

سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت آهن و استفاده از آن در حذف رنگ‌های کاتیونی در

محلول‌های آبی

قاسم رضانژاد بردجی^{۱*}، سمانه سادات حسینی^۲

۱. استاد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور.

۲. کارشناس ارشد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور.

(تاریخ وصول: ۹۷/۰۱/۱۹ - تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۱۹)

Synthesis of Iron Nanocomposite Hydrogel and Use it to Removal of Cationic Dyes from Aqueous SolutionsGhasem Rezanejade Bardajee^{1*}, Samaneh Sadat Hosseini²

1. Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University.

2. M.A, Department of Chemistry, Payame Noor University

(Received: Apr. 08, 2018 - Accepted: Sept. 10, 2018)

Abstract

In this study, for the first time, the synthesis of iron nanocomposite hydrogel based on poly (acrylic acid) grafted onto salep, as a biocompatible polymer, is reported. Acrylic acid monomers were grafted onto the salep backbone via initiation by APS, and at the same time, the crosslinking were occurred by using MBA. Factors affecting the water swelling during the hydrogel synthesis (monomer concentration, MBA concentration, APS concentration) were systematically optimized. The adsorption characteristics of the iron nanocomposite hydrogel adsorbent were examined using methyl violet (MV) dye. The sorption valence of the adsorbent, and the effect of the adsorbent dose, solution pH, contact time, temperature and dye concentration on the removal efficiency of MV dye were investigated. Langmuir model and Freundlich model were used to study the adsorption isotherms. The assessment revealed that the Freundlich model acceded better proportion to the experimental data than the Langmuir model. Adsorption data were modeled using the Pseudo First Order, Pseudo Second Order and Elovich kinetics equations and the kinetic data define that the adsorption procedure of MV dye is well-matched with the Pseudo Second Order model. Also, the thermodynamic parameters computed from the temperature-dependent isotherms indicated that the adsorption was a spontaneous and endothermic process. The iron nanocomposite hydrogel proved to be an efficient adsorbent and could be used for separation purposes from aqueous solutions.

چکیده

در این پژوهش برای اولین بار هیدروژل نانوکامپوزیت آهن بر پایه پلی (آکریلیک اسید) پیوند زده شده بر روی پلیمر زیست‌سازگار ثعلب سنتز شده است. تکپارهای آکریلیک اسید بر روی اسکلت ثعلب پیوند زده می‌شوند و هم‌زمان با آن، اتصالات عرضی نیز ایجاد می‌شوند. در واکنش مذکور متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به‌عنوان شبکه‌ساز و آمونیوم پرسولفات (APS) به‌عنوان آغازگر گرمایی عمل می‌کنند. از نانوذره آهن به‌عنوان عامل پرکننده و تقویت‌کننده استفاده شده است. عوامل مؤثر بر میزان جذب آب به روش سیستماتیک بهینه‌سازی شدند تا ابرجاذبی با بالاترین ظرفیت تورمی به دست آید. سپس جذب رنگ متیل بنفش، به‌عنوان نماینده‌ای از رنگ‌های کاتیونی، با استفاده از هیدروژل سنتز شده بررسی شد و اثر پارامترهای مختلف، از جمله غلظت اولیه رنگ، دوز جاذب، زمان تماس، دما و pH بر کارایی حذف و همچنین ترمودینامیک و سنتیک و ایزوترم جذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از محاسبات نشان داد که فرایند جذب از سنتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم هم‌دمای جذب فروندلیچ پیروی می‌کند. باتوجه به نتایج آزمایش، می‌توان از هیدروژل نانوکامپوزیت آهن برای از بین بردن آلاینده‌های محیطی، به‌ویژه حذف ترکیبات سمی از محلول‌های محیطی، استفاده کرد.

Keywords

Iron nanocomposite hydrogel, Removal of dyes, Methyl violet, Kinetics, Isotherm.

واژگان کلیدی

هیدروژل نانوکامپوزیت آهن، حذف رنگ، متیل بنفش، سنتیک جذب، ایزوترم جذب.

*Corresponding Author: Ghasem Rezanejade Bardajee

*نویسنده مسئول: قاسم رضانژاد بردجی

Email: rezanejad@pnu.ac.ir

مقدمه

رنگ و سطح شیمیایی جاذب بستگی دارد. جاذب‌های نانوساختار با سطح ویژه زیاد و قدرت جذب بسیار بالا ضایعات کمتری تولید می‌کنند. از طرفی، علاوه بر کارایی بالای فرایندهای جذبی، امکان بازیابی و استفاده مجدد آنها نیز وجود دارد. از نانوذرات می‌توان برای حذف مواد آلی و غیرآلی استفاده کرد. با این حال، جمع‌آوری آنها از سطح محلول نیاز به سانتریفیوژ برای مدت طولانی دارد.

بسیاری از مواد در ابعاد نانو ممکن است به موادی سمی برای محیط‌زیست تبدیل شوند.

در سال‌های اخیر جاذب‌های مغناطیسی، به‌عنوان نسل جدیدی از مواد برای حذف آلودگی از محیط‌زیست، به دلیل سادگی کاربرد میدان مغناطیسی برای استخراج جاذب، ظهور کرده‌اند. در مقایسه با روش‌های قدیمی، جداسازی مغناطیسی به انرژی کمتر و جدایی بالاتری نیاز دارد. نانوذرات در ساختار هیدروژل‌ها، به‌عنوان پرکننده و همچنین به‌کارگیری آنها برای اهداف ویژه‌ای مانند افزایش سختی، مقاومت، رسانش الکتریکی، ویژگی‌های مغناطیسی و غیره، ویژگی‌های منحصربه‌فرد هیدروژل‌ها (خصلت آب‌دوستی و جذب بالای آب) و نانوذرات (به‌عنوان مثال اندازه بسیار کوچک ذره) را به‌طور هم‌زمان دارا هستند [۱].

هیدروژل‌ها بسپارهایی آب‌دوست، با شبکه سه‌بعدی و دارای اتصالات عرضی هستند. به‌عبارت‌دیگر، بسپاری که دارای گروه‌های آب‌دوست (مانند OH ، NH_2 ، COOH ، SO_3H ،

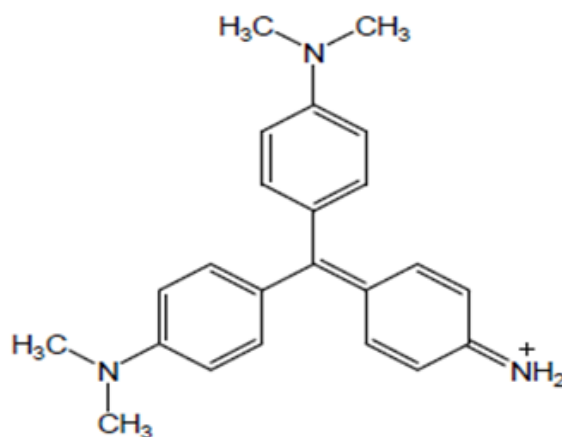
رنگ‌های مصنوعی گروهی از آلاینده‌های آلی هستند که از آنها به‌طور گسترده‌ای در صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ، چرم، دباغی، مواد آرایشی - بهداشتی، مواد پلاستیکی و غذایی استفاده می‌شود. به‌علت عدم تثبیت مناسب مولکول‌های رنگی بر روی الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگرزی، حدود ۱۰-۲۰ درصد این رنگ‌ها وارد پساب نساجی شده‌است [۱]. فاضلاب صنایع نساجی و رنگرزی، به‌دلیل اینکه دارای مواد شیمیایی، مواد معلق، ترکیبات سمی و مواد رنگی (اولین آلاینده قابل تشخیص توسط چشم انسان) است، یکی از خطرناک‌ترین فاضلاب‌هاست [۲]. اگر رنگ‌ها در رودخانه‌ها تخلیه شوند باعث زوال کیفیت آب و تأثیر بر عملکرد فتوسنتز گیاهان آبی، از طریق مانع شدن از نفوذ نور خورشید بر آنها می‌شوند [۳]. در این بین، حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختار رنگ‌های آزو باعث سرطان‌زا بودن و جهش‌زایی این رنگ‌ها می‌شود و آنها را از لحاظ زیستی غیر قابل تجزیه می‌کند [۴]. از این جهت، حذف رنگ از نمونه‌های آبی و بیولوژیکی امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است.

جذب سطحی یکی از پرکاربردترین تکنیک‌های حذف رنگ، مخصوصاً برای رنگ‌های غیر قابل تجزیه است [۵]. این فرایند شامل دو جزء جاذب و جذب‌شونده است. جاذب گونه‌ای است که فرایند جذب بر روی آن انجام می‌پذیرد و جذب‌شونده گونه‌ای است که روی جاذب جذب می‌شود [۶]. جذب رنگ به خصوصیات

۳۹۳،۹۶ کاربرد گسترده‌ای در رنگرزی پشم، پنبه و نظایر آن دارد. این رنگ موجب بروز آثار مضرى همچون تنگی نفس، سوزش پوست، تپش قلب و تشنج در انسان می‌شود و نیز جذب‌کننده و منعکس‌کننده نور خورشید در آب [۸] و همچنین سرطان‌زاست [۹]؛ بنابراین، حذف آن از پساب‌های صنعتی ضروری به نظر می‌رسد. ساختار متیل بنفش در شکل (۱) نشان داده شده‌است.

COONa و غیره) است، هیدروژل نامیده می‌شود. ابرجاذب‌ها بسپارهایی به شدت آب‌دوست‌اند که به دلیل وجود پیوندهای عرضی در ساختار آنها، به میزان اندک، در آستانه حل شدن، متورم می‌شوند و مقدار زیادی آب را جذب و حتی تحت فشار، در خود نگه می‌دارند [۷].

متیل بنفش، به‌عنوان یک رنگ کاتیونی آزو با فرمول مولکولی $C_{24}H_{28}ClN_2$ و جرم مولکولی



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگ متیل بنفش

مختلف، از جمله دوز جاذب، زمان تماس، دما، غلظت اولیه رنگ و pH بر کارایی حذف و همچنین ترمودینامیک و ستیک و ایزوترم جذب بررسی شد. نانوذره آهن به دلیل داشتن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مختلف و نامستقر بودن بار منفی در سطح آن قابلیت بالایی در حذف ترکیبات کاتیونی دارد. همچنین به دلیل حضور آهن در سطح و وجود اوربیتال‌های خالی، تمایل برای حذف مواد کاتیونی افزایش می‌یابد. علاوه بر آن، جداسازی هیدروژل نانوکامپوزیت آهن به راحتی توسط میدان مغناطیسی

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی انجام یافت. هدف از انجام این پروژه بررسی کارایی هیدروژل نانوکامپوزیت آهن در حذف رنگ‌های کاتیونی‌ای مانند متیل بنفش از محلول آبی است. به این منظور ابتدا جاذب تهیه شد. با تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری، ساختار متخلخل و پراکندگی یکنواخت نانوذره آهن نشان داده شد. باتوجه به الگوی مربوط به طیف مادون‌قرمز، گروه‌های عاملی موجود در هیدروژل نانوکامپوزیت آهن مورد تأیید قرار گرفت. سپس اثر پارامترهای

قاسم رضانزاد بردجی و سمانه سادات حسینی: سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت آهن و استفاده از آن در حذف رنگ‌های ...

انجام می‌پذیرد. جذب از آب دو بار تقطیر استفاده کردیم.

سنتز جاذب

سنتز نانوذره آهن: در یک بالن مجهز به ورودی و خروجی گاز نیتروژن، مقدار ۱ گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\frac{2}{6}$ گرم $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ را در آب مقطر حل و دمای واکنش را روی 70°C درجه سانتی‌گراد تنظیم کردیم. مقدار ۱۰ میلی‌لیتر آمونیاک را به صورت قطره‌قطره به محیط اضافه نمودیم. واکنش به مدت $\frac{1}{5}$ ساعت ادامه پیدا کرد. محصول به دست آمده را به مدت ۴۸ ساعت در دمای 50°C درجه سانتی‌گراد در آن قرار دادیم تا خشک شود.

سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت آهن: در این مرحله از APS به عنوان آغازگر و از AA به عنوان مونومر بهره بردیم. از MBA به عنوان شبکه‌ساز و از ثعلب به عنوان بستری برای سنتز نانوکامپوزیت آهن استفاده کردیم.

مقدار ۱ گرم ثعلب درون بشر 250 میلی‌لیتری می‌ریزیم و 70 میلی‌لیتر آب مقطر با دمای 70°C درجه سانتی‌گراد به آن اضافه می‌کنیم. بشر را درون حمام آب گرم با دمای 70°C درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم و توسط همزن مکانیکی، با سرعت 600 دور بر دقیقه، به مدت 10 دقیقه مخلوط می‌کنیم. بعد از گذشت مدت زمان ذکر شده، 0.05 گرم نانوذره آهن به بشر حاوی ثعلب اضافه می‌کنیم و 20 دقیقه توسط همزن مکانیکی مخلوط می‌کنیم. MBA و AA را بعد از این زمان اضافه می‌کنیم. در نهایت، بعد از همگن شدن، APS را می‌افزاییم. بعد از گذشت نیم ساعت بشر را از حمام بیرون می‌آوریم تا دمای بشر به دمای محیط برسد. نانوکامپوزیت

جداسازی به این روش به انرژی و وقت کمی نیاز دارد. باتوجه به نتایج آزمایش می‌توان از هیدروژل نانوکامپوزیت آهن برای از بین بردن آلاینده‌های محیطی، به‌ویژه حذف ترکیبات سمی از محلول‌های محیطی، استفاده کرد.

مواد و روش‌ها

آنالیزهای دستگاهی: برای آماده‌سازی و آنالیز نمونه از دستگاه‌هایی مانند همزن مغناطیسی، برای بررسی غلظت از دستگاه Shimadzu UV-visible 1650 و برای گرفتن طیف‌های مادون قرمز نمونه‌ها از PC دستگاہ Jasco 4200 FT-IR در بستر قرص پتاسیم برمید بهره بردیم. برای مطالعه ریخت‌شناختی سطوح ابرجاذب‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips, XL30 استفاده کردیم.

برای به دست آوردن اندازه ذرات از تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) مدل Zeiss بهره بردیم. برای بررسی رفتار نمونه‌ها در pHهای مختلف از دستگاه pH متر مدل Company AZ و برای جدا کردن جاذب پس از فرایند جذب از میدان مغناطیسی استفاده کردیم.

مواد اولیه: آمونیوم پرسولفات (APS)، متیلن بیس آکریل آمید (MBA)، آکرلیک اسید (AA)، متیل بنفش (MV) و آمونیاک را از شرکت مرک آلمان تهیه کردیم. آهن (II) کلرید تتراهیدرات و آهن (III) کلرید هگزهیدرات را از شرکت لوبا شیمی خریداری نمودیم. از تمام مواد بدون خالص‌سازی، و برای تهیه و اندازه‌گیری مقدار

جذب آن (mg/g) را از طریق روابط زیر محاسبه کردیم:

$$\text{معادله (۲)}$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

$$\text{معادله (۳)}$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} \times V$$

C_0 بیانگر غلظت اولیه (mg/L)، C_e غلظت تعادلی رنگ در نقطه تعادلی (mg/L)، W جرم جاذب (g)، V حجم محلول (L) و q_e مقدار ماده جاذب شده بر واحد جرم جاذب (mg/g) است.

نتایج

مکانسیم سنتز: در شکل (۲) مکانسیم سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت آهن بر پایه پلی آکرلیک اسید را مشاهده می کنید. آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان آغازگر، تحت تأثیر حرارت تجزیه می شود و رادیکال های آنیون سولفات را تولید می کند. رادیکال آنیون سولفات به گروه های هیدروژن کربن انومری یا هیدروکسیل موجود در پلی ساکارید ثعلب حمله می کند و پیوند C-H یا O-H زنجیر پلی ساکارید شکسته می شود. سیستم اکسایش و کاهش پرسولفات-ساکارید سبب ایجاد واکنش پلیمریزاسیون با آغازگر رادیکالی می شود که در طی آن مونومر آکرلیک اسید (AA) به پلی آکرلیک اسید (PAA) تبدیل می شود و همزمان به زنجیر پلی ساکارید پیوند می خورد. در حضور عامل شبکه ساز متیلن بیس آکریل آمید (MBA)، اتصالات عرضی در ساختار کوپلیمر شبکه ای شده ثعلب-پلی آکرلیک اسید ایجاد و ابرجاذب نانوکامپوزیت آهن ساخته می شود [۱۰].

آهن را با اتانول آب گیری و پس از گذشت ۲۴ ساعت ژل را صاف می کنیم و در آن خلأ قرار می دهیم تا به طور کامل خشک شود. سپس ژل خشک را با آسیاب به پودر تبدیل می کنیم و از الک مش شماره ۶۰ برای تعیین میزان تورم رد می کنیم [۱۰].

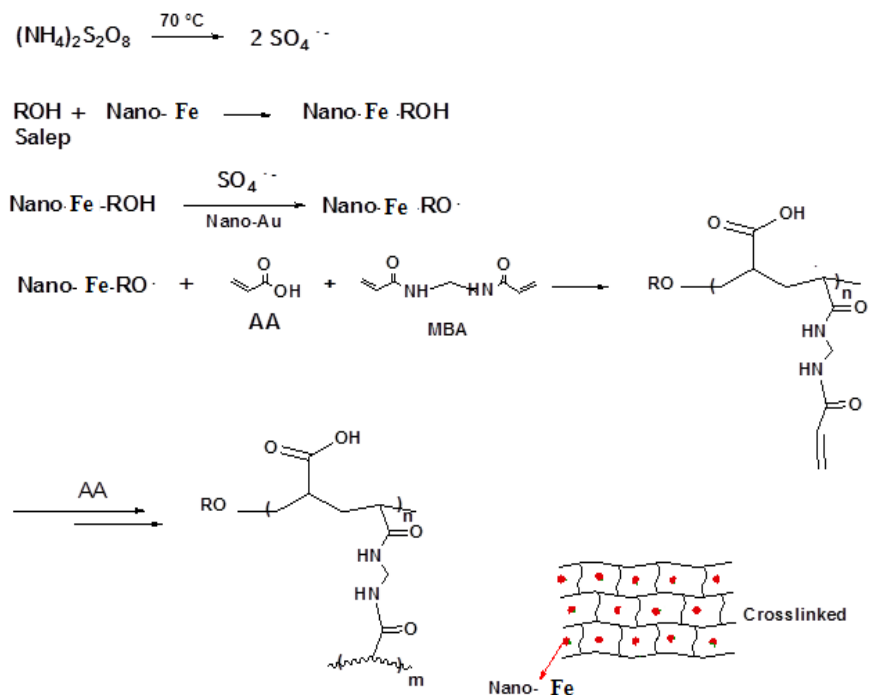
اندازه گیری میزان جذب آب: به منظور بررسی مقدار جذب هیدروژل نانوکامپوزیت از روش کیسه چای استفاده می کنیم. مقداری از نمونه را - که معمولاً ۰/۰۲ گرم از هیدروژل است - در توری پارچه ای شبیه کیسه چای قرار می دهیم (سوراخ های توری باید کوچک باشد) و در مقدار ۲۰۰ میلی لیتر آب غوطه ور می سازیم. پس از تورم هیدروژل در توری، کیسه را آویزان می کنیم تا آب اضافی آن خارج شود. رفیت تورم با فرمول زیر محاسبه می شود. وزن هیدروژل متورم شده (W_2) و وزن هیدروژل (W_1) است. معادله (۱)

$$ES(g/g) = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$$

آزمایش های جذب: تمام آزمایش های جذب در سیستم ناپیوسته انجام پذیرفته است. طول موج ماکسیمم (λ_{max}) رنگ متیل بنفش برابر با ۵۷۴ نانومتر گزارش شده است. شرایط و عوامل مختلف محیطی تأثیرگذار بر فرایند جذب را، از قبیل غلظت اولیه رنگ (۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر)، pH (محدوده ۲ تا ۱۰)، مدت زمان تماس (۱ تا ۶۰ دقیقه)، دما (۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی گراد) و مقدار جاذب (۰,۰۰۵ تا ۰,۳ گرم)، بررسی کردیم. ضمن اینکه تمامی آزمایش ها در حجم ۵۰ میلی لیتر از محلول رنگی انجام پذیرفته است.

در هر آزمایش درصد حذف رنگ (%) و مقدار

قاسم رضانزاد بردجی و سمانه سادات حسینی: سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت آهن و استفاده از آن در حذف رنگ‌های ...



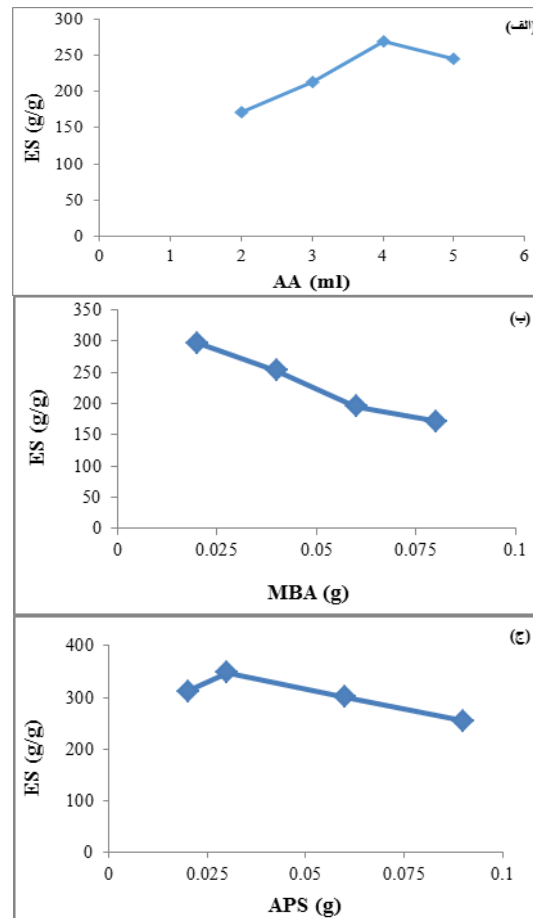
شکل ۲. مکانیسم عمومی سنتز هیدروژل پلی (آکریلیک اسید) پیوندخورده بر ثعلب

در شکل (۳-ب) اثر تغییر غلظت MBA را بر روی جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیت مشاهده می‌کنید. با افزایش غلظت شبکه‌ساز، مقدار شبکه‌بندی زنجیرهای بسپاری افزایش و فضاهای خالی قابل دسترس برای مولکول‌های آب کاهش می‌یابد. این پدیده باعث کاهش جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیت در غلظت‌های بالای MBA می‌شود [۱۲].

همان طور که در شکل (۳-ج) مشاهده می‌کنید با افزایش مقدار APS جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد. ظرفیت جذب آب در ابتدا به دلیل افزایش تعداد مراکز فعال (کربوکسیلیک اسید) بر روی اسکلت ثعلب افزایش می‌یابد.

بهینه‌سازی هیدروژل نانوکامپوزیت: در این مرحله، برای به دست آوردن بیشترین میزان جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیت، مؤثرترین عوامل را در مقدار جذب آب آن (مونومر، شبکه‌ساز و آغازگر) بهینه کردیم.

همان طور که در شکل (۳-الف) مشاهده می‌کنید، با افزایش غلظت AA تا حد معینی جذب آب هیدروژل نانوکامپوزیت، به دلیل افزایش سرعت واکنش پلیمری شدن و تعداد گروه‌های عاملی آب‌دوست AA در طول زنجیر هیدروژل، افزایش می‌یابد و در نتیجه جذب آب بیشتر می‌شود. سپس میزان جذب آب کاهش می‌یابد. علت این کاهش می‌تواند به دلیل افزایش احتمالی جوربسپارش AA و کند شدن حرکت رادیکال‌های آزاد و مولکول‌های AA باشد [۱۱].



شکل ۳. (الف) اثر مقدار AA، (ب) اثر مقدار MBA و (ج) اثر مقدار APS

را روی این نمونه انجام داده دادیم.

بررسی خصوصیات جاذب: از روش FT-IR برای شناسایی و بررسی گروه‌های عاملی موجود در ترکیبات بهره بردیم. در طیف مربوط به نانوذره آهن، پیک موجود در 588 cm^{-1} مشخصه نانوذرات آهن است و پیک موجود در 3380 cm^{-1} می‌تواند به دلیل ارتعاشات کششی آب جذب شده روی سطح نانوذرات باشد.

در طیف هیدروژل نانوکامپوزیت آهن پیک در 1728 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل (C=O) و پیک گسترده در cm^{-1} 3270 به ارتعاش کششی OH در پلی‌آلریک اسید و پلی‌ساکارید ثعلب نسبت داده شود. در

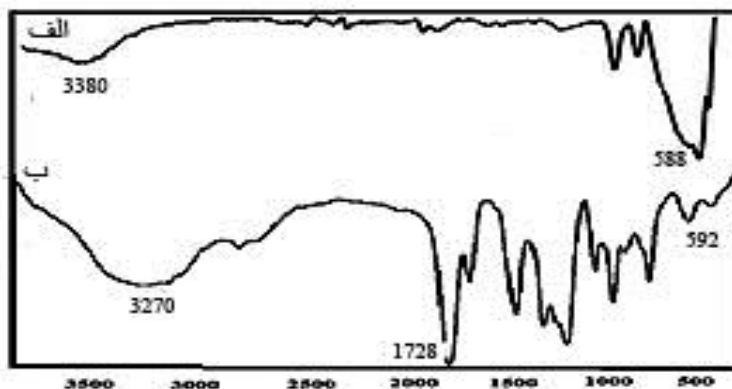
این افزایش مراکز فعال باعث آب‌دوست‌تر شدن هیدروژل نانوکامپوزیت می‌شود و در نتیجه ظرفیت جذب آب افزایش می‌یابد.

کاهش میزان جذب پس از مقدار بیشینه را می‌توان تا حدودی به افزایش درصد شبکه‌ای شدن از طریق برخوردهای دو زنجیر رادیکالی در واکنش‌های پایانی رادیکالی (خودشبکه‌ای شدن) نسبت داد. دلیل مهم‌تر دیگر می‌تواند به تخریب زنجیرهای ثعلب در حضور رادیکال-آنیون سولفات نسبت داده شود [۱۳].

بیشترین مقدار جذب آب مربوط به نمونه با ۴ میلی‌لیتر AA، ۰/۰۲ گرم MBA و ۰/۰۳ گرم APS است. تمام آزمایش‌ها و بررسی‌های بعدی

قاسم رضانزاد بردجی و سمانه سادات حسینی: سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت آهن و استفاده از آن در حذف رنگ‌های ...

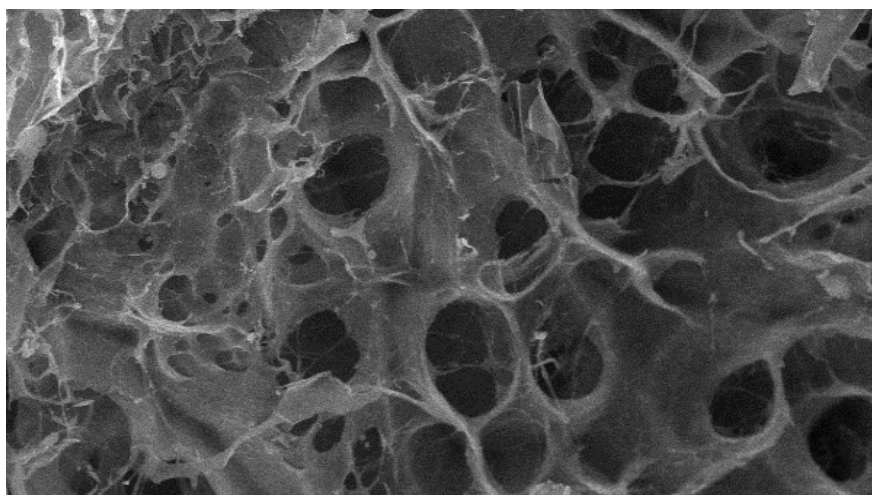
ضمن، پیک ظاهر شده در ناحیه 592 cm^{-1} ثابت قرار گرفته است. می‌کند که نانوذره آهن در ساختار نانوکامپوزیت



شکل ۴. الگوی طیف (الف) نانوذره آهن و (ب) هیدروژل نانوکامپوزیت آهن

ثعلب در شرایط بهینه شامل حفراتی در ساختار خود است. خلل و فرج شبکه‌های هیدروژل در سطح آن نشان‌دهنده میزان سرعت جذب هیدروژل است.

ریخت‌شناسی سطح هیدروژل از طریق مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM انجام پذیرفت. همان طور که شکل (۵) نشان می‌دهد، هیدروژل نانوکامپوزیت آهن سنتز شده بر پایه

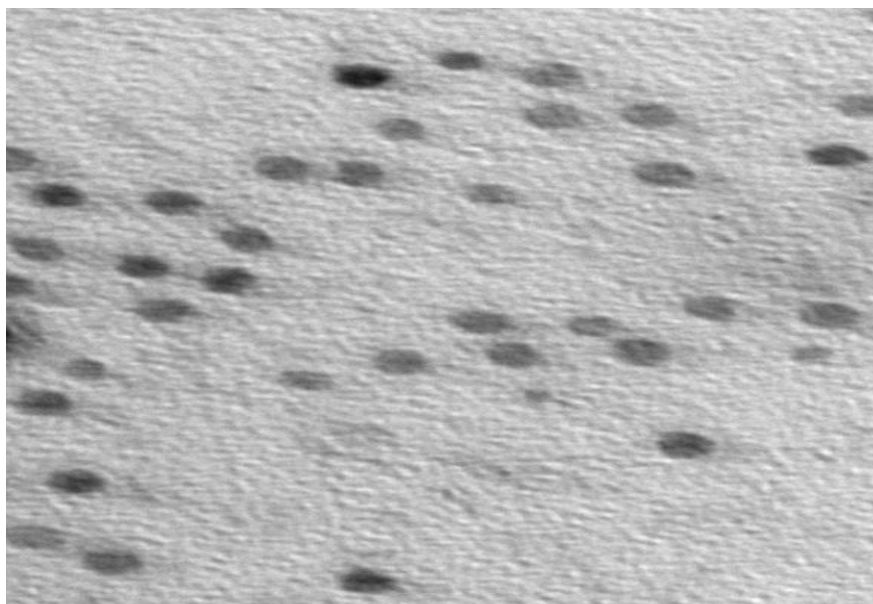


شکل ۵. تصویر SEM هیدروژل نانوکامپوزیت آهن

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان می‌دهد. این تصویر به خوبی توزیع یکنواخت

شکل (۶) اندازه نانوذرات آهن را در هیدروژل نانوکامپوزیت سنتز شده، توسط

نانوذرات آهن را در سطح هیدروژل نشان می‌دهد. با اندازه‌گیری نانوذرات در تصویر TEM و تبدیل آنها به نانومتر با استفاده از مقیاس تصویر، میانگین اندازه نانوذرات در شبکه پلیمری ۹ تا ۱۱ نانومتر به دست آمد.



20 nm
HV=75.0kV
Direct Mag: 70000x
AMT Camera System

شکل ۶. تصویر TEM هیدروژل نانوکامپوزیت آهن

آزمایش‌های جذب

اثر مقدار جذب: برای بررسی اثر مقدار جذب مقادیر مختلف از جذب (۰,۰۵ تا ۰,۳ گرم) در شرایط دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد)، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، $\text{pH}=7$ و زمان تماس ۲۰ دقیقه به کار گرفته شد. با افزایش مقدار جذب از ۰,۰۵ تا ۰,۲ گرم، درصد حذف متیل بنفش با شیب تندی افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر مقدار جذب تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود. این افزایش به دلیل افزایش سایت‌های فعال و در دسترس بودن بیشتر مکان‌های جذبی است.

مقدار بهینه جذب، باتوجه به شکل (۷)، ۰,۲

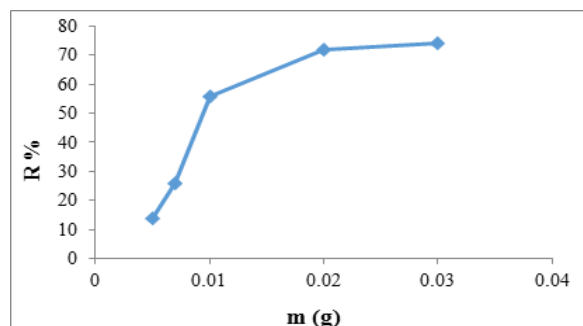
گرم به دست آمد [۱۴].

بررسی سینتیک جذب: برای بررسی سینتیک جذب متیل بنفش، زمان‌های تماس ۱ تا ۶۰ دقیقه در شرایط دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد)، مقدار جذب ۰,۲ گرم، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و $\text{pH}=7$ را بررسی کردیم.

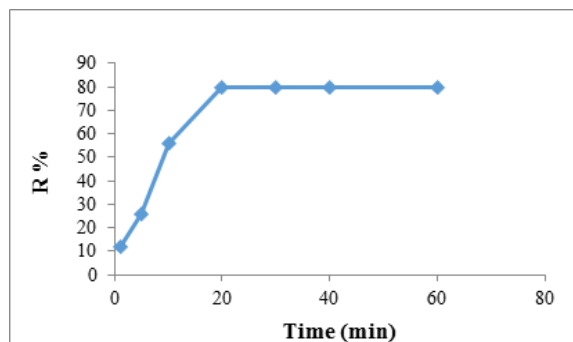
نتایج آزمایش نشان‌دهنده سرعت مناسب جذب متیل بنفش بر سطح جذب بود. همان‌طور که در شکل (۸) مشاهده می‌شود، سرعت جذب در دقایق ابتدایی بسیار زیاد است و با گذشت زمان، شیب منحنی تقریباً مقدار ثابتی می‌رسد؛ زیرا در دقایق ابتدایی حفره‌های خالی و منافذ زیادی وجود دارد و به همین دلیل تمایل برای

قاسم رضانزاد بردجی و سمانه سادات حسینی: سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت آهن و استفاده از آن در حذف رنگ‌های ...

جذب و میزان استخراج زیاد است، ولی بعد از ۲۰ دقیقه حفره‌های خالی پر می‌شوند و فرایند جذب دارو به تعادل می‌رسد و پس از آن، با افزایش زمان، تغییر محسوسی مشاهده نمی‌شود. به همین دلیل زمان ۲۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد.



شکل ۷. اثر مقدار جاذب بر درصد جذب متیل بنفش



شکل ۸. نمودار درصد جذب متیل بنفش برحسب زمان

شیب و عرض از مبدأ نمودار دست یافت. سنتیک شبه مرتبه دوم به‌صورت زیر بیان می‌شود [۱۶ و ۱۷]:

معادله (۵)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

K_2 ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم q_e مقدار گونه جذب‌شده در هنگام تعادل (mg/g) و q_t مقدار گونه جذب‌شده در لحظه t است. با رسم نمودار t/q_t برحسب t می‌توان به مقدار k_2 و q_e دست یافت.

سنتیک جذب با استفاده از معادلات شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم و الویچ به روش آنالیز خطی مورد بررسی قرار گرفت.

معادله شبه مرتبه اول به‌صورت زیر بیان

می‌شود [۱۵]:

معادله (۴)

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

در این رابطه q_e و q_t به‌ترتیب معرف ظرفیت جذب سطحی در لحظه تعادل و زمان t برحسب mg/g است. با رسم نمودار $\log(q_e - q_t)$ برحسب t می‌توان به مقادیر k_f و q_e از طریق

باتوجه به شکل (۹)، به علت بالاتر بودن ضریب همبستگی، سینتیک شبه مرتبه دوم تطابق بهتری با داده‌های تجربی دارد؛ لذا جذب متیل بنفش از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند و باتوجه به فرضیات نظریه، ماهیت جذب از نوع واکنش شیمیایی و تبادل یون خواهد بود [۱۵].

سنتیک الویچ به صورت زیر بیان می‌شود

[۱۸]:

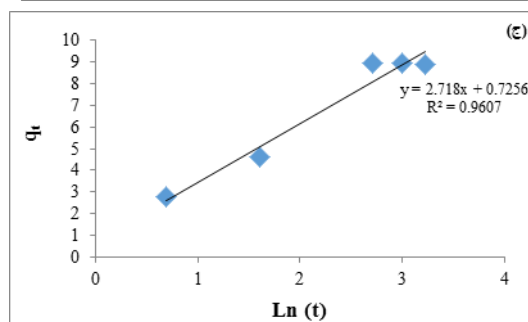
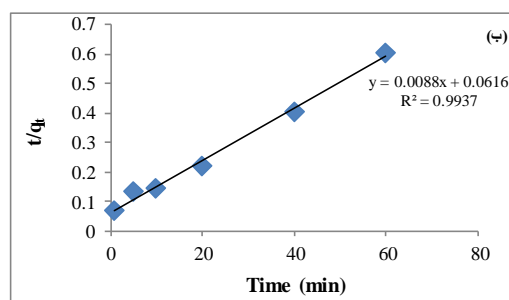
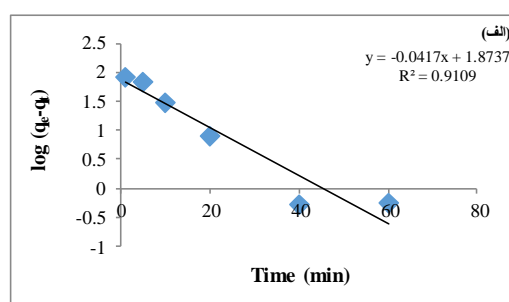
معادله (۶)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

با رسم q_t در مقابل $\ln(t)$ در صورتی که

معادله الویچ کاربردی باشد، رابطه میان q_t و

$\ln(t)$ رابطه‌ای خطی و کاملاً مستقیم خواهد بود.



شکل ۹. بررسی سنتیک جذب (الف) مدلی سینتیک شبه مرتبه اول، (ب) مدل سینتیک شبه مرتبه دوم، (ج) مدل سنتیک الویچ

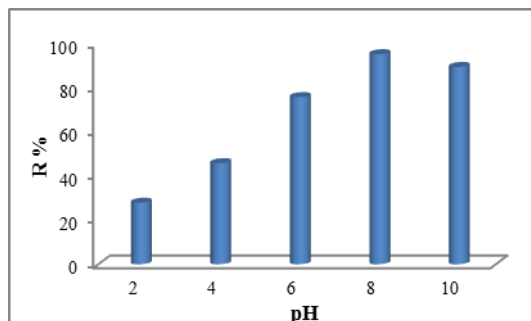
نقشی اساسی در فرایند جذب دارند [۲۰]. تأثیر pH بر فرایند جذب در محدوده ۲ تا ۱۰ در شرایط دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد)، مقدار جذب ۰,۲ گرم و غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر

اثر pH: مقدار جذب به بار سطحی جاذب

بستگی دارد [۱۹]. فاکتور pH با اثرگذاری بر روی بار سطحی جاذب، یونیزه شدن مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی فعال جاذب

قاسم رضانزاد بردجی و سمانه سادات حسینی: سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت آهن و استفاده از آن در حذف رنگ‌های ...

لیتر بررسی شده است. برای تنظیم pH محلول رنگ از اسید هیدروکلریک و سدیم هیدروکسید استفاده کردیم. نتایج نشان‌دهنده درصد حذف بیشتر رنگ متیل بنفش در pH=8 بود (شکل ۱۰).

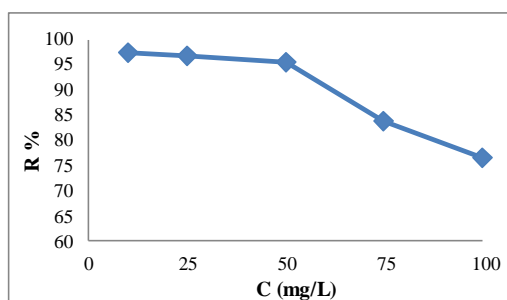


شکل ۱۰. اثر pH بر میزان جذب رنگ متیل بنفش

می‌شود. با افزایش بیشتر pH به دلیل بالا رفتن قدرت یونی محیط و رقابت بین Na^+ با مولکول کاتیونی رنگ بر اشغال مکان‌های جذبی میزان جذب کاهش می‌یابد.

غلظت‌های مختلف از متیل بنفش (۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) در شرایط دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد)، مقدار جذب ۰٫۲ گرم و pH=8 به کار گرفته شد. همان طور که از شکل (۱۱)

در pH اسیدی، به دلیل بالا بودن غلظت H^+ در محیط و رقابت بین H^+ و مولکول‌های کاتیونی رنگ و همچنین پروتونه شدن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار سطح جاذب، درصد جذب پایین بود [۹]. در محیط‌های قلیایی، به دلیل پروتون‌زدایی شدن گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل و تبدیل شدن به آنیون‌های COO^- و O^- باعث افزایش جاذبه بین مولکول‌های کاتیونی رنگ متیل بنفش و جاذب و در نتیجه درصد جذب بیشتر



شکل ۱۱. نمودار درصد جذب متیل بنفش بر حسب غلظت

کاهش می‌یابد. ایزوترم جذب بسیار بااهمیت است و برای توصیف چگونگی برهم‌کنش میان ماده

اثر غلظت رنگ متیل بنفش و ایزوترم جذب: به‌منظور بررسی اثر غلظت رنگ متیل بنفش، مشخص است با افزایش غلظت رنگ میزان جذب

بررسی تبعیت مقدار جذب از این قانون نمودار C_e/q_e را برحسب C_e رسم و مقدار K_L و q_m را از عرض از مبدأ و شیب محاسبه کردیم. ایزوترم فروندلیچ به صورت زیر بیان می شود [۲۵]:

معادله (۸)

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

در این معادله q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، C_e غلظت رنگ در زمان تعادل (mg/L) است. k_f و n ثابت های فروندلیچ هستند که آنها را با رسم نمودار $\log q_e$ برحسب $\log C_e$ از عرض از مبدأ و شیب محاسبه کردیم.

باتوجه به شکل (۱۲)، به علت بالاتر بودن ضریب همبستگی، ایزوترم جذب فروندلیچ تطابق بهتری با داده های تجربی دارد. مطابق فرضیات نظریه چند نوع محل جذبی بر روی جامد وجود دارد و جذب به صورت چندلایه است [۲۶].

جذب شونده و جذب به کار می روند. همدمای تعادلی جذب بر مبنای رابطه ای ریاضی (تجربی یا تحلیلی)، میزان ماده جذب شده بر روی جذب به ازای هر گرم از جذب (برحسب $mg \cdot g^{-1}$)، بر روی مقدار تعادلی موجود در محلول (میزان ماده جذب نشده)، (C_e برحسب $mg \cdot L^{-1}$) در دمای ثابت تعریف می شود [۲۳].

نتایج ایزوترم جذب را به وسیله دو مدل همدمای جذب لانگمویر و همدمای جذب فروندلیچ بررسی کردیم.

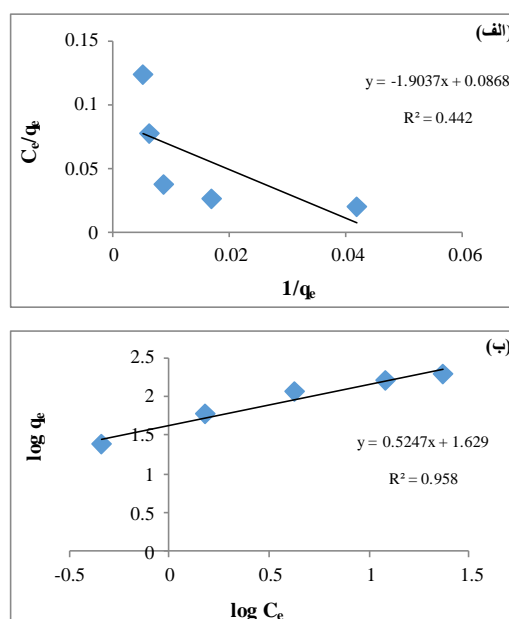
ایزوترم لانگمویر به صورت زیر بیان می شود

[۲۴]:

معادله (۷)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_1 q_e}$$

در این معادله q_e ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)، C_e غلظت رنگ در زمان تعادل (mg/L)، q_m بیشینه ظرفیت جذب (mg/g) است. برای

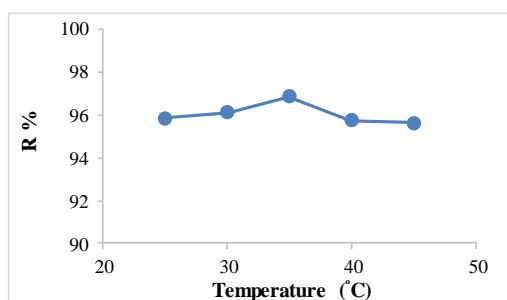


شکل ۱۲. بررسی ایزوترم جذب: (الف) مدلی ایزوترم جذب لانگمویر، (ب) مدل ایزوترم جذب فروندلیچ

قاسم رضانزاد بردجی و سمانه سادات حسینی: سنتز هیدروژل نانوکامپوزیت آهن و استفاده از آن در حذف رنگ‌های ...

که تقریباً با رفتار تورمی هیدروژل مطابقت دارد. با افزایش بیشتر دما درصد جذب کاهش می‌یابد؛ به این دلیل که هیدروژل در آب حل می‌شود و کارایی جذب کاهش می‌یابد.

اثر دما: پارامتر مهم دیگر در مطالعات جذبی بررسی اثر دماست. همان گونه که در شکل (۱۳) نشان داده شده‌است با افزایش دما از ۲۰ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد درصد جذب افزایش یافته‌است



شکل ۱۳. نمودار درصد جذب برحسب دما

انجام واکنش است که شامل انرژی جنبشی و پتانسیل می‌شود؛ به شرط آنکه در حین انجام واکنش فشار وارد بر سیستم ثابت باشد. این عامل برحسب KJ/mol است. عامل دوم آنتروپی (بی‌نظمی سیستم) و برحسب KJ/mol.k است. برای به‌دست آوردن مقدار ΔG مقدار K از معادله (۱۱) محاسبه شده‌است.

معادله (۱۱)

$$K = \frac{q_e}{C_e}$$

در این معادله K ثابت تعادل واکنش و دارای واحد ml/g است. q_e ظرفیت جذب تعادلی برحسب mg/g و C_e نیز غلظت دارو بعد از اضافه کردن جاذب در زمان تعادل است.

سپس نمودار $\ln K$ برحسب $1/T$ (شکل (۱۴)) با استفاده از داده‌های ثابت تعادل واکنش و برقراری رابطه ترمودینامیکی بین K ، R و S (معادله (۱۲)) رسم شد. این نمودار دارای شیبی برابر با $-\Delta H/R$ و عرض از مبدأ برابر با $\Delta S/R$

یکی از پارامترهای مهم ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس است که کمیتی ترمودینامیکی و نشان‌دهنده میزان خودبه‌خودی بودن یک واکنش است. انجام یک واکنش از لحاظ ترمودینامیکی هنگامی امکان‌پذیر است که تغییرات انرژی آزاد گیبس منفی باشد.

انرژی آزاد گیبس از طریق معادله‌های (۹) و (۱۰) به‌دست آمده‌است. در این معادلات ΔG تغییرات انرژی آزاد گیبس بوده‌است. در معادله (۹) R ثابت گازها، T دما برحسب کلوین و K ثابت تعادل واکنش بوده‌است [۲۷].

معادله (۹)

$$\Delta G = -RT \ln K$$

معادله (۱۰)

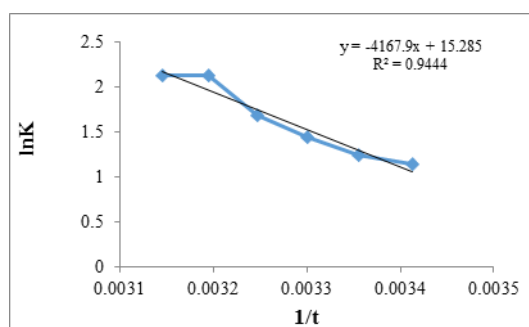
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

معادله (۱۰) دربرگیرنده دو عامل است که در انجام‌پذیری واکنش‌ها مؤثر بوده‌اند. عامل اول آنتالپی (ΔH) دربرگیرنده تغییرات انرژی ضمن

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

از روی مقادیر ΔS و ΔH ، انرژی آزاد گیبس محاسبه شد. به دلیل منفی بودن این مقادیر، واکنش از نوع خودبه خودی است.

است. از روی شیب و عرض از مبدأ نمودار مقدار ΔH و ΔS به دست آمد. این مقادیر در جدول (۱) جمع آوری شده است [۲۸].
معادله (۱۲)



شکل ۱۴. نمودار ترمودینامیک

جدول ۱. مقادیر محاسبات مربوط به ΔG در دماهای متفاوت

دما (C)	ΔH (kj.mol ⁻¹)	ΔS (kj.mol ⁻¹)	ΔG (Kj.mol ⁻¹)
۲۵			-۳/۲۳
۳۰	۳۴/۶۵	۱۲۷/۰۷	-۳/۸۷
۳۴			-۴/۵۰
۴۰			-۵/۱۴
۴۵			-۵/۷۷

بحث و نتیجه گیری

مطالعه ریخت‌شناختی سطح هیدروژل نانوکامپوزیت، با استفاده از دستگاه SEM، انجام پذیرفت. در تصاویر SEM خلل و فرج شبکه‌های هیدروژل مشهود بوده، که خود نشان‌دهنده میزان بالای جذب آب هیدروژل است.

اندازه نانوذرات آهن و همچنین سطوح توزیع یکنواخت نانوذرات آهن در داخل شبکه هیدروژل با استفاده از TEM تعیین شده است.

بیشترین مقدار جذب در شرایط دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد، مقدار جذب ۰,۰۲ گرم، pH=۸

در این تحقیق هیدروژل نانوکامپوزیت آهن بر پایه پلی(آکریلیک اسید) پیوند زده شده بر روی پلیمر زیست‌سازگار ثعلب را سنتز کردیم و با دست‌کاری ماهرانه در عوامل ساختاری ابرجاذبی با ظرفیت جذب بالا، استحکام مناسب و سرعت تورم بالا را به دست آوردیم.

سپس به بررسی کارایی جذب رنگ متیل بنفش بر روی هیدروژل نانوکامپوزیت آهن پرداختیم. نتایج آزمایش نشان‌دهنده توان بالای جاذب در جذب متیل بنفش بود.

دارد.

سپاسگزاری

از دانشگاه پیام نور به خاطر حمایت‌های مالی جهت انجام این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

و حجم ۵۰ میلی‌لیتر تعیین و درصد جذب در این شرایط بهینه ۹۶٫۸۸ درصد محاسبه شد. همچنین نتایج نشان داد که فرایند جذب از ستتیک شبه مرتبه دوم و ایزوترم هم‌دمای جذب فروندلیچ پیروی می‌کند. در نتیجه، هیدروژل نانوکامپوزیت آهن برای جذب رنگ‌های کاتیونی کارایی بالایی

References

- [1] H. Sun, L. Cao, L. Lu, Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. *Nano Research*, 4(6), (2011) 550-562.
- [2] A. A. Bhatti, M.A. Kamboh, I.B. Solangi, S. Memon, Synthesis of calix [6] arene based XAD-4 material for the removal of reactive blue 19 from aqueous environments. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(2), (2013) 776-785.
- [3] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Srivastava, Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 73(3), (2007) 269-278.
- [4] X. Xiao, F. Zhang, Z. Feng, S. Deng, Y. Wang, Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 65 (2015) 4-12.
- [5] A.M. Donia, A.A. Atia, W.A. Al-amrani, A.M. El-Nahas, Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica. *Journal of hazardous materials*, 161(2), (2009) 1544-1550.
- [6] Adsorption.from:<http://www.chemistrylearning.com/adsorption/> (2010).
- [7] K.L. Ang, S. Venkatraman, R.V. Ramanujan, Magnetic PNIPA hydrogels for hyperthermia applications in cancer therapy. *Materials Science and Engineering: C*, 27(3), (2007) 347-351.
- [8] B. Hameed, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of hazardous materials*, 154(1), (2008) 204-212.
- [9] A.E. Ofomaja, Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (*Mansonia altissima*) wood sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 143(1), (2008) 85-95.
- [10] G.R. Bardajee, F. Mizani, S.S. Hosseini, pH sensitive release of doxorubicin anticancer drug from gold nanocomposite hydrogel based on poly (acrylic acid) grafted onto salep biopolymer. *Journal of Polymer Research*, 24(3), (2017) 48.
- [11] A. Pourjavadi, A.M. Harzandi, H. Hosseinzadeh, Modified carrageenan 3. Synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel via graft copolymerization of acrylic acid onto

- kappa-carrageenan in air. *European Polymer Journal*, 40(7), (2004) 1363-1370.
- [12] J. Chen and Y. Zhao, Relationship between water absorbency and reaction conditions in aqueous solution polymerization of polyacrylate superabsorbents. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(6), (2000) 808-814.
- [13] A. Pourjavadi, H. Ghasemzadeh, R. Soleyman, Synthesis, characterization, and swelling behavior of alginate-g-poly (sodium acrylate)/kaolin superabsorbent hydrogel composites. *Journal of applied polymer science*, 105(5), (2007) 2631-2639.
- [14] X. Wang, N. Zhu, B. Yin, Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *Journal of hazardous materials*, 153(1), (2008) 22-27.
- [15] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*. 24(4), 1-39, *Microchemical Journal Environ. Sci. Technol. J. Colloid Interface Sci J. Colloid Interface Sci Environ. Sci. Technol. Rev. Soc. Quím. Perú. Am Water Works Association Chem. Eng. J.* (1898).
- [16] Z. Chen, W. Ma, M. Han, Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): application of isotherm and kinetic models. *Journal of hazardous materials*, 155(1), (2008) 327-333.
- [17] Y.S. Ho and G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76(4), (1998) 822-827.
- [18] A. Khaled, A. El-Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1), (2009) 100-110.
- [19] A.E. Ofomaja, Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto *Mansonia altissima* wood sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 143(1), (2008) 85-95.
- [20] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265(1), (2011) 159-168.
- [21] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), (2010) 228-240.
- [22] J. Deng, B. Lei, A. He, X. Zhang, L. Ma, S. Li, C. Zhao, Toward 3D graphene oxide gels based adsorbents for high-efficient water treatment via the promotion of biopolymers. *Journal of hazardous materials*, 263 (2013) 467-478.
- [23] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), (1918) 1361-1403.
- [24] H.M.F. Freundlich, *Über die*

adsorption in lasugen (Leipzig). Z. *Phys. Chem. A*, 57 (1906) 385-470.

[25] C. Chen and X. Wang, Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(26), (2006) 9144-9149.

[26] G.Z. Kyzas, E.A. Deliyanni, K.A. Matis, Graphene oxide and its

application as an adsorbent for wastewater treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(2), (2014) 196-205.

[27] A.B. Albadarin, C. Mangwandi, H. Ala'a, G.M. Walker, S.J. Allen, M.N. Ahmad, Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 179 (2012) 193-202.

COPYRIGHTS



© 2022 by the authors. Licensee PNU, Tehran, Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY4.0) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)