

Removal of Methyl Orange Dye from Aqueous Solution Using Bioadsorbent Modified with Polyaniline Nanofibers: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies

Shahrzad Isvand Rajabi, Fatemeh Masdarolomoor*

Faculty of Chemistry, Shahrood University of Technology, Postal Code 3619995161, Shahrood, Iran

Received: 1 August 2022, accepted: 25 February 2023

ABSTRACT

Hypothesis: Methyl orange is a dye used in various industries such as printing and dyeing. Since methyl orange is not affected by conventional biological treatment and is not easily decomposed, the release of effluents containing this toxic compound into environment has adverse effects on human life and the aquatic ecosystem. Therefore, it is necessary to remove this dye from various wastewaters. Among the common methods of water purification, the method of adsorption by bioadsorbents is considered as a simple, efficient and inexpensive method. In the present study, walnut shell modified with polyaniline nanofibers (PANI/WNS) has been used for removal of methyl orange dye. This modified adsorbent is a good candidate since it has favorable characteristics including suitable morphology and positively charged functional groups for removal of anionic dyes.

Methods: PANI/WNS was prepared through aniline polymerization reaction on the surface of walnut shell particles and characterized using FTIR, FESEM, EDX, BET and XRD techniques. The effect of various physical and chemical parameters such as initial pH, contact time, adsorbent dose and initial dye concentration on the removal rate of methyl orange was studied and optimized. Also, thermodynamic parameters such as ΔH , ΔS and ΔG were investigated.

Findings: The adsorbent is able to remove methyl orange dye in acidic environment. Optimization of the effective parameters on the adsorption process showed that the maximum methyl orange removal was obtained under conditions of pH 3, contact time of 140 min, adsorbent dosage of 0.35 g/L and dye initial concentration of 50 mg/L. Evaluation of laboratory data by different isotherm models showed that the highest correlation coefficient is related to Langmuir isotherm model and is equal to 0.9975, which indicates that the dye adsorption process is limited to a monolayer. Also, the maximum adsorption capacity for methyl orange dye was obtained as 243.9 mg/g at 25°C, which is a significant amount compared to similar adsorbents reported in the literature and indicates the high ability of the studied modified bioadsorbent for removal of anionic dyes such as methyl orange. In addition, based on the results of the kinetic studies, the pseudo-second order model showed a better description of the laboratory data. Thermodynamic studies showed that the adsorption of the dye is a favorable, spontaneous and endothermic process.

Keywords:

dye removal,
polyaniline modified
biosorbent,
isotherm,
kinetics,
thermodynamics

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: fmadar@yahoo.com

Please cite this article using:

Isvand Rajabi S., Masdarolomoor F., Removal of Methyl Orange Dye from Aqueous Solution Using Bioadsorbent Modified with Polyaniline Nanofibers; Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 435-453, 2023.

حذف رنگینه نارنجی متیل از محلول آبی با استفاده از زیست جاذب اصلاح شده با نانوالیاف پلی آنیلین: مطالعات هم‌دما، سینتیک و ترمودینامیک

شهرزاد عیسوندرجبی، فاطمه مصدرالامور*

شاهرود، دانشگاه صنعتی شاهرود، دانشکده شیمی، کد پستی ۳۶۱۹۹۵۱۶۱

دریافت: ۱۴۰۱/۵/۱۰، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۶

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و پنجم، شماره ۵،

صفحه ۴۵۳-۴۳۵، ۱۴۰۱

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2023.3190.2166

چکیده

فرضیه: رنگینه نارنجی متیل از جمله رنگینه‌های استفاده شده در صنایع مختلف مانند چاپ و رنگرزی است. از آنجا که نارنجی متیل تحت تأثیر تصفیه زیستی معمولی نیست و به راحتی تجزیه نمی‌شود، رهاسازی پساب‌های دارای این ترکیب سمی به آب‌های محیطی اثرهای نامطلوبی بر زندگی انسان و بوم‌سازگان آبی دارد. بنابراین، حذف این رنگینه‌ها از پساب‌های مختلف موضوع ضروری است. از میان روش‌های رایج تصفیه آب، روش جذب سطحی به وسیله زیست‌جاذب‌ها روش ساده، کارآمد و ارزان قیمت به شمار می‌رود. در پژوهش حاضر، از پوست گردو اصلاح شده با نانوالیاف پلی آنیلین (PANI/WNS) برای حذف رنگینه نارنجی متیل استفاده شده است. این جاذب اصلاح شده به دلیل داشتن ویژگی‌های مطلوبی از جمله شکل‌شناسی مناسب و گروه‌های عاملی دارای بار مثبت، گزینه مناسبی برای حذف رنگینه‌های آنیونی است.

روش‌ها: پوست گردو اصلاح شده با نانوالیاف پلی آنیلین (PANI/WNS) از واکنش پلیمرشدن آنیلین روی سطح ذرات پوست گردو تهیه و با روش‌های XRD، BET، EDX، FE-SEM، FTIR مشخصه‌یابی شد. اثر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مختلف مانند pH اولیه، زمان تماس، مقدار جاذب و غلظت اولیه رنگینه بر مقدار حذف نارنجی متیل مطالعه و بهینه‌سازی شد. همچنین، پارامترهای ترمودینامیکی مانند ΔH ، ΔS و ΔG نیز بررسی شد.

یافته‌ها: جاذب استفاده شده قابلیت خوبی برای حذف رنگینه نارنجی متیل در محیط اسیدی دارد. با بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب، بیشترین مقدار حذف نارنجی متیل در شرایط pH برابر ۳، زمان تماس ۱۴۰ min، مقدار جاذب ۰/۲۵ g/L و غلظت اولیه ۵۰ mg/L به دست آمد. ارزیابی داده‌های آزمایشگاهی با مدل‌های مختلف هم‌دما نشان داد، بیشترین ضریب هم‌بستگی مربوط به مدل هم‌دمای Langmuir و برابر ۰/۹۹۷۵ است که بیانگر تک‌لایه بودن فرایند جذب رنگینه است. همچنین، بیشینه ظرفیت جذب برای رنگینه نارنجی متیل ۲۴۳/۹ mg/g در دمای ۲۵°C به دست آمد که در مقایسه با جاذب‌های مشابه گزارش شده مقدار شایان توجهی بوده و نشان‌دهنده قابلیت زیاد زیست‌جاذب اصلاحی مطالعه شده برای حذف رنگینه‌های آنیونی مانند نارنجی متیل است. افزون بر این، براساس نتایج حاصل از مطالعات سینتیک، مدل شبه مرتبه دوم توصیف بهتری از داده‌های آزمایشگاهی نشان داد. مطالعات ترمودینامیک نیز نشان داد، جذب سطحی رنگینه فرایند مطلوب، خودبه‌خود و گرماگیر است.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

fmasdar@yahoo.com

واژه‌های کلیدی

حذف رنگینه،

زیست‌جاذب اصلاح شده

با پلی آنیلین،

هم‌دما،

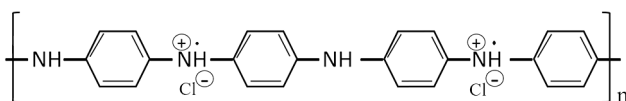
سینتیک،

ترمودینامیک

مقدمه

امروزه رنگینه‌های استفاده‌شده در بسیاری از صنایع مانند کاغذسازی، نساجی، داروسازی، مواد رنگزای صنایع غذایی و پلاستیک به دلیل زیست‌تجزیه‌ناپذیری و سمیت زیاد یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی آب هستند که اثرهای ناخواسته‌ای بر زندگی انسان، طبیعت و میکروارگانیسم‌های زنده دارند [۱،۲]. تجزیه رنگینه‌ها به دلیل مقاومت در برابر گرما، نور و عوامل اکسنده بسیار دشوار است و با جلوگیری از نفوذ نور به درون آب باعث اختلال در فعالیت فتوسنتزی و نیز آسیب به جانوران و گیاهان آبی می‌شوند. این ترکیبات می‌توانند طی تخریب محصولات سمی ثانویه نیز تولید کنند که ممکن است، باعث سمیت برای موجودات زنده و محیط زیست شوند. مهم‌تر از همه اینکه اکثر رنگینه‌ها باعث بروز مشکلات جدی مانند سوزش پوست، مشکلات تنفسی، استفراغ، اختلال در عملکرد مغز، کلیه و کبد برای انسان‌ها می‌شوند [۱]. رنگینه‌های زیادی با ترکیبات مختلف وجود دارند که معمولاً از نظر ساختار شیمیایی (رنگینه‌های آزو، نیترو، آتراکینون و ...) و نوع کاربرد (رنگینه‌های اسیدی، بازی، واکنش‌پذیر و ...) دسته‌بندی می‌شوند. از میان این دسته‌بندی‌ها می‌توان به رنگینه‌های آزو اشاره کرد. رنگینه‌های آزو که به دلیل قیمت کم، پایداری و تنوع رنگینه کاربردهای شایان توجهی در صنایع مختلف دارند، یکی از مهم‌ترین انواع رنگینه‌ها به‌شمار می‌آیند [۳]. نارنجی متیل از جمله رنگینه‌های آزو و جزء رنگینه‌های اسیدی محلول در آب است که به‌طور گسترده در پساب صنایع مختلف مانند صنایع نساجی، پارچه، کاغذ و دارو وجود دارد. نارنجی متیل نیز مانند سایر رنگینه‌های آزو ترکیباتی سمی هستند که به دلیل وجود پیوند آزو در ساختار شیمیایی آن‌ها در برابر تجزیه زیستی مقاوم هستند [۴]. بنابراین، حذف آن‌ها از پساب‌ها اهمیت زیادی دارد. چند روش شیمیایی، فیزیکی و زیستی برای دفع این رنگینه‌ها از فاضلاب از جمله تجزیه نورشیمیایی، تجزیه زیستی، جذب، اکسایش شیمیایی و انعقاد [۵] وجود دارد. در میان این روش‌ها می‌توان به روش جذب سطحی اشاره کرد که از لحاظ نوع پیوند بین جاذب و جذب‌شونده به دو دسته جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی دسته‌بندی می‌شود. روش جذب سطحی به دلیل قابلیت زیاد در حذف مواد رنگینه مختلف، آسانی طراحی، هزینه کم و کارایی زیاد نتایج بسیار خوبی را به‌همراه دارد و به‌عنوان یکی از مناسب‌ترین روش‌ها شناخته شده است [۵،۶]. البته این روش معایبی نیز دارد. به‌عنوان مثال اگر جذب سطحی از نوع شیمیایی باشد، این فرایند برگشت‌ناپذیر خواهد بود و امکان بازیابی جاذب و استفاده دوباره از آن وجود نخواهد داشت. امروزه ضایعات کشاورزی همچون خاک اره [۷]، پوسته برنج [۸]، پوست پرتقال [۹]، پوست دانه سویا [۱۰]،

پوست دانه آفتاب‌گردان [۱۱]، مخروط کاج [۱۲] و پوست گردو که جاذب مطالعه‌شده در این پژوهش است، به دلیل دسترسی فراوان، مقرون‌به‌صرفه بودن و سازگاری با محیط‌زیست به‌عنوان زیست‌جاذب برای حذف آلاینده‌ها از منابع آبی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. البته این جاذب‌ها محدودیت‌هایی از جمله قابلیت حذف کم، مقدار جداسازی کم آلاینده‌ها و گزینش‌پذیری کم دارند [۱۳]. برای اینکه بتوان بازده حذف زیادی را با استفاده از این زیست‌جاذب‌ها به‌دست آورد، می‌توان آن‌ها را با مواد شیمیایی مختلف اصلاح کرد. در حال حاضر مواد پلیمری به‌عنوان یکی از مؤثرترین جاذب‌ها برای حذف آلاینده‌های آبی در نظر گرفته می‌شوند [۱۴]. پلی‌آنیلین یکی از پرکاربردترین پلیمرهای رساناست. عمده‌ترین مزایای عملی پلی‌آنیلین پایداری محیطی زیاد، رسانندگی الکتریکی زیاد و سنتز آسان است. افزون بر این، به‌طور گسترده در زمینه باتری‌ها، دستگاه‌های الکترونیکی، سلول‌های خورشیدی، حسگرها و نیز در زمینه حذف آلاینده‌ها از آب استفاده می‌شود. این ترکیب شامل سه حالت اکسایش مجزا شامل لوکوامرالدین، امرالدین و پرینگرآنیلین است. سنتز شیمیایی پلی‌آنیلین در مجاورت اسید به‌عنوان دپه‌کننده و اکسنده انجام شده که به تشکیل نمک امرالدین پلی‌آنیلین منجر می‌شود (شکل ۱). حالت نمک امرالدین پلی‌آنیلین به دلیل وجود گروه‌های فعال با بار مثبت می‌تواند با آلاینده‌های موجود در آب برهم‌کنش کند و به حذف آن‌ها منجر شود. پلی‌آنیلین ترکیب حساس به pH است و بار آن تحت تأثیر pH تغییر می‌کند. بدین صورت که در pHهای اسیدی به دلیل داشتن شکل نمک امرالدین دارای بار مثبت و در pHهای قلیایی بدون بار می‌شود. از این‌رو، پلی‌آنیلین غالباً به‌عنوان جاذب برای حذف گونه‌های آنیونی استفاده می‌شود. البته در شرایط خاص و با ایجاد گروه‌های عاملی ویژه امکان حذف گونه‌های کاتیونی با پلی‌آنیلین وجود دارد که معمولاً ظرفیت جذب شایان توجهی از خود نشان نمی‌دهد. در هر حال، این پلیمر جاذب به‌شکل خالص و اصلاح‌شده خود به‌عنوان جاذب مؤثری برای جذب آلاینده‌ها از آب به‌کار گرفته می‌شود [۱۴]. در جدول ۱، فهرستی از بیشینه ظرفیت جذب برای نارنجی متیل با جاذب‌های مختلف بر پایه پلی‌آنیلین در مطالعات پیشین ارائه شده است.



شکل ۱- ساختار پلی‌آنیلین سنتز شده در محیط HCl.

Fig. 1. The structure of polyaniline synthesized in HCl media.

وزنی)، مونومر آنیلین ($C_6H_5NH_2$)، پتاسیم نیترات (KNO_3)، پتاسیم پرسولفات ($K_2S_2O_8$) و سدیم هیدروکسید ($NaOH$) با خلوص ۹۹٪ همگی از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. آنیلین پیش از استفاده دوبار تقطیر شد. همچنین در تمام مراحل آزمایش از آب مقطر استفاده شد.

به‌منظور تعیین غلظت رنگینه نارنجی متیل طی آزمایش حذف، از طیف‌نورسنج دوپرتویی مدل UV-2610 ساخت شرکت RAYLEIGH چین در طول موج بیشینه ۴۶۴ nm استفاده شد. برای بررسی شکل‌شناسی سطح جاذب تهیه‌شده و نیز تجزیه عنصری آن میکروسکوپ الکترونی پوشی مدل Sigma-300 HV از شرکت ZEISS آلمان به‌کار گرفته شد. همچنین، طیف‌های FTIR مربوط به جاذب با طیف‌سنج مدل WQF-520 ساخت شرکت RAYLEIGH چین و در ناحیه عدد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. برای ثبت pH محلول‌ها از pH سنج مدل ۷۸۰ ساخت شرکت Metrohm سوئیس استفاده شد. طیف‌های پراش پرتو X نیز با دستگاه XRD مدل 1730PW از شرکت Philips هلند ثبت شدند. برای تعیین مساحت سطح جاذب از دستگاه BET مدل BELSORP ساخت شرکت ژاپنی BEL استفاده شد.

روش‌ها

تهیه جاذب

به‌منظور تهیه پوست گردو اصلاح‌شده با پلی‌آنیلین نانوساختار، ابتدا برای رفع آلودگی احتمالی پوست گردو تهیه‌شده، ۱۰/۰ g پودر پوست گردو (الک‌شده با مش $200\ \mu\text{m}$) با محلول سدیم هیدروکسید 0.1 M عمل‌آوری شد. سپس، چند بار با آب مقطر شسته شد تا pH محلول زیر کاغذ صافی به pH آب مقطر نزدیک شده و در دمای 80°C خشک شود. در مرحله بعد، ۱/۰ g پوست گردو فعال‌شده با سدیم هیدروکسید درون ظرف دارای ۰/۶ g آنیلین و کلریدریک اسید 1.0 M غوطه‌ور و با همزن مغناطیسی مدل HPM-700 هم‌زده شد. در ظرف دیگری، ۳/۵ g پتاسیم پرسولفات به ۲۰/۰ mL محلول کلریدریک اسید 1.0 M اضافه شد. پس از هم‌زدن محتویات ظرف اول به مدت ۱ h، محتویات ظرف دوم یکبار به مخلوط واکنش اضافه شده و به مدت ۳۰ min هم‌زده شد تا مخلوط واکنش به سبز تیره تغییر رنگ دهد (افزودن سریع محلول اکسنده به مخلوط واکنش باعث افزایش تعداد مراکز هسته‌زایی، جلوگیری از رشد ثانویه زنجیرهای پلیمری و دستیابی به پلی‌آنیلین نانوساختار می‌شود [۲۱]). سپس، واکنش به مدت ۱۲ h در دمای معمولی ثابت نگه داشته شد. در مرحله بعد، پلیمر پوشش‌یافته روی پوست گردو با کاغذ صافی صاف و با

جدول ۱- مقایسه بیشینه ظرفیت‌های جذب برای نارنجی متیل با جاذب‌های مختلف بر پایه پلی‌آنیلین.

Table 1. Comparison of the maximum adsorption capacities for methyl orange by different adsorbents based on polyaniline.

Adsorbent	Q_{max} (mg/g)	Ref.
PANI-KpF	136.75	14
PANI@CA	192.52	15
PANI nanofibers	25	16
Polyaniline implanted cellulose	20.87	17
PANI-coated kapok fibers	75.76	18
Polyaniline nano-adsorbent	75.9	19
TiO ₂ /Polyaniline	136.9	1

پوست گردو به‌عنوان زیست‌جاذب به‌تنهایی قابلیت حذف مؤثر رنگینه‌های آنیونی را ندارد. بنابراین، هدف از این پژوهش اصلاح سطح پوست گردو به‌عنوان ماتریسی ارزان با پلی‌آنیلین نانوساختار و بررسی قابلیت آن در حذف رنگینه آنیونی نارنجی متیل از محلول آبی است. همچنین، به‌منظور دستیابی به جاذبی با ساختار متخلخل و مساحت سطح زیاد و نیز افزایش کارایی آن برای حذف رنگینه آنیونی نارنجی متیل، با کنترل شرایط سنتز پلی‌آنیلین، سطح پوست گردو با پلی‌آنیلین نانوساختار پوشش یافت. اصلاح سطح پوست گردو با پلی‌آنیلین نانوساختار می‌تواند گروه‌های عاملی فعال و سطح ویژه افزایش‌یافته را برای حذف مؤثر مولکول‌های باردار رنگینه ایجاد کند. گفتنی است، پلی‌آنیلین خواص مطلوب و متعددی دارد که این خواص به‌شدت تحت تأثیر شرایط مختلف پلیمرشدن از جمله نوع دوپه‌کننده و غلظت آن، نسبت مولی آنیلین به اکسنده، دما و سرعت هم‌زدن است [۲۰]. بنابراین، کنترل شرایط پلیمرشدن شیمیایی آنیلین روی سطح ذرات پوست گردو اثر چشمگیری بر خواص فیزیکی، شیمیایی و شکل‌شناسی جاذب می‌گذارد که در نهایت به بهبود عملکرد و رفتار جاذب برای حذف رنگینه منجر می‌شود.

تجربی

مواد و دستگاه‌ها

پوست گردو استفاده‌شده از شهرستان شاهرود گردآوری شد. رنگینه نارنجی متیل با فرمول شیمیایی $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ، جرم مولی $327/33\text{ g/mol}$ و خلوص ۹۹٪، هیدروکلریک اسید (۳۷٪ وزنی -

مقدار مصرفی جاذب و غلظت اولیه رنگینه ارزیابی شدند. روش استفاده‌شده در آزمایش‌ها، به‌صورت تغییر یک پارامتر در زمان و ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها بود. در هر آزمایش مقدار مشخصی از جاذب به ۱۰۰/۰ mL محلول رنگینه با غلظت معین در بشر اضافه شده و pH آن با pHسنج و محلول‌های ۰/۲ M کلریدریک اسید یا سدیم هیدروکسید تنظیم شد. محلول رنگینه حاصل به‌مدت ۱۲۰ min در دمای ثابت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و در فواصل زمانی معین، نمونه‌برداری از محلول آزمایش حذف انجام شد و از دستگاه مرکزگریز مدل EBA Hetich به‌منظور تفکیک فاز جامد و مایع استفاده شد. همچنین، برای تعیین غلظت رنگینه نارنجی متیل در طول آزمایش حذف، از طیف‌نورسنج در طول موج بیشینه ۴۶۴ nm استفاده شد و منحنی کالیبره جذب برحسب غلظت (با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۹) رسم شد.

برای بررسی اثر pH روی جذب نارنجی متیل با جاذب مدنظر، آزمایش‌هایی با غلظت اولیه ۵۰ mg/L رنگینه، دُز جاذب ۰/۲ g/L و به‌مدت ۱۲۰ min در دمای معمولی (۲۵ ± ۲°C) انجام شد. مقادیر اولیه pH از ۲ تا ۸ تنظیم شد. بررسی مدت زمان تماس بین جاذب و جذب‌شونده تا ۱۶۰ min ادامه یافت. همچنین، اثر مقدار جاذب مصرفی در مقادیر ۰/۲-۰/۴۵ g/L ارزیابی شد. برای بررسی اثر غلظت اولیه نارنجی متیل و مطالعات هم‌دمای جذب، محلول‌هایی با غلظت ۵۰-۹۰ mg/L از نارنجی متیل تهیه شد. پس از تعیین غلظت تعادلی نمونه‌ها، به‌منظور محاسبه درصد حذف و ظرفیت تعادلی رنگینه جذب‌شده به‌ترتیب از معادله‌های (۱) و (۲) استفاده شد:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

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

در این معادله‌ها، C_0 غلظت اولیه نارنجی متیل و C_e غلظت در لحظه تعادل (mg/L)، q_e مقدار رنگینه جذب‌شده در زمان تعادل (mg/g)، W مقدار جاذب (g) و V حجم محلول آزمایش (L) است [۷].

نتایج و بحث

مشخصه‌یابی جاذب

به‌منظور تعیین گروه‌های عاملی موجود در جاذب تهیه‌شده، طیف‌های FTIR مربوط به پوست گردو فعال‌شده با سدیم هیدروکسید و پوست

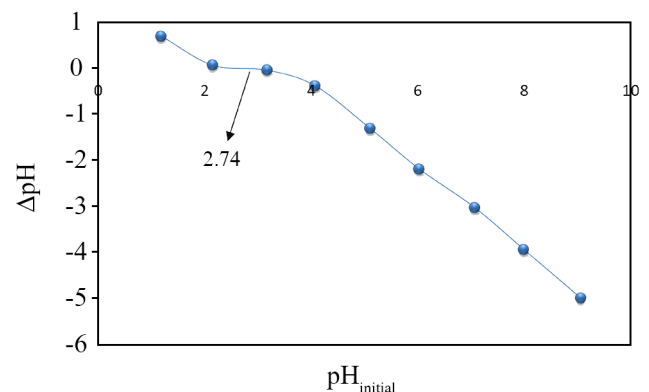
آب مقطر کافی شسته و در دمای ۷۰°C خشک شد.

تعیین pH نقطه بار صفر جاذب (pH_{zpc})

pH نقطه بار صفر، نقطه‌ای است که در آن مجموع بارهای مثبت با مجموع بارهای منفی روی سطح جاذب با هم برابر باشد. در حقیقت، این ویژگی جاذب کمک می‌کند تا بتوان بار سطح جاذب را در pHهای مختلف پیش‌بینی کرد. به‌منظور تعیین pH_{zpc} از روش جابه‌جایی pH استفاده شد. بدین صورت که ابتدا ۵۰/۰ mL محلول پتاسیم نیترات با غلظت ۰/۱ M تهیه شد. سپس، ۰/۱ g از جاذب به درون ارلن‌هایی که شامل ۵۰/۰ mL محلول پتاسیم نیترات بود، اضافه شد. pH این محلول‌ها پیش از افزودن جاذب با استفاده از کلریدریک اسید یا سدیم هیدروکسید (۰/۱ M) در محدوده ۱ تا ۹ تنظیم شد. پس از تنظیم pH و افزودن جاذب، محلول‌ها به‌مدت ۲۴ h هم‌زده شد. پس از گذشت این زمان دوباره pH محلول‌ها اندازه‌گیری شده و سپس اختلاف بین pH اولیه و pH نهایی (ΔpH) محاسبه شد و در نهایت نمودار ΔpH برحسب pH اولیه رسم شد (شکل (۲)). با توجه به نمودار رسم‌شده، نقطه‌ای که در آن ΔpH برابر با صفر شد، به‌عنوان pH_{zpc} در نظر گرفته می‌شود که این مقدار برابر با ۲/۷۴ به‌دست آمد.

مطالعات جذب نارنجی متیل

محلولی از نارنجی متیل با غلظت ۵۰/۰ mg/L تهیه شد و محلول‌های رقیق‌تر با رقیق‌سازی از این محلول ساخته شدند. پارامترهای مؤثر بر حذف نارنجی متیل شامل pH اولیه محلول، زمان تماس،



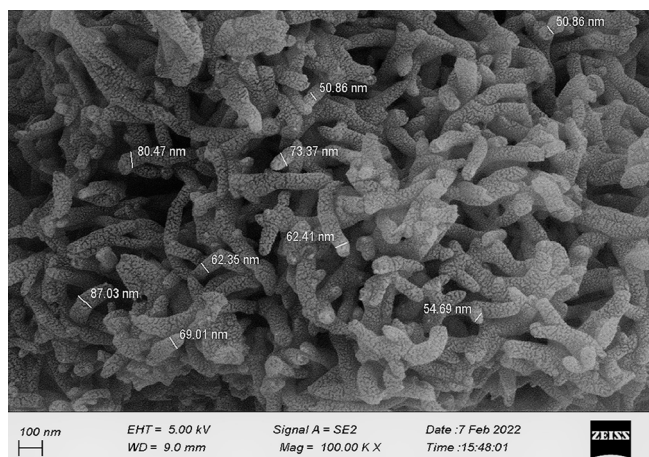
شکل ۲- تعیین pH_{zpc} برای پوست گردو اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌آنیلین.

Fig. 2. Determination of pH_{zpc} for walnut shell modified with polyaniline nanofibers (PANI/WNS).

موقعیت‌های جدید 1596 و 1508 cm^{-1} جابه‌جا شده‌اند که می‌تواند نشانه برهم‌کنش با مولکول رنگینه باشد. جابه‌جانشدن موقعیت پیک‌ها می‌تواند ناشی از جذب فیزیکی رنگینه روی جاذب باشد. به‌منظور بررسی تغییرات شکل‌شناسی سطح، تصاویر میکروسکوپی FE-SEM از پوست گردو فعال‌شده با سدیم هیدروکسید و پوست گردو اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌انیلین ثبت شد که نتایج این بررسی در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ۴ (a) پوست گردو فعال‌شده با سدیم هیدروکسید را نشان می‌دهد که سطحی نسبتاً صاف و هموار دارد و شکل ۴ (b) به پوست گردو اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌انیلین مربوط است که نشان می‌دهد، پلی‌انیلین به‌صورت نانوالیاف با متوسط اندازه قطر $65/6$ nm و به‌خوبی روی پوست گردو تشکیل شده



(a)

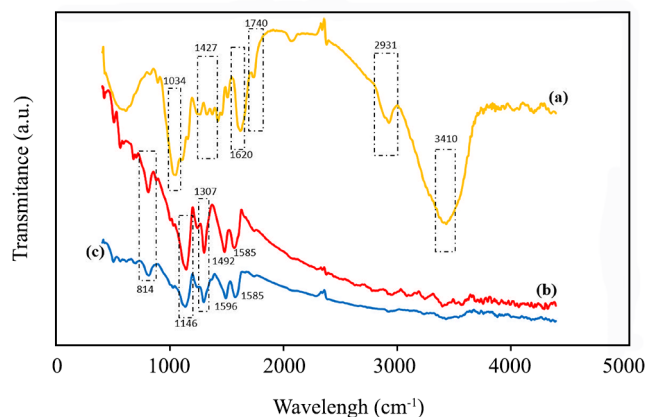


(b)

شکل ۴- تصاویر SEM برای پوست گردو فعال‌شده با (a) سدیم هیدروکسید و (b) نانوالیاف پلی‌انیلین.

Fig. 4. SEM images for walnut shell activated with (a) NaOH and (b) polyaniline nanofibers.

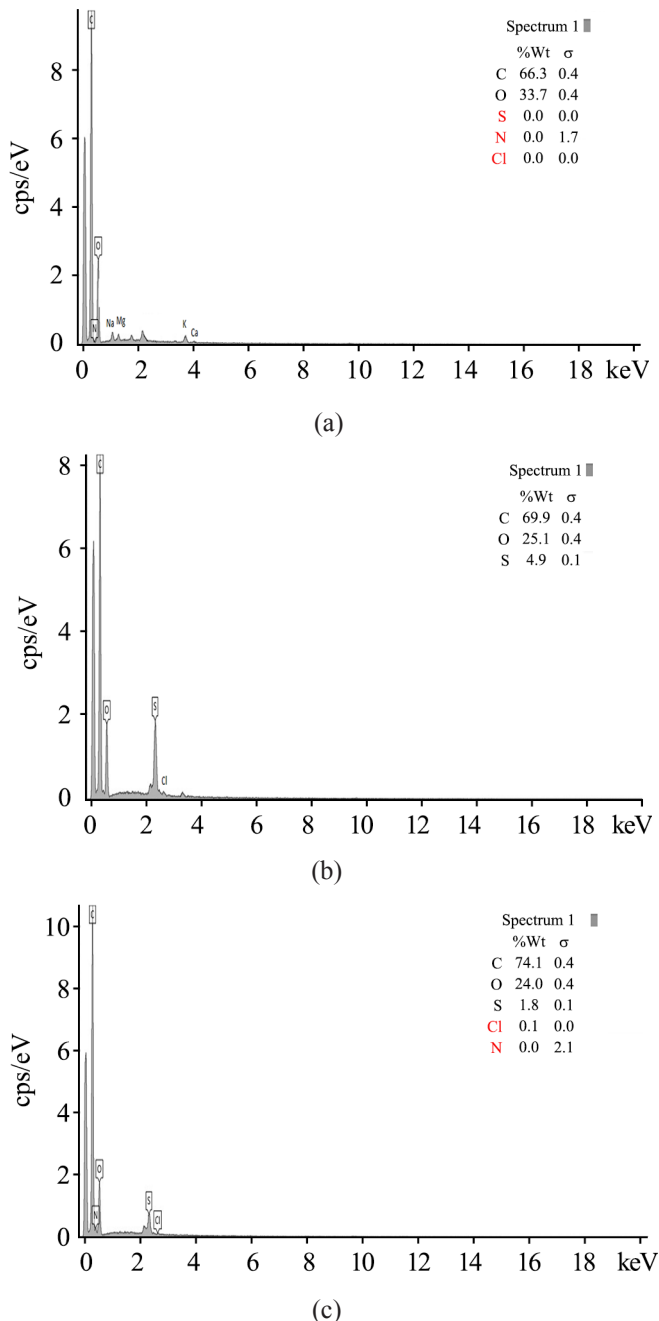
گردو اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌انیلین پیش و پس از جذب رنگینه در گستره عدد موجی $4000-400$ cm^{-1} ثبت شد که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به طیف پوست گردو فعال‌شده با سدیم هیدروکسید، پیک پهن مشاهده‌شده در ناحیه حدود 3410 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های H-O موجود در سلولوز مربوط است [۲۲،۲۳]. پیک مشاهده‌شده در ناحیه 2931 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های C-H متیلن و متیلن مربوط است که ارتعاش خمشی درون صفحه‌های آن‌ها در ناحیه 1427 cm^{-1} قرار دارد [۲۴،۲۵]. همچنین، ظهور پیک 1740 cm^{-1} مؤید وجود گروه C=O در پوست گردو است [۲۶]. پیک ناحیه 1620 cm^{-1} به کشش C-C حلقه آروماتیک لیگنین مربوط است [۲۷]. پیک مشاهده‌شده در 1035 cm^{-1} مربوط به ارتعاش C-O به واحدهای ساختاری لیگنین در پوست گردو نسبت داده شده است [۲۷]. در طیف پوست گردو اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌انیلین پیش و پس از جذب رنگینه، پیک‌های 1585 و 1492 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی C=C در ساختارهای کینوئید و بنزنوئید موجود در پلی‌انیلین مربوط هستند. پیک ناحیه 1307 cm^{-1} به پیوندهای C-N گروه‌های آمین روی حلقه مربوط است. افزون بر این، پیک‌های موجود در 1146 و 814 cm^{-1} با ارتعاش‌های خمشی C-H درون صفحه و خارج صفحه‌های در حلقه‌های بنزن ایجاد می‌شوند [۲۷]. پس از حذف رنگینه، تفاوت چندانی در موقعیت پیک‌ها در طیف جاذب مشاهده نمی‌شود، البته دو پیک 1585 و 1492 cm^{-1} به



شکل ۳- طیف‌های FTIR پوست گردو فعال‌شده با (a) سدیم هیدروکسید و با نانوالیاف پلی‌انیلین (b) پیش و (c) پس از جذب نارنجی متیل.

Fig. 3. FTIR spectra walnut shell activated with (a) NaOH, and polyaniline nanofibers (b) before and (c) after adsorption of methyl orange.

نشان می‌دهد که می‌تواند در نتیجه جذب مولکول‌های رنگینه در حفره‌های جاذب باشد.



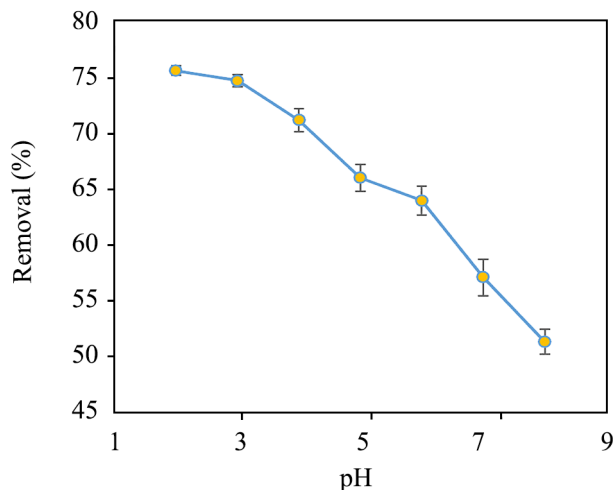
شکل ۵- طیف‌های EDX برای پوست گردو (a) فعال‌شده با سدیم هیدروکسید و اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌انیلین (b) پیش و (c) پس از جذب نارنجی متیل.

Fig. 5. EDX spectra for walnut shell (a) activated with NaOH, and modified with polyaniline nanofibers (PANI/WNS) (b) before and (c) after adsorption of methyl orange.

است. با توجه به این تصاویر می‌توان نتیجه گرفت، تشکیل نانوالیاف پلی‌انیلین روی پوست گردو باعث ایجاد سطحی بسیار متخلخل شده است که همین موضوع موجب افزایش سطح مؤثر جاذب برای جذب ماده رنگزا و در نتیجه افزایش کارایی جاذب سنتز شده در جهت حذف رنگینه می‌شود. همچنین، برای تعیین درصد عناصر و مقدار توزیع همگن ذرات در نقاط مختلف جاذب از روش EDX برای تجزیه عنصری نمونه‌های مختلف جاذب استفاده شد (شکل ۵)). در شکل ۵ (a) مربوط به پوست گردو فعال‌شده با سدیم هیدروکسید، عناصر کربن و هیدروژن با درصد عمده و مقادیر جزئی از فلزات مختلف به‌ویژه سدیم مشاهده می‌شود که وجود سدیم به دلیل فعال‌سازی سطح پوست گردو با سدیم هیدروکسید است. پوست گردو متشکل از ترکیبات معدنی دارای Ca، Mg و K است. در شکل ۵ (b) نیز وجود عنصر نیتروژن به دلیل وجود گروه‌های آمین و ایمین در زنجیر پلیمری، عنصر کلر ناشی از یون‌های کلرید به عنوان دوپه‌کننده و عنصر گوگرد به دلیل استفاده از اکسند پتاسیم پرسولفات در تهیه جاذب است. افزون بر این در شکل (c) افزایش درصد وزنی اتمی عنصر کربن می‌تواند به دلیل جذب رنگینه روی جاذب مدنظر باشد. درصد کلر نیز کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل جابه‌جایی رنگینه با یون‌های کلرید در ساختار نمک امراالدین باشد. افزایش اندک درصد وزنی نیتروژن می‌تواند به دلیل جذب رنگینه نارنجی متیل دارای گروه عاملی آزو (N=N) در سطح جاذب باشد.

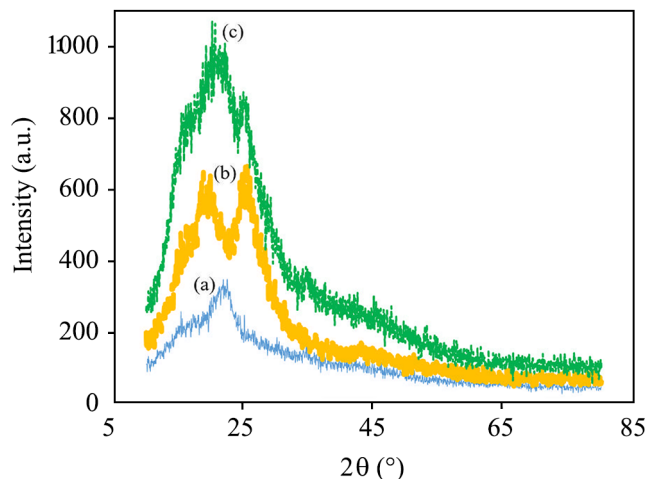
به‌منظور بررسی ساختار بلوری جاذب از آزمون XRD (شکل ۶) استفاده شد. الگوی XRD پوست گردو (شکل ۶ (a)) نشان‌دهنده ماهیت بی‌شکل است و پیک پهنی در ناحیه 2θ با مقدار $22/2$ مربوط به ساختار سلولوزی نشان می‌دهد [۲۸] و بیانگر این است که فعال‌سازی پوست گردو با سدیم هیدروکسید اثر تخریبی بر ساختار سلولوزی نداشته است. در شکل ۶ (b) پیک‌های پهن در ناحیه 2θ با مقادیر $19/7$ ، $16/15$ و $25/45^\circ$ بیانگر ماهیت نیمه‌بلوری پلی‌انیلین است [۲۹]. پیک‌های ذکر شده در دو الگوی فوق در الگوی حاصل از پوست گردو اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌انیلین نیز قابل مشاهده است که نشان می‌دهد، پوست گردو با پلی‌انیلین اصلاح شده و ماهیت بلوری دو ماده تغییری نکرده است (شکل ۶ (c)).

به‌منظور تعیین مساحت سطح، حجم و قطر حفره‌های جاذب از آزمون BET با گاز نیتروژن در دمای $273/3$ K استفاده شد که نتایج آن در جدول ۲ آمده است. با توجه به نتایج مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌ها در پوست گردو فعال‌شده با سدیم هیدروکسید پس از اصلاح با نانوالیاف پلی‌انیلین به‌مقدار شایان توجهی افزایش یافته است، در حالی که پس از جذب رنگینه روی جاذب این مقادیر کاهش جزئی



شکل ۷- اثر pH بر حذف نارنجی متیل با PANI/WNS (غلظت اولیه ۵۰ mg/L رنگینه، دُز جاذب ۰/۲ g/L و زمان تماس ۱۲۰ min).
Fig. 7. Effect of pH on the removal of methyl orange by PANI/WNS (dye initial concentration 50 mg/L, adsorbent dose 0.2 g/L, and contact time 120 min).

جاذبه‌های الکتروستاتیکی بین سطح مثبت جاذب و رنگینه آنیونی نارنجی متیل، مقدار حذف افزایش می‌یابد. کاهش مقدار حذف در pHهای بیشتر (به ویژه pHهای بزرگ‌تر از pH_{zpc}) نیز می‌تواند به این دلیل باشد که چگالی بار منفی در سطح جاذب زیاد می‌شود و در ادامه باعث ایجاد دافعه الکتروستاتیکی بین سطح جاذب و مولکول‌های رنگینه شده که در نهایت کاهش مقدار حذف رنگینه را به همراه دارد. نکته مهم‌تر این است که پلی‌آنیلین در محیط‌های قلیایی به صورت دوپه‌نشده درمی‌آید، یا به عبارت دیگر به شکل بدون بار خود با عنوان باز امرالدین تبدیل می‌شود. در این صورت، باز امرالدین فاقد موقعیت‌های فعال مثبت برای برهم‌کنش با رنگینه آنیونی نارنجی متیل است [۳۰]. در pHهای ۶ و کمتر از آن بازده حذف نارنجی متیل چشمگیر و در pHهای کوچک‌تر از pH_{zpc} بیشینه است که در این محدوده pH، پلی‌آنیلین در حالت نمک امرالدین است و بار روی نیتروژن‌های گروه آمینی در ساختار پلی‌آنیلین، مثبت است که در این شرایط جاذب قابلیت جذب رنگینه آنیونی نارنجی متیل را



شکل ۶- الگوهای XRD پوست گردو فعال شده با (a) سدیم هیدروکسید، (b) پلی‌آنیلین و (c) نانوالیاف پلی‌آنیلین.
Fig. 6. XRD patterns of walnut shell activated with (a) NaOH, (b) polyaniline, and (c) polyaniline nanofibers.

بررسی پارامترهای مؤثر بر فرایند حذف

اثر pH اولیه محلول

از بین پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب سطحی، pH اولیه محلول نقش مهمی در مقدار حذف آلاینده و به ویژه در ظرفیت جذب دارد که می‌تواند ناشی از اثر آن بر بار سطح جاذب، مقدار یونش در محلول و نیز رفتارهای مختلف ناشی از تفکیک گروه‌های عاملی حاضر در موقعیت‌های فعال جاذب باشد. بنابراین، pH محلول می‌تواند به عنوان عامل کلیدی در فرایند جذب سطحی مطرح شود. بررسی اثر pH بر حذف نارنجی متیل در غلظت ثابت ۵۰ mg/L از رنگینه، ۰/۲ g/L از جاذب و مدت تماس ۱۲۰ min برای pHهای ۲ تا ۸ در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، بازده حذف در محیط اسیدی افزایش می‌یابد. همان‌طور که در روش‌ها اشاره شد، pH نقطه بار صفر جاذب ۲/۷۴ به دست آمد. به عبارت دیگر، در pHهای کمتر (به ویژه pHهای کوچک‌تر از pH_{zpc}) به دلیل وجود غلظت زیاد یون‌های H^+ ، موقعیت‌های فعال موجود در ساختار جاذب پروتون‌دار می‌شوند و چگالی بار مثبت بر سطح جاذب بیشتر شده و در نهایت به دلیل ایجاد

جدول ۲- مشخصات عمومی سطح جاذب به دست آمده با جذب N_2 در دمای ۷۷ K.

Table 2. General surface characteristics of adsorbent obtained by N_2 adsorption at 77 K.

Adsorbent	Surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Mean pore diameter (nm)
Walnut shell activated with NaOH	3.67	0.0044	4.89
PANI/WNS	17.48	0.0346	7.93
PANI/WNS after adsorption of dye	16.77	0.0281	6.72

آن معنی است که در زمان‌های تماس بیش از ۱۴۰ min دیگر جذب قابل ملاحظه‌ای اتفاق نمی‌افتد. بنابراین، مدت زمان تماس ۱۴۰ min به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

اثر مقدار جاذب

یکی دیگر از پارامترهای مهم در فرایند جذب مقدار جاذب مصرفی در آزمایش حذف است که نشان‌دهنده ظرفیت جذب جاذب است. بررسی اثر این پارامتر در غلظت ثابت ۵۰ mg/L از محلول رنگینه، به مدت ۱۴۰ min و pH برابر ۳ در مقادیر مختلفی از جاذب انجام شد که نتایج آن در شکل ۹ نشان داده شده است. براساس این نتایج، با افزایش مقدار جاذب مصرفی بازده حذف افزایش می‌یابد و سپس به مقدار ثابتی می‌رسد که دلیل آن افزایش مساحت سطح جاذب و تعداد موقعیت‌های فعال جذبی قابل دسترس برای مقدار ثابتی از غلظت رنگینه است. در این مرحله مقدار ۰/۳۵ g/L به‌عنوان دُز بهینه جاذب در نظر گرفته شد.

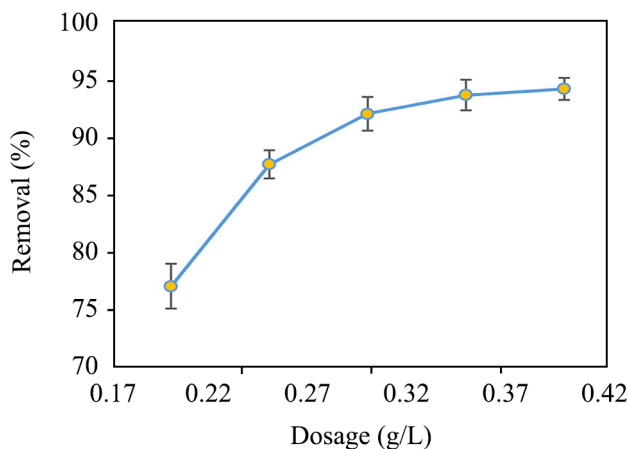
اثر غلظت اولیه رنگینه

اثر غلظت اولیه نارنجی متیل بر ظرفیت جذب تعادلی جاذب، در محدوده غلظتی ۵۰-۹۰ mg/L از رنگینه، با ۰/۳۵ g/L دُز جاذب، pH برابر ۳ و به مدت ۱۴۰ min در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ارتباط مستقیمی بین غلظت اولیه نارنجی متیل و ظرفیت جذب تعادلی وجود دارد. به بیان دیگر، با

دارد. اما، در pHهای قلیایی در اثر واکنش پلی‌آیلین با یون‌های قلیا، نیتروژن‌های آمینی با از دست‌دادن پروتون به تدریج به نیتروژن‌های ایمینی بدون بار تبدیل می‌شوند که در این صورت امکان جذب رنگینه نارنجی متیل از جاذبه‌های الکتروستاتیکی وجود نداشته و کاهش مقدار حذف را به همراه دارد. از آنجا که در محدوده pH از ۲ تا ۳ تغییر محسوسی در مقدار جذب مشاهده نمی‌شود، بنابراین pH برابر ۳ برای مراحل بعدی به‌عنوان pH بهینه انتخاب شد.

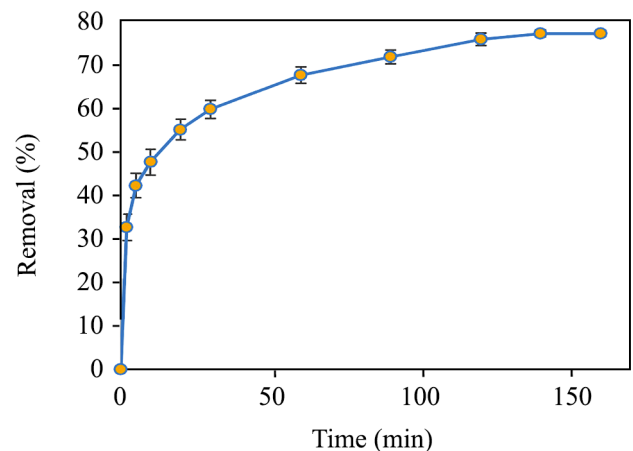
اثر مدت زمان تماس

بررسی اثر مدت تماس بر حذف نارنجی متیل در غلظت ثابت ۵۰ mg/L از رنگینه، ۰/۲ g/L از جاذب و pH برابر ۳ در مدت زمان‌های مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، با افزایش زمان تماس بین جاذب و جذب‌شونده، احتمال برخورد مولکول‌های رنگینه با سطح جاذب بیشتر شده و باعث افزایش بازده حذف می‌شود. افزایش جذب با افزایش زمان تماس تا رسیدن به لحظه تعادل ادامه پیدا می‌کند که تقریباً ۱۴۰ min است. براساس مشاهدات زمان رسیدن به تعادل نسبتاً کوتاه است یا به عبارت دیگر سرعت جذب زیاد است. دلیل آن را می‌توان این‌گونه بیان کرد که در زمان‌های ابتدایی تعداد موقعیت‌های فعال در دسترس بسیار زیاد است و با گذشت زمان کوتاهی این مکان‌های فعال با مولکول‌های رنگینه اشباع می‌شوند، به طوری که در زمان ۱۴۰ min تعداد بسیار زیادی از مولکول‌های رنگینه جذب می‌شوند و پس از آن مقدار جذب ثابت می‌شود. این به



شکل ۹- اثر دُز جاذب بر مقدار حذف نارنجی متیل با PANI/WNS (غلظت اولیه ۵۰ mg/L رنگینه، زمان تماس ۱۴۰ min و pH=۳).

Fig. 9. The effect of adsorbent dosage on the removal of methyl orange by PANI/WNS (dye initial concentration 50 mg/L, contact time 140 min, and pH = 3).



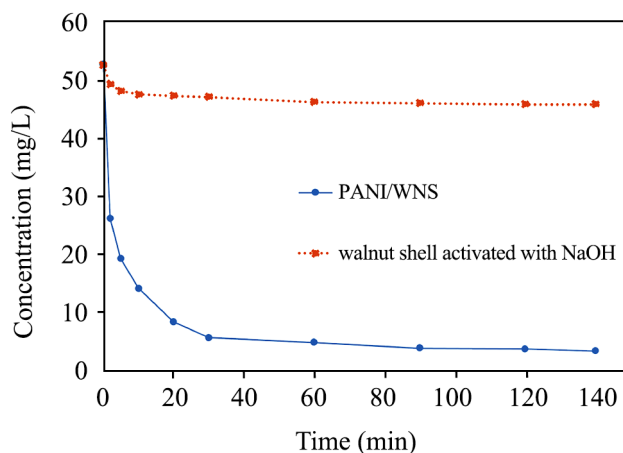
شکل ۸- اثر مدت زمان تماس بر مقدار جذب نارنجی متیل با PANI/WNS (غلظت اولیه ۵۰ mg/L رنگینه، دُز جاذب ۰/۲ g/L و pH=۳).

Fig. 8. The effect of contact time on the adsorption of methyl orange by PANI/WNS (dye initial concentration 50 mg/L, adsorbent dose 0.2 g/L, and pH=3).

یکی از دلایل عمده آن وجود گروه‌های عاملی مؤثر با بار مثبت در ساختار پلی‌آیلین است.

اثر یون‌های مختلف بر فرایند جذب سطحی

در پساب صنایع مختلف افزون بر رنگینه‌ها، یون‌های دیگری نیز وجود دارد که می‌توانند بر مقدار حذف رنگینه و ظرفیت جذب جاذب اثرهای متفاوتی بگذارند. وجود برخی یون‌ها می‌تواند باعث کاهش کارایی جاذب و برخی دیگر باعث افزایش کارایی آن شود. همچنین بعضی یون‌ها هیچ گونه اثری بر فرایند جذب سطحی ندارند. برای بررسی این موضوع، آزمایش حذف برای ۱۰۰/۰ mL محلول رنگینه نارنجی متیل با غلظت ۹۰ mg/L، در شرایط بهینه و در غیاب یون‌ها برای چهار تکرار اندازه‌گیری شد و مقادیر میانگین و انحراف استاندارد برای بازده حذف نارنجی متیل محاسبه شد (۸۲/۳۱±۴/۴٪). سپس، آزمایش حذف نارنجی متیل در همان شرایط و در مجاورت یون‌های مختلف با غلظت‌های متفاوت انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ آمده است. نتایج نشان داد، یون‌های بررسی شده نه تنها مزاحمتی در حذف نارنجی متیل ایجاد نمی‌کنند، بلکه باعث افزایش حذف رنگینه می‌شوند. این افزایش بازده می‌تواند دلایل مختلفی داشته باشد، از قبیل اینکه وجود یون‌هایی مانند Cl^- و NO_3^- باعث افزایش سطح دوپه‌شدن پلی‌آیلین شده که در پی آن تعداد آنیون‌های دوپه‌شده افزایش می‌یابد که قابلیت جایگزینی با مولکول‌های رنگینه را دارند، همچنین برهم‌کنش‌های احتمالی یون‌هایی همچون Ca^{2+} و Ba^{2+} با مولکول‌های رنگینه می‌تواند باعث

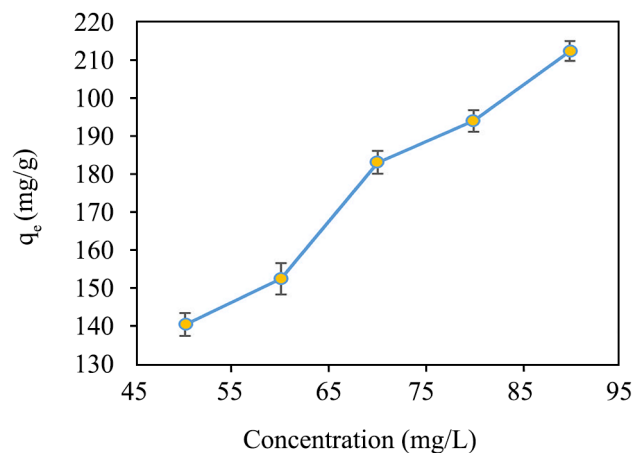


شکل ۱۱- مقایسه کارایی حذف نارنجی متیل با پوست گردو فعال شده به کمک سدیم هیدروکسید و اصلاح شده با نانوالیاف پلی‌آیلین.

Fig. 11. Comparing the removal efficiency of methyl orange by walnut shell activated with NaOH and PANI/WNS.

توجه به معادله (۲)، با افزایش غلظت اولیه نارنجی متیل ظرفیت جذب تعادلی نیز افزایش می‌یابد. این در حالی است که افزایش غلظت نارنجی متیل به کاهش بازده حذف آن منجر می‌شود. این نتایج با نسبت تعداد موقعیت‌های فعال جاذب به تعداد مول‌های نارنجی متیل (x/m) مرتبط است. در غلظت‌های کم نارنجی متیل این نسبت بزرگ است، در حالی که در غلظت‌های زیاد به دلیل اشباع شدن موقعیت‌های فعال جاذب، این نسبت کوچک می‌شود و درصد حذف نارنجی متیل کاهش می‌یابد. در مراحل بعدی از نتایج داده‌های غلظت برای بررسی هم‌دماهای جذب استفاده خواهد شد.

در ادامه کارایی پوست گردو اصلاح شده با نانوالیاف پلی‌آیلین در حذف رنگینه، با پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید مقایسه شد. بدین منظور، آزمایش حذف برای ۱۰۰/۰ mL محلول رنگینه نارنجی متیل با غلظت ۵۰ mg/L در شرایط بهینه pH برابر ۳، زمان تماس ۱۴۰ min و با ۰/۳۵ g/L پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید یا پوست گردو اصلاح شده با نانوالیاف پلی‌آیلین انجام شد که نتایج آن در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، پوست گردو فعال شده با سدیم هیدروکسید به‌تنهایی قابلیت حذف مؤثر رنگینه آنیونی نارنجی متیل را ندارد، در حالی که پس از اصلاح سطح آن با نانوالیاف پلی‌آیلین، کارایی حذف این جاذب برای نارنجی متیل به‌طور شایان توجهی افزایش پیدا کرده که



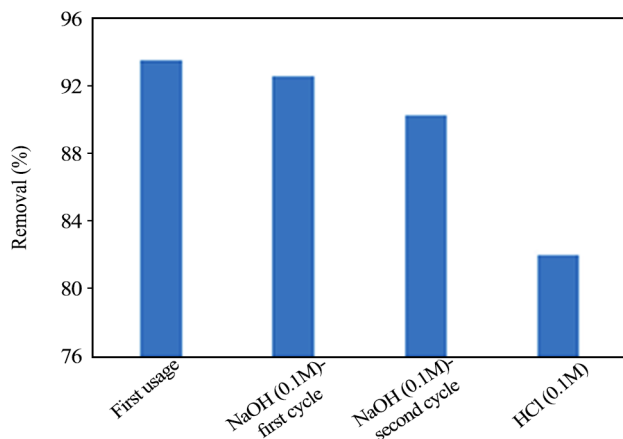
شکل ۱۰- اثر غلظت اولیه نارنجی متیل بر ظرفیت جذب تعادلی PANI/WNS (pH=۳، زمان تماس ۱۴۰ min، دُز جاذب ۰/۳۵ g/L و غلظت اولیه رنگینه ۹۰-۵۰ mg/L).

Fig. 10. The effect of the initial concentration of methyl orange on the equilibrium adsorption capacity of PANI/WNS (pH=3, contact time 140 minutes, adsorbent dosage 0.35 g/L, and dye initial concentration 50-90 mg/L).

نشان داد، محلول سدیم هیدروکسید 0.1 M گزینه مناسب‌تری برای بازیابی و استفاده دوباره از جاذب مطالعه شده است، به همین دلیل دومین بازیابی جاذب نیز با سدیم هیدروکسید 0.1 M انجام شد. بازده حذف نارنجی متیل از 94٪ برای جاذب سنتز شده به 92/6 و 90/3٪ به ترتیب پس از بازیابی اول و دوم (با سدیم هیدروکسید) کاهش می‌یابد که تنها کاهش به ترتیب 1/5 و 4٪ را نشان می‌دهد.

سازوکار پیشنهادی جذب

به‌طور کلی خواص سطحی جاذب، ساختار مولکول‌های رنگینه جذب‌شده و نیز شرایط محلول مانند pH از جمله عواملی هستند که فرایند جذب را کنترل می‌کنند و بر رفتار جذب اثر می‌گذارند. رنگینه‌ای که در این پژوهش استفاده شده، با تفکیک شدن در آب به‌صورت مولکول‌های آنیونی با گروه عاملی SO_3^- درمی‌آید که می‌تواند با موقعیت‌های فعال مثبت سطح جاذب مانند گروه‌های آمین در ساختار پلی‌آنیلین (در نمک امرالدین) برهم‌کنش الکتروستاتیکی ایجاد کند. از سوی دیگر، همان‌طور که در طیف FTIR مشاهده شد، گروه‌های عاملی مختلفی همچون هیدروکسیل و کربوکسیل بر سطح جاذب وجود دارد. گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل می‌توانند عامل تشکیل پیوند هیدروژنی با نیتروژن‌های مولکول‌های رنگینه باشند. حلقه‌های آروماتیک رنگینه از راه برهم‌کنش π - π با حلقه‌های زنجیر پلیمری پلی‌آنیلین می‌توانند باعث جذب رنگینه شوند که این احتمال‌ها با نتایج حاصل از بررسی اثر pH نیز توجیه‌پذیر است. بدین



شکل ۱۲- بازیابی و باز مصرف پوست گردو اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌آنیلین برای حذف نارنجی متیل پس از شست‌وشو با محلول‌های مختلف.

Fig. 12. Recovery and reusability of PANI/WNS for the removal of methyl orange, using different washing solutions.

جدول ۳- اثر یون‌های مختلف در حذف نارنجی متیل به‌وسیله پوست گردو اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌آنیلین.

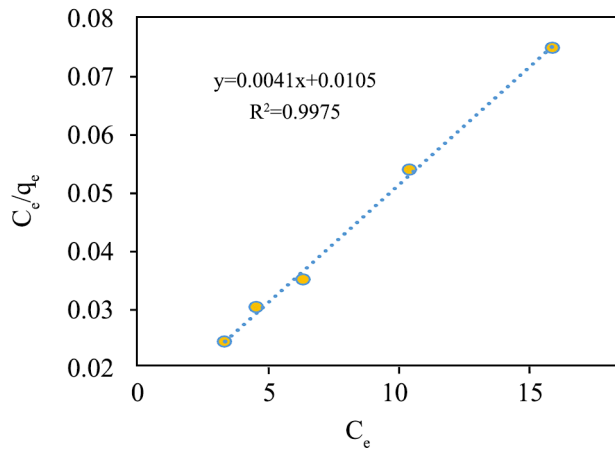
Table 3. The effect of different ions on the removal of methyl orange by PANI/WNS.

Ion	Concentration (mg/L)	Removal (%)
-	-	82.31 ± 4.4
Ca ²⁺	500	89.35
Ba ²⁺	1500	89.93
Na ⁺	2000	90.53
NO ₃ ⁻	2000	87.44
Cl ⁻	2000	88.94
K ⁺	2000	88.65

رسوب دادن رنگینه روی سطح جاذب شود و بازده حذف را افزایش دهد. این در حالی است که یون منیزیم حتی در غلظت‌های خیلی کمتر نیز باعث تشکیل رسوب در محلول می‌شود.

بازیابی جاذب

یکی از عامل‌های مهم برای کاربردهای عملی در تهیه و استفاده از جاذب، قابلیت استفاده دوباره از جاذب است. در واقع یک جاذب کارا و مؤثر، افزون بر داشتن ظرفیت جذب زیاد باید دارای ویژگی‌های واجد مناسب برای استفاده‌های مکرر باشد تا کاربرد آن از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه شود. بدین منظور، برای بررسی قابلیت بازیابی جاذب از حلال‌های شوینده متفاوتی همچون سدیم هیدروکسید (0.1 M) و هیدروکلریک اسید (0.1 M) استفاده شد. روش کار بدین صورت بود که مقدار 0.1 g جاذب حاوی رنگینه به 50/0 mL محلول سدیم هیدروکسید یا کلریدریک اسید 0.1 M افزوده و به مدت 1 h هم‌زده شد. سپس، به‌کمک مرکزگریزی جاذب از محلول جدا و با آب مقطر شسته شد. در بازیابی به‌کمک سدیم هیدروکسید به‌دلیل استفاده از سدیم هیدروکسید 0.1 M، پلی‌آنیلین دوپه نمی‌شود و به‌شکل باز امرالدین درمی‌آید. بنابراین، برای تبدیل کردن آن به‌شکل نمک امرالدین، جاذب جداسازی شده به 50/0 mL محلول دوپه‌کننده که دارای هیدروکلریک اسید (0.5 M) است، اضافه شد. پس از هم‌زدن به مدت 1 h، جاذب از محلول جداسازی و سپس با آب مقطر شست‌وشو شد و در دمای 75°C خشک شد. سپس، آزمایش حذف برای 100/0 mL محلول رنگینه نارنجی متیل با غلظت 50 mg/L و در شرایط بهینه با جاذب بازیابی شده انجام شد که نتایج آن در شکل ۱۲ ارائه شده است.



شکل ۱۳- مدل هم‌دمای خطی Langmuir در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.

Fig. 13. Langmuir linear isotherm model for methyl orange adsorption by PANI/WNS.

مدل برابر با $243.9/9$ mg/g است (شکل ۱۳، جدول ۴).

هم‌دمای Freundlich

در هم‌دمای Freundlich، سطح ناهمگن با توزیع نایک‌نواختی از انرژی جذب روی سطح جاذب فرایند جذب را انجام می‌دهد. در واقع انرژی جذب در موقعیت‌های مختلف می‌تواند تغییر کند، زیرا سطوح واقعی ناهم‌انگ هستند. در حالی که مدل هم‌دمای Langmuir با فرض یکنواخت بودن موقعیت‌های موجود در سطح و یکسان بودن انرژی جذب در این موقعیت‌ها معرفی می‌شود [۳۳]. هم‌دمای Freundlich با استفاده از معادله (۴) محاسبه می‌شود [۳۴]:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

در این معادله q_e ظرفیت جذب در لحظه تعادل (mg/g)، C_e غلظت تعادلی نارنجی متیل در محلول (mg/L)، K_f و n به ترتیب ثابت Freundlich و فاکتور شدت Freundlich را بیان می‌کنند. به‌منظور

صورت که در بررسی اثر pH، با وجود اینکه در pHهای بیش از pH_{zpc} همچنان درصد حذف شایان توجهی برای رنگینه مشاهده می‌شود، می‌توان این گونه نتیجه گرفت که افزون بر نیروهای الکتروستاتیکی، برهم‌کنش‌های مختلف دیگری مانند برهم‌کنش‌های π - π و پیوندهای هیدروژنی نیز می‌تواند اتفاق بیفتد [۳۱]. همچنین مطالعات سینتیکی نیز دخالت بیش از یک فرایند در جذب رنگینه را تأیید می‌کند.

مطالعات هم‌دمای جذب

در هر فرایند جذب برای به‌دست‌آوردن ثابت‌های فیزیکی شیمیایی مانند ظرفیت جذب جاذب، بررسی هم‌دمای جذب ضروری است. به‌بیان دیگر، هم‌دمای جذب نحوه ارتباط برقرار کردن بین جاذب و ماده جذب‌شونده را توصیف می‌کند و ظرفیت جذب جاذب را مشخص می‌کند. در این پژوهش، چند نوع از متداول‌ترین و پرکاربردترین هم‌دمای یعنی هم‌دمای Freundlich، Langmuir، Temkin و Dubinin-Radushkevich به‌کار گرفته شده‌اند.

هم‌دمای Langmuir

هم‌دمای Langmuir به‌شکل معادله (۳) محاسبه می‌شود [۳۲]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_1 q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (3)$$

در این معادله، C_e مقدار غلظت نارنجی متیل باقی‌مانده در زمان تعادل (mg/L)، q_e ظرفیت جذب جاذب در زمان تعادل، q_{max} بیشینه ظرفیت جذب (mg/g) و K_1 ثابت Langmuir (L/mg) است. برای بررسی هم‌دمای Langmuir مقادیر C_e/q_e محاسبه و برحسب C_e رسم شد که در شکل ۱۳ نشان داده شده است. مطابق با معادله (۳) از مقدار شیب، q_{max} و با استفاده از عرض از مبدأ K_1 محاسبه شد. نتایج نشان می‌دهد، جذب نارنجی متیل روی پوست گردو اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌آنیلین با ضریب همبستگی بزرگ ($R^2 = 0.9975$) از هم‌دمای Langmuir پیروی می‌کند و مقادیر محاسبه‌شده برای K_1 و q_{max} قابل قبول است. همچنین، بیشینه ظرفیت جذب تک‌لایه به‌دست‌آمده از این

جدول ۴- ثابت‌های به‌دست‌آمده از هم‌دمای مختلف در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.

Table 4. Constants obtained using different isotherms for methyl orange adsorption by PANI/WNS.

Langmuire parameters			Freundlich parameters			Temkin parameters			Dobinin- Radushkovich parameters		
q_{max}	K_1	R^2	K_f	n	R^2	B	K_T	R^2	q_{max}	K_{DR}	R^2
243.9	0.51	0.9975	127.8	5.9	0.942	46.4	6.3	0.9576	188.8	0.2	0.9367

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

در این معادله‌ها، K_{DR} ثابت مربوط به انرژی جذب و ε پتانسیل جذب پولانی است. به منظور بررسی این هم‌دمای، نمودار $\ln q_e$ برحسب ε^2 رسم شد (شکل ۱۶) و q_{max} و K_{DR} به ترتیب از عرض از مبدأ و شیب معادله خط به دست آمد (جدول ۴). با توجه به کوچک بودن ضریب همبستگی داده‌ها در این مدل می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب سطحی نارنجی متیل به کمک جاذب از مدل هم‌دمای Dubinin-Radushkevich پیروی نمی‌کند.

بررسی سینتیک جذب

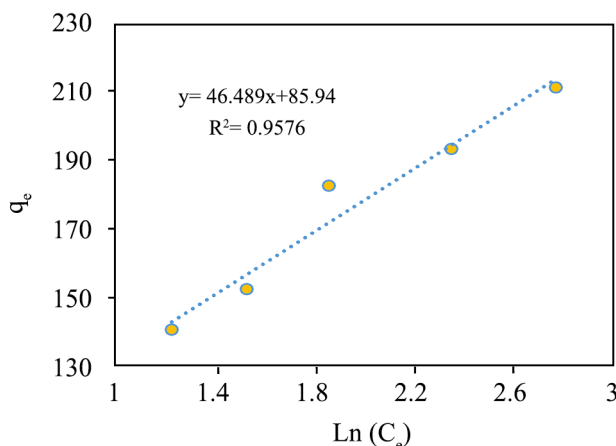
مطالعات سینتیک اطلاعات مناسبی درباره عوامل مؤثر بر سرعت واکنش و سرعت فرایند جذب سطحی ارائه می‌دهد. بنابراین، سینتیک جذب سطحی نارنجی متیل بر جاذب مدنظر و مقدار تطابق آن با مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، Elovich و نفوذ درون‌ذره‌ای بررسی شد. این مدل‌ها برای بررسی سازوکار فرایند جذب سطحی به کار می‌روند.

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

فرم خطی معادله سینتیک شبه مرتبه اول به صورت معادله (۸) است:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_{max}) - K_1 t \quad (8)$$

در این معادله q_e و q_t به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی و ظرفیت جذب



شکل ۱۵- مدل هم‌دمای خطی Temkin در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.

Fig. 15. Temkin linear isotherm model for the adsorption of methyl orange by PANI/WNS.

بررسی این مدل هم‌دمای، مقادیر $\ln q_e$ برحسب $\ln C_e$ رسم شد که نتایج آن در شکل ۹ نشان داده شده است. از رسم این نمودار برای به دست آوردن K_T و n استفاده شد. طبق یافته‌ها، با توجه به کم بودن ضریب همبستگی خطی در این مدل ($R^2 = 0.942$)، فرایند جذب از هم‌دمای Freundlich پیروی نمی‌کند (شکل ۱۴، جدول ۴).

هم‌دمای Temkin

رابطه خطی هم‌دمای Temkin به صورت معادله (۵) نوشته می‌شود [۳۵]:

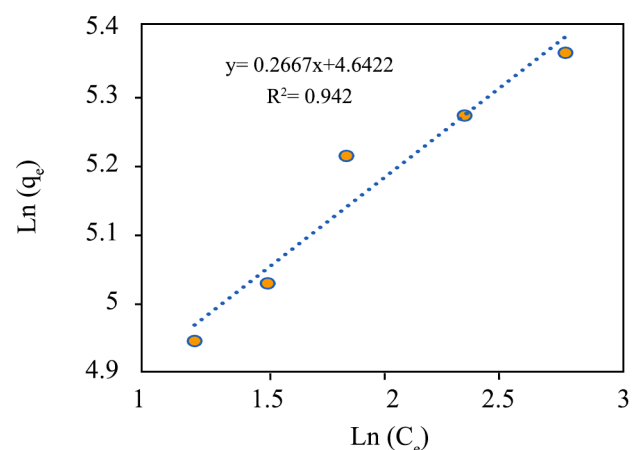
$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (5)$$

پارامتر B ثابتی است که به گرمای جذب سطحی بستگی دارد. K_T ثابت پیوند تعادلی یا ثابت هم‌دمای Temkin است. بررسی این هم‌دمای با رسم نمودار q_e برحسب $\ln C_e$ انجام شد (شکل ۱۵). با توجه به مقدار کم R^2 در این هم‌دمای می‌توان نتیجه گرفت، فرایند جذب سطحی از هم‌دمای Temkin پیروی نمی‌کند (جدول ۴).

هم‌دمای Dubinin-Radushkevich

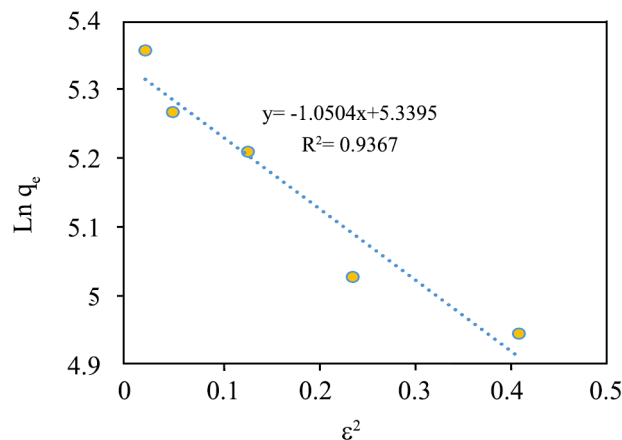
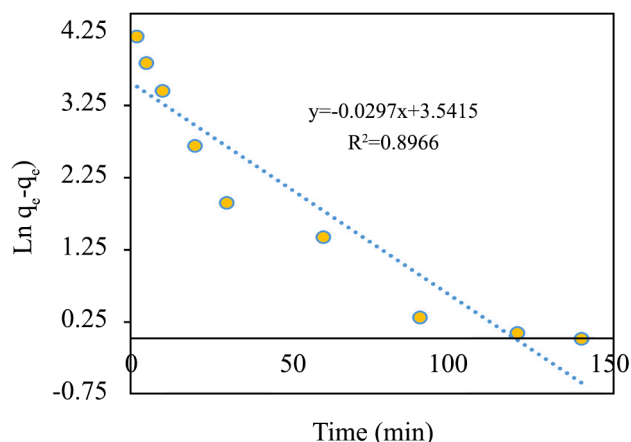
هم‌دمای Dubinin-Radushkevich که در محدوده غلظت‌های کم معتبر است و می‌تواند برای توصیف جذب روی هر دو نوع سطح همگن و ناهمگن به کار رود، مطابق معادله‌های زیر بیان می‌شود [۳۵]:

$$\ln q_e = \ln q_{max} + K_{DR} \varepsilon^2 \quad (6)$$



شکل ۱۴- مدل هم‌دمای خطی Freundlich در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.

Fig. 14. Freundlich linear isotherm model for the adsorption of methyl orange by PANI/WNS.



شکل ۱۷- مدل سینتیک شبه مرتبه اول در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.

Fig. 17. Pseudo-first-order kinetic model for methyl orange adsorption by PANI/WNS.

شکل ۱۶- مدل همدمای Dobinin-Radushkovich در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.

Fig. 16. Dobinin-Radushkovich isotherm model for the adsorption of methyl orange by PANI/WNS.

مدل سینتیک Elovich

مدل سینتیک Elovich رابطه سرعتی دیگری است که براساس ظرفیت جذب بنا شده است. این مدل سینتیک به شکل معادله (۱۰) بیان می شود [۳۸]:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (10)$$

در این معادله، q_t مقدار جذب شده گونه جذب شونده در زمان t بر واحد جرم جاذب (mg/g)، α سرعت جذب اولیه (mg/g.min) و β ثابت واجذب طی هر آزمایش (g/mg) هستند. مدل سینتیک Elovich با استفاده از معادله (۱۰) و با رسم نمودار q_t برحسب $\ln t$ بررسی شده است (شکل ۱۹). با توجه به معادله خط حاصل، که شیب خط برابر با $1/\beta$ و عرض از مبدأ آن برابر با $1/\beta * \ln(\alpha\beta)$ است، مقدار ثابت واجذب و سرعت اولیه محاسبه شد (جدول ۷).

جدول ۵- پارامترهای سینتیک شبه مرتبه اول در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.

Table 5. Pseudo-first-order kinetic parameters for the adsorption of methyl orange by PANI/WNS.

Pseudo-first order kinetic parameters			
q_e (exp.)	q_e (cal.)	K_1	R^2
140.4	34.51	0.029	0.8966

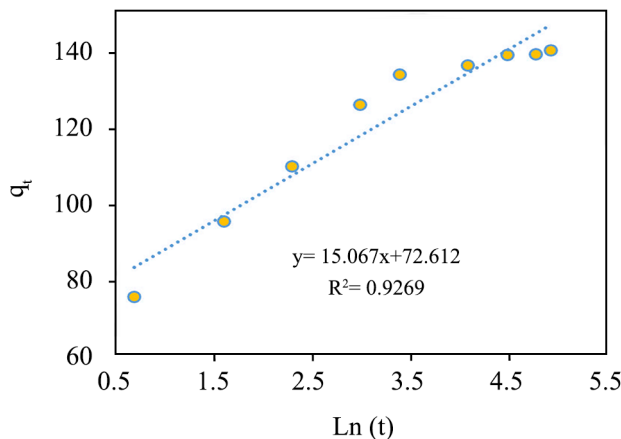
در زمان t برحسب (mg/g) و K_1 ثابت سرعت شبه مرتبه اول (min^{-1}) است [۳۶]. نمودار خطی مقادیر $\ln(q_e - q_t)$ برحسب t رسم شد. K_1 و q_e به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ این نمودار محاسبه شدند. طبق مشاهدات، با توجه به کم بودن ضریب همبستگی ($R^2 = 0.8966$) و مقایسه مقادیر ظرفیت جذب محاسبه شده با مقادیر تجربی به دست آمده که تفاوت چشم گیری با هم دارند، این مدل توصیف کننده مناسبی برای سرعت فرایند جذب مدنظر نیست (شکل ۱۷، جدول ۵).

مدل سینتیک شبه مرتبه دوم

معادله خطی سینتیک شبه مرتبه دوم که به ظرفیت جذب وابسته بوده به صورت معادله (۹) است:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

در این معادله، K_2 ثابت سرعت شبه مرتبه دوم (g/mg.min) است [۳۷]. با رسم نمودار t/q_t برحسب t ، از روی شیب و عرض از مبدأ می توان به ترتیب q_e و K_2 را محاسبه کرد. مقادیر بزرگ ضریب همبستگی این مدل ($R^2 = 0.9999$) و متناسب بودن مقادیر ظرفیت جذب محاسبه شده با مقادیر تجربی، نشان دهنده این است که مدل شبه مرتبه دوم قابلیت توصیف فرایند جذب مطالعه شده را به خوبی دارد (شکل ۱۸، جدول ۶) سازگاری داده ها با مدل شبه مرتبه دوم بیانگر این است که واکنش های شیمیایی نیز می تواند در فرایند جذب رنگینه مطالعه شده مهم باشد.



شکل ۱۹- مدل سینتیک Elovich در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.
Fig. 19. Elovich kinetic model for the adsorption of methyl orange by PANI/WNS.

سرعت است (شکل ۲۰ و جدول ۸).

بررسی ترمودینامیک جذب

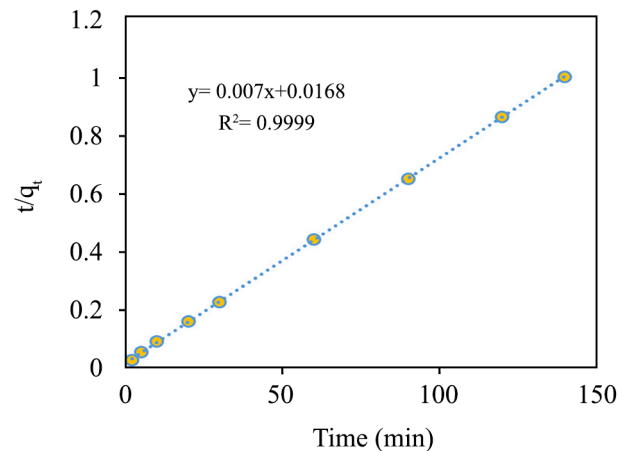
مطالعه دیگری که در توصیف فرایند جذب اهمیت دارد، اثر دما و بررسی ترمودینامیک جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) هستند. بررسی ترمودینامیک در محدوده دمایی $15-45^\circ\text{C}$ انجام شد. پارامترهای ترمودینامیکی طبق معادله (۱۲) محاسبه شده‌اند [۴۰، ۴۱]:

$$K_0 = \frac{C_a}{C_e} \quad (12)$$

در این معادله، k_0 ثابت تعادل جذب است و مقدار تمایل جذب را نشان می‌دهد. همچنین، C_e و C_a به ترتیب غلظت تعادلی رنگینه جذب‌شده روی جاذب و غلظت باقی‌مانده رنگینه در محلول در زمان تعادل (mg/L) است. این دو کمیت با در نظر گرفتن توزیع رنگینه در محلول اولیه بین جاذب و محلول تا رسیدن به زمان تعادل محاسبه شدند. تغییرات انرژی آزاد گیبس نیز از معادله‌های زیر محاسبه شد:

جدول ۷- پارامترهای مدل Elovich در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.
Table 7. Elovich model parameters for methyl orange adsorption by PANI/WNS.

Elovich kinetic parameters		
α	β	R^2
1866.43	0.066	0.9269



شکل ۱۸- مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.

Fig. 18. Pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of methyl orange by PANI/WNS.

مدل نفوذ درون‌ذره‌ای

نفوذ درون‌ذره‌ای از جمله مدل‌های سینتیکی بر پایه نفوذ است که رابطه آن به صورت معادله (۱۱) مطرح می‌شود [۳۹]:

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (11)$$

در این معادله، q_t مقدار جذب در زمان t ، K_{id} (mg/g.min^{1/2}) ثابت شدت نفوذ داخلی و C نشان‌دهنده اثر لایه مرزی است. در شرایطی که $C=0$ باشد، نفوذ داخلی ذرات تنها عامل محدودکننده فرایند جذب است. افزون بر این مقادیر منفی و مثبت C به ترتیب نمایانگر جذب کند و سریع است. با توجه به نتایج به دست آمده از رسم نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ ، بخش اول منحنی بیانگر جذب سطحی در آغاز واکنش و بخش دوم مربوط به نفوذ درون‌ذره‌ای مولکول‌های رنگینه به موقعیت‌های فعال جاذب در پایان واکنش است که به صورت تدریجی اتفاق می‌افتد، یعنی جایی که نفوذ درون‌ذره‌ای کنترل‌کننده

جدول ۶- پارامترهای سینتیکی شبه‌مرتبه دوم در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.

Table 6. Pseudo-second-order kinetic parameters for methyl orange adsorption by PANI/WNS.

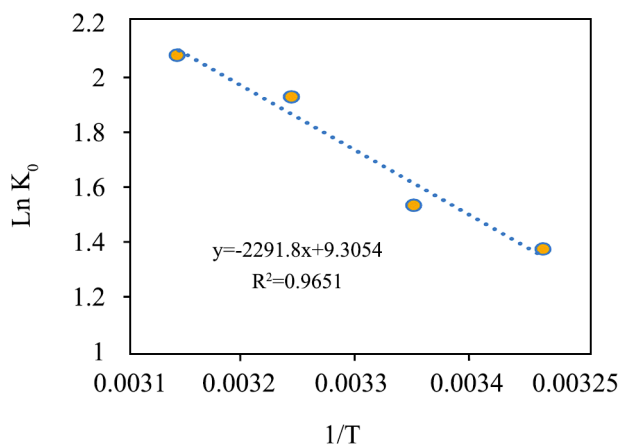
Pseudo-second order kinetic parameters			
q_e (exp.)	q_e (cal.)	K_2	R^2
140.4	142.85	0.0024	0.9999

جدول ۸- پارامترهای مدل نفوذ درون ذره‌ای در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.

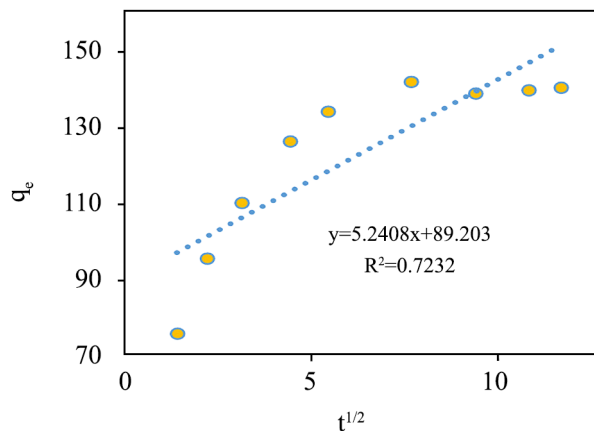
Table 8. Intraparticle diffusion model parameters for methyl orange adsorption by PANI/WNS.

Intraparticle diffusion parameters		
C	K_{id}	R^2
89.20	5.24	0.7232

که T دما برحسب کلوین و R ثابت جهانی گاز (8.314×10^{-3} kJ/mol/K) است. با رسم $\ln K_0$ برحسب $1/T$ با استفاده از معادله (۱۳)، مقادیر ΔS° و ΔH° به ترتیب از روی شیب و عرض از مبدأ خط حاصل محاسبه شدند که نتایج در شکل ۲۱ و جدول ۹ آمده است. مقادیر منفی پارامتر ΔG نشان دهنده خودبه خود بودن و مطلوب بودن فرایند جذب سطحی است. تغییرات انرژی آزاد گیبس با افزایش دما منفی تر می شود که نشان می دهد، فرایند جذب سطحی رنگینه در دماهای بیشتر مطلوب تر است. همچنین مقدار مثبت آنتالپی نشان می دهد، فرایند جذب در محدوده دمایی مطالعه شده گرماگیر است و با افزایش دما مقدار حذف رنگینه افزایش می یابد. مقادیر مثبت آنتروپی نیز نشان دهنده افزایش بی نظمی مولکول های رنگینه در فصل مشترک جاذب و جذب شونده در دماهای بیشتر است [۴۲].



(a)

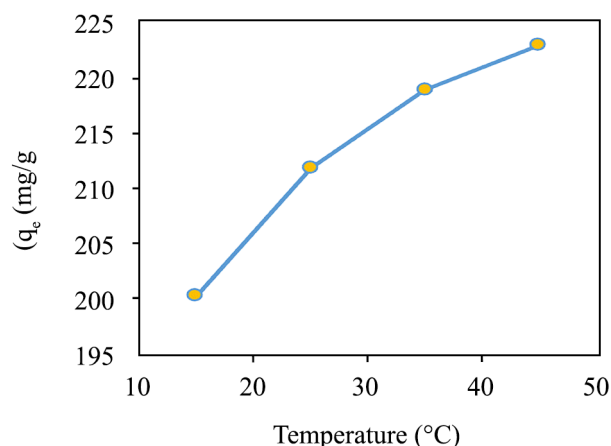


شکل ۲۰- مدل نفوذ درون ذره‌ای در جذب نارنجی متیل با PANI/WNS.
Fig. 20. Intraparticle diffusion model for the adsorption of methyl orange by PANI/WNS.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (14)$$

$$\ln K_0 = \frac{+\Delta H^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (15)$$



(b)

شکل ۲۱- (a) اثر دما بر ظرفیت جذب تعادلی نارنجی متیل و (b) نمودار ترمودینامیک جذب نارنجی متیل با PANI/WNS (غلظت اولیه رنگینه ۹۰ mg/L، دُز جاذب ۰/۳۵ g/L، زمان تماس ۱۴۰ min و pH= ۳).

Fig. 21. (a) The effect of temperature on the equilibrium adsorption capacity of methyl orange and (b) the thermodynamic diagram of adsorption of methyl orange by PANI/WNS (dye initial concentration 90 mg/L, adsorbent dosage 0.35 g/L, contact time 140 min, and pH = 3).

حذف رنگینه نارنجی متیل از پساب به‌شمار می‌آید. نتایج بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند جذب نشان داد، حذف بهینه رنگینه در شرایط محیطی pH برابر ۳، زمان تماس ۱۴۰ min، مقدار جاذب ۰/۳۵ g/L و غلظت ۵۰ mg/L بوده است. داده‌های تجربی بیانگر این است که تعادل جذب از مدل هم‌دمای Langmuir با ضریب همبستگی ($R^2=0/9975$) پیروی می‌کند، اما سازگاری خوبی با سایر مدل‌ها ندارد. بررسی‌های سینتیک حاکی از آن است که جذب نارنجی متیل با جاذب مدنظر از مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم با ضریب همبستگی ($R^2=0/9999$) پیروی می‌کند. مطالعات ترمودینامیک نیز مشخص کرد، فرایند جذب نارنجی متیل فرایند وابسته به دما، خودبه‌خود و گرماگیر بوده و با افزایش بی‌نظمی همراه است. در نهایت با توجه به پیروی کردن داده‌های آزمایشگاهی از هم‌دمای Langmuir، مقدار بیشینه ظرفیت جذب برای نارنجی متیل ۲۴۳/۹ mg/g محاسبه شد که در مقایسه با جاذب‌های مشابه گزارش‌شده مقدار مناسبی است و دلیل آن را می‌توان به وجود گروه‌های فعال همچون گروه‌های آمین و ایمین در سطح جاذب نسبت داد که نقش کلیدی در جذب رنگینه‌های آنیونی از جمله رنگینه نارنجی متیل ایفا می‌کنند.

مراجع

1. Khairy M., Kamar E.M., Yehia M., and Masoud E.M., High Removal Efficiency of Methyl Orange Dye by Pure and (Cu, N) Doped TiO₂/Polyaniline Nanocomposites, *Biointerface Res. Appl. Chem.*, **12**, 893-909, 2021.
2. Chen J., Hu H., Yang J., Xue H., Tian Y., Fan K., Zeng Z., Yang J., Wang R., and Liu Y., Removal Behaviors and Mechanisms for Series of Azo Dye Wastewater by Novel Nano Constructed Macro-Architectures Material, *Bioresour. Technol.*, **322**, 124556, 2021.
3. Gao L.J., Liu X.L., Zhang J.Q., Wang S.Q., and Chen J.F., Grain-Controlled Barium Titanate Ceramics Prepared from High-Gravity Reactive Precipitation Process Powder, *Mater. Chem. Phys.*, **1**, 27-31, 2004.
4. Simonescu C.M., Tatarus A., Culita D.C., Stanica N., Ionescu I.A., Butoi B., and Banici A.M., Comparative Study of CoFe₂O₄ Nanoparticles and CoFe₂O₄-Chitosan Composite for Congo Red and Methyl Orange Removal by Adsorption, *Nanomaterials*, **3**, 711, 2021.
5. Noori M., Tahmasebpour M., and Khazini L., Effective

جدول ۹- پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب نارنجی متیل با PANI/WNS در دماهای مختلف.

Table 9. Thermodynamic parameters for the adsorption of methyl orange by PANI/WNS at different temperatures.

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/molK)
288	-3.22	19.05	0.077
298	-4.00		
308	-4.77		
318	-5.54		

نتیجه‌گیری

این پژوهش نشان داد، PANI/WNS جاذب مؤثر و کارآمدی برای حذف رنگینه آنیونی نارنجی متیل از محلول‌های آبی است. این جاذب به دلیل داشتن برتری‌هایی مانند کم‌هزینه‌بودن، در دسترس بودن و نیز سادگی تولید، به‌عنوان جاذب مناسب در مقایسه با سایر جاذب‌ها برای

- Parameters on the Formation of Natural Zeolite-Based Granules to Remove Cationic Dyes from Contaminated Water, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 267-279, 2021.
6. Ansari R. and Mosayebzadeh Z., Removal of Basic Dye Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Sawdust and Sawdust Coated with Polypyrrole, *J. Iran. Chem. Soc.*, **2**, 339-350, 2010.
 7. Ajmal M., Khan A.H., Ahmad S., and Ahmad A., Role of Sawdust in the Removal of Copper (II) from Industrial Wastes, *Water Res.*, **10**, 3085-3091, 1998.
 8. Khader E.H., Mohammed T.J., and Albayati T.M., Comparative Performance Between Rice Husk and Granular Activated Carbon for the Removal of Azo Tartrazine Dye from Aqueous Solution, *Desalin. Water Treat.*, **229**, 372-383, 2021.
 9. Rosanti A.D., Kusumawati Y., Hidayat F., Fadlan A., Wardani A.R., and Anggraeni H.A., Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange from Aqueous Solution Using Orange Peel and CTAB-Modified Orange Peel, *J. Turk. Chem. Soc.*, **1**, 237-246, 2022.

10. Cusioli L.F., Quesada H.B., Baptista A.T., Gomes R.G., and Bergamasco R., Soybean Hulls as a Low-Cost Biosorbent for Removal of Methylene Blue Contaminant, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **2**, 13328, 2020.
11. Alizadeh S. and Seyyedi K., Removal of CI Acid Red 1 (AR1) Dye Pollutant from Contaminated Waters by Adsorption Method Using Sunflower Seed Shells and Pine Cone as Agro Waste Materials, *J. Appl. Chem. Res.*, **4**, 93-105, 2019.
12. Zulu C.B., Onyango M.S., Ren J., and Lwesifi T.Y., Modified Pine Cone for Dye Pollutants Removal from Aqueous Solution, *Proceedings of the Sustainable Research and Innovation Conference*, Vaal University of Technology, Pretoria, 5-6 October, 2022.
13. Shabandokht M., Binaeian E., and Tayebi H.A., Adsorption of Food Dye Acid Red 18 onto Polyaniline-Modified Rice Husk Composite: Isotherm and Kinetic Analysis, *Desalin. Water Treat.*, **57**, 27638-27650, 2016.
14. Gapusan R.B and Balela M.D., Adsorption of Anionic Methyl Orange Dye and Lead (II) Heavy Metal Ion by Polyaniline-Kapok Fiber Nanocomposite, *Mater. Chem. Phys.*, **243**, 122682, 2020.
15. Bekhoukh A., Moulefera I., Zeggai F.Z., Benyoucef A., and Bachari K., Anionic Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Activated Carbon Reinforced Conducting Polyaniline as Adsorbent: Synthesis, Characterization, Adsorption Behavior, Regeneration and Kinetics Study, *J. Polym. Environ.*, **3**, 886-895, 2022.
16. Duhan M. and Kaur R., Adsorptive Removal of Methyl Orange with Polyaniline Nanofibers: An Unconventional Adsorbent for Water Treatment, *Environ. Technol.*, **23**, 2977-2990, 2020.
17. Bhowmik K.L., Deb K., Bera A., Debnath A., and Saha B., Interaction of Anionic Dyes with Polyaniline Implanted Cellulose: Organic π -Conjugated Macromolecules in Environmental Applications, *J. Mol. Liq.*, **261**, 189-198, 2018.
18. Herrera M.U., Futralan C.M., Gapusan R., and Balela M.D.L., Removal of Methyl Orange Dye and Copper(II) Ions from Aqueous Solution Using Polyaniline-Coated Kapok (Ceiba Pentandra) Fibers, *Water Sci. Technol.*, **78**, 1137-1147, 2018.
19. Tanzifi M., Hosseini S.H., Kiadehi A.D., Olazar M., Karimipour K., Rezaiemehr R., and Ali I., Artificial Neural Network Optimization for Methyl Orange Adsorption onto Polyaniline Nano-Adsorbent: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies, *J. Mol. Liq.*, **244**, 189-200, 2017.
20. Cortés M.T. and Sierra E.V., Effect of Synthesis Parameters in Polyaniline: Influence on Yield and Thermal Behavior, *Polym. Bull.*, **1**, 37-45, 2006.
21. Huang J. and Kaner R.B., Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5817, 2004.
22. Panneerselvam P., Morad N., and Tan K.A., Magnetic Nanoparticle (Fe_3O_4) Impregnated onto Tea Waste for the Removal of Nickel(II) from Aqueous Solution, *J. Hazard. Mater.*, **1**, 160-168, 2011.
23. Yang J. and Qiu K., Preparation of Activated Carbons from Walnut Shells via Vacuum Chemical Activation and Their Application for Methylene Blue Removal, *Chem. Eng. J.*, **1**, 209-217, 2010.
24. Cao J.S., Lin J.X., Fang F., Zhang M.T., and Hu Z.R., A New Absorbent by Modifying Walnut Shell for the Removal of Anionic Dye: Kinetic and Thermodynamic Studies, *Bioresour. Technol.*, **163**, 199-205, 2014.
25. Lafi R. and Hafiane A., Removal of Methyl Orange (MO) from Aqueous Solution Using Cationic Surfactants Modified Coffee Waste (MCWs), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **58**, 424-443, 2016.
26. Çelekli A., Birecikligil S.S., Geyik F., and Bozkurt H., Prediction of Removal Efficiency of Lanaset Red G on Walnut Husk Using Artificial Neural Network Model, *Bioresour. Technol.*, **1**, 64-70, 2012.
27. Hsini A., Naciri Y., Laabd M., El Ouardi M., Ajmal Z., Lakhmiri R., Boukherroub R., and Albourine A., Synthesis and Characterization of Arginine-Doped Polyaniline/Walnut Shell Hybrid Composite with Superior Clean-up Ability for Chromium(VI) from Aqueous Media: Equilibrium, Reusability and Process Optimization, *J. Mol. Liq.*, **316**, 113832, 2020.
28. Yang F., He Y., Sun S., Chang Y., Zha F., and Lei Z., Walnut Shell Supported Nanoscale Fe^0 for the Removal of Cu(II) and Ni(II) Ions from Water, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 1-12, 2016.
29. Karthik R. and Meenakshi S., Facile Synthesis of Cross Linked-Chitosan-Grafted-Polyaniline Composite and Its Cr(VI) Uptake Studies, *Int. J. Biol. Macromol.*, **67**, 210-219, 2014.
30. Ansari R., Mohammad-Khah A., and Alaie S., Removal of Anionic Dye Congo Red from Aqueous Solutions Using Sawdust Modified by Polyaniline: Adsorption Isotherm and

- Kinetics Study, *J. Color Sci. Technol.*, **4**, 335, 2012.
31. Yadav A., Bagotia N., Sharma A.K., and Kumar S., Advances in Decontamination of Wastewater Using Biomass-Based Composites: A Critical Review, *Sci. Total Environ.*, **784**, 147108, 2021.
 32. Mahmoodi N.M., Salehi R., and Arami M., Binary System Dye Removal from Colored Textile Wastewater Using Activated Carbon: Kinetic and Isotherm Studies, *Desalination*, **3**, 141-152, 2016.
 33. Yan G. and Viraraghavan T., Heavy-Metal Removal from Aqueous Solution by Fungus *Mucor Rouxii*, *Water Res.*, **18**, 4486-4496, 2003.
 34. Kumari M., Pittman Jr C.U., and Mohan D., Heavy Metals [Chromium(VI) and Lead(II)] Removal from Water Using Mesoporous Magnetite (Fe_3O_4) Nanospheres, *J. Colloid Interface Sci.*, **442**, 120-132, 2015.
 35. Priastomo Y., Setiawan H.R., Kurniawan Y.S., and Ohto K., Simultaneous Removal of Lead(II), Chromium(III), and Copper(II) Heavy Metal Ions Through an Adsorption Process Using C-Phenylcalix[4] Pyrogallolarene Material, *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**, 103971, 2020.
 36. Araghi S.H and Entezari M.H., Amino-Functionalized Silica Magnetite Nanoparticles for the Simultaneous Removal of Pollutants from Aqueous Solution, *Appl. Surf. Sci.*, **333**, 68-77, 2015.
 37. El Haddad M., Regti A., Laamari M.R., Slimani R., Mamouni R., El Antri S., and Lazar S., Calcined Mussel Shells as a New and Eco-Friendly Biosorbent to Remove Textile Dyes from Aqueous Solutions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2**, 533-540, 2014.
 38. Hui Q., Lu L., and Bing-cai P., Critical Review in Adsorption Kinetic Models, *J. Zhejiang Univ., Sci.*, **10**, 716-724, 2009.
 39. Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., and Ang H.M., Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **209**, 172-184, 2014.
 40. Chowdhury S., Mishra R., Saha P., and Kushwaha P., Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isothermic Heat of Adsorption of Malachite Green onto Chemically Modified Rice Husk, *Desalination*, **1-3**, 159-168, 2011.
 41. Lian L., Guo L., and Guo C., Adsorption of Congo Red from Aqueous Solutions onto Ca-Bentonite, *J. Hazard. Mater.*, **1**, 126-131, 2009.
 42. Pérez-Calderón J., Santos M.V., and Zaritzky N., Reactive RED 195 Dye Removal Using Chitosan Coacervated Particles as Bio-Sorbent: Analysis of Kinetics, Equilibrium and Adsorption Mechanisms, *J. Environ. Chem. Eng.*, **5**, 6749-6760, 2018.