



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Fabrication of nanofibrous adsorbent consisting of nylon 6 electrospun nanofibers and electrospayed chitosan nanoparticles and its application in removal of Acid Red8 from Wastewater

Nasim Jalalian, Seyed Reza Nabavi*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 26/Apr/2023

Revised: 19/Nov/2023

Accepted: 07/Dec/2023

Keywords:

Electrospinning,
electrospray, nylon 6,
chitosan, nanofiber,
adsorbent, Acid red 8.

ABSTRACT

In this research, nylon 6 nanofiber/chitosan nanoparticles (CS/N6NFs) adsorbent was fabricated by combining electrospinning and electrospaying methods. First, the nylon 6 nanofibrous substrate was made by electrospinning method, and then chitosan nanoparticles were electrospayed on this substrate to make a adsorbent. The adsorbent was characterized by, field emission scanning electron microscopy (FESEM), contact angle and tensile test. FESEM studies showed that chitosan nanoparticles are uniformly distributed on the surface of nylon 6 electrospun nanofibers and are well connected to the fibers. The production of chitosan nanoparticles by electrospaying showed an almost uniform particle size distribution with an average size of about 110 nm. The role of chitosan in improving wettability was observed by reducing the contact angle from 64.06 to 53.80. Young's modulus values were obtained for N6NFs and Cs/N6NFs equal to 4.82 and 5.28 MPa, respectively. The performance of Cs/N6NFs adsorbent in removing acid red 8 (AR8) dye from aqueous solutions was investigated. Experiments showed that the value of 0.015 g of Cs/N6NFs adsorbent has the ability to remove more than 95% of AR8. Adsorption tests in batch mode indicate that the adsorbent designed to absorb AR8 after 5 times of reduction by NaOH still has a high absorption efficiency of 70%. The adsorption capacity of the adsorbent was calculated to be 195.16 mg.g⁻¹ for AR8. The Langmuir model had a good fit with the experimental data of the adsorption isotherm. Kinetic studies showed that the adsorption data followed a pseudo-quadratic model.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.30416.2168>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Associate Professor of Applied Chemistry. E-mail address: srnabavi@umz.ac.ir

How to cite this article: Jalalian, N., & Nabavi, S. R. (2024). Fabrication of nanofibrous adsorbent consisting of nylon 6 electrospun nanofibers and electrospayed chitosan nanoparticles and its application in removal of Acid Red8 from water. Applied Chemistry Today, 19(71), 133-150. (in Persian)

ساخت جاذب نانولیفی متشکل از نانوالیاف الکتروریسی شده نایلون ۶ و نانوذرات الکترواسپری شده کیتوسان و استفاده از آن در حذف رنگزای اسید قرمز ۸ از پساب

نسیم جلالیان، سید رضا نبوی*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۰۶	در این پژوهش، جاذب نانوالیاف نایلون ۶/نانوذرات کیتوسان (CS/N6NFs) با ترکیب روش های الکتروریسی و الکترواسپری ساخته شد. ابتدا بستر نانولیفی نایلون ۶ به روش الکتروریسی ساخته شده و در ادامه الکترواسپری نانوذرات کیتوسان روی این بستر جهت ساخت جاذب انجام شد. جاذب ساخته شده با فنون، میکروسکوپی الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)، زاویه تماس و آزمون کشش مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات FESEM نشان داد که نانوذرات کیتوسان بطور یکنواخت بر روی سطح نانوالیاف الکتروریسی شده نایلون ۶ توزیع شده و به خوبی به الیاف متصل شده اند. تولید نانوذرات کیتوسان به روش الکترواسپری با توزیع اندازه ذرات تقریباً یکنواخت و با میانگین اندازه حدود ۱۱۰ nm را نشان داد. نقش کیتوسان در بهبود میزان ترشوندگی با کاهش زاویه تماس از ۶۴/۰۶ به ۵۳/۸۰ مشاهده شد. مقادیر مدول یانگ به ترتیب برای N6NFs و Cs/N6NFs برابر ۴/۸۲ و ۵/۲۸ MPa بدست آمد. عملکرد جاذب Cs/N6NFs در حذف رنگزای اسید قرمز ۸ (AR8) از محلول های آبی بررسی شد. آزمایشهای نشان داد که مقدار ۰/۱۵ از جاذب Cs/N6NFs توانایی حذف بیش از ۹۵٪ از AR8 را دارد. آزمایشهای جذب در حالت ناپیوسته حاکی از آن است که جاذب طراحی شده برای جذب AR8 پس از ۵ مرتبه احیا توسط NaOH همچنان بازده جذب بالای ۷۰٪ را دارد. ظرفیت جذب جاذب برای این رنگزا ۱۹۵/۱۶ mg.g ⁻¹ محاسبه شد. مدل لانگمویر برازش مطلوبی با داده های تجربی اینزوترم جذب داشت. مطالعات سینتیکی نشان داد که داده های جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می کنند.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۸/۲۸	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۹/۱۶	
کلمات کلیدی:	
الکتروریسی، الکترواسپری، نایلون ۶، کیتوسان، نانوالیاف، جاذب، اسید قرمز ۸.	
DOI: https://doi.org/10.22075/chem.2024.30416.2168	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)	

۱- مقدمه

رنگزاها و رنگدانه ها دسته بزرگی از آلاینده ها در پساب های صنایع نساجی، آرایشی، کاغذ و خودرو را تشکیل می دهند. رنگزا های آزو سنتزی بوده و حدود ۵۰٪ از رنگزاهای مورد استفاده در صنایع مذکور را شامل می شوند. اصطلاح آزو به حضور پیوند دوگانه نیتروژن در ساختمان مولکول رنگزا اشاره دارد. اسید قرمز ۸ (AR8) از دسته رنگزاهای آزویی سرطان زا بوده و در برخی از پساب کارخانجات نساجی و دباغی حضور دارد. حضور این رنگزا در پساب علاوه بر تهدید سلامتی انسان به دلیل کاهش سطح اکسیژن محلول در آب سبب آسیب به محیط زیست نیز می گردد. لذا حذف یا تخریب آن از محیط آبی مورد توجه است [۲-۱]. جاذب سطحی به دلیل فناوری آسان و قابل دسترس اغلب به عنوان یکی از فرایندهای موثر در تصفیه پساب مطرح است. فاکتور کلیدی در فناوری جذب سطحی، جاذب است. اگرچه ظرفیت جذب بالا همواره به عنوان یکی از ویژگیهای انتخاب جاذب

مد نظر قرار می گیرد، اما از دیدگاه صنعتی و استفاده از این فناوری در مقیاس بالا، فاکتورهایی نظیر استحکام مکانیکی جاذب، قابلیت استفاده مجدد (احیا سریع) و قابلیت جداسازی از محیط فرآیند تصفیه بسیار حائز اهمیت است [۳]. درحقیقت هزینه ارزان عملیات جداسازی و عدم پیچیدگی فرآیند جداسازی جاذب همواره در انتخاب جاذب های صنعتی اولویت دارد. اغلب جاذب های سنتزی دارای ظرفیت جذب بالا، صورت پودر یا ژل می باشند. این شکل فیزیکی از جاذب همواره به عنوان یک محدودیت اصلی در استفاده از آنها در فرایندهای تصفیه پساب مطرح است. بنابراین تلاش بر آن است که از شکلهای گرانولی جاذب ها و یا بطور موثرتر تثبیت آنها بر روی بسترها یا فیلترها انجام شده تا محدودیت استفاده از آنها در فرایندهای پیوسته مرتفع گردد. امروزه نانوالیاف پلیمری به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و معماری منحصر به آنها در مقیاس نانومتری کاربردهای منحصر به فردی در زمینه های مختلف علوم و مهندسی پیدا کرده اند [۴]. تخلخل بالا و وجود شبکه ای درهم تنیده از لیفهای نانومتری ساختار ویژه ای را ایجاد کرده که مطلوب فرایندهای فیلتراسیون و جذب است. بعلاوه این شبکه متخلخل توانایی به دام اندازی جامدات معلق و باکتریهای پاتوژن را داشته و مزیت استفاده از آن را در فرایندهای تصفیه آب و پساب را افزایش می دهد [۶-۷].

الکتروریسی یک روش ساده و ارزان برای تولید نانوالیاف در مقیاس انبوه است که در این فرآیند می توان با کنترل دقیق شرایط و ویژگی های محلول پلیمر ساختارهای بسیار متخلخل نانومتری با مساحت سطح بالا تولید کرد. دستگاه الکتروریسی شامل سه بخش اصلی: منبع ولتاژ بالا، پمپ تزریق نازل دار محلول پلیمری و صفحه ی جمع کننده می باشد [۷]. بطور خلاصه، در این فرایند محلول پلیمری در اثر اعمال ولتاژ باردار شده و تحت میدان الکتریکی بوجود آمده بین نازل و صفحه جمع کننده کشیده می شود. در اثر این کشیدگی و دافعه بارهای الکتریکی نانوالیاف شکل گرفته و روی صفحه جمع کننده تجمع می یابند. با تغییر شرایط عملیاتی فرایند الکتروریسی و در برخی موارد با تغییر نوع پلیمر به جای تشکیل نانوالیاف پلیمری، نانوذرات پلیمری تولید می شوند. این فرآیند الکترواسپری نامیده می شود. هر دو روش الکتروریسی و الکترواسپری شامل استفاده از یک ولتاژ بالا برای القا تشکیل یک جت مایع است. در الکترواسپری، قطرات و ذرات کوچک در نتیجه تجزیه جت تحریک شده با جریان الکتریکی تشکیل می شوند که اغلب به محلولی با ویسکوزیته پایین مورد نیاز است. در حالی که در الکتروریسی، لیف جامد در نتیجه تحریک الکتریکی جت به دلیل دافعه بین بارهای سطحی و تبخیر حلال به طور مداوم کشیده می شود [۸].

از مزایای الکترواسپری می توان به توانایی رسیدن به اندازه ذرات یکنواخت، توزیع اندازه ذرات محدود، سادگی و آماده سازی سریع نمونه اشاره کرد [۹]. توانایی الکترواسپری برای تولید پیوسته حجم مایعات بسیار کوچک و یکنواخت آن را به یکی از ابزارهای مهم فناوری نانو تبدیل کرده است [۱۰]. تنها عیب روش الکترواسپری سرعت کم تولید هر نازل (در حد g/h و یا کمتر) است، اگرچه می توان توان عملیاتی را با افزایش تعداد نازل ها بهبود داد. [۱۱].

کیتوسان یک پلی ساکارید طبیعی است که توسط استیل زدایی قلیایی از کیتین حاصل شده که عمدتاً شامل تکرار واحد ۲-آمینو و ۲-استامیدو-۲-دئوکسی-D-β-گلوکوپیرانوز است [۱۲]. این ماده با توجه به خواص بیولوژیکی مطلوبش از جمله غیر سمی بودن، سازگاری زیست محیطی و زیست تخریب پذیری مناسب نسبت به سایر پلیمرها، به طور گسترده در سیستم های حامل دارویی [۱۲]، کشاورزی [۱۳] و تصفیه آب [۱۷-۱۴] مورد استفاده قرار گرفته است. کیتوسان پلیمری آب دوست و کاتیونی بوده و وجود گروه آمینی در ساختار این جاذب پلی ساکاریدی باعث افزایش ظرفیت جذب آن شده است. کیتوسان به واسطه جذب، تبادل یونی و کی لیت شدن قادر به ترکیب با یون های فلزی نیز است [۱۸]. به علت حلالیت ضعیف کیتوسان در حلالهای آلی و همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی درون و برون مولکولی، تهیه نانوالیاف به روش الکتروریسی اغلب دشوار می باشد [۱۹]. گزارشات کمی در خصوص تهیه نانوالیاف از کیتوسان در منابع وجود دارد. نانوالیاف تولید شده اغلب دارای کیفیت مناسب نبوده و فاقد خواص مکانیکی مطلوب (استحکام) می باشند. برای رفع این مشکل و بهبود خواص مکانیکی کیتوسان، اغلب کیتوسان را با پلیمرهای کمکی نظیر پلی اتیلن اکساید [۲۰]، پلی وینیل الکل [۲۱] و نایلون ۶ [۲۲] مخلوط می کنند و مخلوط حاصل برای تهیه نانوالیاف الکتروریسی می شود. اما این روش سبب کاهش برخی خواص مطلوب کیتوسان نظیر خواص جذبی و یا زیست تخریب پذیری می گردد [۲۳].

در این پژوهش به منظور بهره برداری از خاصیت سطح به حجم بالای نانوالیاف نایلون ۶ و استفاده حداکثری از ظرفیت جذب کیتوسان، طراحی و ساخت جاذب نانوالیاف نایلون ۶/نانوذرات کیتوسان (CS/N6NFs) بصورت زیر انجام شد [۲۴]. در مرحله اول بستر نانولیفی نایلون ۶ به روش الکتروریسی تهیه شد. نایلون ۶ یک پلیمر مهندسی است که الکتروریسی آن در مقیاسهای آزمایشگاهی و صنعتی در منابع گزارش شده است. علاوه براین به دلیل حضور پیوند هیدروژنی در ساختار آن، بستر نانولیفی تولیدی دارای استحکام مکانیکی مطلوبی بوده و قابلیت کاربرد در فرایندهای فیلتراسیون را دارد. لذا بعنوان بستر جهت تثبیت نانوذرات کیتوسان انتخاب گردید. در مرحله دوم با تغییر شرایط الکتروریسی، الکترواسپری محلول کیتوسان جهت تهیه نانوذرات کیتوسان روی بستر نانولیفی نایلون ۶ انجام شد. با توجه به ماهیت کاتیونی کیتوسان، انتظار می روند ظرفیت جذب مطلوب برای AR8 که از دسته آنیونی می باشند حاصل شود. جاذب ساخته شده توسط فنون، میکروسکوپی الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM)، آزمون زاویه تماس و آزمون کشش مشخصه یابی شد. با توجه به بررسی منابع انجام شده مطالعات کمی در خصوص جذب سطحی AR8 توسط محققین انجام شده است. در هر دو مورد از جاذب ساخته شده با هیدروژل برای جذب AR8 استفاده شده است. لذا گزارشی از جذب این رنگزا توسط CS/N6NFs تاکنون در منابع قابل دسترس وجود ندارد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و تجهیزات

تمام مواد استفاده شده در این پژوهش به همان صورت خریداری شده و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. پودر کیتوسان با درجه استیل زدایی $1 \pm 75\%$ و وزن مولکولی ۳۱ kDa و رنگزای AR8 از سیگما آلدریج تهیه شد. فرمیک اسید (۹۸٪)، هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. آب بدون یون توسط دستگاه تصفیه آب ساخت شرکت زلالان شریف (ایران) با مقاومت 18 MΩ تهیه شد. از دستگاه الکتروریس نازل دار ساخت شرکت فناوری نانو مقیاس (ایران) مدل ES1000 برای تهیه N6NFs استفاده شد. تعیین غلظت AR8 با استفاده از دستگاه طیف سنج فرابنفش- مرئی (UV-Vis) از شرکت UNICO، چین، در حداکثر طول موج جذب ۵۳۲ nm انجام شد. ریخت شناسی نانوجاذب Cs/N6NFs توسط FESEM مدل MIRA3-TESCAN، کشور چک (ولتاژ: ۱۰ و ۱۵ کیلوولت) انجام شد. قطر نانوالیاف و اندازه نانوذرات کیتوسان توسط نرم افزار پردازش تصویر Digimizer (نسخه 4.1.1.0) اندازه گیری شد. برای تنظیم pH محلول ها از pH متر مدل Knick-766 ساخت آلمان استفاده شد. آزمون زاویه تماس آب توسط دستگاه با مدل Kruss G10 ساخت آلمان اندازه گیری شد. خواص مکانیکی N6NFs و CS/N6NFs توسط دستگاه آزمون کشش ساخت شرکت سنتام-ایران تنش- کرنش انجام گرفت.

۲-۲- تهیه نانوجاذب Cs/N6NFs

ابتدا محلول ۱۶٪ وزنی نایلون ۶ در فرمیک اسید و محلول ۷٪ وزنی کیتوسان در حلال استیک اسید غلیظ تهیه شد. جهت ساخت Cs/N6NFs ابتدا ۱۰ میلی لیتر از محلول نایلون ۶ با سرعت تزریق 0.6 mL.h^{-1} ، ولتاژ اعمالی ۲۵ kV و فاصله نازل تا جمع کننده ۱۷۰ mm الکتروریسی شد بصورتی که بستری از نانوالیاف روی فویل آلومینیومی ایجاد شد. سپس ۱۰ میلی لیتر از محلول کیتوسان با سرعت تزریق 1 mL.h^{-1} ، ولتاژ اعمالی ۱۵ kV و فاصله نازل تا جمع کننده ۱۶۰ mm روی این بستر الکترواسپری گردید. پس از پایان الکترواسپری فویل آلومینیوم را در آون در دمای 60°C به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد.

۲-۳- آزمایش های جذب

به منظور اندازه گیری غلظت های تعادلی محلول هایی از ۱۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر از رنگزای AR8 تهیه شده و به ۲۵ میلی لیتر از هر محلول ۱۵ میلی گرم جاذب در دمای اتاق تحت سرعت همزن ۳۰۰ rpm اضافه گردید پس از ۶ ساعت جاذب از محلول جدا شده نمونه گیری برای اندازه گیری غلظت تعادلی (C_e) ظرفیت جذب تعادلی (q_e) انجام شد. درصد حذف رنگ (%R) و ظرفیت جذب ($q_e, \text{mg.g}^{-1}$) به ترتیب از معادلات ۱ و ۲ محاسبه شدند:

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

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

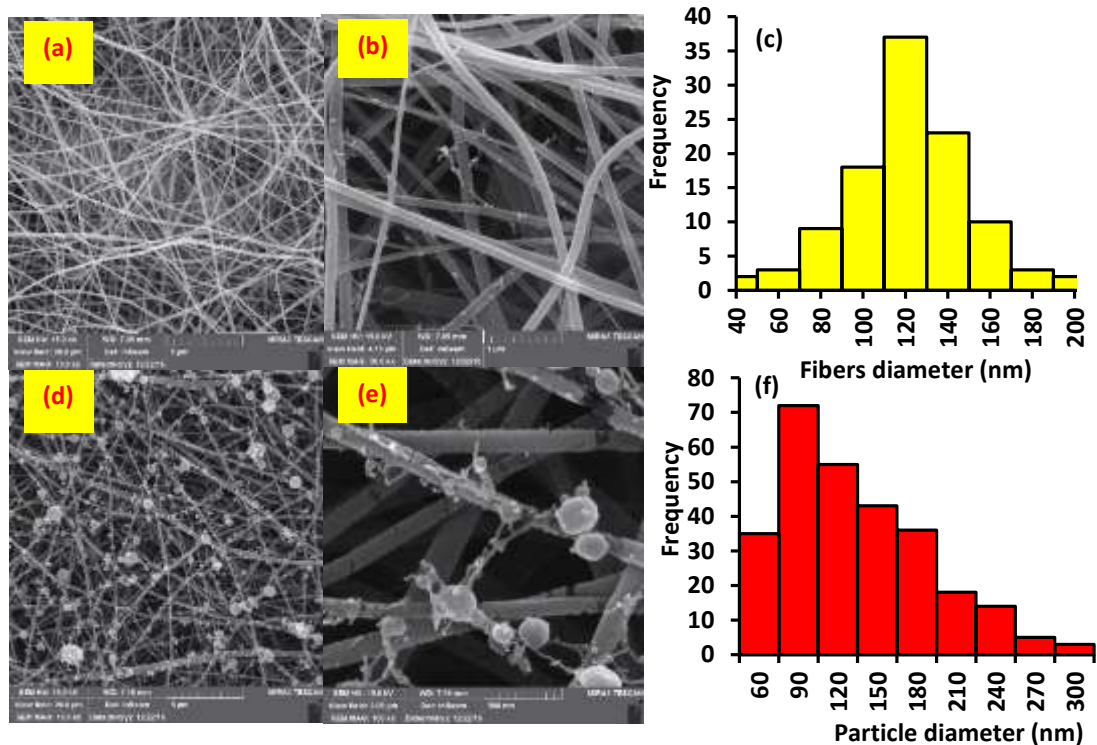
در این معادلات پارامتر C_0 نشان دهنده ی غلظت اولیه محلول رنگزای اسید قرمز ۸، C_t غلظت محلول رنگزا در هر لحظه، V حجم محلول و m نشان دهنده ی وزن جاذب می باشد. [۲۵].

مطالعات سینتیکی بطور مشابه انجام شدند. با این تفاوت که اندازه گیری غلظت ها با زمان صورت گرفت. ظرفیت جذب در هر زمان (q_t)، با استفاده از معادله ۲ و با جایگذاری C_t به جای C_e که غلظت رنگزای AR8 در هر زمان است محاسبه شد. جهت بررسی اثر pH محلولهایی با غلظت اولیه ی ۱۰۰ ppm از رنگزا تهیه شده و pH آنها توسط محلول های سدیم هیدروکسید و هیدروکلریدریک اسید ۰/۰۱ مولار از ۲ تا ۷ تنظیم شد. به هر محلول مقدار ۱۵mg از نانوجاذب اضافه گردید (تحت دمای ۳۰°C و با سرعت هم زدن ۳۰۰ rpm). پس از گذشت ۶ ساعت، غلظت تعادلی اندازه گیری شده و مقادیر ظرفیت جذب محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

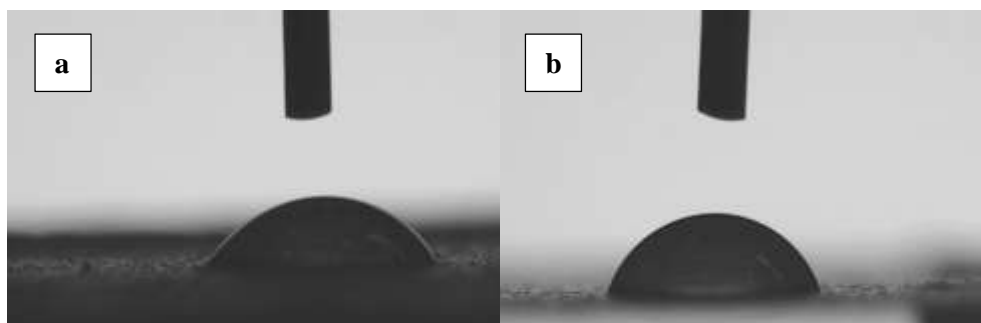
۳-۱- مشخصه یابی N6NFs و CS/N6NFs

شکل 1-(a-f) تصاویر FESEM نانوالیاف نایلون ۶ و جاذب Cs/N6NFs را به همراه هیستوگرام توزیع اندازه قطر برای N6NFs و توزیع اندازه ذره برای نانوذرات کیتوسان روی بستر نانولیفی را نشان می دهد. با توجه به شکل 1-(a-b)، مشاهده می شود که تشکیل نانوالیاف به صورت یکنواخت و بدون مهره یا پارگی صورت گرفته است. در تصویر 1-(c) با توجه به انتخاب ۱۰۰ نقطه، میانگین سایز الیاف ۱۱۱ نانومتر بدست آمد که بیشترین فراوانی از ۱۰۰ تا ۱۲۰ نانومتر بود. همچنین کوچکترین قطر الیاف ۳۲ نانومتر و بزرگترین آن، ۱۸۳ نانومتر محاسبه گردید.



شکل ۱- تصاویر FESEM بستر نانولیفی نایلون ۶، (c) هیستوگرام قطر الیاف نایلون ۶، (d-e) تصاویر FESEM نانوذرات کیتوسان روی بستر نانولیفی نایلون ۶ در بزرگنمایی های مختلف، (f) هیستوگرام مربوط به قطر نانوذرات کیتوسان

در شکل (d-e) ۱- علاوه بر مشاهده نانوالیاف نایلون ۶، حضور ذرات کروی و در اندازه های نانومتری کیتوسان نیز بر سطح نانوالیاف دیده می شود. در تصویر (f) ۲- با توجه به انتخاب ۲۰۰ نقطه، میانگین اندازه ذرات ۱۱۰ نانومتر بدست آمد که بیشترین فراوانی اندازه ذرات از ۴۰ تا ۸۰ نانومتر بود. همچنین قطر کوچکترین ذره ۳۳ نانومتر و بزرگترین آن، ۳۹۰ نانومتر محاسبه شد. به منظور بررسی میزان ترشوندگی سطح نانوجاذب ساخته شده، اندازه گیری زاویه تماس آب انجام شد. شکل ۲ تصاویر به دست آمده از اندازه گیری زاویه تماس در نواحی مختلف سطح نمونه های N6NFs و Cs/N6NFs را نشان می دهد. نتایج حاصل از تصویر برداری زاویه تماس این دو نمونه در جدول (۱) آورده شده است.



شکل ۲- تصاویر آزمون زاویه تماس قطره آب روی (a) بستر نانولیفی نایلون ۶ و (b) نانوجاذب Cs/N6NFs

جدول ۱- مقادیر زاویه تماس آب بر روی N6NFs و Cs/N6NFs

نمونه	زاویه راست	زاویه چپ	زاویه میانگین
N6NFs	۶۴/۰۶	۶۵/۰۷	۶۴/۵
Cs/N6NFs	۵۳/۴۵	۵۵/۲۵	۵۳/۸۰

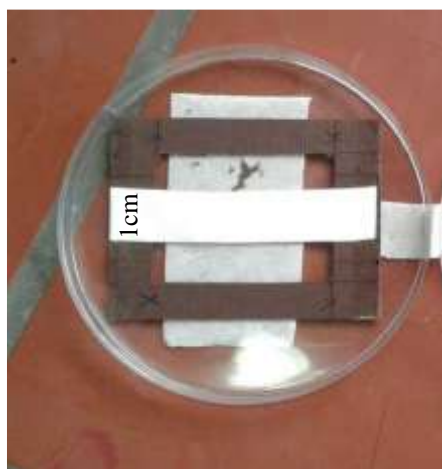
با توجه به مقادیر میانگین زوایای تماس نانوجاذب Cs/N6NFs دارای ماهیت آبدوستی بیشتری نسبت به بستر نانولیفی نایلون ۶ است. به عبارت دیگر حضور نانوذرات کیتوسان در روی بستر سبب کاهش زاویه تماس و افزایش خاصیت آبدوستی نانوجاذب شده است. جهت مقایسه و تایید صحت داده های اندازه گیری شده، مقادیر زوایای تماس گزارش شده در منابع برای نمونه های مشابه در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲- مقایسه زاویه تماس N6NFs و نانوجاذب Cs/N6NFs با مقادیر گزارش در منابع دیگر

نمونه	زاویه تماس (درجه)	توضیحات	مرجع
N6NFs	۶۴/۵۰	خاصیت آبدوستی	کار حاضر
Cs/N6NFs	۵۳/۸۰	خاصیت آبدوستی	کار حاضر
N6NFs	۶۹/۲۰	خاصیت آب دوستی	[۲۴]
N6NFs	۶۸/۰۹	خاصیت آبدوستی	[۲۵]
فیلم نایلون ۶	۷۶/۱۳	خاصیت آبدوستی	[۲۶]

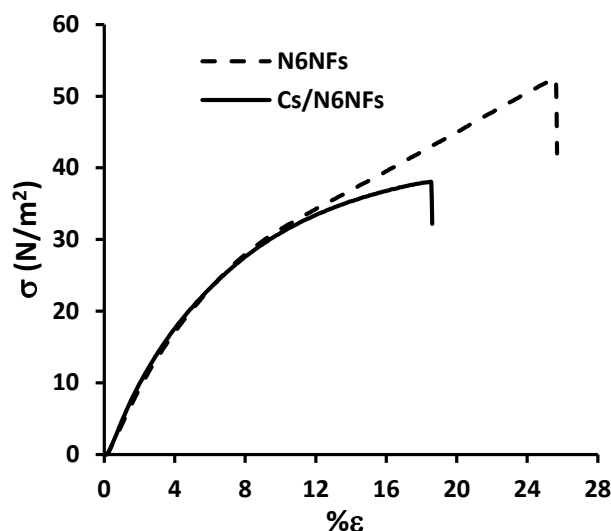
استحکام مکانیکی جاذب با آزمون کشش بررسی گردید. جهت انجام این آزمون ابتدا همانند شکل ۳ نواری از الیاف نایلون ۶ و همچنین نانو جاذب Cs/N6NFs تهیه شد. سطح مقطع این نمونه در انجام آزمون کشش 0.1 mm^2 اندازه گیری شد. محاسبه مقدار تنش (σ) با استفاده از رابطه (۳) صورت گرفت. در این رابطه، پارامتر F نیروی وارد شده در هر لحظه بر نمونه و A سطح مقطع نمونه (که نیرو بر آن وارد می شود) می باشند.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$



شکل ۳- نمونه آماده شده جهت انجام آنالیز کشش

نتایج حاصل از آزمون کشش در شکل ۴ نشان داده شده است. برای هر دو نمونه نیروی کشش از صفر نیوتن شروع شده و با سرعت ۱۲ mm/min افزایش داده شد.



شکل ۴- نمودار تنش-کرنش برای N6NFs و نانوجاذب Cs/N6NFs

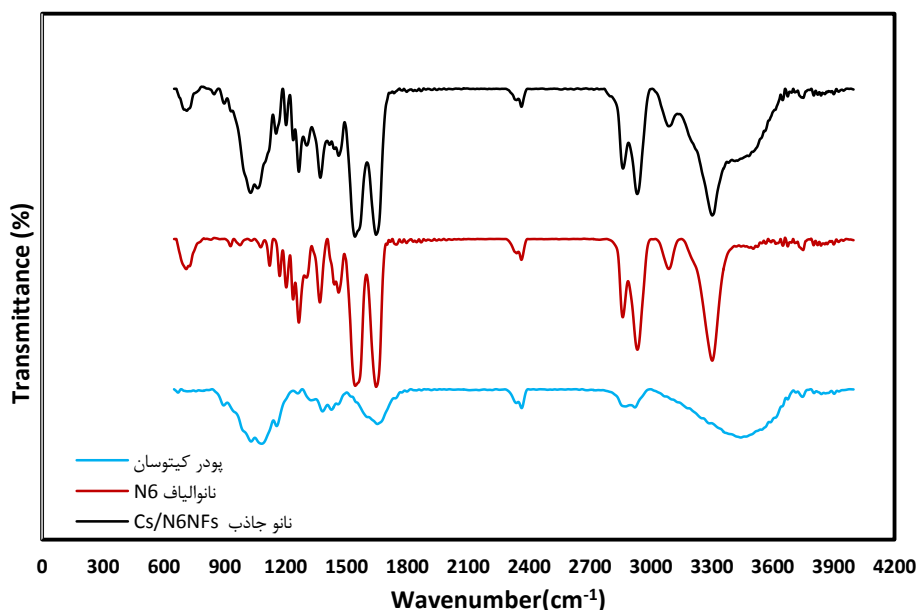
پس از انجام آزمایش مشاهده شد در نیروی ۵٫۲۳ نیوتن و طول ۱۰٫۲۵ میلی متری، نانوالیاف N6 در آستانه پارگی قرار گرفت. درحالی که این مقادیر برای نمونه Cs/N6NFs در نیروی ۳٫۸۰ نیوتن و طول ۷٫۳۸ است. به عبارت دیگر نانوجاذب Cs/N6NFs در نیروی کشیدگی کمتری در آستانه گسیختگی قرار گرفته است. به منظور بررسی بیشتر و محاسبه پارامترهای استحکام مکانیکی، نمودار تنش-کرنش رسم گردید (شکل ۴). با استفاده از این نمودار کمیت های خواص مکانیکی دو نمونه محاسبه شده و مقادیر آنها در جدول (۳) آورده شده است. مقدار مدول یانگ برای نمونه Cs/N6NFs بیش از نمونه N6NFs محاسبه شده است. بعبارت دیگر وجود نانوذرات کیتوسان در فضای بین لیف های نایلون ۶ تاحدی سبب اتصال آنها شده و نمونه رفتار کشسانی کمتر از خود نشان می دهد. علاوه براین با توجه به مقادیر درصد ازیاد طول، نمونه Cs/N6NFs رفتار پلاستیکی کمتری نسبت به N6NFs دارد.

جدول ۳- نتایج آزمون کشش برای نمونه های N6NFs و Cs/N6NFs

نمونه	مقاومت کششی (MPa)	درصد ازیاد طول در نقطه شکست	مدول یانگ (MPa)
N6NFs	۵۲/۳۹	۲۵/۶۳	۴/۸۲
Cs/N6NFs	۳۸/۰۱	۱۸/۵۴	۵/۲۸

به منظور مشاهده ساختار شیمیایی و تغییرات ایجاد شده در گروه های عاملی غشاء تولید شده، از تکنیک FT-IR استفاده شد. شکل ۵ طیف FTIR پودر کیتوزان، نانوالیاف N6 و نانوجاذب Cs/N6NFs را نشان می دهد. پودر کیتوزان پیک جذب را از ۱۵۵۰ تا ۱۷۵۰ cm^{-1} نشان داد که به ارتعاشات ساختار آروماتیکی بین $\text{C} = \text{C}$ ، $\text{C} = \text{O}$ و $\text{C} = \text{N}$ نسبت داده می شود. به

دلیل وجود گروه کربونیل، پیک دوگانه شدیدتری در نانوالیاف N6 ایجاد شده است. پیک در محدوده $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ مشخصه N-H و O-H است که گروه های آمینه نانوالیاف N6 دارای پیک مشابهی در اطراف این ناحیه هستند. هر دو پیک را می توان در نانو جاذب Cs/N6NFs به دلیل وجود هر دو گروه عاملی در ساختار آن مشاهده کرد. تعدادی از پیک ها از 1200 تا 1500 cm^{-1} مربوط به گروه های C-N در ساختار نانوالیاف N6 هستند. گروه آلکان پیک محدوده $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ را در هر دو نانوالیاف N6 و نانو جاذب Cs/N6NFs تشکیل داده اند. علت بروز پیک جذب شدیدتر در 1100 cm^{-1} در نانو جاذب Cs/N6NFs در مقایسه با دو ماده دیگر، ایجاد گروه عاملی قوی تر C-O در ساختار آن است [۲۰-۲۱].



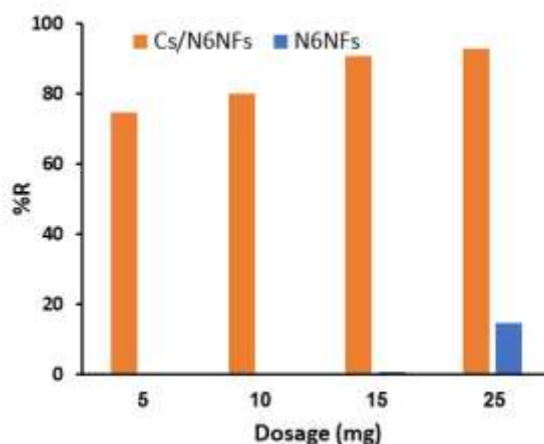
شکل ۵- طیف FTIR پودر کیتوزان، نانوالیاف N6، و نانو جاذب Cs/N6NFs

۲-۳- مطالعات جذب سطحی رنگزای AR8

۳-۲-۱- اثر مقدار جاذب

در مطالعات جذب سطحی در مرحله اول مقدار بهینه از جاذب مورد نیاز در آزمایشها باید تعیین شود. شکل ۶ تغییرات درصد حذف رنگزا از محلول با افزایش مقدار جاذب را در مقادیر ثابت از سایر پارامترها نظیر غلظت اولیه رنگزا، زمان و pH را نشان می دهد. بعلاوه جهت مقایسه، عملکرد بستر نانولیفی نایلون ۶ هم نشان داده شده است. باتوجه به شکل با افزایش مقدار جاذب Cs/N6NFs درصد حذف به میزان قابل توجهی افزایش می یابد. این درحالی است که تغییرات درصد حذف رنگزا برای N6NFs بسیار ناچیز است. بدیهی است با افزایش مقدار جاذب، به علت ازدیاد مکان های جذبی بیشتر، میزان جذب رنگزای AR8 افزایش می یابد. در مقادیر بالا از جاذب به دلیل کاهش غلظت رنگزا در محلول، نیرو محرکه لازم برای انتقال جرم کاهش یافته و میزان حذف رنگزا تقریباً به مقادیر ثابتی می رسد. با توجه به شکل بستر نانولیفی نایلون ۶ ظرفیت جذب ناچیزی دارد بطوریکه حتی در مقدار 25 mg از آن میزان حذف رنگزا کمتر از 15% است. در مقابل نانوجاذب Cs/N6NFs توانایی حذف

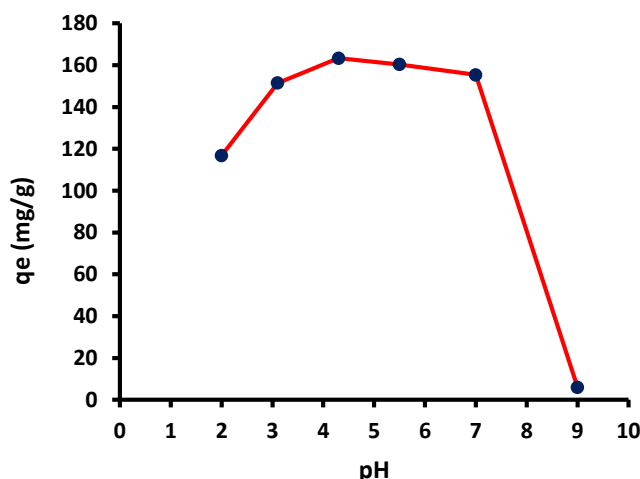
حدود ۹۵٪ از رنگزا را در مقدار ۱۵ mg از خود را نشان می دهد. لذا، آزمایشهای تکمیلی با ۱۵mg از جاذب Cs/N6NFs انجام شد.



شکل ۶- اثر مقدار جاذبهای N6NFs و Cs/N6NFs بر میزان حذف رنگزای AR8. شرایط آزمایش: $C_0 = 100$ ppm و $t = 6$ h و pH طبیعی محلول رنگزا

۲-۲-۳- اثر pH محلول

در اغلب مطالعات مربوط جذب آلایندها از محیطهای آبی، pH محلول یک فاکتور کلیدی بوده و در میزان جذب آلاینده موثر است. شکل ۷ اثر pH بر ظرفیت جذب تعادلی نانوجاذب Cs/N6NFs را نشان می دهد. با توجه به شکل تغییرات q_e در مقادیر pH پایین (کمتر از ۴/۳) بصورت صعودی و سپس نزولی است. این روند تغییرات بصورت زیر قابل توضیح است: pH طبیعی محلول رنگزا ۴/۳ است. این مقدار مربوط به تفکیک گروه های اسیدی (هیدروکسیل و سولفونات) موجود در ساختمان مولکول رنگزا است. در محدوده ی pH های بازی، اگرچه تفکیک این گروه های عاملی افزایش می یابد، اما در مقابل سطح جاذب دپروتونه شده (گروههای آمینی کیتوسان) و برهم کنش الکترواستاتیکی رنگزا با جاذب کاهش یافته و در نتیجه باعث کاهش ظرفیت جذب می گردد. در محیط های اسیدی قوی اگرچه پروتونه شدن گروههای آمینی سطح جاذب بیشتر می شود اما در مقابل تفکیک گروه های عاملی اسیدی هم کاهش می یابد لذا ظرفیت جذب تعادلی کاهش می یابد.



شکل ۷- اثر pH اولیه محلول رنگزا بر روی ظرفیت جذب تعادلی نانوجاذب N6 Cs/N6NFs با غلظت اولیه ۱۰۰ ppm از AR8

۳-۲-۳- بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

در تمام مطالعات جذب سطحی، بررسی سینتیک جذب جهت تعیین سرعت جذب آلاینده توسط جاذب انجام می شود. مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول (PFO) و شبه مرتبه دوم (PSO) دو مدل سینتیکی بسیار معروف هستند که در تمام مطالعات جذب سطحی برآزش داده های تجربی توسط آنها مورد بررسی و تحقیق قرار می گیرد [۲۴]. فرم انتگرال گیری شده هریک از این مدلها در معادلات (۴) و (۵) داده شده است.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

در این معادلات q_t و q_e به ترتیب ظرفیت جذب در زمان t و ظرفیت جذب تعادلی است. ثابت k_1 و k_2 هم به ترتیب ثابت سرعت جذب در سینتیک شبه مرتبه اول و دوم می باشند. ایزوترمهای جذب جهت ارتباط بین مقدار آلاینده جذب شده روی سطح جاذب با غلظت تعادلی آن در محلول مورد استفاده می گیرد. دو ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ (معادلات ۶ و ۷) جهت برآزش بر داده های تعادلی جذب AR8 روی نانوجاذب Cs/N6NFs انتخاب شدند.

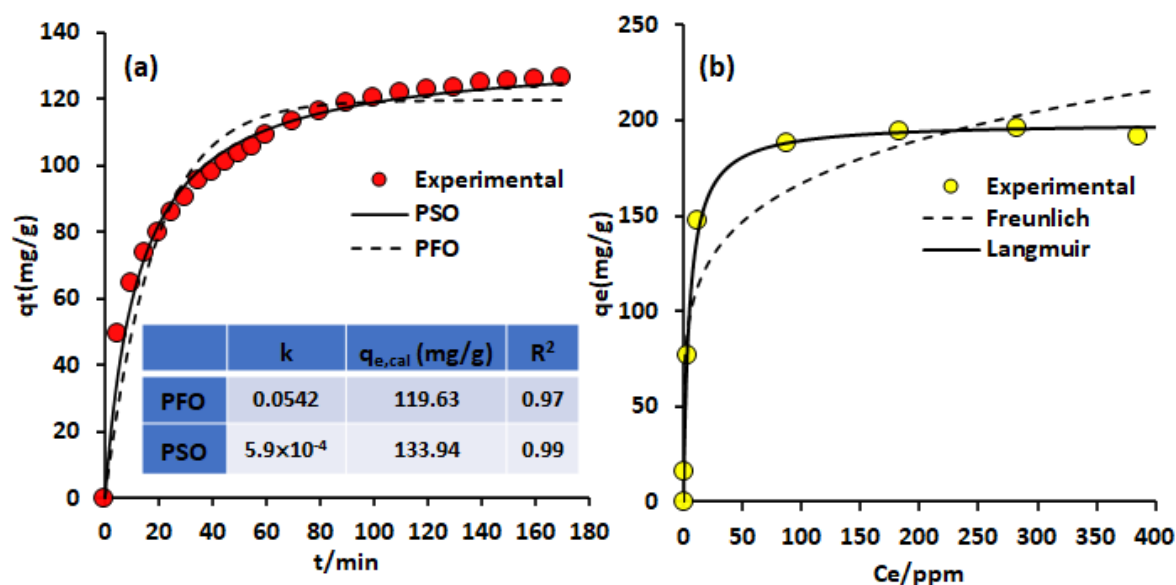
$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

در این معادلات K_L و K_F به ترتیب ثابت های لانگمویر و فروندلیچ هستند. جهت تعیین ثوابت در هریک از مدلها، داده های تجربی با فرم غیرخطی این معادلات برآزش شدند. تابع خطا استفاده شده جهت حداقل سازی اختلاف بین مقادیر تجربی و مقادیر محاسبه شده توسط مدل بصورت زیر بود.

$$SEE = \sum_{i=1}^n (q_{exp} - q_{cal})^2 \quad (۸)$$

شکل ۸-(a) نتایج حاصل از برازش داده های با مدل های PFO و PSO را نشان می دهد. مقادیر پارامترهای سینتیکی برای هر یک از مدلها نیز در جدول داخل شکل داده شده است. با توجه به شکل و مقادیر ضرایب همبستگی محاسبه شده، مدل PSO به نحو مطلوبی داده های تجربی را پوشش می دهد. به عبارت دیگر سرعت جذب سطحی رنگزای AR8 روی نانوجاذب Cs/N6NFs وابسته به برهمکنش های شیمیایی است. شکل ۸-(b) برازش داده ها با ایزوترم های لانگمویر و فروندلیچ را نشان می دهد. علاوه بر این پارامترهای محاسبه شده هر یک از این مدل های در جدول (۴) داده شده است. با توجه به شکل و مقادیر ضریب همبستگی می توان گفت جذب رنگزای AR8 با ایزوترم لانگمویر قابل توجیه است. همانطور که در شکل ۸-(b) مشاهده می شود ظرفیت جذب در مراحل اولیه برای غلظت های تعادلی پایین به شدت افزایش می یابد که نشان دهنده در دسترس بودن تعداد زیادی از سایت های فعال نانوجاذب است. با افزایش C_e ، به دلیل کاهش این سایت های فعال و کند شدن روند نفوذ رنگزا روند افزایش q_e کند می شود [۲۴].



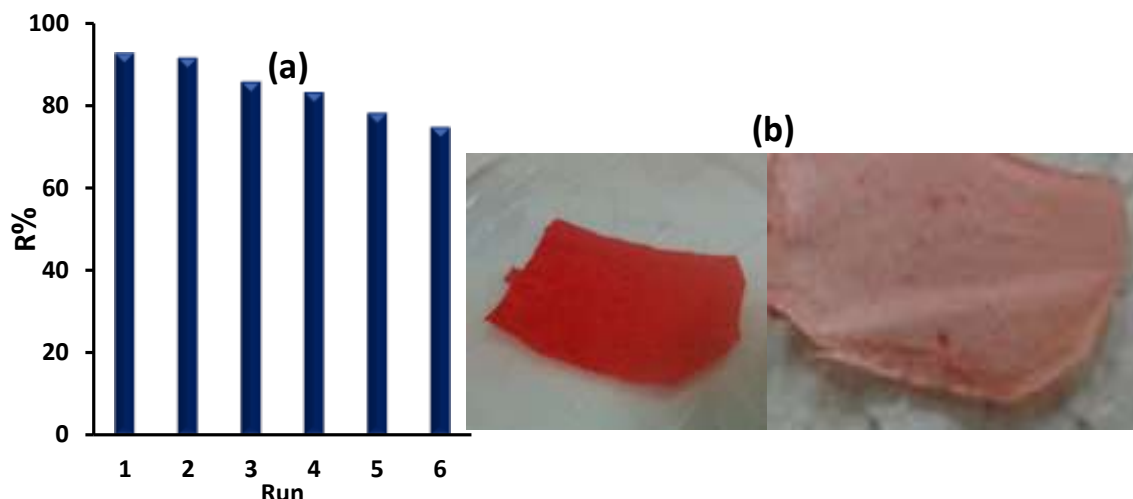
شکل ۸- (a) برازش داده های سینتیکی با مدل های PFO و PSO در غلظت رنگزای ۸۰ ppm (b) برازش داده های تعادلی با مدل های لانگمویر و فروندلیچ در غلظت های رنگزای ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ ppm
جدول (۴) پارامترها و ضریب همبستگی مربوط به مدل های لانگمویر و فروندلیچ

Langmuir			Freundlich		
q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2
198.83	0.198	0.99	71.06	5.39	0.95

جهت بررسی بیشتر پارامتر R_L که نشان دهنده میزان کیفیت همدمای لانگمویر است محاسبه شد. با توجه به منابع [۲۵, ۲۶] اگر مقدار این پارامتر بین ۰ و ۱ باشد، همدمای بدست آمده مطلوب بوده و اگر مقدار آن بیشتر از ۱ باشد نامطلوب است. این کمیت برای نانوجاذب 0.1083 محاسبه گردید که تاییدی برای صحت برازش داده ها با ایزوترم لانگمویر است.

۳-۳- بررسی قابلیت احیای نانوجاذب Cs/N6NFs

جهت بررسی این قابلیت در نانوجاذب مقدار ۱۵ میلی گرم از آن در ۲۵ میلی لیتر از محلول رنگزای AR8 با غلظت ۱۰۰ ppm (در حالت ناپیوسته) قرار داده و پس از شش ساعت جاذب از محیط جدا میزان حذف رنگزا اندازه گیری شد. پس جاذب توسط سود ۰/۰۱ مولار و آب دیونیزه شستشو داده شد و مجدداً آزمایش تکرار گردید. این عمل ۵ مرتبه تکرار و نتایج در شکل ۹-(a) ارائه شده است. بعلاوه شکل ۹-(b) عکس جاذب قبل و بعد از شستشو را نشان می دهد.



شکل ۹-(a) نمودار مربوط به آزمایشات احیا و استفاده مجدد نانوجاذب (b) عکس نانوجاذب قبل و بعد از شستشو توسط سدیم هیدروکسید ۰/۰۱ مولار با توجه به شکل ۹-(a) مشاهده می شود که قابلیت احیا نانوجاذب در حد مطلوبی است بطوریکه توانایی پس از ۵ مرتبه احیا و ۶ مرتبه استفاده، همچنان بالای ۷۰ درصد توانایی حذف رنگزای AR8 را از محیط آبی دارد.

۴- نتیجه گیری

نانوجاذب مشتکل از بستر نانولیفی نایلون ۶/نانوذرات کیتوسان با روش های الکتروریسی/ الکترواسپری طراحی و ساخته شد. آزمونهای مشخصه یابی نشان داد که نانوالیاف نایلون ۶ و نانوذرات کیتوسان تهیه شده به ترتیب دارای قطر میانگین ۱۱۱ و ۱۱۸ نانومتر بودند. نانوجاذب Cs/N6NFs خاصیت آبدوستی بیشتری نسبت به بستر N6NFs دارد. علاوه بر این نانوجاذب Cs/N6NFs استحکام مکانیکی مطلوبی دارد. مطالعات جذب سطحی نشان داد که نانوجاذب Cs/N6NFs دارای ظرفیت mg/g ۱۹۵/۱۶ در حذف رنگزای AR8 است. همدمای لانگمویر پوشش مناسبی برای داده های تجربی داشته و توانایی مطلوبی در پیش بینی مقادیر جذب تعادلی محلول AR8 دارد. مطالعات سینتیکی نشان داد که داده های جذب از مدل شبه درجه دوم

پیروی می کنند و سرعت فرآیند جذب سطحی وابسته به برهمکنش های شیمیایی است. نانوجاذب Cs/N6NFs به نحو مطلوبی توسط شستشو توسط محلول سدیم هیدروکسید احیا می شود بطوریکه پس از ۶ مرتبه استفاده (۵ مرتبه احیا) همچنان درصد بالایی (بیش از ۷۰٪) از حذف رنگزای AR8 از محیط آبی را از خود نشان می دهد. جاذب ساخته شده در فرایندهای ناپیوسته براحتی قابلیت جداسازی از محیط آبی را دارد. با توجه به استحکام مکانیکی مناسب و ظرفیت جذب مطلوب نانوجاذب ساخته شده پتانسیل استفاده بصورت فیلتر در فرایندهای پیوسته را داشته و می تواند در مطالعات آینده برای حذف سایر آلاینده ها از پساب ها مورد بررسی و تحقیق قرار گیرد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت های مالی دانشگاه مازندران برای انجام این کار پژوهشی قدرانی می کنند.

۶- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Islam, T., Repon, M. R., Islam, T., Sarwar, Z., & Rahman, M. M. (2023). Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(4), 9207-9242.
- [2] Masoudnia, S., Habibi joybari, M., ZafarMehrabian, R., Ebadi, M., & Kaveh, F. (2020). A Novel method for Synthesis of Modified Nanofiber with Functionalized Mesoporous by Electrospinning for Removal of Dye (Direct Yellow 12 (D.Y.12)). *Applied Chemistry*, 15(55), 251-274.
- [3] Lan. D, Zhu. H, Zhang. J, Li. S, Chen. Q, Wang. C, & Xu. M., (2022). Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives. *Chemosphere*, 293, 133464-133470.
- [4] Wang, P, Lv, H., Cao, X., Liu, Y., & Yu, D. G. (2023). Recent progress of the preparation and application of electrospun porous nanofibers. *Polymers*, 15(4), 921-928.
- [5] Xu, X., Lv, H., Zhang, M., Wang, M., Zhou, Y., Liu, Y., & Yu, D. G. (2023). Recent progress in electrospun nanofibers and their applications in heavy metal wastewater treatment. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 1-27.
- [6] Mao, X., Wang, Y., Yan, X., Huang, Z., Gao, Z., Wang, Y, & Tang, J. (2023). A review of superwetting membranes and nanofibers for efficient oil/water separation. *Journal of Materials Science*, 58(1), 3-33.
- [7] Xie, J., & Xia, Y. (2008). Electrospinning: an enabling technique for nanostructured materials. *Material Matters*, 3(1), 19-25.
- [8] Li, D., & Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Advanced materials*, 16(14), 1151-1170.

- [9] Xu, Y., & Hanna, M. A. (2006). Electrospray encapsulation of water-soluble protein with polylactide: Effects of formulations on morphology, encapsulation efficiency and release profile of particles. *International journal of pharmaceutics*, 320(1-2), 30-36.
- [10] De La Mora, J. F., Navascues, J., Fernandez, F., & Rosell-Llompart, J. (1990). Generation of submicron monodisperse aerosols in electrosprays. *Journal of Aerosol Science*, 21, S673-S676.
- [11] Schiffman, J. D., & Schauer, C. L. (2008). A review: electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications. *Polymer reviews*, 48(2), 317-352.
- [12] Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., & Chiellini, E. (2011). Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in polymer science*, 36(8), 981-1014.
- [13] Songsurang, K., Praphairaksit, N., Siraleartmukul, K., & Muangsin, N. (2011). Electrospray fabrication of doxorubicin-chitosan-tripolyphosphate nanoparticles for delivery of doxorubicin. *Archives of pharmacal research*, 34, 583-592.
- [14] Ghafari, H., Hanifehnejad, P., & Felfelian, Z. (2023). Synthesis and characterization of porphyrin-modified chitosan biopolymer and its application in the degradation of methylene blue under visible light. *Applied Chemistry*, 18(66), 173-186.
- [15] Hejri, Z., Hasani, A., & Davoudi Rad, A. (2020). Removal of Reactive Red 120 Azo dye from Aqueous Solution with Magnetic Nanoparticles Coated with Chitosan. *Applied Chemistry*, 15(54), 185-204. doi: 10.22075/chem.2020.15999.1524
- [16] Keshipour, S., Ahmadi, F., Seyyedi, B., & Habibi, E. (2018). Chitosan modified with cobalt(II) as a green catalyst for the oxidation of styrene to styrene oxide. *Applied Chemistry*, 13(48), 67-74. doi: 10.22075/chem.2018.2975
- [17] Abbasi, M., & Yousefi, R. (2016). Preparation, characterization and biosorption properties of chitosan-MWCNTs nanocomposite for removal of cadmium from aqueous solution. *Applied Chemistry*, 10(37), 87-100. doi: 10.22075/chem.2017.725
- [18] Krajewska, B. (2004). Application of chitin-and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. *Enzyme and microbial technology*, 35(2-3), 126-139.
- [19] Desai, K., Kit, K., Li, J., & Zivanovic, S. (2008). Morphological and surface properties of electrospun chitosan nanofibers. *Biomacromolecules*, 9(3), 1000-1006.
- [20] Ardeshirzadeh, B., Anaraki, N. A., Irani, M., Rad, L. R., & Shamshiri, S. (2015). Controlled release of doxorubicin from electrospun PEO/chitosan/graphene oxide nanocomposite nanofibrous scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*, 48, 384-390.
- [21] Koosha, M., Mirzadeh, H., Shokrgozar, M. A., & Farokhi, M. (2015). Nanoclay-reinforced electrospun chitosan/PVA nanocomposite nanofibers for biomedical applications. *RSC advances*, 5(14), 10479-10487.
- [22] Zhang, H., Li, S., White, C. J. B., Ning, X., Nie, H., & Zhu, L. (2009). Studies on electrospun nylon-6/chitosan complex nanofiber interactions. *Electrochimica Acta*, 54(24), 5739-5745.

-
- [23] Kumar, M. N. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, 46(1), 1-27.
- [24] Jalalian, N., & Nabavi, S. R. (2020). Electrospayed chitosan nanoparticles decorated on polyamide6 electrospun nanofibers as membrane for acid fuchsin dye filtration from water. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100779-100785.
- [25] Chiou, M. S., & Li, H. Y. (2003). Adsorption behaviour of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere*, 50(8), 1095-1105.
- [26] Li, Y., Sun, J., Du, Q., Zhang, L., Yang, X., Wu, S, & Cao, A. (2014). Mechanical and dye adsorption properties of graphene oxide/chitosan composite fibers prepared by wet spinning. *Carbohydrate polymers*, 102, 755-761.

