، هرچه به یک نزدیک تر باشد جاذب هموزن تر و هرچه به صفر نزدیک تر باشد جاذب هتروژن تر با مکان های جذب بیشتر بدست می آید.

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (4)$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (5)$$

در حالت کلی مقدار q_e هر چه بزرگتر باشد، استفاده از فرآیند جذب سطحی از نظر اقتصادی به صرفه تر می باشد (Sharif et al., 2019). و مقادیر n کمتر از ۱ نشان دهنده جذب ضعیف، مقادیر بین ۱ تا ۲ جذب مشکل و مقادیر بین ۲ تا ۱۰ جذب مطلوب است (Mahmood, Guo, Guan, Ahmad, & Liu, 2010).

جدول ۲- پارامترهای ایزوترمال Ni^{2+} برای پلی پیرول و کامپوزیت های پلی پیرول/پودر پوست انار

Samples	Langmuir isotherm model			Freundlich isotherm model		
	q_m	K_L	R^2	k_f	n	R^2
PPy	135	1.39	0.993	1.34	1.31	0.96
PPy/3% PPP	142	0.36	0.988	1.84	1.47	0.99
PPy/5% PPP	144	0.27	0.975	2.36	1.67	0.99
PPy/10% PPP	158	0.18	0.981	2.64	1.71	0.99

۱۰-۳- نتیجه گیری

به طور خلاصه، یافته های ترکیب پودر پوست انار با ماتریس پلی پیرول تایید می کند روشی مناسب، ارزان، تخریب پذیر و سازگار با محیط زیست با حجم ظرفیت بالا می باشد. با مقایسه نمودارهای آنالیز گرما وزن سنجی پلی پیرول و کامپوزیت های پلی پیرول/پودر پوست انار مشخص شد که نرخ کاهش وزنی نمونه پلی پیرول بیشتر از کامپوزیت های پلی پیرول/پودر پوست انار می باشد که این بیانگر افزایش پایداری حرارتی سیستم کامپوزیت نسبت به خود پلی پیرول می باشد. ساختار شیمیایی و ترکیب شیمیایی سطح پلی پیرول و کامپوزیت پلی پیرول/پودر پوست انار با استفاده از تکنیک طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) و دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که پیک های با قله های پلی پیرول و کامپوزیت پلی پیرول / پودر پوست انار بایندینگ انرژی را در ۲۸۴، ۳۹۹، ۵۳۱،۵ الکترون ولت مربوط به حضور حالت های الکترونی $O 1s$ و $N 1s$ ، $C 1s$ نسبت داده می شوند. همچنین، یک تغییر جزئی در مقادیر انرژی حالت های

الکترونی C 1s, N1s و O1s به ترتیب برابر با ۲۸۵.۵، ۴۰۱ و ۵۳۲.۵ الکترون ولت را نشان می دهند که برهمکنش و پیوند های ئیدروژنی بین پودر پوست انار و ماتریس پلیمر وجود دارد. پارامتر های موثر بر روی فرایند جذب مانند اثر زمان، اثر PH و اثر میزان جاذب مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دهنده کارآمدی جاذب تهیه شده می باشد. و شرایط بهینه حاصل شده PH= 7، زمان ۶۰ دقیقه و میزان جاذب ۰.۰۸ گرم می باشد. و ایزوترم جذب نشان داد که برازش مناسب ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ می باشد.

۴- تقدیر و تشکر

این تحقیق با حمایت دانشگاه پیام نور به سرانجام رسیده است.

۵- فهرست منابع و ماخذ

- [1] Abdolmaleki, A. Y., Eisazadeh, H., Taghipour, Z., & Tanzifi, M. (2012). Effect of various agents on removal of Nickel from aqueous solution using polypyrrole as an adsorbent. *J. Eng. Sci. Technol*, 7, 540-551.
- [2] Aigbe, U. O., Das, R., Ho, W. H., Srinivasu, V., & Maity, A. (2018). A novel method for removal of Cr(VI) using polypyrrole magnetic nanocomposite in the presence of unsteady magnetic fields. *Separation and Purification Technology*, 194, 377-387.
- [3] Ajala, O. J., Nwosu, F. O., & Ahmed, R. K. (2018). Adsorption of atrazine from aqueous solution using unmodified and modified bentonite clays. *Applied Water Science*, 8(7), 214.
- [4] Al-Gorair, A. S. (2019). Treatment of wastewater from cationic dye using eco-friendly nanocomposite: Characterization, adsorption and kinetic studies. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 45(1), 25-31.
- [5] Alimohammadi, M., Saeedi, Z., Akbarpour, B., Rasoulzadeh, H., Yetilmezsoy, K., Al-Ghouti, M., McKay, G. (2017). Adsorptive Removal of Arsenic and Mercury from Aqueous Solutions by Eucalyptus Leaves. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228.
- [6] Bertolo, M. R. V., Martins, V. C. A., Horn, M. M., Brenelli, L. B., & Plepis, A. M. G. (2020). Rheological and antioxidant properties of chitosan/gelatin-based materials functionalized by pomegranate peel extract. *Carbohydrate Polymers*, 228, 115386.
- [7] Birniwa, A. H., Abubakar, A. S., Huq, A. K. O., & Mahmud, H. N. M. E. (2020). Polypyrrole-polyethyleneimine (PPy-PEI) nanocomposite: an effective adsorbent for nickel ion adsorption from aqueous solution. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1-12.
- [8] Biswal, M., Banerjee, A., Deo, M., & Ogale, S. (2013). From dead leaves to high energy density supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 6(4), 1249-1259.

- [9] Cheng, X., Zhang, J., Ren, J., Liu, N., Chen, P., Zhang, Y., Peng, H. (2016). Design of a Hierarchical Ternary Hybrid for a Fiber-Shaped Asymmetric Supercapacitor with High Volumetric Energy Density. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(18), 9685-9691.
- [10] Feng, J., Li, J., Lv, W., Xu, H., Yang, H., & Yan, W. (2014). Synthesis of polypyrrole nanofibers with hierarchical structure and its adsorption property of Acid Red G from aqueous solution. *Synthetic Metals*, 191, 66-73.
- [11] Ghasemi, S., Bari, M. R., Pirsas, S., & Amiri, S. (2020). Use of bacterial cellulose film modified by polypyrrole/TiO₂-Ag nanocomposite for detecting and measuring the growth of pathogenic bacteria. *Carbohydrate Polymers*, 23.
- [12] Ghorbani, M., & Eisazadeh, H. (2012). Fixed bed column study for Zn, Cu, Fe and Mn removal from wastewater using nanometer size polypyrrole coated on rice husk ash. *Synthetic Metals*, 162(15), 1429-1433.
- [13] Givi, F., Gholami, M., & Massah, A. (2019). Application of pomegranate peel extract and essential oil as a safe botanical preservative for the control of postharvest decay caused by *Penicillium italicum* and *Penicillium digitatum* on "Satsuma" mandarin. *Journal of Food Safety*, 39(3), e12639.
- [14] H.M.F. Freundlich. (1907). *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie (Leipzig) A*, 57, 385-470.
- [15] I. Langmuir. (1918). *Journal of American Chemical Society* 40, 1361-1403.
- [16] Katal, R., Ghiass, M., & Esfandian, H. (2011). Application of nanometer size of polypyrrole as a suitable adsorbent for removal of Cr(VI). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 17(3), 222-230.
- [17] Katal, R., Hasani, E., Farnam, M., Sharifzadeh, M., & Ghayyem, M. (2012). Charcoal Ash as an Adsorbent for Ni(II) Adsorption and Its Application for Wastewater Treatment. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, 374-383.
- [18] Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E., & Ince, M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 96(13), 1518-1521.
- [19] Kong, Y., Wei, J., Wang, Z., Sun, T., Yao, C., & Chen, Z. (2011). Heavy Metals Removal from Solution by Polyaniline/Palygorskite Composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 2054-2059.
- [20] Kumar, R., Varshney, S., Kar, K. K & Dasgupta, K. (2018). Enhanced thermo-mechanical and electrical properties of carbon-carbon composites using human hair derived carbon powder as reinforcing filler. *Advanced Powder Technology*, 29(6), 1417-1432.
- [21] Kumar, U., & Bandyopadhyay, M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, 97(1), 104-109.
- [22] L. Zhang and Lvling Zhong and Shuwei Yang and Dongxin Liu and Yang Wang and Shan-Shan Wang and Xuanli Han and X. Zhang. (2015). Adsorption of Ni(II) ion on Ni(II) ion-imprinted magnetic chitosan/poly(vinyl alcohol) composite. *Colloid and Polymer Science*, 293, 2497-2506.

- [23] Li, Y., Guo, C., Yang, J., Wei, J., Xu, J., & Cheng, S. (2006). Evaluation of antioxidant properties of pomegranate peel extract in comparison with pomegranate pulp extract. *Food Chemistry*, 96(2), 254-260.
- [24] Liu, Y., Zhou, J., Tang, J., & Tang, W. (2015). Three-Dimensional, Chemically Bonded Polypyrrole/Bacterial Cellulose/Graphene Composites for High-Performance Supercapacitors. *Chemistry of Materials*, 27(20), 7034-7041.
- [25] Mahmood, I., Guo, C., Guan, Y., Ahmad, I., & Liu, H. (2010). Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials - J HAZARD MATER*, 181, 1039-1050.
- [26] Mi, J., Wang, X.-R., Fan, R.-J., Qu, W.-H., & Li, W.-C. (2012). Coconut-Shell-Based Porous Carbons with a Tunable Micro/Mesopore Ratio for High-Performance Supercapacitors. *Energy & Fuels*, 26(8), 5321-5329.
- [27] Mohamed, R., El-Maghrabi, H. H., Riad, M., & Mikhail, S. (2017). Environmental friendly FeOOH adsorbent materials preparation, characterization and mathematical kinetics adsorption data. *Journal of Water Process Engineering*, 16, 212-222.
- [28] Mohan, V. B & ,Bhattacharyya, D. (2019). Mechanical, electrical and thermal performance of hybrid polyethylene-graphene nanoplatelets-polypyrrole composites: a comparative analysis of 3D printed and compression molded samples. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 1-17.
- [29] Parveen, N., Ansari, M. O., & Cho, M. H. (2016). Route to High Surface Area, Mesoporosity of Polyaniline-Titanium Dioxide Nanocomposites via One Pot Synthesis for Energy Storage Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(1), 116-124.
- [30] Pashaei, S., & Hosseinzadeh, S. (2017). Investigation on Physico-Mechanical, Thermal and Morphological of Dipodal Silane-Modified Walnut Shell Powder Filled Polyurethane Green Composites and their Application for Removal of Heavy Metal Ions from Water. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57.
- [31] Pashaei, S., & Hosseinzadeh, S. (2018). Investigation on Physicomechanical, Thermal, and Morphological of Dipodal Silane-Modified Walnut Shell Powder-Filled Polyurethane Green Composites and Their Application for Removal of Heavy Metal Ions from Water. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(12), 1197-1208.
- [32] Pashaei, S., Hosseinzadeh, S., & Syed, A. A. (2017). Studies on coconut shell powder and crysnanoclay incorporated acrylonitrile-butadiene rubber/ styrene butadiene rubber (NBR/SBR) green nanocomposites. *Polymer Composites*, 38(4), 727-735.
- [33] Pashaei, S., Siddaramaiah, & Syed, A. A. (2011). Investigation on Mechanical, Thermal and Morphological Behaviors of Turmeric Spent Incorporated Vinyl Ester Green Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(12), 1187-1198.

- [34] Pashaei, S., Siddaramaiah, Syed, A. A., Reddy, G. R., & Srinivasa, S. (2012). The Influence of Crysnanoclay Addition on Mechanical and Thermal Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomeric with Polycarbonate Nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(9), 911-919.
- [35] Raghunathan, S. P., Narayanan, S., Poulouse, A. C., & Joseph, R. (2017). Flexible regenerated cellulose/polypyrrole composite films with enhanced dielectric properties. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1024-1032.
- [36] Sharif, H., Mahmood, A., Cheng, H.-Y., Djellabi, R., Ali, J., Jiang, W., . . . Wang, A.-J. (2019). Fe₃O₄ Nanoparticles Coated with EDTA and Ag Nanoparticles for the Catalytic Reduction of Organic Dyes from Wastewater.
- [37] Shiban, M., Al-Otaibi, M., & Al-Zoreky, N. (2012). Antioxidant Activity of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Fruit Peels. *Food and Nutrition Sciences*, 3.
- [38] Singh, R. P., Chidambara Murthy, K. N., & Jayaprakasha, G. K. (2002). Studies on the Antioxidant Activity of Pomegranate (*Punica granatum*) Peel and Seed Extracts Using in Vitro Models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(1), 81-86.
- [39] Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2009). Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 148(2), 354-364.
- [40] Wahid, M., Puthusseri, D., Phase, D., & Ogale, S. (2014). Enhanced Capacitance Retention in a Supercapacitor Made of Carbon from Sugarcane Bagasse by Hydrothermal Pretreatment. *Energy & Fuels*, 28(6), 4233-4240.
- [41] Weiss, N. O., Zhou, H., Liao, L., Liu, Y., Jiang, S., Huang, Y., & Duan, X. (2012). Graphene: an emerging electronic material. *Advanced materials*, 24(43), 5782-5825.
- [42] Wen, X., Du, C., Zeng, G., Huang, D., Zhang, J., Yin, L., Wan, J. (2018). A novel biosorbent prepared by immobilized *Bacillus licheniformis* for lead removal from wastewater. *Chemosphere*, 200, 173-179.
- [43] Wilson, K., & Lee, A. F. (2012). Rational design of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis. *Catalysis Science & Technology*, 2(5), 884-897.
- [44] Xu, C., Wang, X., & Zhu, J. (2008). Graphene-Metal Particle Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50), 19841-19845.