

## استفاده از جاذب کامپوزیت پلی آنیلین/اضایعات کارخانجات چای جهت حذف رنگزای اسید بلو ۹ از پسابهای صنعتی

مرتضی محمدپور<sup>۱</sup>، طاهره نوایی دیوا<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران

۲- گروه شیمی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران.

ایمیل نویسنده مسئول: taherehnavaei@gmail.com

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۵/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۶/۱۴

### چکیده

در این مطالعه، کامپوزیت پلی آنیلین/اضایعات کارخانجات چای سنتز شد و جهت حذف رنگزای اسید بلو ۹ از محیط زیست استفاده شد. نمونه‌های تهیه شده به کمک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه مورد مطالعه قرار گرفتند. شرایط بهینه برای حذف رنگزای اسید بلو ۹ با کامپوزیت پلی آنیلین/اضایعات کارخانجات چای تحت شرایط آزمایشگاهی  $\text{pH} = 2$ ، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه  $40 \text{ ppm}$  و جرم جاذب  $0.1 \text{ g}$  حاصل گردید. نتایج مطالعات ایزوترم جذب نشان دهنده برازش مناسب داده‌ها با ایزوترم جذب لانگمویر بوده است. داده‌های سینتیکی جمع‌آوری شده نشان داد که معادلات شبه مرتبه دوم فرآیند جذب را کنترل می‌کند. پارامترهای ترمودینامیکی مانند  $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$  محاسبه شد. مقادیر  $\Delta G^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  نشان می‌دهد که فرایند جذب رنگزای اسید بلو ۹ بر روی کامپوزیت پلی آنیلین/اضایعات کارخانجات چای یک فرایند خودبخودی و گرماگیر می‌باشد. با توجه به نتایج به دست آمده، در این مطالعه یک روش ساده، اقتصادی و موثر برای حذف آلاینده‌های مقاوم در برابر تخریب زیست محیطی با استفاده از کامپوزیت پلی آنیلین/اضایعات کارخانجات چای ارائه شده است.

### کلمات کلیدی

“جذب سطحی”، “اضایعات کارخانجات چای”، “پسابهای صنعتی”، “پلی آنیلین”، “رنگ‌های سنتزی”

## polyaniline/waste of tea factories composite as a absorbent for the removal of acid blue 9 from industrial waste water

Morteza Mohammadpour<sup>1</sup>, Tahereh navaei Diva<sup>2,\*</sup>

MSc. in Department of Food Science and Technology, Savadkuh Branch, Islamic Azad University, Savadkuh, Iran.

<sup>2,\*</sup> Assistant Professor in Department of Chemistry, Savadkuh Branch, Islamic Azad University, Savadkuh, Iran.

\*Email Address: taherehnavaei@gmail.com

### Abstract

In this study, polyaniline/ waste of tea factories composite was synthesized, and were used to remove acid blue 9 dyes from the environment. The resulting materials were characterized by FTIR, and FESEM analysis. The effects of different parameters including pH, contact time, initial concentration and adsorbent mass were also investigated. The optimum acid blue 9 removal efficiency on polyaniline/ waste of tea factories composite is achieved under experimental conditions of  $\text{pH} = 2$ , contact time of 120 minutes, initial dye concentration of 40 ppm, and adsorbent mass of 0.1 g. The experimental data were adjusted with Langmuir model. The results show that the kinetic pseudo-second-order model fits the data. Thermodynamic parameters such as  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$  were also measured; the obtained values showed that the adsorption was basically spontaneous and endothermic. According to the results, a simple, economical, and efficient method was presented to remove biodegradation-resistant pollutants using polyaniline/waste of tea factories composite.

### Keywords:

"Adsorption", "Waste of tea factories", "Industrial waste water", "Polyanilin", "Synthetic dyes".

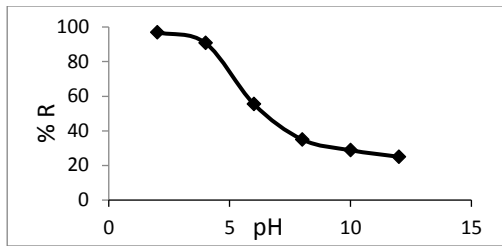
## ۱- مقدمه

یافتند (Annadurai, 2002). در بین این مطالعات تمرکز بیشتر روی استفاده از زائدات کشاورزی جهت حذف انواع رنگ‌ها از محلول‌های آبی به دلیل فراوانی می‌باشد. مواد زائد کشاورزی دارای ارزش اقتصادی کمی بوده و اغلب مشکل دفع دارند. ضایعات کشاورزی شامل پوست پسته، پوسته بادام، پوست پرتقال، پوسته گندم، پوسته سویا، پوسته برنج، چای و غیره می‌باشد (Jahangiri, 1397). در یک کشور در حال توسعه مانند ایران که در آن کشاورزی یکی از متداول‌ترین شغل‌ها محسوب می‌شود، ضایعات محصول کشاورزی مانند چای به وفور در دسترس است. بدین ترتیب، این امر می‌تواند به منظور توسعه یک جاذب کم هزینه از ضایعات چای برای حذف آلاینده‌ها همچون رنگ از محلول‌های آبی ارزشمند باشد. عواملی مانند خواص شیمیایی سطح، بار سطح و تخلخل سطح جاذب، ظرفیت جذب را تحت تاثیر قرار می‌دهند و بر کارایی جاذب موثرند. در مطالعه حاضر، با نشان دادن مونومر آنیلین بر روی ضایعات چای و اکسید نمودن آن به وسیله اکسیدان  $KIO_3$  در محلول اسیدی کامپوزیت پلی آنیلین/چای تهیه شد و از آن به عنوان جاذب با کارایی بالا برای حذف رنگ اسید بلو ۹ به عنوان ترکیبی مدل از رنگ‌های گروه آزو استفاده شد. این رنگینه در صنایع مختلفی از جمله صنایع غذایی، نساجی و داروسازی به مقدار زیاد استفاده می‌شود. اثر پارامترهای مختلف شامل مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه رنگ، دما و زمان تماس بر روی میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت و بهترین مقادیر جهت افزایش کارایی حذف مشخص شد و آزمایش‌های مربوط به تعیین پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی جذب انجام شد.

## ۲- روش انجام تحقیق

در این پژوهش برای ساخت کامپوزیت پلی آنیلین/ضایعات کارخانجات چای از آنیلین، یدات پتاسیم، سدیم هیدروکسید، CTAB، سولفوریک اسید، هیدرو کلریک اسید که همگی ساخت شرکت مرک آلمان با کمینه خلوص ۹۹٪، رنگزای اسید بلو ۹ ساخت شرکت Qingdao چین و ضایعات چای به کار رفت. برای تهیه پودر کامپوزیت پلی آنیلین/چای، ابتدا حدود ۱۰۰ گرم از ضایعات چای پس از شستشوی اولیه با آب مقطر، در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد برای مدت زمان ۲۴ ساعت خشک شد و در یک آسیاب خانگی خرد شد و چای خرد شده، توسط الک با مش ۶۰ دانه بندی گردید. سپس مقدار ۱ گرم  $KIO_3$  در ۱۰۰ میلی لیتر محلول  $H_2SO_4$  یک مولار حل گردید و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی تحت عمل چرخش قرار داده شد. ۰/۲ گرم CTAB و ۱ گرم پودر چای تهیه شده در مرحله قبل به آن اضافه شد. و بعد از ۲۰ دقیقه، افزودن ۱ میلی لیتر آنیلین دوبار تقطیر شده به محلول، جذبی اندازه گرفته شد ( $\lambda_{max} = 625 \text{ nm}$ ). سپس محلولی با غلظت مطلوب از رنگ آماده شد. حدود ۰/۱ گرم از جاذب به بشر حاوی ۱۰۰ سی سی از محلول ۴۰ میلی گرم بر لیتر رنگ اضافه شده و در مدت زمان مشخص بر روی همزن مغناطیسی با سرعت معین قرار داده شد. پس از حذف رنگ از محلول و جذب بر روی جاذب، محلول حاصل توسط فیلتر کاغذی صاف شده و میزان غلظت رنگ باقیمانده با استفاده از

پساب‌های صنعتی معمولاً یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط زیست به شمار می‌روند. صنایع مختلف مانند غذا، نساجی، چرم، کاغذ و پلاستیک از رنگ‌ها به منظور رنگ نمودن محصولات خود استفاده نموده که نتیجه آن تولید مقدار قابل توجهی فاضلاب رنگی می‌باشد. وجود مواد رنگزای آبی که عمدتاً دارای یک یا چند حلقه بنزنی می‌باشند در پساب‌های صنعتی به علت جلوگیری از نفوذ نور به داخل آب، اختلال در عمل فتوسنتز، شفافیت و غلظت اکسیژن محلول در آب را کاهش داده و در نتیجه حیات آبی محیط‌های پذیرنده را مورد تهدید قرار می‌دهند و اثرات سمی آن‌ها صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می‌نمایند، ایجاد مشکلات بهداشتی همچون سرطان زایی، جهش‌زایی و سمیت برای میکروارگانیسم‌های طبیعی و ماهی‌ها از دیگر اثرات آن‌ها در اکوسیستم‌های آبی می‌باشد. رنگ‌های مختلف در مقابل تجزیه بیولوژیک مقاومت ذاتی دارند از این رو، تصفیه پساب‌های رنگی با استفاده از روش‌های موثر، یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی مهندسان محیط زیست است (Konicki, 2013). برای رنگ زدایی فاضلاب صنایع روش‌های متفاوتی وجود دارد که از جمله می‌توان به روش‌های انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه بیولوژیکی، اکسایش شیمیایی، فناوری الکترو شیمیایی، تعویض یون و فرایندهای جذب سطحی اشاره نمود. از بین روش‌های متعدد حذف رنگ، جذب سطحی به عنوان یک روش موثر و کم هزینه مورد ملاحظه قرار می‌گیرد. یک جاذب سطحی کارآمد باید دارای سطح موثر بالا و گروه‌های عاملی مناسب باشد. بیشتر صنایع تجاری از کربن فعال به عنوان جاذب برای حذف رنگ از فاضلاب استفاده می‌نمایند (Thinakaran, 2008). با این حال اغلب استفاده از آن به دلیل هزینه بالای تولید و احیا محدود شده است. در سال‌های اخیر مطالعات متعددی برای پیدا کردن جاذب‌های ارزان قیمت برای حذف رنگ‌ها انجام شده است. فاطمه اسدی و همکاران با بررسی جذب رنگ راکتیو قرمز ۲ به وسیله پوست گردو حاصله از زائدات کشاورزی به این نتیجه رسیدند که حداکثر جذب رنگ ۲۳-۵ میلی گرم بر گرم در غلظت‌های مورد بررسی ۱-۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر در زمان‌های بین ۳۰-۱۰ دقیقه اتفاق می‌افتد (Asadi, 1397). McKay و همکاران از زائدات پنبه برای جذب رنگ پایه قرمز استفاده نمودند. نتایج این مطالعه نشان داد که حداکثر میزان جذب رنگ ۸۷۵ میلی گرم بر گرم برای غلظت‌های ۱۰۰۰-۱۰ میلی گرم بر لیتر در زمان تماس ۶ ساعت اتفاق می‌افتد (McKay, 1999). Annadurai و همکاران با استفاده از پوست موز و پرتقال به جذب ۲۰-۱۴ میلی گرم بر گرم رنگ ویولت ۱۰ از محیط‌های آبی دست سبب تغییر رنگ محلول به سبز تیره شد. این تغییر رنگ نشان دهنده تبدیل مونومر آنیلین به پلی‌مر آن می‌باشد. این واکنش در دمای محیط به مدت ۵ ساعت انجام شد. رسوب کامپوزیت بدست آمده را صاف نموده و چندین بار با استفاده از آب دیونیزه و استون خالص شستشو داده، در ادامه به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $C 70$  خشک گردید. جهت انجام آزمایشات جذب، ابتدا طول موج ماکزیم ماده‌ی رنگزای اسید بلو ۹ توسط اسپکتروفتومتر



شکل ۱: تأثیر pH محلول بر روی درصد حذف (%R) رنگ اسید بلو ۹ از محلول آبی توسط کامپوزیت پلی آنیلین/چای در دمای محیط

### ۳- نتایج

فاکتور pH، نقش مهمی در جذب رنگ‌ها به روی جاذب‌های مختلف دارد. با توجه به اینکه pH محلول به روی بار سطحی جاذب، درجه یونیزاسیون آلاندها مختلف، تفکیک گروه‌های عاملی به روی سایت‌های فعال جاذب و همچنین ساختار مولکول رنگ تأثیر می‌گذارد، لذا pH محلول یک پارامتر مهم در طول روند جذب رنگ می‌باشد. بخشی از اهمیت pH را می‌توان ناشی از این امر دانست که یون هیدورژن و هیدروکسید، می‌توانند به عنوان یک رقیب برای رنگ‌های کاتیونی و آنیونی برای جذب به روی سطح جاذب عمل کنند (Ai, 2011). میزان جذب رنگ در pH بین ۲ تا ۱۲، رنگ اسید بلو ۹ برای کامپوزیت پلی آنیلین/چای مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل از آن در شکل ۱ آورده شده است. بیشترین حذف رنگ در pH=۲، ۹۶/۹۱ درصد می‌باشد. با افزایش pH مشاهده می‌شود، درصد حذف کاهش می‌یابد. افزایش درصد حذف رنگ در pH های پایین به دلیل حضور بار مثبت در سطح جاذب و ایجاد جاذبه الکتروستاتیکی بین جاذب با بار مثبت و مولکول‌های آنیونی رنگ است. کاهش چشم‌گیر حذف رنگ در شرایط بالای بازی می‌تواند مربوط به دفع الکتروستاتیکی بین جاذب با بار منفی و مولکول‌های آنیونی رنگ باشد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه رنگ ظرفیت جذب افزایش می‌یابد، اما درصد حذف این یون‌ها کاهش می‌یابد. از آنجایی که در سیستم‌های جذب ناپیوسته، غلظت ورودی یون‌های رنگ موجود در محلول نقش مهمی را به عنوان نیروی محرکه غلبه کننده بر مقاومت ناشی از انتقال جرم بین فاز مایع و جامد ایفا می‌نماید، بنابراین با افزایش غلظت یون‌های رنگ در محلول ورودی بدلیل افزایش تعداد برخورد‌های بین یون‌های رنگ و جاذب، ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. اما با توجه به اینکه در غلظت‌های بیشتر، تعداد یون‌های درحال رقابت برای واکنش با گروه‌های فعال سطح جاذب بیش تر می‌شود و در نتیجه مکان‌های فعال جاذب اشباع می‌گردد، درصد حذف کاهش می‌یابد (Diva, 2017).

اسپکتروفوتومتر جذبی در طول موج ماکزیمم رنگزا تعیین گردید. درصد حذف رنگ نیز با استفاده از رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\% \text{Removal} = 100 \frac{(C_0 - C_e)}{C_0}$$

$C_0$ : غلظت اولیه یون رنگ در محلول (mg/L)

$C_e$ : غلظت تعادلی، غلظت نهایی رنگ در محلول (mg/L)

### بررسی متغیرهای تاثیرگذار بر فرایند جذب

#### بررسی اثر pH روی حذف رنگ اسید بلو ۹

به منظور بررسی تاثیر تغییرات pH بر روی میزان جذب، در ۶ ارلن ۱۰۰ سی‌سی محلول با غلظت‌های ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر از رنگ ریخته و با افزودن هیدروکلریک اسید و محلول سود به بشر حاوی این محلول‌ها، pH به ترتیب در حدود ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲ تنظیم شد. سپس مقدار ۰/۱ گرم از جاذب توزین و داخل هر یک از بشرها ریخته شده و محلول‌ها به مدت معین در دمای محیط بر روی هم زن مغناطیسی قرار داده شدند. پس از طی زمان اختلاط، نمونه‌ها از فیلتر کاغذی عبور داده شدند و غلظت رنگ باقیمانده در نمونه‌های حاصل با استفاده از اسپکتروفوتومتر جذبی در طول موج ماکزیمم رنگزا اندازه گیری گردید.

#### بررسی اثر غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۹ در محلول

جهت بررسی تاثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ، محلول‌هایی با غلظت‌های ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ به حجم‌های ۱۰۰ سی‌سی تهیه شد و به هریک جاذب به میزان ۰/۱ گرم اضافه شد و در دمای اتاق توسط هم زن مغناطیسی هم زده شدند. پس از گذشت مدت زمان مورد نظر از هم خوردن، محلول‌ها از کاغذ صافی گذرانده شد و غلظت آنها توسط دستگاه تعیین گردید.

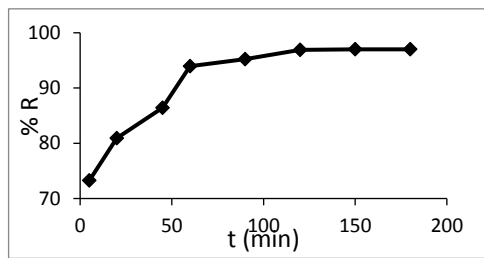
#### بررسی اثر دوز جاذب روی حذف رنگ اسید بلو ۹

برای تعیین تاثیر میزان جاذب بر مقدار جذب، مقادیر متفاوتی از جاذب مورد استفاده قرار گرفت. برای این کار مقادیر ۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۱، ۰/۱۲ و ۰/۱۵ گرم از جاذب به محلول‌هایی با حجم ۱۰۰ سی‌سی و غلظت ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول رنگ اضافه شد. به مدت معین توسط همزن مخلوط گردید و در نهایت توسط فیلتر صاف گشته و میزان غلظت رنگ در آن اندازه گیری شد.

#### بررسی اثر زمان تماس روی حذف رنگ اسید بلو ۹

برای تعیین مدت زمان تماس بر میزان جذب رنگ توسط کامپوزیت، زمان‌های ۵، ۲۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه استفاده گردید. برای این منظور به چندین بشر حاوی ۱۰۰ سی‌سی محلول ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ مقدار ۰/۱ گرم از جاذب اضافه شده و به آنها به ترتیب زمان تماس ذکر شده داده شد. در ادامه با استفاده از آنالیز FTIR و FESEM اطلاعات مفیدی در مورد ساختار و مورفولوژی چای و کامپوزیت پلی آنیلین/چای (شکل ۱a) به دست آمد.

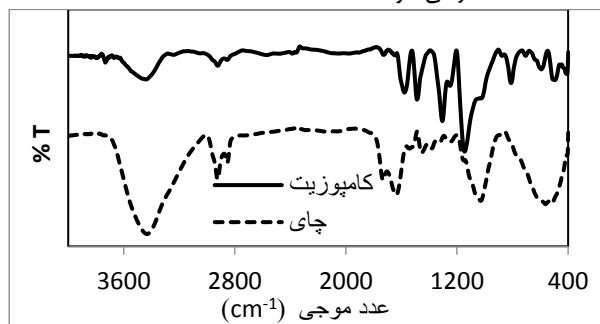
در راندمان حذف رنگ مشاهده نشد، مدت زمان تعادل، ۱۲۰ دقیقه انتخاب شد که راندمان حذف ۹۶/۹۱ درصد حاصل گردید.



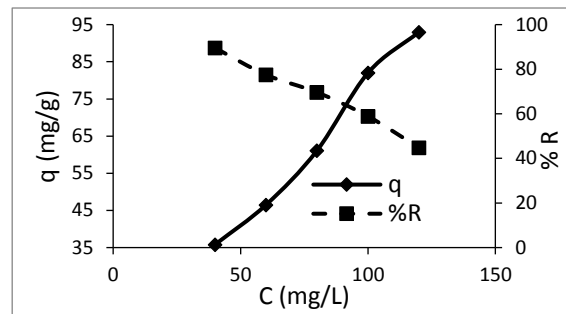
شکل ۴: تاثیر زمان تماس بر درصد حذف (%R) رنگ اسید بلو ۹ از محلول آبی توسط کامپوزیت پلی آنیلین/ چای در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد

### آنالیز FT-IR

برگ چای به دلیل داشتن ترکیباتی مانند آلکالوئید، فنل، کربوهیدرات و اسید آمینه دارای گروه‌های عاملی ویژه ای می باشد که بوسیله طیف FT-IR قابل شناسایی می باشد. شکل ۵ طیف FT-IR حاصل از چای و پودر کامپوزیت پلی آنیلین/ چای را نشان می دهد. با توجه به طیف مربوط به چای، قله های واقع در  $1638\text{ cm}^{-1}$  به حضور گروه C=O،  $1539\text{ cm}^{-1}$  و  $1438\text{ cm}^{-1}$  به پیوند C=O،  $1398\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی پیوند C-H و  $1145\text{ cm}^{-1}$  به گروه O-H مربوط می باشند. این گروه های عاملی نقش مهمی در مرحله سنتز کامپوزیت در تشکیل پیوند میان چای، پلی آنیلین و در مرحله جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط کامپوزیت ایفاء می کنند. در طیف IR نمونه کامپوزیت پلی آنیلین/چای، پیکهای مشخصه در  $3440\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه O-H در ترکیب چای و یا گروه N-H آمین نوع دوم که عمدتاً در حذف رنگ دخیل هستند، پیک  $2923\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H آروماتیک و آلیفاتیک،  $1645\text{ cm}^{-1}$  به گروه C=O،  $1578\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی پیوند N=Q (N=Q=Q=کوبنوبید پلی آنیلین)،  $1488\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی پیوندهای N=B (N=B=N) حلقه بنزن پلی آنیلین) و ارتعاشات کششی پیوندهای C-N، C-O، C=N و C=N آروماتیک به ترتیب در  $1305\text{ cm}^{-1}$ ،  $1250\text{ cm}^{-1}$  و  $1145\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می شوند.

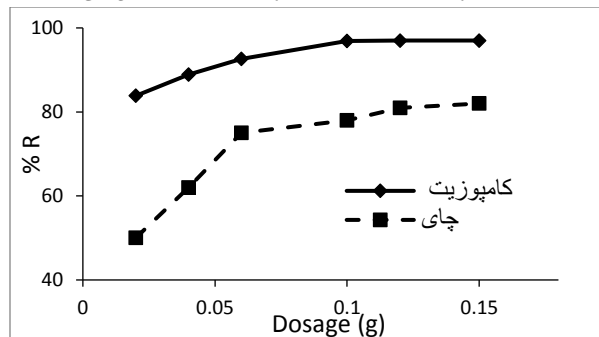


شکل ۵: طیف FT-IR حاصل پودر چای و پودر کامپوزیت پلی آنیلین/ چای



شکل ۲: تاثیر غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۹ بر ظرفیت جذب (q) و درصد حذف (%R) از محلول آبی توسط کامپوزیت پلی آنیلین/ چای در دمای محیط

به منظور بهینه کردن میزان جاذب مصرفی در مطالعات، از جاذب پلی آنیلین/ چای به میزان  $0.02-0.15$  گرم بر لیتر استفاده شده است. نتایج (شکل ۳) نشان دهنده افزایش میزان جذب ماده رنگزا روی جاذب تا میزان  $0.1$  گرم جاذب می باشد. لین امر بدلیل افزایش سایتهای پذیرنده رنگ می باشد (Haidary, 1398). اما با افزایش بیشتر جاذب همانطور که در شکل رویت می شود، جذب افزایش نمی یابد که این امر بدلیل تجمع ذرات جاذب با یکدیگر است. بنابراین میزان بهینه مصرفی جاذب  $0.1$  گرم بر لیتر تعیین گردید. در ضمن جذب رنگ توسط کامپوزیت پلی آنیلین/ چای بیشتر از پودر چای می باشد که این امر بدلیل وجود گروههای آمین موجود در پلی آنیلین است که در محیط های اسیدی پروتونه شده و تمایل جذب آن به رنگزای اسید بلو ۹ که یک رنگزای آنیونیک است، افزایش می یابد.

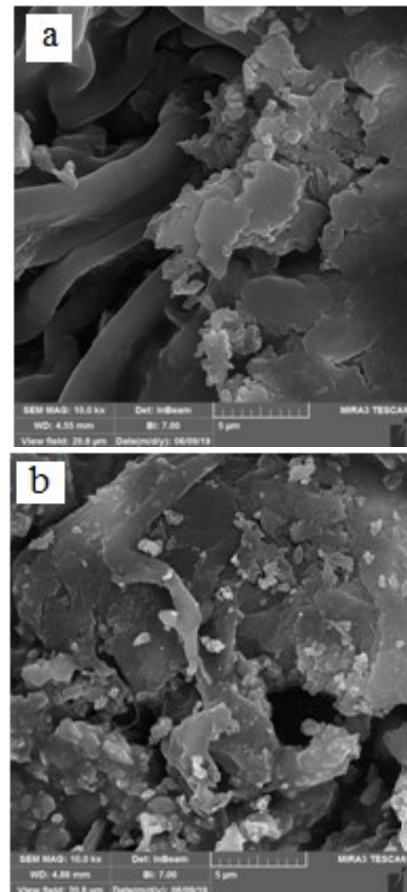


شکل ۳: تاثیر مقدار جاذب بر درصد حذف (%R) رنگ اسید بلو ۹ از محلول آبی توسط کامپوزیت پلی آنیلین/ چای در دمای محیط

زمان تماس واکنش بین جاذب و رنگزا یکی دیگر از پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه بود. نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، مقدار رنگ باقیمانده در محلول نیز کاهش می یابد به طوری که شکل ۴ نشان می دهد که افزایش میزان رنگ جذب شده و افزایش راندمان حذف اسید بلو ۹ توسط جاذب در زمان های تماس اولیه سریع است و سپس با سرعت کمتری تا رسیدن به حالت تعادل طی می نماید یابد (Tayebi, 1397). با توجه به اینکه بعد از گذشت مدت زمان ۱۲۰ دقیقه افزایش چشمگیری

## آنالیز FESEM

برای تعیین مورفولوژی پودر چای و کامپوزیت پلی آنیلین/چای سنتز شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده می‌شود. در این حالت، شکل، اندازه و توزیع اندازه ذرات بررسی می‌شود. بنابراین مطالعه این ویژگیها در ساختار میکروسکوپی و به منظور ارزیابی رفتار نمونه ضروری است. شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پودر چای و کامپوزیت پلی آنیلین/چای را در مقیاس ۵ میکرومتر نمایش می‌دهند. تصویر FESEM پودر چای، سطح هموار و متخلخل آنرا نشان می‌دهد و تصویر FESEM مربوط به کامپوزیت پلی آنیلین/چای نشان می‌دهد پلی آنیلین به خوبی بر روی چای نشسته است. با توجه به شکل می‌توان فهمید که بعد از قرار گرفتن پلی آنیلین ناهماری‌ها و خلل و فرج در سطح پودر چای افزایش یافته که همین امر سبب افزایش سطح موثر جذب ماده رنگزا و در نتیجه افزایش کارایی کامپوزیت سنتز شده در حذف رنگ اسید بلو ۹ می‌شود.



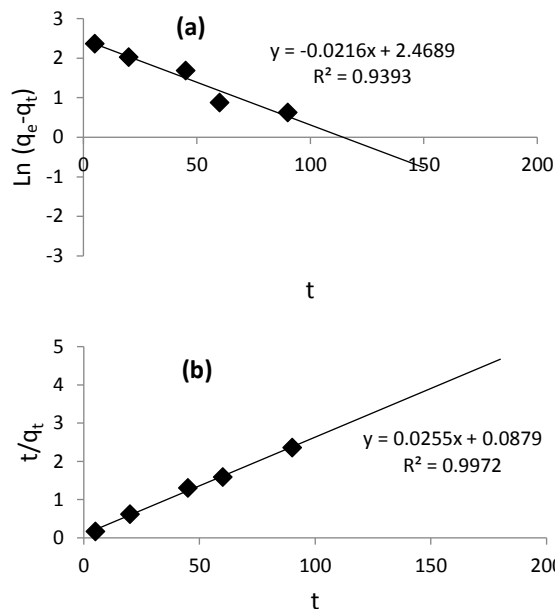
شکل ۶: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) پودر چای (a) و کامپوزیت پلی آنیلین/چای (b) در مقیاس ۵ میکرومتر

بررسی سینتیک جذب اسید بلو ۹ توسط کامپوزیت پلی

## آنیلین/چای

سینتک جذب بیانگر تخمینی از ظرفیت جذب در طول زمان است و از این رو اهمیت دارد که نشان‌دهنده نوع مکانیسم جذب سیستم می‌باشد. در این

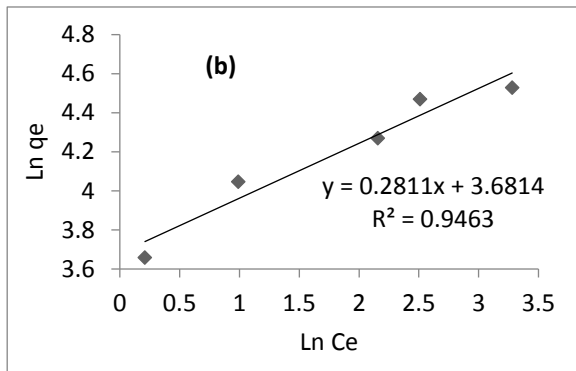
جا دو نوع سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به شکل‌های  $Va$  و  $Vb$  و نتایج جدول ۱، از آنجائیکه برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم ضریب همبستگی ( $R^2$ ) بزرگتری از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول بدست آمد، همچنین مقادیر محاسبه شده ظرفیت جذب ( $q_{e, cal}$ ) مربوط به مدل شبه درجه دو نسبت به شبه درجه اول نزدیکی و همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایش‌های تجربی ( $q_{e, exp}$ ) داشته است. بنابراین مدل سینتیکی شبه درجه دو به عنوان مدل برتر در توصیف سینتیک جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط کامپوزیت پلی آنیلین/چای انتخاب شده است. این نشان می‌دهد، جذب رنگ بر روی کامپوزیت ممکن است از نوع جذب شیمیایی باشد (Navaei, 2018).



شکل ۷: برازش داده‌ها با مدل سینتیکی شبه درجه اول (a) و شبه درجه (b)

مدل شبه درجه یک		
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$		
$K_1(1/\text{min})$	$q_{e, cal}(\text{mg/g})$	$R^2$
$-0.0216$	$11/80$	$0.9393$
مدل شبه درجه دو		
$K_2(\text{g/mg.min})$	$q_{e, cal}(\text{mg/g})$	$R^2$
$0.0074$	$39/22$	$0.9972$
$q_{e, exp} = 4 + \text{mg/g}$ : داده تجربی		

جدول ۱: پارامترهای سینتیکی جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب پلی آنیلین/چای



شکل ۸: انطباق معادله لانگمویر (a) و فرندلیچ (b) با داده های تجربی جذب سطحی رنگ اسید بلو ۹ توسط کامپوزیت پلی آنیلین / چای

ایزوترم لانگمویر		
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$		
$K_L (\text{min}^{-1})$	$q_e (\text{mg/g})$	$R^2$
۰/۵۱	۸۳/۷۳	۰/۹۹۵۰
ایزوترم فرندلیچ		
$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$		
$K_F (\text{L/mg})$	$1/n_f$	$R^2$
۰/۰۰۷۴	۰/۲۸	۰/۹۴۶۳

جدول ۲: پارامترهای ایزوترم های لانگمویر، فرندلیچ برای جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب پلی آنیلین/چای

### بررسی ترمودینامیکی جذب اسید بلو ۹ توسط کامپوزیت پلی

#### آنیلین / چای

معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، آنتالپی ( $\Delta H^\circ$ )، و آنتروپی ( $\Delta S^\circ$ ) می باشند. ترمودینامیک جذب در دماهای مختلف (۳۱۸، ۳۲۸ و ۳۴۸ °K) مورد ارزیابی قرار گرفت. پارامترهای ترمودینامیکی طبق معادلات وانت-هوف به دست آمد که نتایج حاصل از آن در شکل ۹ و جدول ۳ آورده شده است. با توجه به جدول مقادیر منفی پارامتر  $\Delta G^\circ$  نشان می دهد که فرایند حذف رنگ توسط جاذب مورد استفاده، از لحاظ استوکیومتری امکان پذیر بوده و خودبخودی انجام خواهد گرفت. تغییرات انرژی آزاد گیبس با افزایش دما منفی تر شده که این موضوع نشان دهنده میل بالای جذب و مطلوبیت بیشتر فرایند جذب توسط جاذب کامپوزیت در

### بررسی ایزوترم های جذب اسید بلو ۹ توسط کامپوزیت پلی

#### آنیلین / چای

ظرفیت جذب توسط یک جاذب با استفاده از ایزوترم های جذب محاسبه می شود. از جمله این ایزوترم ها می توان به لانگمویر و فرندلیچ اشاره کرد. پارامترهای این مدل های تعادلی معمولاً اطلاعاتی در مورد نوع مکانیزم جذب، خواص سطح و تمایل جاذب به جذب را مطرح می کنند ه می گردد (Lazaridis, 2005). میزان رنگ جداسازی شده با استفاده از موازنه جرم محاسبه می شود. این مقدار با استفاده از معادله زیر محاسبه می گردد (Ghaemi, 1398):

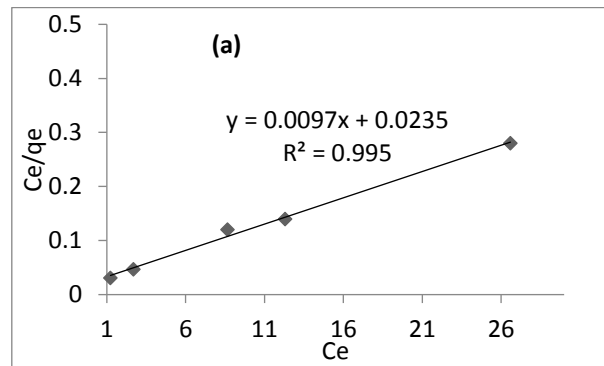
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

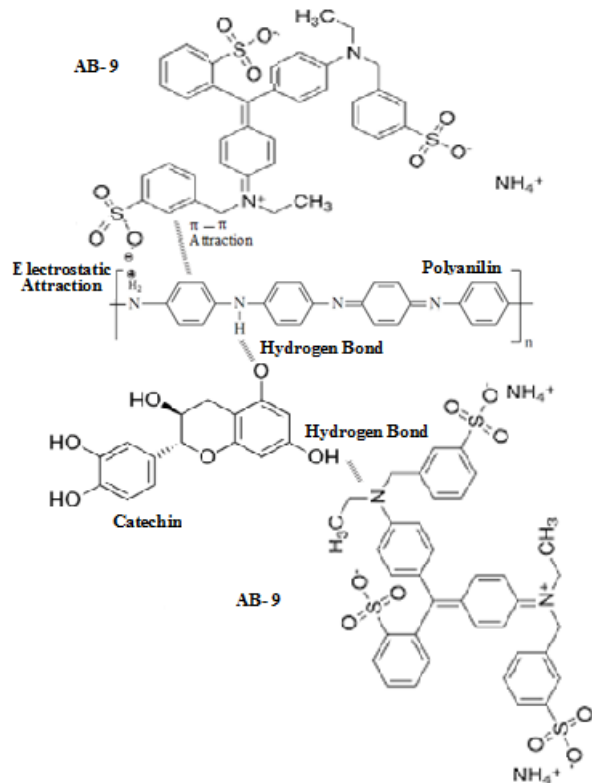
$q_e$ : غلظت یون رنگ جذب شده بر سطح جاذب در زمان تعادل (mg/g)

$V$ : حجم محلول حاوی رنگ که در تماس با جاذب قرار گرفته است (L)

$m$ : جرم جاذب (g)

نمودارهای شکل های ۸a و ۸b به ترتیب ایزوترم های لانگمویر و فرندلیچ مربوط به کامپوزیت پلی آنیلین/چای و جدول ۲ پارامترهای بدست آمده از این سه مدل را نشان می دهد. مشاهده می شود که مدل لانگمویر با داشتن ضریب همبستگی ( $R^2$ ) بزرگتر، تابعیت بهتری نسبت به مدل فرندلیچ از خود نشان می دهد. از آن جا که ایزوترم های لانگمویر نشان دهنده تک لایه بودن جذب می باشد، نتایج حاکی از آن است که جذب رنگ اسید بلو ۹ بر روی کامپوزیت پلی آنیلین / چای به صورت تک لایه می باشد. با توجه به مدل لانگمویر ظرفیت بیشینه جذب،  $q_m$  به دست آمده از مدل لانگمویر که نشان دهنده مقدار یون رنگ لازم برای تشکیل تک لایه می باشد برای جذب رنگ، ۸۳/۷۳ میلی گرم بر گرم به دست آمده است. در مدل ایزوترم فرندلیچ  $1/n$  شاخصی از مطلوب بودن جذب می باشد. اگر  $1/n$  برابر صفر باشد، جذب برگشت پذیر،  $1/n$  اگر بین صفر و یک باشد، جذب مطلوب و اگر  $1/n$  بزرگتر از یک باشد، نامطلوب است. در این پژوهش میزان  $1/n$  به دست آمده از ایزوترم فرندلیچ برای جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط کامپوزیت پلی آنیلین / چای، ۰/۲۸ می باشد که نشان می دهد جذب مطلوب بوده است.



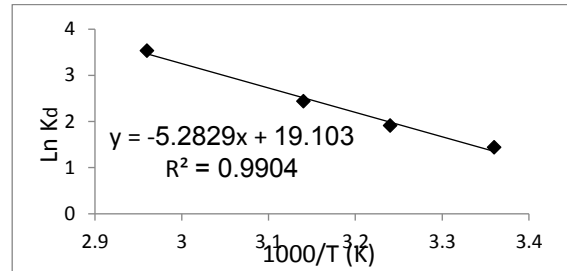


شکل ۱۰: مکانیسم جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب پلی آنیلین/چای

### نتیجه گیری

در این تحقیق به بررسی حذف رنگ اسید بلو ۹ توسط کامپوزیت پلی آنیلین/چای پرداخته شد. برای ساختار شناسی ترکیب سنتز شده از دستگاههای FTIR و FESEM استفاده شد که نتایج نشان دهنده سنتز موفق کامپوزیت پلی آنیلین/چای می باشد. نتایج بدست آمده از بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرایند جذب نشان می دهد که حذف بهینه رنگ در شرایط محیطی  $\text{pH} = 2$ ، زمان آزمایش ۱۲۰ دقیقه و غلظت  $\text{mg/L}$  ۴۰ رنگ و جرم جاذب  $\text{g}$  ۰/۱ گرم بوده است. همچنین با افزایش غلظت رنگ در محلول و کاهش مقدار جاذب، راندمان جذب کاهش می یابد. در مقایسه بین پودر چای و کامپوزیت پلی آنیلین/چای مشخص گردید که بعد از قرار گرفتن پلی آنیلین ناهموازی ها و خلل و فرج در سطح پودر چای افزایش یافته که همین امر سبب افزایش سطح موثر جذب رنگ و در نتیجه افزایش کارایی کامپوزیت سنتز شده در حذف رنگ اسید بلو ۹ می شود. نتایج بدست آمده نشان دهنده برآزش مناسب ایزوترم جذب لانگمیر می باشد که این امر بیانگر جذب رنگ در مکان های خاص سطح و پدیده جذب تک لایه ای می باشد. داده های بدست آمده از سینتیک و ترمودینامیک جذب نشان دهنده تبعیت داده ها از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم، گرماگیر و خودبخودی بودن فرایند جذب دارد.

دماهای بالاتر می باشد. در جذب سطحی یون های رنگ مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند است و با افزایش دما، جذب افزایش می یابد. مقادیر مثبت  $\Delta S^\circ$  بیانگر افزایش بی نظمی با افزایش دما می باشد.



شکل ۹: نمودار مربوط به مدل ترمودینامیکی وانت-هوف جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب پلی آنیلین/چای

$\Delta G^\circ$ , KJ/mol (دما, K)			
$Kd = \frac{qe}{Ce} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln Kd$			
-۳/۵۷ (۲۹۸)	-۴/۸۹ (۳۰۸)	-۶/۴۵ (۳۱۸)	-۹/۹۲ (۳۳۸)
$\Delta S^\circ$ (J/mol)		$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	
۱۵۸/۲۲		۴۳/۹۲	

جدول ۳: پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب پلی آنیلین/چای

### مکانیسم جذب اسید بلو ۹ توسط کامپوزیت پلی آنیلین/چای

مکانیسم ممکن جذب در شکل ۱۰ نشان داده شده است. برگ چای به دلیل داشتن ترکیباتی مانند آلکالوئید، فنل، کربوهیدرات و اسید آمینه دارای گروه های عاملی ویژه ای می باشد که توسط پیوند هیدروژنی به پلی آنیلین متصل می شوند و کامپوزیت پلی آنیلین/چای تشکیل می شود. همانطور که در شکل می بینید در محیط اسیدی سطح جاذب به واسطه وجود یک جفت الکترون تنها روی نیتروژن آنیلین پروتونه و دارای بار مثبت شده و رنگ اسید بلو ۹ با داشتن گروه آنیونی سولفونیک با جاذبه الکترواستاتیکی جذب جاذب می گردد. همچنین بر همکنش  $\pi-\pi$  بین حلقه های بنزوئید و کوینوئید پلی آنیلین و حلقه های آروماتیک مولکول های رنگ و پیوند هیدروژنی از دلایل عمده در مکانیسم حذف رنگ اسید بلو ۹ توسط جاذب کامپوزیت پلی آنیلین/چای می باشند.

- Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lenzion-Bieluń, Z. and Narkiewicz, U., 2013. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel ferrite nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 398, pp.152-160
- Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P. and Sivanesan, S., 2008. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *Journal of hazardous materials*, 151(2-3), pp. 316-322.
- Asadi, F., Dargahi, A., Almasi, A., Karami, C.A., Mohamadi, A., 1397. Efficiency of the processed walnut shell in removal of red reactive 2 dye from aqueous solutions., *J. Env. Sci. Tech.*, 19(4), pp. 237-245 (Persian).
- McKay, G., Porter, J.F. and Prasad, G.R., 1999. The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 114(3-4), pp.423-438.
- Annadurai, G., Juang, R.S. and Lee, D.J., 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 92(3), pp.263-274.
- Jahangiri, A., Ameri, E., 1397. Experimental Investigation on Cadmium Ions Removal from Aqueous Solutions by Modified Wheat Straw Biosorbent., *J. Env. Sci. Tech.*, 19(1), pp. 31-47(Persian).
- Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L. and Jiang, J., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *Journal of hazardous materials*, 198, pp.282-290.
- Diva, T.N., Zare, K., Taleshi, F. and Yousefi, M., 2017. Synthesis, characterization, and application of nickel oxide/CNT nanocomposites to remove Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 7(3), pp.273-28
- Haidary, F., Saeidian, S., 1398. Gundelia. Tournefortii as biomagnetic absorbent modified with magnetic nanoparticles for the removal of cadmium from industrial waste water *Journal of Environmental Sciences Studies (JESS)*, 4(2), pp.1271-1281(Persian).
- Tayebi, H., Navaie Diva, T., 1397. Adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution using surface modification of carbon nanotubes. *Journal of nanomaterials*, 35 (10), pp. 189-199 (Persian).
- Navaei, T., Zare, K., Taleshi, F., Yousefi, M. 2018. 'Removal of Cd<sup>2+</sup> from Aqueous Solution by Nickel Oxide/CNT Nanocomposites', *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, (), pp. -.
- Lazaridis, N.K., Bakoyannakis, D.N. and Deliyanni, E.A., 2005. Chromium (VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganeite. *Chemosphere*, 58(1), pp. 65-73.
- Ghaemi, A., Shirvani, M., 1398. Prediction of Phenol Adsorption by Sawdust from Wastewater Using Intelligent Methods. *J. Env. Sci. Tech.*, 21(2), pp.37-55(Persian).