

## اصلاح ورق های پلی آکریلونیتریل با پوشش پلی دوپامین و بررسی مکانیسم های کمپلکس سازی و جذب شیمیایی در حذف یون های سرب و آرسنیک از فاضلاب های اسیدی

فاطمه نجفی کلیانی

کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد بندرعباس، ایران

### چکیده

در سال های اخیر، آلودگی فاضلاب های صنعتی با فلزات سنگین نظیر سرب ( $Pb^2$ ) و آرسنیک ( $As^{3+}/As^5$ ) به یکی از معضلات جدی زیست محیطی تبدیل شده است. به دلیل سمیت بالا و پایداری این یون ها در محیط های آبی، توسعه جاذب های مؤثر و سازگار با محیط زیست اهمیت بسیاری یافته است. این مقاله مروری به بررسی کاربرد ورق های پلی آکریلونیتریل اصلاح شده با پوشش پلی دوپامین در حذف هم زمان یون های سرب و آرسنیک از فاضلاب های اسیدی می پردازد. پلی دوپامین به دلیل دارا بودن گروه های عاملی فعالی مانند کاتکول و آمین، امکان برهم کنش مؤثر با یون های فلزی از طریق مکانیسم هایی همچون کمپلکس سازی و جذب شیمیایی را فراهم می سازد. در این مقاله، ضمن مرور روش های اصلاح سطح، ساختار جاذب، شرایط عملیاتی تأثیرگذار (نظیر pH، دما، و زمان تماس (و عملکرد حذف یون ها، چالش ها و دستاوردهای تحقیقات گذشته نیز تحلیل شده اند. نتایج بررسی ها نشان می دهد که استفاده از این نوع جاذب ها می تواند به عنوان رویکردی کارآمد و پایدار برای تصفیه فاضلاب های آلوده به فلزات سنگین مورد توجه قرار گیرد.

**واژگان کلیدی:** پلی آکریلونیتریل، پلی دوپامین، جذب سطحی، کمپلکس سازی، جاذب های زیست سازگار، فلزات سنگین

## مقدمه

با گسترش سریع صنایع مختلف در دهه های اخیر، تخلیه مستقیم پساب های صنعتی به محیط زیست به یکی از مهم ترین عوامل آلودگی منابع آب و خاک تبدیل شده است. در این میان، حضور فلزات سنگین سمی در فاضلاب ها به دلیل غیرقابل تجزیه بودن، تجمع پذیری در بدن موجودات زنده، و پایداری بالا در محیط آبی نگرانی های جدی زیست محیطی و بهداشتی ایجاد کرده است. دو فلز سنگین سرب ( $Pb^{2+}$ ) و آرسنیک ( $As^{3+}/As^5$ ) از مهم ترین آلاینده های شناخته شده در پساب های صنعتی محسوب می شوند که اثرات مخربی بر سیستم عصبی، کلیوی، کبدی و حتی سرطان زایی در انسان دارند. منابع اصلی این آلاینده ها شامل صنایع باتری سازی، معدن کاری، پالایش فلزات، تولید سموم دفع آفات، رنگ سازی و فرآیندهای شیمیایی است (Sall, Diaw, ۲۰۱۲; Kikuchi & Tanaka, ۲۰۲۲; Xie et al., ۲۰۲۰; Gningue-Sall, Efremova Aaron, & Aaron, ۲۰۲۰). روش های مختلفی برای حذف این آلاینده ها از محیط های آبی توسعه یافته اند، از جمله رسوب سازی شیمیایی، تبادل یونی، الکترودیالیز، فیلتراسیون غشایی و روش های اکسیداسیون پیشرفته. با این حال، بسیاری از این روش ها با چالش هایی نظیر هزینه بالا، نیاز به تجهیزات پیچیده، تولید لجن ثانویه و محدودیت عملکرد در غلظت های پایین مواجه هستند. در این میان، فرایند جذب سطحی (adsorption) به عنوان یک راهکار ساده، اقتصادی، قابل بازیافت و با بازدهی بالا، مورد توجه ویژه محققان قرار گرفته است (Ahmed et al., ۲۰۲۲; Kikuchi & Tanaka, ۲۰۱۲; Saravanan et al., ۲۰۲۲; Punia, Bharti, Dhar, Thakur, & Thakur, ۲۰۲۲). انتخاب جاذب مناسب، نقش کلیدی در موفقیت فرایند جذب ایفا می کند. در سال های اخیر، تمرکز بر توسعه جاذب های پلیمری اصلاح شده، به ویژه پلی آکریلونیتریل (PAN) به دلیل پایداری حرارتی و مکانیکی مناسب، ساختار فیبری قابل مهندسی و قابلیت اصلاح شیمیایی، افزایش یافته است. اصلاح سطح PAN با استفاده از ترکیبات فعال می تواند منجر به بهبود عملکرد جذب از طریق افزایش تعداد و نوع گروه های عاملی در سطح جاذب گردد. یکی از promising ترین پوشش ها برای اصلاح PAN، استفاده از پلی دوپامین (PDA) است؛ پلی مر حاصل از خودپلیمریزاسیون دوپامین در شرایط قلیایی که ساختاری مشابه ملانین دارد و دارای گروه های کاتکول و آمین فعال می باشد (Asadi, Nazari, ۲۰۲۳; Gholami, & Dolatshah, ۲۰۲۳; Tripathy, Padhiari, Ghosh, & Hota, ۲۰۲۳). پلی دوپامین به دلیل توانایی تشکیل پیوندهای کووالانسی و هیدروژنی با یون های فلزی، توانایی بالایی در جذب شیمیایی (chemisorption) و کمپلکس سازی (complexation) با یون هایی مانند  $Pb^{2+}$  و  $As^{3+}/As^5$  دارد. علاوه بر این، امکان ترکیب پلی دوپامین با سایر نانوذرات یا مواد معدنی نیز موجب توسعه جاذب های هیبریدی با عملکرد ارتقاء یافته شده است. بررسی دقیق مکانیسم های جذب یون های فلزی توسط این نوع جاذب ها، از جمله اثر pH، ایزوترم های جذب، سینتیک واکنش و ساختارهای سطحی فعال، اهمیت زیادی در بهینه سازی فرایند دارد (Tripathy et al., ۲۰۲۳; Wang et al., ۲۰۲۲). در این مقاله، تلاش شده است تا با مرور نظام مند مطالعات پیشین، نقش اصلاح ورق های پلی آکریلونیتریل با پوشش پلی دوپامین در حذف هم زمان یون های سرب و آرسنیک از فاضلاب های اسیدی بررسی شود. تمرکز اصلی مقاله بر تحلیل ساختار جاذب، شرایط عملیاتی مؤثر، مکانیسم های واکنش سطحی و مقایسه نتایج پژوهش های گذشته است. همچنین چالش های موجود در این حوزه و فرصت های پژوهشی آینده برای ارتقاء کارایی و توسعه جاذب های چندمنظوره نیز مورد بحث قرار گرفته اند.

## ۱- خواص و ویژگی های یون های سرب و آرسنیک

۱-۱- یون سرب ( $Pb^{2+}$ )

سرب (Pb) یکی از فلزات سنگین پرکاربرد اما فوق العاده سمی در صنایع مختلف است که حضور آن در فاضلاب های صنعتی، به ویژه پساب های حاصل از صنایع باتری سازی، آبکاری فلزات، تولید رنگ و لوله سازی، تهدیدی جدی برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می شود. یون دو ظرفیتی سرب ( $Pb^{2+}$ ) در آب به راحتی حل می شود و به دلیل پایداری بالا، قابلیت تجزیه پذیری و توانایی در تجمع زیستی، از جمله مهم ترین اولویت ها در فرآیند تصفیه فاضلاب های آلوده به فلزات سنگین به شمار می رود (Zhang, Cheung, & Valix, ۲۰۰۵). سمیت یون  $Pb^{2+}$  به صورت مستقیم بر سیستم های عصبی، کلیوی، کبدی و خونساز اثرگذار است و قرارگیری طولانی مدت در معرض آن می تواند منجر به عوارضی چون آسیب های مغزی، فشار خون بالا، نارسایی کلیه و در کودکان، عقب ماندگی رشد عصبی و ذهنی شود. به همین دلیل، سازمان های جهانی مانند سازمان بهداشت جهانی (WHO) و آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا (EPA)، غلظت مجاز سرب در آب آشامیدنی را به شدت محدود کرده اند (کمتر از ۱۰ میکروگرم بر لیتر) (Boldyrev, ۲۰۱۸). از دیدگاه شیمیایی،  $Pb^{2+}$  یک یون فلزی نرم است که تمایل شدیدی به برهم کنش با لیگاند هایی دارد که حاوی اتم های گوگرد (S)، نیتروژن (N) و اکسیژن (O) هستند. بنابراین، گروه های عاملی فعال نظیر آمین ( $NH_2$ )، کربوکسیل ( $COOH$ ) و به ویژه تیول ( $SH$ ) نقش کلیدی در جذب و کمپلکس سازی این یون ایفا می کنند. این ویژگی باعث شده است که جاذب هایی با سطح غنی از چنین گروه های عاملی در فرآیند حذف سرب بسیار مؤثر واقع شوند (Popov & Lee, Chang, Yang, Chen, & Liu, ۱۹۹۸; Vucinić, ۱۹۸۸). یکی از مهم ترین نکات در حذف یون سرب، تأثیر شرایط محیطی مانند pH محلول، دمای سیستم، زمان تماس و غلظت اولیه یون فلزی است. مطالعات متعدد نشان داده اند که در محیط های اسیدی تا خنثی (pH ~ ۴-۶)، جذب  $Pb^{2+}$  با بازده بالاتری صورت می گیرد، زیرا در این بازه pH، یون سرب به صورت آزاد در محلول باقی مانده و پتانسیل بالایی برای برهم کنش با سطح جاذب دارد. در مقابل، در pH های بالاتر، احتمال رسوب سازی به صورت  $Pb(OH)_2$  وجود دارد که منجر به انحراف از مکانیسم جذب سطحی می شود (Pan, Li, Wu, Liu, & Yu, ۲۰۱۸; H. Li, Yuan, Ding, & Yuan, ۲۰۲۳). در سال های اخیر، استفاده از جاذب های اصلاح شده با پوشش های غنی از گروه های عاملی فعال، به ویژه پلیمر هایی مانند پلی دوپامین (Polydopamine)، با استقبال فراوانی روبه رو شده است. پلی دوپامین به دلیل ساختار شیمیایی منحصر به فرد خود، امکان ایجاد پیوندهای کووالانسی، پیوند هیدروژنی و برهم کنش های الکترواستاتیک با یون های فلزی نظیر  $Pb^{2+}$  را فراهم می سازد. این ویژگی، در کنار قابلیت پوشش دهی یکنواخت بر بستریهایی مانند ورق های پلی آکریلونیتریل، پلی دوپامین را به یکی از جاذب های نوین و کارآمد در حذف یون سرب تبدیل نموده است. از آنجا که مکانیزم حذف  $Pb^{2+}$  شامل فرآیندهایی نظیر جذب فیزیکی، کمپلکس سازی شیمیایی، تبادل یونی و پیوند سطحی می شود، تحلیل دقیق ساختار جاذب و نوع برهم کنش های سطحی در طراحی و بهینه سازی جاذب های چندمنظوره اهمیت زیادی دارد. مرور مطالعات اخیر نشان می دهد که جاذب های ترکیبی با پوشش پلی دوپامین، عملکرد بهتری در مقایسه با جاذب های سنتی نظیر ژئولیت یا کربن فعال داشته اند و توانسته اند در شرایط اسیدی نیز بازدهی بالایی از خود نشان دهند (Y. Li et al., ۲۰۱۸; Shahzadi et al., ۲۰۲۲). یون  $Pb^{2+}$  به دلیل خواص شیمیایی خاص، سمیت شدید و حضور گسترده در پساب های صنعتی، هدفی مهم برای توسعه جاذب های پیشرفته محسوب می شود و بررسی راهکارهای مؤثر برای حذف آن از فاضلاب های اسیدی از اهمیت بالایی برخوردار است.

## ۱-۲ یون آرسنیک ( $As^{3+}/As^{5+}$ )

آرسنیک (As) یکی از خطرناک ترین عناصر نیمه فلزی موجود در طبیعت است که به شکل گسترده ای در پساب های صنعتی و همچنین منابع آب زیرزمینی یافت می شود. این عنصر معمولاً در دو حالت اصلی اکسایش، یعنی آرسنیت ( $As^{3+}$ ) و آرسنات ( $As^{5+}$ )، در محلول های آبی وجود دارد. آلودگی با آرسنیک می تواند منشأ طبیعی (فرسایش سنگ های غنی از آرسنیک، فعالیت های آتشفشانی) یا انسانی (صنایع

شیمیایی، معادن، تولید آفت کش ها و سموم کشاورزی، پالایش فلزات) داشته باشد. حضور آرسنیک در آب آشامیدنی یکی از دغدغه های جدی سازمان های بهداشتی جهانی بوده و حتی در غلظت های پایین، اثرات سرطان زا و سمی آن تأیید شده است (Vukašinović, ۲۰۲۰; Pešić, Đikanović, Blagojević, & Rajaković, ۲۰۰۵; Wojciechowska & Lendzion-Bieluń, ۲۰۲۰). از نظر ساختاری، آرسنیت ( $As^3$ ) در pH اسیدی و آرسنات ( $As^5$ ) در pH های خنثی تا قلیایی پایداری بیشتری دارند. آرسنیت به دلیل ظرفیت کمتر، اندازه کوچک تر و بار الکتریکی پایین تر، رفتار پیچیده تری در فرآیند حذف دارد و معمولاً با بازده پایین تری جذب می شود. از طرف دیگر، آرسنات که به صورت آنیونی ( $H_2AsO_4^-$ ,  $HA_2O_4^{2-}$ ) در محیط حضور دارد، امکان تعامل الکترواستاتیکی با جاذب های دارای بار مثبت را فراهم می سازد. همین تفاوت های بنیادین در ساختار و شیمی سطحی، طراحی جاذب های مناسب برای حذف هم زمان  $As^3$  و  $As^5$  را به چالشی فنی و مهم تبدیل کرده است (Doak, Long, Freedman, & by Staff, ۲۰۰۰; Taylor, Bennett, & Heyding, ۱۹۶۵). سمیت آرسنیک به صورت مزمن و تجمعی ظاهر می شود؛ قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آن می تواند موجب آسیب های شدید به پوست، کبد، کلیه، سیستم قلبی-عروقی، و به ویژه بروز سرطان های ریه و مثانه گردد. از این رو، سازمان بهداشت جهانی (WHO) حداکثر غلظت مجاز آرسنیک در آب آشامیدنی را ۱۰ میکروگرم بر لیتر تعیین کرده است. با این حال، در بسیاری از مناطق جهان، به ویژه نواحی دارای فعالیت معدنی یا کشاورزی، میزان آرسنیک در منابع آبی فراتر از این حد مجاز گزارش شده است. فرآیند حذف یون های آرسنیک از محیط آبی نیازمند جاذب هایی است که علاوه بر دارا بودن گروه های عاملی مناسب برای برهم کنش شیمیایی، توانایی عملکرد در pH های متفاوت را نیز داشته باشند. گروه هایی نظیر هیدروکسیل ( $OH^-$ )، آمین ( $NH_2$ )، فنول، و کربوکسیل ( $COOH$ )، از جمله گروه هایی هستند که در ایجاد پیوندهای شیمیایی یا کمپلکس با یون های آرسنیک نقش دارند. جاذب هایی که ساختارهای سطحی متنوع و چندعاملی داشته باشند، قابلیت بالاتری در حذف آرسنیک، به ویژه در هر دو حالت اکسایش از خود نشان می دهند (Guo, Stüben, Berner, & Yu, ۲۰۰۹; Wojciechowska & Lendzion-Bieluń, ۲۰۲۰). در این میان، پوشش دهی ورق های پلیمری مانند پلی آکریلونیتریل با پلی دوپامین (PDA) توانسته است نتایج قابل توجهی در حذف آرسنیک ارائه دهد. پلی دوپامین دارای گروه های عاملی کاتکول و آمین است که قابلیت ایجاد برهم کنش های چندگانه با یون های فلزی و نیمه فلزی را دارند. همچنین، خاصیت هیدروفیلی سطح PDA، باعث افزایش تماس مؤثر یون های آرسنیک با سطح جاذب می شود. با در نظر گرفتن ساختار پیچیده آرسنیک و رفتار وابسته به pH آن، استفاده از جاذب هایی با عملکرد تطبیقی و چندمکانیسمی، همچون PDA اصلاح شده، گزینه ای مطلوب در فرآیند تصفیه فاضلاب های آلوده به آرسنیک تلقی می شود (Kumar et al., ۲۰۲۳; Tripathy et al., ۲۰۲۳). بررسی مکانیسم های جذب آرسنیک در جاذب های PDA-PAN نشان می دهد که فرایندهایی چون جذب سطحی فیزیکی، تبادل یونی، پیوند شیمیایی و کمپلکس سازی سطحی به صورت هم زمان در حذف یون های  $As^3$  و  $As^5$  نقش دارند. با وجود پیشرفت های اخیر در توسعه چنین جاذب هایی، چالش هایی مانند تمایز مکانیزم های حذف دو گونه اکسایش آرسنیک، کنترل شرایط بهینه جذب و افزایش پایداری عملکرد در طول زمان همچنان از موضوعات فعال تحقیقاتی به شمار می روند.

## ۲- جاذب های مورد استفاده در حذف فلزات سنگین از فاضلاب

فرایند جذب سطحی به عنوان یکی از کارآمدترین، اقتصادی ترین و کم هزینه ترین روش های حذف آلاینده های فلزی از فاضلاب های صنعتی شناخته می شود. بازده بالا، طراحی ساده، مصرف انرژی پایین، قابلیت احیا و استفاده مجدد از جاذب ها، از جمله مزایایی هستند که جذب سطحی را نسبت به سایر روش ها، نظیر رسوب سازی شیمیایی یا اسمز معکوس، برجسته ساخته اند. با این حال، انتخاب جاذب مناسب عاملی تعیین کننده در عملکرد کلی این فرآیند است. جاذب ها باید نه تنها ظرفیت جذب بالایی داشته باشند، بلکه از نظر

زیست‌سازگاری، دسترسی، هزینه تولید و قابلیت بازیابی نیز بهینه باشند. جاذب‌های مورد استفاده برای حذف فلزات سنگین را می‌توان در سه دسته کلی طبقه‌بندی نمود:

#### • جاذب‌های طبیعی

جاذب‌های زیستی مانند ژئولیت‌های طبیعی، پسماندهای کشاورزی (نظیر پوست برنج، خاک اره) و جاذب‌های بر پایه کیتوسان یا سلولز، به دلیل دسترسی آسان و تجدیدپذیری، گزینه‌های اولیه در حذف فلزات سنگین محسوب می‌شوند. این مواد اغلب دارای گروه‌های عاملی طبیعی مانند هیدروکسیل و کربوکسیل هستند که با یون‌های فلزی برهم‌کنش می‌کنند. با این حال، ظرفیت پایین جذب، پایداری محدود و کارایی کمتر در محیط‌های اسیدی، از جمله محدودیت‌های استفاده از آن‌ها در مقیاس صنعتی است.

#### • جاذب‌های معدنی

مواد معدنی همچون ژئولیت‌های سنتزی، خاک رس فعال، نانوذرات اکسید فلزی (مانند اکسید آهن، اکسید منگنز، گرافن اکسید) به دلیل ساختارهای متخلخل و مساحت سطح بالا در بسیاری از مطالعات مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانوذرات مغناطیسی مانند  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  نیز به دلیل سهولت جداسازی از محلول پس از جذب، بسیار مورد توجه‌اند. با این وجود، پیچیدگی فرآیند سنتز و هزینه‌های نسبتاً بالا در تولید انبوه، مانعی برای استفاده گسترده آن‌ها محسوب می‌شود.

#### • جاذب‌های پلیمری و سنتزی

در سال‌های اخیر، استفاده از پلیمرهای مهندسی‌شده به عنوان بسترهای جاذب توسعه چشمگیری یافته است. پلیمرهایی نظیر پلی‌آکریلونیتریل (PAN)، پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) و پلی‌وینیل الکل (PVA) به دلیل انعطاف‌پذیری در اصلاح سطح، پایداری مکانیکی و حرارتی بالا، و قابلیت مهندسی گروه‌های عاملی، برای حذف یون‌های فلزی بهینه شده‌اند. این جاذب‌ها معمولاً به صورت الیاف، غشا یا ورق سنتز می‌شوند و با اصلاح سطحی هدفمند، می‌توان آن‌ها را برای حذف انتخابی یون‌های خاص طراحی نمود.

در این میان، اصلاح سطح پلیمرها با ترکیبات فعال مانند پلی‌دوپامین، عامل‌دار کردن با گروه‌های تیول، آمین یا فسفات و نیز بارگذاری نانوذرات، مسیرهایی نوین برای ارتقای عملکرد جاذب‌ها ارائه داده‌اند. هدف اصلی این اصلاحات، افزایش تراکم گروه‌های فعال، بهبود خواص سطحی، افزایش ظرفیت جذب و ارتقاء گزینش‌پذیری نسبت به یون‌های خاص (مثل  $\text{Pb}^{2+}$  یا  $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ) است.

مرور مقالات اخیر نشان می‌دهد که جاذب‌های بر پایه پلی‌آکریلونیتریل اصلاح‌شده با پلی‌دوپامین، نه تنها عملکرد قابل قبولی در جذب فلزات سنگین دارند، بلکه از نظر زیست‌سازگاری، سهولت سنتز و قابلیت بازیافت نیز در مقایسه با سایر جاذب‌ها مزیت دارند. در ادامه مقاله ساختار این جاذب‌ها و مکانیسم عملکرد آن‌ها به تفصیل مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

### ۳- اصلاح ورق های پلی آکریلونیتریل با پوشش پلی دوپامین

پلی آکریلونیتریل (PAN) یکی از پلیمرهای سنتزی رایج و پر کاربرد در حوزه مواد جاذب است که به دلیل ویژگی هایی همچون پایداری حرارتی و مکانیکی، مقاومت شیمیایی، قابلیت تولید در قالب الیاف، غشا و ورق های مسطح و انعطاف پذیری بالا در اصلاح سطحی، توجه بسیاری از محققان را در طراحی جاذب های پیشرفته به خود جلب کرده است. ساختار شیمیایی پلی آکریلونیتریل به واسطه وجود گروه های نیتریلی ( $\text{CN}^-$ ) در زنجیره اصلی، امکان انجام واکنش های سطحی با عوامل مختلف را فراهم می کند. این ویژگی، بستر مناسبی برای اصلاح شیمیایی هدفمند سطح PAN به منظور افزایش عملکرد جذب فراهم می آورد. یکی از کارآمدترین روش های اصلاح سطحی در سال های اخیر، پوشش دهی ورق های PAN با پلی دوپامین (PDA) بوده است. پلی دوپامین، حاصل پلیمریزاسیون خودبه خودی مونومر دوپامین در محیط قلیایی ( $\text{pH} \sim 8.5$ ) به سرعت و بدون نیاز به کاتالیزت خارجی، بر روی سطوح مختلف (فلزی، پلیمری، معدنی) می نشیند و پوششی چسبنده، یکنواخت و دارای گروه های عاملی متعدد تشکیل می دهد. حضور گروه های کاتکول ( $\text{OH}$  فنولی)، آمین ( $\text{NH}_2^-$ ) و ایندول در ساختار پلی دوپامین، امکان برهم کنش های گسترده ای با یون های فلزی سنگین از طریق مکانیسم هایی نظیر کمپلکس سازی، پیوند کووالانسی، جذب شیمیایی و الکترواستاتیک را فراهم می سازد (Almasian, Jalali, Fard, ۲۰۱۷; Kim, Jalili, Spinks, Wallace, & Kim, ۲۰۱۷; & Maleknia, ۲۰۱۷). پوشش دهی ورق های پلی آکریلونیتریل با پلی دوپامین باعث می شود سطح جاذب نه تنها فعال تر شود، بلکه خاصیت آبدوستی آن نیز افزایش یابد؛ عاملی که به صورت مستقیم در افزایش تماس سطحی بین جاذب و یون های فلزی مؤثر است. فرایند اصلاح معمولاً از طریق غوطه وری ورق های PAN در محلول دوپامین هیدروکلراید در بافر Tris صورت می گیرد که طی چند ساعت منجر به تشکیل پوشش نازک پلی دوپامین قهوه ای رنگ و پایدار بر سطح می شود. این روش ساده، کم هزینه و بدون نیاز به تجهیزات پیچیده است.

مطالعات گزارش کرده اند که اصلاح PAN با پلی دوپامین، ظرفیت جذب جاذب را نسبت به حالت بدون اصلاح تا چند برابر افزایش می دهد. این افزایش عملکرد به واسطه افزایش تراکم گروه های عاملی فعال، بهبود پایداری شیمیایی در محیط های اسیدی و افزایش تعداد نقاط اتصال سطحی برای یون های فلزی حاصل می شود. به ویژه در حذف یون هایی مانند  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ، که هر کدام دارای مکانیسم جذب خاصی هستند، حضور گروه های چند عاملی در ساختار PDA یک مزیت رقابتی جدی ایجاد می کند. علاوه بر آن، امکان اصلاح ثانویه سطح PDA با نانوذرات مغناطیسی (مثل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )، اکسیدهای فلزی یا حتی ترکیبات گوگرددار، مسیر توسعه جاذب های ترکیبی و هیبریدی را نیز فراهم کرده است. به این ترتیب، ورق های PAN اصلاح شده با PDA به عنوان بستری مناسب برای توسعه نسل جدیدی از جاذب های چندمنظوره و پربازده مطرح شده اند (Kim et al., ۲۰۱۷; Lu et al., ۲۰۱۷). استفاده از پوشش پلی دوپامین بر روی ورق های پلی آکریلونیتریل، نه تنها عملکرد حذف فلزات سنگین را به طور چشمگیری افزایش می دهد، بلکه افق های تازه ای برای طراحی جاذب های سفارشی و سازگار با محیط زیست فراهم می سازد (Han, Zhang, Tavakoli, Campbell, & Tang, ۲۰۱۸; Lin et al., ۲۰۲۰; Xudong Yang et al., ۲۰۲۳).

### ۴- مکانیسم های حذف یون های فلزی توسط جاذب های پلی دوپامین-پلی آکریلونیتریل (PAN-PDA)

درک دقیق مکانیسم های حذف یون های فلزی از محلول های آبی نقش کلیدی در طراحی و بهینه سازی جاذب های کارآمد دارد. جاذب های اصلاح شده با پلی دوپامین، به ویژه در ترکیب با بسترهای پلیمری مانند پلی آکریلونیتریل، با بهره گیری از گروه های عاملی متنوع، امکان تعامل هم زمان با انواع گونه های یونی را فراهم می سازند. حذف یون های فلزی نظیر سرب ( $\text{Pb}^{2+}$ ) و آرسنیک ( $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$ ) در این سیستم ها حاصل برهم کنش مجموعه ای از مکانیسم های فیزیکی و شیمیایی است که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرند.

• جذب فیزیکی (Physisorption)

در مراحل اولیه تماس بین یون های فلزی و سطح جاذب، نیروهای بین مولکولی ضعیفی مانند واندروالس، جاذبه های الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی باعث تجمع یون ها در نزدیکی سطح جاذب می شوند.

• جذب شیمیایی (Chemisorption)

برخلاف جذب فیزیکی، جذب شیمیایی حاصل تشکیل پیوندهای قوی بین یون های فلزی و گروه های عاملی موجود در سطح جاذب است. پلی دوپامین حاوی گروه های کاتکول ( $\text{OH}-$  فنولی)، آمین ( $\text{NH}_2-$ )، و ایندول است که می توانند با یون های سرب و آرسنیک وارد واکنش شیمیایی شوند. مکانیسم جذب شیمیایی در حذف  $\text{Pb}^{2+}$  اغلب شامل تشکیل پیوندهای کووالانسی بین یون و گروه های حاوی نیتروژن یا اکسیژن است؛ در حالی که آرسنات ( $\text{As}^{5+}$ ) و آرسنیت ( $\text{As}^{3+}$ ) تمایل دارند از طریق برهم کنش الکترواستاتیکی و تشکیل کمپلکس های چنددندانه ای با گروه های فنولی و آمینی حذف شوند.

• کمپلکس سازی (Complexation)

یکی از مکانیسم های کلیدی در حذف یون های فلزی سنگین، به ویژه در غلظت های پایین، تشکیل کمپلکس بین یون و جاذب است. گروه های دوپامینی موجود در PDA قادرند کمپلکس هایی پایدار با یون های  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{As}^{3+}/\text{As}^{5+}$  تشکیل دهند. این کمپلکس ها نه تنها باعث افزایش ظرفیت جذب می شوند بلکه از نظر ترمودینامیکی نیز پایدار بوده و تمایل بازگشت یون ها به محلول را کاهش می دهند.

• تبادل یونی (Ion Exchange)

در شرایط خاص، یون های فلزی با یون های سطحی موجود در جاذب (مانند  $\text{H}^+$ ،  $\text{Na}^+$  یا  $\text{K}^+$ ) مبادله می کنند. این مکانیسم به ویژه در pH های پایین تر اهمیت می یابد و می تواند مکمل فرآیند جذب شیمیایی عمل کند.

در جاذب های PDA-PAN، خاصیت آبدوستی پوشش پلی دوپامین و سطح متخلخل پلی آکریلونیتریل شرایط را برای گسترش ناحیه تماس بین یون و جاذب فراهم می سازد. این مرحله اغلب برگشت پذیر است و در نرخ اولیه جذب نقش مهمی دارد (W. Li et al., ۲۰۲۱b; Xu Yang, Zhou, Sun, Yang, & Tang, ۲۰۲۴; Viscusi, ۲۰۲۲).

## ۵- تأثیر پارامترهای محیطی و تحلیل سینتیکی و ایزوترمی

pH از مهم ترین عوامل مؤثر بر بازدهی جذب است؛ در مورد  $\text{Pb}^{2+}$ ، بازده جذب در محدوده  $\text{pH} = 4-6$  بیشینه است، در حالی که برای آرسنیک، رفتار پیچیده تر است و گونه های مختلف As در pH های متفاوت غالب هستند. دمای محلول: می تواند بر سرعت و مکانیزم جذب اثرگذار باشد. جذب شیمیایی معمولاً فرآیندی گرمازا است. زمان تماس و غلظت اولیه: با افزایش زمان،

احتمال تشکیل کمپلکس های پایدار بیشتر می شود و نرخ جذب به تعادل نزدیک می گردد (Huang et al., ۲۰۲۰; N. Yang, ۲۰۱۹). مطالعات گسترده در حوزه فناوری های حذف یون های فلزی سنگین از پساب های اسیدی نشان داده اند که جاذب های اصلاح شده با پلی دوپامین بر پایه ورق های پلی آکریلونیتریل (PDA-PAN)، عملکرد قابل توجهی در فرآیند جذب نشان می دهند. تحلیل داده های سینتیکی در تحقیقات متعدد بیانگر آن است که مدل شبه مرتبه دوم (pseudo-second-order) به طور سیستماتیک، بهترین برازش را با داده های تجربی دارد. این مدل، که مبتنی بر فرض کنترل شیمیایی (chemical sorption) فرآیند جذب است، به وضوح دلالت بر نقش غالب برهم کنش های شیمیایی سطحی از جمله تشکیل پیوندهای داتیو، کمپلکس سازی بین یون های فلزی و گروه های عاملی فعال همچون  $\text{OH}^-$  و  $\text{NH}_2$  موجود در ساختار PDA دارد. برتری مدل شبه مرتبه دوم در مقایسه با مدل های فیزیکی نظیر شبه مرتبه اول، نه تنها تاییدی بر ماهیت شیمیایی فرآیند است، بلکه نقش فعال و مستقیم سایت های جذب سطحی را در دینامیک انتقال جرم نشان می دهد. در بسیاری از این مطالعات، سرعت اولیه جذب، با غلظت اولیه یون و توزیع یکنواخت سایت های فعال سطح، همبستگی مستقیم دارد. از سوی دیگر، ارزیابی ایزوترم های جذب با هدف بررسی رفتار تعادلی جذب سطحی نیز نشان می دهد که مدل لانگمویر، به عنوان غالب ترین مدل ایزوترمی قادر است روند اشباع و جذب یون های سرب ( $\text{Pb}^{2+}$ ) و آرسنیک در اشکال اکسیداسیونی مختلف ( $\text{As}^3$  و  $\text{As}^5$ ) را به دقت توصیف نماید. مدل لانگمویر بر پایه فرضیات مشخصی از جمله جذب یکنواخت تک لایه ای، عدم برهم کنش متقابل بین گونه های جذب شده، و محدود بودن تعداد سایت های جذب فعال بنا شده است. تطابق قوی داده ها با این مدل نشان می دهد که سطح جاذب های PDA-PAN نه تنها ساختار منظمی از سایت های فعال دارد، بلکه ظرفیت جذب آن نیز با دستیابی به نقطه اشباع، قابل پیش بینی و مهندسی شده است. رفتار جذب مشاهده شده برای یون های  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{As}^5$ ، تحت شرایط مختلف pH، غلظت اولیه و دمای عملیاتی، به شدت از الگوی لانگمویر تبعیت می کند. این موضوع تأکید می کند که طراحی دقیق سطح جاذب، از طریق مهندسی نانوساختار و کنترل گروه های عاملی، می تواند منجر به توسعه مواد جاذبی با کارایی بالا، انتخاب پذیری زیاد، و بازیافت پذیری مطلوب گردد. از این منظر، استفاده از PDA به عنوان عامل پوشش دهنده، نه تنها موجب بهبود ویژگی های فیزیکوشیمیایی سطح می شود، بلکه امکان به کارگیری آن در سیستم های جذب پیوسته و صنعتی را نیز فراهم می آورد. در مجموع، مرور دقیق ادبیات موجود نشان می دهد که ترکیب مدل های سینتیکی و ایزوترمی در توصیف جامع مکانیزم جذب، می تواند بستری علمی برای طراحی جاذب های نوین و بهینه سازی فرآیندهای تصفیه پیشرفته به ویژه در زمینه تصفیه فاضلاب های اسیدی حاوی یون های سمی و خطرناک مانند سرب و آرسنیک فراهم آورده است (Ajobade, Tian, Lasisi, & Zhang, ۲۰۲۲; Chao, ۲۰۲۲; Xu Yang, Zhou, Sun, Yang, & Tang, ۲۰۲۱a; Li, Li, Wang, & Wang, ۲۰۱۹; Wang et al., ۲۰۲۲).

## ۶- بررسی بازیابی و احیای جاذب های PDA-PAN

یکی از عوامل تعیین کننده در ارزیابی کارایی و پایداری جاذب ها، قابلیت احیا و استفاده مجدد آن ها در چرخه های متعدد جذب-دفع است. این ویژگی نه تنها جنبه های اقتصادی فرآیند تصفیه را بهبود می بخشد، بلکه از منظر محیط زیستی نیز اهمیت دارد، چرا که موجب کاهش مصرف منابع اولیه، کاهش تولید پسماندهای شیمیایی، و افزایش عمر عملیاتی سیستم می شود. جاذب های اصلاح شده با پلی دوپامین بر پایه ورق های پلی آکریلونیتریل (PDA-PAN) به دلیل دارا بودن ساختار شیمیایی مقاوم، گروه های عاملی متعدد و پایداری سطحی مناسب، از پتانسیل خوبی برای احیا و استفاده مجدد برخوردارند. بررسی های تجربی نشان می دهد که این جاذب ها می توانند تحت شرایط کنترل شده، طی چندین چرخه متوالی جذب و دفع بدون افت محسوس در ظرفیت جذب، مورد استفاده مجدد قرار گیرند. رایج ترین روش احیای جاذب های PDA-PAN، استفاده از محلول های شست و شوی اسیدی یا بازی است. برای یون های  $\text{Pb}^{2+}$ ، اغلب محلول های رقیق اسید کلریدریک ( $\text{HCl}$  ۰٫۰۵-۰٫۱ M) یا نیتریک ( $\text{HNO}_3$ ) به عنوان عوامل شست و شوی استفاده می شوند.



این محلول ها با شکستن پیوندهای سطحی بین یون فلزی و گروه های عاملی جاذب، امکان آزادسازی یون ها و احیای سطح را فراهم می سازند. برای حذف آرسنیک، به ویژه آرسنات ( $As^5$ ) که به صورت آنیونی در محیط حضور دارد، استفاده از محلول های بازی (مانند  $NaOH$  ۰٫۱-۰٫۵ M) یا عوامل کمپلکس کننده ای همچون EDTA و  $Na_2CO_3$  رایج است. این ترکیبات با تشکیل کمپلکس های پایدار با یون های جذب شده، آن ها را از سطح جاذب جدا کرده و قابلیت استفاده مجدد را فراهم می کنند. در جدول ۱ و ۲ مکانیسم های سطحی شناخته شده در جذب یون های سرب و آرسنیک نشان داده شده است. نتایج حاصل از مطالعات متعدد نشان می دهد که جاذب های PDA-PAN توانسته اند در ۴ تا ۶ چرخه متوالی جذب-احیا، ظرفیت جذب مناسبی حفظ کنند. برای مثال، ظرفیت جذب یون سرب پس از ۵ چرخه احیا با  $HCl$ ، تنها حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد کاهش داشته است. در مورد آرسنیک، بسته به نوع گونه اکسایش و عامل احیا کننده، کاهش ظرفیت جذب در بازه ۱۵ تا ۲۵ درصد گزارش شده است. این موضوع نشان می دهد که پیوندهای سطحی بین یون و جاذب تا حدی برگشت پذیر بوده و با انتخاب شرایط بهینه احیا، می توان عملکرد سطحی را حفظ نمود (Almasian et al., ۲۰۱۶; Liu et al., ۲۰۲۱; Jian et al., ۲۰۲۴; Hu et al., ۲۰۱۷).

جدول ۱- مکانیسم های سطحی شناخته شده در جذب یون های سرب و آرسنیک

شواهد	ابزارهای شناسایی	نوع پیوند	pH اثر	یون هدف	گروه های درگیر	ماهیت واکنش	مکانیسم
شیفت پیک های گروه آمین	FTIR, XPS, NMR	داتیو کووالانسی	موثر در ۴-۶	$Pb^{2+}$ , $As^{5+}$	$-OH$ , $-NH_2$	واکنش داتیو بین یون و گروه عاملی	کمپلکس سازی شیمیایی
تغییر بار سطح در تماس با $Pb^{2+}$	Zeta Potential	غیر کووالانسی	pH وابسته به سطحی	$Pb^{2+}$	بار سطحی PDA	جذب فیزیکی با نیروی کولنی	جذب الکترواستاتیک
Na کاهش پس از جذب	ICP-OES, EDS	یونی	pH موثر در متوسط	$Pb^{2+}$	$Na^+/K^+$ در سطح PDA	جایگزینی یون با کاتیون سطحی	تبادل یونی
فاز جدید شناسایی شده	XRD	فاز جامد جدید	محدود	$As^{5+}$ در pH بالا	فلز $+ OH^-$	تشکیل رسوب با یون ها	هم رسوب

جدول ۲- مقایسه ساختار عملکرد جاذب های آرسنیک و سرب

نوع جاذب	ساختار اصلاحی	یون هدف	ظرفیت جذب (q_max)	سینتیک غالب	ایزوترم غالب	اثر pH	نوع مکانیسم غالب	باز یافت پذیری
PAN-PDA ساده	تک لایه PDA	Pb <sup>2+</sup>	۱۳۰ mg/g	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	بهینه در pH ۵-۶	کمپلکس سازی OH و N با	بالا (تا ۵ سیکل)
PAN-PDA-GO	PDA-گرافن اکساید	As <sup>5+</sup>	۱۱۲ mg/g	شبه مرتبه دوم	فروندلیچ	بهینه در pH ۴-۵	ترکیبی (جذب + فیزیکی پیوند شیمیایی)	متوسط
PAN@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -PDA	مغناطیسی شده	Pb <sup>2+</sup>	۱۴۵ mg/g	شبه مرتبه دوم	لانگمویر	pH حساس	جذب + مغناطیسی کمپلکس	بسیار بالا

## ۷- ملاحظات و اثرات زیست محیطی و اقتصادی استفاده از جاذب های PAN-PDA

در توسعه هر گونه فناوری مرتبط با تصفیه فاضلاب، به ویژه در مقیاس صنعتی و نیمه صنعتی در کنار عملکرد فنی، باید ابعاد زیست محیطی و اقتصادی آن نیز به طور دقیق مورد بررسی قرار گیرد. استفاده از جاذب های اصلاح شده با پلی دوپامین بر بستر پلی آکریلونیتریل (PAN-PDA)، به رغم نوآوری های ساختاری و عملکردی، نیازمند ارزیابی جامع از منظر پایداری محیط زیستی و توجیه پذیری اقتصادی است تا امکان سنجی به کارگیری آن در مقیاس وسیع فراهم گردد.

جاذب های PAN-PDA در مقایسه با بسیاری از روش های سنتی تصفیه، مزایای زیست محیطی متعددی دارند:

- عدم نیاز به مصرف انرژی بالا در حین فرآیند جذب (برخلاف اسمز معکوس یا تبخیر حرارتی)
- تولید حداقلی لجن ثانویه، که معضلی اساسی در روش های شیمیایی یا انعقادی است
- قابلیت احیا و استفاده مجدد، که از مصرف بیش از حد منابع اولیه جلوگیری می کند
- امکان باز یافت فلزات سنگین جذب شده، به ویژه در صنایعی که بازیابی فلزات ارزشمند اهمیت دارد

با این حال، لازم است به ترکیبات سنتزی مورد استفاده نیز توجه شود. پلی دوپامین، با وجود زیست سازگاری نسبی، در طی فرآیند پلیمریزاسیون و شست و شوی سطحی ممکن است مقادیر اندکی ترکیبات آلی آزاد کند که اگر به درستی مدیریت نشود، می تواند منبع آلاینده های ثانویه باشد. همچنین، پلی آکریلونیتریل به عنوان یک پلیمر پایه نفتی، در صورت عدم باز یافت صحیح، پتانسیل تولید پسماندهای پایدار در طبیعت را دارد. بنابراین، توسعه سامانه های باز یافت و دفع مناسب برای جاذب های مستعمل از ملزومات به کارگیری صنعتی آن ها محسوب می شود.

ارزیابی هزینه های کلی استفاده از جاذب های PDA-PAN شامل فاکتورهای زیر است:

- هزینه مواد اولیه: دوپامین یک ماده نسبتاً گران قیمت است، هرچند با پیشرفت های اخیر در سنتز ارزان تر آن، هزینه ها کاهش یافته اند. PAN به صورت صنعتی به راحتی در دسترس است و هزینه پایینی دارد.
  - هزینه فرآیند سنتز: پوشش دهی با PDA معمولاً بدون نیاز به تجهیزات خاص انجام می شود، اما زمان بر است و نیاز به کنترل دقیق pH و دما دارد. این مورد در مقایسه با سنتز نانوذرات پیچیده، از نظر عملیاتی مزیت دارد.
  - میزان مصرف و طول عمر جاذب: قابلیت احیا تا چندین چرخه بدون افت چشمگیر عملکرد، نقش مهمی در کاهش هزینه های جایگزینی جاذب ایفا می کند.
  - مقایسه با سایر روش ها: هزینه عملیاتی جاذب های PDA-PAN به مراتب پایین تر از روش هایی مانند اسمز معکوس، الکترو دیالیز یا جذب با نانوکامپوزیت های فلزی خاص است.
- استفاده از این جاذب ها در مقیاس آزمایشگاهی و نیمه صنعتی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه محسوب می شود، اما برای پیاده سازی صنعتی نیازمند برآورد دقیق هزینه-فایده، طراحی سیستم های احیا خودکار و تأمین پایدار مواد اولیه با قیمت مناسب است (Almasian et al., ۲۰۱۷; Gupta, Sharma, Mishra, & Ekielski, ۲۰۲۲; Huang et al., ۲۰۲۰; Jian et al., ۲۰۲۱).

## نتیجه گیری

با توجه به بررسی های انجام شده در این مقاله، می توان نتیجه گرفت که استفاده از جاذب های اصلاح شده با پوشش پلی دوپامین بر پایه ورق های پلی آکریلونیتریل، رویکردی نوین و مؤثر در حذف یون های فلزی سمی از فاضلاب های اسیدی به شمار می رود. حضور گروه های عاملی فعال نظیر کاتکول و آمین در ساختار پلی دوپامین، امکان برقراری پیوندهای شیمیایی قوی و تشکیل کمپلکس با یون های فلزی نظیر  $Pb^{2+}$  و  $As^{3+}/As^{5+}$  را فراهم می سازد. این ویژگی همراه با قابلیت اصلاح پذیری بالای پلی آکریلونیتریل، موجب شده است تا این سامانه جاذب در مطالعات مختلف عملکردی مطلوب از خود نشان دهد. مرور مطالعات گذشته نشان می دهد که جذب یون های سرب و آرسنیک توسط این جاذب ها نه تنها از نظر ظرفیت، بلکه از نظر سرعت، پایداری و امکان احیا نیز قابل توجه است. مکانیزم های جذب در این سیستم عمدتاً شامل جذب شیمیایی، کمپلکس سازی و تبادل یونی هستند که بسته به شرایط محیطی، نقش آن ها تغییر می کند. با این حال، علی رغم عملکرد آزمایشگاهی مطلوب این جاذب ها، هنوز چالش هایی نظیر کاهش بازده در محیط های واقعی، حضور یون های مزاحم، دشواری در بازیابی و احیای کامل و محدودیت های مقیاس پذیری باقی مانده اند. برای رفع این موانع، مطالعات آینده باید به بهینه سازی فرآیندهای سنتز، طراحی جاذب های ترکیبی و هیبریدی، و بررسی دقیق رفتار این مواد در شرایط واقعی فاضلاب صنعتی متمرکز شوند. در نهایت، توسعه و استفاده از جاذب های PDA-PAN می تواند گامی مؤثر در جهت دستیابی به سیستم های پایدار، کم هزینه و کارآمد برای تصفیه آب و فاضلاب حاوی فلزات سنگین باشد و بستری ارزشمند برای تحقیقات بین رشته ای میان علوم محیطی، شیمی، مهندسی مواد و فناوری نانو فراهم آورد.

## منابع

- Ahmed, S. F., Kumar, P. S., Rozbu, M. R., Chowdhury, A. T., Nuzhat, S., Rafa, N., . . . Mofijur, M. (۲۰۲۲). Heavy metal toxicity, sources, and remediation techniques for contaminated water and soil. *Environmental Technology & Innovation*, 25, ۱۰۲۱۱۴ .
- Ajibade, T. F., Tian, H., Lasisi, K. H., & Zhang, K. (۲۰۲۲). Bio-inspired PDA@ WS<sub>2</sub> polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for the effective separation of saline oily wastewater and the removal of soluble dye. *Separation and Purification Technology*, 299, ۱۰۲۱۷۱۱ .
- Almasian, A., Jalali, M., Fard, G. C., & Maleknia, L. (۲۰۱۷). Surfactant grafted PDA-PAN nanofiber: Optimization of synthesis, characterization and oil absorption property. *Chemical Engineering Journal*, 326, ۱۲۳۲-۱۲۴۱ .
- Asadi, A., Nazari, S., Gholami, F., & Dolatshah, M. (۲۰۲۳). Facile and effectual surface modification of polyacrylonitrile (PAN)-based ultrafiltration membranes via manipulating the synergistic interaction of dopamine and enzymes. *Journal of Water Process Engineering*, ۵۲, ۱۰۳۵۶۲ .
- Boldyrev, M. (۲۰۱۸). Lead: properties, history, and applications. *WikiJournal of Science*, ۱(۲), ۱-۲۳ .
- Chao, S., Li, X., Li, Y., Wang, Y., & Wang, C. (۲۰۱۹). Preparation of polydopamine-modified zeolitic imidazolate framework- $\lambda$  functionalized electrospun fibers for efficient removal of tetracycline. *Journal of Colloid and Interface Science*, 552, ۵۰۶-۵۱۶ .
- Doak, G., Long, G. G., Freedman, L. D., & by Staff, U. (۲۰۰۰). Arsenic compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, ۱-۲۸ .
- Guo, H., Stüben, D., Berner, Z., & Yu, Q. (۲۰۰۹). Characteristics of arsenic adsorption from aqueous solution: Effect of arsenic species and natural adsorbents. *Applied Geochemistry*, ۲۴(۴), ۶۵۷-۶۶۳ .
- Gupta, A., Sharma, V., Mishra, P. K., & Ekielski, A. (۲۰۲۲). A review on polyacrylonitrile as an effective and economic constituent of adsorbents for wastewater treatment. *Molecules*, ۲۷(۲۴), ۸۶۸۹ .
- Han, W., Zhang, H.-P., Tavakoli, J., Campbell, J., & Tang, Y. (۲۰۱۸). Polydopamine as sizing on carbon fiber surfaces for enhancement of epoxy laminated composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 107, ۶۲۶-۶۳۲ .
- Hu, Q., Chu, L., Dai, Y., Zhang, L., Kang, X., & Wang, X. (۲۰۲۴). Preparation of Polydopamine-Based Electrospun Nanofibers as an Efficient Adsorbent for Solid-Phase Extraction of Trace Mycotoxins Followed by HPLC. *ACS Applied Polymer Materials*, 6(۱۸), ۱۱۱۹۳-۱۱۲۰۴ .
- Huang, Q., Chen, J., Liu, M., Huang, H., Zhang, X., & Wei, Y. (۲۰۲۰). Polydopamine-based functional materials and their applications in energy, environmental, and catalytic fields: State-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 387, ۱۲۴۰۱۹ .
- Jian, N., Dai, Y., Wang, Y., Qi, F., Li, S., & Wu, Y. (۲۰۲۱). Preparation of polydopamine nanofibers mat as a recyclable and efficient adsorbent for simultaneous adsorption of multiple tetracyclines in water. *Journal of Cleaner Production*, 320, ۱۲۸۸۷۵ .

- Kikuchi, T., & Tanaka, S. (۲۰۱۲). Biological removal and recovery of toxic heavy metals in water environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(۱۰), ۱۰۰۷-۱۰۵۷.
- Kim, H., Jalili, R., Spinks, G. M., Wallace, G. G., & Kim, S. J. (۲۰۱۷). High-strength graphene and polyacrylonitrile composite fiber enhanced by surface coating with polydopamine. *Composites science and technology*, 149, ۲۸۰-۲۸۵.
- Kumar, M., Isloor, A. M., Nayak, M., Todeti, S. R., Padaki, M., & Ismail, A. F. (۲۰۲۳). Hydrophilic polydopamine/polyvinylpyrrolidone blended polyphenylsulfone hollow fiber membranes for the removal of arsenic-V from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(۵), ۱۱۰۳۵۸.
- Lee, S.-Z., Chang, L., Yang, H.-H., Chen, C.-M., & Liu, M.-C. (۱۹۹۸). Adsorption characteristics of lead onto soils. *Journal of Hazardous Materials*, 63(۱), ۳۷-۴۹.
- Li, H., Yuan, Z., Ding, S., & Yuan, J. (۲۰۲۳). Adsorption of lead ions by magnetic carbon: Comparison of magnetic carbon properties and modification methods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(۳), ۱۱۰۱۳۶.
- Li, W., Chao, S., Li, Y., Bai, F., Teng, Y., Li, X., . . . Wang, C. (۲۰۲۲). Dual-layered composite nanofiber membrane with Cu-BTC-modified electrospun nanofibers and biopolymeric nanofibers for the removal of uremic toxins and its application in hemodialysis. *Journal of Membrane Science*, 642, ۱۱۹۹۶۴.
- Li, Y., Zhao, R., Chao, S., Sun, B., Wang, C., & Li, X. (۲۰۱۸). Polydopamine coating assisted synthesis of MnO<sub>2</sub> loaded inorganic/organic composite electrospun fiber adsorbent for efficient removal of Pb<sup>2+</sup> from water. *Chemical Engineering Journal*, 344, ۲۷۷-۲۸۹.
- Lin, C.-f., Chung, L.-h., Lin, G.-y., Chang, M.-C., Lee, C.-Y., & Tai, N.-H. (۲۰۲۰). Enhancing the efficiency of a forward osmosis membrane with a polydopamine/graphene oxide layer prepared via the modified molecular layer-by-layer method. *ACS omega*, 5(۳۰), ۱۸۷۳۸-۱۸۷۴۵.
- Liu, S., Pan, J., Cao, J., Dai, X., Meng, M., Wu, R., . . . Yan, Y. (۲۰۱۶). Simultaneous removal of Pb (II) and ۲, ۴, ۶-trichlorophenol by a hierarchical porous PU@ PDA@ MSNs sponge with reversible “shape memory” effect. *Chemical Engineering Journal*, 284, ۲۰-۱۰.
- Lu, S., Yu, J., Cheng, Y., Wang, Q., Barras, A., Xu, W., . . . Boukherroub, R. (۲۰۱۷). Preparation of silver nanoparticles/polydopamine functionalized polyacrylonitrile fiber paper and its catalytic activity for the reduction ۴-nitrophenol. *Applied Surface Science*, 411, ۱۶۳-۱۶۹.
- Pan, D. a., Li, L., Wu, Y., Liu, T., & Yu, H. (۲۰۱۸). Characteristics and properties of glass-ceramics using lead fuming slag. *Journal of Cleaner Production*, 175, ۲۵۱-۲۵۶.
- Popov, S. R., & Vučinić, D. (۱۹۸۸). Influence of lead ions on the adsorption characteristics of galena in flotation. *Colloids and surfaces*, 30(۲), ۳۸۷-۴۰۰.
- Punia, P., Bharti, M. K., Dhar, R., Thakur, P., & Thakur, A. (۲۰۲۲). Recent advances in detection and removal of heavy metals from contaminated water. *ChemBioEng reviews*, 9(۴), ۳۵۱-۳۶۹.
- Sall, M. L., Diaw, A. K. D., Gningue-Sall, D., Efremova Aaron, S., & Aaron, J.-J. (۲۰۲۰). Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, ۲۹۹۲۷-۲۹۹۴۲.

- Saravanan, A., Kumar, P. S., Hemavathy, R., Jeevanantham, S., Harikumar, P., Priyanka, G., & Devakirubai, D. R. A. (۲۰۲۲). A comprehensive review on sources, analysis and toxicity of environmental pollutants and its removal methods from water environment. *Science of The Total Environment*, 812, ۱۵۲۴۵۶.
- Shahzadi, I., Khan, Z. H., Akram, W., Khan, W. U., Ahmad, A., Yasin, N. A., & Yujie, L. (۲۰۲۲). Heavy metal and organic pollutants removal from water using bilayered polydopamine composite of sandwiched graphene Nanosheets: One solution for two obstacles. *Separation and Purification Technology*, 280, ۱۱۹۷۱۱.
- Taylor, J., Bennett, S., & Heyding, A. (۱۹۶۵). Physical properties of  $\alpha$  and  $\gamma$  arsenic *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 26(۱), ۶۹-۷۴.
- Tripathy, M., Padhiari, S., Ghosh, A., & Hota, G. (۲۰۲۳). Polyacrylonitrile support impregnated with amine-functionalized graphitic carbon nitride/magnetite composite nanofibers towards enhanced arsenic remediation: a mechanistic approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 640, ۸۹۰-۹۰۷.
- Viscusi, G. (۲۰۲۴). applications of nanofibers and their composites. *Polymeric Nanofibers and their Composites: Recent Advances and Applications*, ۱۸۵.
- Vukašinović-Pešić, V. L., Đikanović, M., Blagojević, N. Z., & Rajaković, L. V. (۲۰۰۵). The source, characteristics and distribution of arsenic in the environment. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 11(۱), ۴۴-۴۸.
- Wang, H., Han, Z., Liu, Y., Zheng, M., Liu, Z., Wang, W., . . . Niu, L. (۲۰۲۲). Recyclable composite membrane of polydopamine and graphene oxide-modified polyacrylonitrile for organic dye molecule and heavy metal ion removal. *Membranes*, 12(۱۰), ۹۳۸.
- Wojciechowska, A., & Lendzion-Bieluń, Z. (۲۰۲۰). Synthesis and characterization of magnetic nanomaterials with adsorptive properties of arsenic ions. *Molecules*, 25(۱۸), ۴۱۱۷.
- Xie, P., Zahoor, F., Iqbal, S. S., Ullah, S., Noman, M., Din, Z. U., & Yang, W. (۲۰۲۲). Elimination of toxic heavy metals from industrial polluted water by using hydrophytes. *Journal of Cleaner Production*, 352, ۱۳۱۳۵۸.
- Yang, N., Yang, T., Wang, W., Chen, H., & Li, W. (۲۰۱۹). Polydopamine modified polyaniline-graphene oxide composite for enhancement of corrosion resistance. *Journal of Hazardous Materials*, 377, ۱۴۲-۱۵۱.
- Yang, X., Pan, Y., Ding, L., Wu, B., Wang, J., & Ren, H. (۲۰۲۳). Polydopamine/graphite sheet electrode for highly efficient electrocatalytic hydrogen peroxide generation and bisphenol A removal. *Chemical Engineering Journal*, 454, ۱۴۰۰۲۶.
- Yang, X., Zhou, Y., Sun, Z., Yang, C., & Tang, D. (۲۰۲۱a). Polydopamine assists the continuous growth of zeolitic imidazolate framework- $\alpha$  on electrospun polyacrylonitrile fibers as efficient adsorbents for the improved removal of Cr (VI). *New Journal of Chemistry*, ۴۵(۳۴), ۱۵۵۰۳-۱۵۵۱۳.
- Yang, X., Zhou, Y., Sun, Z., Yang, C., & Tang, D. (۲۰۲۱b). Synthesis and Cr adsorption of a super-hydrophilic polydopamine-functionalized electrospun polyacrylonitrile. *Environmental Chemistry Letters*, 19, ۷۴۳-۷۴۹.
- Zhang, K., Cheung, W., & Valix, M. (۲۰۰۵). Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. *Chemosphere*, 60(۸), ۱۱۲۹-۱۱۴۰.