

سنتز، شناسایی و کاربرد نانوجاذب سلولزی اصلاح شده با اپوکسی تری آزین در حذف رنگ سمی مالاشیت گرین از محیط های آبی

معصومه کیانفر، اسداله محمدی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۸/۱۶ تاریخ تصحیح: ۹۸/۱۱/۲۳ تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۱/۳۰

چکیده

در این مطالعه، یک نانوجاذب جدید بر پایه سلولز از طریق یک روش اصلاح آسان سنتز شد. جاذب سنتز شده با روش های *EDX* و *FESEM*، *FT-IR* بررسی و شناسایی شد. مشخصه های جذبی نانوجاذب سلولزی اصلاح شده با اپوکسی تری آزین با سلولز خام برای حذف رنگینه مالاشیت گرین (*MG*) از محیط های آبی مقایسه شده است. اثرات بهبود سطح با در نظر گرفتن پارامترهای زمان تماس، دما، مقدار جاذب، *pH*، غلظت اولیه جذب شونده بر روی جاذب بررسی شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که سینتیک جذب سطحی برای هر دو نانو جاذب اصلاح شده و سلولز از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند. مطالعه ایزوترم ها نشان داد که مدل ایزوترم فروندلیچ به خوبی فرآیند جذب *MG* بوسیله نانوجاذب را توصیف می کند. همچنین ماکزیمم ظرفیت جذب تئوری نانوجاذب برای رنگینه *MG* برابر ۴۹/۲۶ میلی گرم بر گرم در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد بدست آمد علاوه براین، پارامترهای ترمودینامیکی پیش بینی می کنند، که فرایند جذب سطحی برای رنگ *MG* گرماگیر و با افزایش بی نظمی همراه است. مطالعه مقایسه ای تایید کرد که ساختار سلولز اصلاح شده برای جذب مالاشیت گرین نسبت به سلولز مناسب تر است.

کلمات کلیدی: تصفیه آب و پساب، جذب سطحی، نانو جاذب پایه سلولزی، مالاشیت گرین.

۱- مقدمه

با توجه امروزه مسئله آلودگی یکی از با اهمیت ترین و اساسی ترین مسائل ناشی از تمدن انسانی در جهان به شمار می رود چراکه از اعماق چند هزار متری زمین گرفته تا معادن، آب های زیرزمینی، بیوسفر و تروپوسفر، چرخه و سیستم حیات را مورد تهدید قرار داده است. حذف آلودگی های نامطلوب از آب در چند سال اخیر جزء نگرانی های مهم بشری بوده است. این آلودگی ها ممکن است از منابع مختلفی از جمله تخلیه نادرست پساب خروجی صنایع شیمیایی مانند صنعت پتروشیمی و پالایشگاه های نفت خام، صنعت نساجی، صنعت کاغذسازی، صنعت رنگ سازی و غیره وارد آب شوند. به طور کلی آلودگی آب در اثر ورود مواد شیمیایی آلی، مواد معدنی و یا در اثر ورود مواد زائد جامد به درون آب به وجود می آید. لذا شناسایی انواع آلودگی های موجود در آب گام مهم و اولیه برای مقابله با این مشکل به شمار می رود.

یکی از انواع آلودگی ها، آلودگی ناشی از مواد رنگزا می باشد. در طول فرآیند رنگرزی انواع مختلف الیاف نساجی و پلاستیک ها مقدار قابل توجهی از مواد رنگزا وارد پساب این صنایع می شود [۱]. رنگ سبز مالاشیت (MG) یک نمونه از مواد رنگزای پرکاربرد است که در زندگی ما و صنایع مختلف به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. غلظت بالای آن در محلول های آبی باعث ایجاد اثرات قابل توجهی از جمله سرطان زایی، جهش زایی، شکستگی های کروموزومی و سمیت تراژونیک و تنفسی بر روی انسان می شود. بنابراین حذف رنگ خطرناک سبز مالاشیت بوسیله جاذب های مؤثر از فاضلاب ها قبل از تخلیه به منابع آب برای ایمنی محیط زیست بسیار مهم است. تکنیک هایی که به طور گسترده ای برای تصفیه فاضلاب مورد استفاده قرار گرفته است شامل فیلتراسیون، اسمز، استخراج حلال، رسوب شیمیایی، الکترولیز، اکسایش/کاهش، تبادل یونی و فرآیندهای جذب سطحی می باشد. از میان این روش ها، روش جذب سطحی به دلیل راندمان بالا، کاربری آسان و امکان پذیری اقتصادی به عنوان یک روش رقابتی برای تصفیه فاضلاب در نظر گرفته می شود. جاذب ها با کارایی بالا نقش مهمی در جذب آلاینده های محیطی، به ویژه مولکول های رنگی دارند [۹-۲]. از طرفی سلولز یکی از بسپارهای زیستی طبیعی فراوان بر روی زمین است که تجدیدپذیر، زیست تخریب پذیر و همچنین غیرسمی است. سلولز به عنوان فاز تقویت کننده غالب، در چوب، پنبه، کنف و سایر سازه های گیاهی وجود دارد، همچنین سلولز توسط جلبک ها، تونیکات ها و برخی از باکتری ها ساخته می شود. تولید الیاف سلولز در مقیاس نانو و کاربرد آنها در مواد مرکب به دلیل قدرت بالا و سفتی همراه با وزن کم، قابلیت تجزیه زیستی و قابلیت تجدید مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. البته استفاده از نانو الیاف سلولزی برای تقویت بسپار در تحقیقات نسبتاً جدید مطرح می باشد [۱۰]. سلولز طبیعی شامل بخش های بی شکل و بلورین می باشد که مناطق بی شکل تراکم کمتری نسبت به مناطق بلورین داشته، بنابراین هنگامی که الیاف سلولز در معرض تیمار اسیدی قرار گیرد، مناطق بی شکل شکسته شده و منجر به آزاد کردن نانو بلورهای سلولزی^۱ (NCC) می شود. خواص نانو بلور سلولز به عوامل مختلفی، از جمله منابع سلولز، زمان واکنش و درجه حرارت و نوع اسید استفاده شده برای آبکافت بستگی دارد [۱۱]. سلولز یک پلیمر نسبتاً پایدار است، به دلیل شبکه پیوند هیدروژنی، در حلال های معمولی حل نمی شود، در مقابل الیاف معدنی (شیشه، فیبرهای کربنی)، الیاف سلولز دارای انعطاف پذیری و خاصیت کشسانی خوب هستند، این خصوصیات به آنها اجازه می دهد تا نسبتاً زیاد در فرآیند تولید نگهداری شوند. فیبرهای نانو سلولز دارای مزایای زیادی در مقایسه با فیبرهای غیر معدنی هستند، که می توان به مواردی از قبیل دانسیته کم، منابع تجدیدپذیر، تجزیه پذیری زیستی، اقتصاد کشاورزی غیر غذایی، مصرف انرژی پایین در واحد تولید، ساییدگی پایین و سطح نسبتاً فعال اشاره کرد [۱۲]. سلولز می تواند به عنوان یک جاذب ارزان قیمت استفاده شود و به دلیل ویژگی های ساختاری آن رنگ را به طور مستقیم جذب کند. محققان برای بهبود عملکرد و

^۱ Nano crystalline cellulose

توانایی جذبی آن در فرآیندهای تصفیه، از گروه های خاصی مانند پتاسیم، کربوکسیل، آمینو، مرکاپتو، سیکلوکودکستین، اکسی ایمیدو و اولفینی استفاده کرده اند. با توجه به اهمیت تصفیه و حذف آلودگی از محیط زیست که از فرایندهای بسیار مهم در علوم کاربردی است، در این تحقیق یک جاذب پایه نانو سلولزی برای حذف رنگ سبز مالاشیت از محیط آبی طراحی و سنتز شده است.

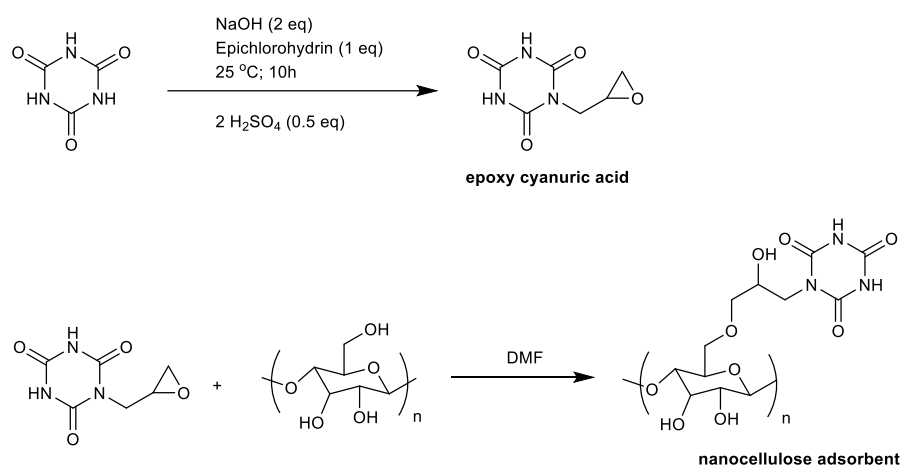
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه ها

کلیه مواد شیمیایی استفاده شده شامل سدیم هیدروکسید، سلولز، مالاشیت گرین، هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید، اپی کلرو هیدرین، سیانوریک اسید و دی متیل فرمامید از شرکت شیمیایی مرک (Merck) و بعضاً شرکت های داخلی تهیه شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین در این مطالعه برای بررسی ساختار سطح و مورفولوژی مواد سنتز شده از دستگاه FESEM مدل MIRA 3 TESCAN- XMU، برای اندازه گیری ترکیب عناصر نمونه سنتز شده از دستگاه EDX مدل Hitachi SU 3500 استفاده شد. تنظیمات pH محلول ها با دستگاه pH متر مدل pH-201-lutron انجام گرفت. جهت حرارت دادن و نیز هم زدن محلول ها از هیتر-استیرر مدل RCT BASIC استفاده شد. همچنین از دستگاه اسپکتروفتومتر Pharmacia Biotech، دستگاه Shimadzu 8400 FT-IR و دستگاه سانتیفریوژ مدل Hettich universal استفاده شد.

۲-۲- روش سنتز جاذب

برای سنتز نانوجاذب پایه سلولزی، ابتدا محلول آبی یکنواخت از سیانوریک اسید تهیه شد. برای این منظور ۰/۰۵ مول سیانوریک اسید در محلول سدیم هیدروکسید با نسبت ۱ به ۲ مخلوط و به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی هم زده شد. و سپس ۰/۰۵ مول اپی کلروهیدرین به عنوان عامل اپوکسی کننده به آن اضافه شده و به مدت ۱۰ ساعت هم زده شد اپوکسی سیانوریک اسید پس از خنثی سازی محلول با سولفوریک اسید با بهره خوب بدست آمد [۱۳]. در ادامه نانو سلولز در دی متیل فرم آمید حل شده و طی ۱ ساعت به محلول حاوی اپوکسی سیانوریک اسید اضافه شد و با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس محلول حاصل توسط کاغذ صافی صاف و با آب مقطر شستشو داده شد و در آون با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد. مسیر سنتز نانوجاذب پایه سلولزی در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱- مسیر سنتزی نانوجاذب پایه سلولزی

۲-۳- آزمایش‌های جذب سطحی

به منظور بررسی توانایی جذب سطحی نانو جاذب سلولزی اصلاح شده و سلولز، رنگ مالاویت گرین (MG) به‌عنوان رنگ مدل انتخاب شد. محلول استاندارد از انحلال ۰/۱۲۵ گرم از رنگ در ۲۵۰ میلی‌لیتر آب دی یونیزه تهیه شد (محلول رنگی با غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر) و سپس با استفاده از آب دی یونیزه، محلول‌هایی با غلظت مورد نظر تهیه شد. تغییرات غلظت MG در طول زمان نسبت به پارامترهای مختلف نظیر pH، زمان تماس، مقدار جاذب، دما و غلظت اولیه رنگ مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور مقدار ۰/۰۲ گرم از جاذب در ۱۰ میلی‌لیتر از محلول مالاویت گرین با غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر اضافه شد. مقدار جذب پس از یک دوره معینی از زمان تماس و جداسازی جاذب، به کمک دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه‌گیری می‌شود. غلظت محلول از روی منحنی کالیبراسیون به دست می‌آید (شکل S1، اطلاعات تکمیلی). برای رسم منحنی کالیبراسیون محلول‌هایی با غلظت ۱ تا ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول رنگ MG تهیه گردید. میزان جذب در طول موج ماکزیمم (λ_{max}) از محلول رنگ که ۶۰۶ نانومتر بود، خوانده شد. با رسم منحنی جذب برحسب غلظت‌های اولیه رنگ، منحنی کالیبراسیون به دست می‌آید. میزان درصد حذف ($R/\%$) و ظرفیت جذب سطحی (Q_e) رنگ به‌وسیله جاذب به ترتیب با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شدند.

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

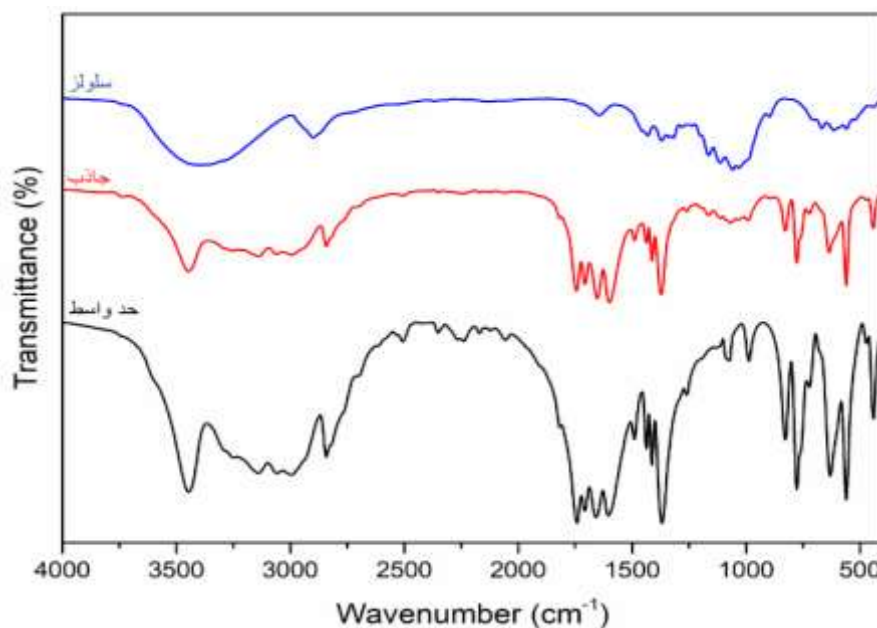
$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (2)$$

که در آن Q_e ظرفیت جذب جاذب (برحسب میلی‌گرم جذب‌شونده بر گرم جاذب)، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه رنگ و غلظت رنگ در حالت تعادل (برحسب میلی‌گرم بر لیتر)، V حجم محلول رنگی (برحسب لیتر) و M وزن جاذب (برحسب گرم) است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی نانوجاذب سلولزی اصلاح شده

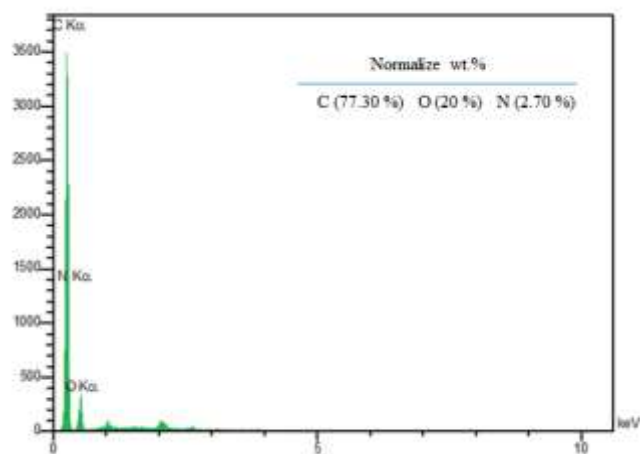
برای تایید سنتز نانوجاذب و اصلاح سطح آن، از اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و آنالیز عنصری (EDX) استفاده شد. طیف FT-IR سلولز، حدواسط اپوکسی سیانوریک اسید و نانو جاذب سلولزی اصلاح شده در شکل ۲ ارائه شده است. در طیف FT-IR حدواسط اپوکسی سیانوریک اسید، پیک جذبی در محدوده 3445 cm^{-1} دیده می شود که نشان دهنده گروه های NH- می باشد. همچنین پیک ناحیه 1742 cm^{-1} تایید کننده گروه کربونیل (C=O) حلقه ی سیانوریک اسید می باشد. همچنین در طیف FT-IR سلولز پیک های جذبی گروه های هیدروکسی (OH) و پیوندهای C-H آلیفاتیکی به ترتیب در نواحی 3367 cm^{-1} و 2898 cm^{-1} مشاهده می شوند. در طیف FT-IR نانو جاذب اصلاح شده پیک های جذبی گروه های آمین (N-H) و کربونیل (C=O) به ترتیب در محدوده 3445 cm^{-1} و 1742 cm^{-1} مشاهده می شوند ظاهر شدن این پیک ها در کنار پیک های مربوط به سلولز نشان دهنده ی اصلاح شیمیایی سلولز با مولکول های اپوکسی سیانوریک اسید می باشد. حضور حلقه های سیانوریک اسید با دارا بودن گروه های آمینی و هیدروکسی فراوان در سطح سلولز کارایی آن را در حذف آلاینده های آلی و معدنی بیشتر خواهد کرد.



شکل ۲- طیف های FT-IR سلولز، حدواسط اپوکسی سیانوریک اسید و نانو جاذب سلولزی اصلاح شده

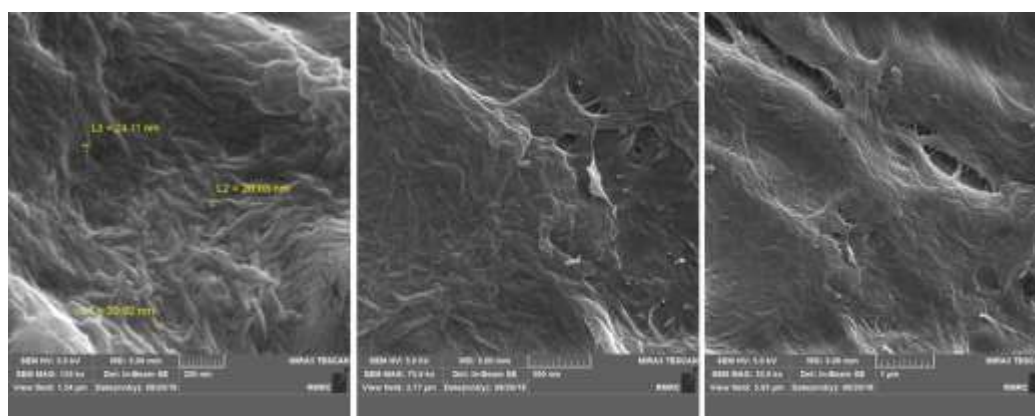
طیف EDX نانوجاذب سلولزی اصلاح شده به همراه درصد وزنی عناصر سازنده آن در شکل ۳ نشان داده شده است. بررسی طیف EDX نانوجاذب سلولزی اصلاح شده، عناصر شیمیایی نیتروژن، اکسیژن و کربن را به ترتیب با درصد وزنی ۲۰، ۲/۷۰،

و ۷۷/۳۰ نشان می دهد. ظاهر شدن پیک اتم نیتروژن با درصد وزنی قابل توجه نشان می دهد که اصلاح سطح سلولز به وسیله اپوکسی سیانوریک اسید به خوبی صورت گرفته است.

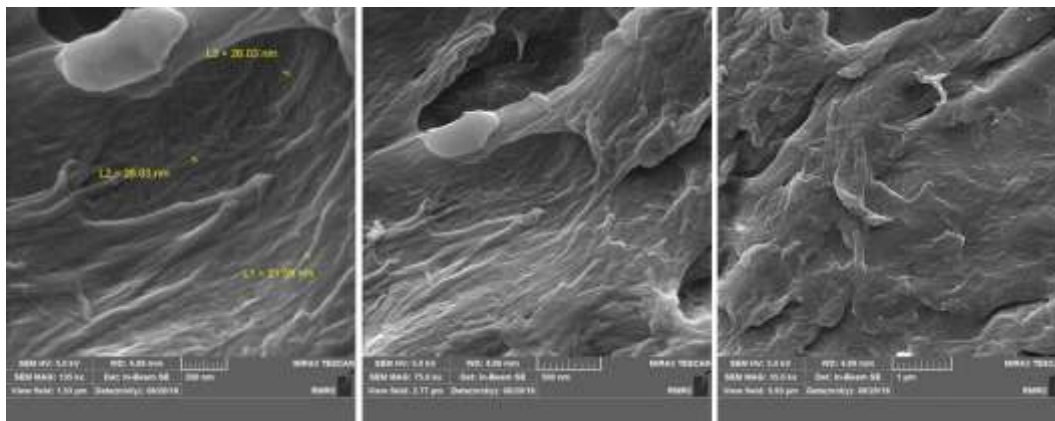


شکل ۳- طیف EDX مربوط به نانوجاذب سلولزی اصلاح شده

همچنین جهت بررسی ساختار و مورفولوژی سلولز و نانوجاذب از FESEM استفاده شد. تصاویر FESEM مربوط به سلولز و نانوجاذب به ترتیب در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است. در تصویر FESEM مربوط به سلولز، مورفولوژی لایه ای و رشته های باریک سلولز با ابعاد نانو به وضوح قابل مشاهده است. پس از اصلاح سطح سلولز، مورفولوژی سطح نانو رشته تغییر یافته است. در تصویر FESEM مربوط به نانوجاذب، برخی مواد نانو میله ای شکل تشکیل شده است. و همچنین ساختار حفره ای نسبت به سلولز اولیه به وضوح قابل مشاهده است که این تغییر مورفولوژی سطح فعال نانوحاذب را افزایش داده و نهایتاً باعث افزایش جذب آلاینده ها می شود. با توجه به تصاویر قطر نانو الیاف به دست آمده در محدوده ی ۲۰ تا ۳۰ نانومتر می باشند.



شکل ۴- تصاویر FESEM مربوط به سلولز در بزرگنمایی های مختلف

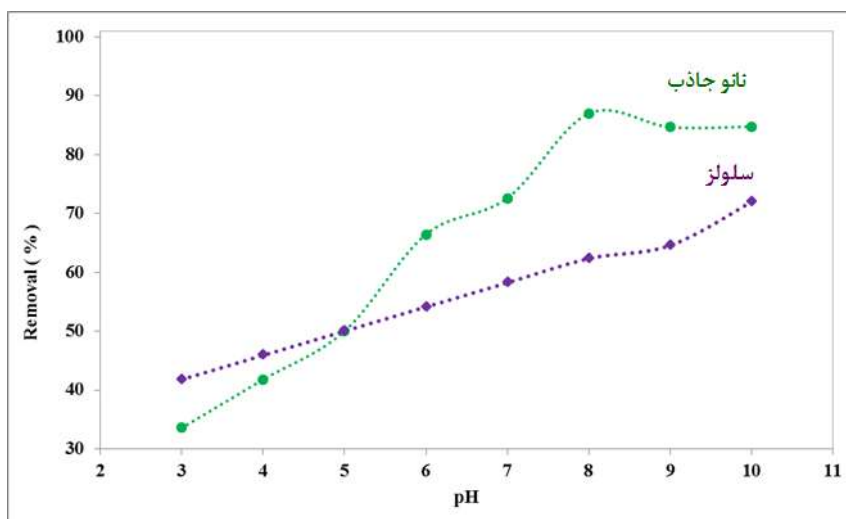


شکل ۵- تصویر FESEM مربوط به نانوجاذب در بزرگنمایی های مختلف

۳-۲- بررسی پارامتر های موثر در جذب سطحی

۳-۲-۱- تعیین pH بهینه در فرایند جذب سطحی

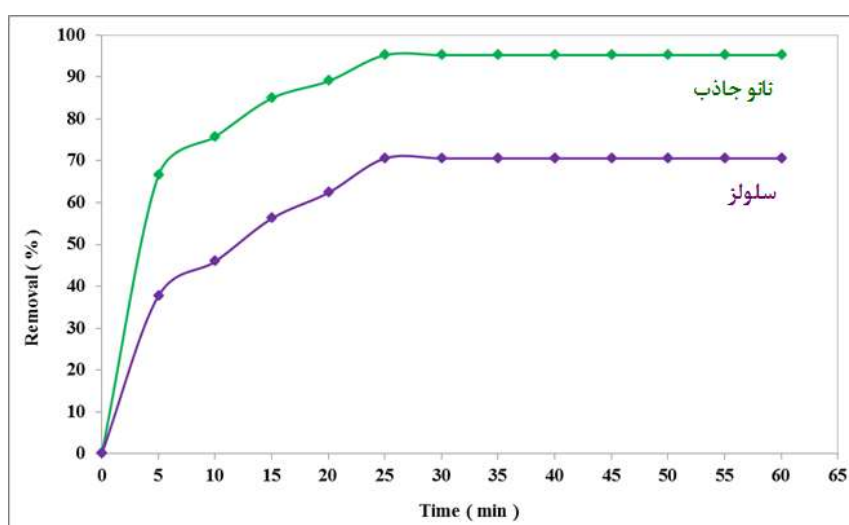
pH یکی از عوامل مهم در فرآیند جذب سطحی است. این آزمایش در شرایط غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر مالاشیت گرین، مقدار ۰/۱۵ گرم جاذب و دمای محیط انجام شد. همانطور که از شکل ۶ مشاهده می شود، برای تعیین مقدار pH بهینه، آزمایش ها در محدوده pH های ۳ تا ۱۰ انجام گرفت. در مورد نانوجاذب سلولزی اصلاح شده با اپوکسی سیانوریک اسید، با افزایش مقدار pH از ۳ تا ۸ درصد حذف رنگ MG افزایش یافته و در pH برابر ۸ به ماکزیمم حذف می رسد. سپس درصد حذف رنگ با افزایش pH از ۸ تا ۱۰ به آرامی کاهش و ثابت می ماند. نوع ماده رنگزای جذب شونده از نظر کاتیونی و آنیونی و یا خنثی بودن، نیرو های جاذبه بین مولکولی، اندازه مولکول های رنگزای و گروه های عاملی موجود در سطح نانوجاذب در تعیین pH بهینه موثر است. برای حذف رنگ های کاتیونی MG، pH بازی مناسب است. دلیل این رفتار جاذب را می توان این گونه بیان کرد که سطوح با بار منفی جاذب های پایه سلولزی بویژه گروههای عاملی حلقه تری آزینی در محلول های بازی با رنگ کاتیونی MG از طریق جاذبه الکتروستاتیکی برهمکنش بهتر داشته و نهایتاً باعث جذب MG روی سطح جاذب می شوند. در همین حال، این گروه ها می توانند برهمکنش های بین مولکولی قابل توجهی از قبیل پیوند هیدروژنی در محلول های آبی تولید کنند. در نتیجه، مقدار pH بهینه برای حذف رنگ MG به وسیله نانوجاذب سلولزی اصلاح شده، ۸ انتخاب شد که این نتیجه با نتایج مطالعات پیشین مطابقت داشت [۱۴].



شکل ۶- مقدار pH بهینه برای حذف رنگ MG در فرآیند جذب سطحی به وسیله نانو جاذب سلولزی اصلاح شده (در مقدار زمان تماس ۲۰ دقیقه، مقدار نانو جاذب ۰/۰۱۵ گرم، غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد).

۳-۲-۲- تعیین زمان تماس بهینه در فرآیند جذب سطحی

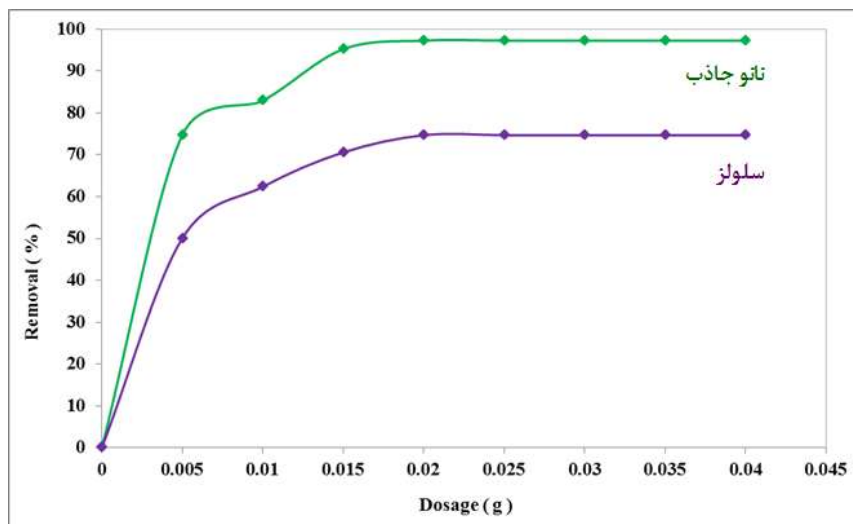
برای تعیین اثر زمان تماس در فرآیند جذب سطحی، محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر از رنگ مالاشیت گرین (MG) به همراه مقدار ۰/۰۱۵ گرم جاذب در pH بهینه تهیه شد. جذب محلول‌ها در بازه زمانی ۵ تا ۶۰ دقیقه پس از استیرر و سانتریفیوژ به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis خوانده شد. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود، درصد حذف رنگ به طور مداوم با افزایش زمان تماس افزایش می یابد و سپس به تعادل می رسد. جذب سریع رنگ مالاشیت گرین در مراحل اولیه فرآیند جذب سطحی بوسیله نانوجاذب را می توان به خالی بودن و اشباع نشدن جایگاه های فعال سطحی و حفره های نانو جاذب نسبت داد. در نتیجه، زمان تماس بهینه برای حذف رنگ MG، ۲۵ دقیقه به دست آمد.



شکل ۷- مقدار زمان تماس بهینه برای حذف رنگ MG در فرآیند جذب سطحی به وسیله سلولز و نانو جاذب سلولزی اصلاح شده (در pH بهینه، مقدار نانو جاذب ۰/۰۱۵ گرم، غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)

۳-۲-۳- تعیین مقدار نانو جاذب بهینه در فرآیند جذب سطحی

مقدار جاذب یک متغیر مهم در حذف کمی رنگ های آلی توسط فرآیند های جذب سطحی می باشد. به منظور ارزیابی اثر مقدار نانو جاذب، ۱۰ میلی لیتر محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر از رنگ مالاشیت گرین (MG) در لوله های آزمایش جداگانه تهیه شدند. مقدار نانو جاذب در بازه ی ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۴ گرم استفاده شد. آزمایش ها در pH و زمان تماس بهینه انجام گرفت. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می شود، با افزایش مقدار جاذب از ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۲۰ گرم، حذف رنگ به طور مداوم برای غلظت ثابت از رنگ، افزایش یافته است. افزایش مقدار جذب با افزایش مصرف نانو جاذب، را می توان به دسترسی بیشتر به جایگاه های فعال سطحی و حفره های خالی متعدد نانو جاذب نسبت داد. بنابراین نتایج تجربی نشان داد که مقدار نانو جاذب بهینه برای حذف رنگ MG، ۰/۰۲۰ گرم است.

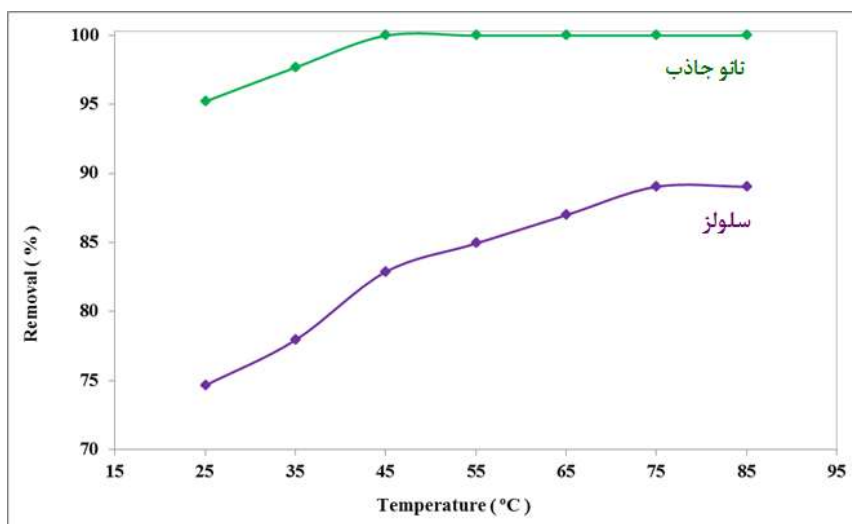


شکل ۸- مقدار جاذب بهینه برای رنگ MG در فرآیند جذب سطحی (در pH و زمان تماس بهینه، غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)

۳-۲-۴- تعیین دمای بهینه در فرآیند جذب سطحی

برای تعیین دمای بهینه در فرآیند جذب سطحی، آزمایش ها در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۵ درجه سانتی گراد و با در نظر گرفتن مقادیر pH، زمان تماس و مقدار نانو جاذب بهینه صورت گرفت. همانطور که در شکل ۹ مشاهده می شود، درصد حذف برای رنگ MG بوسیله هر دو جاذب به طور مداوم با افزایش دما افزایش می یابد و سپس به تعادل می رسد. نتایج نشان داد که درجه حرارت مطلوب برای حذف رنگ مالاشیت گرین بوسیله سلولز و نانو جاذب سلولزی اصلاح شده، به ترتیب ۷۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد است. نتایج نشان می دهد که فرآیند جذب رنگ مالاشیت گرین توسط جاذب ها، گرماگیر بوده و این افزایش میزان جذب با دما ممکن است به دلیل سرعت انتشار بالای مولکول های رنگ و همچنین پایین بودن ویسکوزیته محلول رنگی نسبت به ذرات جاذب باشد [۱۵]. علاوه بر این، در دمای مورد ارزیابی، ظرفیت جذب بوسیله جاذب ها با افزایش دما افزایش می یابد.

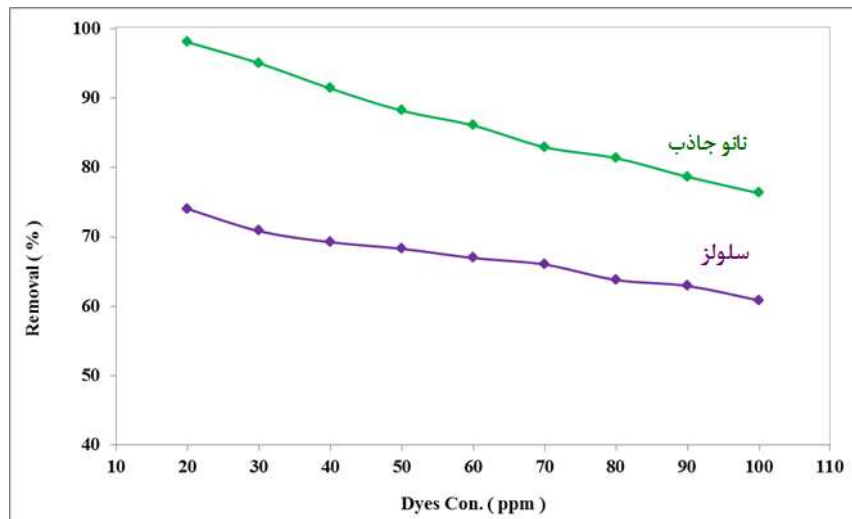
افزایش جنبش مولکول های رنگ می تواند انرژی کافی برای برهمکنش با جایگاه های فعال در سطح جاذب را به دست آورد. علاوه بر این، افزایش دما می تواند یک اثر تورم در داخل ساختار داخلی جاذب ایجاد کند، و این باعث می شود که رنگ بیشتر نفوذ کرده و جذب بهتری داشته باشد [۱۶]. این امر ماهیت گرماگیر بودن جذب رنگ را تایید می کند.



شکل ۹- مقدار دمای بهینه حذف رنگ MG در فرآیند جذب سطحی بوسیله سلولز و نانو جاذب سلولزی اصلاح شده (در pH، زمان تماس و مقدار نانو جاذب بهینه و در غلظت اولیه رنگ ۲۰ میلی گرم بر لیتر)

۳-۲-۵- تعیین اثر غلظت اولیه رنگ در فرآیند جذب سطحی

جهت تعیین اثر غلظت اولیه رنگ مالا شیت گرین، آزمایش ها در بازه غلظت اولیه ۲۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از محلول رنگی و با در نظر گرفتن مقادیر pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دما بهینه صورت گرفت. همانطور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، درصد حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه رنگ به طور طبیعی کاهش می یابد. به عبارت دیگر، اگر مقدار جاذب ثابت نگه داشته شود، مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب با افزایش غلظت اولیه رنگ، کاهش می یابد که این به دلیل اشباع شدن و کاهش دسترسی به سایت های فعال سطحی و حفره های جاذب می باشد. از طرفی با افزایش غلظت رنگ ظرفیت جذب سطحی افزایش پیدا می کند [۱۷]. نتایج تجربی نشان داد در شرایط بهینه حداکثر درصد حذف رنگ بوسیله سلولز و نانو جاذب سلولزی اصلاح شده به ترتیب برابر با ۷۴ و ۹۸ درصد می باشد.



شکل ۱۰- اثر غلظت اولیه رنگ MG در فرآیند جذب سطحی بوسیله سلولز و نانو جاذب سلولزی اصلاح شده (در pH، زمان تماس، مقدار جاذب و دمای بهینه)

۳-۳- بررسی ایزوترم جذب سطحی

فرآیند جذب معمولاً از طریق ایزوترم‌هایی بیان می‌شود که معادل میزان ماده جذب شونده روی سطح جاذب است و تابعی از میزان فشار یا غلظت ماده جذب شونده در شرایط دمایی ثابت می‌باشد. در این مورد فرآیند ایزوترم جذب سطحی نوع برهمکنش و فعل و انفعال رنگ MG با نانو جاذب سلولزی اصلاح شده را توصیف می‌کند. برای محاسبه ایزوترم های جذب سطحی رنگ MG از داده های شرایط بهینه یعنی اثر غلظت اولیه رنگ استفاده شد. ایزوترم های جذبی مورد استفاده در این تحقیق، ایزوترم های جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین می باشند.

داده های مربوط به ایزوترم های جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در جدول ۱ و اطلاعات تکمیلی (شکل های S2-S4) ارائه شده است. نتایج نشان می دهد که حداکثر ظرفیت جذب سطحی در مدل ایزوترم لانگمویر برای رنگ MG، با استفاده از سلولز و نانوجاذب سلولزی اصلاح شده به ترتیب برابر با ۴۶/۷۲ و ۴۹/۲۶ میلی گرم بر گرم است. این ظرفیت جذب بیانگر این مطلب است که نانوجاذب برای حذف رنگ های مدل از پساب ها بسیار موثر می باشد. با توجه به نتایج بدست آمده، مدل ایزوترمی فروندلیچ برای حذف رنگ MG بوسیله نانو جاذب با ضریب همبستگی^۱ $(R^2) = 0.9997$ بهتر از مدل های ایزوترم لانگمویر و تمکین با داده های تجربی انطباق برقرار می کند، که این امر بیانگر جذب ناهمگن و چند لایه رنگ بر روی نانوجاذب است [۱۸]. همچنین فرآیند جذب سطحی رنگ MG بوسیله سلولز به خوبی با مدل ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۶ قابل توصیف است که نشان دهنده جذب تک لایه و و طبیعت یکنواخت جاذب سلولزی است.

¹ Correlation coefficient

جدول ۱- پارامتر های ایزوترم جذب سطحی برای رنگ MG

| الف) مدل ایزوترم لانگمویر | | | | |
|---------------------------|--------------|--------------|--------|--------|
| Sample | Q_m (mg/g) | K_L (L/mg) | R_L | R^2 |
| Nano-adsorbent | ۴۹/۲۶ | ۰/۱۴۵۳ | ۰/۲۵۶۰ | ۰/۹۸۲۲ |
| Cellulose | ۴۶/۷۲ | ۰/۰۴۸۱ | ۰/۵۰۹۸ | ۰/۹۹۹۶ |

| ب) مدل ایزوترم فروندلیچ | | | | |
|-------------------------|--------|--------|-----------------------------|--------|
| Sample | n | 1/n | $K_F ((mg/g) (L/mg)^{1/n})$ | R^2 |
| Nano-adsorbent | ۲/۱۵۸۴ | ۰/۴۶۳۳ | ۹/۶۷۱۹ | ۰/۹۹۹۷ |
| Cellulose | ۱/۵۲۷۹ | ۰/۶۵۴۵ | ۵/۰۱۸۴ | ۰/۹۸۲۶ |

| ج) مدل ایزوترم تمکین | | | | |
|----------------------|---------------|---------|--------------|--------|
| Sample | b_T (J/mol) | B_T | K_T (L/mg) | R^2 |
| Nano-adsorbent | ۲۰۸/۱۷۷۳ | ۱۲/۷۰۰۰ | ۱/۰۱۵۶ | ۰/۹۸۳۶ |
| Cellulose | ۱۷۴/۵۴۵۸ | ۱۶/۵۷۶۰ | ۲/۳۶۲۷ | ۰/۹۹۶۶ |

۳-۴- بررسی سینتیک و ترمودینامیک فرآیند جذب سطحی

سینتیک جذب سطحی، یکی از مهم ترین عوامل طراحی سیستم جذب سطحی، پیش بینی سرعت فرآیند جذب، عوامل موثر بر آن و چگونگی انجام آنها می باشد. برای محاسبه سینتیک جذب سطحی، از داده های زمان تماس استفاده شد. به همین منظور در این تحقیق، توصیف رفتار سینتیک جذب سطحی رنگ MG، بر روی سطح سلولز و نانو جاذب سلولزی اصلاح شده با استفاده از مدل های خطی سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم و همچنین مدل های سینتیک وبر- موریس و مدل الویج مورد مطالعه قرار گرفت.

داده های سینتیکی جذب سطحی مدل های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، وبر- موریس و مدل الویج در جدول ۲ و اطلاعات تکمیلی (شکل های S5-S8) ارائه شده است. نتایج نشان می دهد که جذب رنگ MG بوسیله سلولز و نانوجاذب با ضرایب همبستگی به ترتیب برابر ۰/۹۸۲۹ و ۰/۹۹۷۴ از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می کند. علاوه بر این، در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مقدار ظرفیت جذب سطحی محاسبه شده (Q_{cal}) به مقدار ظرفیت جذب سطحی اندازه گیری شده (Q_e) نزدیکتر می باشد. این نتایج نشان می دهد که مدل سینتیک شبه مرتبه دوم شامل تمام مراحل جذب سطحی بوده و می تواند مکانیسم جذب سطحی را به خوبی توصیف کند.

جدول ۲- پارامتر های سینتیک جذب سطحی برای رنگ MG

| الف) مدل سینتیک شبه مرتبه اول | | | | |
|-------------------------------|----------------|------------------------------------|------------------|--------|
| Sample | Q_e (mg/g) | Q_{cal} (mg/g) | K_1 (1/min) | R^2 |
| Nano-adsorbent | ۱۲/۶۹۳۰ | ۶/۰۶۴۸ | ۰/۰۸۵۴ | ۰/۹۹۴۴ |
| Cellulose | ۹/۴۰۶۰ | ۷/۵۹۵۲ | ۰/۰۹۴۰ | ۰/۹۸۱۲ |
| ب) مدل سینتیک شبه مرتبه دوم | | | | |
| Sample | Q_e (mg/g) | Q_{cal} (mg/g) | K_2 (g/mg.min) | R^2 |
| Nano-adsorbent | ۱۲/۶۹۳۰ | ۱۳/۰۳۷۸ | ۰/۰۲۸۸ | ۰/۹۹۷۴ |
| Cellulose | ۹/۴۰۶۰ | ۱۰/۸۵۷۷ | ۰/۰۱۳۹ | ۰/۹۸۲۹ |
| ج) مدل سینتیک وبر- موریس | | | | |
| Sample | C (mg/g) | K_d (mg/(g.min ^{0.5})) | R^2 | |
| Nano-adsorbent | ۶/۰۴۲۵ | ۱/۲۵۸۰ | ۰/۹۹۳۷ | |
| Cellulose | ۱/۵۶۳۶ | ۱/۵۰۵۳ | ۰/۹۹۰۶ | |
| د) مدل الویچ | | | | |
| Sample | β (g/mg) | α (mg/g.min) | R^2 | |
| Nano-adsorbent | ۰/۴۹۸۲ | ۳۱/۷۱۴۲ | ۰/۹۸۶۸ | |
| Cellulose | ۰/۴۱۹۶ | ۳/۶۳۶۴ | ۰/۹۶۸۳ | |

همچنین نتایج تجربی نشان می دهد که فرآیند جذب سطحی MG بوسیله جاذب ها از طریق جذب گرماگیر کنترل می شود. علاوه بر این، افزایش میزان جذب با دما ممکن است به دلیل سرعت انتشار بالای مولکول های رنگ و همچنین پایین بودن ویسکوزیته محلول رنگی نسبت به ذرات جاذب باشد [۱۵]. علاوه بر این، در دمای مورد ارزیابی، ظرفیت جذب با افزایش دما افزایش می یابد. افزایش جنبش مولکول های رنگ می تواند انرژی کافی برای برهمکنش با جایگاه های فعال در سطح جاذب را به دست آورد. همچنین افزایش دما می تواند یک اثر تورم در داخل ساختار داخلی جاذب ایجاد کند، و این باعث می شود که رنگ در حفره های داخلی بیشتر نفوذ کند [۱۶]. این امر ماهیت گرماگیر بودن جذب رنگ را تایید می کند [۲].

پارامتر های ترمودینامیکی جذب سطحی در جدول T1 و شکل S9 (اطلاعات تکمیلی) ارائه شده است. با توجه به نتایج، مقادیر ΔG° منفی نشان می دهد که فرآیند جذب سطحی رنگ ها به صورت خود به خودی صورت گرفته است. علاوه بر این مقادیر مثبت ΔH° ماهیت گرماگیر بودن فرآیند جذب سطحی را نشان می دهد. مقدار مثبت ΔS° نشان می دهد که فرآیند جذب سطحی رنگ MG، روی نانو جاذب با افزایش بی نظمی همراه است. با توجه به آزمایش های اثر دما، استفاده مجدد از نانو جاذب و بررسی های ترمودینامیکی، به نظر می رسد که جذب سطحی رنگ ها بر روی نانو جاذب به صورت فیزیکی صورت گرفته است.

همچنین در جدول ۳ ظرفیت جذب سطحی و زمان تماس سلولز و نانو جاذب سلولزی اصلاح شده با سایر جاذب ها مقایسه شده است. مشاهده می شود که نانو جاذب سنتز شده در مقایسه با جاذب های دیگر دارای کارایی بالا و زمان تماس پایین در حذف مواد رنگزای مدل می باشد. از دیگر ویژگی های مهم نانو جاذب سنتز شده در این تحقیق و به طور کلی نانوجاذب های پایه سلولزی می توان به فراوانی سلولز در طبیعت، قیمت پایین، زیست تخریب پذیری، تجدیدپذیری، دارا بودن سطح مخصوص بالا و ویژگی های مکانیکی مطلوب اشاره کرد.

جدول ۳- مقایسه کارایی نانو جاذب سلولزی اصلاح شده با سایر جاذب ها در جذب رنگ MG

| Dye | Adsorbent | Q _m (mg/g) | Time (min) | pH | References |
|-----|--------------------------------------|-----------------------|------------|----|--------------|
| | Cellulose-based nanoadsorbent | ۴۹/۲۶ | ۲۵ | ۸ | در این تحقیق |
| | MWCNT-COOH | ۱۱/۷۳ | ۱۰ | ۹ | [۱۹] |
| | Coconut coir activated carbon | ۲۷/۴۴ | ۴۰ | ۷ | [۲۰] |
| | Bentonite clay | ۷/۷۱ | ۱۰ | ۹ | [۲۱] |
| | Zeolite-rGO | ۴۸/۶۰ | ۱۵ | ۷ | [۲۲] |
| | MIL-53(Al)-NH ₂ | ۱۶۴/۹۰ | ۵۰۰ | ۸ | [۲۳] |
| MG | Oxalic acid modified rice husk (MRH) | ۵۴/۰۲ | ۵۰۰ | ۷ | [۲۴] |
| | Fe ₃ O ₄ @MgSi | ۱۲۵/۱۵ | ۹۰ | ۷ | [۲۵] |
| | Rice husk activated carbon (RHAC) | ۴۹/۶۲ | ۴۰ | ۸ | [۲۶] |
| | SWCNT-NH ₂ | ۶/۱۳ | ۱۵ | ۷ | [۲۷] |
| | GO/cellulose bead composite | ۱۷/۸۶ | ۷۲۰ | ۷ | [۲۸] |

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، یک نانوجاذب بر پایه سلولز به منظور حذف ماده رنگزای سمی مالاویت گرین از محلول های آبی سنتز و به کار برده شد، نتایج بررسی های طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، و آنالیز عنصری نشان داد که سلولز خام به صورت موفقیت آمیزی به وسیله اپوکسی تری آزین اصلاح شده است اصلاح سطح سلولز به وسیله اپوکسی تری آزین موجب افزایش کارایی آن به عنوان نانوجاذب می شود، به طوری که درصد حذف رنگ با استفاده از نانوجاذب نسبت به سلولز به طور چشمگیری افزایش می یابد ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب سطحی رنگ بررسی شدند. نتایج پیش بینی می کند که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و معادله ایزوترم فروندلیچ به خوبی می توانند جذب سطحی مورد بررسی را توصیف کنند. علاوه بر این، پارامترهای ترمودینامیکی پیش بینی می کنند، که فرایند جذب سطحی برای رنگ MG گرماگیر و با افزایش بی نظمی همراه است.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی دانشگاه گیلان صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایند.

۵-مراجع

- [1] L. K. Konstantinou and T. A. Albanis, *Appl. Catal. B* **49** (2004) 1.
- [2] S. H. Mousavi, F. Shokoofehpoor and A. Mohammadi, *J. Chem. Eng. Data* **64** (2019) 135.
- [3] A. Mohammadi and P. Veisi, *J. Environ. Chem. Eng.* **6** (2018) 4634.
- [4] S. H. Mousavi and A. Mohammadi, *Process Saf. Environ. Prot.* **114** (2018) 1.
- [5] S. Arjang and K. Motahari, *J. Of Applied Chemistry*, 52 (1398) 9, in Persian.
- [6] D. H. Song, H. Y. Yoo and J. P. Kim, *Dyes Pigm.* **75** (2007) 727.
- [7] L. Lucarelli, V. Nadochenko and J. Kiwi, *Langmuir* **16** (2000) 1102.
- [8] H. Dezhampanah and M. Majidi Naeemi, *J. Of Applied Chemistry*, 50 (1398) 9, in Persian.
- [9] F. Qiu, , Y. Cao, H. Xu, Y. Jiang, Y. Zhou and J. Liu, *Dyes Pigm.* **75** (2007) 454.
- [10] I. Siro and D. Plackett, *Cellulose* **17** (2010) 459.
- [11] A. N. Frone, D. M. Panaitescu and D. Donescu, *U.P.B. Sci. Bull* **73** (2011) 133.
- [12] M. A. Hubbe, O. J. Rojas, L. A. Lucia and M. Sain, *Bioresour.* **3** (2008) 929.
- [13] K. Ma, Y. Liu, Z. Xie, R. Li, Z. Jiang, X. Ren and T. S. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 7413.
- [14] Y. Zhou, M. Zhang. X. Wang, Q. Huang, Y. Min, T. Ma and J. Niu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (2014) 5498.
- [15] S. Ghorai, A. K. Sarkar, A.B. Panda and S. Pal, *Bioresour. Technol.* **144** (2013) 485.
- [16] H. M. Asfour, O. A. Fadali, M. M. Nassar and M. S. El-Geundi, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **35** (1985) 21.
- [17] G. Crini, H. N. Peindy, F. Gimbert and C. Robert, *Sep. Purif. Technol.* **53** (2007) 97.
- [18] T. Kou, Y. Wang, C. Zhang, J. Sun and Z. Zhang, *Chem. Eng. J.* **223** (2013) 76.
- [19] M. Rajabi, B. Mirza, K. Mahanpoor, M. Mirjalili, F. Najafi, O. Moradi, H. Sadegh, R. Shahryari-Ghoshekandi, M. Asif, I. Tyagi and S. Agarwal, *J. Ind. Eng. Chem.* **34** (2016) 130.
- [20] S. Banerjee and Y. C. Sharma, *J. Ind. Eng. Chem.* **19** (2013) 1099.
- [21] S.S. Tahir and N. Rauf, *Chemosphere* **63** (2006) 1842.
- [22] J. Zhu, Y. Wang, J. Liu and Y. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (2014) 13711.
- [23] C. Li, Z. Xiong, J. Zhang and C. Wu, *J. Chem. Eng. Data* **60** (2015) 3414.
- [24] W. Zou, K. Li, H. Bai, X. Shi and R. Han, *J. Chem. Eng. Data* **56** (2011) 1882.
- [25] H. Liu, Z. Mo, L. Li, F. Chen, Q. Wu and L. Qi, *J. Chem. Eng. Data* **62** (2017) 3036.
- [26] Y. C. Sharma, *J. Chem. Eng. Data* **56** (2011) 478.
- [27] M. Setareh Derakhshan and O. Moradi, *J. Ind. Eng. Chem.* **20** (2014) 3186.

- [28] X. Zhang, H. Yu, H. Yang, Y. Wan, H. Hu, Z. Zhai and J. Qin, *J. Colloid Interface Sci.* **437** (2015) 277.