

حذف رنگ اسید رد ۱۸ از آب با استفاده از کامپوزیت پلی آنیلین/سبوس گندم

سودابه سادات جعفری^۱

طاهره نوایی دیوا^{۲*}

taherehnavai@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۹۹/۳/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۸/۵/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: یکی از مهمترین آلاینده‌های محیط زیست در پساب صنایع، رنگ می باشد که برای انسان خطرناک بوده و محیط زیست را آلوده می نماید. هدف از این مطالعه، بررسی کارایی کامپوزیت پلی آنیلین/سبوس گندم در حذف رنگ اسید رد ۱۸ از محلول‌های آبی است.

روش بررسی: در این مطالعه، حذف اسید رد ۱۸ از محلول آبی با استفاده از کامپوزیت پلی آنیلین/سبوس گندم مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، کامپوزیت به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شد. آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردید. اثر پارامترهای مختلف شامل مقدار جاذب، pH، غلظت اولیه رنگ، دما و زمان تماس بر روی میزان جذب بررسی شد. همچنین در ادامه مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی بر روی داده‌ها انجام گرفت.

یافته‌ها: بیشترین درصد جذب با استفاده از ۰/۱ گرم جاذب، برابر با ۱۰۰٪ بوده است که در $pH=2$ و بعد از ۲ ساعت تماس محلول با جاذب اتفاق افتاده است. هم چنین نتایج نشان می‌دهد که داده‌ها متناسب با مدل سنتیکی شبه مرتبه دوم بوده است. اطلاعات آزمایشگاهی با مدل لانگمویر تطبیق داده شد.

بحث و نتیجه‌گیری: 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/سبوس گندم ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی: پلی آنیلین، جذب سطحی، رنگ‌های سنتزی، سبوس گندم، محلول آبی.

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

۲- گروه شیمی، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران. * (مسوول مکاتبات)

Removal of Acid Red 18 from Water Using Polyaniline/Wheat Bran Composite

Sudabeh Sadat Jafari¹

Tahereh navaie Diva^{2*}

taherehnavaie@gmail.com

Admission Date: June 2, 2020

Date Received: August 3, 2019

Abstract

Background and Objective: Dye is considered as one of the most important environmental pollutants in industrial wastewater due to its harmful effects on both human and environment. The aim of this study is to evaluate the efficiency of the polyaniline/ wheat bran composite in the removal of acid red 18 dyes from aqueous solutions.

Method: In this study, removal of acid red 18 from aqueous solution using wheat bran loaded by polyaniline was investigated. For this purpose, composite synthesized through in-situ polymerization processes. Adsorption experiments were performed in batch system at laboratory scale. The effects of various parameters including the amount of adsorbent, pH, initial concentration, temperature, and contact time on adsorption were studied. Further kinetic and thermodynamic studies were performed on the data.

Findings: The highest absorption rate by 0.1 g of adsorbent was equal to 100% at pH =2 of the solution after 2-hour contact with adsorbent. The results show that the kinetic pseudo-second-order model fits the data. The experimental data were adjusted with Langmuir model.

Discussion and Conclusion: According to the results, a simple, economical, and efficient method was presented to remove biodegradation-resistant pollutants using polyaniline/wheat bran composite.

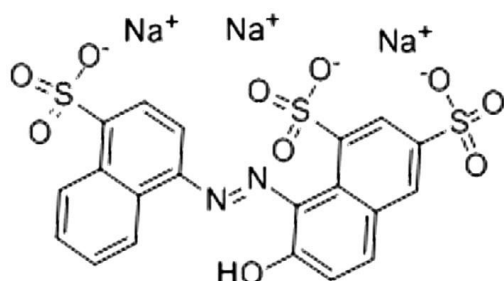
Keywords: Adsorption, Aqueous Solution, Polyanilin, Synthetic Dyes, Wheat Bran.

1- Department of Food, Science and Technology, Savadkuh Branch, Islamic Azad University, Savadkuh, Iran

2- Department of Chemistry, Savadkooh Branch, Islamic Azad University, Savadkooh, Iran **(Corresponding Author)*

مقدمه

آنیلین/ سبوس گندم تهیه شد و از آن به عنوان جاذب با کارایی بالا برای حذف رنگ اسید رد ۱۸ به عنوان ترکیبی مدل از رنگ های گروه آزو استفاده شد. رنگ اسید رد ۱۸ یک ترکیب آروماتیک حلقوی با فرمول شیمیایی $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$ و وزن مولکولی ۶۰۴/۴۷ گرم بر مول می باشد که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. این رنگ در صنایع مختلفی از جمله صنایع غذایی استفاده می شود که فاضلاب حاصل از آن بدلیل اثرات مخرب بر محیط زیست نیاز به تصفیه دارد.



شکل ۱- ساختار رنگ اسید رد ۱۸

Figure 1. Structure of Acid Red 18

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 آزمایش های مربوط به تعیین پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی جذب انجام شد.

روش بررسی

در این پژوهش از مواد سبوس گندم، آنیلین، یدات پتاسیم، سدیم هیدروکسید، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB)، سولفوریک اسید، هیدرو کلریک اسید، اسید رد ۱۸ استفاده شد. مورفولوژی پودر کامپوزیت با استفاده از دستگاه میکروسکوب الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, Mira 3-XMU)، تعیین ساختمان شیمیایی جاذب با کمک دستگاه طیفسنج تبدیل فوریه مادون قرمز میدانی (Avatar)، اندازه گیری جذب رنگ در طول موج

پساب های صنعتی معمولاً یکی از عمده ترین آلاینده های محیط زیست به شمار می روند. صنایع مختلف مانند غذا، نساجی، چرم، کاغذ و پلاستیک از رنگ ها به منظور رنگ نمودن محصولات خود استفاده نموده که نتیجه آن تولید مقدار قابل توجهی فاضلاب رنگی می باشد. تخمین زده شده است که بیش از ۱۰۰۰۰ نوع رنگ تجاری با بیش از ۰/۷ میلیون تن سالیانه تولید می شود. در بین این رنگ ها، رنگ های آزو به دلیل قیمت پایین، حلالیت پذیری، پایداری بالا و دارا بودن یک یا چند پیوند نیتروژن- نیتروژن بیش از ۶۰ تا ۷۰ درصد از رنگ های مصرفی در صنایع غذا، دارماکولوژی و نساجی می باشند (۱). وجود مواد رنگزای آلی که عمدتاً دارای یک یا چند حلقه بنزنی می باشند در پساب های 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 محیط های پذیرنده را مورد تهدید قرار می دهند و اثرات سمی آن ها صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می نمایند، ایجاد مشکلات بهداشتی همچون سرطان زایی، جهش زایی و سمیت برای میکروارگانیسم های طبیعی و ماهی ها از دیگر اثرات آن ها در اکوسیستم های آبی می باشد. رنگ های مختلف در مقابل تجزیه بیولوژیک مقاومت ذاتی دارند از این رو، حذف آن ها از پساب ورودی به محیط زیست مهم است (۲). برای رنگ زدایی فاضلاب صنایع روش های متفاوتی وجود دارد که از جمله می توان به روش های انعقاد و لخته سازی، تصفیه بیولوژیکی، اکسایش شیمیایی، فناوری الکترو شیمیایی، تعویض یون و فرآیندهای جذب سطحی اشاره نمود. از بین روش های متعدد حذف رنگ، جذب سطحی به عنوان یک روش موثر و کم هزینه مورد ملاحظه قرار می گیرد. هدف از این مطالعه، بررسی کارایی کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس گندم در حذف رنگ اسید رد ۱۸ از محلول های آبی است. برای دست یابی به این هدف، با نشان دادن مونومر آنیلین بر روی سبوس گندم و اکسید نمودن آن به وسیله اکسیدان یدات پتاسیم در محلول اسیدی کامپوزیت پلی

گردید. درصد حذف رنگ نیز با استفاده از رابطه زیر بیان می‌شود (۳):

$$\% \text{Removal} = 100 \frac{(A_0 - A_e)}{A_0}$$

C0: جذب اولیه یون رنگ در محلول (mg/L)، قبل از استفاده از جاذب

Ae: جذب تعادلی، جذب نهایی رنگ در محلول (mg/L)، پس از استفاده از جاذب

یافته ها

آنالیز طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز

با استفاده از طیف FTIR، اطلاعات مفیدی در مورد ساختار سبوس گندم و کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس گندم (شکل ۲a) به دست آمد. همان طور که در شکل دیده می‌شود، در طیف FTIR نمونه پودر سبوس گندم، پیک در 1454 cm^{-1} و 1536 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش کششی پیوند C=C در حلقه بنزن است. گروه C=O در 1652 cm^{-1} قابل مشاهده است. در حالی که پیک در 1159 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-O-C و قله‌ها در 2926 و 2850 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی قوی C-H نسبت داد. پیک‌های 3429 cm^{-1} و 3762 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه O-H متصل به کربن و گروه هیدروکسیل آب جذب شده روی سطح است (۴). برای اثبات شکل‌گیری زنجیرهای پلی آنیلین و تشکیل کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس گندم از نمونه کامپوزیت طیف FTIR گرفته شد. در طیف IR نمونه کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس گندم، پیک‌های مشخصه در 1443 cm^{-1} مربوط به گروه O-H در ترکیب سبوس و یا گروه N-H آمین نوع دوم که عمدتاً در حذف رنگ دخیل هستند، پیک 1293 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H آروماتیک و آلیفاتیک، 1663 cm^{-1} به گروه C=O، 1576 cm^{-1} ارتعاش کششی پیوند N=Q (Q=حلقه کوپنویید پلی آنیلین)، 1488 cm^{-1} ارتعاش کششی پیوندهای N=B=N (B=حلقه بنزن پلی آنیلین) و ارتعاشات کششی پیوندهای C-O و C-

ماکسیمم توسط طیف سنج فرابنفش مرئی (Perkin Elmer Lambda 25) انجام شد.

سنتز کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس گندم: در این تحقیق برای سنتز کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس گندم، ابتدا حدود ۱۰۰ گرم از سبوس گندم پس از شستشوی اولیه با آب مقطر، در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد برای مدت زمان ۲۴ ساعت خشک شد و در یک آسیاب خانگی خرد شد و پوسته‌های خرد شده، توسط الک با مش ۶۰ دانه بندی گردید. برای تهیه پودر کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس گندم، مقدار ۱ گرم یادت پتاسیم در ۱۰۰ میلی لیتر محلول اسید سولفوریک 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 ستیل تری آمونیوم بروماید و ۱ گرم پودر سبوس گندم تهیه شده در مرحله قبل به آن اضافه شد. و بعد از ۲۰ دقیقه، افزودن ۱ میلی لیتر آنیلین دو بار تقطیر شده به محلول، سبب تغییر رنگ محلول به سبز تیره شد. این تغییر رنگ نشان دهنده تبدیل مونومر آنیلین به پلی مر 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 70°C خشک گردید.

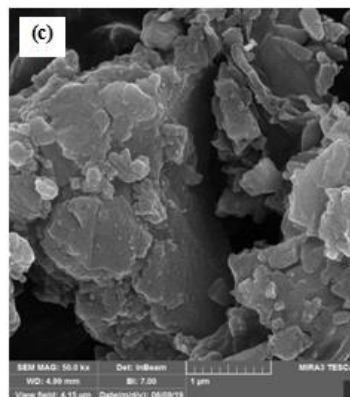
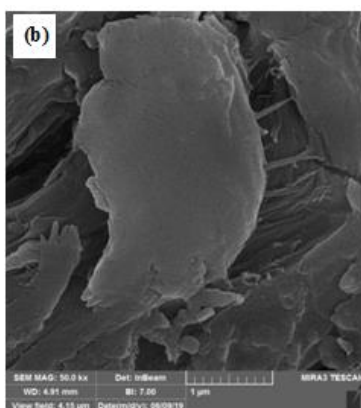
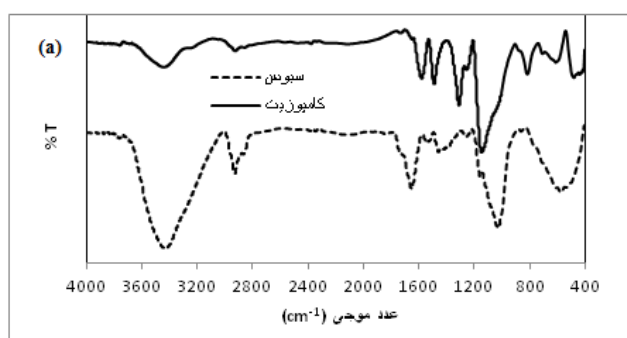
انجام آزمایش‌ها

جهت انجام آزمایش‌های جذب، ابتدا طول موج ماکزیمم ماده‌ی رنگزای اسید رد ۱۸ توسط اسپکتروفتومتر جذبی اندازه گرفته شد ($\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}$). سپس محلولی با غلظت مطلوب از رنگ آماده شد حدود ۰/۱ گرم از جاذب به بشر حاوی ۱۰۰ سی‌سی از محلول ۴۰ میلی‌گرم 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 اسپکتروفتومتر جذبی در طول موج ماکزیمم رنگزا تعیین

مربوط به کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس نشان می‌دهد که پلی آنیلین به خوبی بر روی سبوس نشسته است. با توجه به شکل می‌توان فهمید که بعد از قرار گرفتن پلی آنیلین ناهمواری‌ها و خلل و فرج در سطح پودر سبوس افزایش یافته که همین امر سبب افزایش سطح موثر جذب ماده رنگزا و در نتیجه افزایش کارایی کامپوزیت سنتز شده در حذف رنگ اسید رد ۱۸ می‌شود.

$C=N$ ، N و $C-N-C$ آروماتیک به ترتیب در 1306 cm^{-1} ، 1250 cm^{-1} و 1142 cm^{-1} ظاهر می‌شوند (۵).

تصویر FESEM پودر سبوس گندم و کامپوزیت پلی آنیلین/سبوس گندم شکل‌های ۲b و ۲c به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی سبوس و کامپوزیت پلی آنیلین/سبوس را در مقیاس ۱ میکرومتر نمایش می‌دهند. تصویر FESEM پودر سبوس، سطح هموار و متخلخل آنرا نشان می‌دهد و تصویر FESEM



شکل ۲- نتیجه حاصل از تست FTIR (a) و FESEM (b, c) نمونه به دست آمده از آزمایش

Figure 2. FTIR (a) and FESEM (b, c) result of achieved sample from experiment

اثر پارامتر غلظت اولیه رنگ بر جذب اسید رد ۱۸ توسط کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس جهت بررسی تاثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ، محلول‌هایی با غلظت‌های ۴۰ تا ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ به حجم‌های ۱۰۰ سی‌سی تهیه شد همان‌طور که در شکل ۳b مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه رنگ ظرفیت جذب جاذب افزایش می‌یابد، اما درصد حذف این یونها کاهش می‌یابد

اثر پارامتر pH بر جذب اسید رد ۱۸ توسط کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس در این پژوهش تاثیر تغییرات pH بر روی میزان جذب رنگ با تغییر در pH اولیه محلول تحت شرایط ثابت غلظت اولیه و جاذب و در زمان معین بررسی شد. در این مطالعه pH بین ۲ تا ۱۲ متغیر بود. با توجه به نمودار ۳a با افزایش pH میزان حذف کاهش یافته و بیشترین درصد حذف رنگ در pH برابر ۲ به دست آمد.

شیمیایی را افزایش می دهد (۷). همان طور که در شکل ۳e مشاهده می شود، همزمان با افزایش دمای محلول از ۲۵ به ۶۵ درجه سانتی گراد، ظرفیت و راندمان جذب رنگ اسیدرد ۱۸ افزایش می یابد.

بررسی سینتیک جذب اسید رد ۱۸ توسط کامپوزیت پلی آنیلین / سبوس گندم

سینتیک جذب بیانگر تخمینی از ظرفیت جذب در طول زمان است و از این رو اهمیت دارد که نشاندهنده نوع مکانیسم جذب سیستم می باشد. در این جا دو نوع سینتیک مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به شکل های ۵a و ۵b و نتایج جدول ۱، از آنجائی که برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم ضریب همبستگی (R^2) بزرگتری از مدل سینتیکی مرتبه اول به دست آمد، همچنین مقادیر محاسبه شده ظرفیت جذب (q_e, cal) مربوط به مدل شبه درجه دو نسبت به درجه اول نزدیکی و همخوانی بیشتری با ظرفیت جذب حاصل از آزمایش های تجربی (q_e, exp) داشته است. بنابراین مدل سینتیکی شبه درجه دو به عنوان مدل برتر در توصیف سینتیک جذب رنگ اسید رد ۱۸ توسط کامپوزیت پلی آنیلین / سبوس گندم انتخاب شده است

اثر پارامتر زمان تماس بر جذب اسید رد ۱۸ توسط کامپوزیت پلی آنیلین / سبوس

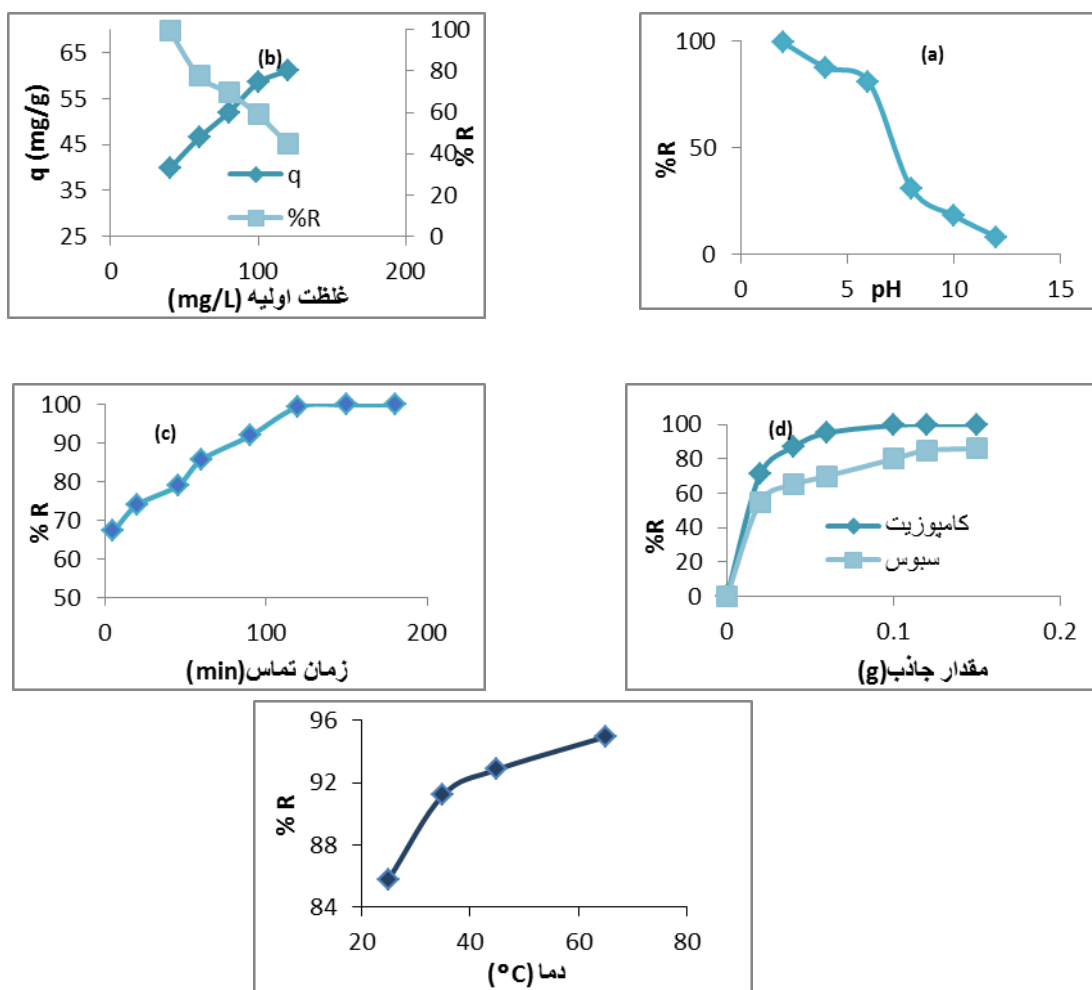
برای تعیین مدت زمان تماس بر میزان جذب رنگ توسط کامپوزیت، زمان های ۵ تا ۱۸۰ دقیقه استفاده گردید. همانطور که در شکل ۳c مشاهده می شود، در زمان های اولیه سرعت جذب بالاست، به طوری که در ۵ دقیقه اول ۶۷ درصد رنگ از محلول حذف گردید. این ویژگی را می توان به بالا بودن مساحت سطح نمونه و زیاد بودن گروه های عاملی فعال برای کمپلکس نمودن یونهای رنگ نسبت داد که به سهولت در دسترس یونهای رنگ قرار می گیرند. پس از آن مقدار جذب بسیار کاهش یافت و میزان آن تقریباً ثابت ماند. به عبارت دیگر یک تعادل بین فاز جامد و محلول به وجود می آید. حداکثر زمان رسیدن به تعادل ۱۲۰ دقیقه اندازه گیری شد. افزایش زمان تماس جاذب با محلول به دلیل امکان تماس بیشتر یون ها با گروه های عاملی موجود در ساختار جاذب (مکان های جذب)، مقدار جذب را افزایش می دهد (۶).

اثر پارامتر مقدار گرم جاذب بر جذب اسید رد ۱۸ توسط کامپوزیت پلی آنیلین / سبوس

برای تعیین تاثیر میزان جاذب بر مقدار جذب، مقادیر ۰/۰۲ تا ۰/۱۵ گرم از جاذب استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی تأثیر میزان جاذب روی جذب در شکل ۳d نشان داده شده است. مطابق با نمودار، کارایی حذف با افزایش میزان جاذب افزایش یافت و نشان می دهد با افزایش میزان جاذب، تعداد سایت های فعال جاذب زیاد شده و درصد حذف یون های رنگ توسط کامپوزیت پلی آنیلین / سبوس افزایش یافته است.

اثر پارامتر دما بر جذب اسید رد ۱۸ توسط کامپوزیت پلی آنیلین / سبوس

دما می تواند بر روی میزان جذب بسیار موثر باشد. فرایند جذب می تواند به دو صورت جذب فیزیکی و جذب شیمیایی صورت پذیرد. افزایش دما به طور معمول منجر به کاهش فرایند جذب فیزیکی شده لیکن سرعت فرایند جذب



شکل ۳- اثر (a) pH، (b) غلظت اولیه، (c) زمان تماس، (d) مقدار جاذب، جذب رنگ اسیدرد ۱۸ توسط جاذب پلی آنیلین/سبوس گندم

آنیلین/سبوس گندم (غلظت اولیه جذب شونده: ۴۰ mg/L، حجم محلول: ۱۰۰ ml، وزن جاذب: ۰/۱ g، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، pH = ۲ و درجه دما ۲۹۸ درجه کلوین، (e) دما (زمان تماس: ۲۰ دقیقه)

Figure 3. (a) Effect of pH, (b) initial concentration, (c) contact time and (d) dosage for Acid red 18 removal by polyanilin/ wheat bran composite (initial concentration 40 mg/L, initial pH of solution 2, contact time 120 min, temp 298 K) (e) temperature (contact time 20 min).

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی جذب رنگ اسیدرد ۱۸ توسط جاذب پلی آنیلین/سبوس گندم

Table 1. Kinetic Parameters of Adsorption Acid red 18 onto polyanilin/ wheat bran

مدل مرتبه یک	مدل شبه مرتبه دو	داده تجربی
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	
$K_1(\text{min}^{-1})$ $q_{e \text{ cal}}(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$ R^2	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$ $q_{e \text{ cal}}(\text{mg g}^{-1})$ R	$q_{e \text{ exp}}(\text{mg g}^{-1})$
۰/۹۳۸۵ ۱۰/۹۵ ۰/۰۰۶۶	۰/۹۹۸۹ ۳۶/۷۶ ۰/۰۰۶	۴۰

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

m: جرم جاذب (g)

نمودارهای شکل های ۵C و ۵d به ترتیب ایزوترمهای لانگمویر و فرندلیچ مربوط به کامپوزیت پلی آنیلین/سبوس گندم و جدول ۲ پارامترهای به دست آمده از این دو مدل را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که مدل لانگمویر با داشتن ضریب همبستگی (R2) بزرگتر، تابعیت بهتری نسبت به مدل فرندلیچ از خود نشان می‌دهد.

بررسی ایزوترمهای جذب اسید رد ۱۸ توسط کامپوزیت پلی آنیلین/سبوس گندم ظرفیت جذب توسط یک جاذب با استفاده از ایزوترمهای جذب محاسبه می‌شود. از جمله این ایزوترمها می‌توان به لانگمویر و فرندلیچ اشاره کرد. پارامترهای این مدل‌های تعادلی معمولاً اطلاعاتی در مورد نوع مکانیزم جذب، خواص سطح و تمایل جاذب به جذب را مطرح می‌کنند (۷). میزان رنگ جداسازی شده با استفاده از موازنه جرم محاسبه می‌شود. این مقدار با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌گردد (۸):

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

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

جدول ۲- پارامترهای ایزوترمهای لانگمویر، فرندلیچ برای جذب رنگ اسیدرد ۱۸ توسط جاذب پلی آنیلین/سبوس گندم

Table 2. Langmuir, Freundlich parameters and correlation coefficients of Acid red 18 onto polyanilin/ wheat bran

$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$			فرندلیچ $\text{Log } q_e = \log KF + \frac{1}{n} \text{Log } C_e$		
لانگمویر					
qm (mg.g-1)	KL (L.mg-1)	R2	KF (L.mg-1)	1/n	R2
۶۴/۹۳	۰/۲۸	۰/۹۹۵۴	۳۲/۱۴	۰/۱۴۱۵	۰/۴۴۱۶

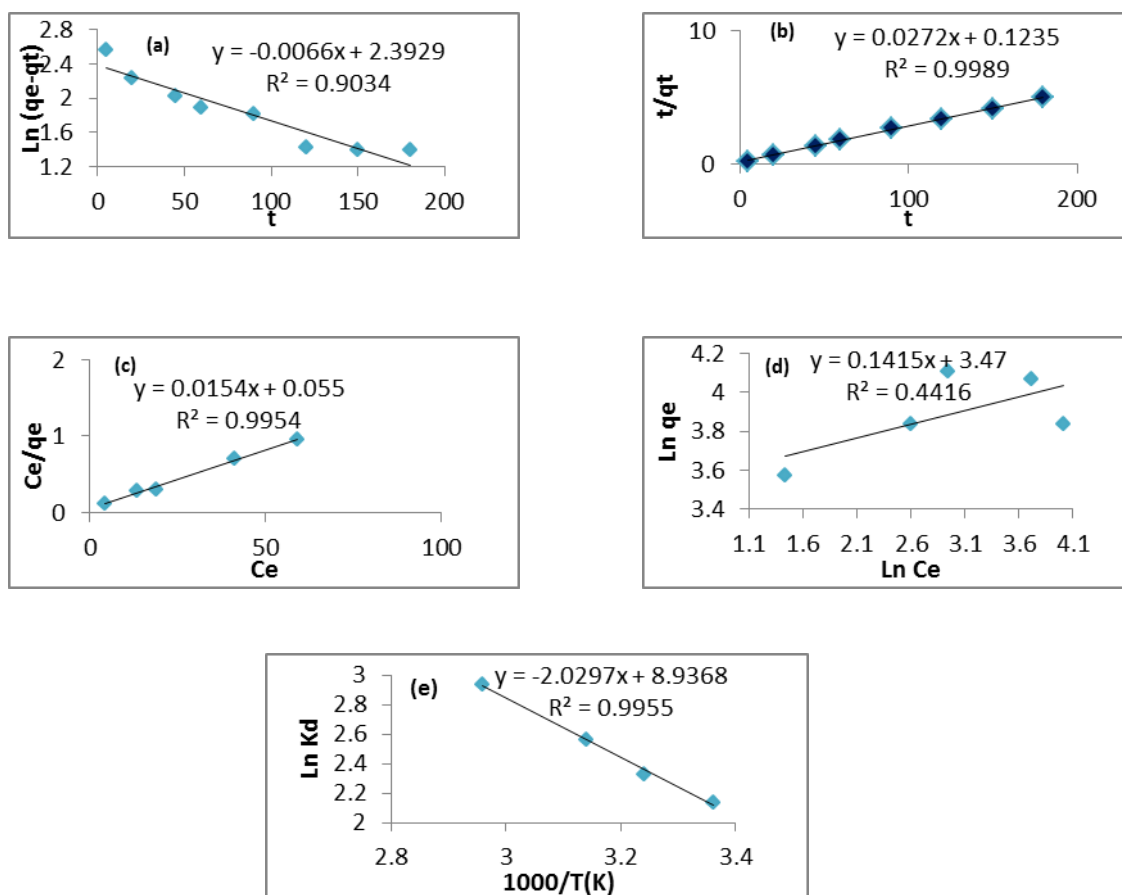
ترمودینامیک جذب در دماهای مختلف (۳۲۸ و ۳۴۸ K°)، پارامترهای ترمودینامیکی طبق معادلات وانت-هوف به دست آمد که نتایج حاصل از آن در شکل ۵c و جدول ۴ آورده شده است.

بررسی ترمودینامیکی جذب اسید رد ۱۸ توسط کامپوزیت پلی آنیلین/سبوس معیار دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت ویژه ای دارد، تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°)، و آنتروپی (ΔS°) می‌باشند.

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگ اسیدرد ۱۸ توسط جاذب پلی آنیلین/سبوس گندم

Table 3. Values of Thermodynamic Parameters of Acid red 18 onto polyanilin/ wheat bran

ΔS°	ΔH°	ΔG° (دما، K)			
$\text{Ln } K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$		$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$		$K_d = \frac{q_e}{C_e}$	
۷۴/۳۰	۱۶/۸۷	-۵/۳۰(۲۹۸)	-۵/۹۹(۳۰۸)	-۶/۷۷(۳۱۸)	-۸/۲۶(۳۳۸)



شکل ۴- نمودارهای مربوط به مدل‌های سینتیکی (a) مرتبه اول، (b) شبه مرتبه دو و مدل‌های جذبی (c) لانگمویر، (d) فرنرندلیچ، (e) مدل ترمودینامیکی وانت- هوف جذب رنگ اسیدرد ۱۸ توسط جاذب پلی آنیلین/سبوس گندم

Figure 4. (a) pseudo-first-order (b) pseudo-second-order kinetic models (c) Langmuir, (d) Freundlich adsorption isotherm and (e) Van't Hoff plot for Acid red 18 removal by polyanilin/ wheat bran composite

بحث و نتیجه گیری

سبوس افزایش یافته که همین امر سبب افزایش سطح موثر جذب ماده رنگزا و در نتیجه افزایش کارایی کامپوزیت سنتز شده در حذف رنگ اسید رد ۱۸ می‌شود. نتایج به دست آمده از بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرایند جذب نشان می‌دهد که حذف بهینه رنگ در شرایط محیطی $\text{pH} = 2$ بدست آمد. این امر را میتوان براساس بار سطح جاذب و درصد یون‌های هیدرونیوم در محلول بیان کرد. در واقع از آنجایی که یونهای H^+ و OH^- به شدت جذب سطحی می‌شوند می‌توانند بار سطحی جاذب را تغییر دهند به عبارت دیگر در pH های پایین‌تر، غلظت یون های H^+ در محیط زیاد است در نتیجه سطح جاذب دارای بار مثبت است.

در این تحقیق ابتدا کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس گندم به روش پلیمریزاسیون درجا سنتز شد، در مرحله بعد برای ساختار شناسی ترکیب سنتز شده از دستگاه های FTIR و FESEM استفاده شد و از این ماده به منظور حذف رنگ اسید رد ۱۸ استفاده شد. با استفاده از طیف FTIR، اطلاعات مفیدی در مورد ساختار سبوس گندم و کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس گندم به دست آمد. با مقایسه نمونه سنتز شده و در این تحقیق و نمونه مشابه سنتز شده با مطالعات Zhang و همکاران نشان دهنده سنتز موفق کامپوزیت پلی آنیلین/ سبوس گندم می‌باشد (۹). در بررسی نتایج FESEM بعد از نشان دادن پلی آنیلین بر روی سبوس ناهموازی‌ها و خلل و فرج در سطح پودر

افزایش درصد حذف رنگ در pH های پایین تر مربوط به جاذبه الکتروستاتیکی بین جاذب با بار مثبت و مولکول های آنیونی رنگ است. کاهش چشم گیر حذف رنگ در شرایط بازی می تواند مربوط به دافع الکتروستاتیکی بین جاذب با بار منفی و مولکول های آنیونی رنگ باشد.

از آنجایی که در سیستم های جذب ناپیوسته، غلظت ورودی یون های 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 می نماید، بنابراین با افزایش غلظت یون های رنگ در محلول ورودی دلیل افزایش تعداد برخورد های بین یون های رنگ و جاذب، ظرفیت جذب افزایش می یابد. اما با توجه به اینکه در غلظت های بیشتر، تعداد یون های در حال رقابت برای واکنش با گروه های فعال سطح جاذب بیش تر می شود و در نتیجه مکان های فعال جاذب اشباع می گردد، درصد حذف کاهش می یابد (۱۰). غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر رنگ به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

نتایج نشان می دهد که با افزایش میزان جاذب، درصد حذف یون های رنگ توسط کامپوزیت پلی آنیلین / سبوس افزایش یافته است. به همان مقدار که مقدار جاذب افزایش می یابد به دنبال آن میزان سطح مخصوص و محل های قابل تبادل نیز افزایش خواهد یافت که این امر باعث افزایش کارایی فرایند جذب خواهد شد. بنابراین میزان بهینه مصرفی جاذب ۰/۱ گرم تعیین گردید. در ضمن کامپوزیت پلی آنیلین / سبوس دارای جذب رنگ بیشتری به نسبت به سبوس می باشد که این امر بدلیل وجود گروه های آمین موجود در پلی آنیلین است که در محیط های اسیدی پروتونیزه شده و تمایل جذب آن به رنگزای اسید رد ۱۸ که یک رنگزای آنیونیک است، افزایش می یابد.

در بررسی اثر دما بر فرآیند جذب مشاهده شد که همزمان با افزایش دمای محلول از ۲۵ به ۶۵ درجه سانتی گراد، ظرفیت و راندمان جذب رنگ اسیدرد ۱۸ افزایش می یابد. این پدیده را می توان به عواملی از جمله افزایش نفوذ مولکولی یون رنگ به درون کامپوزیت با افزایش دما، ارتباط داد.

با توجه به نتایج مربوط به پارامترهای ترمودینامیکی جذب، مقادیر منفی پارامتر ΔG^0 نشان می دهد که فرآیند 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 دماهای بالاتر می باشد. در جذب سطحی یون های رنگ مقادیر مثبت ΔH^0 نشان دهنده گرماگیر بودن فرایند است و با افزایش دما، جذب افزایش می یابد. مقادیر مثبت ΔS^0 بیانگر افزایش بی نظمی با افزایش دما می باشد (۱۰).

نتایج بدست آمده از مطالعات ایزوترم جذب، نشان دهنده برازش مناسب ایزوترم جذب لانگمیر می باشد. از آن جا که ایزوترم های لانگمویر نشان دهنده تک لایه بودن جذب می باشد، نتایج حاکی از آن است که جذب رنگ اسید رد ۱۸ بر روی کامپوزیت پلی آنیلین / سبوس 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، ۶۴/۹۳ میلی گرم بر گرم به دست آمده است. در مدل ایزوترم فرندلیج $1/n$ 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 فرندلیج برای جذب رنگ توسط کامپوزیت پلی آنیلین / سبوس، ۰/۱۴۱۵ می باشد که نشان می دهد جذب مطلوب بوده است. داده های بدست آمده از مطالعات مربوط به سینتیک جذب نشان دهنده تبعیت داده ها از معادله سینتیک شبه مرتبه دوم می باشد، این نشان می دهد، جذب رنگ بر روی کامپوزیت ممکن است از نوع جذب شیمیایی باشد (۱۱).

با توجه به نتایج به دست آمده، بیش ترین درصد جذب با استفاده از ۰/۱ گرم جاذب، برابر با ۱۰۰٪ بوده است که در $pH=2$ و بعد از ۲ ساعت تماس محلول با جاذب اتفاق افتاده است. هم چنین نتایج نشان می دهد که داده ها متناسب با مدل

5. Kanwal, F., Rehman, R., Anwar, J. and Saeed, M., 2013. Removal of lead (II) from water by adsorption on novel composites of polyaniline with maize bran, wheat bran and rice bran. *Asian Journal of Chemistry*, 25(5), pp.2399.
6. Sobhanardakani, S., Parvizimosaed, H. and Olyaie, E., 2013. Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste—rice husk. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), pp.5265-5271.
7. Monier, M., Ayad, D.M., Wei, Y. and Sarhan, A.A., 2010. Adsorption of Cu (II), Co (II), and Ni (II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3), pp.962-970.
8. Ghaemi, A., Shirvani, M., 2019. Prediction of Phenol Adsorption by Sawdust from Wastewater Using Intelligent Methods. *J. Env. Sci. Tech.*, 21(2), pp.37-55. (In Persian)
9. Zhang, W.X., Lai, L., Mei, P., Li, Y., Li, Y.H. and Liu, Y., 2018. Enhanced removal efficiency of acid red 18 from aqueous solution using wheat bran modified by multiple quaternary ammonium salts. *Chemical Physics Letters*, 710, pp.193-201.
10. Diva, T.N., Zare, K., Taleshi, F. and Yousefi, M., 2017. Synthesis, characterization, and application of nickel oxide/CNT nanocomposites to remove Pb 2+ from aqueous solution. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 7(3), pp.273-281.
11. Navaei, T., Zare, K., Taleshi, F., Yousefi, M. 2018. 'Removal of Cd²⁺ from Aqueous Solution by Nickel Oxide/CNT Nanocomposites', *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, (), pp. -.

سنتیکی شبه مرتبه دوم بوده است. اطلاعات آزمایشگاهی با مدل لانگمویر تطبیق داده شد. 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 پلی‌آنیلین/سبوس گندم ارائه شده است.

تشکر و قدردانی

این مقاله از پایان نامه کارشناسی ارشد انجام شده در گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی و شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد سوادکوه استخراج شده است.

Reference

1. Asadi, F., Dargahi, A., Almasi, A., Karami, C.A., Mohamadi, A., 2017. 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. (In Persian)
2. Konicki, W., Sibera, D., Mijowska, E., Lendzion-Bieluń, Z. and Narkiewicz, U., 2013. Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 398, pp.152-160.
3. Sobhanardakani, S., Zandipak, R., Khoshshafar, H. and Zandipak, R., 2015. Removal of cationic dyes from aqueous solutions using NiFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 65(1), pp.64-74.
4. Zhang, W.X., Lai, L., Mei, P., Li, Y., Li, Y.H. and Liu, Y., 2018. Enhanced removal efficiency of acid red 18 from aqueous solution using wheat bran modified by multiple quaternary ammonium salts. *Chemical Physics Letters*, 710, pp.193-201