

## رنگبری پساب رنگزای راکتیو توسط نانوالیاف پلی اکریلونیتریل عامل دار شده با بتاسیکلودکسترین

صدیقه برهانی<sup>۱\*</sup>، هاله خلیلی<sup>۱</sup>، نسیم سوهانکار<sup>۲</sup>، فوزی فروزمهر<sup>۳</sup>

۱- استادیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

۲- دانشجوی کارشناسی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

تاریخ دریافت: ۹۲/۴/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۲/۲۴ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۳/۹/۲۰

### چکیده

هدف این تحقیق ارزیابی بازده رنگبری نانوالیاف عامل دار شده با سیکلودکسترین ( $\beta$ CD) جهت حذف رنگزای راکتیو از پساب، به روش غوطه‌وری است. نانوالیاف پلی اکریلونیتریل (PAN) برای حذف رنگزاهای راکتیو C.I. Reactive Blue 13، C.I. Reactive Blue 21 و C.I. Reactive Red 2 از پساب رنگرزی استفاده و بازده رنگبری برای رنگزاهای فوق به ترتیب ۴.۷٪، ۲۲.۵٪ و ۳.۴٪ حاصل شد. سپس نانوالیاف PAN/ $\beta$ CD10 و PAN/ $\beta$ CD50 به ترتیب حاوی ۱۰ و ۵۰ درصد وزنی بتاسیکلودکسترین، تهیه شد. بازده رنگبری نمونه PAN/ $\beta$ CD10 به ترتیب ۸.۳٪، ۲۸.۱٪ و ۱۰٪ و برای نمونه PAN/ $\beta$ CD50 به ترتیب ۳۱٪، ۴۹٪ و ۲۵٪ به دست آمد. حضور و افزایش میزان سیکلودکسترین منجر به افزایش بازده رنگبری شد. افزایش وزن نانوالیاف PAN/ $\beta$ CD50 در پساب رنگزای C.I. Reactive Blue 21 از ۰.۰۱ به ۰.۱ گرم، با افزایش بازده رنگبری از ۴۹٪ به ۸۶.۴٪ همراه بود. بر اساس نتایج حاصل می‌توان نانوالیاف PAN/ $\beta$ CD را انتخاب مناسبی جهت حذف رنگزای راکتیو از پساب رنگرزی معرفی کرد.

واژه‌های کلیدی: پساب، نانوالیاف، غوطه‌وری، بتاسیکلودکسترین، کمپلکس درهم‌جای، رنگزای راکتیو.

## Dye Removal From Reactive Dye Wastewater Using $\beta$ -cyclodextrin Functionalized Polyacrylonitrile Nanofibers

S. Borhani\*, H. Khalili, N. Sohankar, F. Foroozmehr

Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P.O.Box: 84156-83111, Isfahan, Iran

Received: 10-07-2013

Accepted: 14-05-2014

Available online: 11-12-2014

### Abstract

The main aim of this study is investigation of the reactive dye removal efficiency from wastewater by using nanofibers functionalized with  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ CD) through the immersion method. At first, polyacrylonitrile (PAN) nanofibers for the removal of three reactive dyes of C.I. Reactive Blue 13, C.I. Reactive Blue 21 and C.I. Reactive Red 2 from simulated wastewater were used. The dye removal efficiency for the dyes mentioned was 4.7, 22.5 and 3.4 %, respectively. Then, PAN/ $\beta$ CD10 and PAN/ $\beta$ CD50 nanofibers, which had 10 and 50 wt% of  $\beta$ CD, respectively, were electrospun. It was found that dye removal efficiency of PAN/ $\beta$ CD10 nanofiber mats for the dyes mentioned was 8.3, 28.1 and 10 %, respectively. Also, dye removal efficiency of PAN/ $\beta$ CD50 nanofiber mats was obtained to be 31, 49 and 25%. Based on the results, dye removal efficiency of reactive dye wastewater was increased due to the increase in  $\beta$ CD concentration. Increasing PAN/ $\beta$ CD50 nanofibers weight from 0.01 to 0.1 g tended to increase dye removal efficiency of C.I. Reactive Blue 21 dye wastewater from 49% to 86.4%. J. Color Sci. Tech. 8(2014), 193-201©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Wastewater, Nanofibers, Immersion,  $\beta$ -cyclodextrin, Inclusion complex, Reactive dye.

## ۱- مقدمه

حجم زیاد آب و مواد شیمیایی مصرفی در صنایع نساجی علت آلاینده‌های بالای این صنعت است. پساب نساجی شامل گروه وسیعی از آلاینده‌های شیمیایی از قبیل رنگزها و مواد شیمیایی افزودنی می‌باشد که خطرات زیست‌محیطی فراوانی دارند [۱]. برجسته‌ترین این مواد شیمیایی، مواد رنگزا هستند که بر محیط زیست تاثیر غیرمستقیم ولی بسیار جدی دارند. رنگزها حتی در غلظت‌های خیلی پایین باعث کاهش زلالی و شفافیت آب می‌شوند و با کم کردن انتقال نور و کاهش اکسیژن محلول در آب با جلوگیری از عمل فتوسنتز، مانعی جهت رشد ارگانیزم‌ها می‌شود [۲]. بنابراین مطالعه و تحقیق در زمینه تصفیه پساب‌های حاصل و کنترل حجم آلودگی وارد شده به محیط از این صنعت، بسیار حائز اهمیت می‌باشد. رنگزهای راکتیو از پرکاربردترین رنگزهای آزویی هستند که گروه‌های فعال مختلفی دارند. این رنگزها توسط پیوند کوالانت به کالا متصل می‌شوند و ویژگی‌های مطلوبی از جمله درخشندگی و ثبات شست‌وشویی بالا دارند. رنگزهای راکتیو به دلیل حلالیت زیاد در آب، سمی بودن به دلیل ساختار آروماتیکی و وزن مولکولی نسبتاً بالا (۸۰۰ تا ۱۲۰۰ گرم بر مول)، از سایر رنگزها آلاینده‌تر هستند. رنگزهای راکتیو بزرگ‌ترین مشکل را در زمینه تصفیه پساب ایجاد کرده که با تقاضای روزافزون منسوجات سلولزی استفاده از آنها نیز تشدید می‌شود. پس از اینکه فرآیند رنگرزی با رنگزای راکتیو کامل شد، مقدار قابل توجهی از رنگزای آبکافت شده درون حمام باقی می‌ماند. نرخ تثبیت رنگزهای راکتیو در بازه ۵۰ تا ۹۰ درصد است که البته این مقدار در مورد رنگزهای با دو گروه فعال بیشتر است. بنابراین حدود ۱۰ تا ۵۰ درصد از رنگزا در پساب باقی‌مانده که نتیجه آن پساب رنگی با غلظت رنگزای بسیار بالاست. لازم به ذکر است که رنگزهای راکتیو در هر دو فرم اولیه یا آبکافت شده به راحتی در محیط تجزیه نمی‌شوند، این گروه از رنگزها به نور، حرارت و مواد اکسیدکننده مقاوم هستند و از نظر بیولوژیکی غیرقابل تجزیه‌اند. در نتیجه حتی پس از عملیات گسترده تصفیه نیز همچنان در محیط باقی‌مانده و به عنوان ترکیبات مسأله‌ساز در پساب مطرح می‌شوند [۳، ۴].

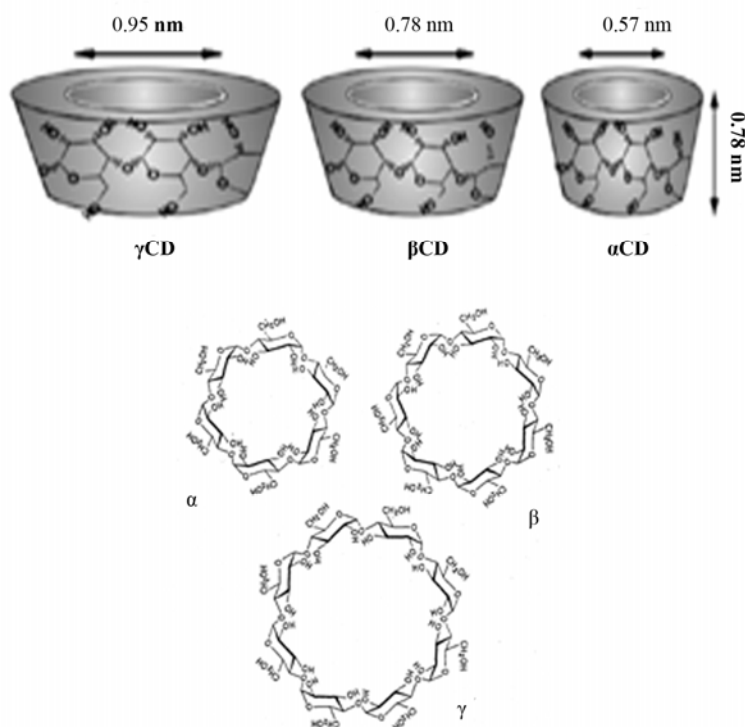
به طور کلی سه روش عمده برای زدودن رنگ از پساب وجود دارد که عبارتند از: تصفیه شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی و تصفیه فیزیکی. در میان این سه روش، دو روش تصفیه فیزیکی و شیمیایی روش‌های اصلی رنگ‌زدایی از پساب صنعت نساجی به شمار می‌روند [۵].

نانوالیاف یا نانو لایه‌هایی که توسط فرآیند الکترورسی تولید می‌شوند، خواص قابل توجهی از جمله نسبت مساحت سطح به حجم بالا، منافذ در محدوده نانو، وزن پایه و ضخامت کم، اتصال درونی منافذ و فعالیت شیمیایی دارند. بنابراین لایه‌های تهیه شده از نانوالیاف کاربردهای زیادی در صنایع مختلف مانند نساجی، کامپوزیت‌ها، حسگرها و زیست فناوری یافته‌اند. به ویژه این لایه‌ها به خاطر تخلخل

بسیار زیاد و منافذ به هم پیوسته و قابلیت عامل‌دار نمودن آنها، به طور گسترده در تصفیه هوا و مایعات استفاده می‌شوند. از جمله ویژگی‌های ساختاری این لایه‌ها ضخامت، قطر نانوالیاف، تخلخل، اندازه منافذ و ضریب انحنای (شاخصی برای هندسه و اتصال درونی منافذ) است [۶]. یکی از موادی که جهت عامل‌دار نمودن نانوالیاف مورد استفاده قرار گرفته، سیکلودکسترین‌ها است. سیکلودکسترین‌ها، الیگوساکاریدهای حلقوی متشکل از واحدهای گلوکوزی هستند که از طریق پیوندهای  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  گلوکوزیدی به هم متصل شده‌اند تا یک ساختار حلقوی ایجاد نمایند [۷]. سیکلودکسترین‌ها حین عمل آنزیم CG Tase بر روی نشاسته حاصل می‌شوند. به دلیل عدم امکان چرخش آزاد واحدهای گلوکزپیرانوزی، سیکلودکسترین‌ها به شکل سیلندر کامل نبوده، و شکلی شبیه مخروط ناقص دارند. درون حفره، سیکلودکسترین با حلقه‌ای از اتم‌های هیدروژن متصل به کربن C<sub>5</sub> و اتم‌های اکسیژن گلوکوزیدی و سایر هیدروژن‌های قرار گرفته بر روی کربن C<sub>6</sub>، احاطه شده است. بنابراین درون حفره نسبتاً آب‌گریز است (حفره ناقصی) و پل‌های اکسیژنی گلوکوزیدی چگالی الکترونی بالایی را ایجاد می‌نمایند. چون همه گروه‌های هیدروکسیل در سمت بیرونی مولکول قرار گرفته‌اند، سطح بیرونی حفره آب‌دوست است [۷]. از این رو سیکلودکسترین به عنوان میکرو محیط ناهمگن توصیف می‌شود. در نتیجه این حفره آب‌گریز، سیکلودکسترین‌ها می‌توانند با گستره وسیعی از مولکول‌های آب‌گریز، کمپلکس‌های درهم‌جای تشکیل دهند [۸].  $\alpha$  سیکلودکسترین،  $\beta$  سیکلودکسترین و  $\gamma$  سیکلودکسترین از مهم‌ترین گونه‌های سیکلودکسترین می‌باشند که به ترتیب از ۶، ۷ و ۸ واحد گلوکوزیدی تشکیل شده‌اند. ابعاد این سه همولوگ در شکل ۱ آورده شده است.

قابل توجه‌ترین ویژگی سیکلودکسترین‌ها توانایی آنها در تشکیل دادن کمپلکس‌های درهم‌جای (کمپلکس‌های مهمان-میزبان) با گستره وسیعی از ترکیبات جامد، مایع و گازهاست [۸]. در این کمپلکس‌ها مولکول مهمان درون حفره سیکلودکسترین میزبان نگه داشته یا گنجانده می‌شود، در نتیجه محصور شدن، پایداری رخ می‌دهد بدون آن‌که هیچ‌گونه پیوند کوالانته شکسته یا تشکیل شود [۷]. هنگامی که یک مولکول مهمان در حفره سیکلودکسترین جای می‌گیرد و تشکیل کمپلکس درهم‌جای می‌دهد، بسیاری از خواص فیزیکی و شیمیایی این مولکول تغییر می‌کند. این تغییر در فاز جامد و در محلول مائی رخ می‌دهد [۱۰]. به دلیل این‌که خواص فیزیکی و شیمیایی مولکول مهمان در اثر ایجاد کمپلکس با سیکلودکسترین تغییر می‌کند، سیکلودکسترین‌ها در زمینه‌های مختلفی مانند داروسازی، صنایع غذایی، مواد آرایشی و بهداشت فردی، صنایع جوهرسازی و صنعت نساجی کاربرد یافته‌اند [۱۲-۱۰].

در سال ۲۰۰۶ برای اولین بار تلاشی جهت آوردن مولکول‌های سیکلودکسترین بر روی سطح نانوالیاف صورت گرفت [۱۳].



شکل ۱: ساختار شیمیایی و ابعاد سیکلودکسترین‌ها [۹].

غوطه‌وری پس از ۷۲ ساعت، درصد جذب فنل فتالئین به ۶۳.۲۵٪ رسیده است. این در حالی است که جذب آلاینده توسط لایه تهیه شده از پلی‌استایرن خالص پس از ۷۲ ساعت از ۱۱.۶۴٪ به ۱۱.۳۷٪ رسیده است. کاهش اندک در میزان جذب فنل فتالئین به دلیل جذب این ماده بر روی سطح الیاف پلی‌استایرن خالص است که پس از گذشت زمان از روی سطح بلند می‌شوند. اما در مورد لایه حاصل از پلی‌استایرن عامل‌دار شده، علت جذب آلاینده، تشکیل کمپلکس پایدار فنل فتالئین با سیکلودکسترین موجود در سطح نانوالیاف است.

استفاده از نانوالیاف عامل‌دار شده با سیکلودکسترین، برای حذف رنگزا از پساب حاصل از رنگرزی کالای سلولزی با رنگزای راکتیو C.I. Reactive Blue 13، در سال ۲۰۱۱ توسط فروزمهر مورد بررسی گرفت [۱۴]. در این تحقیق روش صاف کردن غشایی برای استفاده از نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل عامل‌دار شده با بتاسیکلودکسترین جهت رنگبری انتخاب و بازده رنگبری ۳۱٪ گزارش شده است. نتایج این محققان نشان داده که با توجه به حلالیت بالای بتاسیکلودکسترین در آب، روش صاف کردن غشایی به دلیل دینامیک بودن، مشکلاتی از قبیل جدا شدن مولکول‌های بتاسیکلودکسترین از نانوالیاف و حضور آن در پساب را به همراه دارد. با توجه به نتایج ارائه شده توسط اویار و همکارانش در راستای قابلیت نانوالیاف حاوی سیکلودکسترین در جذب مولکول‌های آلی به روش غوطه‌وری و همچنین تأیید قابلیت

در تحقیقی توسط کاور و همکارانش مشتقات فنیل کربومتیل و آزیدومتیل کربومتیل بتاسیکلودکسترین با پلی‌متیل متاکریلات به طور موفقیت‌آمیزی مخلوط و الکترورسی شد. مطالعه روی سطح نانوالیاف حضور مقداری از مشتقات بتاسیکلودکسترین روی سطح نانوالیاف را نشان داده است. برای بررسی جذب فنل فتالئین به عنوان مدلی برای مولکول‌های آلی، لایه حاصل از نانوالیاف در محلول آبی فنل فتالئین به مدت یک روز غوطه‌ور شد. بررسی میزان جذب محلول در طول موج ۵۵۰ نانومتر نشان داده است که با افزایش غلظت سیکلودکسترین در نانوالیاف، میزان جذب کاهش یافته است. کاهش جذب محلول بیان‌گر کاهش غلظت فنل فتالئین در محلول و قابلیت جذب فنل فتالئین توسط نانوالیاف است.

در تحقیقات اویار و همکارانش در سال ۲۰۰۹ نشان داده شد با افزایش سیکلودکسترین به محلول پلی‌استایرن، نانوالیاف یکدست و ظریف حاصل می‌گردد [۹]. هدف محققان از این تحقیق، استفاده از نانولایه عامل‌دار شده با سیکلودکسترین در جذب مولکول آلی بوده است. بنابراین برای بررسی این هدف لایه تهیه شده از نانوالیاف پلی‌استایرن و لایه‌ای متشکل از نانوالیاف عامل‌دار شده با سیکلودکسترین در محلول فنل فتالئین غوطه‌ور شده و جذب محلول توسط دستگاه طیف سنج انتقالی اندازه‌گیری شده است. با افزایش مقدار سیکلودکسترین محتوی محلول پلیمر و افزایش مدت زمان

جدول ۲ نام و مشخصات وسایل مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد.

جدول ۲: مشخصات وسایل مورد استفاده.

توضیحات	دستگاه‌های مورد استفاده
طراحی و ساخت دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی اصفهان	مبدل با ورودی ۲۲۰ - ۰ ولت (AC) و خروجی ۲۲ - ۰ کیلو ولت (DC)
مدل 527 - STC، ساخت شرکت Terumo کشور ژاپن	پمپ تغذیه
ساخت شرکت Shimadzu ژاپن و قابلیت اندازه‌گیری در ناحیه فرابنفش-مرئی	طیف‌سنج انتقالی مدل UV mini 1240
مدل Metohm ساخت کشور سوئیس	دستگاه هدایت‌سنج الکتریکی
مدل dataphysics DCAT ساخت کشور آلمان	دستگاه اندازه‌گیری کشش سطحی
مدل DV-II+Pro، شرکت Brookfeild آمریکا	ویسکومتر چرخشی
مدل XL-30 ساخت شرکت Philips کشور هلند	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

ساختار شیمیایی رنگزاهای مورد استفاده در شکل ۲ ارائه شده است.

## ۲-۲-۲ روش کار

### ۲-۲-۲-۱ تعیین مشخصات پساب و غلظت رنگزای باقی‌مانده

به منظور شبیه‌سازی پساب رنگریزی، عملیات رنگریزی کالای سلولزی با رنگزاهای راکتیو ذکر شده، به روش کلاسیک و معمول این کلاس رنگی انجام گردید. سپس غلظت پساب باقیمانده به روش جذب‌سنجی و با استفاده از رابطه بیر-لامبرت در طول موج بیشینه رنگزاهای محاسبه شد.

تشکیل کمپلکس در هم‌جای سیکلودکستین و رنگزای راکتیو توسط فروزمهر و فقدان انجام تحقیقات در خصوص حذف رنگزا به روش غوطه‌وری توسط نانوالیاف حاوی سیکلودکستین، هدف از انجام این تحقیق ارزیابی قابلیت رنگبری نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل حاوی بتاسیکلودکستین، به روش استاتیکی است. به همین دلیل ابتدا نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل حاوی مقادیر مختلف بتاسیکلودکستین به روش الکترورسی تولید و سپس با استفاده از روش غوطه‌وری برای جداسازی رنگزا از پساب، بازه رنگبری ارزیابی شده است.

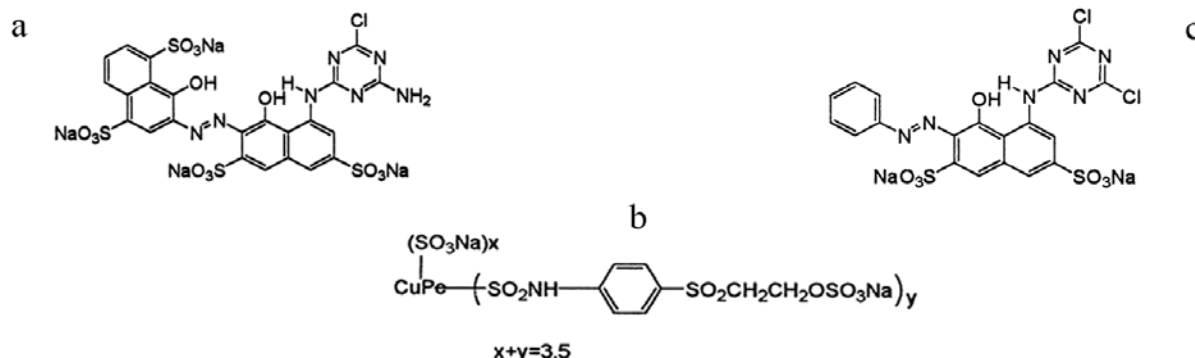
## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

نام و برخی از مشخصات مواد مورد استفاده این تحقیق در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱: مشخصات مواد مورد استفاده.

توضیحات	مواد مصرفی
پلی‌اکریلونیتریل (PAN) شرکت پلی‌اکریل ایران	$M_n = 70000$ g/mol تهیه شده از
دی‌متیل‌فرمامید (DMF)	خریداری شده از شرکت مرک آلمان
بتاسیکلودکستین ( $\beta$ CD)	وزن ملکولی 1135 g/mol از شرکت سیگما آلدریج
رنگزای راکتیو گرم وینیل‌سولفون	C.I. Reactive Blue 21
رنگزای راکتیو گرم منوکلورتی‌آزینیل	C.I. Reactive Blue 13
رنگزای راکتیو سرد	C.I. Reactive Red 2



شکل ۲: ساختار -a رنگزای C.I. Reactive Blue 13، -b رنگزای C.I. Reactive Blue 21، و -c رنگزای C.I. Reactive Red 2.

در این رابطه  $C_0$  غلظت رنگزا در پساب قبل از تصفیه و  $C$  غلظت رنگزا پس از تصفیه است. برای بررسی روند رنگبری، در فواصل ۳۰ دقیقه‌ای از پساب نمونه‌گیری و سپس بازده رنگبری پس از ۹۰ دقیقه محاسبه گردید.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصات نانوالیاف

خواص محلول پلیمری همراه با قطر نانوالیاف حاصله در جدول ۳ درج شده است. تصاویر SEM نانوالیاف به همراه نمودار توزیع قطری نیز در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده ملاحظه می‌گردد که حضور سیکلودکسترتین و افزایش غلظت آن در محلول پلیمری باعث افزایش معنادار گرانیروی محلول پلیمری شده است. بررسی آماری نتایج حاکی از عدم تغییر معنادار کشش سطحی محلول پلیمری در اثر افزایش سیکلودکسترتین است. بر اساس نتایج بدست آمده با افزایش میزان سیکلودکسترتین از ۰ به ۵۰ درصد به دلیل افزایش گرانیروی محلول پلیمری، میانگین قطر نانوالیاف از ۲۴۱.۴ به ۶۱۱.۹ نانومتر افزایش یافته است.

جدول ۳: خصوصیات محلول پلیمری و نانوالیاف.

نمونه	گرانیروی (cp)	کشش سطحی (mN/m)	قطر (nm)
PAN13	۱۲۰۰	۳۸/۵	۲۴۱.۴ ± ۳۷.۸
PAN/βCD10	۱۲۴۳	۳۴/۹	۳۲۰.۱ ± ۳۶.۶
PAN/βCD50	۲۶۰۵	۳۷/۸	۶۱۱.۹ ± ۸۶.۷

برای اطمینان از حضور بتاسیکلودکسترتین در سطح نانوالیاف، از آزمون انعکاس کلی کاهیده (ATR) استفاده شد. با توجه به طیف بدست آمده از سطح صافی در شکل ۴، مشاهده می‌شود پیک‌های مشخصه بتاسیکلودکسترتین در سطح نانوالیاف در عدد موجی حدود  $1030$ ،  $1080$  و  $1158$  حضور دارند. بنابراین نظریه جدایی فاز سیکلودکسترتین از پلیمر زمینه (PAN) در حین الکتروریسی صحیح بوده و بخشی از سیکلودکسترتین‌ها به علت تفاوت در ماهیت آب‌دوستی با PAN، در حین عملیات الکتروریسی از پلیمر زمینه جدا شده و بر روی سطح نانوالیاف آمده‌اند.

تعیین غلظت نمک و تاثیر آن بر پیش‌بینی غلظت رنگزای باقی‌مانده در حمام نیز توسط اندازه‌گیری هدایت الکتریکی محلول‌های نمک با غلظت مشخص (۰.۰۰۱، ۰.۰۰۲، ۰.۰۰۳، ۰.۰۰۴، ۰.۰۰۵، ۰.۰۰۶، ۰.۰۰۷، ۰.۰۰۸ و  $0.009$  g/l) و تعیین هدایت الکتریکی آنها و رسم منحنی کالیبراسیون این داده‌ها انجام شد. pH محلول نیز که می‌تواند در تثبیت و آبکافت رنگزا موثر باشد، توسط سود در مرحله صاف کردن تنظیم گردید.

#### ۲-۲-۲- تهیه نانوالیاف

محلول‌های پلیمری با غلظت ۱۳ درصد وزنی PAN در حلال DMF حاوی ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ درصد وزنی بتاسیکلودکسترتین نسبت به وزن پلی‌اکریلونیتریل با هم‌زدن در سرعت ثابت و در دمای محیط به مدت دو ساعت، تهیه شد. محلول‌های تهیه شده به ترتیب PAN13، PAN/βCD10 و PAN/βCD50 نام‌گذاری شده است. برای تعیین گرانیروی محلول‌های پلیمری از ویسکومتر چرخشی استفاده شد. از هر محلول حدود ۹-۸ میلی‌لیتر داخل محفظه دستگاه ریخته و گرانیروی محلول (بر حسب واحد سانتی‌پواز) در سرعت‌های مختلف (بر حسب دور بر دقیقه) در دمای  $20 \pm 1$  °C تعیین شد. کشش سطحی محلول‌های پلیمری به وسیله دستگاه تسیومتر در دمای  $20$  °C به روش صفحه، اندازه‌گیری شد. فرآیند الکتروریسی محلول‌های فاقد سیکلودکسترتین (PAN13) و PAN/βCD10 در شرایط نرخ تغذیه  $0.3$  ml/h و ولتاژ ۱۵ kV و فاصله ریسندگی ۱۵ cm انجام شد. برای محلول PAN/βCD50، ریسندگی با نرخ تغذیه  $0.3$  ml/h، ولتاژ ۹ kV و فاصله ۱۵ cm انجام گرفت. جهت جمع‌آوری یکنواخت و مناسب نانوالیاف از جمع‌کننده سیلندری با قطر ۹ سانتی‌متر و سرعت چرخش ۷۵ rpm استفاده شد.

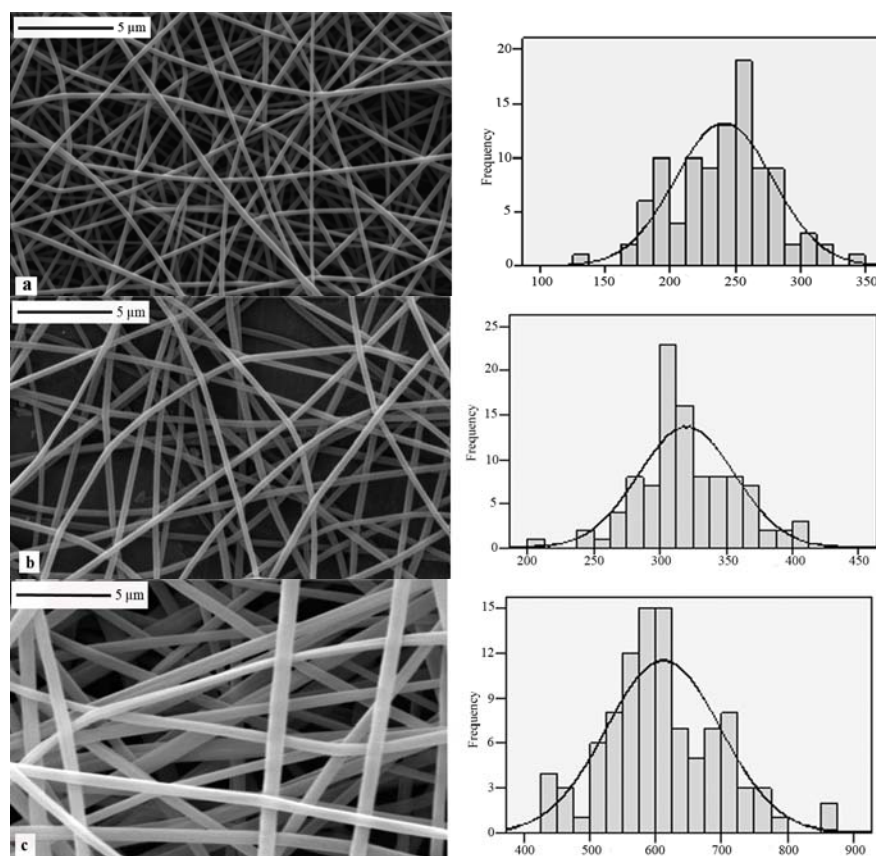
#### ۲-۲-۳- تصفیه

کارایی تصفیه نانوالیاف PAN13 و PAN/βCD از طریق اندازه‌گیری میزان جذب رنگزا توسط نانوالیاف طی آزمون غوطه‌وری نمونه در پساب رنگزای، در دمای محیط ارزیابی شد. نمونه با وزن تقریبی ۰.۰۱ g درون ۱۰ ml محلول پساب به مدت ۹۰ دقیقه غوطه‌ور گردید و سپس میزان جذب توسط دستگاه طیف‌سنج اندازه‌گیری شد.

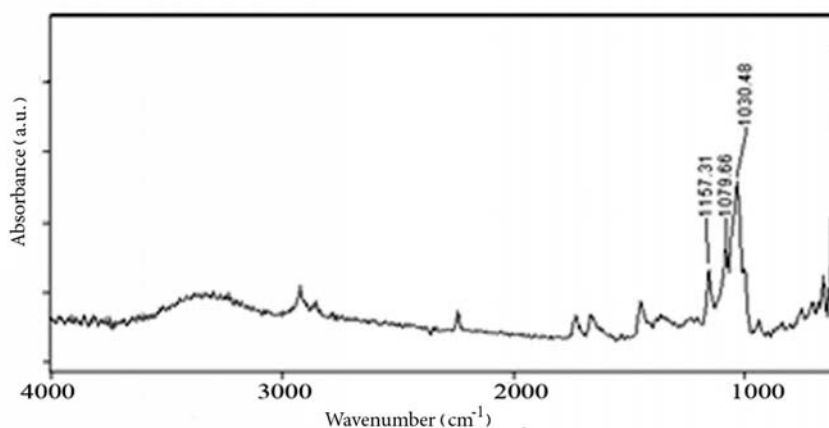
#### ۲-۲-۴- تعیین بازده رنگبری

به منظور تعیین بازده جذب رنگزا از پساب رنگزای، غلظت رنگزا در پساب قبل و پس از تصفیه محاسبه شد و درصد بازده رنگبری طبق رابطه ۱ محاسبه شد.

$$\text{درصد بازده رنگبری} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$



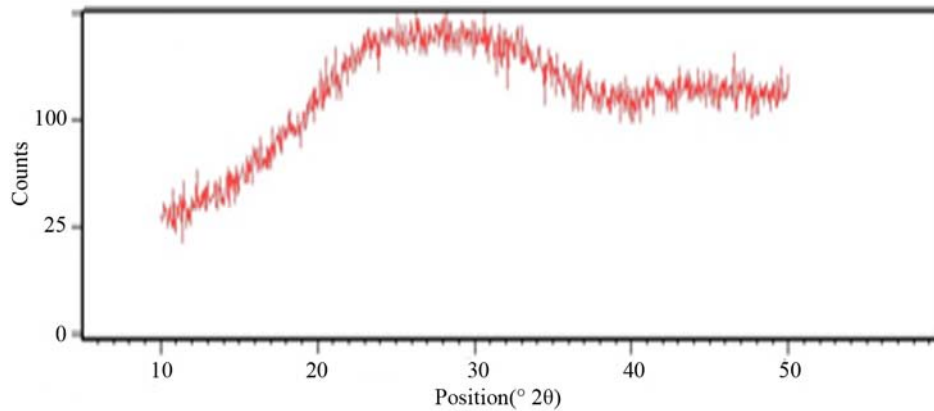
شکل ۳: تصویر SEM و نمودار توزیع قطر نانوالیاف a : PAN13 ، b : PAN/BCD10 و c : PAN/BCD50.



شکل ۴: طیف ATR از سطح لایه PAN/BCD50.

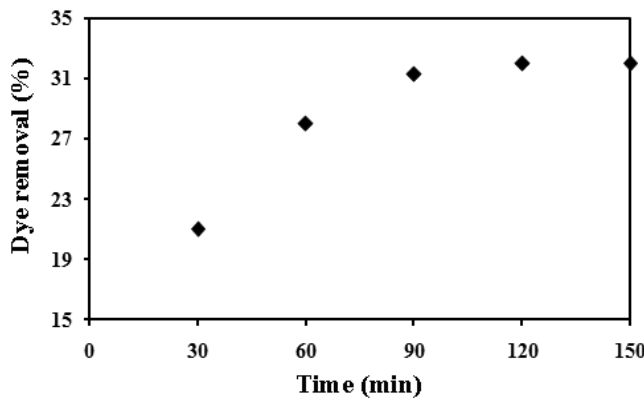
سیکلودکسترین‌ها تمایل دارند از فاز زمینه جدا شده و تشکیل ساختار بلوری قفس دهند، عدم وجود پیک‌های ساختار بلوری قفس اثبات می‌کند که سیکلودکسترین‌ها به صورت یکنواخت درون زمینه پلیمر پراکنده شده‌اند و حفره‌های هر مولکول سیکلودکسترین توسط مولکول همسایه بلوکه نشده است و برای تشکیل کمپلکس با مولکول‌های مهمان آزاد می‌باشد.

الگوی تفرق پرتو ایکس نمونه PAN/BCD50 در شکل ۵ نشان داده شده است. بتاسیکلودکسترین در زوایای ۲۱°، ۱۹.۵°، ۱۲.۵°، ۱۰.۵° ~ ۲۰° دارای ساختار بلوری قفس و در زوایای ۱۸°، ۱۱.۵° ~ ۲۰° دارای ساختار بلوری کانال می‌باشد [۱۶، ۱۵]. با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود هیچ پیک خاصی در این زوایا وجود ندارد و لذا می‌توان نتیجه گرفت میان حفره سیکلودکسترین و زنجیر پلیمری کمپلکس تشکیل نشده است. هم چنین به علت آنکه در حین الکتروریسی



شکل ۵: الگوی تفرق پرتو ایکس PAN/BCD.

رنگزای راکتیو از محلول پساب توسط نانوالیاف خالص بسیار ناچیز است، متعاقباً حضور و افزایش میزان سیکلودکسترین در نانوالیاف منجر به افزایش میزان رنگبری نانوالیاف شده است.



شکل ۶: اثر مدت زمان غوطه‌ور کردن نانوالیاف PAN/BCD50 بر بازده رنگبری رنگزای C.I. Reactive Blue 13.

### ۲-۳- مشخصات پساب رنگزای

به منظور تعیین مدت زمان بهینه غوطه‌وری نانوالیاف در پساب، نتایج حاصل از غوطه‌وری نانوالیاف PAN/BCD50 به مدت ۲.۵ ساعت برای محلول ۰.۲ g/l رنگزای راکتیو C.I. Reactive Blue 13 مورد بررسی قرار گرفت و میزان جذب در هر ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. نتایج حاصله در شکل ۶ مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد با افزایش مدت زمان غوطه‌وری نانوالیاف در محلول تا ۹۰ دقیقه، بازده رنگبری افزایش یافته است. اما پس از آن با افزایش بیشتر زمان تا ۲ ساعت، بازده رنگبری ثابت می‌ماند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حفره‌های سیکلودکسترین تا ۹۰ دقیقه ظرفیت جذب ملکول‌های رنگزا را داشته و از ۹۰ دقیقه به بعد اشباع شده‌اند و عملاً نمی‌توانند مولکول رنگزای بیشتری را در خود جای دهند.

با توجه به نتیجه حاصله در ادامه تحقیق، رنگبری توسط غوطه‌وری نانوالیاف در پساب‌های رنگزای به مدت ۹۰ دقیقه انجام و بازده رنگبری محاسبه شد. نتایج بدست آمده در جدول ۴ ارائه شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده، ملاحظه می‌شود، میزان رنگبری

جدول ۴: بازده رنگبری توسط نانوالیاف.

بازده رنگبری (%)			رنگزا / نمونه
C.I. Reactive Red 2	C.I. Reactive Blue 21	C.I. Reactive Blue 13	
۳.۴	۲۲.۵	۴.۷	PAN
۱۰	۲۸.۱	۸.۳	PAN/BCD10
۲۵	۴۹	۳۱	PAN/BCD50

نتایج نشان دهنده این امر است که با افزایش وزن نانوالیاف از ۰.۰۱ به ۰.۰۸ گرم، افزایش معناداری در بازده رنگبری (از ۴۹٪ به ۸۶٪) حاصل شده است، لیکن افزایش وزن بیش از این مقدار، تاثیر به سزایی در بازده رنگبری را نشان نداده است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق از نانوالیاف PAN و PAN عامل دار شده با بتاسیکلودکسترتین جهت رنگبری پساب رنگرزی به روش غوطه‌وری برای سه نوع متفاوت از رنگزاهای راکتیو (از نظر گروه عاملی) استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد نانوالیاف PAN از قابلیت بالایی جهت حذف رنگزا از پساب رنگرزی برخوردار نیست، لیکن نانوالیاف عامل دار شده در مدت زمان ۹۰ دقیقه قادر به رنگبری با بازده بسیار بالایی است. در سه گروه مختلف رنگزاهای راکتیو از نظر عاملی (گرم، سرد، وینیل سولفون)، بیشترین بازده برای رنگزای راکتیو گروه وینیل سولفون حاصل شده است و پس از آن رنگزای راکتیو گرم با یک اتم کلر قرار می‌گیرد و رنگزای راکتیو سرد (با دو اتم کلر) بازده کمتری را دارد. علت این امر را می‌توان به افزایش میزان آبکافت این رنگزاهای به ترتیب ذکر شده در محیط‌های مائی-قلیایی رنگرزی با رنگزاهای راکتیو نسبت داد. نتایج به دست آمده حاکی از افزایش قابل ملاحظه در جذب رنگزا و بازده رنگبری با افزایش جزئی وزن نانوالیاف عامل دار شده، بود. افزایش وزن نانوالیاف PAN/BCD50 از ۰.۰۱ به ۰.۰۸ گرم، منجر به افزایش ۷۶ درصدی بازده رنگبری گردید. بر اساس تحقیق انجام شده بالاترین بازده رنگبری برای رنگزای C.I. Reactive Blue 21 با غوطه‌ور ساختن ۰.۰۸ گرم نانوالیاف PAN/BCD50 به مدت ۹۰ دقیقه و به میزان ۸۶.۴٪ حاصل شد. به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که نانوالیاف PAN عامل دار شده با بتاسیکلودکسترتین از طریق جاگیری رنگزا در حفره سیکلودکسترتین و تشکیل کمپلکس در هم جای، قادر به رنگبری از پساب رنگزای راکتیو با بازده بالایی می‌باشند. مقایسه نتایج این تحقیق با تحقیق انجام شده توسط فروزمهر [۱۴] نشان می‌دهد کاربرد نانوالیاف PAN/BCD جهت رنگبری از پساب رنگزای راکتیو با استفاده از روش جداسازی استاتیکی در مقایسه با روش جداسازی دینامیکی، قادر به کسب بازده بالاتر می‌باشد.

اگرچه میزان افزایش بازده رنگبری نانوالیاف، با افزایش سیکلودکسترتین برای دو رنگزای C.I. Reactive Blue 13 و C.I. Reactive Red 2 بسیار بیشتر از رنگزای C.I. Reactive Blue 21 است، ولی نتایج نشان می‌دهد که بازده رنگبری نانوالیاف فاقد سیکلودکسترتین و حاوی مقادیر مختلف سیکلودکسترتین، برای رنگزای راکتیو C.I. Reactive Blue 21 به مقدار قابل توجهی بیش از دو رنگزای دیگر است. رنگزاهای C.I. Reactive Blue 13 و C.I. Reactive Blue 21 دو رنگزای راکتیو گرم با سامانه‌های متفاوتی از نظر واکنش هستند. اولی با سامانه منوکلوتری آزینیل و دومی راکتیو وینیل سولفونیل است. از آنجا که آبکافت رنگزاهای راکتیو منوکلوتری آزینیل نسبت به رنگزاهای وینیل سولفونیل بیشتر است، بنابراین علت بازده بیشتر رنگبری رنگزای C.I. Reactive Blue 21 را می‌توان به این امر نسبت داد.

با توجه به توضیحات ارائه شده، در مورد رنگزای راکتیو سرد (C.I. Reactive Red 2) به نظر می‌رسد به علت فعالیت بالاتر این رنگزاهای و احتمال آبکافت بیشتر آنها در محیط آبی و قلیایی، همچنین جذب فیزیکی رنگزا توسط سیکلودکسترتین که از نوع کمپلکس در هم جای می‌باشد و با توجه به ساختار شیمیایی رنگزا، تمایل به جذب کمتر و در نتیجه بازده رنگبری کمتری مشاهده شده است. براساس نتایج به دست آمده و با توجه به اینکه غوطه‌وری نانوالیاف PAN/BCD50 در مدت ۹۰ دقیقه، دارای بیشترین بازده رنگبری برای رنگزای C.I. Reactive Blue 21 بود، در ادامه تحقیق تاثیر نسبت وزن نانوالیاف به مایع در بازده رنگبری نیز مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۵ نتایج حاصل از اندازه‌گیری بازده رنگبری نانوالیاف با وزن‌های مختلف در حجم پساب ثابت را نشان می‌دهد.

جدول ۵: تاثیر مقدار نانوالیاف PAN/BCD50 در بازده رنگبری رنگزای C.I. Reactive Blue 21

وزن نانوالیاف (g)	بازده رنگبری (%)
۰.۰۱	۴۹
۰.۰۲	۵۱.۲۷
۰.۰۴	۶۹.۷
۰.۰۶	۸۱.۳
۰.۰۸	۸۶
۰.۱	۸۶.۴

#### ۵- مراجع

1. A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed, C. Teong Guan, Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes - A review. *Glob. Nest J.* 6(2004), 222-230.
2. A. Akbari, Principle of polymeric nanomembranes and nanofiltration process, Pendar Pars, 1386.
3. W. J. Lau, A. F. Ismail, Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control-a review. *Desalin.* 245(2009), 321-348.
4. A. Geethakarathi, B. R. Phanikumar, Industrial sludge based



- adsorbents/ industrial by products in the removal of reactive dyes- A review. *Int. J. Water Res. and Environ. Eng.* 3(2010), 1-9.
5. T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol.* 77(2001), 247-255.
  6. R. S. Barhate, S. Ramakrishna, Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials. *J. Membrane Sci.* 296(2007), 1-8.
  7. G. Crini, M. Morcellet, Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *J. Sep. Sci.* 25(2002), 789-813.
  8. E. M. M. Del Valle, Cyclodextrins and their uses: A review. *Process Biochem.* 39(2004), 1033-1046.
  9. T. Uyar, R. Havelund, Y. Nur, J. Hacıoğlu, F. Besenbacher, P. Kingshott, Molecular filters based on cyclodextrin functionalized electrospun fibers. *J. Membrane Sci.* 332(2009), 129-137.
  10. [www.Scienceinthebox.com/en\\_UK/glossary/cyclodextrin\\_en.html](http://www.Scienceinthebox.com/en_UK/glossary/cyclodextrin_en.html).
  11. T. Uyar, F. Besenbacher, Electrospinning of cyclodextrin functionalized polyethylene oxide (PEO) nanofibers. *Eur. Polym. J.* 45(2009), 1032-1037.
  12. T. Shibusawa, J. Okamoto, K. Abe, K. Sakata, Y. Ito, Inclusion of azo disperse dyes by cyclodextrins at dyeing temperature. *Dyes Pigm.* 36(1998), 79-91.
  13. S. Kaur, M. Kotaki, Z. Ma, R. Gopal, S. Ramakrishna, Oligosaccharide functionalized nanofibrous membrane. *Int. J. Nanosci.* 5(2006), 1-11.
  14. F. Foroozmehr, Feasibility study of application of cyclodextrin functionalized nanofiber to cellulosic dyeing wastewater purification, M.Sc Thesis, Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan Iran, 2011.
  15. U. Tamer, N. Yusuf, H. Jale, B. Felemming, Electrospinning of functional poly(methyl methacrylate) nanofibers containing cyclodextrin-methanol inclusion complexes. *Nanotechnology.* 20(2009), 1-10.
  16. T. Uyar, A. Balan, L. Toppare, F. Besenbacher, Electrospinning of cyclodextrin functionalized poly(methyl methacrylate) (PMMA). Nanofibers. *Polymer.* 50(2009), 475-480..