

بررسی جذب سطحی رنگ کاتیونی کریستال ویولت بر روی هیدروژل نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه کیتوسان

شیوا رشیدی¹، ابراهیم قربانی-کلهر^{1*}، بهالدین رشیدزاده²، جعفر ابوالحسنی¹

¹ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تبریز، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تبریز، ایران

² دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران صندوق پستی 19395-3697

¹ Email: ekalhor@iaut.ac.ir

² Email: b_rashidzadeh@pnu.ac.ir

چکیده

کریستال ویولت یکی از رنگهای آزو کاتیونی است که در خیلی از زمینه ها کاربرد فراوانی دارد و در کنار این کاربردها مضراتی نیز دارد که اگر وارد آب و فاضلابها شود برای انسان و اکوسیستم مضر خواهد بود. روشهای زیادی بیان شده که برای حذف این رنگ و رنگها از آنها که ما در این کار از روش جذب سطحی بر پایه هیدروژل نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه کیتوسان استفاده کرده ایم. در این پژوهش هیدروژل نانوکامپوزیت مغناطیسی بر پایه کامپوزیت کیتوسان و سلولز در حضور نانوذرات لاپونیت RD مغناطیسی به دست آمد و برای جذب رنگ کاتیونی کریستال ویولت از محلولهای آبی استفاده شد. نانوکامپوزیتهای بدست آمده با تکنیک های XRD, FE-SEM, TEM, TGA و VSM مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مهمی مانند اثر pH، سینتیک جذب، ایزوترم جذب رنگ و اثر دما که بر فرآیند جذب سطحی رنگ کریستال ویولت اثر میگذارد، بررسی و مطالعه شد. نتایج بدست آمده نشان داد که جذب رنگ کریستال ویولت بر روی هیدروژل نانوکامپوزیت مورد نظر بترتیب با مدل سینتیک شبه مرتبه دوم، مدل ایزوترمی لانگمویر، فرآیند جذب گرماگیر و خود به خودی مطابقت داشت.

واژگان کلیدی: هیدروژل نانوکامپوزیت مغناطیسی، کیتوسان، جذب سطحی، نانورس لاپونیت RD، جذب کریستال ویولت

مقدمه

امروزه آلودگی آبها به یک معضلات جدی زیست محیطی تبدیل شده و در سال های اخیر نگرانی های جهانی را به خود جلب کرده است [۱, ۲]. از جمله آلودگی اصلی آبها می توان به فلزات، رنگ ها، زباله های زیست تخریب ناپذیر، فسفات ها و نیترات ها، مواد شیمیایی خطرناک و سمی، آلاینده های رادیواکتیو، داروها و محصولات مراقبت شخصی اشاره کرد [3]. رنگ ها بخش بزرگی از این مواد خطرناک هستند. برای مثال رنگ کریستال ویولت (CV) که از رنگهای کاتیونی است اغلب در کارخانه های نساجی برای رنگامیزی پنبه و ابریشم، تشخیص اثر انگشت خونی و در ساخت رنگ و جوهر استفاده میشود. اما CV ممکن است باعث تحریک خفیف چشم و آسیب جدی به ملتحمه و قرنیه شود. قرار گرفتن بیش از حد در معرض CV ممکن است باعث آسیب به دستگاه گوارش و پوست و همچنین مشکلات کلیوی و تنفسی شود. علاوه بر این، CV غیر قابل تجزیه است و به سختی توسط میکروارگانیسم ها هضم می شود. در نتیجه می تواند در شرایط مختلف باقی بماند. بنابراین، حذف این رنگ ها قبل از تخلیه در آب های مختلف به یک مرحله ضروری تبدیل شده است [4-6]. روش های مختلفی مانند روش های بیولوژیکی، تبادل یونی، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد، لخته سازی، اولترا فیلتراسیون از طریق ها غشا و روشهای جذب برای حذف رنگهای سمی از فاضلاب استفاده شده اند. در میان این روش ها، روش جذب به دلیل مقرون به صرفه بودن، کارآمدی بالا، عملکرد آسان، طراحی ساده و در دسترس بودن طیف وسیعی از مواد جاذب، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. اخیرا تکنیک های جذب بر پایه بایوپلیمرهایی مانند کیتوسان، کاپاکاراگینان و غیره به دلیل استفاده از مواد ارزان و قابل دست رس بودن، کارایی بالا و غیره برای حذف فلزات سنگین و رنگها از فاضلاب مورد توجه قرار گرفته اند [7, 8].

از جمله بایوپلیمرهایی که توجه محققین این حوضه را برای توسعه تصفیه آب به خود جلب کرده است، کیتوسان است. زیرا دارای زیست سازگاری عالی، زیست تخریب پذیری عالی، خواص ضد باکتری، غیر سمی بودن و داشتن خواص جذب

مشخص و کارا است [9, 10]. کیتوسان به دلیل ماهیت کاتیونی خود اثربخشی بالایی برای جذب رنگ آنیونی نسبت به رنگهای کاتیونی دارد. کیتوسان از دو گروه هیدروکسیل و یک گروه آمینه در هر مونومر تکرار شونده تشکیل شده است. وجود هترواتم های نیتروژن می تواند جذب CV را در این جاذب افزایش دهد [11]. علاوه بر این مزیت ها، موانع اصلی استفاده از کیتوسان خالص به عنوان جاذب شامل استحکام مکانیکی ضعیف، سطح کم و مقاومت حرارتی کم است، همچنین جداسازی آن با روش های سنتی جداسازی بسیار دشوار است [۷, ۱۱]. به منظور حل این مشکلات، کیتوسان با سایر مواد آلی یا معدنی که میل ترکیبی به رنگهای کاتیونی دارند مانند گرافن، اکسید منگنز، آلزینات سدیم، خاک رس، نانوذرات مغناطیسی، سیلیس، مواد کربنی، سلولز و صمغ کارایا اصلاح شده است [۷, ۹, ۱۲-۱۶]. علاوه بر این، این مواد پایداری حرارتی و شیمیایی خوبی برای کیتوسان را بهبود می بخشند [7, 9].

بر مبنای آنچه که بیان شد، هدف این پژوهش تهیه نانوجاذب برپایه هیدروژل نانوکامپوزیت مغناطیسی کیتوسان است که در این هیدروژل ها از سلولز و نانوذرات لاپونیت RD مغناطیسی (Fe_3O_4/La) برای اصلاح و بهبود خواص کیتوسان و جذب سطحی آن استفاده شده است. به منظور پایداری و بهبود کارایی نانوذرات Fe_3O_4 نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در حضور نانورس لاپونیت آردی به روش همرسوبی و درجا سنتز شدند. هیدروژل نانوکامپوزیت های بدست آمده با تکنیک های XRD, FE-SEM, TEM, TGA و VSM مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مهمی مانند اثر pH، سینتیک جذب، ایزوترم جذب رنگ و اثر دما که بر فرآیند جذب سطحی رنگ کریستال ویولت اثر می گذارد بررسی و مطالعه شدند.

مواد و روش

مواد

بایوپلیمر سلولز (پودر میکرو کریستالی با اندازه 20 میکرومتر، $(C_6H_{10}O_5)_n$ ، کیتوسان (75-85 درصد درجه استیلزدایی)، اسید استیک، محلول آمونیاک (NH_4OH ،

استیک) در دمای 50 درجه سانتی گراد حل شد. پس از انحلال کامل، محلول تا دمای اتاق خنک شد. سپس محلول کیتوسان به آرامی به محلول سلولز/ Fe_3O_4/La اضافه شد. آنگاه محلول نانوکامپوزیتی کیتوسان/سلولز/ Fe_3O_4/La در فرکانس 20 کیلوهرتز به مدت 1 دقیقه التراسونیک شد. در نهایت دمای محلول را به 65-60 درجه سانتی گراد رسانده شد و به مدت 2 ساعت با دور 300 هم زدند تا محلول کاملاً یکنواخت شود (محلول چسبناک). هنگامی که مخلوط همگن شد، دمای محلول نهایی به دمای محیط کاهش یافت. در نهایت با غوطه ور کردن محلول مغناطیسی کیتوسان/سلولز/لاپونیت در محلول 1 مولار NaOH (تهیه شده در 20/80 V/V آب/اتانول) نانوکامپوزیت مورد نظر بدست آمد. هیدروژل نانوکامپوزیت های مغناطیسی به مدت 15 دقیقه در محلول NaOH هم زده شدند. در پایان، نانوکامپوزیت های مغناطیسی تولید شده چندین بار با آب شستسو داده شدند و pH نهایی در 7-8 تنظیم شد. کامپوزیت های مغناطیسی و غیرمغناطیسی بدست آمده متناسب با مقادیر نانوذرات مغناطیسی (0، 0/25، 0/5، و 0/75 گرم) موجود در ماتریکس آنها به ترتیب به H_2 ، H_1 ، H_3 و H_4 نامگذاری شدند.

تعیین بار سطحی هیدروژل ها

برای بدست آوردن بار سطحی هیدروژل ها یا جاذبها از روش غلامرضا مهدونیا و همکاران استفاده شد [8]. برای درک بهتر تاثیر شرایط pH ماده جذب شونده موجود در الکترولیت، تعیین بار سطحی یا نقطه ایزوالکترونیک نانوجاذب ها در pH های مختلف با محلول های 0/1 مولار از نمک NaOH و HCl انجام شد. برای بدست آوردن نقطه ایزوالکترونیک، ابتدا محلول 0/1 مولار KCl تهیه گردید سپس مقدار 0/01 گرم از جاذب ها در 10 میلی لیتر از محلول هایی با pH های مشخص (10-2) غوطه ور شدند و به مدت 24 ساعت بروی شیکر هم زده شدند. بعد از 24 ساعت pH های ثانویه اندازه گیری شدند. از رسم اختلاف pH های اولیه و ثانویه (pH_f-pH_i) برحسب pH اولیه (pH_i) نموداری بدست می-آید که از روی آن می توان نقطه ایزوالکترونیک را بدست آورد.

خلوص=25/، هیدروکسید سدیم (NaOH)، اسید کلریدریک (HCl)، کریستال ویولت ($C_{25}N_3H_{30}Cl$)، پتاسیم کلرید (KCl) از شرکت Sigma-Aldrich، ایالات متحده آمریکا به دست آمد. کلرید آهن (III) ($FeCl_3$) و آهن (II) کلرید تتراهیدرات ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) از Merck آلمان انتخاب شدند. نانورس های لاپونیت آر-دی از شرکت تتراکم، تهران، ایران تهیه شد. اتانول 96٪ (C_2H_5OH) از شرکت اسید کیمیا تهران، تهران، ایران انتخاب شد. همه مواد شیمیایی دیگر بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

سنتز لاپونیت آر-دی مغناطیسی

بطور خلاصه برای سنتز لاپونیت آر-دی مغناطیسی (Fe_3O_4/La)، ابتدا 1/5 گرم نانورس لاپونیت آر-دی (La) در 80 میلی لیتر آب در دمای محیط به مدت 30 دقیقه هم زده شد، سپس به مدت 10 دقیقه تحت امواج التراسونیک قرار گرفت (Bandelin SONOPULS HD 2200). محلول سوسپانسیون لاپونیت به داخل یک فلاسک سه دهانه 500 میلی لیتری (ریفلاکس، انتقال گاز و دماسنج) در حمام آب منتقل شد. سپس در دمای 70-80 درجه سانتی گراد، در اتمسفر گاز آرگون، 3/2 گرم $FeCl_3$ و 1/2 گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ به محلول سوسپانسیون La اضافه شد. بعد اینکه محلول کاملاً همگن شد، pH محلول با افزودن محلول آمونیاک (9 مولار) به 11-12 تنظیم شد. بعد از 3 ساعت، نانوذرات Fe_3O_4/La به صورت مغناطیسی از ظرف جدا و با آب مقطر شسته شدند تا اینکه pH خنثی شد. در نهایت، نانوذرات Fe_3O_4/La در آون (در دمای 100 درجه سانتیگراد به مدت 4 ساعت) خشک و مش بندی (60) شدند.

سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت مغناطیسی

برای تهیه هیدروژل نانوکامپوزیت مغناطیسی، مقدار معینی از نانوذرات Fe_3O_4/La (0، 0/25، 0/5، و 0/75 گرم) در 50 میلی لیتر آب مقطر (50 کیلوهرتز؛ Bandelin SONOPULS HD 2200) دسپرس شد. سپس 1 گرم سلولز به سوسپانسیون فوق اضافه شد و در دمای محیط هم زده شد تا کاملاً محلول یکنواخت بدست آید. در ظرف دیگری، 1 گرم کیتوسان در 50 میلی لیتر آب مقطر (حاوی 1٪ اسید

C_e و C_i بترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی رنگ کریستال ویولت در زمان تعادل، m مقدار جاذب و V بر حسب لیتر است.

دستگاه ها

برای شناسایی فاز بلورینگی نانوذرات پراکنده شده در هیدروژل ها از پرتو اشعه ایکس (XRD)، مدل دستگاه PW1730، از شرکت فیلیپس کشور هلند، برای توپوگرافی سطح هیدروژل ها از تکنیک تصویر برداری الکترون روبشی میدانی (FE-SEM) ساخت جمهوری چک از شرکت میرا3 (Vega, Tescan, MIRA III, Czech)، جهت بررسی نحوه توزیع نانوذرات در ماتریکس نانوجاذب مغناطیسی بدست آمده از دستگاه TEM ساخت کشور هلند، از شرکت PHILIPS، برای بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات و هیدروژل ها از دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی VSM، ساخت کشور ایران، از شرکت مغناطیس دقیق کوپر کاشان، و برای بررسی خواص مکانیکی هیدروژل ها از تکنیک آنالیز وزنی- حرارتی (TGA) مدل 600Q ساخت آمریکا استفاده شد.

نتایج و بحث

شناسایی هیدروژل ها

بررسی الگوی XRD

شکل 1 الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4 ، نانوذرات Fe_3O_4/La و هیدروژل H_4 بین $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ را نشان می دهد. در الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4 پیک مشخصه-هایی که در 2θ های 30° ، 35° ، 43° ، 53° ، 57° و 63° ظاهر شده به ترتیب مربوط به شاخص های میلر (220)، (311)، (400)، (422)، (511) و (440) ساختار مکعبی، مغناطیسی و اسپنیل وارون نانوذرات Fe_3O_4 را نشان می دهد [17,18] که این پیک ها بترتیب در ساختارهای نانوذرات Fe_3O_4/La و هیدروژل H_4 تکرار شده است. تکرار و ظاهر شدن مجدد پیک مشخصه های نانوذرات Fe_3O_4 نشان از سنتز آن در حضور نانورس لاپونیت آر-دی است و همچنین ظاهر شدن ثر ساختار هیدروژل نانوکامپوزیت مورد نظر گواهی بر وجود نانوذرات مغناطیسی لاپونیت آردی

نقطه-ای که $pH_i = pH_f$ است به نقطه بار صفر یا ایزوالکترنیک و یا به اصطلاح انگلیسی نقطه point zero of charge (pH_{pzc}) معروف است.

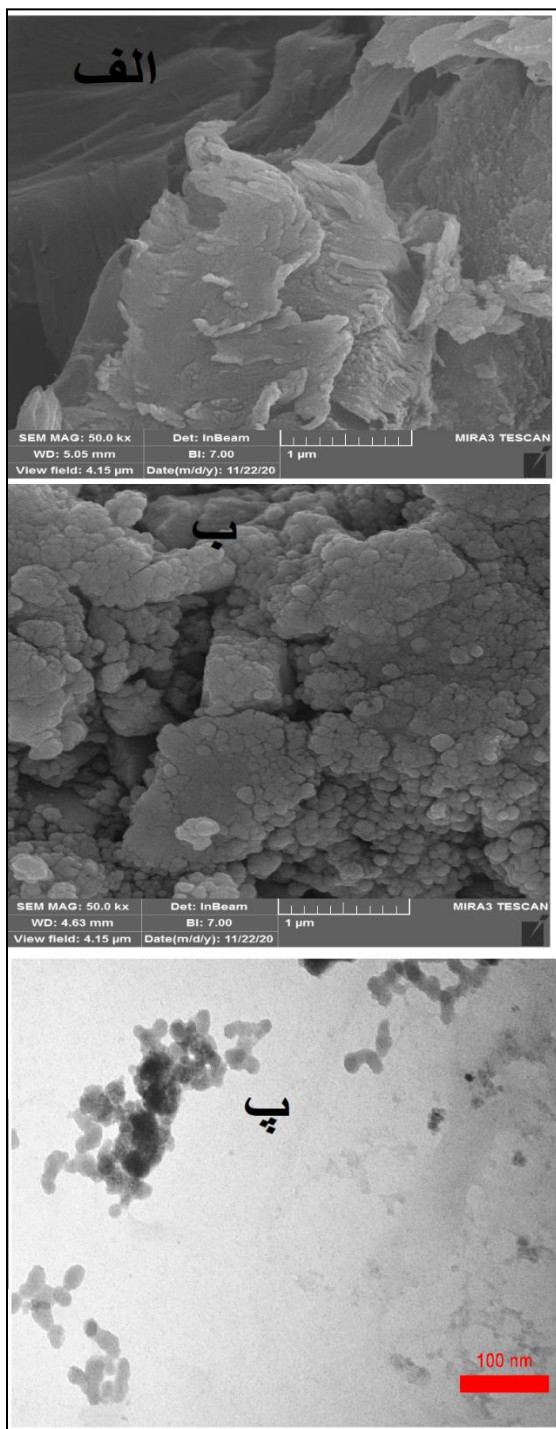
بررسی خواص جذبی جاذب ها

برای بررسی فرآیند جذب طبق گزارشهای ارائه شده در منابع علمی انجام شد [8,15]. تمام آزمایش های جذب به روش ناپیوسته و در دمای آزمایشگاه حدود 25 ± 2 بر روی شیکر با دور 105 دور در دقیقه انجام شد. برای اینکار ابتدا محلول 200 ppm از رنگ کریستال ویولت بعنوان محلول مادر تهیه شد. تمامی محلول سازی ها از این محلول مادر تهیه شد. برای بررسی خواص جذبی در تمام آزمایش ها مقدار $0/05 \text{ گرم}$ از جاذبها (هیدروژل ها) در $0/05$ لیتر از محلول رنگ غوطه ور شدند. سپس مقدار غلظت باقی مانده از رنگ کریستال ویولت با دستگاه اسپکتوفتومتر (UV-vis instrument) pg (T80+) در ماکزیمم جذب 595 nm مورد بررسی قرار گرفت.

برای اثر pH بر جذب جاذبها، محلول 100 ppm از رنگ کریستال ویولت با pH های مختلف (2، 4، 6، 8 و 10) تهیه شد، سپس مقدار غلظت باقی مانده رنگ بعد از 24 ساعت تعیین و اندازه گیری شد. در سینتیک جذب، محلول 100 ppm از رنگ کریستال ویولت با $pH=8$ تهیه شد، سپس در زمان های منظم پی در پی مقدار غلظت باقی مانده رنگ اندازه گیری شد. در ایزوترم جذب، محلول های $20-200 \text{ ppm}$ با $pH=8$ تهیه شد، سپس مقدار غلظت باقی مانده رنگ بعد از 24 ساعت اندازه گیری شد. در اثر دما بر جذب رنگ، محلول 100 ppm از رنگ کریستال ویولت با $pH=8$ تهیه شد، سپس در دماهای 273، 293 و 318 کلوین بعد 300 دقیقه مقدار غلظت باقی مانده رنگ اندازه گیری شد. تمام آزمایشات سه بار تکرار شدند. مقدار رنگ جذب شده بر روی جاذب ها در حالت تعادل (q_e (mg/g) از معادله 1 پیروی می کند:

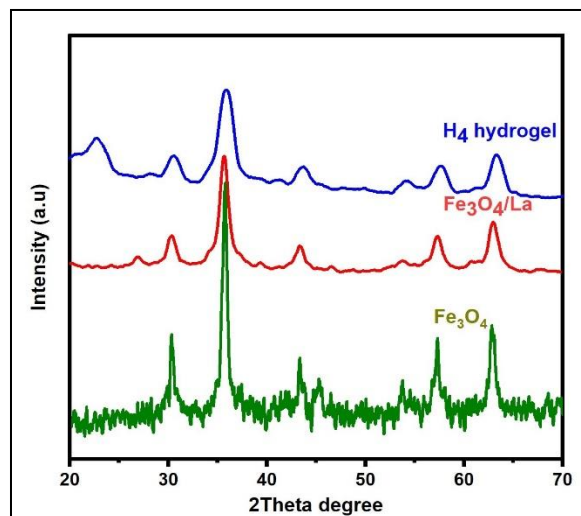
$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

مغناطیسی ± 15000 Oe در دمای ۲۹۸ کلوین را نشان می دهد. بترتیب در حدود $22/4$ emu/g ، $44/5$ و $63/6$ به دست آمد.



شکل 2- تصاویر FE-SEM مربوط به (الف) H_1 و (ب) H_4 (مقیاس 1 میکرومتر)، (پ) تصویر TEM هیدروژل H_4

در ساختار آن است که با توجه به هدف پروژه که اصلاح کیتوسان برای حذف آلاینده رنگی کریستال ویولت بود رسیده است. از طرفی دیگر پیک های ظاهر شده در اطراف ۲۰ درجه در هیدروژل نانوکامپوزیت نشان از کامپوزیت شدن کیتوسان و سلولز است [19].



شکل 1- الگوی XRD نانوذرات Fe_3O_4 ، نانوذرات Fe_3O_4/La و هیدروژل H_4

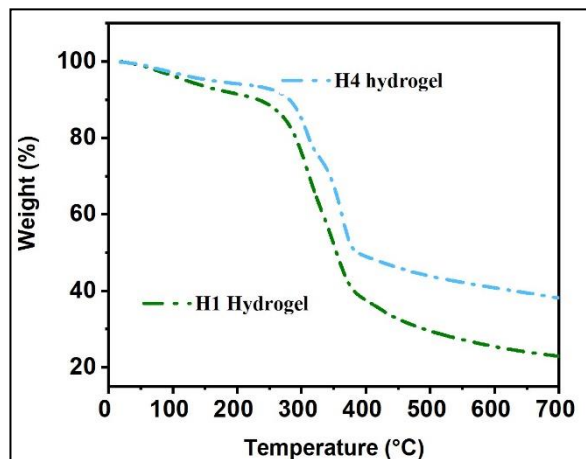
بررسی توپوگرافی سطحی و داخلی H_4

برای شکل ۲ الف و ب توپوگرافی سطحی H_1 و H_4 (تصاویر FE-SEM) را نشان می دهد. همانطور که از تصاویر پیدا است سطح H_1 دارای سطح صاف و روشن است. اما هیدروژل H_4 دارای سطحی با متفاوت و وجود ذرات است که بنابر تکنیک XRD این ذرات، نانوذرات Fe_3O_4/La است که بطور منظم و یکنواخت بر روی سطح آن پایدار و بدون انباشتگی تجمع یافته اند. شکل ۲ پ تصویر TEM هیدروژل نانوکامپوزیت H_4 را نشان می دهد. از تصویر مشخص است که نانوذرات Fe_3O_4/La به خوبی توزیع و در ماتریکس هیدروژل های کیتوسان/ سلولز قرار گرفته اند.

بررسی VSM و TGA

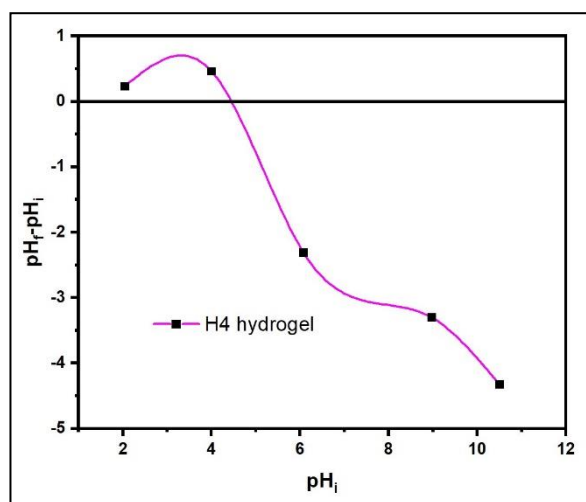
برای بررسی خواص مغناطیسی هیدروژل نانوکامپوزیت H_4 و نانوذرات مغناطیسی از تکنیک VSM استفاده شد. شکل ۳ نمودار VSM مربوط به نانوکامپوزیت H_4 ، نانوذرات Fe_3O_4/La و نانوذرات Fe_3O_4 را در محدوده میدان

سطحی گونه های مثبت مناسب است و نیز در pH های پایین تر از pH_{pzc} جاذب دارای بار سطحی مثبت بوده و برای جذب گونه های منفی مناسب است [8].



شکل 4- نمودار TGA نانوجاذب H₁ و H₄

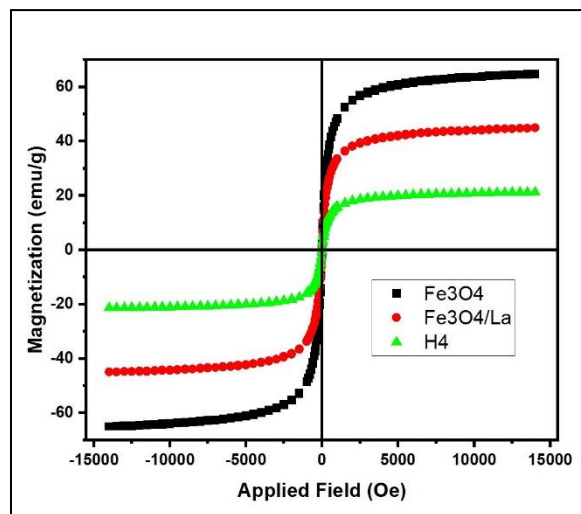
چون در این پژوهش نقطه ایزوالکترنیک برای هیدروژل نانوکامپوزیت H₄ 4/4 بدست آمد (شکل 5) بنابراین انتظار می رود این رنگ (کریستال ویولت) با pH های بالاتر از 4/4 بیشترین جذب را نشان دهد. نکته: در این پژوهش هیدروژل های دیگری نیز سنتز شدند اما چون هیدروژل H₄ بیشترین جذب را داشت بیشتر روی آن تاکید شده است و در کارهای دیگر نیز فقط از آن استفاده شده است.



شکل 5- نمودار pH_{pzc} مربوط به هیدروژل H₄

از منحنی VSM بر می آید که حلقه های پسماند نانوکامپوزیت H₄، نانوذرات Fe₃O₄/La و نانوذرات Fe₃O₄ به شکل S و بدون بازدارندگی مغناطیسی است که با مغناطیس نرم مطابقت دارد. از نتایج بر می آید که اشباعیت مغناطیسی هیدروژل نانوکامپوزیت H₄ بقدری هست که با محرک میدان خارجی پاسخگو باشد و برای تصفیه از آن استفاده نمود.

TGA تکنیکی است که به بررسی خواص مکانیکی نانومواد می پردازد. شکل 4 نمودار TGA مربوط به هیدروژل های H₄ و H₁ است. از نمودار و نتایج بر می آید که H₄ در مقایسه با هیدروژل H₁ در دمای 700°C، درصد قابل ملاحظه ای خواص مکانیکی آن بهبود یافته است. این میزان بهبود یافتگی به دلیل حضور نانوذرات در ساختار نانوکامپوزیت/نانوجاذب H₄ نسبت به جاذب H₁ است.



شکل 3- نمودار VSM نانوکامپوزیت H₄، Fe₃O₄ و Fe₃O₄/La

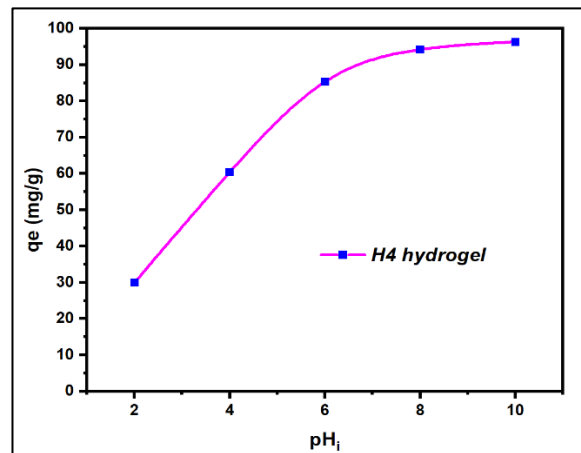
بررسی نقطه ایزوالکتریک هیدروژل H₄

نقطه ایزوالکترنیک نقطه ای است که برآیند بارهای سطحی یک ماده در آن نقطه صفر است و به اصلاح نقطه ایزوالکترنیک یا نقطه صفر بار سطحی گفته می شود و در شرایط pH های مختلف به pH_{pzc} معروف است. این نقطه در جاذب ها، درک بهتری از اثر pH الکترولیت ماده جذب شونده بر روی جاذب ها نشان می دهد به طوری که در pH های بالاتر از pH_{pzc} جاذب دارای بار سطحی منفی و برای جذب

مطالعه جذب سطحی رنگ کریستال ویولت

بررسی اثر pH بر جذب رنگ

تأثیر pH شکل ۶ نمودار اثر pH بر جذب رنگ کریستال ویولت بر روی هیدروژل نانوکامپوزیت H4 را نشان می دهد. از نمودار نمایان است با افزایش pH مقدار جذب رنگ افزایش یافته و حدود ۹۶٪ رنگ کریستال ویولت را در زمان ۲۴ ساعت حذف کرده است. این نتایج با نقطه ایزوالکترنیک هیدروژل/جاذب H4 همخوانی دارد بطوریکه از این نقطه به بعد شدت جذب افزایش یافته است. زیرا چون رنگ کریستال ویولت کاتیونی است و سطح جاذب منفی، بنابراین جذب افزایش یافته است. البته ناگفته نماند در مقایسه با دیگر هیدروژل ها اینکه H4 مد نظر قرار گرفته زیرا متناسب با مقادیر بیشتر نانوذرات موجود در ساختار خود باعث شده بیشترین میزان جذب را داشته باشد. همچنین با توجه به نتایج چون در اطراف pH=8 میزان جذب تقریباً ثابت شده و همچنین بخاطر حفظ پایداری ساختار طبیعی کریستال ویولت مابقی فرآیند جذب در pH=8 انجام شده است.



شکل 6- اثر pH بر جذب کریستال ویولت بر روی جاذب H4

سینتیک جذب

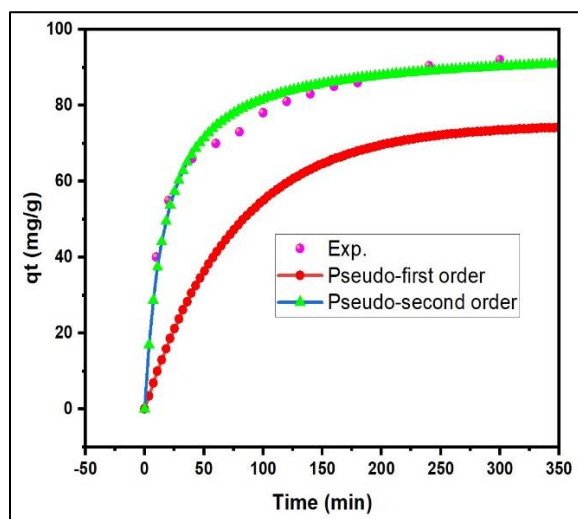
شکل ۷ نمودار تأثیر زمان تماس (داده تجربی) بر جذب و سینتیک جذب بر روی هیدروژل H4 را نشان می دهد. از نمودار بر می آید که با گذشت زمان میزان جذب افزایش یافته است. از داده تجربی بر می آید که تا زمان ۱۰۰ دقیقه اول جذب به صورت انفجاری رخ داده است و بعد آن کم کم به

سمت تعادل رفته و میزان سرعت جذب کاهش یافته است. از مدل سازی ریاضی سینتیک جذب بر می آید که سینتیک جذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می کند. مدل های ریاضی ارتباط بین داده های تجربی و مدل های تئوری را بیان می کند که این مدل ها اطلاعات جالبی از نحوه کارایی جاذب ها و نحوه جذب سطحی بدست می دهند. شکل غیرخطی معادلات سینتیک شبه مرتبه اول (pseudo-first-order) و دوم (pseudo-second-order) از معادلات 2 و 3 پیروی می کند [20, 8]:

$$q_t = q_{e1}(1 - e^{-k_1t}) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{K_2 q_{e2}^2 t}{1 + K_2 q_{e2}^2 t} \quad (3)$$

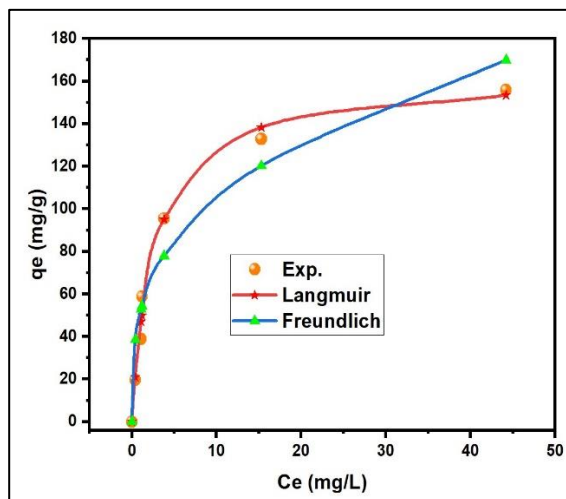
به طوریکه q_t (mg/g) مقدار حذف کریستال ویولت در زمان t (min)، K_1 (min^{-1}) و K_2 ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$) ثابت های سرعت مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و دوم، q_{e1} و q_{e2} مقدار جذب رنگ کریستال ویولت در حالت تعادل است. از مدل های شبیه سازی ریاضی جذب بر می آید که جذب سطحی کریستال ویولت بصورت غیرشیمیایی رخ داده است چون از مدل شبه مرتبه دوم پیروی کرده است [20]. بنابراین می توان نتیجه گرفت که جذب سطحی کریستال ویولت به صورت فیزیکی رخ داده است.



شکل 7- نمودار تأثیر زمان تماس بر جذب (Exp.) و سینتیک جذب در pH=8 و غلظت 100 ppm رنگ کریستال ویولت

ایزوترم جذب

نشان می دهد جاذب سنتز شده ی ما توانایی مقایسه با دیگر جاذب ها را دارد.



شکل 8- نمودار ایزوترم های لانگمویر و فرندلیچ و مقدار تجربی برای جذب رنگ کریستال ویولت در pH=8 و غلظت 100 ppm

جدول 1: داده های مربوط به دو مدل ایزوترم تعادلی لانگمویر و فرندلیچ

لانگمویر			فرندلیچ		
R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/g)	R ²	K _F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	n
0/992	162/8	0/369	0/915	51/40	0/312

اثر دما بر جذب

پارامترهای ترمودینامیکی یکی از عوامل مهمی است که نحوه و روند فرآیند جذب را تشریح می کند برای بررسی این مهم باید اثر دما بر فرآیند جذب بررسی شود. به منظور بررسی ترمودینامیک جذب، پارامترهای مهمی مانند انرژی آزاد گیبس جذب جذب (ΔG , KJmol⁻¹), آنتالپی جذب (ΔH , KJmol⁻¹) و آنتروپی جذب (ΔS , KJK⁻¹mol⁻¹) بر روی جاذب H₄ در دماهای مختلف (273, 293 و 318 K) جذب سطحی رنگ کریستال ویولت بررسی شدند. روابط ترمودینامیکی جذب از معادلات 6-8 پیروی می کنند [21]:

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (7)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

K_c ثابت تعادل (L/g), R ثابت گازها برابر 8/314 J/mol K و T برحسب دمای کلوین است. با رسم نمودار LnK_c برحسب 1/T می توان ΔH و ΔS را تعیین کرد (شکل 9). جدول ۲ مقدار پارامترهای ترمودینامیکی حذف و

یکی از روش های اساسی و مهم برای بررسی ظرفیت جاذب ها و تعامل بین سطوح جاذب و جذب شونده در حالت تعادل و در دمای ثابت ایزوترم های جذب هستند. بنابراین این ایزوترم ها از اهم بررسی های جذب سطحی محسوب می شوند و باید بررسی شوند. در این پژوهش از دو مدل معروف ایزوترم جذب تعادلی یعنی لانگمویر (Langmuir) و فرندلیچ (Freundlich) به منظور بررسی جذب تعادلی رنگ کریستال ویولت بر روی جاذب H₄ استفاده شد. از ارتباط بین داده های تجربی با مدل های ریاضی تعریف شده برای ایزوترم های جذب بدست می آید که یک جاذب در تعامل با جذب شونده چگونه رفتار می کند. این عامل به درک بهتر از یک جاذب می انجامد. در مدل تعادلی لانگمویر جذب سطحی بصورت تک لایه با سایت های هم انرژی و یکنواخت را رخ می دهد اما در مدل تعادلی فرندلیچ جذب چند لایه را بیان می کند و میزان مطلوبیت جذب در مدل فرندلیچ به 1/n بستگی دارد به طوریکه باید 0/1 < 1/n < 1 باشد [21]. فرم غیر خطی دو مدل بترتیب از معادلات 4 و 5 پیروی می کنند:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

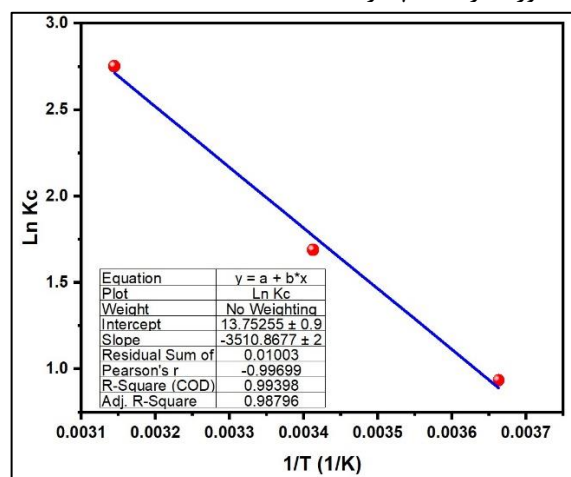
که در آن C_e (mg/L) غلظت تعادلی محلول، q_e (mg/g) مقدار ماده ی جذبی روی جاذب در تعادل، q_m و K_L نشان دهنده توانایی بیشترین مقدار جذب مونو لایه و ثابت جذب هستند. به طوریکه هرچه مقدار 1/n در 0/1 < 1/n < 1 باشد جاذب انتخاب شده در فرآیند جذب سطحی، مناسبتر است. شکل 8 نمودار ایزوترمهای جذبی و جدول 1 پارامترهای بدست آمده در حالت تعادل همدمما را نشان می دهند. از نمودارها و داده های داخل جدول به ویژه (R²) بر می آید که جذب تعادلی از مدل لانگمویر پیروی می کند و بیشترین جذب بدست آمده در مدل لانگمویر ۱۶۳ mg/g بود. این

تکنیک های VSM و XRD, FE-SEM, TEM, TGA و شناسایی و بررسی شدند. نتایج به خوبی نشان داد که هیدروژل نانوکامپوزیت مورد نظر به خوبی سنتز شده و نانوذرات به خوبی در ساختار و سطح نانوکامپوزیت مورد نظر پایدار گشته است. در این کار به منظور بررسی توانایی جذب سطحی نانوکامپوزیت بدست آمده از رنگ کریستال ویولت بعنوان مدل جذب در محلول های آبی استفاده شد. شرایط بهینه با مقدار 0/05 گرم نانوجاذب در محلول 100 ppm رنگ کریستال ویولت و pH=8 بدست آمد. مدل های ریاضی فرایند جذب رنگ کاتیونی کریستال ویولت پیروی از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و ایزوترم جذب لانگمویر را نشان داد. بیشترین مقدار جذب تحت مدل لانگمویر، مقدار 163 mg/g به دست آمد. سنجه های ترمودینامیکی نشان دادند که فرایند جذب رنگ کریستال ویولت بر روی نانوجاذب H4 دارای روندی خود به خودی و گرماگیر بود. از نتایج بر می آید که جاذب مورد نظر می تواند در کارهای عملی و اقتصادی استفاده شود.

منابع

- [1] Makhado E, Pandey S, Ramontja J. Microwave assisted synthesis of xanthan gum-cl-poly (acrylic acid) based-reduced graphene oxide hydrogel composite for adsorption of methylene blue and methyl violet from aqueous solution. *International journal of biological macromolecules*. **2018**;119:255-69.
- [2] Makhado E, Pandey S, Nomngongo P, Ramontja J. Xanthan gum-cl-poly (acrylic acid)/reduced graphene oxide hydrogel nanocomposite as adsorbent for dye removal. *Int'l Conference on Adv in Science, Eng Technol and Waste Manag(Asetwm-171)***2017**. p. 159-64.
- [3] Makhado E, Pandey S, Nomngongo PN, Ramontja J. Preparation and characterization of xanthan gum-cl-poly (acrylic acid)/o-MWCNTs hydrogel nanocomposite as highly effective re-usable adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*. **2018**;513:700-14.
- [4] Abd El-Hamid HT, AlProl AE, Hafiz MA. The efficiency of adsorption modelling and Plackett-Burman design for remediation of crystal violet by *Sargassum latifolium*. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. **2022**;44:102459.
- [5] Ren X, Xiao W, Zhang R, Shang Y, Han R. Adsorption of crystal violet from aqueous solution by chemically modified phoenix tree leaves in batch

جذب سطحی رنگ کریستال ویولت بر روی جاذب یا هیدروژل نانوکامپوزیت H4 را نشان می دهد. با توجه به مثبت بودن مقادیر ΔH و منفی بودن ΔG در نتیجه فرایند جذب کریستال ویولت بر روی H4 به صورت گرماگیر و خود به خودی بوده و نیز مقبت بودن آنتروپی جذب نشان از افزایش درجات آزادی روی جاذب است. بعلاوه چون آنتروپی جذب، مقدار آن کمتر از یک $\text{KJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ بدست آمده بنابراین فرایند جذب رنگ کریستال ویولت بر روی جاذب مورد نظر به صورت برگشت پذیر است [22].



شکل 9- رسم نمودار LnKc برحسب $1/T$ برای جذب رنگ کریستال ویولت در pH=8 و غلظت 100 ppm

جدول 2- مقدار پارامترهای ترمودینامیکی جذب کریستال ویولت بر روی جاذب H4 در pH=8 و غلظت 100 ppm

R ²	ΔS	ΔH	ΔG	T
			-2/121	273
0/994	0/114	29/2	-4/112	293
			-7/274	318

نتیجه گیری

به طور خلاصه در این کار ما موفق شدیم نانوجاذب مغناطیسی جدیدی بر پایه هیدروژل نانوکامپوزیت کیتوسان سنتز و طراحی کنیم. هیدروژل نانوکامپوزیت های سنتز شده از مخلوط دو بایوپلیمر کیتوسان و سلولز در حضور نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{La}$ بدست آمدند. نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به خوبی در حضور نانورس لاپونیت آر-دی به روش همرسوبی سنتز شد. نانوکامپوزیت های بدست آمده با استفاده

- [16] Ramakrishnan RK, Padil VV, Waclawek S, Černík M, Varma RS. Eco-friendly and economic, adsorptive removal of cationic and anionic dyes by bio-based karaya gum—chitosan sponge. *Polymers (Basel)*. **2021**;13:251.
- [17] Liu X, Hu Q, Fang Z, Zhang X, Zhang B. Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal. *Langmuir*. **2009**;25:3-8.
- [18] Rashidzadeh B, Shokri E, Mahdavinia GR, Moradi R, Mohamadi-Aghdam S, Abdi S. Preparation and characterization of antibacterial magnetic-/pH-sensitive alginate/Ag/Fe₃O₄ hydrogel beads for controlled drug release. *International journal of biological macromolecules*. **2020**;154:134-41.
- [19] Peng S, Meng H, Ouyang Y, Chang J. Nanoporous magnetic cellulose–chitosan composite microspheres: preparation, characterization, and application for Cu (II) adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2014**;53:2106-13.
- [20] Karimi MH, Mahdavinia GR, Massoumi B, Baghban A, Saraei M. Ionically crosslinked magnetic chitosan/ κ -carrageenan bioadsorbents for removal of anionic eriochrome black-T. *International journal of biological macromolecules*. **2018**;113:361-75.
- [21] Barka N, Abdennouri M, Makhfouk ME. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*. **2011**;42:320-6.
- [22] Agarwal B, Balomajumder C, Thakur PK. Simultaneous co-adsorptive removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon. *Chemical engineering journal*. **2013**;228:655-64.
- mode. *Desalination and Water Treatment*. **2015**;53:1324-34.
- [6] Huang P, Xia D, Kazlauciusas A, Thornton P, Lin L, Menzel R. Dye-mediated interactions in chitosan-based polyelectrolyte/organoclay hybrids for enhanced adsorption of industrial dyes. *ACS applied materials & interfaces*. **2019**;11:11961-9.
- [7] Mahdavinia GR, Shokri E. Synthesis and characterization of magnetic amidoximated chitosan-g poly (polyacrylonitrile)/laponite RD nanocomposites with enhanced adsorption capacity for Cu $^{2+}$. *Turkish Journal of Chemistry*. **2017**;41:135-52.
- [8] Mahdavinia GR, Massoudi A, Baghban A, Shokri E. Study of adsorption of cationic dye on magnetic kappa-carrageenan/PVA nanocomposite hydrogels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2014**;2:1578-87.
- [9] Minisy I, Salahuddin N, Ayad M. Chitosan/polyaniline hybrid for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. **2019**;136:47056.
- [10] Pereira FA, Sousa KS, Cavalcanti GR, França DB, Queiroga LN, Santos IM, et al. Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2017**;5:3309-18.
- [11] Yu C, Geng J, Zhuang Y, Zhao J, Chu L, Luo X, et al. Preparation of the chitosan grafted poly (quaternary ammonium)/Fe₃O₄ nanoparticles and its adsorption performance for food yellow 3. *Carbohydrate polymers*. **2016**;152:327-36.
- [12] Rajendiran R, Patchaiyappan A, Harisingh S, Balla P, Paari A, Ponnala B, et al. Synergistic effects of graphene oxide grafted chitosan & decorated MnO₂ nanorods composite materials application in efficient removal of toxic industrial dyes. *Journal of Water Process Engineering*. **2022**;47:102704.
- [13] Dotto G, Rodrigues F, Tanabe E, Fröhlich R, Bertuol D, Martins T, et al. Development of chitosan/bentonite hybrid composite to remove hazardous anionic and cationic dyes from colored effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2016**;4:3230-9.
- [14] Jabli M. Synthesis, characterization, and assessment of cationic and anionic dye adsorption performance of functionalized silica immobilized chitosan bio-polymer. *International journal of biological macromolecules*. **2020**;153:305-16.
- [15] Vega-Negron AL, Alamo-Nole L, Perales-Perez O, Gonzalez-Mederos AM, Jusino-Olivencia C, Roman-Velazquez FR. Simultaneous adsorption of cationic and anionic dyes by chitosan/cellulose beads for wastewaters treatment. *International Journal of Environmental Research*. **2018**;12:59-65.