

Journal of Water and Wastewater, Vol. 30, No.3, pp: 61-72

# Study on Polyaniline-tin(II) Molybdophosphate Nanocomposite Efficiency on Removal of Reactive Orange 122 Dye from Aqueous Solutions

M. Beheshtikya<sup>1</sup>, P. Gharbani<sup>2</sup>

1. MSc Student, Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran
2. Assoc. Prof., Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran  
(Corresponding Author) P-gharabani@iau-abhar.ac.ir

(Received Sep. 26, 2017 Accepted May 29, 2018)

#### To cite this article :

Beheshtikya, M., Gharbani, P., 2019, "Study on polyaniline-tin(II) molybdophosphate nanocomposite efficiency on removal of reactive orange 122 dye from aqueous solutions." Journal of Water and Wastewater, 30(3), 61-72. Doi: 10.22093/wwj.2018.99450.2498. (In Persian)

#### Abstract

In the last few years, color removal from textile industries has been given much attention because of its potential toxicity and visibility problem. There have been various promising techniques for the removal of dyes. Adsorption is one of the most popular, effective and economic methods. Nanocomposite of polyaniline-molybdophosphatetin (II) was synthesized by polyaniline and molybdophosphatetin (II) via simple and easy method and was characterize by FTIR, XRD, FESEM, TEM, BET and EDS. Then, the efficiency of synthesized nanocomposite was investigated on the removal of Reactive Orange 122 dye. FESEM and XRD data reveled that the size of nanocomposite was 80 nm and its structure was amorphose. As results, dye adsorption onto nanocomposite was reached to equilibrium at 40 min. Also, its removal increased by increasing of nanocomposite dosage and decreasing of pH and dye concentration. Isotherm adsorption studied cionfirmed the Reactive Orange 122 dye adsorption onto polyaniline-molybdophosphatetin (II) was obeyed Langmuier isotherm and the maximum adsorption capacity for removal of Reactive Orange 122 dye by polyaniline-molybdophosphatetin (II) was obtained about 47.42 mg/g. The maximum removal of Reactive Orange 122 dye (87.56%) by polyaniline-molybdophosphatetin (II) was obtained at pH =2, 0.1 g/250ml of nanocomposite, and 50 mg/L of dye concentration.

**Keywords:** Nanocomposite, Langmuier, Tin, Reactive Orange 122.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۳، صفحه: ۶۱-۷۲

## بررسی کارایی نانوکامپوزیت پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) در حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ از محلول های آبی

مریم بهشتی کیا<sup>۱</sup>، پروین غربانی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، واحد اهر،

دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

۲- دانشیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، واحد اهر،

دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

P-gharabani@iau-abhar.ac.ir (نویسنده مسئول)

پذیرش ۹۷/۳/۸

(دریافت ۹۶۷/۴)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

بهشتی کیا، م.، غربانی، پ.، ۱۳۹۸، "بررسی کارایی نانوکامپوزیت پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) در حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ از محلول های آبی" مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۳)، ۶۱-۷۲. Doi: 10.22093/wwj.2018.99450.2498

### چکیده

در سال های اخیر توجه زیادی بر روی حذف رنگ از پساب های صنایع نساجی صورت گرفته است که نه تنها به دلیل سمیت این پساب ها بلکه به دلیل ظاهر ناخوشایندی است که به پساب می دهند. روش های مختلفی برای حذف رنگ مورد استفاده قرار گرفته است. یکی از رایج ترین روش های مؤثر و ارزان قیمت، فرایند جذب سطحی است. در این پژوهش نانوکامپوزیت پلی آنیلین-مولیبدوفسفات قلع (II) به روش ساده و مقرون به صرفه ای سنتز شد. برای شناسایی نانوکامپوزیت سنتز شده از آنالیزهای دستگاهی FT-IR، XRD، EDS، BET، TEM و FESEM استفاده شد. سپس کارایی نانوکامپوزیت تهیه شده در حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بررسی شد. نتایج حاصل از SEM نشان داد که اندازه ذرات در حدود ۸۰ نانومتر بوده و ساختار آن با توجه به طیف XRD به حالت آمورف است. نتایج نشان داد که فرایند جذب در ۴۰ دقیقه به تعادل می رسد و مقدار حذف با افزایش دز جاذب افزایش و با افزایش غلظت رنگزا و pH کاهش می یابد. مطابق نتایج ایزوترم جذب سطحی، جذب رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی نانوکامپوزیت پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع II از ایزوترم لانگمیر تبعیت می کند و حداکثر ظرفیت جذب رنگزا توسط ۴۷/۴۲ میلی گرم بر گرم به دست آمد. نتایج آزمایش ها نشان داد که ۰/۱ گرم از نانوکامپوزیت قادر به حذف ۸۷/۵۶ درصد از رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر و در pH برابر ۲ است.

**واژه های کلیدی:** نانوکامپوزیت، لانگمیر، قلع، راکتیو نارنجی ۱۲۲

### ۱- مقدمه

(al., 2016). با توجه به مقدار بالای مصرف آب و تولید مقدار قابل توجهی از پساب حاوی رنگ های مختلف، تصفیه این آلاینده ضروری است (Ghorban et al., 2017). مواد رنگزا عمدتاً بر اساس گروه های کروموفوری طبقه بندی

آلاینده های مختلفی اعم از ترکیبات آلی و معدنی موجب ایجاد آلودگی آب می شوند. رنگ ها گروهی از مواد آلی پیچیده هستند که در نتیجه مراحل مختلف رنگرزی در صنایع نساجی به محیط زیست وارد می شوند (Noroozi et al., 2007, Seid-Mohammadi et al., 2007).



اخیراً نانوکامپوزیت‌های آلی- معدنی، اغلب با ترکیب پلیمرهای مصنوعی با ذرات معدنی و یا با اضافه کردن نانوذرات اصلاح شده به شبکه پلیمر به دلیل خواص مکانیکی بهبود یافته، به عنوان جاذب‌های سطحی مورد توجه قرار گرفته‌اند (Khan and Shaheen 2013)

نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از نانوذرات معدنی و پلیمرهای آلی، طبقه جدیدی از مواد هستند که عملکرد بهبود یافته‌ای در مقایسه با ذرات میکرو از خود نشان می‌دهند. (Sharma et al., 2014)

از این رو، اصلاح سطحی نانوذرات معدنی، به دلیل یکنواختی بسیار خوب و سطح مشترک اصلاح شده بین نانوذرات و شبکه پلیمری، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. پلی آنیلین به دلیل سنتز آسان، پایداری محیطی و حرارتی نسبتاً مناسب، رسانایی الکتریکی بالا، ارزانی مومر (Agarwal et al., 2018) و کاربردهای فراوان از جمله در باتری‌های قابل شارژ (Sathiyana et al., 2006), rayanan et al., 2006), محافظت از خوردگی فلزات (Meroufel et al., 2008, Yagan et al., 2007, Grgur et al., 2006) و سنسورهای شیمیایی- بیوشیمیایی (Barbero et al., 1994, Ali et al., 2007) توجه بیشتری به خود جلب کرده است. تاکنون نانو کامپوزیت‌های مختلفی از پلی آنیلین با اکسیدهای فلزی/ غیر فلزی سنتز شده و کارایی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. (Semagne et al., 2016)

هدف از این پژوهش سنتز نانو کامپوزیت پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) (PAMPT)، شناسایی نانو کامپوزیت سنتز شده و بررسی کارایی آن به عنوان جاذب در حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ (RO122) است. در این پژوهش، تأثیر فاکتورهای مختلف نظیر زمان تماس، pH اولیه، غلظت اولیه رنگزا و دز جاذب بر روی میزان جذب مطالعه شد. همچنین از مدل‌های جذب لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای آنالیز معادله جذب استفاده شد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

رنگزا راکتیو نارنجی ۱۲۲ از شرکت آرتا ارسباران اردبیل، آنیلین

می‌شوند (Saadatjou et al., 2009). رنگزاهای آزو در حدود ۵۰ تا ۶۰ درصد رنگ‌های تولیدی در جهان را تشکیل می‌دهند (Karadag et al., 2007). وجود رنگزاهای آلی دارای گروه‌های آزو در پساب، علاوه بر این که رنگ نامطلوبی به آب می‌دهند، به دلیل داشتن گروه‌های آزو در ساختمان آروماتیکی در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و با حضور در پساب، اکسیژن محلول در آب را کاهش داده و موجب فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی می‌شوند (Daneshvar et al., 2006)، به همین دلیل لذا تخلیه پساب حاوی این رنگزها به منابع آبی موجب اختلال در زندگی آبزیان و مسموم شدن آنها می‌شود (Yazdanbakhsh et al., 2015).

رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ (شکل ۱) یک رنگ آنیونی با فرمول شیمیایی  $C_{31}H_{20}ClN_7O_{16}S_5.4Na$  است که به وفور در صنایع نساجی برای رنگرزی استفاده می‌شود و به دلیل وجود نیتروژن در ساختار آن خطرناک و سرطان‌زا است. (Saeed et al., 2015)

تاکنون از روش‌های مختلفی همچون بیوجذب (Saeed et al., 2015, Rasoulifard et al., 2010)، الترافیلتراسیون (Puasa et al., 2012)، از ناسیون (Mário et al., 2009) اکسیداسیون پیشرفته (Riera-Torres and Gutiérrez, 2010) و جذب سطحی (Gharekhani, 2016) برای حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ استفاده شده است. از این میان، فرایند جذب سطحی به دلیل سادگی و ارزان بودن مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. همچنین از پوست میوه تراپایسپینوزا<sup>۱</sup> (Saeed et al., 2015)، کیتوزان (Rasoulifard et al., 2010) و پودر قارچ کپک سبز (Ilhan et al., 2008) به عنوان جاذب برای حذف این رنگزا استفاده شده است.

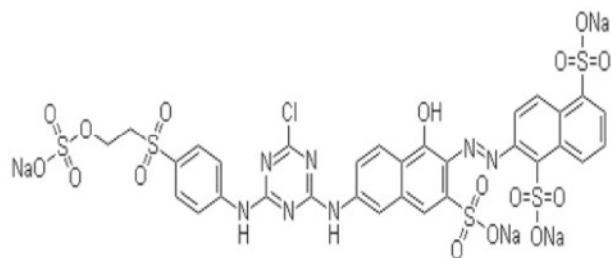


Fig. 1. Structure of Reactive Orange 122 dye

شکل ۱- ساختار رنگزا راکتیو نارنجی ۱۲۲

<sup>1</sup> Trapa bispinosa's



جذب نمونه‌ها بعد از صاف کردن با استفاده از دستگاه اسپکتوفتومتر UV-Vis ثبت شد. برای تعیین درصد رنگزا راکتیو نارنجی ۱۲۲ حذف شده از معادله ۱ استفاده شد

$$\text{Removal}(\%) = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله

$A_0$  و  $A_t$  به ترتیب جذب اولیه و جذب در زمان  $t$  است. همچنین مقدار رنگزا راکتیو نارنجی ۱۲۲ جذب شده بر روی سطح جاذب (mg/g) در زمان تعادل ( $q_e$ ) از معادله ۲ محاسبه شد

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

که در این معادله

$C_0$ ،  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی محلول بر حسب میلی‌گرم در لیتر می‌باشند.  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر و  $m$  وزن جاذب بر حسب گرم است.

### ۲-۳-۱- ایزوترم‌های جذب سطحی

ایزوترم‌های جذبی معادلات ریاضی هستند که برای تعیین مقدار ماده جذب شده بر روی سطح جاذب در دمای پایین به کار می‌روند. متداول‌ترین ایزوترم‌های مورد استفاده ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین می‌باشند که معادلات آنها به ترتیب در زیر آورده شده است

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (5)$$

که در این معادلات

$q_e$  مقدار جذب در واحد جرم جاذب در حال تعادل بر حسب میلی‌گرم بر گرم و  $q_m$  مقدار ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب برای تکمیل پوشش تک لایه‌ای یا حداکثر ظرفیت جذبی

از شرکت دای جونگ اکشور کره، آمونیوم پر سولفات از شرکت شارلو اکشور اسپانیا، کلرید قلع (II)، اسید فسفریک، اسید نیتریک و سدیم مولیبدات از شرکت مرک<sup>۳</sup> آلمان خریداری شدند.

### ۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II)

برای تهیه نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II)، مقدار مساوی از کلرید قلع (II) ۰/۲ مولار، اسید فسفریک ۰/۱ مولار و سدیم مولیبدات ۰/۱ مولار تهیه شده و به داخل یک بشر ۱۰۰۰ سی‌سی که روی همزن قرار داشت، اضافه شد. با افزوده شدن اسید فسفریک به کلرید قلع (II)، رنگ محلول سفید و با اضافه شدن سدیم مولیبدات رنگ محلول لیمویی کدر شد. سپس ژل پلی‌آنیلین تهیه شده (Gharbani, 2017) به آرامی به محلول اضافه شد. رنگ ترکیب در یک لحظه سرمه‌ای و بعد به یشمی تبدیل شد. ترکیب ابتدا یک ساعت روی همزن و بعد به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق و به حالت ساکن قرار گرفت. بعد از یک شبانه روز محلول با قیف بوختر صاف شد و بعد از چندین بار شستشو با آب مقطر، در آن در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد. مواد خشک شده با هاون خرد شده و با اسید نیتریک ۰/۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت روی شیکر با سرعت ۱۵۰ rpm در تماس قرار داده شد. محلول مجدداً صاف شده و تا زمانی که pH زیر صافی خنثی شود با آب مقطر شستشو داده شد و در آن در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد.

### ۲-۳- جذب سطحی

آزمایش‌های جذب سطحی راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی نانو کامپوزیت سنتز شده به روش ناپیوسته انجام شد. تغییرات غلظت راکتیو نارنجی ۱۲۲ در طول زمان نسبت به پارامترهای مختلف نظیر مقدار جاذب، غلظت راکتیو نارنجی ۱۲۲، pH محلول و زمان تماس مورد ارزیابی قرار گرفت. در هر آزمایش مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر از محلول رنگ راکتیو نارنجی ۱۲۲ در ارلن مایر ۵۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد. بعد از اضافه نمودن مقدار مناسبی از جاذب، محلول هم زده شد و بعد از مدت زمان مشخص نمونه برداری انجام گرفت. برای تنظیم pH محلول از NaOH و HCl استفاده شد.

<sup>1</sup> Dae Jung

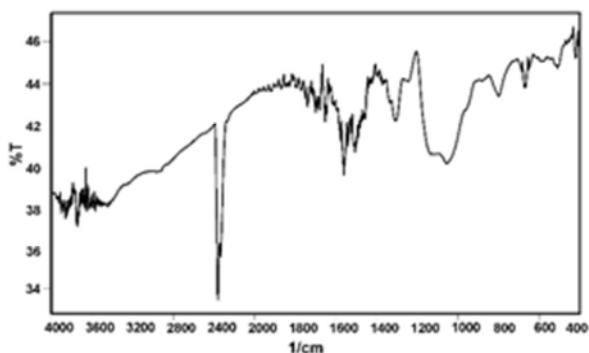
<sup>2</sup> Scharlau

<sup>3</sup> Merck

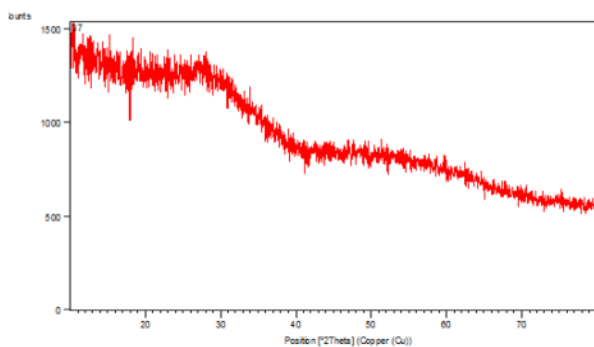


$\text{HPO}_4^{2-}$  و  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  است که حضور کششی گروه پیوند P=O را نشان می‌دهد. پیک در ناحیه  $890\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور گروه مولیبدات است. ارتعاشات پیوند Sn-O هم در ناحیه  $511\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود (Thakkar and Chudasama, 2009, Slade et al., 1997).

شکل ۳ طیف XRD نانو کامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهد. الگوی پراش اشعه ایکس طیف‌های بسیار ضعیفی در یک محدوده کم نشان می‌دهد که تأیید کننده طبیعت آمورف نانو کامپوزیت می‌باشد. اما به هر حال حضور برخی پیک‌ها با شدت کم در  $51^\circ$ ،  $27^\circ = 2\theta$  تشکیل برخی کریستال‌ها در مقادیر بسیار کم را نشان می‌دهد.



**Fig. 2.** FTIR of polyaniline-tin(II) molybdophosphate  
شکل ۲- طیف FTIR پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II)



**Fig. 3.** XRD of polyaniline-tin(II) molybdophosphate  
شکل ۳- طیف XRD پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II)

برای بررسی مورفولوژی نانو کامپوزیت سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> با نشر میدانی استفاده شد. همانطور که در شکل ۴ دیده می‌شود متوسط اندازه ذرات کامپوزیت سنتز

جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم است.  $K_L$  ثابت تعادل جذب سطحی لانگمیر بر حسب لیتر بر میلی‌گرم،  $K_F$  و  $1/n$  ثابت‌های ایزوترم فروندلیچ هستند.  $K_F$  ظرفیت جذب سطحی بر حسب  $(\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/2}$  و  $n$  تمایل به جذب سطحی را نشان می‌دهد.  $B_1=RT/b$  ثابتی است که به گرمای جذب سطحی بستگی دارد و  $K_T$  ثابت پیوند تعادلی و یا ثابت ایزوترم تمکین بر حسب لیتر بر گرم است (Gulnaz et al., 2006).

## ۲-۴- آنالیز

برای آنالیز نمونه‌ها از اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل DR5000- از شرکت هچ آمریکا، دستگاه طیف‌سنج پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Panalytical x pert pro، دستگاه FESEM مدل FESEM: Zeiss Model Sigma VP و برای EDS از نرم‌افزار Dxford instruments استفاده شد. برای آنالیز BET از مدل FEI Tecnai™ و برای آنالیز TEM از دستگاه Quanta Chrome Transmission Electron Microscopes استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- شناسایی نانو کامپوزیت سنتز شده

طیف FTIR پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف پهن مشاهده شده در ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش متقارن و نامتقارن گروه‌های OH- و طیف ناحیه  $1620\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند H-O-H مولکول‌های آب است. طیف حاصل در  $1550\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C حلقه بنزوئید و کینوئیدی و طیف  $1479\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند C=C آروماتیک است. طیف موجود در  $1390\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور (POH)  $\Delta$  است. این پیوندها حضور ساختار گروه‌های هیدروکسیل جایگاه‌های تبادل را تعیین می‌کنند. پیوند دیده شده در  $1303\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N آروماتیک باشد. این پیوند نشان می‌دهد که پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) دارای مقدار قابل توجهی از آنیلین است. ارتعاش پیوند C=N-C در پلی آنیلین، جذبی در حدود  $1114\text{ cm}^{-1}$  دارد. پیک پهن در  $1053\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حضور  $\text{PO}_4^{3-}$

<sup>2</sup> Scanning Electron Microscope (SEM)

<sup>1</sup> HACH



شکل ۵ تصاویر نانوکامپوزیت سنتز شده را در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. مطابق شکل نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) کاملاً متخلخل است و لذا ظرفیت زیادی به‌عنوان جاذب خواهد داشت. برای اندازه‌گیری دقیق مساحت سطح از آنالیز BET استفاده شد. مطابق نتایج مساحت سطح جاذب سنتز شده ۱۹/۴۹ مترمربع بر گرم به‌دست آمد.

شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر است که تأییدی بر سنتز نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) است. برای بررسی بیشتر نانوکامپوزیت مورد نظر طیف EDS آن در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود مطابق طیف EDS نانوکامپوزیت سنتز شده شامل عناصر کربن، نیتروژن، مولیبدن و قلع است و ناخالصی دیگری در آن دیده نمی‌شود که تأییدی بر خلوص پلی‌آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) سنتز شده است.

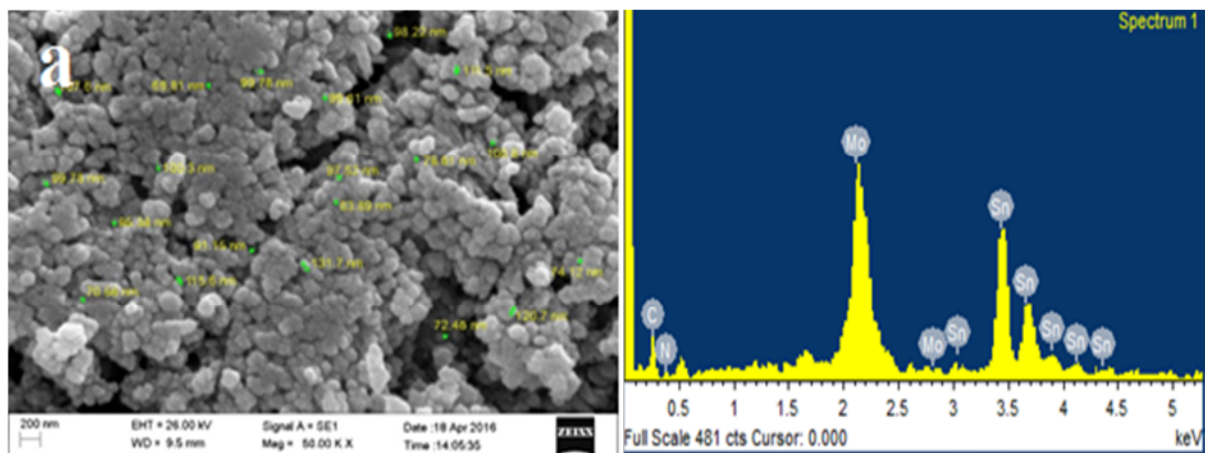


Fig. 4. FESEM & EDS of polyaniline-tin(II)molybdophosphate  
شکل ۴- تصویر FESEM و EDS پلی‌آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II)

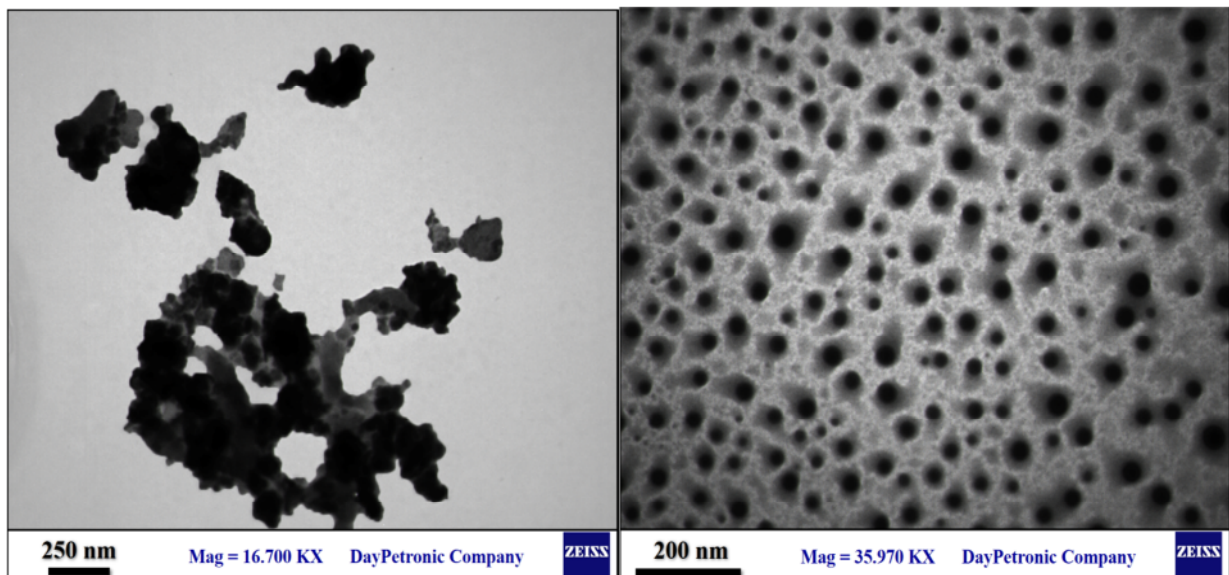


Fig. 5. TEM Images of polyaniline-tin(II)molybdophosphate  
شکل ۵- تصاویر TEM پلی‌آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II)

با توجه به شکل ۶، جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی پلی آنیلین مولیبدو فسفات قلع (II) بعد از ۴۰ دقیقه به تعادل رسید. لذا زمان ۴۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در نظر گرفته شد. رسولی فرد و همکاران نیز گزارش کرده‌اند که سرعت جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی جاذب زیست پلیمری کیتوزان در لحظات اولیه بالا بوده و در ۲۰ دقیقه نخست به حالت تعادل می‌رسد (Rasoulifard et al., 2010). جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی پوست میوه *Trapa bispinosa's* نیز در لحظات اولیه سریع و بعد از ۱۲۰ دقیقه به حالت تعادل می‌رسد (Saeed et al., 2015).

### ۳-۳- اثر pH

به منظور بررسی اثر pH محلول در میزان جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲، محلول‌هایی با pH برابر ۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲ تهیه شد. مطابق شکل ۷ با افزایش pH محلول، درصد حذف رنگزا کاهش می‌یابد و به نقطه صفر بار نانو کامپوزیت سنتز شده بر می‌گردد. نقطه صفر بار پلی آنیلین مولیبدو فسفات قلع (II) در حدود ۴/۸ می‌باشد (Gharbani, 2017). نقطه صفر بار نقطه‌ای است که بارهای سطحی در این نقطه روی سطح ماده مورد نظر صفر است. یعنی قبل از این نقطه، بار سطحی روی ترکیب مورد نظر مثبت و بعد از آن منفی است. در واقع چنین می‌توان بیان کرد که پلی آنیلین مولیبدو فسفات قلع (II) در pH برابر ۴/۸ بدون بار، در pH < ۴/۸ دارای بار سطحی مثبت و در pH > ۴/۸ دارای بار سطحی منفی است. دلیل افزایش جذب رنگزا بر روی پلی آنیلین مولیبدو فسفات قلع (II) در pH های اسیدی این است که رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ یک رنگ آنیونی است. بنابراین در آب بار منفی دارد. جاذبه الکترواستاتیک قوی بین رنگ آنیونی و جاذب دارای بار مثبت در pH های اسیدی دلیل افزایش میزان جذب رنگزا است.

از طرفی در pH های بالاتر، پلی آنیلین مولیبدو فسفات قلع (II) بار منفی به خود می‌گیرد (به علت نقطه صفر بار) و به علت دافعه بین جاذب و جذب شونده دارای بار منفی، درصد حذف کاهش می‌یابد (Saeed et al., 2015). حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ با جاذب قارچ کپک سبز خشک شده بیشترین میزان حذف را در

### ۳-۲- آزمایش‌های جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی پلی آنیلین مولیبدو فسفات قلع (II)

برای مطالعه اثر مدت زمان تماس و دز جاذب در میزان جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲، آزمایش‌ها در پنج مقدار مختلف از کامپوزیت سنتز شده (۰/۰۲، ۰/۰۴، ۰/۰۶، ۰/۰۸، ۰/۱ گرم) و ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول راکتیو نارنجی ۱۲۲ با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شد. با توجه به شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش میزان دز جاذب، جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی پلی آنیلین مولیبدو فسفات قلع (II) افزایش می‌یابد. دلیل این افزایش را می‌توان چنین بیان کرد که با افزایش میزان ذرات جاذب از ۰/۰۲ به ۰/۱ گرم در ۲۵۰ میلی‌لیتر، تعداد جایگاه‌های فعال موجود بر روی نانو ذرات و در نتیجه سطح تماس افزایش یافته (Auta and Hameed, 2011) و درصد جذب سطحی رنگزا بالا می‌رود. مطالعه جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی جاذب زیست پلیمری کیتوزان نیز چنین نتیجه‌ای را نشان داده است (Rasoulifard et al., 2010). از طرفی در همه دزها میزان جذب ابتدا رشد سریعی داشت و سپس کندتر شد. در واقع در لحظات اولیه تعداد جایگاه‌های در دسترس نانو ذرات بسیار زیاد است، اما به تدریج و با گذشت زمان، مکان‌های جذب سطحی اشباع شده و سرعت جذب کاهش می‌یابد (Mehrizad and Gharbani, 2016).

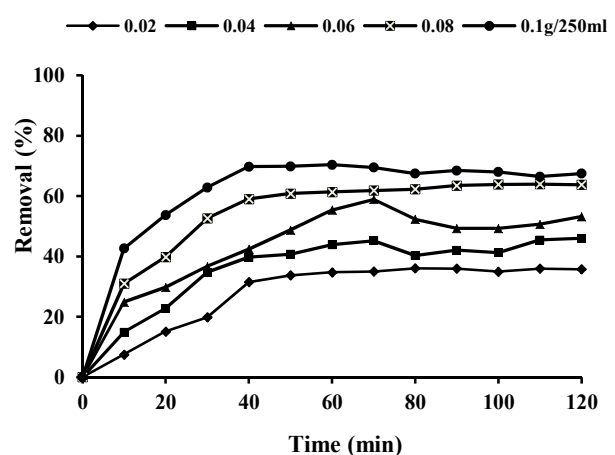
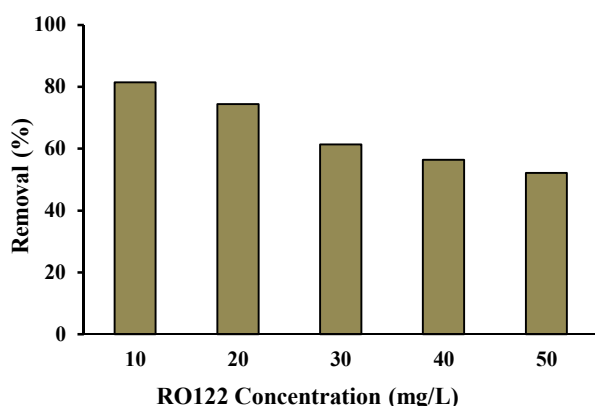


Fig. 6. The effect of dosage & contact time [RO 122]<sub>0</sub>=50 mg/L; pH=5.9; T= 25±2°C

شکل ۶- اثر دز جاذب و مدت زمان تماس

[RO 122]<sub>0</sub>=50 mg/L و pH=5.9, T= 25±2°C





**Fig. 8.** The effect of Reactive Orange 122 dyes concentration

[PAMPT]<sub>0</sub> = 0.1g/250mL, pH=5.9, T=25±2 °C

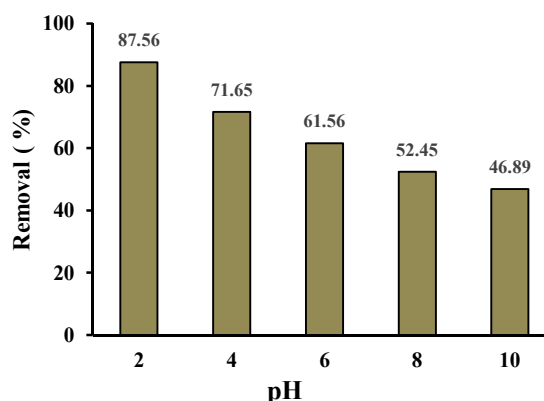
شکل ۸- تأثیر غلظت اولیه رنگزا راکتیو نارنجی ۱۲۲

[PAMPT]<sub>0</sub> = 0.1g/250mL و pH=5.9, T=25±2 °C

### ۳-۵- ایزوترم های جذب سطحی

به منظور بررسی ایزوترم های جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II)، محلول هایی با غلظت اولیه مختلف از راکتیو نارنجی ۱۲۲ در pH ثابت ۵/۹ و مقدار مشخص ثابتی از جاذب، تهیه و در لحظه تعادلی ۴۰ دقیقه مقدار جذب ثبت شد.

نتایج نمودارهای غیر خطی جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ روی پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) در شکل ۹ نشان داده شده است. در جدول ۱ نیز ضرایب ثابت و همبستگی ایزوترم های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین آورده شده است. مطابق شکل ۹ و جدول ۱، به علت ضریب همبستگی بالای ایزوترم لانگمیر (R<sup>2</sup>=۰/۹۸۴)، جذب سطحی رنگزا بر روی پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) از ایزوترم لانگمیر تبعیت می کند و بنابراین عملکرد جداسازی آن به صورت تک لایه است. در مدل لانگمیر فرض بر این است که یک لایه از مولکول های ماده حل شده جذب جاذب می شود و در تمامی سطوح جاذب مقدار انرژی جذب یکسان و پیوندهای جذب برگشت پذیر است. پارامتر q<sub>m</sub> در ایزوترم لانگمیر نشان دهنده حداکثر ظرفیت جاذب برای جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ در سطح خود است که در این پژوهش مطابق جدول ۱ برابر با ۴۷/۴۲ میلی گرم بر گرم به دست آمد. جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی پوست میوه



**Fig. 7.** The effect of pH

[PAMPT]<sub>0</sub> = 0.1g/250mL, pH=5.9, T=25±2 °C

شکل ۷- اثر pH

[PAMPT]<sub>0</sub> = 0.1g/250mL و pH=5.9, T=25±2 °C

pH های اسیدی نشان داده است که به دلیل جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب با بار مثبت و رنگزا با بار منفی بوده است (Ilhan et al., 2008). مطالعه اثر pH در حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ با فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> نشان داد که حداکثر میزان حذف در محیط های خنثی رخ می دهد (Naderi et al., 2016). درصد حذف با جاذب کیتوزان نیز در محیط های خنثی بالاترین میزان حذف را نشان داد (Rasoulifard et al., 2010).

### ۳-۴- اثر غلظت اولیه رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲

برای بررسی اثر غلظت های مختلف رنگزا در فرایند جذب، غلظت رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ در مقادیر ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تنظیم شد.

شکل ۸ نشان می دهد که بیشترین میزان حذف رنگزا در غلظت های پایین تر اتفاق می افتد و در غلظت های بالا به علت ثابت ماندن مقدار جاذب، ظرفیت جذب و در نتیجه میزان حذف کم شده است. در واقع علت اصلی کاهش میزان حذف رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ با افزایش غلظت آن را می توان به پر شدن جایگاه های فعال روی PAMPT نسبت داد (Gulnaz et al., 2006).

رسولی فرد و همکاران نیز مشاهده کرده اند که با افزایش غلظت اولیه رنگزا، درصد جذب آن بر روی کیتوزان کاهش می یابد (Rasoulifard et al., 2010).



تراپا بیسپینوسا نیز از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند (Saeed et al., 2015)

برای مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲، جاذب‌های مورد استفاده و ظرفیت جذب آنها در جدول ۲ خلاصه شده است. با مقایسه ظرفیت جذب در ایزوترم لانگمیر مشاهده می‌شود که قارچ کپک سبز خشک شده، پوست، دانه و میوه تراپا بیسپینوسا ظرفیت جذب بالایی در جذب رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ دارند. در مقایسه پلی‌وینیل‌الکل - آلژینات و پلی‌آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II)، ظرفیت جذب پلی‌آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) بیشتر است و می‌تواند به‌عنوان جاذب با قابلیت بالا در جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ به‌کار رود.

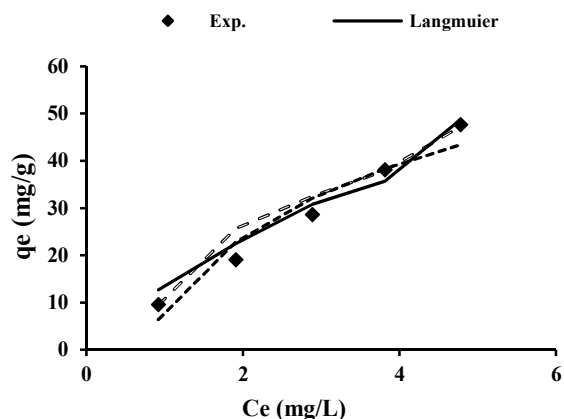


Fig. 9. Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms for RO122 dye adsorption onto PMTTP

شکل ۹- ایزوترم لانگمیر، فروندلیچ و تمکین جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی PAMPT

جدول ۱- ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر PAMPT

Table 1. Isotherms constants of Langmuir, Freundlich and Temkin for adsorption of Reactive Orange 122 onto PAMPT

Langmuir Isotherm			Freundlich Isotherm			Temkin Isotherm		
$q_m$	$K_L$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$B$	$K_T$	$R^2$
47.42	0.52	0.984	80.54	0.109	0.901	9.23	1.22	0.972

جدول ۲- پارامترهای ایزوترم تعادلی برای جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی جاذب‌های مختلف

Table 2. Equilibrium isotherm parameters for adsorption of Reactive Orange 122 onto different adsorbents

Adsorbent	Langmuir Isotherm		Freundlich Isotherm			Temkin Isotherm				
	$K_L$ (L mg/L)	$R^2$	$q_m$ (mg g/L)	$K_F$ (mg g/L) <sup>1/2</sup>	$R^2$	$n$	$K_T$ (Lg/L)	$R^2$		$B$ (Kj mol <sup>-1</sup> )
Polyvinyl alcohol-alginate	0.0091	0.917	40	0.0789	0.98	3.38	0.00744	0.828	475.36	(Saeed et al., 2015)
Trapa bispinosa Fruit	0.0143	0.881	76.92	3.141	0.903	4.25	4*10 <sup>-7</sup>	0.889	215.44	(Saeed et al., 2015)
Trapa bispinosa seed	0.0151	0.926	66.66	2.618	0.897	5.6	6*10 <sup>-7</sup>	0.915	233.73	(Saeed et al., 2015)
Trapa bispinosa Fruit	0.072	0.962	111.11	11.272	0.231	3.42	0.033341	0.917	176.21	(Saeed et al., 2015)
Trapa Fruit bispinosa/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0189	0.939	100	3.758	0.803	6.95	5*10 <sup>-7</sup>	0.94	172.65	(Saeed et al., 2015)
Trapa bispinosa peel /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.075	0.977	111.11	13.58	0.75	10.99	1*10 <sup>-7</sup>	0.91	186.42	(Saeed et al., 2015)
Dried green mushrooms	0.0197	0.94	180.7	22.7	0.97	2.799	---	---	---	(Ilhan et al., 2008)
polyaniline-molybdophosphatetin(II)	0.984	0.52	47.42	80.54	0.901	0.109	1.22	0.972	9.23	This research



## ۴- نتیجه گیری

تصاویر FESEM گرفته شد که نتایج نشان داد متوسط اندازه ذرات در حدود ۸۰ نانومتر است. زمان ۴۰ دقیقه به عنوان زمان تعادل در آزمایش‌های جذب رنگزا بر روی سطح جاذب است و راندمان جذب سطحی در pHهای اسیدی بیشتر است. مطالعه غلظت اولیه رنگزا نشان داد با افزایش مقدار نانو کامپوزیت و غلظت اولیه رنگزا، میزان حذف به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابد. جذب سطحی رنگزای راکتیو نارنجی ۱۲۲ بر روی نانو کامپوزیت با ایزوترم لانگمیر مطابقت داشت.

در این پژوهش نانو کامپوزیت پلی آنیلین مولیبدوفسفات قلع (II) به روش ساده و مقرون به صرفه سنتز شد. بررسی طیف‌های FTIR، XRD سنتز نانو کامپوزیت را تأیید کرد و آنالیز XRD وجود نانو ساختارهای آمورف و آنالیز FTIR نیز تشکیل نانو کامپوزیت و گروه‌های عاملی موجود در آن را نشان داد. نتایج EDX نشان داد که نانو کامپوزیت سنتز شده خالص است و دارای قلع، کربن، مولیبدن و نیتروژن می‌باشد. برای بررسی اندازه ذرات به دست آمده و مورفولوژی سطح نانو کامپوزیت مولیبدوفسفات قلع (II) از آن

## References

- Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V.K., Golbaz, F., Golikand, A.N. & Moradi O. 2018. Synthesis and characteristics of polyaniline/zirconium oxide conductive nanocomposite for dye adsorption application. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 494-498.
- Ali, S.R., Ma, Y., Parajuli, R.R., Balogun, Y., Lai, W.Y.C. & He, H.A. 2007. A nonoxidative sensor based on a self-doped polyaniline/carbon nanotube composite for sensitive and selective detection of the neurotransmitter dopamine. *Analytical Chemistry*, 79, 2583-2587.
- Auta, M. & Hameed, B. H. 2011. Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology. *Journal of Chemical Engineering*, 175, 233-243.
- Barbero, C., Miras, M. C., Schnyder, B., Haas, O. & KÖtz, R. 1994. Sulfonated polyaniline films as cation insertion electrodes for battery applications. Part 1. *Structural and electrochemical characterization*, *Journal of Materials Chemistry*, 4, 1775-1783.
- Daneshvar, N., Oladegaragoze, A. & Djafarzadeh, N. 2006. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials B*, 129, 116-122.
- Gharbani, P. 2017. Synthesis of polyaniline-tin(II)molybdophosphate nanocomposite and application of it in the removal of dyes from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 229-234.
- Gharekhani, E. 2016. Investigation and optimization of reactive orange-3R dye surface absorption by nano-MMT/NZVI composite absorbent in a process of textile industry wastewater treatment. *Bulgarian Chemical Communications*, 48, 211-218.
- Ghorban, F., Molavi, H., Fathi, S. & Piri, F. 2017. Application of response surface methodology to optimize malachite green removal by Cl-nZVI nanocomposites. *Journal of Water and Wastewater*, 28(4), 79-92. (In Persian)
- Grgur, B.N., Gvozdenovic, M.M., Miskovic-Stankovic, V.B. & Popovic, Z.K. 2006. Corrosion behavior and thermal stability of electrodeposited PANI/epoxy coating system on mild steel in sodium chloride solution. *Progress in Organic Coatings*, 56, 214-219.



- Gulnaz, O., Kaya, A. & Dincer S. 2006. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, 134, 190-196.
- Ilhan, S., Iscen, C.F., Caner, N. & Kiran I. 2008. Biosorption potential of dried penicillium restrictum for Reactive Orange 122: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 569-575.
- Karadag, D., Akgul, E., Tok, S., Erturk, F., Kaya, M.A. & Turan, M. 2007. Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 52, 2436-2441.
- Khan, A.A. & Shaheen, S. 2013. Ion-exchange studies of 'organic-inorganic' nano-composite cation-exchanger: Poly-o-anisidine Sn tungstate and its analytical application for the separations of toxic metals. *Composites Part B: Engineering*, 44, 692-697.
- Mário, H.P., Santana, L.M., Silva, D., Freitas A.C., Boodts, J.F.C. & Faria, L.A.D. 2009. Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 10-17.
- Mehrizad, A. & Gharbani P. 2016. Application of central composite design and artificial neural network in modeling of reactive blue 21 dye removal by photo-ozonation process. *Water Science and Technology*, 74, 184-193.
- Meroufel, A., Deslouis, C. & Touzain, S. 2008. Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings. *Electrochimica Acta*, 53, 2331-2338.
- Naderi, T., Ehrampoush, M.H. & Malakootian, M. 2016. Efficiency of electrocoagulation process coupled with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to remove the Orange Reactive dye 122 from wastewater of textile industries. *Koomesh*, 18, 408-415. (In Persian)
- Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H. & Arami, M. 2007. Equilibriums and kinetic adsorption study of cationic dye by a natural adsorbent - silkworm pupa. *Journal of Hazardouse Mateials*, 139, 167-174.
- Puasa, S.W., Ruzitah, M.S. & Sharifah A.S.A.K. 2012. Competitive removal of reactive black 5/reactive orange 16 from aqueous solution via micellar-enhanced ultrafiltration. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3, 354-358.
- Rasoulifard, M.H., Taheri Qazvini, N., Farhangnia, E., Heidari, A. & Doust Mohamadi, S.M.M. 2010. Removal of direct yellow 9 and reactive orange 122 from contaminated water using chitosan as a polymeric bioadsorbent by adsorption process. *Journal of Color Science and Technology*, 4, 17-23.
- Riera-Torres, M. & Gutiérrez, M.C. 2010. Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment. *Chemical Engineering Journal*, 156, 114-120.
- Saadatjou, N., Rasoulifard, M.H. & Heidari, A. 2009. Removal of basic red 46 using low-cost adsorbent of hardened paste of Portland cement from contaminated water. *Journal of Color Science Technology*, 2, 221-226.
- Saeed, M., Nadeem, R. & Yousaf, M. 2015. Removal of industrial pollutant (Reactive Orange 122 dye) using environment-friendly sorbent *Trapa bispinosa's* peel and fruit. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 1223-1234.
- Sathiyarayanan, S., Muthkrishnan, S. & Venkatachari, G. 2006. Corrosion protection of steel by polyaniline blended coating. *Electrochimica Acta*, 51, 6313-6319.



- Seid-Mohammadi, A., Asgari, Gh. Mehralipour, J., Shabanlo, A., Almasi, H. & Zaheri, F. 2016. Sonochemical oxidation of acid blue 113 by Fe (II)-activated hydrogen peroxide and persulfate in aqueous environments. *Journal of Water and Wastewater*, 27 (2), 2-13. (In Persian)
- Semagne, B., Diaz, I., Kebede T. & Tadesse A.M. 2016. Synthesis, characterization and analytical application of polyaniline tin molybdophosphate composite with nanocrystalline domains. *Reactive and Functional Polymers*, 98, 17-23.
- Sharma, G., Pathania, D., Naushad, M. & Kothiyal, N.C. 2014. Fabrication, characterization and antimicrobial activity of polyaniline Th tungstomolybdophosphate material: Efficient removal of toxic metal ions from water. *Chemical Engineering Journal*, 251, 413-421.
- Slade, R.C.T., Knowels, J.A., Jones D.J. & Roziere, J. 1997. The isomorphous acid salts  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,  $\alpha$ -Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and  $\alpha$ -Zr(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O comparative thermochemistry and vibrational spectroscopy. *Solid State Ionics*, 96, 9-19.
- Thakkar R. & Chudasama U. 2009. Synthesis and characterization of zirconium titanium phosphate and its application in separation of metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 129-137.
- Yagan, A., Pekmez, N.O. & Yıldız, A. 2007. Inhibition of corrosion of mild steel by homopolymer and bilayer coatings of polyaniline and polypyrrole. *Progress in Organic Coatings*, 59, 297-303.
- Yazdanbakhsh, A.R., Kermani, M., Komasi, S., Aghayani, E. & Sheikhmohammadi, A. 2015. Humic acid removal from aqueous solutions by peroxi-electrocoagulation process. *Environmental Health Engineering and Management Journal*, 2, 53-58.

