



## حذف موثر رنگ قرمز کنگو از محیط آبی با استفاده از جذب سطحی بر

### روی نانوکامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین - اکسید آهن (III)

رضا فروتنی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، اهر، ایران

Rezaforoutani67@gmail.com

وحید یوسفی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، اهر، ایران

#### چکیده

در این تحقیق نانوکامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین - اکسید آهن (III) سنتز شد و به منظور حذف قرمز کنگو از محیط آبی مورد استفاده قرار گرفت. نانوذرات مغناطیسی آهن با روش پیش ترسیب شیمیایی بطور موفقیت آمیز سنتز شد. پس از آن، پلی آنیلین مغناطیسی توسط روش پلی مریزاسیون در محل در حضور مقدار مشخص هیدروکلریک اسید سنتز شد. نانوکامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین - اکسید آهن با استفاده از تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز (FT-IR) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخصه‌یابی شد. هم‌چنین به منظور میزان مغناطیسی بودن نانوکامپوزیت سنتز شده از مغناطیس سنج (VSM) استفاده شد. به منظور حذف قرمز کنگو از محیط آبی از روش مجاورسازی استفاده شد و تاثیر متغیرهای گوناگون مانند تغییر pH محلول، مدت زمان تماس جاذب با محلول، غلظت اولیه، میزان جاذب و دمای حذف قرمز کنگو به وسیله جاذب نانوکامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که توانایی حذف جاذب نانوکامپوزیتی با کاهش pH و افزایش دما افزایش می‌یابد. آزمایش انجام گرفته روی نمونه حقیقی پساب نساجی، میزان حذف بالای ۹۰٪ توسط ۰/۱ گرم جاذب نانوکامپوزیتی را نشان داد. در نهایت به منظور بررسی امکان استفاده مجدد از جاذب، مقدار جذب و دفع آن تا ۵ بار تکرار شد که نشان داد از این جاذب می‌توان حداکثر ۴ بار با کاهش جزئی ظرفیت جذب استفاده کرد. نتایج نشان داد که جاذب نانوکامپوزیتی مغناطیسی پلی آنیلین - اکسید آهن به دلیل ظرفیت جذب بالا و توانایی جدا شدن آسان از محیط آب با استفاده از میدان مغناطیسی می‌تواند یکی از موثرترین جاذب‌ها برای حذف قرمز کنگو باشد.

**کلید واژه:** حذف قرمز کنگو، نانوکامپوزیت مغناطیسی، نانوذرات اکسید آهن، پلی آنیلین

قرمز کنگو مورد استفاده قرار گرفته‌اند که به خاطر برخی کاستی‌ها نظیر قیمت بالا، کم بودن ظرفیت جذب و سایر معایب به صورت وسیع مود استفاده قرار نگرفته‌اند [۸]. تحقیق برای استفاده از جاذب‌های موثر دیگر برای حذف قرمز کنگو از آب هم‌چنان ادامه دارد.

اخیراً پلی‌مرهای هادی مانند پلی‌آنیلین و پلی‌پیرول به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند سنتز شیمیایی و الکتروشیمیایی آسان و در سطح وسیع، پایداری بالا، غیر سمی بودن و وجود نیتروژن با بار مثبت در ساختمان خود در بسیاری از کاربردها مانند صنعت باتری، سنسورها، کاربردهای محیط زیستی و غیره مورد توجه قرار گرفته‌اند [۹-۱۴]. هم‌چنین به دلیل نامحلول بودن و دارا بودن سطح وسیع فعال پلی‌مرهای هادی به صورت فراوان برای حذف آلاینده‌های آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۵-۱۸]. امروزه به‌منظور افزایش کارایی پلی‌مرهای هادی و هم‌چنین جداسازی آسان آن از محلول‌های آبی آن‌ها را به صورت کامپوزیت با نانوذرات مغناطیسی سنتز می‌کنند که این عمل موجب تسریع در عمل تصفیه آب و کاهش هزینه‌های تصفیه می‌شود [۱۹]. با توجه به مطالب بیان شده در بالا، در این کار نانوکامپوزیت مغناطیسی پلی‌آنیلین - اکسید آهن (III) به منظور حذف رنگ قرمز کنگو از محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت.

**مقدمه**

مقدار قابل توجهی از فاضلاب‌ها به دلیل استفاده از رنگ‌ها و رنگ‌دانه‌ها در صنایعی مانند نساجی، چرم، کاغذ، پلاستیک، مواد غذایی، لوازم آرایشی و داروسازی به صورت رنگی درمی‌آیند [۱]. تخلیه فاضلاب حتی با مقدار کمی از رنگ‌های مصنوعی به دلیل اثرات مضر برای سلامتی انسان مانند سرطان‌زا و جهش‌زا بودن، به یک موضوع جدی تبدیل شده است [۲]. بنابراین، حذف رنگ‌ها قبل از ورود به چرخه آب‌های طبیعی امری ضروری می‌باشد.

در میان رنگ‌های آزو آنیونی مختلف، قرمز کنگو یک رنگ دی‌آزو آنیونی بر پایه بنزیدین می‌باشد که به خاطر ساختار آروماتیک پیچیده آن، در مقابل تجزیه بیولوژیکی بسیار مقاوم می‌باشد [۳]. روش‌های متعدد فیزیکی و شیمیایی به منظور حذف قرمز کنگو از آب مانند لخته‌سازی، جداسازی توسط غشا، تعویض یون، اکسیداسیون شیمیایی، روش‌های الکتروشیمیایی و فرآیند جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته شده است که جذب سطحی به دلیل کارایی بالا، سریع بودن و آسان بودن روش بسیار مورد توجه می‌باشد [۴]. جاذب‌هایی مانند کربن فعال [۵]، نانو رس‌ها [۶]، پلیمرهای طبیعی [۷] و مواد دیگر برای حذف

و محلول هم زده شد. ۲۷/۵ گرم آمونیوم پروکسی دی سولفات در ۱/۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید حل شد و به محلول قبلی اضافه شد. در نهایت دمای واکنش روی صفر درجه سانتی گراد ثابت و مخلوط به مدت ۱۶ ساعت هم زده شد. در نهایت رسوب حاصل شست و شو داده شده و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

مشخصه یابی نانوکامپوزیت مغناطیسی طیف XRD نانوکامپوزیت مغناطیسی توسط دستگاه Philips PW-180 به دست آمد و با استاندارد JCPDS مقایسه شد. طیف FT-IR توسط دستگاه Nexus 670 گرفته شد. تصاویر SEM با دستگاه Philips XL-30 گرفته شد. ویژگی های مغناطیسی نانوکامپوزیت نیز با استفاده از دستگاه Lake Shore 7303 بررسی شد.

حذف رنگ قرمز کنگو توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی حذف رنگ قرمز کنگو توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی به روش مجاورسازی جاذب با رنگ انجام گرفت. آزمایش جذب سطحی قرمز کنگو روی جاذب نانوکامپوزیتی در شرایط مختلف غلظت اولیه رنگ (۱۰۰-۲۵ میلی گرم بر لیتر)، pH (۱۰-۴)، مقدار جاذب (۰/۱-۰/۲ گرم) و دما (۳۵ و ۲۵ درجه سانتی گراد) مورد بررسی قرار گرفت. تمامی آزمایش های انجام شده در این کار با استفاده از محلول واحد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتری قرمز کنگو که از انحلال ۱

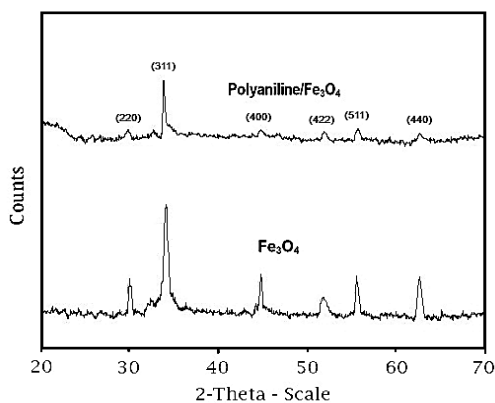
## مواد و روش

مونومر آنیلین از شرکت Sigma-Aldrich, USA تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. کلرید آهن III ( $FeCl_3$ ) و کلرید آهن II ( $FeCl_2$ ) نیز هم چنین از شرکت Sigma-Aldrich, USA تهیه و استفاده شد. رنگ قرمز کنگو از شرکت Merck, Germany خریداری و به عنوان استاندارد استفاده شد. سایر مواد مورد استفاده در این کار نیز از شرکت Merck, Germany تهیه و استفاده شد که همگی با درجه تجزیه ای می باشند.

## سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی

برای سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی ابتدا نانوذرات اکسید آهن (III) به روش پیش ترسیب شیمیایی سنتز شد [۱۹]. ابتدا ۸۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه درون بالن ۳ دهانه ریخته شده و سپس کلرید آهن III و کلرید آهن II به نسبت مولار ۲ به ۱ به آن اضافه شد و مخلوط تحت گاز نیتروژن به مدت ۴۵ دقیقه هم زده شد. سپس pH محلول با استفاده از آمونیوم هیدروکسید ۱/۵ مولار روی ۸ ثابت شد و عمل هم زدن مخلوط به مدت ۲ ساعت ادامه پیدا کرد. در نهایت رسوب حاصل با آب و اتانول شست و شو داده شده و خشک شد. سپس ۱۱/۵ میلی لیتر آنیلین در ۱۵۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد ۲۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید به آن اضافه شد. سپس مقداری از نانوذرات آهن سنتز شده به محلول افزوده

مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت مغناطیسی  
 شکل ۱ الگوهای پراش پرتو X مربوط به نانوذرات اکسید آهن (III) و نانو کامپوزیت پلی آنیلین- اکسید آهن (III) را نشان می‌دهد. قله‌های مربوط به پیک‌های نانوذرات اکسید آهن (III) در زوایای  $35/5$ ،  $43/2$ ،  $53/5$ ،  $57/1$ ،  $62/9$  منطبق بر صفحات کریستالی (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نانوذرات مغناطیسی می‌باشد. از مقایسه دو طیف می‌توان تشخیص داد که لایه نازکی از پلی آنیلین اطراف نانوذرات اکسید آهن سنتز شده است [۱۹].



شکل ۱: طیف XRD نانو کامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین- اکسید

آهن (III)

طیف FT-IR به منظور مشخصه‌یابی پیوندهای بین مولکولی و گروه‌های موجود در نانو کامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین- اکسید آهن به کار گرفته شد. پیک‌های مشخصه نانو کامپوزیت مغناطیسی و هم‌چنین پلی آنیلین فاقد نانوذرات آهن در شکل ۲ نشان داده شده است. پلی آنیلین- اکسید آهن دارای پیک‌های مشخصه‌ای در ناحیه نزدیک  $3234\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به حرکات کششی پیوند N-H)،

گرم از رنگ‌دانه قرمز کنگو در  $1000$  میلی‌لیتر آب دیونیزه تهیه شده است انجام گرفته است. میزان جذب قرمز کنگو توسط جاذب با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتویی PG مدل GT 80+ در طول موج  $498$  نانومتر استفاده شد. درصد حذف قرمز کنگو از آب از رابطه ۱ به دست آمد که در آن  $C_0$  و  $C_e$  غلظت اولیه و تعادلی رنگ می‌باشند.

$$(1) \quad \text{میزان حذف قرمز کنگو} = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \%$$

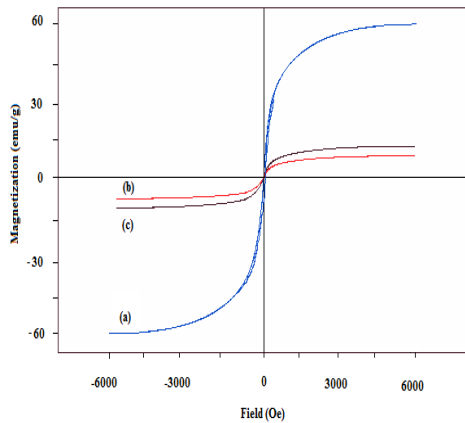
بررسی واجذب رنگ قرمز کنگو از سطح جاذب

فرآیند واجذب به منظور بازیافت رنگ و بررسی توانایی استفاده مجدد از جاذب مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام عمل واجذب ابتدا عمل جذب رنگ قرمز کنگو در  $\text{pH} = 6$  و غلظت  $100$  میلی‌گرم در لیتر انجام شد و سپس عمل واجذب با محلول  $0/5$  مولار سدیم هیدروکسید انجام گرفت. به منظور تکرار عمل جذب از محلول با  $\text{pH} = 6$  استفاده شد.

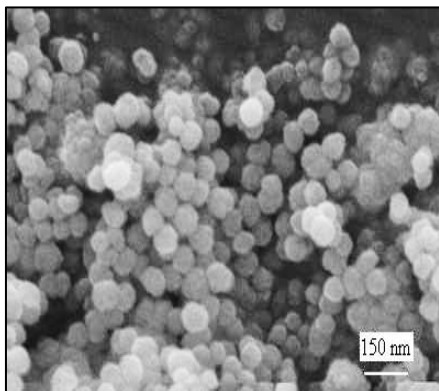
حذف رنگ قرمز کنگو از نمونه حقیقی

نمونه حقیقی مربوط به این کار از پساب شرکت حوله آذر ایپک تبریز استفاده شد. حذف رنگ قرمز کنگو در شرایط بهینه  $\text{pH}$ ، دما و مقدار جاذب انجام گرفت.

یافته‌ها



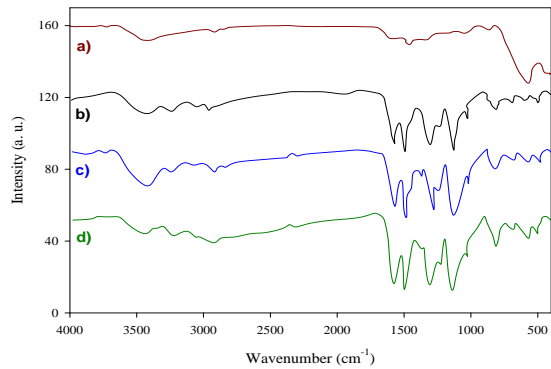
شکل ۳: طیف VSM مربوط به، (a) اکسید آهن (III) خالص، (b) ۱۰ درصد وزنی در پلیمر، (c) ۲۰ درصد وزنی در پلیمر تصاویر SEM به منظور بررسی سطح نانوذرات و همچنین شکل آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. به منظور بررسی سطح، نوع شکل و اندازه نانوکامپوزیت سنتز شده تصویر SEM از آن گرفته شد. با توجه به تصویر گرفته شده در شکل ۴ مشخص است که نانوکامپوزیت سنتز شده به شکل کروی می‌باشد و اندازه ذرات آن حدود ۵۰ نانومتر است.



شکل ۴: تصویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت پلی آنیلین-اکسید آهن (III)

اثر غلظت اولیه رنگ قرمز کنگو و مدت زمان تماس با جاذب بر میزان حذف

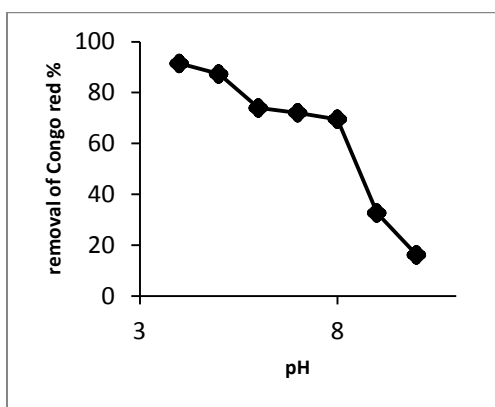
$1582 \text{ cm}^{-1}$  و  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (مربوط به کشش پیوند C-N)،  $1140 \text{ cm}^{-1}$  و  $822 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به تغییر شکل پیوند C-H در حلقه بنزن می‌باشد.



شکل ۲- طیف FT-IR مربوط به، (a) اکسید آهن (III)، (b) صفر درصد وزنی، (c) ۱۰ درصد وزنی و (d) ۲۰ درصد وزنی اکسید آهن (III)

شکل ۳ میزان پارامغناطیس بودن نانوذرات اکسید آهن را قبل و بعد از پوشیده شدن توسط پلی آنیلین نشان می‌دهد. همان گونه که نمایان است پس از پوشیده شده نانوذرات با پلیمر میزان پارامغناطیس بودن آن‌ها کاهش یافته است.

که در شکل ۶ قابل مشاهده می‌باشد. تغییرات pH در بازه ۱۰-۴ بررسی شد. مطالعات نشان داد که حذف قرمز کنگو توسط جاذب به شدت وابسته به pH می‌باشد و با افزایش pH عمل حذف کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد که بیشترین حذف در pH=۴ به مقدار ۹۱/۵٪ صورت گرفت.

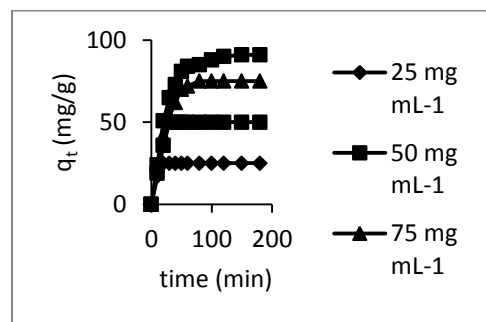


شکل ۶- تاثیر pH محلول بر میزان حذف قرمز کنگو

اثر دما بر میزان حذف رنگ قرمز کنگو  
دمای محلول یکی از فاکتورهای مهم در حذف آلاینده‌های آب توسط جاذب‌های گوناگون دارد. به منظور حذف رنگ قرمز کنگو توسط جاذب نانوکامپوزیتی دو دمای ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از حذف رنگ در دو دمای مختلف تفاوت چندانی نداشت و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

اثر مقدار جاذب بر حذف رنگ قرمز کنگو  
به منظور به دست آوردن مقدار بهینه جاذب برای حذف ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگ قرمز کنگو در pH=۴ مقادیر

به منظور رسیدن به مقدار بهینه حذف رنگ قرمز توسط جاذب اثر غلظت اولیه رنگ و مدت زمان تماس ۰/۱ گرم جاذب با رنگ در pH=۴ مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۵ آورده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه و مدت زمان تماس راندمان حذف افزایش می‌یابد، ولی در غلظت بالای ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به دلیل کاهش ظرفیت جاذب عمل جذب به کندی صورت می‌گیرد. مدت زمان ۹۰ دقیقه به عنوان مدت زمان تماس بهینه در نظر گرفته شد.

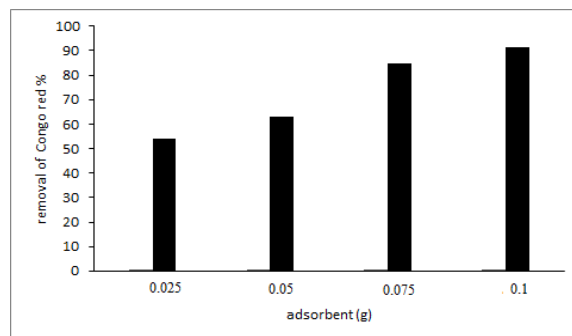


شکل ۵- اثر غلظت اولیه رنگ قرمز کنگو و مدت زمان تماس با جاذب بر میزان حذف

اثر pH محلول در حذف رنگ قرمز کنگو  
راندمان جذب رنگ توسط جاذب ارتباط مستقیمی به pH محلول دارد، زیرا بار سطح جاذب با تغییر pH تغییر می‌کند. مطالعه روی تاثیر pH بر حذف رنگ قرمز کنگو با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به وسیله ۰/۱ گرم جاذب نانوکامپوزیتی و مدت زمان تماس ۹۰ دقیقه انجام گرفت

نانوکامپوزیتی با کاهش pH و افزایش دما افزایش می‌یابد. آزمایش انجام گرفته روی نمونه حقیقی پساب نساجی، میزان حذف بالای ۹۰٪ توسط ۰/۱ گرم جاذب نانوکامپوزیتی را نشان داد. در نهایت به منظور بررسی امکان استفاده مجدد از جاذب، مقدار جذب و دفع آن تا ۵ بار تکرار شد که نشان داد از این جاذب می‌توان حداکثر ۴ بار با کاهش جزئی ظرفیت جذب استفاده کرد. نتایج نشان داد که جاذب نانوکامپوزیتی مغناطیسی پلی آنیلین-اکسید آهن به دلیل ظرفیت جذب بالا و توانایی جدا شدن آسان از محیط آب با استفاده از میدان مغناطیسی می‌تواند یکی از موثرترین جاذب‌ها برای حذف قرمز کنگو باشد.

مختلف از جاذب نانوکامپوزیتی (۰/۱-۰/۲۵) مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش جاذب میزان حذف افزایش می‌یابد و مقدار ۰/۱ به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد.



شکل ۷- اثر مقدار جاذب بر حذف رنگ قرمز کنگو

## بحث و نتیجه‌گیری

در این کار نانوکامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین-اکسید آهن (III) به صورت صحیح سنتز شد و با استفاده از تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخصه‌یابی شد. همچنین میزان مغناطیسی بودن نانوکامپوزیت سنتز شده از مغناطیس‌سنج (VSM) بررسی شد. به منظور حذف قرمز کنگو از محیط آبی از روش مجاورسازی استفاده شد و تاثیر متغیرهای گوناگون مانند تغییر pH محلول، مدت زمان تماس جاذب با محلول، غلظت اولیه، میزان جاذب و دمای حذف قرمز کنگو به وسیله جاذب نانوکامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که توانایی حذف جاذب

## منابع

- [1] A. Afkhami, R. Moosavi, Adsorptive removal of Congo red a carcinogenic textile dye from aqueous solutions by maghemite nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 398-403.
- [2] S.B. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu, Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Res.* 39 (2005) 129-138.
- [3] S. Mondal, Methods of dye removal from dye house effluent-an overview, *Environ. Eng. Sci.* 25 (2008) 383-396.
- [4] M.R. Unnithan, T.S. Anirudhan, The kinetics and thermodynamics of sorption of Cr(VI) onto the iron(III) complex of a carboxylated polymer acrylamide-grafted sawdust, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2693-2701.
- [5] K. Nagarethinam, M. Mariappan, Adsorption of Congo red on various activated carbons, *Water Air Soil Pollut.* 138 (2002) 289-305.
- [6] Z. Yermiyahu, I. Lapidés, S. Yariv, Visible absorption spectroscopy study of the adsorption of Congo red by montmorillonite, *Clay Miner.* 38 (2003) 483-500.
- [7] S. Chatterjee, S. Chatterjee, B.P. Chatterjee, A.K. Guha, Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye by

Nanocomposite as Practical Approach for Fluoride Removal Process, *An Res & Rev in Bio*, 4(2014): 3262-3273.

chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 299 (2007) 146–152.

[8] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, Use of rice husk for adsorption of Congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 2938–2946.

[9] J.D. Stenger-Smith, Intrinsically electrically conducting polymer: synthesis, characterization and their applications, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 57–79.

[10] A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, Electrochemical sensor based on conducting polymer–polypyrrole, *Electro. Chim. Acta* 51 (2006) 6025–6037.

[11] V.T. Truong, S.Z. Riddell, R.F. Muscat, Polypyrrole based microwave absorbers, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 4971–4976.

[12] F.J. Rodriaguez, S. Gutierrez, J.G. Ibanez, J.L. Bravo, N. Batina, The efficiency of toxic chromate reduction by a conducting polymer (polypyrrole): influence of electropolymerization conditions, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2018–2023.

[13] J. Wang, B. Deng, H. Chen, X. Wang, J. Zheng, Removal of aqueous Hg(II) by polyaniline: sorption characteristics and mechanisms, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 5223–5228.

[14] X. Zhang, R. Bai, Surface electric properties of polypyrrole in aqueous solutions, *Langmuir* 19 (2003) 10703–10709.

[15] T. Yao, T. Cui, J. Wu, Q. Chen, S. Lu, K. Sun, Preparation of hierarchical porous polypyrrole nanoclusters and their application for removal of Cr(VI) ions in aqueous solution, *Polym. Chem.* 2 (2011) 2893–2899.

[16] S. Li, X. Lu, X. Li, Y. Xue, C. Zhang, J. Lei, C. Wang, Preparation of bamboo-like PPy nanotubes and their application for removal of Cr(VI) ions in aqueous solution, *J. Colloid Interf. Sci.* 378 (2012) 30–35.

[17] X. Guo, G.T. Fei, H. Su, L.D. Zhang, High-performance and reproducible polyaniline nanowire/tubes for removal of Cr(VI) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1608–1613.

[18] M. Bhaumik, A. Maity, V.V. Srinivasu, M.S. Onyango, Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution using polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 381–390.

[19] M. Jokar, R. Foroutani, M.H. Safaralizadeh, K. Farhadi, Synthesis and Characterization of Polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic