



حذف رنگزای آنیونی قرمز کنگو از محلول‌های آبی با استفاده از خاک اره اصلاح شده با پلی آنیلین: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب

رضا انصاری^{۱*}، علی محمدخواه^۲، سمانه علائی^۳

۱- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵-۱۹۱۴۱

۲- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵-۱۹۱۴۱

۳- کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۶۳۵-۱۹۱۴۱

تاریخ دریافت: ۸۹/۸/۱۶ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۱/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۱۲/۲۰

چکیده

در این تحقیق، کاربرد پلی آنیلین پوشش داده بر روی خاک اره (PANi/SD) برای رنگبری پساب حاوی رنگزای آنیونی قرمز کنگو مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر متغیرهای مؤثر بر فرآیند رنگبری مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا، pH محلول، زمان تماس و منحنی شکست بررسی شد. علاوه بر این فرآیند واجذب نیز جهت استفاده مجدد جاذب مورد مطالعه قرار گرفت. خواص سطحی PANi/SD با استفاده از روش تبدیل فوریه زیر قرمز (FTIR) ارزیابی گردید. از بین عوامل مختلف بررسی شده در فرآیند رنگبری، pH محلول بیشترین تأثیر را داشته است. همچنین فرآیندهای جذب و واجذب با بازده بالا با کنترل ساده pH امکان پذیر است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که فرآیند رنگبری تطابق بهتری با ایزوترم جذب لانگمیر دارد. فرآیند جذب قرمز کنگو (CR) بر روی PANi/SD از معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند که نشان می‌دهد فرآیند به وسیله جذب شیمیایی قابل کنترل است. واژه‌های کلیدی: رنگبری، رنگزای آنیونی قرمز کنگو، خاک اره، پلی آنیلین، ایزوترم، سینتیک.

Removal of Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solutions Using Sawdust Modified by Polyaniline: Adsorption Isotherm and Kinetics Study

R. Ansari*, A. Mohammad-khah, S. Alaie

Chemistry Department, Faculty of Science, University of Guilan, P. O. Box 41635-19141, Rasht, Iran

Received: 07-11-2010

Accepted: 09-02-2011

Available online: 10-03-2012

Abstract

This research deals with the application of polyaniline coated on wood sawdust (PANi/SD) for the removal of anionic dye congo red (CR) from aqueous solutions. The influence of process variables such as adsorbent dose, initial dye concentration, pH of test solution, contact time and breakthrough curves were studied. In order to find out the possibility of reuse, desorption study was also carried out in this investigation. Surface characteristics of PANi/SD were investigated using Fourier transform infrared (FTIR) technique. Among the different parameters affecting the removal of dye, it was found that pH of the solution has the most pronounced effect. Sorption/desorption of dyes can be simply controlled via pH adjustment. The experimental data were correlated reasonably well by the adsorption isotherm of the Langmuir. It was found that the adsorption of CR on PANi/SD followed the pseudo-second order equation which indicates that the adsorption process is chemisorption controlled. *J. Color Sci. Tech.* 5(2012), 335-344 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Dye removal, Anionic dye congo red, Sawdust, Polyaniline, Isotherms, Kinetics.

۱- مقدمه

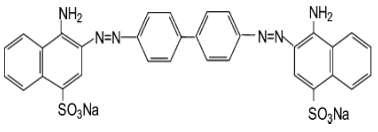
شدت به خود جلب کرده است [۱۹، ۱۸]. پلی آنیلین با توجه به ساختار شیمیایی ویژه‌ای که دارد، علاوه بر داشتن مکان‌های مثبت ثابت قابل توجه در ساختار اصلی خود که موجب جذب رنگینه‌های آنیونی از طریق نیروهای کولمبی می‌شود، از طرفی با توجه به خواص مبادله‌گر یونی (آنیونی) که دارد در محیط اسیدی موجب افزایش قابل توجه جذب رنگینه آنیونی قرمز کنگو شده است.

۲- روش تجربی

۱-۲- مواد

آنیلین از شرکت مرک (آلمان) تهیه گردید. رنگزای قرمز کنگو (CR) از شرکت آلدریچ - سیگما خریداری کرده و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شد. ویژگی‌های رنگزای CR در جدول ۱ ارائه شده است [۱۵]. هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید مورد استفاده برای تنظیم pH از شرکت مرک و خاک اره مورد استفاده به عنوان بستر پلیمر از چوب نراد از یک کارگاه نجاری واقع در شمال ایران (گیلان) تهیه گردید.

جدول ۱: برخی از ویژگی‌های رنگزای قرمز کنگو [۱۵].

(1-naphthalenesulfonic acid, 3,3' (4,4' - biphenylenebis (azo)) bis (4- amino) disodium salt)	نام شیمیایی
	ساختار شیمیایی
۶۹۶،۶۶ gmol ⁻¹	جرم مولکولی
۱۰۰ - ۱۱۰ °C	نقطه ذوب
تخریب	نقطه جوش

۲-۲- روش کار

اندازه‌گیری‌های pH توسط دستگاه pH متر Metrohm مدل ۸۲۷ انجام گرفت. برای اندازه‌گیری تغییرات غلظت از دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش - مرئی پرکین المر مدل ۳۵ استفاده گردید. برای هم‌زدن ذرات جاذب در پساب از هم‌زن مکانیکی Tajhiz Fan (۱۰۰ rpm) استفاده شد.

برای ارزیابی خواص سطحی جاذب PANi/SD، از دستگاه تبدیل فوریه زیر قرمز پرکین المر مدل Spectrum one در محدوده

تخلیه پساب‌های رنگی و غیر رنگی صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، پلاستیک و چرم معضلات زیست‌محیطی شدیدی را به وجود می‌آورد. زیرا سمی بودن برخی از رنگزها فقط سبب آسیب دیدن مناظر زیبای طبیعی نمی‌شوند بلکه به اکوسیستم‌های آبی نیز ضرر می‌رسانند. برای مثال از نفوذ نور به داخل آب جلوگیری کرده و باعث مختل شدن فرآیند فوتوسنتز می‌گردند. در سال‌های اخیر، صنایع تحت فشار شدید مسئولین و افکار عمومی قرار دارند تا پساب‌های خود را قبل از تخلیه به محیط‌های طبیعی، به نحو مطلوبی تصفیه نمایند. از این رو یافتن روش‌های مؤثر تصفیه امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. در طی سالیان متمادی، روش‌های شیمیایی مختلف مانند نانو کاتالیزورهای نوری، فتو فنتون و ازوناسیون، صاف کردن و غیره برای تصفیه پساب‌های نساجی جهت حذف مواد رنگزا و غیره مورد استفاده قرار گرفته است [۹-۱].

فرآیند جذب سطحی یکی از روش‌های فیزیکی است که نسبت به سایر فناوری‌های تصفیه پساب، به دلیل قیمت پایین تر، طراحی راحت تر، دسترسی بیشتر و توانایی تصفیه رنگزها در غلظت‌های بالا دارای مزایا عمده می‌باشد. جاذب‌های طبیعی و سنتزی مختلفی برای رنگبری رنگزها استفاده شده است. با این وجود، استفاده از ترکیبات و پسماندهای طبیعی زیست سازگار به عنوان جاذب‌های ارزان قیمت با ظرفیت جذب بالا و معضلات دفع نهایی کمتر، به سرعت در حال رشد می‌باشد [۱۷-۱۰].

در این تحقیق، با سنتز پلی آنیلین به صورت شیمیایی بر روی بستر بسیار ارزان قیمت خاک اره به عنوان جاذب نوین، میزان جذب رنگزای قرمز کنگو توسط این پلیمر بررسی شد.

تأثیر عوامل مؤثر بر فرآیند رنگبری مانند مقدار جاذب، غلظت اولیه رنگزا و pH مطالعه شد. همچنین، ایزوترم‌های (لانگمیر و فرویندلیش) و سینتیک جذب (شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم) برای ارزیابی داده‌ها بررسی گردید.

در غالب پژوهش‌های انجام گرفته در خصوص استفاده از جاذب‌های ارزان قیمت مثل ضایعات کشاورزی و غیره، در رنگبری از مواد رنگزای کاتیونی استفاده شده است. زیرا محصولات طبیعی کشاورزی با توجه به ساختار شیمیایی خاصی که دارند بیشتر مستعد برای جذب گونه‌های کاتیونی نظیر فلزات سنگین و یا رنگینه‌های کاتیونی هستند. تعداد معدودی از محققین نیز برای استفاده از این جاذب‌های طبیعی مثل خاک اره برای جذب رنگدانه‌های آنیونی اقدام به اصلاح شیمیایی آن نموده‌اند.

در این پژوهش از پوشش جدیدی (پلی آنیلین) برای اصلاح شیمیایی خاک اره استفاده شده است. پلی آنیلین یک آمین پلی آروماتیک است که به دلیل کاربردهای مفید و خواص کم نظیر الکتریکی و الکتروشیمیایی در سال‌های اخیر توجه محققین را به

باقی مانده در محلول (mg l^{-1}) و x/m ، C_R غلظت ماده رنگزا (قرمز کنگو) در محلول شستشو (mg l^{-1}) در فرآیند واجذب است وقتی که از حجم‌های یکسان محلول‌ها در دو فرآیند جذب و واجذب استفاده شود (مطابق رابطه ۳).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر pH

pH محلول‌های رنگی نقش مهمی در فرآیند جذب سطحی و به ویژه در ظرفیت جذب دارد که ناشی از بار سطح جاذب، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در مکان‌های فعال جذب جاذب می‌باشد. از این رو تغییرات pH می‌تواند نقش مهمی در فرآیند حذف ماده رنگزا ایفاء نماید. بررسی تأثیر pH بر حذف رنگزای CR در غلظت ثابت ۵۰ ppm از رنگزا، ۰٫۶۰ g از جاذب (PANi/SD، SD)، pH‌های ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ و ۱۲، در مدت زمان ثابت تماس ۶۰ دقیقه در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار ملاحظه می‌شود در شرایط اسیدی بازده جذب در مورد هر دو جاذب افزایش می‌یابد. سازوکار جذب ارائه شده برای جاذب PANi/SD به این صورت است که در pH‌های کم، مکان‌های فعال (گروه‌های آزاد آمینو و ایمینو) موجود در ساختار پلی آنیلین پروتونه شده و چگالی بار مثبت موجود بر سطح جاذب بیشتر می‌گردد در نتیجه میزان جذب رنگزای آنیونی به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی افزایش می‌یابد. همچنین سازوکار پیشنهادی دیگر این است که پلی آنیلین در محیط اسیدی (مثل HCl) به صورت دوپ شده در آمده و دارای یون‌های کلرید برای حفظ تعادل بار در پلیمر می‌گردد (شکل ۲). در این صورت رنگزای آنیونی می‌تواند با عامل دوپ‌شونده کلریدی که در ساختار پلی آنیلین وجود دارد جابجا شده و بدین ترتیب طی یک فرآیند تبادل یون، جذب پلی آنیلین شود. در مقابل با افزایش pH (محیط قلیایی)، چگالی بار منفی بر روی سطح جاذب افزایش یافته و به دلیل دافعه الکتروستاتیکی بین یون‌های منفی رنگدانه و بار منفی سطح جاذب، مقدار جذب این رنگزای آنیونی کم می‌شود.

مطلب قابل توجه دیگر این است که وقتی از جاذب PANi/SD که ابتدا با محلول آمونیاک تماس داده شده بود برای انجام آزمایش جذب رنگدانه قرمز کنگو استفاده شد، مشاهده گردید که جذب به شدت کاهش می‌یابد. دلیل آن این است که پلی آنیلین در اثر واکنش با آمونیاک یا هر قلیایی دیگر به صورت غیر دوپ شده درمی‌آید و در واقع به فرم بدون بار تحت عنوان باز امرالدین درمی‌آید. این فرم پلی آنیلین فاقد مکان‌های مثبت و همچنین آنیون دوپ‌شونده برای جذب رنگدانه‌های آنیونی از طریق برهم‌کنش الکتروستاتیکی و یا از طریق سازوکار تعویض یون می‌شود. مطالعات واجذب انجام گرفته در بخش‌های بعدی نیز این موضوع را به وضوح تأیید می‌کند.

cm^{-1} ۴۵۰-۴۰۰۰ استفاده شد. تعیین مساحت سطح ویژه و حجم کل حفره‌ها از آزمایش BET و دستگاه مساحت سطح-سنج مدل SA-1100 Sibata استفاده شد. برای انجام این کار، حدود ۰٫۱ گرم از جاذب مورد نظر در بالن مخصوص گاززدایی ریخته و وزن شد. سپس بالن حاوی نمونه در دستگاه قرار گرفت. در دمای 110°C به مدت ۵ ساعت عمل گاززدایی صورت گرفت. سپس با انجام آزمایش BET در دمای نیتروژن مایع (196°C -) با استفاده از ناموگراف مساحت سطح ویژه به دست آمد. حجم حفره‌های نمونه‌ها از رابطه ۱ محاسبه می‌شود:

$$V_m = (S_g/N_A \cdot \delta) \quad (34.7) \quad (1)$$

V_m حجم حفره بر حسب (ml/g) ، S_g مساحت سطح ویژه (m^2/g) ، δ مساحت یک مولکول نیتروژن برابر $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ، N_A عدد آووگادرو ($6,02 \times 10^{23}$) و $34,7$ حجم یک مول نیتروژن مایع است (ml/mol) .

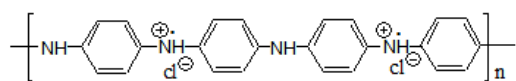
در ابتدا برای تهیه خاک اره پوشش داده شده با پلی آنیلین (PANi/SD)، محلول منومر با غلظت ۰٫۲ مولار از انحلال ۲ ml آنیلین تازه تقطیر شده در ۱۰۰ ml هیدروکلریدریک اسید ۱ M تهیه شد. ۱۰ گرم خاک اره با مش ۵۰-۳۵ توأم با هم‌زدن به محلول منومر اضافه، سپس مخلوط به مدت ۲ ساعت استراحت داده شد بعد از آن محلول منومر اضافی، دکانته گردید آنگاه بر روی آن ۵۰ ml از محلول اکسیدان (آمونیم پرسولفات) اضافه شد. به محض افزایش اکسیدان، لایه پلیمری در سطح خاک اره رسوب کرد. واکنش برای ۴ ساعت بدون هم‌زدن استراحت داده شد و سپس صاف گردید. جامد به دست آمده با آب کافی شستشو داده شد، محصول به دست آمده در آون خشک شود.

به منظور بررسی میزان حذف رنگزا طی عمل جذب سطحی، تغییرات غلظت باقی مانده محلول با اندازه‌گیری در یک سیستم ناپیوسته با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتری Uv-Vis در طول موج بیشینه ۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. برای بررسی تأثیر عوامل مختلفی نظیر غلظت اولیه رنگزا، مقدار جاذب مصرفی، زمان تماس و pH با انتخاب شرایط پایه در یک حجم ۵۰ میلی‌لیتری (غلظت محلول رنگزا = ۵۰ ppm، مقدار جاذب مصرفی = ۰٫۶۰ g، زمان تماس = ۶۰ دقیقه و ۶ = pH) آزمایش‌ها طراحی شدند. برای محاسبه غلظت باقی مانده CR از منحنی کالیبراسیون جذب در برابر غلظت با ضریب هم‌بستگی ۰٫۹۹۹۸ استفاده شد. برای محاسبه درصد جذب از رابطه ۲ استفاده شد:

$$\% \text{Sorption} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{Desorption} = \frac{C_R}{C_o - C_e} \times 100 \quad (3)$$

C_o غلظت اولیه قرمز کنگو و C_e غلظت قرمز کنگو جذب نشده یا



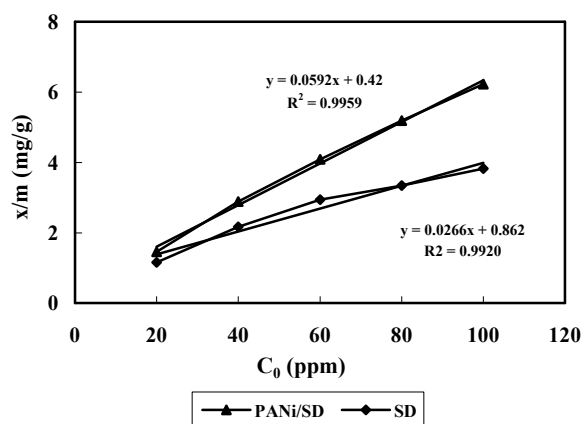
شکل ۲: ساختار پلی‌انیلین سنتز شده در محیط HCl [۱۷].

از آنجایی که این رنگزای در محیط اسیدی قوی ($pH \leq 2$) تغییر ساختار می‌دهد و به شکل رسوب بر سطح پلیمر می‌نشیند در نتیجه، جذب آن کاهش می‌یابد، و از طرفی در محدوده pH ۲ تا ۶ تغییر چندانی در میزان جذب اتفاق نمی‌افتد لذا آزمایشات بعدی در $pH = 6$ (pH طبیعی جذب و جذب شونده) به عنوان pH بهینه انجام گرفت.

۳-۲- بررسی تأثیر غلظت اولیه ماده رنگزا

تأثیر مقدار غلظت اولیه در حذف رنگزای CR در غلظت‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ ppm از رنگزا، از ۰٫۶۰ g جذب (PANi/SD) (SD، pH بهینه ۶ در مدت زمان یک ساعت در شکل ۳ نشان داده شده است.

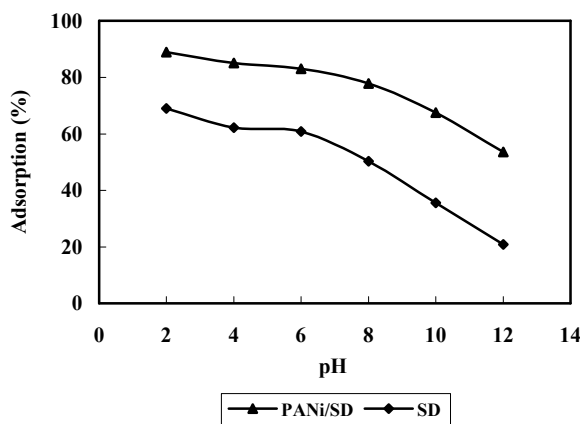
همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت اولیه رنگدانه مقدار میلی‌گرم‌های جذب شده قرمز کنگو بر واحد وزن (x/m) زیاد می‌شود. گرچه درصد جذب به دلیل ثابت بودن مکان‌های فعال جذب در برابر افزایش تعداد مولکول‌های جذب شونده به تدریج کاهش می‌یابد. از مقایسه دو منحنی حاصل می‌توان نتیجه‌گیری نمود که پلی‌انیلین تمام غلظت‌های مورد مطالعه در مقایسه با جذب خاک اره دارای میزان جذب بالاتری بوده در نتیجه عملکردی بهتر ارائه می‌دهد.



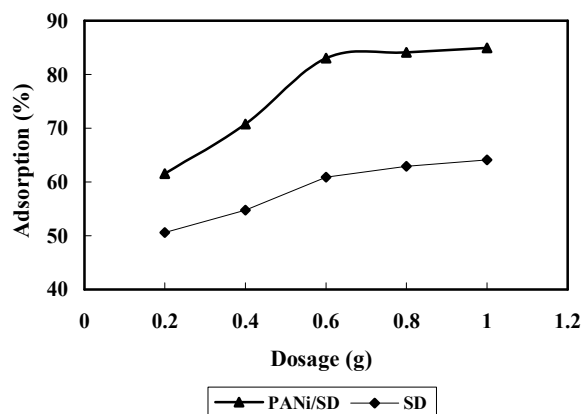
شکل ۳: تأثیر غلظت اولیه CR بر روی میزان حذف توسط PANi/SD، SD (غلظت اولیه: ۱۰۰-۲۰ ppm، مقدار جذب ۰٫۶۰ g، زمان تماس ۶۰ دقیقه، $pH = 6$).

سازوکار جذب پیشنهاد شده برای جذب SD به این صورت است که در pH های پایین، مکان‌های فعال در سطح خاک اره شامل گروه‌های قطبی مختلف نظیر هیدروکسیل (OH)، کربوکسیل، فنولی (PhOH) و غیره پروتونه شده و دارای بار سطحی مثبت می‌شوند. بار مثبت سطحی ایجاد شده در محیط اسیدی و همچنین افزایش میزان برهم‌کنش بین مولکولی بین عوامل مخلف قطبی در خاک اره و رنگدانه، مقدار جذب افزایش می‌یابد. در مقابل، در pH های بالا، چگالی بار منفی بر روی سطح جذب افزایش می‌یابد زیرا، مکان‌های فعال بر روی خاک اره به فرم فنوکسید (PhO^-) و گروه‌های هیدروکسید (OH^-) هستند که به دلیل دافعه الکتروستاتیکی بین یون‌های منفی (رنگدانه آنیونی قرمز کنگو) و بار سطحی منفی سطح جذب، سبب کاهش جذب این رنگزای آنیونی می‌شود.

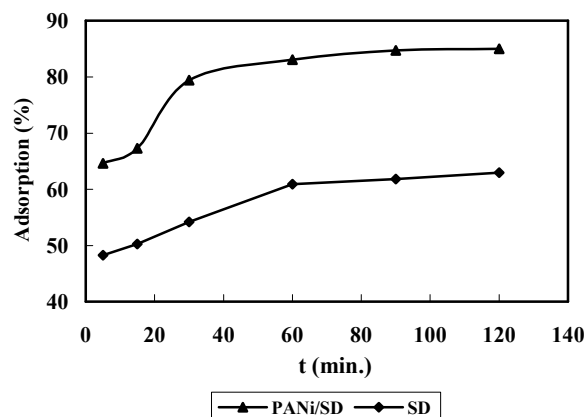
سازوکارهای مختلف شامل فرآیندهای تبادل یون، تشکیل کمپلکس، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، واکنش اسید-باز، پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های هیدروفوبیک، جذب فیزیکی، جذب شیمیایی و تشکیل رسوب برای جذب رنگدانه‌ها توسط خاک اره توسط سایر محققان نیز گزارش شده است [۱۲]. با توجه به آزمایش BET و تعیین مساحت سطح ویژه کم جذب‌ها ($2,0 \text{ m}^2/\text{g}$) برای SD و $7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ برای جذب (PANi/SD)، آنچه مسلم است جذب رنگدانه توسط جذب‌های به کار گرفته شده بر اساس برهم‌کنش در سطح جذب است. جالب توجه اینکه وقتی آزمایش BET بر روی نمونه PANi/SD حاوی رنگدانه قرمز کنگو انجام شد مساحت سطح به دست آمده برای PANi/SD، تفاوت بسیار جزئی داشت (کمتر از ۰٫۵) که در واقع می‌تواند مؤید این باشد که فرآیند جذب رنگزای آنیونی قرمز کنگو بر اساس برهم‌کنش‌های شیمیایی و یا شیمی فیزیکی آن با سطح جذب است.



شکل ۴: تأثیر pH روی حذف CR توسط PANi/SD و SD (غلظت اولیه: ۵۰ ppm، مقدار جذب ۰٫۶۰ g، زمان تماس ۶۰ دقیقه، $pH = 12-2$).



شکل ۴: تأثیر مقدار جاذب بر میزان حذف رنگزای آبیونی CR توسط SD و PANi/SD (غلظت اولیه: ۵۰ ppm، مقدار جاذب ۰.۲۰-۱.۰ g، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۶).



شکل ۵: تأثیر زمان تماس بر میزان حذف CR با PANi/SD، SD (غلظت اولیه: ۵۰ ppm، مقدار جاذب ۰.۶۰ g، زمان تماس ۵-۱۲۰ دقیقه، pH=۶).

در ایزوترم فرویندلیش، یک سطح ناهمگن با توزیع نایکنواختی از گرمای جذب در روی سطح فرآیند جذب را انجام می‌دهد. در معادله فرویندلیش (رابطه ۶) و فرم خطی آن (رابطه ۷)، k_f ظرفیت جذب در غلظت واحد و n شدت جذب سطحی می‌باشد.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

منحنی‌های مربوط به ایزوترم‌های جذب براساس معادلات خطی لانگمیر و فرویندلیش در شکل‌های ۶ و ۷ نمایش داده شده‌اند. ضرایب ایزوترم‌های لانگمیر و فرویندلیش و ضریب همبستگی برای جذب ماده رنگزا بر روی PANi/SD و SD در جدول ۲ ارائه شده است.

۳-۳- بررسی تأثیر مقدار جاذب مصرفی

تأثیر مقدار جاذب مصرفی بر بازده حذف ماده رنگزای CR بعد گذشت یک ساعت در شکل ۴ آورده شده است. در این آزمایش‌ها غلظت اولیه ماده رنگزا ۵۰ ppm، حجم محلول اولیه ۵۰ ml و pH بهینه ۶ می‌باشد. با افزایش مقدار جاذب مصرفی میزان حذف افزایش یافته است که به دلیل افزایش تعداد جایگاه‌های جذبی قابل دسترس در مقابل مقدار ثابتی از غلظت رنگزا می‌باشد. افزایش مقدار جاذب با افزایش احتمال ایجاد برهم‌کنش بین ذرات جاذب به کاهش مساحت سطح آن و افزایش طول مسیر نفوذی و در نتیجه به کاهش چگالی جذب منجر می‌شود [۱۹]. از مقایسه جاذب PANi/SD با خاک اره بدون پوشش این مطلب قابل درک می‌باشد که درصد جذب حدود ۲۰٪ افزایش می‌یابد. زیرا پس از پوشاندن سطح خاک اره توسط پلی‌آنیلین، تعداد مکان‌های فعال به مراتب بیشتر و مؤثرتر گردیده است.

۳-۴- بررسی تأثیر زمان تماس

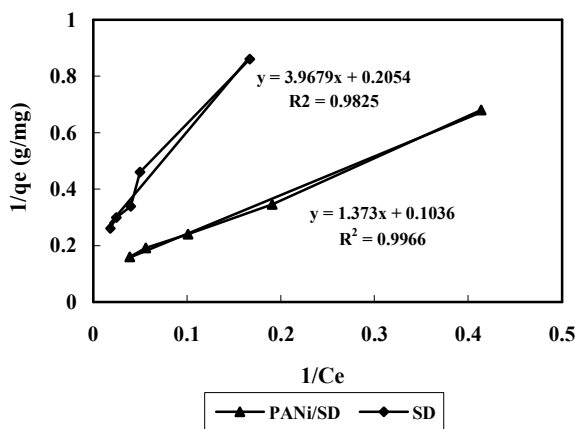
تأثیر زمان تماس بر حذف رنگزای CR در غلظت ثابت ۵۰ ppm از رنگزا، ۰.۶۰ g جاذب (PANi/SD، SD)، حجم محلول اولیه ۵۰ ml و pH بهینه ۶ در مدت زمان‌های متفاوت در شکل ۵ نشان داده شده است. با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکول‌های CR با سطح جاذب جذب سطحی بیشتر خواهد شد. افزایش جذب با افزایش زمان تماس تا رسیدن به زمان تعادل که تقریباً طی ۶۰ دقیقه اتفاق می‌افتد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود زمان بهینه برای جاذب PANi/SD نسبت به خاک اره بدون پوشش تغییر چندانی نکرده است با این تفاوت که در زمان ۴۰ دقیقه یعنی نزدیک به زمان بهینه بر روی جاذب PANi/SD مقدار بیشتری از نمونه جذب شده است. یعنی در مواردی که زمان کمتر آزمایش، مد نظر باشد، این جاذب جدید ارجح‌تر است در صورتی که در مورد خاک اره فاقد پوشش قسمت عمده جذب در همان زمان ۶۰ دقیقه اتفاق افتاده است.

۳-۵- بررسی ایزوترم‌های جذب

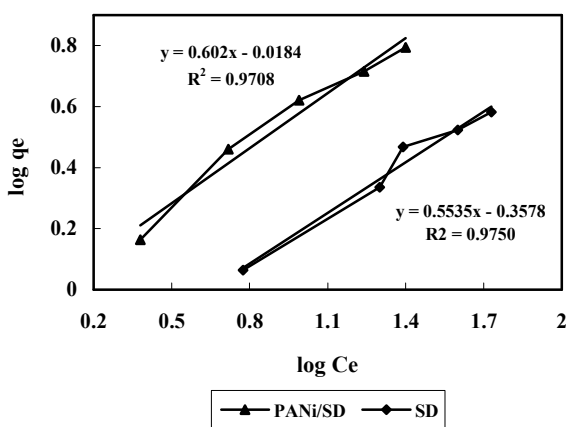
دو معادله‌ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم‌های جذب در سیستم‌های جامد/مایع دارند معادلات لانگمیر و فرویندلیش هستند [۲۰، ۲۱]. در تئوری لانگمیر، جذب در یک سری مکان‌های همگن خاص در داخل جاذب اتفاق می‌افتد. در معادله لانگمیر (رابطه ۴) و فرم خطی آن (رابطه ۵)، q_e مقدار رنگزای جذب شده روی جاذب PANi/SD در حالت تعادل، C_e غلظت تعادلی محلول رنگی، b ثابت تعادل و Q_0 حداکثر ظرفیت جذب است.

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \left(\frac{1}{Q_0}\right) C_e \quad (5)$$



شکل ۶: ایزوترم خطی لانگمیر برای جذب CR بوسیله SD, PANi/SD (غلظت اولیه: ۱۰۰-۲۰ ppm، مقدار جاذب ۰/۶ g، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۶).



شکل ۷: ایزوترم خطی فرویندلیش برای جذب CR توسط SD, PANi/SD (غلظت اولیه: ۱۰۰-۲۰ ppm، مقدار جاذب ۰/۶ g، زمان تماس ۶۰ دقیقه، pH=۶).

نتایج نشان می‌دهند که فرآیند جذب تطابق بهتری با ایزوترم جذب لانگمیر نشان می‌دهد. مقدار Q_0 (بیشینه مقدار جذب تک‌لایه) برای PANi/SD 9.65 mg g^{-1} محاسبه شد است که نشان دهنده مناسب بودن PANi/SD به عنوان جاذب جهت جذب فرمز کنگو در مقایسه با SD (4.86 mg g^{-1}) می‌باشد.

۳-۶- بررسی سینتیک جذب

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری می‌باشد. دو مدل سینتیکی که به طور گسترده در منابع برای فرآیند جذب به کار می‌روند شامل مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم می‌باشند. وقتی جذب سطحی توسط نفوذ از داخل یک لایه (مرز) اتفاق می‌افتد، در اکثر مواقع سینتیک از مرتبه شبه اول پیروی می‌نماید. سینتیک شبه مرتبه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند. برای ارزیابی سازوکار جذب، ثابت‌های جذب سطحی را می‌توان با استفاده از معادله سینتیک شبه مرتبه اول که بر مبنای ظرفیت جامد و معادله سینتیک شبه مرتبه دوم که بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد تعیین کرد [۲۲، ۲۳]. فرم خطی مدل سینتیک شبه مرتبه اول به صورت رابطه ۸ است:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (8)$$

که q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg g^{-1})، q_t مقدار رنگزای جذب شده در زمان t (mg g^{-1}) و k_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیک شبه مرتبه اول (min^{-1}) است (شکل ۸). فرم خطی مدل سینتیک شبه مرتبه دوم (رابطه ۹) برای جذب CR روی SD, PANi/SD به صورت رابطه ۹ است.

جدول ۲: مقادیر مربوط به ثابت‌های لانگمیر و فرویندلیش برای جذب فرمز کنگو توسط SD, PANi/SD.

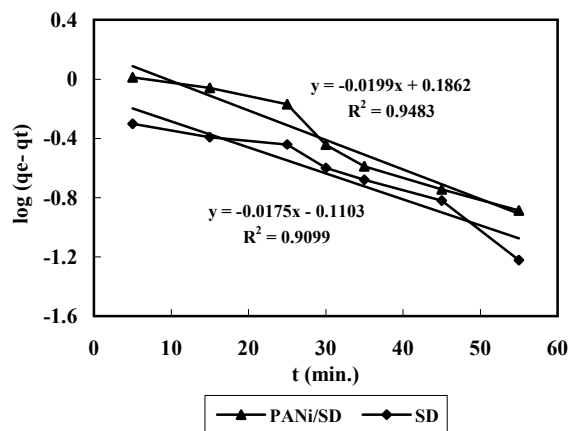
Adsorbent	ایزوترم فرویندلیش			ایزوترم لانگمیر		
	$K(\text{mg g}^{-1})(\text{g L}^{-1})^n$	n	R^2	$Q_0(\text{mg g}^{-1})$	b (L mg^{-1})	R^2
SD	۰,۴۴	۱,۸۰	۰,۹۷۵۰	۴,۸۶	۰,۰۵	۰,۹۸۲۵
PAni/SD	۰,۹۵	۱,۶۶	۰,۹۷۰۸	۹,۶۵	۰,۰۷	۰,۹۹۶۶

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (9)$$

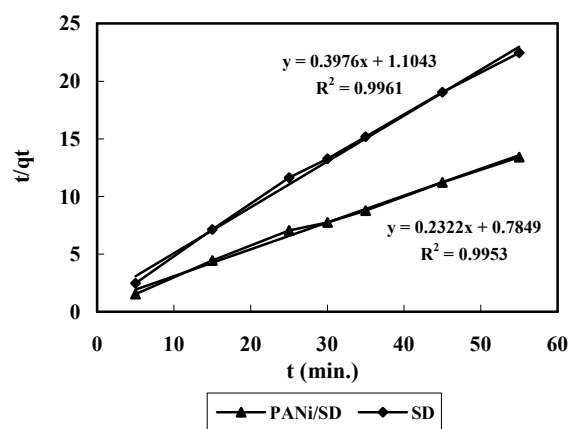
که q_e مقدار رنگزای جذب شده در حالت تعادل (mg g^{-1}) و k_2 ثابت سرعت تعادلی معادله سینتیک شبه مرتبه دوم ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) است (شکل ۹). مقادیر k_1 ، k_2 ، R^2 و q_e برآورد شده در جدول ۳ نشان داده شده است. با مقایسه ضرایب همبستگی معادلات بالا مشخص می‌شود که میزان تبعیت تعادل جذب از سینتیک شبه درجه دو بیشتر است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که میزان q_e محاسبه‌ای که از معادله سینتیک شبه درجه دو استخراج شده به q_e تجربی واکنش نزدیک‌تر می‌باشد. بنابراین فرآیند جذب، از معادله سینتیک شبه درجه دو تبعیت بیشتری دارد. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که قسمت اعظم جذب در هر دو جاذب به صورت جذب شیمیایی انجام می‌گیرد.

۳-۷- منحنی شکست

یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای بررسی جذب در سیستم پیوسته (ستونی)، استفاده از منحنی شکست می‌باشد. این منحنی نحوه اشباع شدن و برقراری تعادل بین فاز ساکن و متحرک را نشان می‌دهد. بدین منظور از یک ستون شیشه‌ای با ابعاد ۱۵ cm طول و قطر ۱ cm استفاده شد. ابتدا یک گرم از جاذب در داخل ستون ریخته شد. سپس محلولی از CR با غلظت ۲۰ ppm در $\text{pH}=6$ از داخل ستون عبور داده شد. سرعت جریان ثابت در 2 ml min^{-1} تنظیم گردید. سپس منحنی شکست یعنی منحنی مربوط به تغییرات نسبت غلظت CR باقیمانده (جذب نشده) به غلظت اولیه CR (C/C_0) به صورت تابعی از حجم خروجی (V) رسم شد (شکل ۱۰).



شکل ۸: سینتیک شبه درجه اول برای جذب CR به وسیله SD, PANi/SD (غلظت اولیه: ۵۰ ppm، مقدار جاذب ۰.۶ g، زمان تماس ۶۰ دقیقه، $\text{pH}=6$).



شکل ۹: سینتیک شبه درجه دو برای جذب CR به وسیله SD, PANi/SD (غلظت اولیه: ۵۰ ppm، مقدار جاذب ۰.۶۰ g، زمان تماس ۶۰ دقیقه، $\text{pH}=6$).

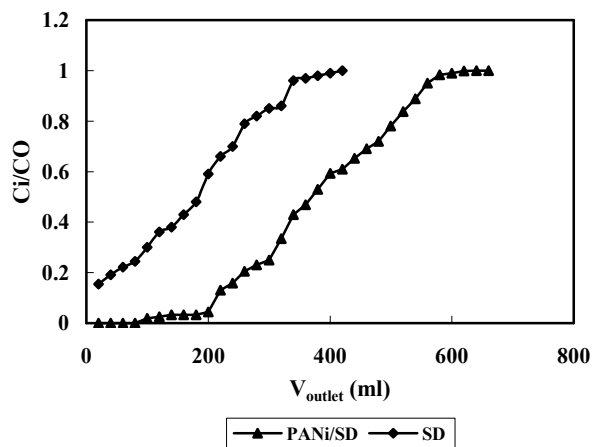
جدول ۳: ثابت سرعت معادلات سینتیک شبه درجه اول و دوم (۵۰ ml محلول، ۵۰ ppm غلظت اولیه رنگزا، ۰.۶۰ g جاذب، $\text{pH}=6$ و زمان تماس = ۱ ساعت).

Adsorbent	اول درجه شبه سینتیک				درجه دو شبه سینتیک		
	q_e, exp (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	q_e, cal (mg g^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e, cal (mg g^{-1})	R^2
SD	۲.۵۳	۰.۰۴۰	۰.۷۷	۰.۹۰۹۹	۰.۱۴	۲.۵۱	۰.۹۹۶۰
PAni/SD	۴.۲۳	۰.۰۴۶	۱.۵۴	۰.۹۴۸۳	۰.۰۶۸	۴.۳۰	۰.۹۹۵۳

اتصال رنگزای به درون جاذب از طریق تبادل یون می‌باشد در صورتی که با استفاده از آب با pH خنثی عمل واجذب اتفاق افتد، جذب میان رنگزای و جاذب مربوطه تنها به دلیل پیوندهای ضعیفی است که میان آن دو ایجاد شده است [۲۴]. پس از آماده‌سازی ستون مانند بخش قبلی، ستون در تماس با محلول CR به غلظت ۵۰ ppm و pH=۶ قرار گرفت. بعد از مشخص شدن میزان CR جذب شده و شستشوی ستون با آب مقطر جهت مطمئن شدن از عدم وجود CR در محلول خروجی، ستون در تماس با محلول‌های مختلف جهت بررسی میزان واجذب قرار گرفت. نتایج واجذب CR توسط محلول‌های مختلف در جدول ۴ خلاصه شده است.

همان‌طور که نتایج به دست آمده از مطالعه واجذب نشان می‌دهد، استفاده از یک محلول رقیق سود (۰,۰۱ مولار) می‌تواند بیش از ۹۰٪ رنگزای آنیونی قرمز کنگو جذب شده را از سطح جاذب (PANi/SD, SD) خارج نمود. فرآیند واجذب رنگدانه آنیونی قرمز کنگو را در اثر قلیاشویی ستون استفاده شده، می‌توان این چنین تفسیر کرد که یون‌های OH⁻ با یون‌های رنگزای قرمز کنگو (آنیونی) برای قرارگیری در مکان‌های فعال جاذب رقابت می‌کنند. با توجه به چگالی بار بیشتر یون‌های هیدروکسید در مقایسه با جذب شونده (CR) عمل واجذب، خارج سازی رنگزا و در نتیجه احیای جاذب برای استفاده مجدد صورت می‌گیرد. بر اساس نتایج بدست آمده بیش از ۹۰٪، رنگزای آنیونی قرمز کنگو جذب شده توسط ستون جاذب‌های بکار گرفته شده، به راحتی واجذب می‌شود.

گرچه با افزایش غلظت محلول شوینده قلیایی می‌توان درصد واجذب را افزایش داد ولی به دلیل اینکه خاک اره در محیط‌های قلیایی قوی همانند محیط‌های اسیدهای قوی از پایداری شیمیایی چندانی برخوردار نیست لذا از به کار بردن محلول‌های قلیایی با غلظت بیشتر برای واجذب کامل اجتناب شد.



شکل ۱۰: منحنی شکست جذب CR توسط SD, PANi/SD (غلظت اولیه: ۲۰ ppm، مقدار جاذب ۱,۰ g، pH=۶).

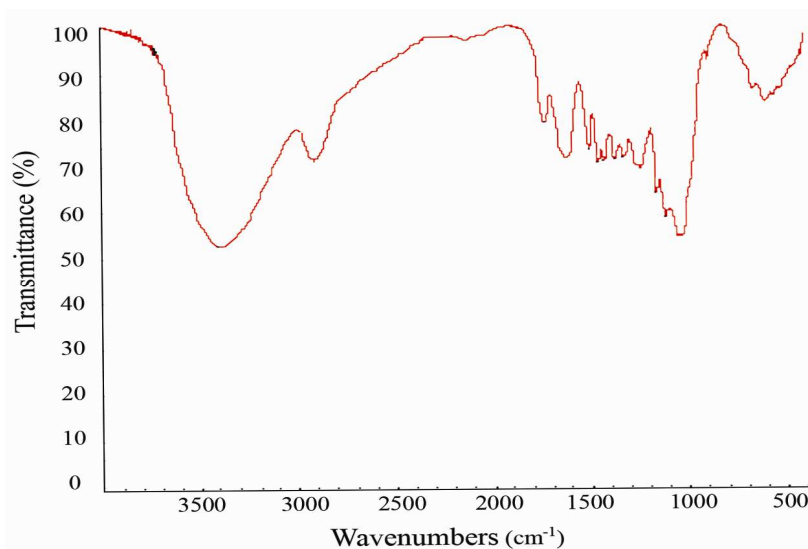
همان طوری که منحنی شکست به دست آمده نشان می‌دهد PANi/SD از ظرفیت و سرعت جذب بالاتری در مقایسه با خاک اره برخوردار است. اشباع ستون حاوی PANi/SD پس از عبور ۶۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگدانه مشاهده می‌شود در صورتی که در مورد ستون حاوی خاک اره، نقطه شکست و اشباع ستون سریع‌تر اتفاق می‌افتد که بیانگر نامطلوب بودن آن برای رنگبری رنگدانه‌های آنیونی بویژه در سیستم‌های غیر تعادلی یا ستونی است.

۳-۸- مطالعه واجذب و بررسی میزان بازیابی ستون

مطالعه واجذب به ما جهت توضیح، ماهیت جذب میان رنگزای مورد نظر و جاذب مربوطه و مشخص کردن نوع سازوکار جذب کمک می‌کند. براساس مطالعات انجام گرفته مشخص شده که چنانچه رنگزای مورد نظر توسط حلال‌های آلی نظیر اتانول یا متانول واجذب شود، سازوکار جذب از نوع جذب شیمیایی می‌باشد و اگر به وسیله هیدروکلریدریک اسید یا سدیم هیدروکسید واجذب شود، سازوکار

جدول ۴: درصد واجذب قرمز کنگو توسط محلول‌هایی از مواد شیمیایی مختلف.

محلول‌های واجذب کننده					جاذب
HCl(۰,۱)M	NaCl (% ۰,۰۵M)	اتانول ۹۶٪	NaOH(۰,۰۱) M	آب مقطر	
۰,۰	۰,۰	٪ ۵۰	٪ ۹۵	۰,۰۵	SD
۰,۰	۰,۰	۰,۰۲۶	٪ ۹۲	۰,۰	PAni/SD



شکل ۱۱: طیف تبدیل فوریه زیر قرمز جاذب PANi/SD.

اسیدی میزان جذب افزایش می‌یابد. ثابت‌های مربوط به ایزوترم‌های جذب لانگمیر و فرویندلش برای جذب CR بر روی PANi/SD محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند جذب تطابق بهتری با ایزوترم جذب لانگمیر دارد و به نظر می‌رسد از فرضیات و شرایط این ایزوترم پیروی می‌نماید. سینتیک جذب از سازوکار نوع شبه مرتبه دوم است و بنابراین می‌توان فرآیند جذب CR بر روی PANi/SD از نوع جذب شیمیایی دانست. ظرفیت تعادل با افزایش غلظت اولیه رنگزا کاهش می‌یابد زیرا سطح جاذب با افزایش غلظت اولیه رنگزا اشباع می‌گردد. بررسی ستونی در مورد جذب CR بر روی PANi/SD حاکی از این است جاذب فوق برخلاف خاک اره خام یک جاذب مناسب برای حذف این رنگزا در سیستم غیر تعادلی یا ستونی می‌باشد. فرآیند جذب/واجذب رنگزای آنیونی CR با بازده بالا با کنترل ساده pH عملی است.

تشکر و قدردانی

از ریاست محترم تحصیلات تکمیلی و معاونت محترم پژوهشی دانشگاه گیلان به خاطر حمایت‌های مالی جهت اجرای این پروژه تشکر و قدردانی می‌شود.

۹-۳- برهم‌کنش جاذب و جذب شونده

برای بررسی خواص سطحی جاذب PANi/SD، از آن طیف FTIR گرفته شد (شکل ۱۱). طیف FTIR جاذب PANi/SD نشان داد که موقعیت پیک‌ها در طول موج‌های ۳۳۸۳،۷۸، ۲۸۴۱،۶۴، ۱۷۴۱،۶۴، ۱۶۲۳،۶۱، ۱۵۲۳،۵۱، ۱۲۵۹،۲۸ و ۱۰۳۴،۲۸ cm^{-1} می‌باشد. پیک $3383,78 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل کشش گروه‌های NH، OH است. پیک‌های $2841,64 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر کشش نامتقارن C-H است. پیک‌های $1741,64 \text{ cm}^{-1}$ ، $1623,61 \text{ cm}^{-1}$ و $1523,51 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب گروه‌های کربونیل کششی و گروه‌های NH خمشی را نشان می‌دهد. پیک‌های $1259,28 \text{ cm}^{-1}$ و $1034,28 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از کشش C-N و C-O است. مطالعات FTIR نشان می‌دهد که سطح جاذب PANi/SD دارای گروه‌های عاملی متفاوت می‌باشد که تحت تأثیر pH محلول قرار می‌گیرند [۲۵].

۴- نتیجه‌گیری

این تحقیق نشان داد که PANi/SD یک جاذب مؤثر برای حذف رنگزای آنیونی CR از پساب‌های رنگی نساجی می‌باشد. فرآیند جذب رنگزای CR شدیداً تحت تأثیر pH محلول می‌باشد و در pH‌های

۵- مراجع

1. N. M. Mahmoodi, M. Arami, Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nano photocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182(2006), 60–66.
2. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO_2 on glass plates. *Chem. Eng. J.* 127(2007), 167-176.
3. J. Saien, A. R. Soleymani, Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by

- UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 144(2007), 506-512.
4. N. M. Mahmoudi, M. Arami, K. Gharanjig, Laboratory studies and CFD modeling of photocatalytic degradation of colored textile wastewater by titania nanoparticle. *Desalin. Water Treat.* 1(2009), 312-317.
 5. N. M. Mahmoudi, K. H. Rayat-Tari, S. Borhany, M. Arami, F. Nourmohammadian, Decolorization of colored wastewater containing azo acid dye using photo-fenton process: Operational parameters and a comparative study. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 31-40.
 6. A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoudi, M. Arami, Study of the effective parameters on decolorization of C.I. reactive black 5 wastewater by ozonation. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 67-75.
 7. M. Amini, M. Arami, A. Akbari, N. M. Mahmoudi, Preparation of nanofiltration membranes via uv photo grafting technique for separation of acid dyes at different pH values. *J. Color Sci. Tech.* 2(2009), 237-247.
 8. Sh. Abdolreza, Kh. Badii, E. Motaghinejad, Sh. Rouhani, S. Z. Shafaei Tonekaboni, S. M. Hashemi, Z. Haji Housaini, Study of interaction between basic yellow 28 and malachite green dyes in a binary mixture by advanced oxidation process UV/TiO₂/H₂O₂. *Text. Sci. Tech.* 2, 3(2006), 37-44.
 9. A. R. Tehrani-Bagha, F. L. Amini, Decolorization of a reactive dye by uv-enhanced ozonation. *Prog. Color Colorants Coat.* 3(2010), 1-8.
 10. D. Mohan, K. P. Singh, G. Singh, G. Singh, K. Kumar, Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(2002), 3688-3695.
 11. P. Nigam, G. Armour, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 72(2000), 219-226.
 12. G. Crini, P. M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33(2008), 399-447.
 13. F. A. Batzias, D. K. Sidiras, Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 668.
 14. Kh. Badii, F. Doulati Ardejani, M. Aziz Saberi, Sh. Abdolreza, R. Hashemi Nasab, Adsorption of basic organic colorants from an aqua binary mixture by diatomite. *Prog. Color Colorants Coat.* 3(2010), 41-46.
 15. E. Bulut, M. Özacar, İ. A. Şengil, Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *J. Hazard. Mater.* 154 (2008), 613-622.
 16. I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, I. M. Mishra. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere.* 61(2005), 492-501.
 17. X. R. Zeng, T. Man Ko, Structures and properties of chemically reduced polyanilines. *J. Polymer.* 39(1998), 1187-1195.
 18. N. Gospondinova, L. Terlemezyan, Polyaniline conducting polymers prepared by oxidative polymerization. *J. Prog. Polym. Sci.* 23(1998), 1443-1484.
 19. E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *J. Prog. Polym. Sci.* 23(1998), 277-324.
 20. I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Am. Chem. Soc.* 38(1916), 2221-2295.
 21. H. Freundlich, Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57(1906), 385-470.
 22. S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24(1898), 1-39.
 23. Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34(1999), 451-465.
 24. B. Acemioğlu, Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *J. Colloid Interface Sci.* 274(2004), 371-379.
 25. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kaiz, Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry. W.B. Saunders Company, 1987.