

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir Journal of Color Science and Technology, 17, 2(2023), 93-110 Article type: Research article Open access

www.jcst.icrc.ac.ii

Synthesis, Characterization, and Adsorptive Properties of Polyaniline@MFe₂O₄ (M: Mg, Mn, Ni) Magnetic Nanocomposites

Maryam Zare^{*1}, Elham Adibian², Ensieh Ghasemi³, Fatemeh Ashouri⁴

1- Basic Sciences Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box: 87717-67498, Golpayegan, Iran

2-Drug Delivery System Research Center, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, P.O. Code: 1941933111, Tehran, Iran 3-Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Chemistry, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, P.O. Code: 1913674711, Tehran, Iran

4-Department of Applied Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Chemistry, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, P.O. Code: 1913674711, Tehran, Iran.

ARTICLE INFO

Article history: Received: 09-08-2022 Accepted: 10-01-2023 Available online: 20-09-2023 Print ISSN: 1735-8779 Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.1.2

Keywords: Congo Red Magnetic Nanoparticles Polyaniline@MnFe₂O₄ Polyaniline@NiFe₂O₄ Polyaniline@MgFe₂O₄

ABSTRACT

This paper used three magnetic adsorbents, including polyaniline@NiFe₂O₄, polyaniline@MgFe₂O₄, and polyaniline@MnFe₂O₄ to remove congo red dye. The synthesized nanocomposites were identified using SEM, XRD, EDX, and FT-IR methods. Then the factors affecting the removal efficiency of congo red were optimized for all three adsorbents. Under optimum conditions, the removal efficiencies of congo red from aqueous media by polyaniline@NiFe₂O₄, polyaniline@MgFe₂O₄, and polyaniline@MnFe₂O₄ were calculated as 92, 90 and 89 %, respectively. The reusability of the used nanocomposites was investigated, so 1 M HCl as a recovery agent could recover up to 4 times all three nanocomposites. The synthesized sorbents performed the removal of congo red from real samples, including well water and dyeing wastewater. The results showed that the matrix does not significantly affect the efficiency of the nanocomposites so that they could be used in real samples with complex matrices.

^{*}Corresponding author: m.zare@iut.ac.ir





دسترسی آنلاین: www.jcst.icrc.ac.ir نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۷، (۱۴۰۲)۲، ۱۱۰ـ۹۳ نوع مقاله: پژوهشی دسترسی آزاد



سنتز، مشخصـهیابی و خـواص جـذبی نانوکامپوزیـتهای مغناطیسـی (M: Mg, Mn, Ni) Polyaniline@MFe₂O₄

مريم زارع (*، الهام اديبيان ، انسيه قاسمي ، فاطمه عشوري ً

۱_ استادیار، گروه علوم پایه، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان، ایران، صندوق پستی: ۸۷۴۹۸–۸۷۷۱۷ ۲_ دانشجوی دکترا، مرکز تحقیقات مواد اولیه دارویی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، کد پستی: ۱۹۴۱۹۳۳۱۱۱ ۳_ استادیار، گروه شیمی دارویی، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، کد پستی: ۱۹۱۳۶۷۴۷۱۱ ۴_ استادیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی دارویی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، کد پستی: ۱۹۱۳۶۷۴۷۱۱

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله: تاریخ دریافت: ۱۴۰۱٬۵٬۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱٬۱۱٫۳ در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲٬۶٬۲۹ شاپا الکترونیکی: ۲۷۳۹–۲۳۸۳ شاپا الکترونیکی: ۲۱۶۹–۲۳۸۳

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.17.2.1.2

واژههای کلیدی: قرمز کنگو نانوذ ات مغناطیس

نانوذرات مغناطیسی Polyaniline@MnFe₂O₄ Polyaniline@NiFe₂O₄ Polyaniline@MgFe₂O₄

چکیدہ

در ایــن مقالــه از ســه جـاذب مغناطیســی شـامل wolyaniline@NiFe2O4 و polyaniline@MnFe2O4 به منظور حذف آلایندهی رنگی قرمز کنگو استفاده شده است. نانوجاذبهای سـنتز شـده توسط روشهای مختلفی از جملـه میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس، پراش انرژی پرتو ایکس و طیفسـنجی زیر قرمز شناسایی شدند. سپس عوامل موثر بر بازده حذف قرمـز کنگـو در مـورد هـر سـه جاذب بهینهسازی شد. در شرایط بهینه بـازده حـذف قرمـز کنگـو از محیط آبی توسط برابر با ۹۲، ۹۰ و ۸۸ درصد محاسبه شد. امکان احیا و بازیابی نانوکامپوزیتهای مورد استفاده بررسی شد و اسیدکلریدریک ۱ مولار به عنوان عامل بازیابی کننـده توانسـت تـا مرتبه هر سه نانوکامپوزیت را بازیابی کند. حذف قرمز کنگو از نمونههای حقیقی شامل آب چاه و پساب رنگرزی توسط جاذبهای سنتز شده انجام گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که پیچیدگی بافت بر کارایی نانوکامپوزیتها اثر چشمگیری ندارد، بنابراین میتوان از آنها در نمونههای حقیقی با بافت پیچیده نیز برای حذف قرمز کنگو از ستوان از آنها

*Corresponding author: m.zare@iut.ac.ir



۱_ مقدمه

منابع آب شیرین در جهان محدود است و دشواری دسترسی به آنها به مرور زمان به دلیل افـزایش جمعیـت و تغییـرات آب و هـوا رو بـه افزایش است. عامل افزایش این محدودیت نه تنها افزایش تقاضا برای آب است، بلکه در اثر آلودگی اکوسیستمهای آب شیرین نیز می باشد (۱). در سالهای اخیر، آلودگی آب تبدیل به یکی از بزرگترین مشکلات جهانی شده است که به ارزیابی مداوم سیاست. ای جوامع بشری نیازمند است. آلودگی آب، یکی از علل عمدہ مـرگ و میـر در سراسر جهان است. ورود پسابهای صنعتی حاوی آلایندههای معدنی و آلی به منابع آبی، علاوه بر تاثیر منفے بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده، منابع محدود آب سالم را نیز محدودتر می کند (۲). در میان صنایع مختلف، صنعت نساجی به علت مصرف زیاد آب و تولید پسابهای حاوی مواد شیمیایی مختلف و رنگ های گوناگون، دارای بار آلودگی بسیار بالایی میباشد. از جمله رنگهای پرکاربرد در صنایع نساجی، رنگ قرمز کنگو است. کنگو نمک سدیمی از بنزیدین دی آزو-بیس-۱-نفتیل آمین-۴- اسید سولفونیک میباشد و فرمول مولکولی آن C3H22N6Na2O6S2 است. رنگ قرمز کنگو (CR) شامل دو گروه آزو بوده و به خاطر تولید آمینهای آروماتیک، سمی و سرطانزا و نسبت به تجزیههای بیولوژیکی محیطزیستی مقاوم است. روشهای بیشماری برای تصفیه پسابهای رنگی از جمله انعقاد (۳)، فيلتراسيون غشايي (۴)، جـذب (۵)، اسـتفاده از كاتـاليزور نـوري و اکسایش پیشرفته برای حذف مواد رنگزا ارائه گردیده است (۶). از ميان اين روشها فرآيند جذب به علت طراحي ساده و موثر آن و آسانی عملکرد، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. تاکنون جاذب های گوناگونی مانند کربن فعال (۷)، زئولیت ها (۸)، پلیمرها (۹) و مواد مغناطیسی (۱۰) به این منظور استفاده شدهاند. در سال ۲۰۰۱، لی و همکارانش نانومیلههای NiFe2O4 را سنتز کردند و کارآیی آنها را در حذف رنگ قرمز کنگو مورد بررسی قـرار دادنـد. ظرفیت این جاذب در pH=5 حدود ۱۶۰ mg/g گزارش شده است (۱۱). در سال ۲۰۱۷، نانوذرات MgFe₂O4 برای حذف قرمز کنگو مورد استفاده قرار گرفتند. این جاذب توانست قرمز کنگو را در محدوده mg/l ۴۰۰ mg/l از پساب حذف کند. در این تحقیق ظرفیت جـذب mg/g ۸۰ mg/g در محـدوه pH ۵ تـا ۹ گـزارش شـده اسـت (۱۲). نانوصفحههای MnFe₂O4 به منظور حذف قرمز کنگو به کار گرفته شدهاند. این نانوصفحههای مغناطیسی از طریق فرآیند آسان احتراق تهیه شدهاند و ریختشناسی، ترکیب شیمیایی، ریزساختار و خواص مغناطیسی آنها توسط روشهایی مانند TEM ،XRD ،SEM و VSM مورد بررسی قرار گرفته است. ظرفیت جذب mg/g ۵۰ وقتی غلظت اولیه رنگ ۲۴۰ میلی گرم بر لیتر بوده است طی حدودا ۵۰ دقیقه گزارش شده است (۱۳). اگرچه جاذب مغناطیسی به آسانی از طریق یک میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا می شوند و این مزیت

بزرگی برای آنها به حساب می آید ولی ظرفیت جذب آنها در صورت اصلاح نشدن سطح با گروههای عاملی مختلف و مواد مختلف یایین است که این نقطه ضعفی برای آنها به حساب میآید. یکی از موادی که می تواند ظرفیت جاذب را افزایش دهد، استفاده از پلیمرهایی مانند پلیآنیلین و تولید کامپوزیتهای مغناطیسی با کارآیی بالاست (۱۴). خرازی و همکارانش در سال ۲۰۱۹ جذب متیل نارنجی را با پلی آنیلین /فریت مس انجام دادند. نتایج نشان داد، بیشینه ظرفیت جذب تک لایهای با استفاده از این جاذب ۳۴۵٫۹ میلی گرم بر گرم است (۱۵). در سال ۲۰۲۰ کامپوزیت MnFe₂O₄ -PANi- NC سـنتز شد و کارآیی آن در حذف رنگ متیل نارنجی مورد بررسی قرار گرفت. ظرفیت این جاذب حدود ۱۷۵ mg/g گزارش شده است (۱۶). گابل و همکارانش CoFe2O4/Polyaniline را برای حذف قرمز اسیدی مورد استفاده قرار دادند. نتایج نشان داد این جاذب در pH=۲، ۸۱ درصد بازده جذب دارد (۱۷). در سال ۲۰۱۶، مو و همکارانش از نانوکامپوزیت Clay/polyaniline/Fe₃O4 به عنوان جاذب برای حـذف رنگ قرمز کنگو استفاده کردند. نتایج نشان داد در pH=۸,۲، بازده حذف قرمز کنگو ۹۸٫۱ درصد است (۱۸).

در این مقاله برای اولین بار حذف رنگ قرمز کنگو از آب توسط کامپوزیتهای فریت فلزات مختلف مانند منگنز، نیکل و منیزیم با پوشش پلیآنیلین مورد مطالعه قرار گرفته است. به این منظور ابتدا نانوکامپوزیتهای پلیآنیلین/فریت منیزیم، پلیآنیلین/فریت منیزیم و پلیآنیلین/فریت نیکل سنتز و با استفاده از روشهای XRD ،FT–IR، پلیآ SEM و EDX مطالعه و شناسایی شدند. سپس تمام عوامل مختلف و موثر بر روی کارآیی نانوکامپوزیتهای مغناطیسی در حذف قرمز کنگو مورد بررسی قرار گرفتند.

۲_ بخش تجربی ۲_۱_ مواد و تجهیزات شناسایی

مواد اولیه شامل Ni(NO₃)2. 6H₂O ،Fe(NO₃)3.9H₂O اسید سیتریک، Na₂CO₃، آمونیم پرسولفات، استن، نیترات منیزیم، NaOH، آتانل از NaOH، آمونیم پروکسی دیسولفات، OS)2.4H₂O، ایم اتانل از شرکت سیگما-آلدریچ تهیه شدند. دادههای پراکندگی پرتو Nn (NO₃)2.4H₂O) م نمونههای پودری (PXRD) با استفاده از دستگاه Cu-K α X-radiation, $\lambda = 1.54$ Å) diffractometer طیفهای ST-IR انمونه ها به صورت قرص های KBr با دستگاه طیفسنج KBr ایم. تصورت قرص های KBr با دستگاه الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه م الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه م در تجزیه عنصری با دستگاه طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس شد. تجزیه عنصری با دستگاه طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) از سری UV/Vis انجام شد. رای اندازه گیری

NiFe2O4 سنتز نانوذرات نيكل فريت، NiFe2O4

پودر فریت نیکل، NiFe2O4، از طریق روش سل-ژل توسط نیتراتهای آهن (III) و نیکل (II) به عنوان نمکهای پیشساز که در مقادیر مشخصی به صورت جداگانه در آب مقطر حل شدهاند، سنتز می شود. ۲۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار نیتراتهای آهن (III) به ۱۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار نیترات نیکل (II) افزوده می شود و سپس ۳۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار اسید سیتریک به آن اضافه می شود و ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد. پس از این مدت، یک محلول شست و شو داده می شود که مواد باقی مانده و واکنش نداده خارج شوند. سپس به منظور خشک شدن، نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد قرار می گیرد و پس از آن برای کلسینه شدن، به

۲_۳_ سنتز نانوکامپوزیت Polyaniline-NiFe2O₄

نانوکامیوزیت پلی آنیلین /فریت نیکل که به صورت -polyaniline NiFe2O4 نام گذاری شده است، به شیوه پلیمریزاسیون درجای آنیلین در حضور فریت نیکل در محیط اسیدی سنتز می شود. به طور خلاصه مونومر آنیلین و پودر فریت نیکل به نسبت وزنی مشخصی در محیط اسیدی حاوی HCl با یکدیگر مخلوط می شوند. به این منظور ابتدا آنیلین ۰٫۲ مولار در ۱۰۰ میلی لیتر از HCl یک مولار تهیه می شود سپس به یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری منتقل می شود و ۰٫۶۲ گرم پودر فریت نیکل به آن افزوده می شود. مخلوط حاصل به شدت هم زده می شود و سپس در حمام یخ قرار داده می شود و محلول آمونیم پرسولفات به صورت قطره قطره به آن افزوده می شود. پس از آن که ۶ ساعت به واکنش اجازه تکمیل شدن داده می شود، نانوکامپوزیت فريت نيكل با پوشش پلى آنيلين سنتز شده از محلول جدا مى شود و با آب و استن چندین مرتبه شسته می شود تا وقتی که پودر حاصل کاملا بی رنگ شود. نانوکامپوزیت شسته شده در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون قرار داده و خشک می شود (۱۹). نمونه حاصل شامل ۲۵ درصد وزنی نانو ذرات NiFe2O4 است.

MgFe2O4 سنتز نانوذرات منيزيم فريت،

به منظور سنتز فریت منیزیم با روش سل-ژل، ۲۴ میلی لیتر محلول ۲٫۰ مولار Na2CO با ۲۰ میلی لیتر محلول ۲٫۰ مولار Na2COs مخلوط می شوند. در ادامه ۸ میلی مول نیترات آهن (III) و ۴ میلی مول نیترات منیزیم به محلول تهیه شده اضافه می شود. سپس به مدت ۶ ساعت در دمای محلوط با سرعت ۴ درجه سانتی گراد بر دقیقه افزایش و به ۱۰۰ درجه سانتی گراد برسد. رسوب حاصل پس از صاف شدن با آب مقطر شسته و سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت

خشک می شود. پس از آن در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت کلسینه می شود (در این مورد هم افزایش دما با سرعت ۲ درجه سانتی گراد بر دقیقه انجام می شود). پس از این مدت، پودر فریت منیزیم بدست خواهد آمد (۲۰).

Polyaniline-MgFe2O4 سنتز نانوكامپوزيت

سنتز نانوکامپوزیت فریت منیزیم با پوشش پلی آنیلین، -polyaniline MgFe2O4 توسط روش پلیمری شدن در جا با افزودن مونومر آنیلین و نانوذرات فریت منیزیم سنتز میشود. به این منظور حدود ۲٫۵ گرم MgFe2O4 به ۸۱ میلی لیتر محلول تازه تهیه شده ۲٫۰ مولار آنیلین و ۲٫۵ مولار آمونیم پروکسی دی سولفات در HCl یک مولار در دمای ۲٫۰ مولار آمونیم پروکسی دی سولفات در HCl یک مولار در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد افزوده میشود. مخلوط برای ۱۲ ساعت به همزده میشود. فریت منیزیم در طی این مدت توسط پلی آنیلین پوشش دار میشود. این نانوکامپوزیت از محلول جدا شده و با HCl یک مولار و آب مقطر گرم شسته می شود و سپس در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد خشک می شود (۲۰). نانو کامپوزیت حاصل شامل ۲۵ درصد وزنی MgFe2O4

MnFe2O4 سنتز نانوذرات منگنز فریت، MnFe2O4

روش هم رسوبی برای سنتز نانوذرات مغناطیسی MnFe2O4 به کار گرفته میشود. به این منظور، ۵٫۷ گرم نمک Fe(NO3)3.9H2O و ۱٫۷ گرم از Mn(NO3)2.4H2O در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل می شوند. مخلوط در معرض امواج فراصوت در یک حمام فراصوت حرارت می بیند تا به دمای ۸۰ درجه سانتی گراد برسد سپس فوراً ۲۰ میلی لیتر سود ۵ مولار به آن افزوده می شود. سپس مخلوط حاصل در همان شرایط به مدت ۳۰ دقیقه حرارت می بیند و سپس در دمای اتاق سرد می شود و پس از صاف کردن چندین مرتبه با آب مقطر شست و شو داده می شود. در نهایت جامد سیاه رنگ در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به می شود. در نهایت جامد سیاه رنگ در دمای (۲۱).

Polyaniline-MnFe2O4 سنتز نانوكامپوزيت

سنتز نانوکامپوزیت فریت منگنز پوشیده با پلیآنیلین، -polyaniline یک MnFe₂O4 نیز مشابه دو نانوکامپوزیتی که پیش از این آورده شده، یک سنتز پلیمریزاسیون درجا است. به این منظور مونومر آنیلین (۳,۶ میلیلیتر) و ۱٫۲۲ گرم از نانوذرات فریت منگنز، MnFe₂O4، در آب مقطر حل میشوند و پس از گذشت یک ساعت ۶۰ میلیلیتر محلول حاوی ۲۰ گرم آمونیم پرسولفات آرام آرام به محلول فوق افزوده میشود. پلیمری شدن در حمام یخ و به مدت ۴ ساعت کامل میشود. نانوکامپوزیت تهیه شده در آب و اتانل شسته شده و پودر سیاه رنگ در آن خشک شده و به مدت ۲۴ ساعت حاض NiFe₂O4.

۲_۸_ آزمایشهای حذف رنگ

در یک آزمایش نوعی، مقدار ۵۰ میلی لیت از رنگ قرمز کنگ و با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر درون یک ظرف شیشه ای ریخت ه شد و سپس در pH معینی، مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت به آن تزریق شد. در فواصل زمانی مشخص، مقدار ۵ میلی لیت از محلول، نمونه برداری شد و سپس نانوکامپوزیت و رنگهای جذب شده با استفاده از یک آهن با از محلول جدا شد. در ادامه، طیف جذبی نمونه ها توسط دستگاه جذبی UV-Vis به دست می آید و نهایتا مقدار جذب در طول موج بیشینه رنگ ثبت می شود. برای بیان میزان حذف رنگ، می توان از رابطه درصد بازده حذف رنگ که در رابطه ۱ قابل مشاهده است، استفاده کرد.

$$R.E.\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \times 100 = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0}\right) \times 100 \tag{1}$$

در این رابطه، Ao مقدار جذب مرئی-فرابنفش رنگ اولیه (شاهد)، At مقدار جذب مرئی-فرابنفش رنگ باقیمانده در هر لحظه، Co غلظت رنگ اولیه (شاهد) و Ct غلظت رنگ باقیمانده در هر لحظه بر حسب میلی گرم بر لیتر است. برای محاسبه ی qt (ظرفیت جذب جاذب در زمان t) و qc (ظرفیت جذب جاذب در حالت تعادل) از رابطه ۲ و ۳ استفاده شد.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{(Y)}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{(7)}$$

که در رابطههای ۲ و۳، (mg.g⁻¹) ظرفیت جـذب جـاذب در زمان f_{t} (mg.l⁻¹) خ ظرفیت جـذب جـاذب در زمـان q_{e} (mg.g⁻¹) زمان f_{e} (mg.g⁻¹) زمان f_{e} (mg.l⁻¹) زمان f_{e} (mg.l⁻¹) غلظت اولیه رنگ، (C_{t} (mg.l⁻¹) غلظت محلول رنگ در زمـان T_{e} محلـول (mg.l⁻¹) زرگ و (M(g) وزن جاذب است.

پیش بینی سرعت فرآیند جذب سطحی برای طراحی یک سامانه جذب مطلوب ضروری است. مـدلهای سینتیکی بسیاری برای تحلیل چگونگی تغییرات ظرفیت جذب با زمان وجود دارند که از مهم ترین آنها می توان به مدلهای سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم اشاره کرد. روابط ریاضی مـدلهای ۴ و ۵) (۲۲).

$$Log(q_e-q_t) = Log(q_e) - \frac{K_1 t}{2.303}$$
 (*)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e} \tag{(d)}$$

در این روابط (mg.g⁻¹) و q. (mg.g⁻¹) به ترتیب ظرفیت جـذب در حالـت تعـادل و در زمـان t هسـتند. (K₁(min⁻¹) و K₁(min⁻¹) او K₂(g.mg⁻¹.min⁻¹) به ترتیب ثابت سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم هستند.

مدل های ایزوترمی بسیاری برای توصیف تعادلات جـذب بـه کـار میروند که از مهمترین آنها میتوان به مـدل هـای ایزوتـرم لانگمـویر و فروندلیچ اشاره کرد. مدل لانگمـویر بـر مبنـای جـذب همگـن و تـک لایهای جذب شونده با انـرژی هـای یکسـان روی مکان های فعال جذب در سطح جاذب است. مـدل فرونـدلیچ بـر مبنـای جـذب نـاهمگن و چندلایهای جذب شـونده روی سـطح جـاذب اسـت. معـادلات ریاضـی ۶ و ۷ بهترتیب مـدل هـای لانگمـویر و فرونـدلیچ است (۲۴).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_l} \tag{P}$$

$$Log(q_e) = \frac{1}{n} Log(C_e) - Log(K_f)$$
(V)

q_{max}(mg.g⁻¹) که در آن (K₁ (L.mg⁻¹) تایزوترم لانگمویر و حداکثر ظرفیت جذب جاذب برای ایجاد تک لایه است. K_f (mg¹⁻ و ا^{1/n}.L^{1/n}.g⁻¹ و n ثابتهای وابسته به دمای رابطه فروندلیچ هستند؛ پارامتر n نشان دهنده ناهمگنی سطح است و K_f با ظرفیت جذب متناسب است.

۳_ نتایج و بحث

۲_۱_ شناسایی و تعیین ویژگیهای ساختاری

برای شناسایی نانوکامپوزیتهای سنتز شده در این پژوهش از روشهای مختلفی استفاده شد. نتایج حاصل از این روشها که شامل پراش پرتو ایکس، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیفسنجی زیرقرمز است در ادامه با شرح و بررسی جزئیات ارائه میشود.

۲_۱_۱ نتایج حاصل از الگوی پراش پرتوی ایکس

الگوی XRD کامپوزیت MgFe₂O4 در دو حالت پوشیده و نپوشیده با پلی آنیلین در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در این الگوها دیده می شود، پیکها به خوبی از هم جدا شده اند که نشان دهنده تک فازی بودن ماده تهیه شده است. پیکهای پراش می دهد (۲۰۱)، (۲۲۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۲۰۱)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۶۲۰) شواهد روشنی برای شکل گیری ساختار اسپینل فریت ارائه می دهد (۲۵). براساس رابطه شرر و پیک موجود در زاویه ۵٫۵۵ درجه، اندازه ذرات تقریباً ۱۵ نانومتر است که البته با نتایج SEM هم خوانی ندارد. این عدم تطابق ممکن است در اثر نمونه برداری های ناهمگن و یا زاگلومره شدن نانوذرات باشد. پیک پهن در ۲۵ تقریبا ۲۲ درجه که در الگوی XED نانوکامپوزیت MgFe₂O4 نشان دهنده آمورف بودن این پلیمر است و به خوبی اصلاح نانوذرات فریت منیزیم با این پلیمر را تصدیق می کند.



polyaniline-MnFe₂O₄ (a) كانو کامپوزیت MnFe₂O₄ (a) XRD <u>شكل 1:</u> الگوى Figure 1: XRD pattern of (a) MgFe₂O₄ and (b) polyaniline-MgFe₂O₄.

الگـوی XRD نـانوذرات پـودری MnFe₂O4 و نانوکامپوزیـت polyaniline-MnFe₂O4 در شکل ۲ نشان داده شده است. آنالیز XRD با شاخصهای میلر که با کـد JCPDS بـه شـماره ۱۹۶۴–۷۳ مطابقـت دارد گواهی محکمی برای شـکلگیـری سـاختار اسـپینل فریـت ارائـه میدهد (۲۷). براساس رابطه شرر و پیک موجود در ۲۵ برابر بـا ۳۰٫۳۵ درجه، اندازه ذرات تقریباً ۱۳ نـانومتر است. در ایـن کامپوزیـت پلیمـر پلی آنیلین عامل حضور پیک پهن مشاهده شده در ۲۵ تقریبا ۲۲ درجه است که به خوبی سنتز ایـن پلیمـر بـیشـکل روی نـانوذرات را تاییـد میکند.

polyaniline-NiFe2O4 را نشان می دهد. پراش صفحات (۲۲۰)، (۲۲۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۲۳۳)، (۳۳۳)، (۴۴۰) و (۶۲۲) شـــواهد روشنی برای شکل گیری ساختار اسپینل فریت ارائه می دهد که این شاخصهای میلر با کد JCPDS به شماره ۲۳۵۰-۱۰ مطابقت دارد و حضور نانوذرات NiFe2O4 را در محصول اثبات می کند (۲۸). پهنای باریک پیکهای پراش نشان می دهد که ابعاد نمونه تهیه شده بسیار اندک است. به طوری که براساس رابطه شرر و پیک موجود در ۲۵ برابر با ۳۵٫۹ درجه، اندازه ذرات تقریباً ۱۶ نانومتر است .پیک پهن دیده شده با مرکزیت ۲۲=۲۲ مربوط به حضور پلی آنیلین در این نانوکامپوزیت است.

شــكل ۳ الگـوى XRD نـانوذرات NiFe2O4 و نانوكامپوزيـت







. polyaniline-NiFe₂O₄ (a) كانوكامپوزيت NiFe₂O₄ (a) XRD شكل ۳: الگوى Figure 3: XRD pattern of (a) NiFe₂O₄ and (b) polyaniline-NiFe₂O₄.

۳–۱–۲– نتایج حاصل از طیفسنجی پراش انرژی پر تو ایکس نتایج آنالیز عنصری نانوکامپوزیتهای polyaniline-MgFe2O4 و polyaniline-MnFe2O4 توسط روش EDX در شکل ۴ دیده می شود. این آنالیز به خوبی موید سنتز موفقیت آمیز نانوکامپوزیتها است. لازم به ذکر است که پیک موجود در ناحیه حدود ۲٫۶ کیلو الکترون ولت مربوط به طلا است. زیرا روی سطح نمونهها قبل از آنالیز یک لایه طلا برای ایجاد هدایت نشانده می شود.

SEM_1_1_1 نتايج تصاوير

ریزساختار پودر نانوذرات MgFe2O4 با استفاده از میکرو گرافهای SEM در شکل ۵۵ در دو مقیاس ۵۰۰ نانومتر نشان داده شده است. این میکرو گرافها وجود ذراتی را نشان میدهند که دارای توزیع ذرات یکنواخت است و به اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. در شکل ۵۵، میکرو گراف Polyaniline-MgFe2O4 دیده میشود که به خوبی تشکیل شدن پلیمر پلیآنیلین را به نمایش گذاشته است.

۵۰۰ شکل ۶۵ تصاویر SEM نانوذرات MnFe2O4 را در مقیاس ۵۰۰ نانومتر نشان میدهد. همانطور که در این شکل دیده می شود، میکروگرافهای SEM این مواد مغناطیسی نشانگر آگلومرههای کروی نامنظم هستند که میانگین سایز آنها حدود ۵۵ نانومتر است. در شکل ۶۵، تصاویر SEM نانوکامپوزیت ۵۹ است سات که پلیمر مقیاس ۵۰۰ نانومتر دیده می شود که نشانگر این است که پلیمر پلی آنیلین به خوبی نانوذرات را پوشش داده است.

تصاویر SEM مربوط به NiFe2O4 وNiFe2O4 به ترتیب در شکل Va و Vb نشان داده شده است. اندازه ذرات NiFe2O4 زیر ۱۰۰ نانومتر است که نشان میدهد NiFe2O4 در مقیاس نانو سنتز شده است و تصاویر SEM نانوکامپوزیت polyaniline-NiFe2O4 ساختار همگن این نانوکامپوزیت را نشان میدهد.





Figure 4: EDS spectrum of (a) polyaniline-MgFe₂O₄, (b) polyaniline-MnFe₂O₄ and (c) polyaniline-NiFe₂O.



.polyaniline-MgFe₂O₄ مربوط به SEM مربوط به SEM (b) MgFe₂O₄ مربوط به SEM مربوط به SEM مربوط به Figure 5: SEM micrograph of (a) MgFe₂O₄ (b) polyaniline-MgFe₂O₄.



.polyaniline-MnFe₂O₄ مربوط به SEM مربوط به (b) MnFe₂O₄ مربوط به SEM مربوط به Figure 6: SEM micrograph of (a) MnFe₂O nanoparticles, (b) polyaniline-MnFe₂O₄.



.polyaniline-NiFe₂O₄ مربوط به NiFe₂O₄ و (b) میکروگرافهای SEM مربوط به SEM مربوط به ASEM و (b) میکروگرافهای **Figure 7:** SEM micrograph of (a) NiFe₂O₄ and (b) polyaniline-NiFe₂O₄.

FT-IR_ ا_۴_ نتايج طيف

به منظور بررسی گروههای عاملی نانوکامیوزیتهای -polyaniline polyaniline-MgFe₂O₄ ،MnFe₂O₄ و تاييد موفقيت آميز بودن سنتز اين نانو كامپوزيت ها، طيف FT-IR نانوذرات MnFe₂O₄ ،MgFe₂O₄ و همچنین نانو کامیوزیت های polyaniline- n polyaniline-MnFe2O4 polyaniline-MgFe2O4 NiFe₂O4 ثبت شد که به ترتیب در قسمت a و b شکل های ۸، ۹ و ۱۰ قابل مشاهده است. باندهای مشترک در عدد موجی حدود ۳۴۰۰ و ۱۵۵۰ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوند OH و ارتعاشات خمشی مولکول آب است (۲۹). در طبف FT-IR، polyaniline- 9 polyaniline-MgFe2O4 polyaniline-MnFe2O4 NiFe2O4، ارتعاشات مربوط به یوشش یلی آنیلین از جمله ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=N، ارتعاشات کششی پیوند دوگانه C=C آروماتیکی، ارتعاشات کششی C-N مربوط به آمین آروماتیکی و ارتعاشات خمشی C-H آروماتیکی قابل مشاهده است (۳۰). وجود این باندهای ارتعاشی تایید کنندهی سنتز موفقیتآمیز نانوذرات مغناطیسی با یوشش یلیآنیلین است.

۲-۳ نتایج حذف رنگ قرمز کنگو توسط نانوکامپوزیت های polyaniline-MnFe2O4 ، polyaniline-MgFe2O4 و -polyaniline-MgFe2O4 NiFe2O4

pH_T_T_ تاثیر

pH یکی از مهم ترین عوامل موثر بر میزان جذب رنگ قرمز کنگو توسط نانوکامپوزیتهای مغناطیسی است. اهیمت این فاکتور از آنجا ناشی می شود که روی بار سطحی جاذب و همچنین بار رنگ تاثیرگذار است و به دلیل اینکه اولین مرحله حذف رنگ، جذب الکترواستاتیک رنگ روی سطح جاذب است، نوع بار سطحی و میزان آن بر فرآیند حذف رنگ تاثیر مستقیم دارد. همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می کنید، بیشترین بازده حذف رنگ وقتی رخ داده است که PH برابر با ۷ بوده است. 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 می شود، میزان جذب رنگ روی جاذب به دلیل دافعه الکترواستاتیکی (در PH اسیدی) و یا مزاحمت گروههای هیدروکسیل (در HP بازی) کمتر می شود (۳۱).



شكل ∧: طيف FT-IR) نانوذرات MgFe2O4 و (b) نانوكامپوزيت polyaniline-MgFe2O4.

Figure 8: FT-IR spectroscopy of (a) MgFe₂O₄ nanoparticles and (b) MgFe₂O₄ nanocomposite.



شكل ۹: طيف FT-IR (a) نانوذرات MnFe₂O4 و (b) نانوكامپوزيت polyaniline-MnFe₂O4.

Figure 9: FT-IR spectroscopy of (a) MnFe₂O₄ nano particles and (b) polyaniline-MnFe₂O₄ nano composite.



Figure 10: FT-IR spectroscopy of (a) NiFe₂O₄ nanoparticles, (b) polyaniline-NiFe₂O₄ nanocomposite.



polyaniline-MnFe₂O₄ ،polyaniline-MgFe₂O₄ یهینهسازی pH برای حذف قرمز کنگو با غلظت ۵۰ pph توسط نانوکامپوزیتهای pH بهینهسازی pH برای حذف قرمز کنگو با غلظت NiFe₂O₄ در مدت ۳۰ دقیقه.

Figure 11: Optimization of pH to remove CR solution (50 ppm) using polyaniline-MgFe₂O₄, polyaniline-MnFe₂O₄ and polyaniline-NiFe₂O₄ after 30min.

۲-۲-۳ بهینهسازی زمان جذب

فرآیند جذب یک فرآیند تعادلی است که برای رسیدن به تعادل به مدت زمان مشخصی نیاز دارد. در زمانهای کمتر از زمان تعادل بازده حذف به بیشترین مقدار خود نمی رسید و در زمانهای بالاتر از زمان تعادل نیز تغییرات چشمگیری در بازده مشاهده نخواهد شد و به عبارتی بازده حذف به مقدار ثابتی خواهد رسید. بنابراین زمان فرآیند جذب باید مورد بررسی قرار بگیرد. نتایج بررسی زمان جذب برای حذف قرمز کنگو توسط ۲۰۵۴ ورسی زمان جذب برای onnFe2O4 و MnFe2O4 در شکل ۱۲ آورده شده است. طبق این نتایج هر چه زمان بیشتری به فرآیند جذب داده شده است. میزان شدت جذب طیف مرئی – فرابنفش رنگ کاهش یافته است که این بیانگر افزایش درصد حذف رنگ است. در شکل ۱۲ بازده حدف رنگ در زمانهای متغیر پس از افزودن جاذب، ارائه شده است.

این نتایج بهترین زمان جذب ۱۸۰ دقیقه است که پس از آن تغییرات چشمگیری در بازده حذف دیده نشد. بنابراین زمان بهینه جذب ۱۸۰ دقیقه انتخاب و در آزمایشهای بعدی اعمال شد.

۳_۲_۳_ بهینهسازی مقدار جاذب

اثر مقدار جاذب به عنوان آخرین پارامتر متغیر و تاثیر گذار بر بازده حذف قرمز کنگو توسط polyaniline-MgFe2O4 مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۱۳ گزارش شده است. طبق شکل ۱۳ با افزایش مقدار جاذب تا ۱۵ میلی گرم بازده حذف افزایش یافته است. از آنجا که شیب افزایشی بازده حذف در حوالی این عدد خیلی زیاد نیست می توان ۱۵ میلی گرم را به عنوان بهترین مقدار جاذب انتخاب کرد.

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۷ (۱٤۰۲)۲، ۱۰–۹۳



polyaniline-MnFe₂O₄ ،polyaniline-MgFe₂O₄ توسط ۵۰ ppm توسط وpolyaniline-MnFe₂O₄ . NiFe₂O₄

 $\label{eq:Figure 12: Time optimization for adsorption process to remove CR solution (50 ppm) using polyaniline-MgFe_2O_4, polyaniline-MnFe_2O_4 and polyaniline-NiFe_2O_4$



شکل ۱۳: بهینه سازی مقدار جاذب برای حذف قرمز کنگو با غلظت ۵۰ ppm در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه. Figure 13: Optimization of the amount of adsorbent to remove CR ((50 ppm) after 180 min.

۲-۲-۴ بررسی قابلیت بازیافت جاذبها

بازیابی نانوجاذبهای polyaniline-MgFe2O4 و polyaniline-، polyaniline-MgFe2O4 و MnFe2O4 و MnFe2O4 توسط محلول اسیدکلریدریک ۱ مولار انجام شد. نتایج حاصل از این آزمایش در شکل ۱۴ نشان میدهد که بازیابی نانوکامپوزیتها تا 4 مرتبه می تواند انجام شود درحالی که افت بازده حذف تنها حدود ۱۷ درصد است. در محیط به شدت اسیدی قرمز کنگو به شکل کاتیونی خود بوده و دافعه

الکترواستاتیک بین آن و سطح جاذب با پوششی از پلیآنیلین با بار مثبت، اتفاق میافتد و جدا شدن قرمز کنگو از جاذب و به عبارتی بازیابی و احیای جاذب رخ میدهد.

اثر حضور پوشش پلی آنیلین در ساختار نانوج اذب ها بر حذف قرمز کنگو مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی که در شکلهای ۱۵ و ۱۶ آورده شده است، نشان میدهد که حضور پلی آنیلین در ساختار جاذب اثر بسیار زیادی در فرآیند جذب و بازده

1.4

جذب دارد. بازده حذف قرمز کنگو برای ۸۹۰ polyaniline-MgFe2O در مدت زمان ۹۰ polyaniline-MnFe2O4 و polyaniline-MnFe2O4 در مدت زمان ۹۰ دقیقه به ترتیب برابر ۶۸، ۶۳,۷۰ و ۵۶٫۶۴ درصد است در حالی که بازده حذف قرمز کنگو برای MgFe2O4 ،MgFe2O4 و NiFe2O4 به ترتیب ۱۰، ۸ و ۹ درصد است. علت رفتار مشاهده شده را باید در مکانیزم فرآیند جذب که سازوکار جاذبه الکترواستاتیکی است، جستو جو کرد. در این فرآیند جاذب با پوشش پلیکاتیونی با رنگ آنیونی برهمکنش الکترواستاتیکی از نوع جاذبه داشته و همین جاذبه علت جذب رنگ روی سطح نانوکامپوزیتها خواهد شد.

۳ـ۲ـ۵- بررسی حذف قرمز کنگو از نمونههای حقیقی توسط جاذبهای تهیه شده

اثر محتوای دو نمونه حقیقی از جمله آب چاه و پساب رنگرزی بر فرآیند حذف قرمز کنگو توسط جاذبها بررسی شد. نتایج این بررسی در شکل ۱۷ آورده شده است. طبق نتایج بهدست آمده، بازده حذف قرمز کنگو در آب، آب چاه و پساب رنگرزی تقریبا یکسان است. ایـن

اعداد و ارقام بیانگر این است که نانوجاذب ساخته شده توانایی حذف رنگ در نمونههای حقیقی را داشته و در واقع پیچیدگی محتوا اثر مزاحمت چندانی بر فرآیند جذب و بازده حذف قرمز کنگو نداشته است که این مزیت مهمی برای نانوکامپوزیتهای سنتز شده محسوب می شود.

۳_۲_۶ سینیتیک جذب سطحی

مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم، برای پردازش داده های تجربی جذب قرمز کنگو روی کامپوزیت های سنتز شده به کار برده شد. جدول ۱ پارامترهای سینتیکی و ضرایب همبستگی حاصل از پردازش مدل ها با داده های تجربی و شکل ۱۸ نمودارهای مدل های سینتیکی را نشان می دهد. با توجه به میزان ضرایب همبستگی (R²) برای دو مدل شبه درجه اول و شبه درجه دوم، برای هر سه جاذب بیشترین میزان مطابقت با مدل شبه درجه دوم مشاهده شد.

جدول ۱: مشخصههای مدل سینتیکی شبه درجه اول و شبه درجه دوم. Table1: Parameters obtained for pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models.

| adsordent | R ² 0.9913 | K ₁ 0.0172 | $\mathbf{q}_{\mathbf{e}}$ | \mathbf{R}^2 | \mathbf{K}_2 | $\mathbf{q}_{\mathbf{e}}$ |
|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------|----------------|---|---------------------------|
| | 0.9913 | 0.0172 | | | | |
| polyaniline - MgFe ₂ O ₄ | | | 163.23 | 0.9933 | 1.79*10-4 | 222.2 |
| polyaniline - MnFe ₂ O ₄ | 0.988 | 0.0177 | 164.02 | 0.9925 | 1.73*10-4 | 222.2 |
| polyaniline - NiFe ₂ O ₄ | 0.9629 | 0.0166 | 102.258 | 0.9964 | 4.7*10-4 | 196.1 |
| 100 880 60 40 20 0 1 | | 2 | 3 | □ Poly | raniline-MgFe ₂ O, raniline-MnFe ₂ O, raniline-NiFe ₂ O ₄ | ι |

.polyaniline-NiFe₂O₄ و polyaniline-MnFe₂O₄ ،polyaniline-MgFe₂O₄ و polyaniline-MgFe₂O₄. **Figure 14:** Reuse of the polyaniline-MgFe₂O₄, polyaniline-MnFe₂O₄ and polyaniline-NiFe₂O₄ nanoadsorbents.



شکل 16: اثر حضور پلی آنیلین در جاذبهای (a) polyaniline-MiFe₂O₄ (b) polyaniline-MgFe₂O₄ (a) و polyaniline-NiFe₂O₄ (c) شکل 16: اثر حضور پلی آنیلین در جاذبهای (a) علظت ۵۰ polyaniline مور مدت زمان ۹۰ دقیقه.

Figure 15: Effect of polyaniline in (a) polyaniline-MgFe₂O₄, (b) polyaniline-MnFe₂O₄ and (c) polyaniline-NiFe₂O₄ adsorbent in CR adsorption process.





شکل ۱۷ : حذف رنگ قرمز کنگو توسط کامپوزیتهای polyaniline-NiFe₂O₄ ، polyaniline - MgFe₂O₄ ، polyaniline - MgFe₂O₄ و آب چاه. **Figure 17:** The removal of CR using polyaniline-MgFe₂O₄ , polyaniline-MnFe₂O₄ , polyaniline-NiFe₂O₄ and composites from water and



شکل ۱۸: نمودار مدلهای سینتیکی شبه مرتبهی اول (a) و شبه مرتبه دوم (b) برای فرآیند جذب قرمز کنگو روی جاذبها. Figure 18: Pseudo-first-order kinetics (a) and pseudo- second-order kinetics (b) for modeling adsorption of CR on the adsorbents.

دست آمد. مجموعه نتایج به دست آمده نشان میدهد که سازوکار

جذب قرمز کونگو توسط نانوکامیوزیتهای سنتز شده از نوع جذب

فیزیکی می باشد. دو خاصیت جذب آب دوستی و آب گریزی قرمز کنگو،

این امر را تایید می کند. برهم کنشهای میان گروههای سولفات در رنگ

قرمز کنگو و گروههای فلزی در نانوکامپوزیت و همچنین پیوند

هیدروژنی میان گروه آمینی قرمز کنگو و آمین نوع دوم موجود در

گروههای یلی آنیلین که همگی از نوع برهم کنش های الکتروستاتیکی

هستند، فرضیه جذب آب دوستی قرمز کنگو بر روی بستر را تقویت

می کند. از طرفی دیگر برهم کنشهای π-π میان گروه های آروماتیکی

رنگ و یلی آنیلین های موجود در جاذب فرضیه جذب آب گریزی قرمز

کنگو را تقویت می کند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که جذب قرمز

کنگو از نوع جذب فیزیکی است (۳۲). در جدول ۳ ظرفیت جذب

جاذبهای سنتز شده در مقایسه با دیگر جاذبها نمایش داده شده که

همه دلیلی بر کارآمد بودن این جاذب در حذف رنگ قرمز کنگو است.

۳_۲_۷_ایزوترم جذب سطحی

در این مطالعه جذب تعادلی قرمز کنگو توسط - polyaniline با استفاده polyaniline-MiFe2O4 و polyaniline-MnFe2O4 با استفاده از ایزوترمهای لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر پارامترهای ایزوترمای و ضرایب همبستگی R² محاسبه شده با استفاده از مدلهای فوق در جدول ۲ آماده است. شکل ۱۹ ایزوترم جاذب سطحی قرمز کنگو روی نانوکامپوزیت های سنتز شده را نشان میدهد. از مقایسه ضرایب همبستگی (R²) داده شده در شده را نشان میدهد. از مقایسه ضرایب همبستگی (R²) داده شده در جدول ۲ و نمودارهای نشان داده شده در شکل ۱۹ میتوان دریافت که جذب قرمز کنگو روی جاذبها مطابقت خوبی با ایزوترم جذب لانگمویر دارد و یک جذب تکلایه روی سطح همگن را نشان میدهد. لانگمویر دارد و یک جذب تریپ ۳۵۹٫۹ میتوان دراها و مواور استفاده از رابطه جذب لانگمویر با رای POlyaniline-MgFe2O4 و Polyanid

جدول ۲: ثابتهای ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ . Table 2: The values of Langmuir and Freundlich isotherm constants.

| Adsorbent | Langmuir isotherm | | | Freundlich isotherm | | |
|--|-------------------|-------|------------------|---------------------|-------------|-------|
| | \mathbb{R}^2 | Kı | q _{max} | R ² | $K_{\rm f}$ | n |
| Polyaniline - MgFe ₂ O ₄ | 0.9987 | 0.126 | 384.6 | 0.9962 | 75.46 | 2.283 |
| Polyaniline - MnFe ₂ O ₄ | 0.9972 | 0.124 | 357.1 | 0.9931 | 75.23 | 2.428 |
| Polyaniline - NiFe ₂ O ₄ | 0.9981 | 0.110 | 357.1 | 0.9875 | 67.14 | 2.366 |

جدول ۳: مقایسه بیشترین ظرفیت جذب جاذبهای دیگربا جاذبهای سنتز شده برای حذف رنگ قرمز کنگو.

Table 3: Comparison of the maximum adsorption capacity of various adsorbents with synthesized adsorbent in CR dye removal.

| Adsorbent | \mathbf{q}_{\max} | ref | |
|--|---------------------|-----------|--|
| Polyaniline - MgFe ₂ O ₄ | 384.6 | This work | |
| Polyaniline - MnFe ₂ O ₄ | 357.1 | This work | |
| Polyaniline - NiFe ₂ O ₄ | 357.1 | This work | |
| $ZnFe_2O_4$: 1wt %Ce ³⁺ /Carbon fibers composite | 265.20 | [33] | |
| NiFe ₂ O ₄ | 97.10 | [34] | |
| P3ABA/GO/CoFe2O4 nanocomposite | 153.92 | [35] | |
| Polyaniline-zinc titanate (PANI/ZTO) nanocomposite | 64.51 | [36] | |
| Fe ₃ O ₄ /ZnO/PANI | 106.4 | [37] | |
| MnFe ₂ O ₄ | 25.78 | [38] | |



شکل ۱۹: نمودار مدلهای ایزوترم لانگمویر (a) و فروندلیچ (b) برای فرآیند جذب قرمز کنگو روی جاذبها. Figure 19: Langmuir isotherm plots (a) and Freundlich isotherm plots and (b) for adsorption of CR by the adsorbents.

۴_ نتیجه گیری

در این مقاله فریت فلزهای مختلفی از جمله نیکل، منگنز و منیزیم در ابعاد نانو توسط روش همرسوبی و سل- ژل سنتز شد و سپس توسط پلیمری شدن درجا با پلیآنیلین پوشیده شدند. سنتز موفقیت آمیز این نانو کامپوزیت ها توسط روش های متعددی مانند SEM ، EDX ، XRD و FT-IR تایید شد. نانو کامپوزیت های سنتز شده برای حذف قرمز کنگو از محیط های آبی مورد استفاده قرار گرفتند. عوامل متغیر و موثر بر فرآیند حذف از جمله pH محلول، زمان جذب

و مقدار جاذب بهینه شدند. در شرایط بهینه ۱۵ میلی گرم از polyaniline-MnFe2O4 ، polyaniline - MgFe2O4 ، polyaniline-MnFe2O4 و polyaniline-NiFe2O4 توانست در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به ترتیب مدود ۹۰، ۹۸ و ۸۸ درصد از قرمز کنگو با غلظت اولیه m م ۵۰ را مدف کند. هر سه نانوکامپوزیت قدرت بازیابی با اسید کلریدریک ۱ مولار را داشتند و پس از ۴ چرخه بازیابی حدود ۱۷ درصد از کارآیی آنها کاهش یافت. تمام نانوکامپوزیتهای سنتز شده در این پروژه از آزمون حذف قرمز کنگو از نمونههای حقیقی از جمله آب چاه و پساب رنگرزی سربلند بیرون آمدند و نشان دادند که پیچیدگی محتوا

اثر چشمگیری بر کارآیی آنها ندارد. بررسیهای تعادل و سنتیک نشان داد که فرآیند جذب به ترتیب از ایزوترم جذب لانگمویر و مدل سنتیک شبه مرتبه دوم پیروی میکند. بیشترین ظرفیت جذب قرمز کنگو بے ای polyaniline-MnFe₂O4 ،polyaniline- MgFe₂O4 و polyaniline-NiFe2O4 به ترتیب ۳۵۷,۱ (mg.g⁻¹) و ۳۵۷,۱ (mg.g⁻¹) به دست آمد.

۵_ مراجع

هیچگونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

تشكر و قدرداني

بدينوسيله از مسئولان محترم گروه شيمي دانشكده علوم پايه دانشكده فنی و مهندسی گلیایگان و دانشگاه علوم یزشکی آزاد اسلامی تهـران و آزمایشگاههای مربوطه تشکر و قدردانی میشود.

- 1. Ahalya N, Kanamadi RD, Ramachandra TV. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (Cicer arientinum). Electron J Biotechnol. 2005;8:52-56. https://doi.org/10.2225/vol8-issue3-fulltext-10.
- 2. Ramachandra TV. Spatial analysis and characterization of lentic ecosystems: a case study of Varthur Lake Bangalore. Int J Ecol Dev. 2008;9:39-56.
- 3. Suehara K, Kawamoto Y, Fujii E, Kohda J, NakanoY, Yano T. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. J Biosci Bioeng. 2005;100:437-42. https://doi.org/10.1263/jbb.100.437.
- 4. Muthukumar M, Selvakumar N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. Dyes Pigm. 2004;62:221-28. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.11.002.
- 5. Du Z, Deng S, Bei Y, Huang Q, Wang B. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents-A review. J Hazard Mater. 2014: 274:443-

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.038.

Randtke SJ. Organic contaminant removal by coagulation and 6. related process combinations. J Am Water Works Assoc. 1998;80:40-56.

https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1988.tb03037.x

- 7. Parsazadeh N, Yousefi F, Ghaedi M, Karimi R, Borosan F. Optimization of Disulphine Blue Dye Adsorption Process on ZnO-Cr Loaded on Activated Carbon Using Response Surface Methodology and Modeling by Means of Artificial Neural Network. Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran. 2018;37:37-54. [In Persian]
- 8. Purkait MK, Maiti A, Dasgupta S, De S. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. J Hazard Mater 2007;145:287-95. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.021
- 9. Li Y, Lu L, Li X, Chen D, Ma L, Liu R. Fabrication of Magnetic NiFe2O4 Nanorods and Their Removal Performances of Congo Red. J Nanosci Nanotechnol. 2016;16:6131-38. https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10842
- 10. You L, Huang C, Lu F, Wang A, Liu X, Zhang Q. Facile synthesis of high performance porous magnetic chitosanpolyethylenimine polymer composite for Congo red removal. Int J Biol Macromol. 2018;107:1620-28. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.025
- 11. Li Y, Lu L, Li X, Chen D, Ma L, Liu R. Fabrication of Magnetic NiFe2O4 Nanorods and Their Removal Performances of Congo Red. J Nanosci Nanotechnol.

2016;16:6131-88.

https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10842

12. He A, Lu R, Wang Y, Xiang J, Li Y, He D. Adsorption Characteristic of Congo Red Onto Magnetic MgFe2O4 Nanoparticles Prepared via the Solution Combustion and Gel Calcination Process. J Nanosci Nanotechnol. 2017;17:3967-74.

https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13091

13. He D, Yu O, Liu Y, Liu X, Li Y, Liu R, Removal of Congo Red by Magnetic MnFe₂O₄ Nanosheets Prepared via a Facile Combustion Process. J Nanosci Nanotechnol. 2019;19:2702-09.

http://doi.org/10.1166/jnn.2019.15825

14. Yang H, Han N, Lin Y, Kang P, Zhang G, Wang J. Synthesis and microwave absorbing properties of polyaniline/ CoFe2O4/ Ba0.4Sr0.6TiO3 composites. J Mater Sci Mater Electron. 2016;27:10849-54.

https://doi.org/10.1007/s10854-016-5193-y

- 15. Kharazi P. Rahimi R. Rabbani M. Copper ferrite-polyaniline nanocomposite: Structural, thermal, magnetic and dye adsorption properties. Solid State Sci. 2019;93:95-100.
- 16. Dasa P, Nisaa S, Debnatha A, Sahab B. Enhanced adsorptive removal of toxic anionic dye by novel magnetic polymeric nanocomposite: optimization of process parameters. Dispers Sci Technol. 2022;43:880-95.
- 17. Gabal MA, Al-Juaid AA, El-Rashed S, Hussein MA, Al-Angari YM, Saeed A. Structural, Thermal, Magnetic and Electrical Properties of Polyaniline/CoFe2O4 Nano-Composites with Special Reference to the Dye Removal Capability. J Inorg Organomet Polym. 2019;29:2197-213
- 18. Mu B, Tang J, Zhang L, Wang A. Preparation, Characterization and Application on Dye Adsorption of a Well-Defined Two-Dimensional Superparamagnetic Clay/ Polyaniline/Fe₃O₄ Nanocomposite. Appl Clay Sci. 2016;132:7-16.
- 19. Khairy M. Synthesis, characterization, magnetic and electrical properties of polyaniline/NiFe2O4 nanocomposite. Synth Met. 2014;189:34-41.

https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.12.022

20. Khafagy RM, Synthesis, characterization, magnetic and electrical properties of the novel conductive and magnetic Polyaniline/MgFe₂O₄ nanocomposite having the core-shell structure. J Alloys Compd. 2011;509:9849-57. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.008

21. Malakootikhah J, Rezayan AH, Negahdari B, Nasseri S, Rastegar H. Porous MnFe₂O₄@SiO₂ magnetic glycopolymer: A multivalent nanostructure for efficient removal of bacteria from aqueous solution. Ecotoxicol. Environ Saf. 2018;166:277-84.

https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.086

22. Yang H, Han N, Lin Y, Kang P, Zhang G, Wang J. Synthesis and microwave absorbing properties of polyaniline/ CoFe₂O₄/Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ composites. J Mater Sci Mater Electron. 2016;27:10849–54.

https://doi.org/10.1007/s10854-016-5193-y

- 23. Mallakpour S, Lormahdiabadi M. Removal of the Anionic Dye Congo Red from an Aqueous Solution Using a Crosslinked Poly(vinyl alcohol)-ZnO-Vitamin M Nanocomposite Film: A Study of the Recent Concerns about Nonlinear and Linear Forms of Isotherms and Kinetics. Langmuir. 2022;38:4065–76.
 - https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00091
- 24. Si J, Zhang S, Liu X, Fang K. Flower-Shaped Ni/Co MOF with the Highest Adsorption Capacity for Reactive Dyes. Langmuir. 2022;38:6004–12.

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00184

- 25. Pradeep A, Priyadharsini P, Chandrasekaran G. Sol- gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe₂O₄ and XRD, FTIR and VSM study. J. Magn. Magn. Mater. 2008;320:2774-79. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.06.012
- 26. Zehang Z, Zhang X, Lu C, Lana L, Yuan G. Polyanilinedecorated cellulose aerogel nanocomposite with strong interfacial adhesion and enhanced photocatalytic activity. RSC Advances. 2014;4:8966-72. https://doi.org/10.1039/C3RA46441E
- 27. Hou X, Feng J, Xu X, Zhang M. Synthesis and characterizations of spinel MnFe₂O₄ nanorod by seed–hydrothermal route. J. Alloys Compd. 2010; 491:258-63. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.029
- Sivakumar P, Ramesh R, Ramanand A, Ponnusamy S, Muthamizhchelvan C. Synthesis, Studies and Growth Mechanism of Ferromagnetic NiFe₂O₄ Nanosheet. Appl Surf Sci. 2012; 258:6648-52.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.099

29. Bagherzadeh M, Zare M, Salemnoush T, Özkar S, Akbayrak S. Immobilization of dioxomolybdenum(VI) complex bearing salicylidene 2-picoloyl hydrazone on chloropropyl functionalized SBA-15: A highly active, selective and reusable catalyst in olefin epoxidation. Appl Catal A: Gen. 2014; 475:55-62.

https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.020

30. Tanzifi M, Yaraki MT, Kiadehi AD, Hosseini SH, Olazar M, Bhati AK. Adsorption of Amido Black 10B from aqueous solution using polyaniline/SiO₂ nanocomposite: Experimental investigation and artificial neural network modeling. Colloids Interface Sci Commun. 2018;510:246-61. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.055

- 31. Purwajanti S, Zhang H, Huang X, Song H, Yang Y, Zhang J. et al. Mesoporous Magnesium Oxide Hollow Spheres as Superior Arsenite Adsorbent: Synthesis and Adsorption Behaviour. ACS Appl Mater Interfaces. 2016;38:25306-12. https://doi.org/10.1021/acsami.6b08322
- 32. Nasar A, Mashkoor F. Application of polyaniline-based adsorbents for dye removal from water and wastewater-a review. Environ Sci Pollut. Res. 2019:26:5333-56. https://doi.org/10.1007/s11356-018-3990-v
- 33. Habibi MK, Rafiaei SM, Alhaji A, Zare M. Synthesis of ZnFe₂O₄: 1 wt % Ce³⁺/Carbon fibers composite and investigation of its adsorption characteristic to remove Congo red dye from aqueous solutions. J Alloys Compd. 2021;890:161901-12.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161901

34. Wang L, Li J, Wang Y, Zhao L, Jiang Q. Adsorption capability for Congo red on nanocrystalline MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites. J Chem Eng. 2012;181-182:72-79.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.088

- 35. Babakir BAM, Abd Ali LI, Ismail HK. Rapid removal of anionic organic dye from contaminated water using a poly(3aminobenzoic acid/grapheme oxide/cobalt ferrite) nanocomposite low-cost adsorbent via adsorption techniques. Arab J Chem. 2022;15:104318-41. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104318
- 36. Singh S, Perween S, Ranjan A. Dramatic enhancement in adsorption of congo red dye in polymer-nanoparticle composite of polyaniline-zinc titanate. J Environ Chem Eng. 2021;9:105149-70.

https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105149

- 37. Zare N, Kojoori RK, Abdolmohammadi S, Sadegh-Samiei S. Ultrasonic-assisted synthesis of highly effective visible light Fe₃O₄ /ZnO/PANI nanocomposite: Thoroughly kinetics and thermodynamic investigations on the Congo red dye decomposition. J Mol Struct. 2022; (1250): 131903-131924. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131903
- 38. Yang L, Zhang Y, Liu X, Jiang X, Zhang Z, Zhang T. et al. The investigation of synergistic and competitive interaction between dye Congo red and methyl blue on magnetic MnFe₂O₄. J Chem Eng. 2014;246:88–96.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.044.

How to cite this article:

Zare M, Adibian E, Ghasemi E, Ashouri F. Synthesis, Characterization, Adsorptive Properties of Polyaniline@MFe₂O₄ (M: Mg, Mn, Ni) Magnetic Nanocomposites. J Color Sci Tech. 2023;17(2):93-110. DOR:20.1001.1.17358779.1402.17.2.1.2. [In Persian].