

# سنتز پلیمر آلی کووالانسی پارا فنیلن دی آمین و کاربرد آن در حذف آلاینده های آلی کاتیونی و آنیونی از محلول های آبی و پساب های صنعتی

کیومرث زر گوش<sup>۱\*</sup>، ریحانه سادات رفیعی علوی علویجه<sup>۱</sup>، روزبه سلطانی<sup>۲</sup>، محمد دیناری<sup>۲</sup>، حسین مرادی علی آبادی<sup>۱</sup>

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه  
اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی

تاریخ دریافت: ۰۰/۰۴/۰۳ تاریخ تصحیح: ۰۰/۰۷/۱۵ تاریخ پذیرش: ۰۰/۰۸/۱۰

## چکیده

در این پژوهش یک جاذب پارا فنیلن دی آمین- پلیمر آلی کووالانسی برای حذف آلاینده های آلی کاتیونی و سنتز شد. مشخصات جاذب با استفاده از تکنیک های طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX-mapping) و آنالیز BET مورد بررسی قرار گرفت. دو ترکیب رنگی متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب به عنوان مدل آلاینده کاتیونی و آنیونی انتخاب شدند و قابلیت های جاذب در حذف آلاینده های آلی توسط آنها بررسی شد. نتایج بهینه برای رنگ متیلن بلو با استفاده از ۰/۰۱ گرم از جاذب، pH = ۷، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان تماس ۵ دقیقه و برای رنگ متیل اورانژ، pH = ۴، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد و زمان تماس ۵ دقیقه به دست آمد. همدمای جذبی فرندلیچ با داده های هر دو رنگ در تطابق بود. حداکثر ظرفیت جذب تجربی به ترتیب برای رنگ های متیلن بلو (۴۸/۱ میلی گرم بر گرم و متیل اورانژ ۳۸/۶ میلی گرم بر گرم بود. داده های جذبی برای هر دو رنگ با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم همخوانی داشت. حذف همزمان دو رنگ با استفاده از جاذب پارا فنیلن دی آمین- پلیمر آلی کووالانسی موفقیت آمیز و با کارایی حذف بیش از ۹۹٪ بود. جاذب با موفقیت برای حذف آلاینده های انتخاب شده از نمونه های حقیقی پساب صنعتی به کار برده شد.

کلمات کلیدی: پلیمر آلی کووالانسی، جذب سطحی، پساب صنعتی، متیلن بلو، متیل اورانژ.

## ۱- مقدمه

امروزه در صنایع مختلف تولیدی بر اثر فعالیت های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی انجام شده بر روی مواد و محصولات مختلف، پساب یا فاضلاب تولید می گردد. مهم ترین ترکیباتی که در پساب های صنعتی وجود دارند و باید در تصفیه به روش های مختلف مد نظر قرار بگیرند، ترکیبات آلی می باشند. ترکیبات آلی موجود در فاضلاب صنعتی شامل کربوهیدرات ها، چربی، پروتئین و مواد رنگزا هستند. صنایع مختلفی مثل نساجی، کاغذسازی، تصاویر رنگی، داروسازی، صنایع غذایی، آرایشی و الکتریکی از مواد رنگزا به وفور استفاده می کنند [۱].

امروزه از مشتقات آزو به عنوان یکی از پرکاربردترین انواع رنگها در صنایع نساجی بهره می‌برند. این رنگها بر اساس بار یونی به رنگهای یونی و غیر یونی دسته‌بندی می‌شوند که رنگهای یونی نیز بر اساس تفکیک در محلولها به دو دسته کاتیونی و آنیونی تقسیم می‌شوند. ورود پساب حاوی مواد رنگی به محیط‌زیست و اکوسیستم‌های آبی از نفوذ نور به اعماق آب جلوگیری کرده و موجب مختل شدن فرآیند فتوسنتز گیاهان آبی، مختل شدن رشد موجودات آبی و در نهایت از بین رفتن آنها می‌گردد. برخی رنگهای آزو و یا ترکیبات حاصل از تجزیه آنها سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا می‌باشد [۲]. متیلن بلو یکی از رایج‌ترین ترکیبات رنگی در صنایع نساجی است و از رنگهای کاتیونی محسوب می‌شود. از این رنگ در رنگ‌آمیزی پنبه، پشم و ابریشم بهره می‌برند. استنشاق گرد و غبار ناشی از پودر رنگ متیلن بلو سبب اختلال در تنفس می‌گردد و مواجهه مستقیم با آن موجب آسیب‌های دائمی به چشم، سوختگی‌های موضعی، تهوع و استفراغ، تعریق و اختلالات ذهنی می‌گردد [۳]. همچنین رنگ متیل اورانژ یک رنگ آزو آنیونی است. این رنگ در صورت بلعیده شدن و یا استنشاق به شدت سمی است و در مقابل نور و شستشو بسیار مقاوم بوده و به آسانی قابل تجزیه نمی‌باشد. بنابراین در صنایع رنگرزی که بخش عمده‌ای از فرآیندهای آن وابسته به آب می‌باشد؛ تصفیه فاضلاب و حذف رنگ همواره از اقدامات مهم برای کنترل آلودگی‌های حاصل از پساب‌های صنعتی به شمار می‌رود. تصفیه فاضلاب با استفاده از روش‌های مختلفی مانند تصفیه بیولوژیکی، انعقاد، جذب، اکسیداسیون و فیلتراسیون و صورت می‌گیرد. از بین این روش‌ها، روش جذب بسیار شناخته شده بوده و یکی از کارآمدترین روش‌ها برای حذف مواد رنگ‌زا از فاضلاب به نظر می‌رسد [۲]. فرآیند جذب نسبت به فرآیندهای متداول حذف مواد رنگ‌زا، دارای مزیت‌های بسیاری از جمله؛ مساحت زمین به کار رفته کم‌تر، حساسیت کم نسبت به نوسانات جریان، عدم تأثیر مواد شیمیایی سمی در فرآیند، انعطاف‌پذیری بالا در طراحی و اجرای فرآیند و حذف بالای مواد آلی می‌باشد [۴]. به‌علاوه ترکیبات رنگی موجود در پساب‌ها به راحتی به فاز جامد منتقل می‌شوند. از طرفی ماده جاذب می‌تواند مجدداً احیا شده و در فرآیند حذف مورد استفاده قرار گیرد و یا پس از استفاده در محلی خشک بدون تماس مستقیم با محیط نگهداری شود [۵]. مهم‌ترین جاذب‌های مورد استفاده در فرآیند جذب شامل کربن فعال، پوست گیاهان و میوه‌ها، رزین‌های تبادل یون، رزین‌های جاذب، کربنات‌ها و اکسیدهای فلزی، خاک رس، آلومینای فعال شده و مواد مشابه می‌باشند [۶]. مواد آلی کووالانسی<sup>۱</sup> (COM) دارای کاربردهای متفاوتی هستند که از آن جمله می‌توان؛ استفاده از آنها به عنوان جاذب گاز، استفاده به عنوان حامل دارو و به عنوان تکیه‌گاه جامدی برای کاتالیست‌ها را نام برد [۷]. شبکه‌های متنوع مواد آلی کووالانسی از پیوندهای کووالانسی همچون B-O، C-C، C-N و C-H تشکیل شده‌اند. این مواد کووالانسی بر اساس مورفولوژی‌های خاص آنها به چندین دسته تقسیم بندی می‌شوند که از جمله آنها می‌توان؛ به

<sup>1</sup> Covalent organic material

چارچوب‌های آلی کووالانسی<sup>۲</sup> (COF)، پلیمرهای میکرو متخلخل<sup>۳</sup> (PIM)، پلیمرهای میکرو متخلخل در هم آمیخته<sup>۴</sup> (CMP)، چارچوب‌های آروماتیکی متخلخل<sup>۵</sup> (PAF) و پلیمر آلی کووالانسی<sup>۶</sup> (COP) اشاره کرد. روش‌های متنوع سنتز این مواد موجب ایجاد مساحت سطوح بالایی در آن‌ها می‌گردد [۷]. COP ها جزو دسته مواد آلی متخلخل اند که از اتصال چندین بلوک از مواد آلی با پیوند کووالانسی به وجود آمده‌اند. در سال‌های اخیر از این مواد به عنوان جاذب گازها، حسگرهای فلورسانس و تکیه‌گاه‌های کاتالیتیکی استفاده شده‌اند [۸]. این مواد آلی دارای تراکم کم، پایداری و سطح تماس بالایی هستند [۹]. ویژگی‌های ذکر شده موجب می‌گردد که COP ها به عنوان جاذبی قوی در جذب انواع آلودگی‌ها عمل کنند. جذب ملکول‌های رنگ توسط جاذب COP به چهار دلیل تخلخل زیاد، برهمکنش الکترواستاتیک، برهمکنش‌های  $\pi$ - $\pi$  دهنده و گیرنده الکترون و پیوند هیدروژنی می‌تواند اتفاق بیفتد. [۱۰]. هدف از اجرای این پژوهش توسعه جاذبی است که هم‌زمان بتواند برای حذف رنگ‌های کاتیونی نظیر متیلن بلو و رنگ‌های آنیونی نظیر متیل اورانژ به کار رود. به علاوه بتوان در شرایط عملیاتی یکسانی هر دو دسته رنگ را از محلول‌های آبی حذف نمود. انتخاب جاذب COP به دلیل پایداری ساختاری آن‌ها و داشتن گروه‌های عاملی کافی برای برهمکنش با رنگ‌های آلی می‌باشد. COP سنتز شده در این پژوهش هم از طریق برهمکنش‌های  $\pi$ - $\pi$  و هم گروه‌های آمینی توانایی جذب آلاینده‌های رنگی که دارای ساختار حاوی حلقه‌های بنزنی هستند را داراست.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده

سیانوریک کلراید (۹۹ درصد)، فنیلن دی آمین (۹۸ درصد)، تترا هیدروفوران (۹۹/۵ درصد)، ۴،۱-دی اکسان (۹۹/۵ درصد)، متیل اورانژ و متیلن بلو از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. همچنین از فسفریک اسید، استیک اسید، سدیم دی‌هیدروژن فسفات، دی سدیم هیدروژن فسفات، سدیم استات و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک جهت تهیه بافر استفاده شد. اتانول با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت بیدستان خریداری شد.

### ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) به وسیله دستگاه Jasco spectrometer 680 ثبت شد. طیف‌ها به وسیله تهیه قرص KBr از نمونه گرفته شدند. اندازه‌گیری پراکندگی پرتو ایکس با دستگاه طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips X'PERT MPD ساخت کشور هلند انجام شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی MIRA III (FE-SEM) ساخت

<sup>2</sup> covalent organic framework

<sup>3</sup> polymers intrinsic microporosity

<sup>4</sup> conjugated microporous polymers

<sup>5</sup> Porous aromatic frameworks

<sup>6</sup> covalent organic polymer

کشور چک به منظور بررسی ریخت‌شناسی جاذب تهیه شده استفاده شد. ایزوترم های جذب/ واجذب نیتروژن (BET) با استفاده از دستگاه Belsorp- mini II analyzer ساخت کشور ژاپن اندازه‌گیری شد. طیف‌های فرابنفش-مرئی با استفاده از دستگاه UV-vis ساخت شرکت Jasco مدل ARN-475 به دست آمد. جداسازی مواد از محلول توسط دستگاه سانتریفیوژ مدل PTR Hemle labortechnik GmbH Z 206 A انجام شد. تنظیم pH محلول‌ها توسط دستگاه pH متر ZAG CHEM مدل PTR 79 انجام شد.

### ۳-۲- سنتز و اصلاح جاذب

برای سنتز جاذب پارا فنیلین دی آمین-پلیمر آلی کووالانسی (PDA-COP) یک واکنش جایگزینی هسته‌دوست بین سیانوریک کلراید و پارا فنیلین دی آمین<sup>۷</sup> (PDA) در حلال ۴،۱-دی اکسان (DOX) خشک انجام می‌شود. در ابتدا برای ساخت محلول ۸ میلی‌مولار از سیانوریک کلراید، ۱/۴۷۵ گرم از آن را در ۱۰۰ میلی‌لیتر DOX خشک در یک بالن ته گرد حل کرده و در دمای صفر درجه سانتی‌گراد و تحت جریانی از آرگون برای ۵ دقیقه هم می‌زنند. به طور هم‌زمان جهت ساخت محلول ۱۲ میلی‌مولار از فنیلین دی آمین، مقدار ۱/۲۹۸ گرم از آن به همراه ۰/۹۶ گرم (۲۴ میلی‌مول) از سود در ۱۵۰ میلی‌لیتر DOX خشک حل شده و هم زده می‌شود. سپس این مخلوط تحت جو آرگون برای ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار می‌گیرد. در مرحله بعد این دو محلول به صورت قطره قطره با هم مخلوط شده و تحت جو آرگون و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد رفلکس می‌شوند. در نهایت پس از سرد شدن مخلوط در دمای اتاق اولتراسونیک شده، فیلتر می‌شود. پس از آن مخلوط را چندین بار با THF، اتانول و آب شستشو می‌دهند و در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد برای ۲۴ ساعت خشک می‌کنند [۱۱].

### ۴-۲- بررسی اثر پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب

برای بررسی اثر pH محلول‌هایی از متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۱۲ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر در محلول‌های بافری با حجم ۵ میلی‌لیتر، با pH برابر با ۲/۰ تا ۱۰/۰ ساخته شد و جذب محلول‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر ثبت شد. سپس محلول‌های رنگی برای ۱۲ ساعت در تماس با ۰/۱۰۰ گرم از جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با همزن مغناطیسی هم‌زده شدند. پس از جداسازی جاذب، مقدار جذب متیلن بلو و متیل اورانژ باقیمانده طبق مراجع [۲ و ۴] به ترتیب در طول موج‌های ماکزیمم ۶۶۴ و ۴۶۰ نانومتر با استفاده از دستگاه UV-Vis اندازه‌گیری شد و درصد حذف و ظرفیت جذب به ترتیب با معادله‌های ۱ و ۲ محاسبه شد. به منظور بررسی اثر غلظت اولیه رنگ بر درصد حذف رنگ، غلظت‌هایی در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از هر دو رنگ در pH بهینه (برای متیلن بلو pH برابر با ۸ و متیل اورانژ pH برابر با ۴) در حجم ۵ میلی‌لیتر ساخته شد و پس از اضافه کردن ۰/۱۰۰ گرم از جاذب، به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. در نهایت میزان جذب با

<sup>7</sup> p-Phenylenediamine

استفاده از دستگاه UV-Vis اندازه‌گیری و درصد حذف و ظرفیت جاذب محاسبه شد. برای بررسی اثر مقدار جاذب محلول‌هایی از متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر در حجم ۵ میلی‌لیتر ساخته شد. سپس مقادیر ۰/۰۰۵۰، ۰/۰۰۱۰، ۰/۰۱۰۰، ۰/۰۱۵۰ و ۰/۰۲۰۰ گرم از جاذب به هر یک از محلول‌ها اضافه گردید. پس از هم‌زدن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با استفاده از همزن مغناطیسی، میزان جذب محلول رنگی باقی مانده اندازه‌گیری شد و درصد حذف محاسبه گردید. اثر دما نیز برای محلول‌هایی از رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ با غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر و مقدار ۰/۰۱ گرم از جاذب در دماهای ثابت ۱۰، ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱۲ ساعت بررسی شد. تاثیر زمان تماس برای محلول‌هایی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از هر دو رنگ در حجم ۲۵ میلی‌لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۵۰۰ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. در زمان‌های متوالی (۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵ و ۱۲۰ دقیقه) حجم کوچکی از محلول را برداشته و پس از جداسازی میزان جذب آن اندازه‌گیری و درصد حذف در هر یک از زمان‌ها محاسبه گردید. برای بررسی اثر حضور الکترولیت محلول‌هایی از کلسیم نیترات در غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۵۰ و ۱/۰۰ مولار ساخته شد. این مرحله از آزمایش با استفاده از محلول‌های رنگی ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر، حجم ۵ میلی‌لیتر، مقدار جاذب ۰/۰۱۰۰ گرم و در زمان ۱۲۰ و ۹۰ دقیقه به ترتیب برای رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. حذف هم‌زمان دو رنگ نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور محلولی از مخلوط هر دو رنگ هر یک با غلظت ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از بافر با pH برابر با ۶ در حجم ۱۰ میلی‌لیتر ساخته شد. پس از اضافه کردن ۰/۰۲۰۰ گرم از جاذب و هم‌زدن در زمان ۱۲۰ و ۹۰ دقیقه به ترتیب برای رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ، میزان جذب در طول موج‌های ۶۶۴ و ۴۶۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید. برای بررسی امکان بازیابی جاذب محلول ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ‌ها در شرایط بهینه در حجم ۲۵ میلی‌لیتر ساخته شد. پس از اضافه کردن ۰/۰۵ گرم از جاذب و هم‌زدن در زمان ۱۲۰ و ۹۰ دقیقه به ترتیب برای رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ میزان جذب اندازه‌گیری شد. در این مرحله برای شستشوی جاذب استفاده شده برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب از استون و هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار استفاده شد و در هر مرحله جاذب شسته شده خشک و مجدداً استفاده شد.

$$R\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad \text{معادله (۱)}$$

$$q_e = \frac{((C_0 - C_e) \times v)}{m} \times 1000 \quad \text{معادله (۲)}$$

در معادلات بالا  $q_e$  میلی‌گرم ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )،  $v$  حجم نمونه محلول تماس داده شده با جاذب ( $\text{mL}$ )،  $m$  مقدار جاذب ( $\text{g}$ )،  $C_0$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) غلظت اولیه رنگ،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده در محلول ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )، و  $C$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) غلظت رنگ را بعد از حذف رنگ توسط جاذب در زمان‌های مختلف که با استفاده از معادله کالیبراسیون محاسبه شد، نشان می‌دهد.

## ۵-۲- ایزوترم های جذبی

میزان جذب جاذب معمولاً با استفاده از همدمای جذب سطحی بیان می گردد. مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب، در یک دمای ثابت، تابعی از غلظت ماده جذب شونده می باشد و این محاسبات از طریق تابع همدمای جذب یا ایزوترم های جذبی صورت می گیرد [۱۲]. به طور معمول برای بیان مشخصات همدماهای تجربی جذب از مدل های لانگمویر، فرنللیچ، تمکین و دوپینین-راداشکوویچ بهره می برند.

الف) همدمای جذب لانگمویر؛ فرم خطی این معادله به صورت زیر است:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{k_1 q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \quad \text{معادله (۳)}$$

که  $q_e$  میلی گرم ماده جذب شده به ازای واحد جرم جاذب در شرایط تعادل  $(mg.g^{-1})$ ،  $C_e$  غلظت تعادلی جذب شونده در محلول  $(mg.L^{-1})$ ،  $q_{max}$  میلی گرم ماده جذب شده مورد نیاز برای اینکه سطح یک گرم از جاذب به صورت تک لایه اشباع شود  $(mg.g^{-1})$  و  $k_1$  ثابت لانگمویر  $(L.mg^{-1})$  می باشند. با استفاده از پارامتر  $RL$  می توان نوع فرآیند جذب را مشخص کرد. به عبارت دیگر  $RL > 1$  جذب نامطلوب یا جذب ناهمگن جذب شونده بر روی سطح،  $RL = 1$  جذب خطی،  $0 < RL < 1$  جذب مطلوب یا جذب همگن جذب شونده بر روی سطح و  $RL = 0$  جذب برگشت ناپذیر را نشان می دهد [۸، ۹].

$$RL = 1 / (1 + k_1 \cdot C_0) \quad \text{معادله (۴)}$$

$RL$  ضریب جداسازی و  $C_0$  غلظت اولیه جذب شونده در محلول  $(mg.L^{-1})$  می باشند.

ب) همدمای جذبی فرنللیچ؛ فرم خطی این معادله به صورت زیر بیان می گردد:

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + 1/n \ln(C_e) \quad \text{معادله (۵)}$$

$k_f$  ثابت تجربی مرتبط با حداکثر ظرفیت جذب و  $n$  ثابت تجربی مرتبط با قدرت پیوند است.  $1/n$  شدت جذب سطحی را نشان می دهد و اگر بین ۱ و ۰ باشد بیانگر همگن بودن سطح جاذب و جذب مطلوب می باشد و اگر برابر با ۱ باشد فرآیند جذب برگشت ناپذیر است [۹، ۱۳].

ج) همدمای جذبی تمکین؛ در این همدمای مقدار ماده جذب شده متناسب با لگاریتم غلظت جذب شونده است و بر اساس این

معادله جذب به صورت شیمیایی صورت می گیرد [۱۴]. فرم خطی معادله به صورت زیر می باشد و مقدار  $B$  به صورت معادله ۷

بیان می شود:

$$q_e = (RT/b) \ln(A_T) + (RT/b) \ln(C_e) \quad \text{معادله (۶)}$$

$$B = RT/b \quad \text{معادله (۷)}$$

$A_T$  ثابت پیوند مرتبط با انرژی پیوند،  $T$  دما (K)،  $R$  ثابت عمومی گازها برابر با  $(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$ ،  $b$  ثابت ایزوترم تمکین  $(J \cdot mol^{-1})$  و  $B$  ثابت وابسته به دما و جذب می‌باشند. در صورتی که ثابت  $B$  دارای مقدار مثبت باشد، واکنش انجام شده از نوع گرمازا می‌باشد.

د) همدمای جذبی دوبینین- راداشکویچ؛ از این همدمای به منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی جذب بهره می‌برند و بر مبنای جذب بر روی سطوح ناهمگن استوار است. فرم خطی این همدمای به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - k \varepsilon^2 \quad \text{معادله (۸)}$$

که در آن مقدار  $\varepsilon$  به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad \text{معادله (۹)}$$

$\varepsilon$  پتانسیل پلانی و  $k$  ثابت مربوط به انرژی جذب  $(mol^2 \cdot J^{-2})$ . همچنین مقدار انرژی جذب برای هر مولکول جذب‌شونده از طریق رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E = 1 / \sqrt{2k} \quad \text{معادله (۱۰)}$$

در صورتی که مقدار انرژی بین ۸ تا ۱۶ کیلو ژول بر مول باشد جذب از یک فرآیند شیمیایی تبادل یونی پیروی می‌کند و در صورتی که این مقدار کم‌تر از ۸ کیلوژول بر مول باشد جذب به صورت فیزیکی فرآیند غالب بوده است [۱۵، ۱۶].

#### ۶-۲- سینتیک جذب سطحی

مطالعه سینتیک جذب اطلاعاتی در مورد مسیر واکنش، سرعت جذب و مکانیسم جذب فراهم می‌کند. با استفاده از مطالعات سینتیکی می‌توان مدل مناسب ریاضی جهت جذب را تعیین کرد. از جمله مدل‌های ریاضی که به تشریح واکنش‌ها می‌پردازند؛ مدل سینتیک شبه مرتبه اول، مدل سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل ایلوویچ هستند. که مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و دوم به صورت گسترده‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش نیز تنها از این دو مدل سینتیکی استفاده شده است.

الف) مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

از مدل شبه مرتبه اول جهت بیان مدل جذب یک ماده جذب‌شونده از محلول‌های آبی بهره می‌برند. فرم خطی معادله‌ای که به بیان این مدل می‌پردازد به صورت زیر است [۱۰، ۱۲، ۱۳].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad \text{معادله (۱۱)}$$

که  $q_t$  ظرفیت جذب در زمان  $t$  ( $mg \cdot g^{-1}$ )،  $k_1$  ثابت سرعت ( $min^{-1}$ ) و  $t$  زمان ( $min$ ) می‌باشند.

ب) معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم

معادله سینتیکی شبه مرتبه دوم نیز تابعی از ظرفیت جذب جذب می باشد و در واکنش هایی که مرحله جذب بر روی جاذب، مرحله کنترل کننده سرعت در آن هاست؛ صادق است. فرم خطی این معادله به صورت زیر است:

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + k_2 t \quad \text{معادله (۱۲)}$$

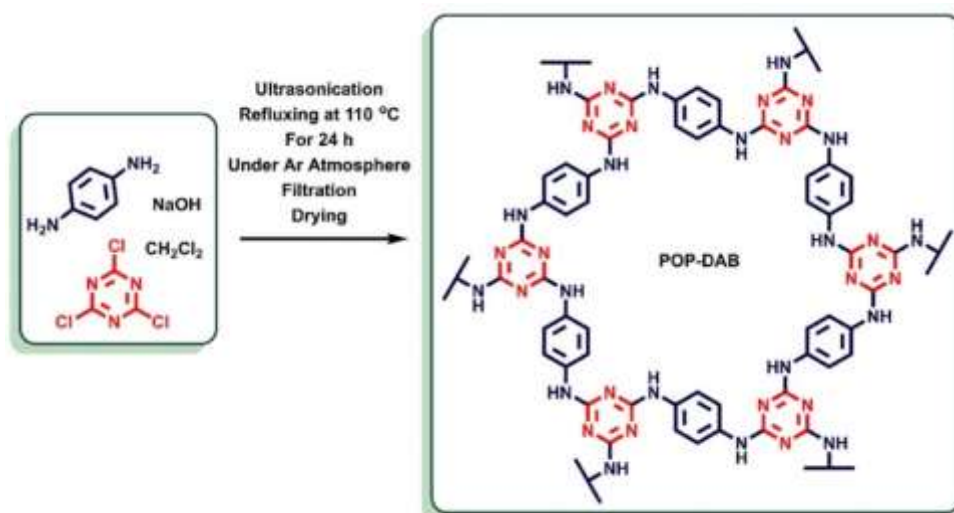
که در آن  $k_2$  ثابت سرعت است.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- مشخصه یابی جاذب PDA-COP

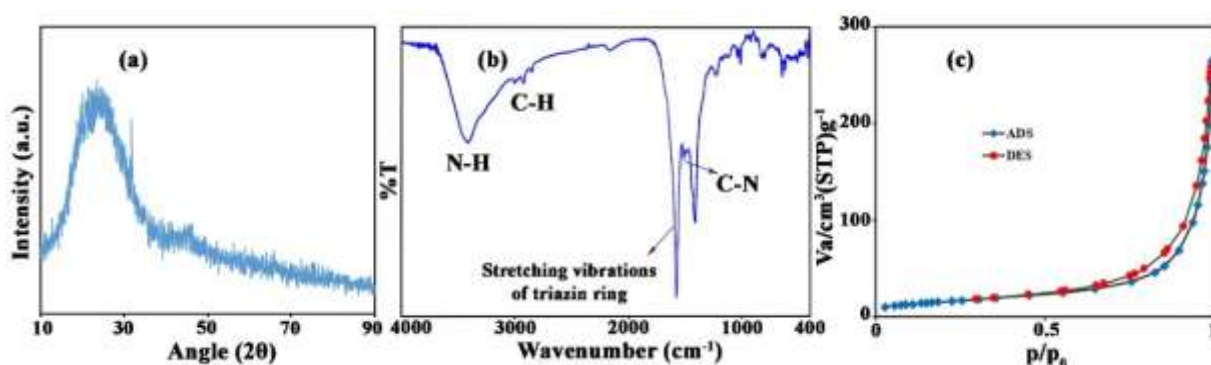
جهت شناسایی گروه های عاملی، بررسی ساختار مولکولی، مورفولوژی سطح، تعیین درصد وزنی عناصر و مساحت سطح و تخلخل جاذب PDA-COP از تکنیک های FT-IR, XRD, FE-SEM, EDX و BET استفاده شد. شکل ۱ ساختار پیشنهادی برای جاذب پارافینیلن دی آمین-پلیمر آلی کووالانسی را نشان می دهد. در شکل ۲ (b) طیف IR مربوط به جاذب PDA-COP نشان داده شده است. نوار جذبی موجود در  $3415 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی N-H است که حضور گروه آمینی که نشان دهنده حضور بخش پارافینیلین دی آمین در ساختار جاذب است را تایید میکند. همچنین نوارهای مربوط به حلقه تری آزین در  $1600 \text{ cm}^{-1}$  -  $1450$  و نوار موجود در  $1509 \text{ cm}^{-1}$  به خوبی نمایانگر وجود حلقه تری آزین در ساختار جاذب PDA-COP و تاییدی بر سنتز موفق آن می باشد [۱۱]. به منظور بررسی ساختار کریستالی از روش XRD استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به PDA-COP در شکل ۲ (a) نشان داده شده است. پیک پهن دیده شده در ناحیه ۲۰ تا ۳۰ درجه نشان دهنده آمورف بودن ساختار است که با پژوهش های دیگر انجام شده در زمینه COPها مطابقت دارد و وجود این پیک پهن نشان دهنده سنتز موفق جاذب COP می باشد [۱۱, ۱۷]. با توجه به آنالیز BET مساحت سطح  $56/87 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  برای جاذب PDA-COP به دست آمد. ایزوترم جذب و واجذب برای جاذب PDA-COP در شکل ۲ (c) نشان داده شده است. با توجه به این نمودار جاذب مذکور از ایزوترم نوع سه پیروی می کند و حلقه هیستریسیس آن نیز از نوع سه است که در چنین مواردی برهمکنش جاذب و مولکول های جذب شونده نسبت به برهمکنش مولکول های جذب شونده با یکدیگر، ضعیف تر است [۱۸]. مورفولوژی جاذب PDA-COP با استفاده از روش FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر FE-SEM مربوط به جاذب PDA-COP در شکل ۳ (a,b) نشان داده شده اند. با توجه به تصویر وجود نانوذرات میله ای شکل جاذب PDA-COP مشخص است که تعدادی از این نانو میله ها به اندازه کافی رشد نکرده و به صورت کروی دیده می شوند.



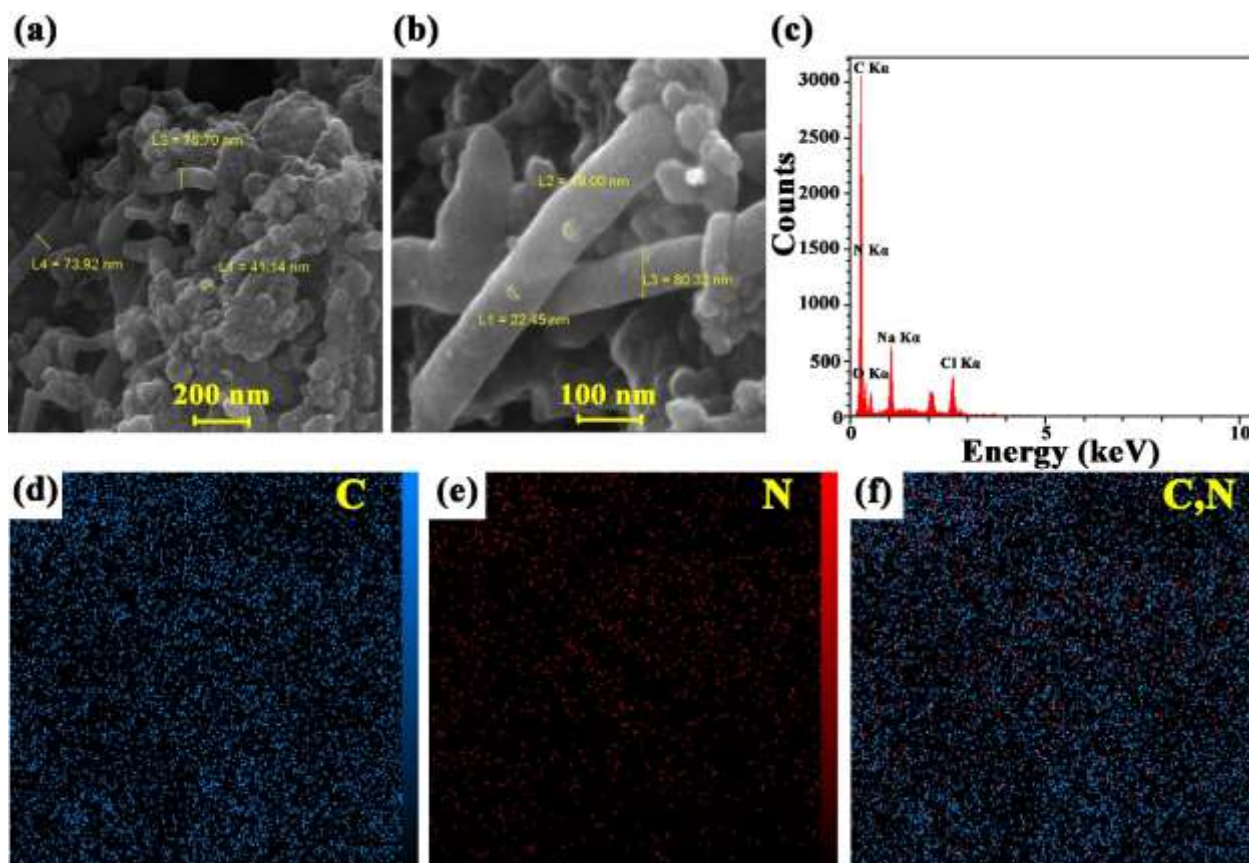


شکل ۱- روش سنتز و ساختار مربوط به جاذب PDA-COP سنتز شده

اندازه قطر این نانو میله‌ها در حدود ۸۰-۷۰ نانومتر است. همچنین آنالیز EDX (شکل ۲- c) تایید کننده حضور عناصر اصلی تشکیل دهنده ساختار (C و N) می‌باشد. حضور بسیار اندک Na و Cl در ساختار قابل انتظار است. تعدادی از کاتیون‌های سدیم و کلر حتی بعد از شسته شدن در اطراف مکان‌های قطبی موجود در ساختار باقی خواهند ماند. حضور مقادیر جزئی از عنصر اکسیژن به دلیل حضور احتمالی مقادیر اندک آب جذب سطحی شده بر روی سطح جاذب است. عامل احتمالی دیگر برای مشاهده این درصد وزنی از اکسیژن، باقی ماندن مقادیر جزئی از حلال دی‌اکسان در بلوک‌های ساختمانی COP است. آنالیز نقشه‌ای این ترکیب در شکل ۳ (e-f) نشان داده شده است که در تصویر توزیع یکنواخت ذرات C و N به وضوح مشخص است.



شکل ۲- (a) الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به جاذب PDA-COP (b) طیف IR مربوط به جاذب PDA-COP نشان (c) ایزوترم جذب و واجذب  $N_2$  برای جاذب PDA-COP



شکل ۳- (a,b) تصاویر FE-SEM مربوط به جاذب PDA-COP، (c) آنالیز EDX مربوط به جاذب PDA-COP، (e-f) آنالیز مپ مربوط به توزیع عناصر در ساختار جاذب PDA-COP

### ۳-۲- بررسی پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب رنگ

برای دستیابی به بهترین شرایط جذب رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ توسط جاذب PDA-COP، به بهینه‌سازی و بررسی عوامل مؤثری همچون pH، غلظت اولیه رنگ، مقدار جاذب، دما، وجود الکترولیت زمینه و زمان تماس جاذب با رنگ پرداخته شده است که نتایج به دست آمده از آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. روش انجام آزمایش‌ها در بخش ۲-۴ به طور کامل ذکر شده است.

### ۳-۳- اثر pH

همان‌طور که در شکل ۴ (a) نشان داده شده است، درصد حذف متیلن بلو با افزایش pH، از ۹۳/۷ به ۱۰۰/۰ درصد افزایش یافته است. با کاهش pH غلظت یون‌های  $H^+$  افزایش یافته و سطح COP با جذب این یون دارای بار مثبت می‌گردد. بار مثبت سطح جاذب، موجب ایجاد یک نیروی دافعه الکترواستاتیکی قوی بین سطح جاذب و مولکول رنگ می‌گردد و مقدار جذب رنگ را کاهش می‌دهد؛ در حالی که در محیط بازی، تعداد مکان‌های جذبی دارای بار مثبت افزایش یافته و تعداد سایت‌های دارای بار منفی کاهش می‌یابد. وجود مکان‌های جذب با بار منفی بر سطح COP موجب جذب ملکول‌های رنگ و جذب الکترواستاتیکی

رنگ می‌گردد. در مورد رنگ متیل اورانژ که در دسته رنگ‌های آنیونی قرار می‌گیرد عکس این قضیه برقرار است و سطح جاذب در محیط اسیدی دارای بار مثبت شده و این رنگ آنیونی با نیروی الکترواستاتیکی به سطح آن جذب می‌گردد. رنگ‌های کاتیونی در محیط‌های بازی با سهولت بیش‌تری حذف می‌شوند؛ چرا که در محیط اسیدی یون‌های  $H^+$  موجود در محلول با یون‌های کاتیونی رنگ در حال رقابت‌اند و بنابراین مانع جذب رنگ کاتیونی متیلن بلو در محیط‌های اسیدی می‌گردند [۱۹]. مولکول متیلن بلو می‌تواند هم از طریق پیوند هیدروژنی و هم برهمکنش‌های  $\pi-\pi$  و هم جاذبه‌های الکترواستاتیکی بر روی سطح جاذب PDA-COP جذب شود. با توجه به تأثیر نه چندان زیاد pH بر روی ظرفیت جذب به نظر می‌رسد برهمکنش‌های  $\pi-\pi$  نقش غالبی بر جذب متیلن بلو بر روی سطح جاذب PDA-COP داشته باشد [۲۰]. بنابراین با توجه به نتایج pH برابر با ۷ به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید. درصد حذف برای سایر مقادیر pH تا pH برابر با ۴ تفاوت محسوسی نداشت ولی pH برابر با ۷ به دلیل خنثی بودن محیط به عنوان pH بهینه انتخاب شد. در مورد رنگ متیل اورانژ که در دسته رنگ‌های آنیونی قرار می‌گیرد سطح جاذب در محیط اسیدی دارای بار مثبت شده و این رنگ آنیونی با نیروی الکترواستاتیکی به سطح آن جذب می‌گردد [۲۱] بنابراین، متیل اورانژ در محیط‌های اسیدی جذب بهتری از خود نشان می‌دهد و با افزایش pH از میزان درصد حذف متیل اورانژ کاسته می‌شود. رنگ متیل اورانژ می‌تواند مشابه با متیلن بلو از سه طریق برهمکنش  $\pi-\pi$ ، جاذبه الکترواستاتیک و پیوند هیدروژنی بر روی سطح جاذب PDA-COP جذب شود. میزان تأثیرپذیری درصد حذف متیل اورانژ با تغییرات pH نسبت به متیلن بلو بیش‌تر است. با توجه به نتایج به دست آمده از بهینه‌سازی pH می‌توان به این نتیجه رسید که جاذب PDA-COP قابلیت حذف هر دو نوع رنگ کاتیونی و آنیونی را دارد.

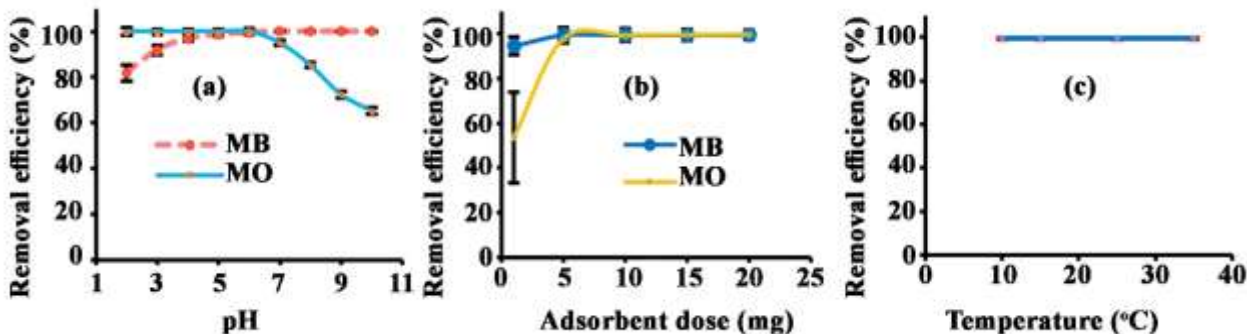
#### ۳-۴- اثر مقدار جاذب

با بررسی نتایج به دست آمده در شکل ۴ (b) مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار جاذب کارایی حذف نیز افزایش می‌یابد. دلیل مشاهده این نتیجه، افزایش مکان‌های جذب رنگ با افزایش مقدار جاذب است. از آنجا که فرآیند جذب رنگ از طریق منافذ موجود بر سطح جاذب صورت می‌گیرد؛ پس با افزایش مقدار جاذب، متعاقباً تعداد مکان‌های جذب افزایش یافته و بنابراین مقدار بیش‌تری از رنگ حذف می‌شود [۲۲]. مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم برای حذف صددرصدی هر دو رنگ کفایت می‌کند اما به منظور اطمینان از فراهم بودن مقدار کافی جاذب در آزمایش‌های بعدی از مقدار ۰/۰۱ گرم جاذب استفاده شد.

#### ۳-۵- اثر دما

با توجه به داده‌های به دست آمده (شکل ۴ c)، تغییر دما تأثیر چندانی بر روی مقدار جذب نداشته و نتایج در تمامی دماها تقریباً ثابت است؛ بنابراین فرآیند جذب سطحی رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ بر روی جاذب PDA-COP دارای تغییرات آنتالپی بسیار کمی بوده و تغییرات دمایی تأثیر چندانی بر میزان جذب آن‌ها ندارد. این مطلب از مزایای جاذب PDA-COP

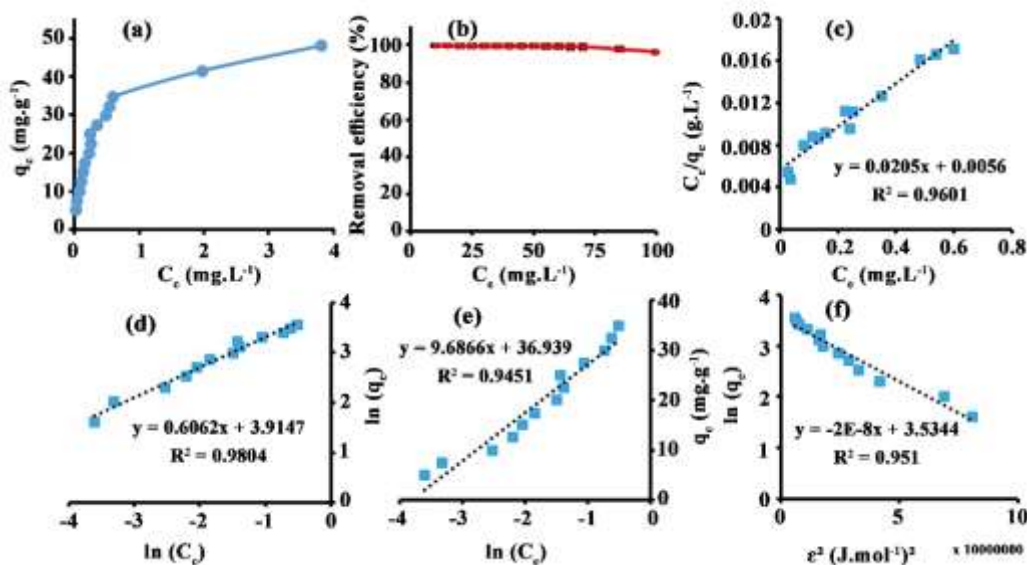
می باشد؛ چرا که می توان از این جاذب به راحتی در صنعت بدون نیاز به تغییرات دمایی و رساندن به یک دمای خاص استفاده کرد. در نهایت دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به عنوان دمای انتخابی در دیگر مراحل آزمایش ثبت گردید.



شکل ۴- بررسی تأثیر (a) pH، (b) مقدار جاذب و (c) دما بر راندمان حذف رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ توسط جاذب PDA-COP

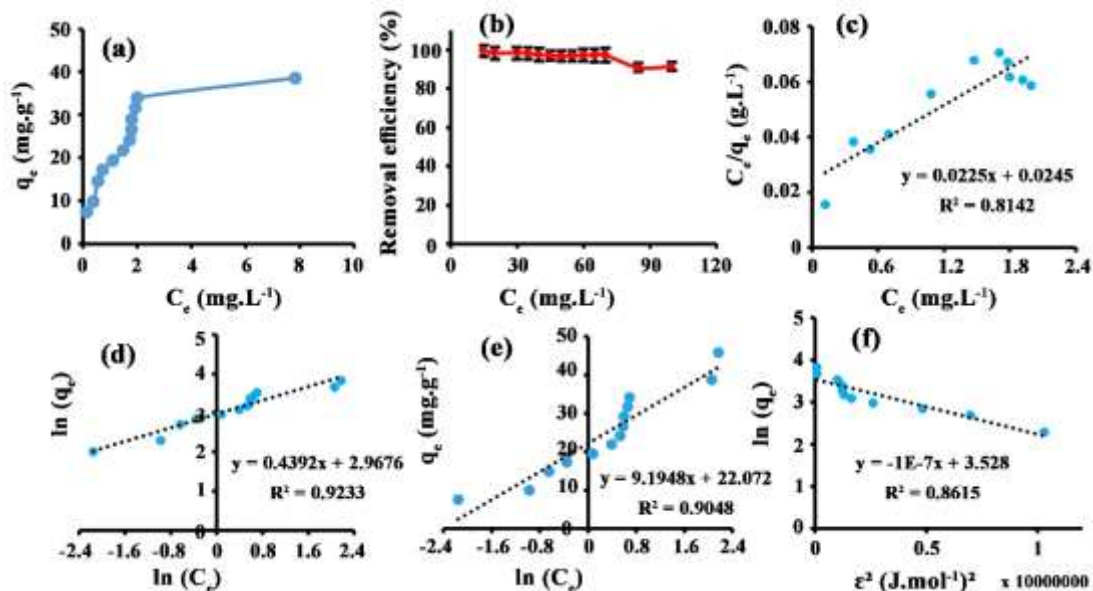
### ۳-۶- ایزوترم های جذبی

برای به دست آوردن ایزوترم های جذبی، محلول هایی از هر یک از رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ در غلظت های ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ساخته شد. پس از حذف رنگ با استفاده از ۰/۰۱ گرم از جاذب PDA-COP در pH های بهینه ۸ و ۴ به ترتیب برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ در دمای ثابت، مقدار جذب محلول رنگی باقی مانده اندازه گیری شد. سپس برآزش داده های حاصل از هم دماهای تعادلی جذب رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ توسط جاذب PDA-COP با معادلات خطی لانگمویر، فرنلیدج، تمکین و دوبینین - راداشکویچ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل برای رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب در شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است. همچنین پارامترهای حاصل از این نتایج نیز در جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل ۵- بررسی اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف رنگ متیلن بلو، (c) همدمای جذبی لانگمویر مربوط به رنگ متیلن بلو، (d) همدمای جذبی فرنلیدج مربوط به رنگ متیلن بلو، (e) همدمای جذبی تمکین مربوط به رنگ متیلن بلو و (f) همدمای جذبی دوبینین-راداشکویچ مربوط به رنگ متیلن بلو

هر یک از هم‌دماهای جذبی بر پایه فرضیاتی بنا شده‌اند؛ که می‌توان با توجه به آن‌ها و هم‌دمای حاکم بر جذب ماده جذب‌شونده توسط جاذب، به توصیف طبیعت سطح جاذب پرداخت. ایزوترم فرندلیچ با فرض غیریکنواخت بودن سطح و توزیع غیریکنواخت گرمای جذب در سطح به وجود می‌آید و یک مکان جذبی می‌تواند چندین ملکول جذب شونده را جذب کند. در حالی که در معادله لانگمویر فرض بر این است که جذب بر روی سایت‌های یکنواخت جاذب صورت می‌گیرد و حداکثر جذب در زمانی فرض می‌شود که تمام مکان‌های فعال سطح جاذب با یک لایه جذب شونده پوشانده شده باشند. به بیان دیگر حالت اشباع با پر کردن تمامی مکان‌های جذبی به واسطه ملکول‌های جذب‌شونده رخ می‌دهد و پس از آن جذب بیش‌تری بر روی جاذب صورت نمی‌گیرد [۲۳]. با توجه به نتایج جدول ۱ در مورد رنگ متیلن بلو  $R^2$  در مدل فرندلیچ نسبت به دیگر مدل‌ها جذبی بالاتر است، بنابراین این رنگ از ایزوترم جذبی فرندلیچ پیروی می‌کند. حداکثر ظرفیت جذب جاذب PDA-COP برای رنگ متیلن بلو از طریق تجربی برابر با ۴۸/۱ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. همچنین مقدار ثابت  $n$  به دست آمده ۱/۶ است.



شکل ۶- (a,b) اثر غلظت اولیه بر راندمان حذف رنگ متیل اورانژ؛ (c) هم‌دمای جذبی لانگمویر مربوط به رنگ متیل اورانژ؛ (d) هم‌دمای جذبی فرندلیچ مربوط به رنگ متیل اورانژ؛ (e) هم‌دمای جذبی تمکین مربوط به رنگ متیل اورانژ و (f) هم‌دمای جذبی دوبینین- راداشکویج مربوط به رنگ متیل اورانژ

جدول ۱- ضرایب همبستگی و ثابت‌های مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فرندلیچ، تمکین و دوبینین- راداشکویج جذب متیلن بلو MB و متیل اورانژ MO توسط جاذب PDA-COP

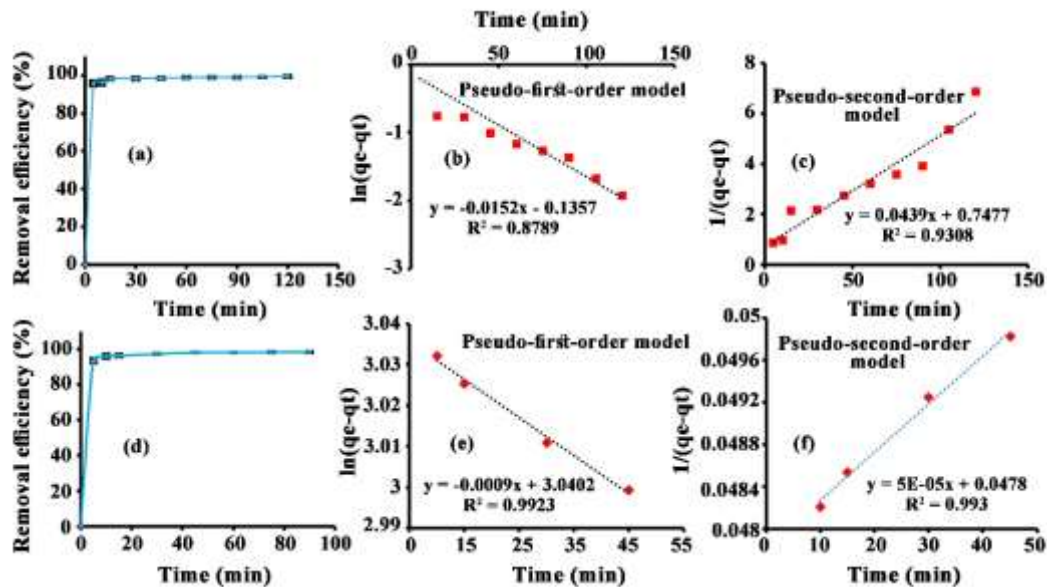
دوبینین- راداشکویج			تمکین			فرندلیچ			لانگمویر			پارامتر
$R^2$	$q_m$	$k$	$R^2$	B	$A_T$	$R^2$	$k_f$	n	$R^2$	$q_{max}$	$k_l$	
۰/۹۵۱	۳۴/۳	$\wedge$	۰/۹۴۵	۱۲/۳	۲۶/۴	۰/۹۸۰	۵/۲	۱/۶	۰/۹۶۰	۴۸/۸	۳/۷	MB
		$\times 10^{-2}$										
۰/۸۶۱	۳۴/۱	$\gamma$	۰/۹۰۴	۹/۲	۱۱/۰	۰/۹۲۳	۱۹/۴	۲/۳	۰/۸۱۴	۴۴/۴	۰/۹	MO
		$\times 10^{-1}$										

مقدار  $1/n$  مقداری بین ۰ و ۱ به دست می آید که نشان دهنده جذب مطلوب متیلن بلو توسط جاذب PDA-COP است. با توجه به تطابق داده های تجربی با مدل فرندلیچ برای رنگ متیلن بلو، سطح جاذب برای جذب این رنگ ناهمگن بوده و هر مکان جذبی امکان جذب چندین مولکول متیلن بلو را داشته است و اکثریت مولکول های رنگ به صورت چند لایه روی سطح جاذب جذب شده اند. برای رنگ متیل اورانژ با توجه به بزرگی  $R^2$  در مدل فرندلیچ نسبت به دیگر مدل ها جذب این رنگ از ایزوترم جذبی فرندلیچ پیروی می کند. حداکثر ظرفیت جذب جاذب PDA-COP از طریق تجربی برابر با  $38/6$  میلی گرم بر گرم به دست آمد. همچنین مقدار ثابت  $n$  به دست آمده  $2/3$  است. مقدار  $1/n$  مقداری بین ۰ و ۱ به دست می آید که نشان دهنده جذب مطلوب متیل اورانژ توسط جاذب PDA-COP است. با توجه به تطابق داده های تجربی با مدل فرندلیچ برای رنگ متیل اورانژ، سطح جاذب برای جذب این رنگ ناهمگن بوده و هر مکان جذبی امکان جذب چندین مولکول متیل اورانژ را داشته است و اکثریت مولکول های رنگ به صورت چند لایه روی سطح جاذب جذب شده اند [۱۴، ۲۴].

### ۷-۳- اثر زمان تماس و بررسی سینتیک جذب

زمان تماس جاذب و جذب شونده از پارامترهای مهم و تأثیرگذار بر راندمان و سرعت حذف است. در واکنش های شیمیایی یک زمان تماس بهینه و یا زمان تعادل برای واکنش تعریف می کنند. زمان تعادل، زمانی می باشد که در آن میزان حذف آلاینده به مقدار ثابتی می رسد و صرف زمان، بیش از این مقدار تعادلی از نظر اقتصادی به صرفه نخواهد بود و تغییرات حذف پس از این زمان بسیار اندک است. مطابق شکل ۷ (a) درصد قابل توجهی از رنگ متیلن بلو در همان ۵ دقیقه اول حذف می شود. طبق شکل ۷ (d) این سرعت جذب برای رنگ متیل اورانژ نیز مشاهده شد و تنها در ۵ دقیقه مقدار قابل توجهی از آن حذف شد. این مسئله نشان دهنده سرعت بالای فرآیند جذب توسط جاذب PDA-COP است. جذب سریع اولیه به دلیل در دسترس بودن مکان های جذبی جاذب در دقایق ابتدایی جذب است؛ بنابراین سرعت بالای جذب، کارایی بالای این جاذب جهت حذف رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ را نشان می دهد. سرعت بالای جذب از مزیت های عملی جاذب PDA-COP به شمار می رود؛ که موجب صرفه جویی در زمان و هزینه می گردد [۱۹]. همچنین می توان نتیجه گرفت که عملیات جذب در دو مرحله صورت می گیرد. در مرحله اول به سبب خالی بودن بیش تر مکان های جذبی، فرآیند جذب به سرعت روی می دهد ولی با گذشت زمان سایت های جذب به مرور پر شده و نفوذ ملکول های رنگ از بین مولکول های جذب شده، برای اتصال به سایت های خالی باقی مانده، موجب کندتر شدن فرآیند جذب و در نهایت ثابت شدن روند جذب می گردد [۲۵]. داده های سینتیکی جذب رنگ ها توسط جاذب PDA-COP با مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برآزش شدند و نتایج محاسبات در شکل ۷ و جدول ۲ آورده شده است. مطابق با شکل ۷ و داده های جدول ۲ ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای رنگ متیلن بلو در مدل سینتیکی شبه درجه دوم برابر  $0.9308$  و بزرگ تر از این ضریب در مدل سینتیکی درجه اول است؛ بنابراین جذب رنگ متیلن بلو توسط جاذب PDA-COP از

معادله سرعت شبه درجه دوم پیروی می‌کند. تبعیت از سینتیک درجه دوم نشان می‌دهد که غلظت رنگ متیلن بلو به عنوان جذب‌شونده و ظرفیت جذب تأثیر بسزایی در سینتیک واکنش دارند. ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای رنگ متیل اورانژ در مدل سینتیکی شبه درجه اول برابر ۰/۹۹۳۰ و بزرگ‌تر از این ضریب در مدل سینتیکی درجه دوم است؛ بنابراین جذب رنگ متیل اورانژ توسط جاذب PDA-COP از معادله سرعت شبه درجه دوم پیروی می‌کند.



شکل ۷- اثر زمان تماس بر راندمان حذف رنگ متیلن بلو (a)، برازش داده‌های تجربی جذب رنگ متیلن بلو با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول (b) و شبه مرتبه دوم (c)، اثر زمان تماس بر راندمان حذف رنگ متیل اورانژ (d) و برازش داده‌های تجربی جذب رنگ متیل اورانژ با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول (e) و شبه مرتبه دوم (f)

جدول ۲ ویژگی‌های مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم جذب رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ با جاذب PDA-COP

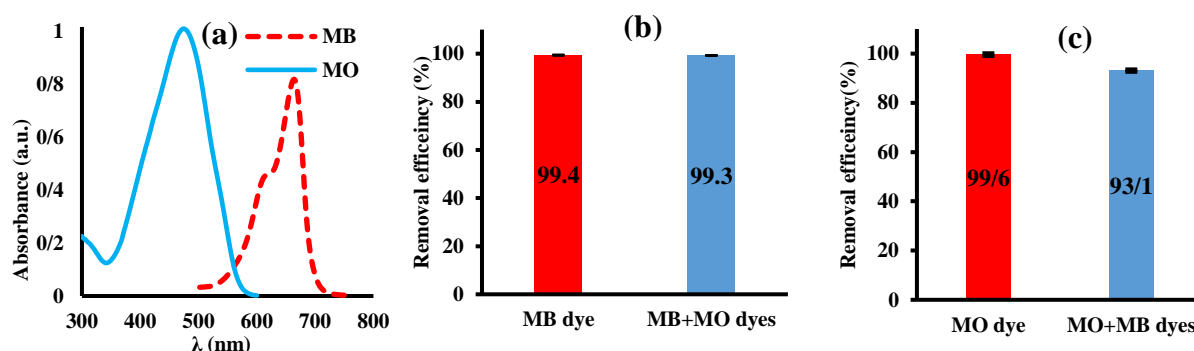
پارامتر	مدل سینتیکی شبه مرتبه اول		مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم	
	$R^2$	$K_1$	$R^2$	$K_2$
MB	۰/۸۷۸۹	۰/۰۱۵۲	۰/۹۳۰۸	۰/۰۴۳۹
MO	۰/۹۹۲۳	۰/۰۰۰۹	۰/۹۹۳۰	$۵ \times 10^{-۵}$

### ۸-۳- بررسی اثر الکتروولت زیننه

نمونه‌های حقیقی و فاضلاب‌های صنعتی دارای مقادیر قابل توجهی از یون‌های دیگرند، بنابراین یک جاذب خوب باید قادر به حذف یون‌های آلاینده مورد نظر در حضور دیگر آلاینده‌ها باشد. در این آزمایش به بررسی تأثیر حضور الکتروولت کلسیم نیترات به عنوان مدل الکتروولتی بر میزان جذب رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ توسط جاذب PDA-COP پرداخته شد. نتایج نشان داد که وجود این الکتروولت بر روی جذب تقریباً بدون تأثیر بوده است. عدم تأثیرپذیری از الکتروولت زیننه یک مزیت عملیاتی محسوب می‌شود زیرا قابلیت جاذب برای حذف رنگ را در حضور الکتروولت‌های رایج در پساب‌های صنعتی نشان می‌دهد.

### ۹-۳- بررسی حذف همزمان

جهت بررسی امکان حذف همزمان دو رنگ ابتدا به بررسی هم پوشانی پیک های جذبی رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ پرداخته شد. با توجه به شکل ۸ (a) پیک های جذبی دو رنگ هم پوشانی چندانی با هم نداشته و بنابراین می توان جذب هر یک را در طول موج ماکزیمم خودش اندازه گیری کرده و پس از تماس با جاذب و حذف رنگ نیز با اندازه گیری مقدار جذب نتایج را به طور جداگانه ذکر کرد. محلولی شامل هر دو رنگ در بافر با pH برابر با ۶ ساخته شد که برای هر دو رنگ در محدوده pH بهینه قرار می گیرد. نتایج نشان داد که جاذب PDA-COP قادر است هر دو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ را تقریباً به طور کامل و به صورت همزمان از محلول آبی حذف کند. همان طور که در شکل ۸ (b) مشاهده می شود جاذب توانسته رنگ متیلن بلو را به تنهایی و در حضور رنگ متیل اورانژ به ترتیب ۹۹٫۴ و ۹۹٫۳ درصد حذف کند. همچنین برای رنگ متیل اورانژ نیز جاذب توانسته به ترتیب ۹۹٫۶ و ۹۳٫۱ درصد از این رنگ را به تنهایی و در حضور رنگ متیلن بلو حذف کند. این قابلیت برای صنایعی که پساب آن ها دارای هر دو نوع رنگ کاتیونی و آنیونی هستند بسیار با اهمیت است.

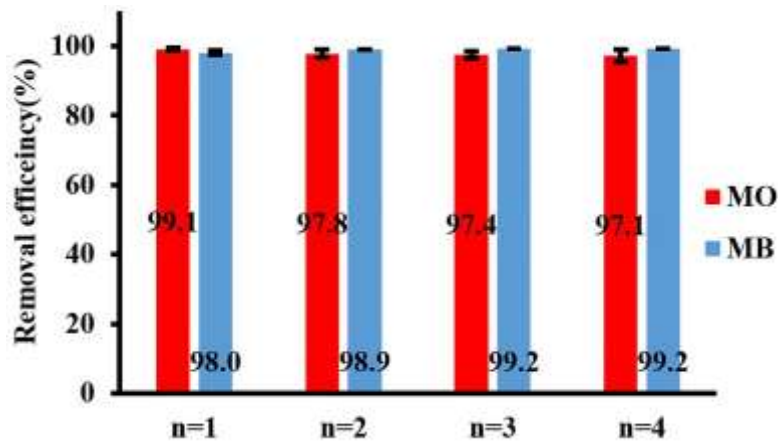


شکل ۸ حذف همزمان رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ (a) پیک های جذبی متیلن بلو و متیل اورانژ و بررسی هم پوشانی دو پیک جذبی (b) جذب در طول موج ماکزیمم متیلن بلو (664 nm) خوانده شده است. (c) جذب در طول موج ماکزیمم متیل اورانژ (460 nm) خوانده شده است. (مقدار جاذب ۰/۰۲ گرم، غلظت هر یک از محلول های رنگی  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ ، حجم محلول ۱۰ میلی لیتر، دما  $25^\circ \text{C}$ ،  $\text{pH}=6$ )

### ۱۰-۳- بازیابی جاذب

بررسی این پارامتر با تکرار فرآیند جذب در چهار مرحله انجام گردید. جاذب پس از در تماس قرار گرفتن با رنگ در مدت زمان بهینه، شستشو داده شده و دوباره در معرض جذب شونده قرار گرفت و در هر مرحله مقدار جذب اندازه گیری شد. شستشوی جاذب مصرفی برای متیلن بلو با استون و شستشوی جاذب مصرفی برای متیل اورانژ با هیدروکلریک اسید ۰/۵ مولار صورت پذیرفت. بررسی نتایج به دست آمده از مراحل بازیابی جاذب (شکل ۹) نشان دهنده توان استفاده مجدد از این جاذب برای دفعات متعدد است و به خوبی مشاهده می شود که می توان از این جاذب حداقل برای چهار بار استفاده کرد.





شکل ۹- بررسی قابلیت بازیابی جاذب برای حذف رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ

### ۱۱-۳- حذف رنگ از نمونه حقیقی با استفاده از جاذب PDA-COP

نمونه مورد استفاده در این تحقیق، پساب شرکت مبین رنگ کاشان و آزمایشگاه تشخیص طبی خاتم الانبیاء خمینی شهر به ترتیب برای رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ بود. غلظت رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ در نمونه پساب مورد استفاده، با استفاده از روش افزایش استاندارد تعیین شد و به ترتیب ۲۰۷ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. در ادامه، نمونه‌های حقیقی متیلن بلو و متیل اورانژ به ترتیب تا غلظت ۵۰ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در بالن ۵ میلی‌لیتری با استفاده از محلول بافری با pH برابر ۸ و ۴ رقیق‌سازی شدند. محلول‌های رقیق‌سازی شده در تماس با ۰/۱۰۰ گرم از جاذب برای ۱۵ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شدند. در نهایت مقدار جذب هر یک از رنگ‌ها با دستگاه UV-Vis به دست آمد. نتایج نشان داد که جاذب توانسته ۹۹ درصد از هر یک از رنگ‌های موجود در نمونه حقیقی را حذف کند. بنابراین وجود بافت حقیقی در نمونه پساب تأثیر چندانی بر عملکرد جاذب PDA-COP نداشته است و می‌توان از این جاذب در صنایع نساجی برای حذف رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ به طور عملیاتی بهره برد.

### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به حذف رنگ‌های کاتیونی و آنیونی متیلن بلو و متیل اورانژ با استفاده از جاذب پارا فنیلن دی آمین-پلیمر آلی کووالانسی پرداخته شد. نتایج به دست آمده نشان داد که دما و حضور الکترولیت نیترات کلسیم در محیط، تأثیر چندانی بر جذب رنگ توسط جاذب نداشته است و بنابراین می‌توان در صنعت بدون تنظیم دما و صرف هزینه اضافی مرتبط با حضور این الکترولیت به حذف رنگ در دمای محیط پرداخت. سرعت حذف رنگ توسط این جاذب بسیار بالا بوده و تنها در زمان ۵ دقیقه توانسته است درصد قابل توجهی از رنگ‌های متیلن بلو و متیل اورانژ را حذف کند. بررسی ایزوترم‌های جذبی برای هردو رنگ متیلن بلو و متیل اورانژ با توجه به بالاتر بودن  $R^2$  پیروی از مدل فرندلیچ را نشان داد. همچنین داده‌های سینتیکی

جذب رنگها توسط جاذب PDA-COP با مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برازش شدند و برای هر رنگ تطابق بیشتر با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم را نشان دادند. کارایی جاذب در زمان حضور نمونه حقیقی بالا بود و حذف حدود ۹۹ درصد از رنگ های متیلن بلو و متیل اورانژ به دست آمد بنابراین می توان از این جاذب در تصفیه پساب صنایع نساجی از رنگ های کاتیونی و آنیونی پرداخت.

## ۵- تقدیر و تشکر

از خانم حمیرا نقشینه و خانم فرزانه دانشجویان دانشگاه صنعتی اصفهان که در اجرای برخی آزمایشها ما را یاری کردند تشکر می کنیم.

## ۶- مراجع

- [1] M. Entezari, Z. Sharifalhosseini and N. Ashraf, *Ultrason. Sonochem.* **15** (2008) 433.
- [2] F. Valinia, N. Rasouli and M. Y. Yousefifard, *J. of Applied Chemistry.* **47** (1397) 287 in Persian.
- [3] M. Anbia and S.A. Hariri, *Desalination* **261** (2010) 61.
- [4] R. Mohammadzadeh kakhki, F. Entezari and A. Niknahad, *J. of Applied Chemistry.* **54** (1399) 113 in Persian.
- [5] E.C. Lima, B. Royer, J.C. Vaghetti, N.M. Simon, B.M. da Cunha, F.A. Pavan, E.V. Benvenuti, R. Cataluña-Veses, C and Airoidi, *J. Hazard Mater.* **155** (2008) 536.
- [6] S. Tunali, A.S. Özcan, A. Özcan and T. Gedikbey, *J. Hazard Mater.* **135** (2006) 141.
- [7] S.P. Lee, N. Mellon, T.K. Lau, A. Mohd Shariff and J.M. Leveque, *Key Eng. Mater.* **701** (2016) 270.
- [8] J. Ge, J. Xiao, L. Liu, L. Qiu and X. Jiang, *J. Porous Mater.* **23** (2016) 791.
- [9] Z.A. Ghazi, L. Zhu, H. Wang, A. Naem, A.M. Khattak, B. Liang, N.A. Khan, Z. Wei, L. Li and Z. Tang, *Adv. Energy Mater.* **6** (2016) 1601250.
- [10] J. Dong, F. Xu, Z. Dong, Y. Zhao, Y. Yan, H. Jin and Y. Li, *RSC adv.* **8** (2018) 19075.
- [11] H. Zhao, Z. Jin, H. Su, X. Jing, F. Sun and G. Zhu, *Chem. Commun.* **47** (2011) 6389.
- [12] A.A. Mahabadi, M. Hajabbasi, H. Khademi and H. Kazemian, *Geoderma*, **137** (2007) 388.
- [13] H.A. Patel, F. Karadas, A. Canlier, J. Park, E. Deniz, Y. Jung, M. Atilhan and C.T. Yavuz, *J. Mate. Chem.* **22** (2012) 8431.
- [14] J. Piccin, G. Dotto and L. Pinto, *Braz. J. Chem. Eng.* **28** (2011) 295.
- [15] Z. Xiang, D. Cao and L. Dai, *Polym. Chem.* **6** (2015) 1896.
- [16] P.S. Kumar, S. Ramalingam and K. Sathishkumar, *Korean J. Chem. Eng.* **28** (2011) 149.
- [17] S. Yaqub, L.S. Pei, N. Mellon and A.M. Shariff, *Procedia Eng.* **148** (2016) 249.
- [18] K. Sing, *Pure Appl. Chem.* (1982) 2201.
- [19] S. Hashemian, K. Salari, H. Salehifar and Z. Atashi Yazdi, *J. Chem.* **2013** (2013).

- [20] N. Amri, R. Alrozi, M.S. Osman, N. Nasuha and N.S. Aman, in: 2012 *IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research*, IEEE, 2012, pp. 33.
- [21] A.G. Rincon and C. Pulgarin, *Appl. Catal. B* **51** (2004) 283.
- [22] M. Alizadeh, E. Ghahramani, M. Zarrabi and S. Hashemi, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **34** (2015) 39.
- [23] X. Han, W. Wang and X. Ma, *Chem. Eng. J.* **171** (2011) 1.
- [24] N. Ayawei, A.N. Ebelegi and D. Wankasi, *J. chem.* **2017** (2017).
- [25] L. Obeid, A. Bée, D. Talbot, S.B. Jaafar, V. Dupuis, S. Abramson, V. Cabuil and M. Welschbillig, *J. colloid interface sci.* **410** (2013) 52.

