

جذب رنگ کنگورد توسط نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت و فریت روی پوشش داده

شده با پلی آنیلین

مریم زارع^۱، مدینه ادیبیان^۲، انسیه قاسمی^۳، فاطمه عشوری^{۴*}^۱گروه علوم پایه، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان^۲مرکز تحقیقات مواد اولیه دارویی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران^۳گروه شیمی دارویی، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران^۴گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۰۶/۰۹/۰۰ تاریخ تصحیح: ۰۸/۱۷/۰۰ تاریخ پذیرش: ۰۳/۰۹/۰۰

چکیده

نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی فریت روی اصلاح شده با پلی آنیلین ($PA/ZnFe_2O_4$) و فریت کبالت اصلاح شده با پلی آنیلین ($PA/CoFe_2O_4$) توسط روش سل-ژل و پلیمریزاسیون درجا سنتز شدند و با تکنیک‌های شناسایی مختلف اعم از میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی زیرقرمز، پراش اشعه‌ی ایکس و پراش انرژی اشعه‌ی ایکس شناسایی شدند. این نانو کامپوزیت‌ها برای حذف کنگورد مورد استفاده قرار گرفتند. اثر حضور پلی آنیلین نیز مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که وجود پوشش پلیمر پلی آنیلین روی سطح نانوذرات اثر بسزایی در فرآیند جذب کنگورد دارد که این اثر به وجود بارهای مثبت سطح پلیمر و جاذبه‌ی الکترواستاتیک با رنگ آنیونی کنگورد نسبت داده می‌شود. نانوکامپوزیت‌های $PA/ZnFe_2O_4$ و $PA/CoFe_2O_4$ تحت شرایط بهینه به ترتیب ۹۰ و ۹۷ درصد از رنگ کنگورد را حذف کردند. هر دو نانوکامپوزیت تا چهار مرحله قابلیت بازیابی نشان دادند. از نمونه‌های حقیقی شامل آب چاه و پساب رنگرزی که حاوی کنگورد می‌باشند به منظور بررسی کارایی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده در حذف رنگ، استفاده شد. نتایج این بررسی نشان داد که پیچیدگی بافت بر کارایی نانوکامپوزیت‌ها اثر چشمگیری ندارد. بنابراین می‌توان از نانوکامپوزیت‌های سنتز شده برای حذف کنگورد در نمونه‌های حقیقی با بافت پیچیده استفاده نمود.

کلمات کلیدی: حذف کنگورد، نانوکامپوزیت مغناطیسی، پلی آنیلین، جاذب قابل بازیابی.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، آلودگی آب یکی از بزرگترین مشکلات جهانی به شمار می‌آید که به ارزیابی مداوم سیاست‌های جوامع بشری نیازمند است. آلودگی آب، یکی از علل عمده‌ی مرگ و میر در سراسر جهان به شمار می‌رود. پساب صنعتی حاوی مواد رنگی یکی از مهمترین پساب‌های مشکل‌ساز است که نه تنها اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) را افزایش می‌دهد بلکه از نظر بصری نیز نمای ناخوشایندی در طبیعت ایجاد می‌کند [۱].

پساب بسیاری از صنایع مانند لوازم آرایشی، پارچه، چرم، چاپ، پلاستیک، کاغذ، لاستیک، تولید رنگ و فرآوری مواد غذایی حاوی انواع مختلفی از رنگ‌های سمی است. از این رو، حذف یا کاهش آلودگی این پساب، یکی از عمده‌ترین دغدغه‌های دانشمندان حال حاضر جهان می‌باشد. روش‌های بی‌شماری از جمله جذب، جذب بیولوژیک، انعقاد، اکسیداسیون پیشرفته، حذف به کمک ازون، فیلتر کردن از طریق غشا و استخراج مایع-مایع برای تصفیه پساب‌های رنگی استفاده شده است [۲-۶]. جذب یکی از محبوب‌ترین روش‌ها برای از بین بردن آلاینده‌ها از پساب است زیرا طراحی مناسب فرآیند جذب باعث حذف آلاینده‌ها با راندمان بالا می‌شود. این فرآیند یک روش جذاب برای تصفیه آب‌های آلوده فراهم می‌کند، به خصوص اگر جاذب ارزان باشد و قبل از استفاده از آن نیازی به مرحله‌ی پیش تصفیه دیگر نداشته باشد.

مواد قابل بازیافت مغناطیسی در سال‌های اخیر توسعه‌ی چشمگیری پیدا کرده‌اند و می‌توانند به عنوان جاذب در روش‌های جداسازی و یا حذف آلودگی‌ها از جمله رنگ‌ها بسیار مثر و واقع شونده [۷-۱۰]. یکی از ویژگی‌های جاذب این نوع جاذب‌ها این است که بدون نیاز به فیلتراسیون یا سانتریفیوژ به سادگی با استفاده از مگنت از فاز مایع جدا می‌شوند. در این زمینه مقالات بیشماری مبنی بر استفاده از نانوذرات مغناطیسی برای حذف رنگ منتشر شده است. در سال ۲۰۱۵، دینگ و همکارانش CoFe_2O_4 را سنتز کردند و توانایی آن را در جذب رنگ‌های آلی مورد بررسی قرار دادند. بیشترین ظرفیت جذب برای این جاذب $19.0/5 \text{ mg g}^{-1}$ گزارش شده است [۱۱].

در سال ۲۰۱۶، نانوکریستال‌های کلوبیدی ZnFe_2O_4 به روش هیدروترمال توسط گائو و همکارانش سنتز شدند و برای تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفتند. این نانوکامپوزیت رنگ‌های آزو را طی ۲ دقیقه حذف کرد [۱۲]. در سال ۲۰۱۶، لیو و همکارانش CoFe_2O_4 را با استفاده از روش احتراق سنتز کردند و برای حذف کنگورد از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار دادند. بیشترین ظرفیت جذب این جاذب 51 mg g^{-1} در مدت زمان ۶۰ دقیقه گزارش شده است [۱۳]. در سال ۲۰۱۷، سانگ و همکارانش نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن کاهش یافته- CoFe_2O_4 را تولید کردند. این نانوکامپوزیت ظرفیت جذب بسیار بالاتری را برای رنگ‌های آنیونی نسبت به رنگ‌های کاتیونی به دلیل تعامل الکترواستاتیک مطلوب نشان داد [۱۴].

اگرچه جاذب مغناطیسی به آسانی از طریق یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا می‌شوند و این مزیت بزرگی برای آنها به حساب می‌آید، ولی ظرفیت جذب آنها در صورت اصلاح نشدن سطح با گروه‌های عاملی مختلف و یا مواد مختلف پایین است که این نقطه ضعفی برای آنها به حساب می‌آید. یکی از موادی که می‌تواند ظرفیت جاذب را افزایش دهد، استفاده از پلیمرهایی مانند پلی‌آنیلین و تولید کامپوزیت‌های مغناطیسی با کارایی بالاست. هدف از این پروژه حذف کنگورد توسط جاذب‌های مغناطیسی اصلاح شده است. به دین منظور نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی فریت کبالت و فریت روی اصلاح شده با پلی‌آنیلین سنتز ($\text{PA/CoFe}_2\text{O}_4$ و $\text{PA/ZnFe}_2\text{O}_4$) و به عنوان جاذب برای حذف رنگ کنگورد مورد بررسی قرار گرفتند.

عوامل متغیر و موثر در کارایی جذب مانند pH، مقدار جاذب و زمان فرآیند جذب ارزیابی و بهینه گردید.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

موادی از جمله $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، سیتریک اسید، آنیلین، HCl، آمونیوم پرسولفات، $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، متانول، کنگورد از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شدند. داده‌های پراکندگی پرتو X نمونه‌های پودری (PXRD) با استفاده از دستگاه Philips X'Pert MPD diffractometer ($\text{Cu-K}\alpha$ X-radiation, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) انجام شد. طیف های FT-IR نمونه‌ها به صورت قرص‌های KBr با دستگاه طیف سنج Alpha-Bruker FT-IR به دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه KYKY-EM3200 تهیه شد. تجزیه عنصری با دستگاه طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) از سری MIRA3 FEG-SEM انجام شد. برای اندازه گیری جذب نور، از دستگاه طیف سنج Vis/UV دوپرتویی T80 استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات روی فریت، ZnFe_2O_4

نانوذرات فریت‌روی توسط روش سل-ژل سیترات-نیترات با استفاده از روی نیترات و آهن (III) نیترات به نسبت ۱ به ۲ سنتز شد. ابتدا مقدار مشخصی از سیتریک اسید، به طوری که نسبت مولی نیترات به سیتریک اسید ۱ به ۱ باشد، در آب مقطر حل شد. سپس $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در سیتریک اسید حل شد. مقدار کمی آمونیوم هیدروکسید به منظور تنظیم pH و رساندن آن به ۷ به محلول اضافه گردید. در طول فرآیند، محلول به هم خورد و دمای در ۸۰ درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شد. سپس محلول به یک ظرف مسطح انتقال داده شد و تا دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد تا محلول چگال و قهوه‌ای به زلی خشک و حفره‌دار تبدیل شود. سپس از طریق احتراق ناگهانی، یک پودر فوم مانند تشکیل شد. در نهایت پس از ساییدن پودر، نانوذرات ZnFe_2O_4 حاصل شده به مدت ۱۲ ساعت در ۱۵۰ درجه سانتیگراد خشک شدند [۱۵].

۲-۳- سنتز نانو کامپوزیت $\text{PA}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

نانوکامپوزیت روی فریت پوشیده با آنیلین که در این تحقیق بصورت $\text{PA}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ نشان داده شده است با بهره گیری از روش های گزارش شده برای سنتز این کامپوزیت [۱۶-۱۸]، به روش پلیمریزاسیون درجا و در حضور نانوذرات ZnFe_2O_4 سنتز شد. ابتدا نانوذرات ZnFe_2O_4 به ۱۰۰ میلی لیتر محلول HCl حاوی ۲ گرم مونومر آنیلین افزوده شد و به مدت ۳۰ دقیقه به خوبی هم خورد تا محلولی یکنواخت حاصل شود. سپس ۱۰۰ میلی لیتر محلول HCl ۱ مولار حاوی آمونیوم پرسولفات ۰/۲ مولار، به آهستگی به محلول فوق در دمای صفر تا پنج درجه سانتی گراد افزوده شد. ۸ تا ۱۰ ساعت مخلوط

حاصل در دمای ۰ تا ۵ درجه سانتیگراد نگه داشته شد تا پلیمریزاسیون کامل شود. رسوب حاصل توسط فیلتراسیون از فاز مایع جدا و توسط آب و متانول به خوبی شسته شد تا بیرنگ شود. سپس نانوکامپوزیت PA/ZnFe₂O₄ بدست آمده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک شد.

۴-۲- سنتز نانوذرات کبالت فریت، CoFe₂O₄

نانوذرات CoFe₂O₄ با روش سل ژل سیترا-نیترا سنتز شدند. مقدار استوکیومتری نیترا فلزات کبالت و آهن به طور کامل در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد تا محلول شفاف بدست آمد. مقدار مشخصی اسید سیتریک در محلول حاوی سیترا-نیترا به نسبت مولی ۱ به ۱ حل شد. جهت حفظ نسبت یک به یک سیترا و نیترا، pH محلول به ۷ رسانده شد. در طول این فرآیند مخلوط در دمای ثابت ۸۰ درجه سانتیگراد تحت همزدن قرار گرفت. سپس محلول به آرامی حرارت داده شد تا به دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد رسیده و قسمتی از آب تبخیر و ژل ویسکوزی حاصل شود. مخلوط سل-ژل تا دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شد تا محلول چگال و قهوه ای به ژلی خشک و حفره دار تبدیل شود. پس از آسیاب کردن پودر، جامد حاصل در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت حرارت داده شد تا نانوذرات CoFe₂O₄ بدست آید [۱۹].

۵-۲- سنتز نانوکامپوزیت PA/CoFe₂O₄

نانوکامپوزیت کبالت فریت پوشیده شده با آنیلین [۲۰ و ۲۱] توسط پلیمریزاسیون در جای مونومر آنیلین در محلول آبی حاوی نانوذرات CoFe₂O₄ تهیه شد. ابتدا محلول آنیلین ۰/۱ مولار در HCl ۱ مولار تهیه شد. مقدار مشخصی از نانوذرات CoFe₂O₄ به محلول تحت هم زدن شدید افزوده شد. در ادامه، محلول ۰/۱ مولار آمونیوم پرسولفات به آرامی و قطره قطره به مخلوط سوسپانسیون افزوده شد و به مدت ۵ تا ۶ ساعت در دمای ۰ تا ۵ درجه سانتیگراد تحت هم زدن ثابت قرار گرفت. بعد از تکمیل پلیمریزاسیون، سوسپانسیونی به رنگ سبز تیره بدست آمد. نانوکامپوزیت پس از فیلتر کردن از مخلوط جدا شده و سپس با محلول HCl ۰/۱ مولار و آب مقطر شست و شو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد تحت خلا خشک شد تا نانوکامپوزیت PA/CoFe₂O₄ بدست آید.

۶-۲- آزمایش های حذف رنگ

در یک آزمایش نوعی، مقدار ۵۰ میلی لیتر از رنگ هدف با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر درون یک ظرف شیشه ای ریخته شد و سپس در pH معینی، مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت به آن تزریق شد. در فواصل زمانی مشخص، حجم معینی از محلول، نمونه برداری شد و سپس نانوکامپوزیت با استفاده از یک آهنربا از محلول جدا شد. در مرحله بعدی مقدار ۳ میلی لیتر از محلول به درون سل دستگاه جذبی UV-Vis منتقل و طیف جذبی آن نیز ترسیم و نهایتاً مقدار جذب در طول موج بیشینه‌ی

رنگ ثبت گردید. برای بیان میزان حذف رنگ، می‌توان از رابطه‌ی درصد بازده حذف رنگ که در رابطه (۱) قابل مشاهده است، استفاده کرد.

$$R.E.\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \times 100 = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0}\right) \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

در این رابطه، A_0 مقدار جذب مرئی-فرابنفش رنگ اولیه (شاهد)، A_t مقدار جذب مرئی-فرابنفش رنگ باقیمانده در هر لحظه، C_0 غلظت رنگ اولیه (شاهد) و C_t غلظت رنگ باقیمانده در هر لحظه بر حسب میلی‌گرم بر لیتر است.

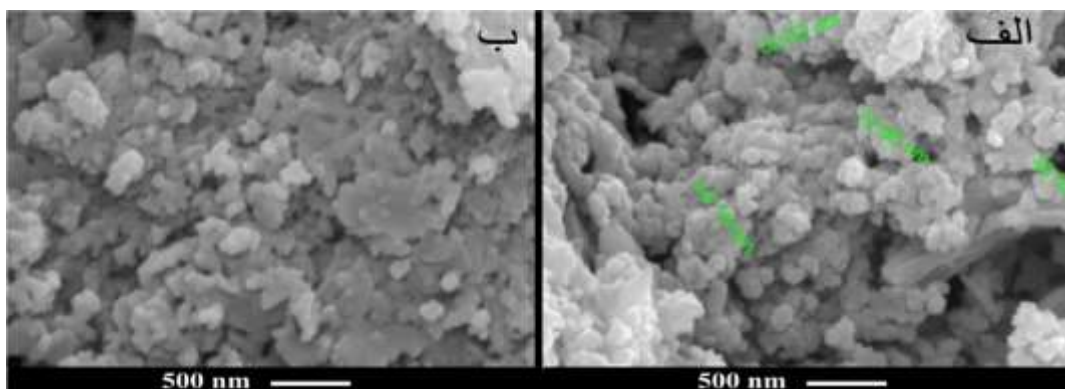
۳- نتیجه‌ها و بحث

۳-۱- شناسایی و تعیین ویژگی‌های ساختاری

برای شناسایی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، از تکنیک‌های مختلف شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس، طیف سنجی زیرقرمز و طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مورد استفاده قرار گرفت که در ادامه با شرح و بررسی جزئیات ارائه می‌شود.

۳-۱-۱- نتایج تصاویر SEM

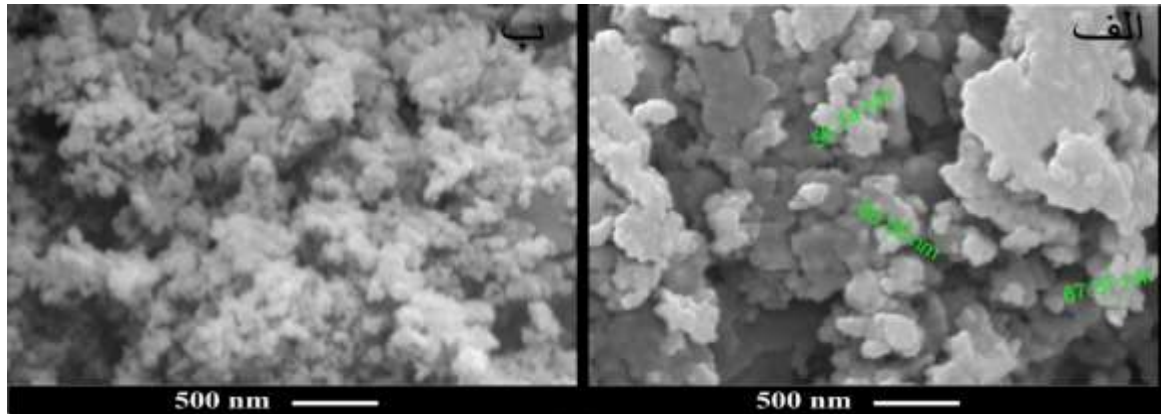
مورفولوژی نانوذرات $ZnFe_2O_4$ و نانوکامپوزیت $PA/ZnFe_2O_4$ توسط SEM بررسی شد. همانطور که در شکل ۱ مشخص است، نانوذرات $ZnFe_2O_4$ به شکل کروی یکنواخت با میانگین اندازه تقریباً ۵۳ نانومتر هستند. به طوری که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیت $PA/ZnFe_2O_4$ ، مورفولوژی متفاوتی نسبت به نانوذرات $ZnFe_2O_4$ دارند. حضور لایه‌های پلیمری روی سطح نانوذرات $ZnFe_2O_4$ تایید کننده سنتز موفقیت آمیز پلی‌آنیلین روی نانوذرات $ZnFe_2O_4$ است.



شکل ۱- الف) میکروگراف‌های SEM: الف) $ZnFe_2O_4$ ب) نانوکامپوزیت $PA/ZnFe_2O_4$

تصاویر SEM نانوذرات خالص $CoFe_2O_4$ و $PA/CoFe_2O_4$ در مقیاس ۵۰۰ نانومتر در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در این میکروگراف‌ها مشخص است، مورفولوژی نانوذرات $CoFe_2O_4$ بصورت کره‌ای و یکنواخت با میانگین اندازه ذرات

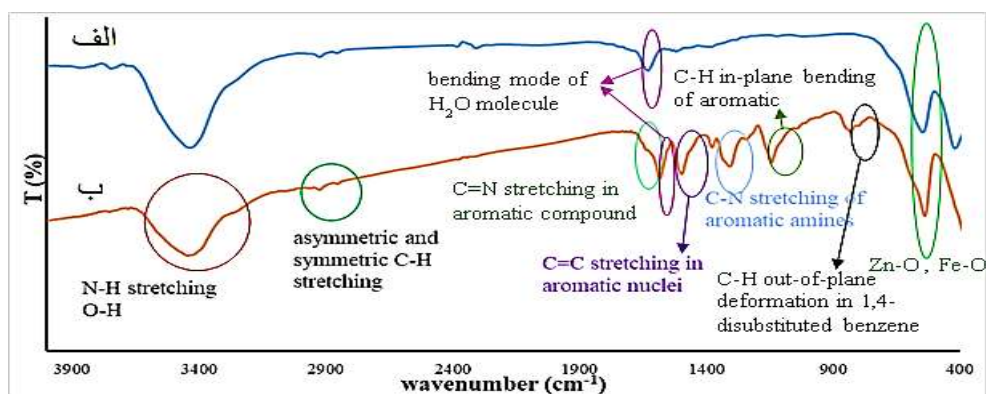
۶۵ نانومتر است. میکروگراف‌های نانوکامپوزیت PA/CoFe₂O₄ در شکل ۲ بیانگر این است که در مقایسه با نانوذرات خالص CoFe₂O₄، نانوکامپوزیت PA/CoFe₂O₄ بزرگتر است و ساختار پلیمری قابل مشاهده در این شکل به پوشش لایه پلی‌آنیلین در سطح نانوذرات CoFe₂O₄ نسبت داده می‌شود.



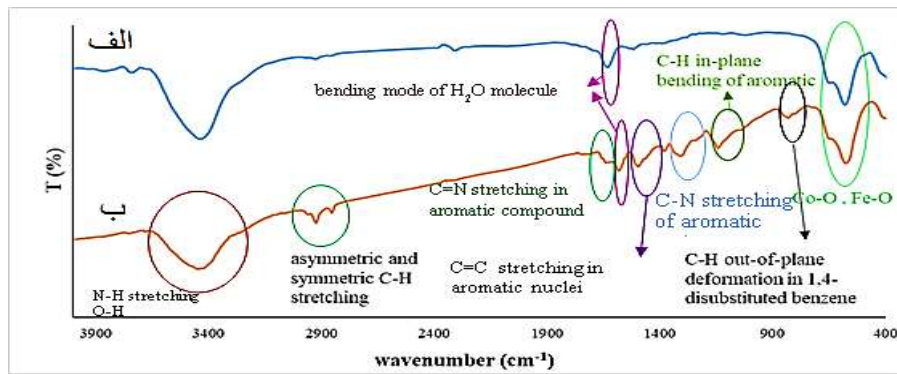
شکل ۲- الف) میکروگراف‌های SEM: الف) CoFe₂O₄ ب) نانوکامپوزیت PA/CoFe₂O₄

۳-۱-۲- نتایج طیف FT-IR

به منظور بررسی گروه‌های عاملی نانوذرات ZnFe₂O₄، نانوکامپوزیت PA/ZnFe₂O₄، نانوذرات CoFe₂O₄ و نانوکامپوزیت PA/CoFe₂O₄ از روش FT-IR استفاده شد که در شکل ۳ و ۴ قابل مشاهده می‌باشد. باندهای مشترک در عدد موجی حدود ۳۴۰۰ cm⁻¹ و ۱۵۵۰ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوند OH و ارتعاشات خمشی مولکول آب است [۲۲]. در طیف FT-IR PA/ZnFe₂O₄ و PA/CoFe₂O₄، ارتعاشات مربوط به پوشش پلی‌آنیلین از جمله ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=N، ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=C آروماتیکی و ارتعاشات کششی C-N مربوط به آمین آروماتیکی، ارتعاشات خمشی C-H آروماتیکی قابل مشاهده است [۲۳]. مجموعه تمام این باندهای ارتعاشی مشاهده شده تایید کننده‌ی سنتز موفقیت آمیز نانوذرات مغناطیسی با پوشش پلی‌آنیلین است.



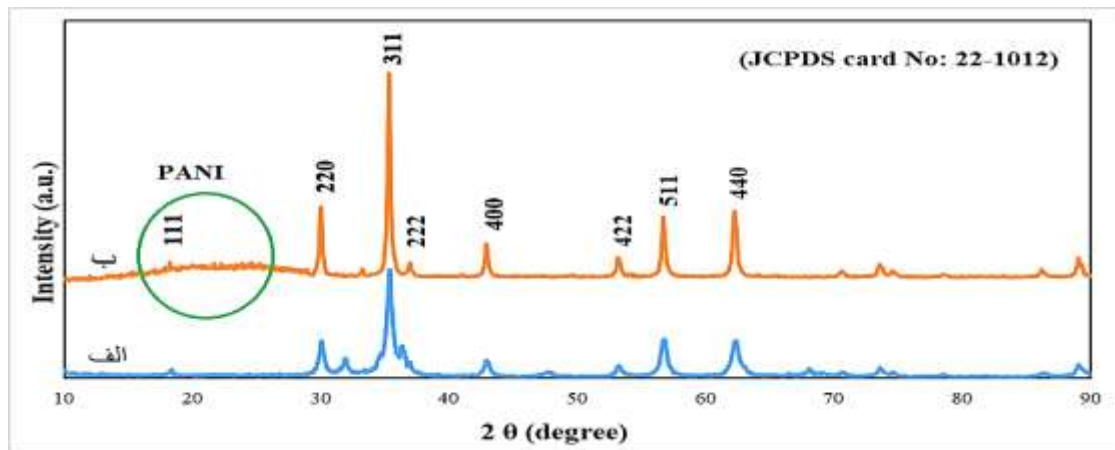
شکل ۳- طیف FT-IR: الف) ZnFe₂O₄ ب) نانوکامپوزیت PA/ZnFe₂O₄



شکل ۴- طیف FT-IR (الف) CoFe_2O_4 (ب) نانوکامپوزیت $\text{PA/CoFe}_2\text{O}_4$

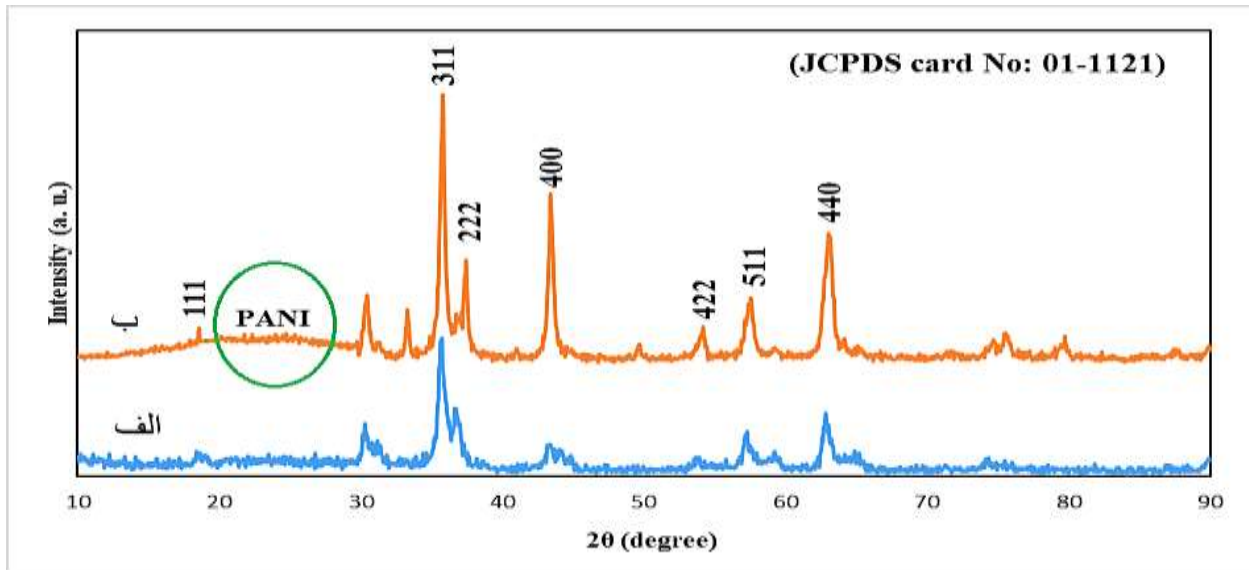
۳-۱-۳- نتایج حاصل از الگوی پراش پرتوی ایکس

الگوهای پراش اشعه ایکس برای نانوذرات ZnFe_2O_4 و نانوکامپوزیت $\text{PA/ZnFe}_2\text{O}_4$ در شکل ۵ ارائه شده است. پراش صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) شواهد روشنی برای شکل‌گیری ساختار اسپینل فریت ارائه می‌دهد که این شاخص‌های Miller با کد JCPDS به شماره‌ی ۱۰۱۲-۲۲ مطابقت دارد و حضور نانوذرات ZnFe_2O_4 در محصول را اثبات می‌کند [۲۴]. براساس رابطه شرر و پیک موجود در 2θ برابر با $30/35$ درجه، اندازه ذرات تقریباً ۱۷ نانومتر است. پیک پهن دیده شده با مرکزیت $2\theta=22$ مربوط به حضور پلی‌آنیلین در این نانوکامپوزیت است.



شکل ۵- الگوی XRD (الف) ZnFe_2O_4 (ب) نانوکامپوزیت $\text{PA/ZnFe}_2\text{O}_4$

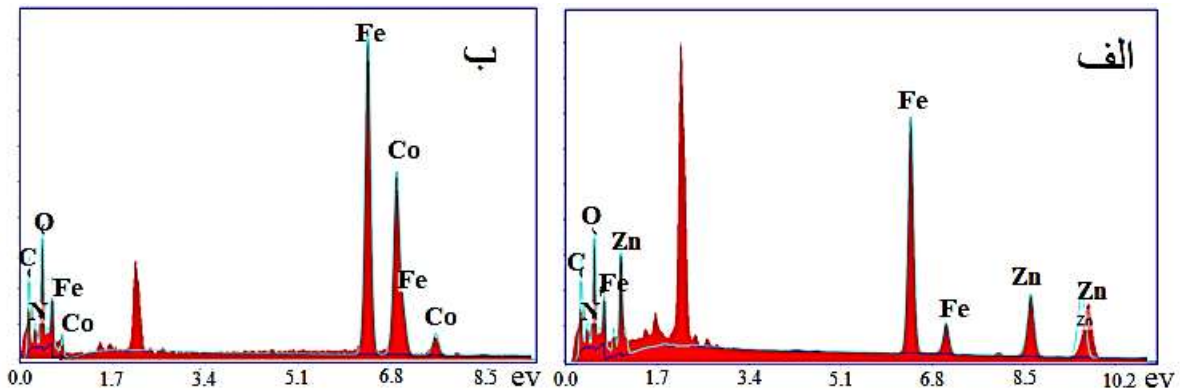
الگوهای XRD نانوذرات CoFe_2O_4 و نانوکامپوزیت $\text{PA/CoFe}_2\text{O}_4$ تهیه شده در شکل ۶ نشان داده شده است. صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) موید سنتز موفقیت آمیز CoFe_2O_4 در ساختار اسپینل فریت است که با کد JCPDS به شماره‌ی ۱۱۲۱-۰۱ مطابقت دارد. براساس رابطه شرر و پیک موجود در زاویه 36 درجه، اندازه ذرات تقریباً ۱۵ نانومتر تخمین زده می‌شود. پیک پراش دیده شده در 2θ حدوداً ۲۲ درجه مربوط به پلی‌آنیلین است که نشانگر وجود این پلیمر روی نانوذرات کبالت فریت می‌باشد [۲۵].



شکل ۶- الگوی XRD (الف) CoFe_2O_4 ، (ب) نانوکامپوزیت $\text{PA/CoFe}_2\text{O}_4$

۳-۱-۴- نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

نتایج آنالیز عنصری نانوکامپوزیت‌های $\text{PA/CoFe}_2\text{O}_4$ و $\text{PA/ZnFe}_2\text{O}_4$ توسط روش EDX در شکل ۷ دیده می‌شود. این آنالیز به خوبی موید سنتز موفقیت آمیز نانوکامپوزیت‌ها است.



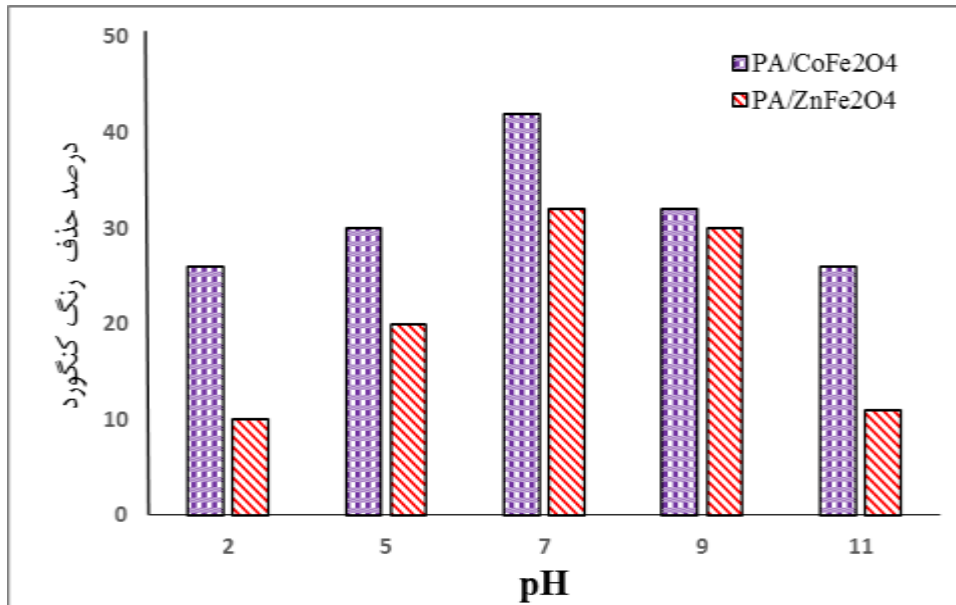
شکل ۷- نتایج EDX (الف) نانوکامپوزیت $\text{PA/ZnFe}_2\text{O}_4$ (ب) نانوکامپوزیت $\text{PA/CoFe}_2\text{O}_4$

۳-۲- نتایج حذف رنگ کنگورد توسط نانوکامپوزیت‌های $\text{PA/CoFe}_2\text{O}_4$ و $\text{PA/ZnFe}_2\text{O}_4$

۳-۲-۱- بهینه سازی pH

یکی از مهمترین فاکتورهای موثر بر میزان جذب رنگ کنگورد توسط نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی pH محیط است. اهمیت این فاکتور از آنجا ناشی می‌شود که روی بار سطحی جاذب و همچنین بار رنگ تاثیر گذار است و به دلیل اینکه اولین مرحله‌ی حذف رنگ، جذب الکترواستاتیک رنگ روی سطح جاذب است، نوع بار سطحی و میزان آن بر فرآیند حذف رنگ تاثیر مستقیم دارد. همانطور که در این شکل ۸ مشاهده می‌شود، بیشترین راندمان حذف رنگ در pH برابر با ۷/۰ مشاهده می‌شود. در این

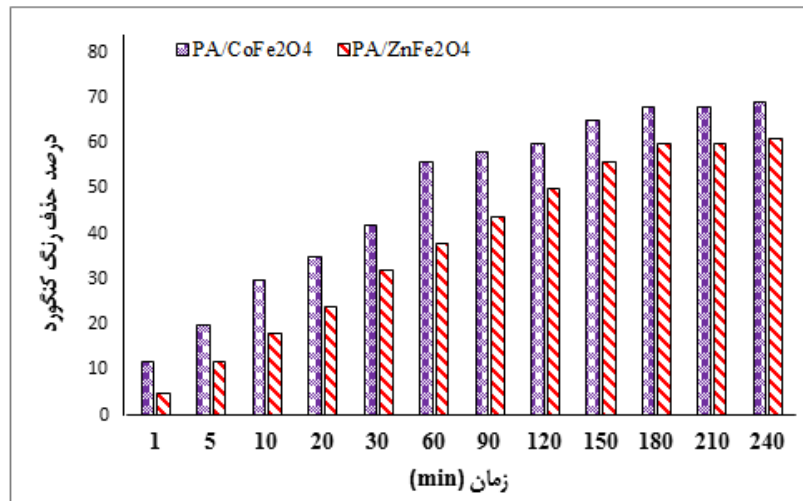
pH رنگ دارای بار منفی و جاذب دارای بار مثبت است. در pH های اسیدی و بازی که سطح جاذب به شدت پروتونه یا دپروتونه می‌شود، میزان جذب رنگ روی جاذب به دلیل دافعه الکترواستاتیکی (در pH اسیدی) و یا مزاحمت گروه‌های هیدروکسیل (در pH بازی) کمتر می‌شود [۲۶].



شکل ۸- بهینه سازی pH برای حذف کنگورد با غلظت ۵۰ ppm توسط ۵ میلی گرم از نانوکامپوزیت های PA/CoFe₂O₄ و PA/ZnFe₂O₄ در مدت ۳۰ دقیقه

۳-۲-۲- بهینه سازی زمان جذب

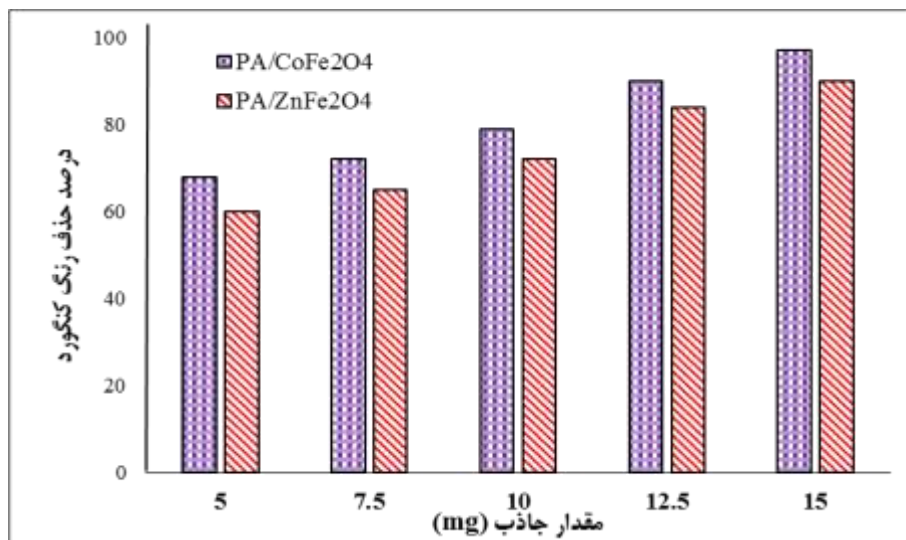
فرآیند جذب یک فرآیند تعادلی است که برای رسیدن به تعادل به مدت زمان مشخصی نیاز دارد. در زمانی کمتر از زمان تعادل، فرآیند جذب کامل نبوده و میزان حذف رنگ به بیشترین مقدار خود نخواهد رسید و در زمان‌های بالاتر از زمان تعادل نیز تغییرات چشمگیری در راندمان مشاهده نخواهد شد و به عبارتی راندمان حذف به مقدار ثابتی خواهد رسید. نتایج بررسی زمان جذب برای حذف کنگورد توسط PA/CoFe₂O₄ و PA/ZnFe₂O₄ در شکل ۹ آورده شده است. طبق این نتایج فرآیند جذب در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به تعادل رسیده و پس از آن میزان حذف رنگ به مقدار ثابتی می‌رسد. بنابراین زمان ۱۸۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب و در آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته شد.



شکل ۹- بهینه سازی زمان فرآیند جذب برای کنگورد با غلظت ۵۰ ppm توسط ۵ میلی گرم از نانوکامپوزیتهای PA/CoFe₂O₄ و PA/ZnFe₂O₄

۳-۲-۳- بهینه سازی مقدار جاذب

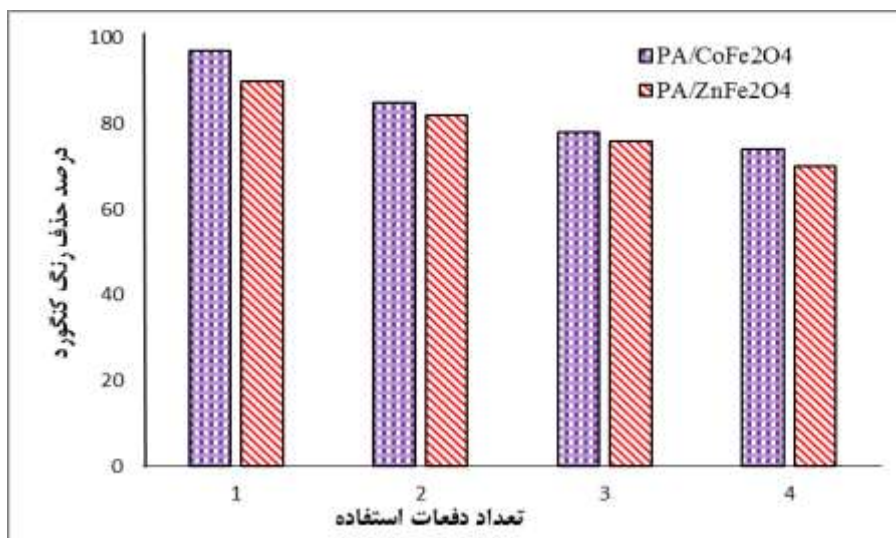
برای دستیابی به بیشینه‌ی راندمان حذف رنگ باید مقدار جاذب به اندازه‌ی کافی در دسترس رنگ باشد. در مقادیر کم جاذب، سایت‌های در دسترس کم بوده و طبیعتاً راندمان حذف کاهش می‌یابد. در نتیجه مقدار نانوکامپوزیت فاکتور مهمی است که مورد ارزیابی قرار گرفته است. فرآیند جذب کنگورد در حضور مقادیر مختلف جاذب شامل ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۲/۵، ۱۵، ۱۷/۵ و ۲۰ میلی گرم از نانو کامپوزیت‌ها بررسی شد (شکل ۱۰). طبق نتایج حاصل بهترین مقدار جاذب که درصد راندمان قابل قبولی را نشان می‌دهد در مقدار ۱۵ میلی‌گرم جاذب مشاهده می‌شود. در مقادیر بالاتر ۱۵ میلی گرم راندمان جذب افزایش قابل توجهی نشان نداد لذا این مقدار به عنوان مقدار بهینه در فرآیند جذب کنگورد در نظر گرفته شد.



شکل ۱۰- بهینه سازی مقدار جاذب برای حذف کنگورد با غلظت ۵۰ ppm در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه

۳-۲-۴- بررسی قابلیت بازیافت جاذب‌ها

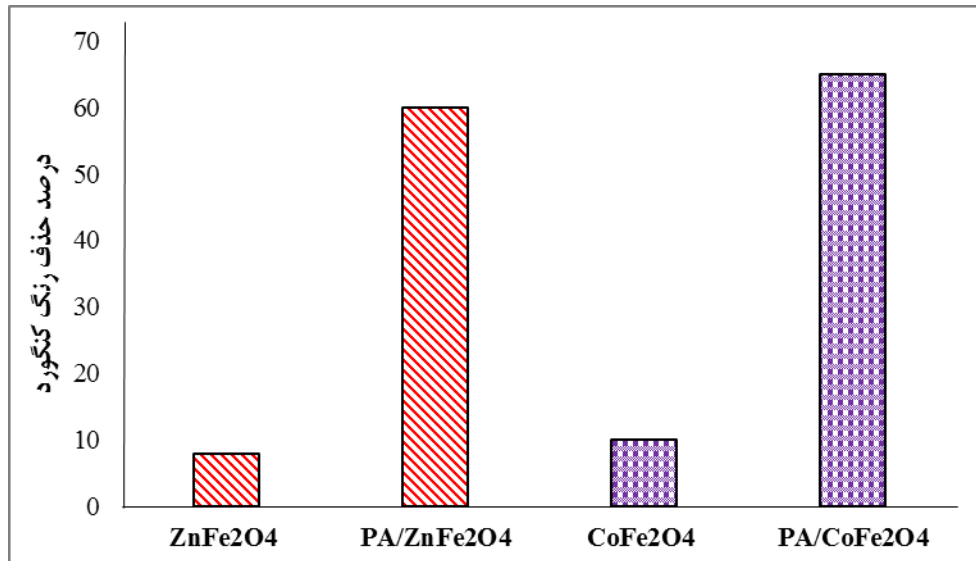
یکی از مزایای یک جاذب این است که پس از مورد استفاده قرار گرفتن، بتوان ماده‌ی جذب شده را از آن جدا نمود و آن را بازیابی کرده و مجدداً مورد استفاده قرار داد. به این ترتیب پس از یک بار استفاده‌ی جاذب، آن را بازیابی کرده و پس از خنثی نمودن، مجدداً به منظور حذف رنگ به کار برده شد و طیف جذبی محلول رنگی ثبت و راندمان حذف رنگ محاسبه شد. در این مطالعه، اسید کلریدریک یک مولار به عنوان محلول بازیابی کننده مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل ۱۱ قابل مشاهده می باشد. طبق نتایج بدست آمده این نانوجاذب در محیط اسیدی بازیابی شده و پس از ۴ مرتبه استفاده حدود ۲۳ درصد از کارایی آن در حذف رنگ کاهش یافته است.



شکل ۱۱- بررسی بازیابی نانوجاذب‌های PA/CoFe₂O₄ و PA/ZnFe₂O₄

۵-۲-۳- بررسی اثر پوشش پلی آنیلین در نانوکامپوزیت های مغناطیسی تهیه شده در حذف کنگورد

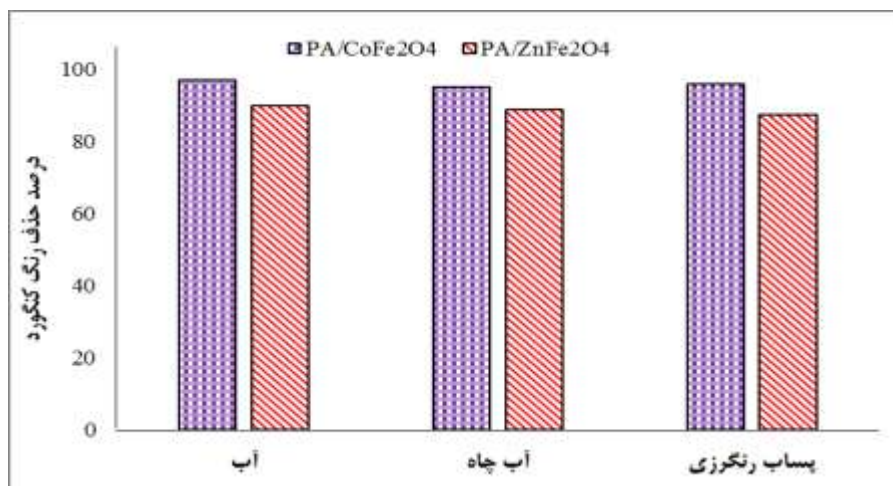
به منظور بررسی اثر پوشش پلی آنیلین بر راندمان حذف کنگورد، حذف رنگ در حضور PA/ZnFe₂O₄, ZnFe₂O₄, CoFe₂O₄ و PA/CoFe₂O₄ در شرایط مشابه مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج در شکل ۱۲ ارائه شده است. همان طور که از نتایج بر می آید، حضور پلی آنیلین باعث افزایش قدرت جذب کنندگی جاذب شده است. این نتایج با توجه به بار سطحی پلی آنیلین که از نوع کاتیونی است و بار منفی رنگ آنیونی کنگورد، قابل توجیه است. با حضور پلی آنیلین جاذبه‌ی الکترواستاتیکی بین جاذب و جذب شونده افزایش یافته و در نتیجه راندمان جذب بهبود می‌یابد.



شکل ۱۲- مقایسه راندمان حذف کنگورد با غلظت ۵۰ ppm توسط ۵ میلی گرم از نانوجاذب‌های تهیه شده

۳-۲-۶- بررسی حذف کنگورد از نمونه های حقیقی توسط نانوجاذب‌های PA/ZnFe₂O₄ و PA/CoFe₂O₄

حذف رنگ توسط جاذب سنتز شده وقتی حائز اهمیت است که در نمونه‌های حقیقی انجام گیرد. کارایی این نانوجاذب‌ها در دو نمونه حقیقی شامل آب چاه و پساب رنگرزی مورد بررسی قرار گرفت. طبق بررسی اثر بافت، جاذب‌ها توانسته‌اند در بافت پیچیده‌ی آب چاه و پساب رنگرزی کارایی تقریباً مشابه با وقتی که در آب مورد استفاده قرار گرفته است، داشته باشد که نشان دهنده‌ی این است که بافت نمونه اثر مزاحمت چندانی در فرآیند جذب کنگورد نداشته است (شکل ۱۳).



شکل ۱۳- حذف رنگ کنگورد توسط کامپوزیت‌های PA/CoFe₂O₄ و PA/ZnFe₂O₄ از پساب رنگرزی و آب چاه

نانوکامپوزیت‌های تهیه شده PA@CoFe₂O₄ و PA@ZnFe₂O₄ تحت شرایط کاملاً ملایم در درمای محیط در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه در pH برابر با ۷ در حضور مقدار ۱۵ میلی گرم از این نانوجاذب‌ها توانستند به ترتیب ۹۰ و ۹۷ درصد از رنگ کنگورد را از محیط آبی حاوی غلظت ۵۰ ppm از این رنگ حذف نمایند. حذف رنگ کنگورد توسط کامپوزیت فریت روی

قرارگرفته بر روی فیبرهای کربنی/اسریم در مدت زمان ۹۰ دقیقه در غلظت های ۶۰-۱۰ ppm از محلول آبی حاوی این رنگ، در pH برابر ۳/۵ ظرفیت جذب بالاتری نشان میدهد [۲۷]. همچنین نانوکره های متخلل اکسید منیزیم در حضور ۳۰ میلی گرم از جاذب در زمان ۷۰ دقیقه در pH برابر ۷ قابلیت جذب بسیار بالایی از رنگ کنگورد را نشان دادند [۲۸]. در حضور ۴۰ میلی گرم از نانوذرات پراکسید کلسیم در مدت زمان ۵۰ دقیقه در pH بین ۳ تا ۷ در ۷۶/۱۸ درصد از رنگ کنگورد حذف شد [۲۹]. همچنین تخریب فتوکاتالیستی رنگ کنگورد در حضور نانوذرات آلومینا به مقدار یک گرم و در pH برابر ۴ در زمان ۳۰ دقیقه به طور موثری انجام شده است [۳۰]. تخریب فوتوکاتالیستی و فوتوالکتروکاتالیستی رنگ کنگورد با استفاده از نانو ذرات TiO_2/SiO_2 لاییده شده با Cu و S تحت نور LED در بهترین شرایط واکنش به ترتیب برای زمان، pH، مقدار فوتوکاتالیست و غلظت آلاینده برابر ۱۱۵ دقیقه، ۴/۵۲، ۰/۸ گرم و غلظت ۱۳/۵۱ ppm، تا ۹۹/۸ درصد صورت گرفت [۳۱]. مقایسه یافته های علمی در خصوص حذف رنگ کنگورد به وسیله جاذب های مختلف نشان دهنده کارایی بسیار مطلوب نانوکامپوزیت های سنتز شده در این مطالعه به ویژه از نقطه نظر مقدار کاتالیست و pH محیط می باشد. این در شرایطی است که حذف رنگ های آلوده کننده محیط زیست در شرایط دشوارتری صورت می پذیرد [۳۲-۳۴].

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، دو نانوکامپوزیت مغناطیسی $PA/CoFe_2O_4$ و $PA/ZnFe_2O_4$ تهیه و به عنوان جاذب برای حذف کنگورد که یک رنگ آزو می باشد، مورد استفاده قرار گرفت. نانوذرات مغناطیسی این دو نانوکامپوزیت به روش سل-ژل سنتز و پوشش پلیمری آنها توسط پلیمریزاسیون درجا تهیه شدند. روش های متنوعی از جمله میکروسکوپ روبشی، طیف سنجی زیر قرمز، پراش اشعه ایکس و پراش انرژی اشعه ایکس برای شناسایی آنها به کار گرفته شد. در ادامه، عوامل موثر بر حذف رنگ کنگورد چون pH، زمان و مقدار جاذب توسط این دو نانوکامپوزیت بهینه شدند و اثر حضور پلی آنیلین بر فرآیند حذف رنگ کنگورد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور پلی آنیلین اثر موثری بر کارایی کامپوزیت های سنتز شده در حذف کنگورد دارد که این امر به دلیل جاذبه ی قوی الکترواستاتیک بین رنگ آنیونی کنگورد و پلیمر کاتیونی پلی آنیلین است. نانوکامپوزیت های $PA/CoFe_2O_4$ و $PA/ZnFe_2O_4$ در شرایط بهینه توانستند به ترتیب ۹۷ و ۹۰ درصد از رنگ کنگورد با غلظت اولیه ی ۵۰ ppm را در طی ۱۸۰ دقیقه حذف کنند. نتایج بازیابی نانوکامپوزیت ها نشان داد که هر دو نانوکامپوزیت قابلیت بازیابی در ۴ سیکل متوالی برای حذف رنگ را دارند. افزون بر این، راندمان حذف کنگورد از نمونه های حقیقی آب چاه و پساب رنگرزی توسط نانوجاذب های سنتز شده با راندمان حذف کنگورد در آب، تقریباً یکسان می باشد. بنابراین با توجه به سهولت سنتز، فراوانی و ارزان بودن نانوکامپوزیت های تهیه شده، این جاذب ها نماینده خوبی برای حذف کن رنگ کنگورد از پساب های صنعتی می باشند.

۵- تشکر و قدردانی

بدینوسیله از مسئولان محترم گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان و دانشکده شیمی دارویی دانشگاه علوم پزشکی آزاد اسلامی تهران و آزمایشگاههای مربوطه تشکر و قدردانی می‌شود.

۶- مراجع

- [1] N. Ahalya, R. D. Kanamadi and T. V. Ramachandra, *Electronic J. Biotech.* **8** (2005) 0.
- [2] Y. S. Shankar, A. Kumar, P. Bhushan and D. Mohan, *Advances in Waste Management*. Springer, Singapore, (2019) 107.
- [3] M. Muthukumar, N. Muthuchany, and N. Selvakumar, *Dyes and Pigments* **62** (2004) 221.
- [4] M. Rivera, M. Maria, M. Pazos, and M. Á. Sanromán, *Desalination* **274** (2011) 39.
- [5] M. Greluk and Z. Hubicki, *Chem. eng. J.* **215** (2013) 731.
- [6] L.W. Zhang, Y. F. Liwu and Y. Zhu, *Catal. Sci. Technol.* **2** (2012) 694.
- [7] F. Sadeghpour, G. Nabiyouni, and D. Ghanbari, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics* **27** (2016) 12160.
- [8] A. He, D. He and Z. Deng, *J. Nanosci. Nanotechnol* **19.9** (2019) 5914.
- [9] T. Etemadina, B. Barikbin and A. Allahresani, *Surf. Interfaces* **14** (2019) 117.
- [10] M. Ghaemi, G. Absalan and L. Sheikhan, *J. Iran. Chem. Soc.* **11** (2014) 1759.
- [11] Z. Ding, W. Wang, F. Li and J. P. Liu, *J. Alloy. Compod* **640** (2015) 362.
- [12] P. Guo, M. Lv, G. Han, C. Wen, Q. Wang, H. Li, *Materials* **9** (2016) 806.
- [13] R. Liu, Y. Tian, J. Xu, H. Fu, Y. Li, *J. Nanosci. Nanotechnol* **16** (2016) 9535.
- [14] Z. J. Song, W. Ran, F. Y. Wei, *Water Sci. Technol.* **75** (2017) 397.
- [15] G. D. Prasanna, H. S. Jayanna and V. Prasad, *J. appl. Poly. sci.* **120** (2011) 2856.
- [16] H. M. Kim, S. H. Kang, H. J. Choi, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **626** (2012) 127079.
- [17] X. Zhao, Y. Huang, J. Yan, X. Liu, L. Ding, M. Zong, P. o Liu, T. Li, *Compos. Sci. Technol.* **210** (2021) 108801.
- [18] Y. Qiao, J. Xiao, Q. Jia, L. Lu, H. Fan, *Results in Physics*, **13** (2019) 102221.
- [19] G. D. Prasanna, H. S. Jayanna, A. R. Lamani and S. Dash, *Synthetic Metals* **161** (2011) 2306.
- [20] P. S. Antonel, F. M. Berhó, G. Jorge, F. V. Molina, *Synthetic Metals* **199** (2015) 292.
- [21] Y.T. Kang, C. C. Wang, C. Y. Chen, *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.* **127** (2021) 357.
- [22] M. Bagherzadeh, M. Zare, T. Salemnoush, S. Özkar, S. Akbayrak, *Appl. Catal. A: Gen.* **475** (2014) 55.
- [23] M. Tanzifi, M. T. Yarak, A. D. Kiadehi, S. H. Hosseini, M. Olazar and A. K. Bhati, *J. colloid Interface Sci.* **510** (2018) 246.
- [24] G. D. Prasanna, H. S. Jayanna, A. R. Lamani, M. L. Dinesha, C. S. Naveen and G. J. Shankaramurthy, *Chinese Physics Letters* **28** (2011) 117701.

- [25] P. Chen, L-W. Jiang, S-S. H-B, Yang, Chen, J. He and Y. Wang, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **20** (2020) 1756.
- [26] S. Purwajanti, H. Zhang, X. Huang, H. Song, Y. Yang, J. Zhang, Y. Niu, A. K. Meka, O. Noonan and Chengzhong Yu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 25306.
- [27] M. K.Habibi, S. M. Rafiaei, A. Alhaji, M. Zare, *J. Alloy. Comp.* **890** (2021) 161901.
- [28] M. Zare, *J. Dispers.Sci. Technol.* **42** (2020) 1241.
- [29] M. Malakotian, A. Asadipour, S. Mohammadi Senjedkooh, *J. S. U. M. S.* **23** (2016) 110, in Persian.
- [30] M. Firouzi, A. Nouri, A. Nozadgolikand, *J. Appl. Chem.* **12** (2017) 23, in Persian.
- [31] Z. Amini, M. H. Givianrad, P. Aberoomand Azar, S. W. Husain, M. S. Tehrani, *J. Appl. Chem.* **54** (2020) 299, in Persian.
- [32] Z. Molaei, M. Hamzehloueian, K. Ghasemi, F. Soleimanian, *J. Appl. Chem.* **52** (2019) 103, in Persian.
- [33] G. Mansouri, M. Mansouri, *J. Appl. Chem.* **56** (2020) 241, in Persian.
- [34] S. H. Zafari, N. Saadatjou, B. Shaabani, *J. Appl. Chem.* **57** (2020) 29, in Persian.

