

## حذف ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی سنتز شده

خدیجه دیده‌بان<sup>۱\*</sup>، فاطمه کرمجانی<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، گروه شیمی دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۶۹۷۲-۱۹۳۹۵

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران، صندوق پستی: ۳۶۹۷۲-۱۹۳۹۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۶/۴

### چکیده

هدف از این تحقیق بررسی عملکرد نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی به عنوان جاذب، جهت حذف ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ از محلول‌های آبی می‌باشد. این نانوکامپوزیت‌ها از هیدروژل‌های پلی‌آکریل آمید (PAM) و پلی‌آکرلیک اسید (PAA) در حضور سدیم مونت موریلونیت به عنوان نانو پرکننده تهیه شدند. نانوکامپوزیت‌های به دست آمده توسط روش‌های دستگاهی FTIR، TGA، XRD و SEM مورد شناسایی قرار گرفتند. تاثیر عوامل مختلف از قبیل مقدار نانوکامپوزیت، pH محلول، زمان تماس و غلظت اولیه ماده رنگزا در فرآیند جذب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشینه ظرفیت جذب ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ در pH اسیدی، زمان تماس ۹۰ دقیقه و مقدار وزنی ۰.۰۵ گرم از نانوکامپوزیت حاصل شد که مقدار آن در نانوکامپوزیت‌های PAM، PAA و کوپلیمر (PAM-co-PAA) به ترتیب ۱۶۸،۶۳، ۱۰۸،۲۲ و ۱۲۸،۹ میلی‌گرم بر گرم بر گرم جاذب بود. داده‌های آزمایشگاهی با ایزوترم‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ تطبیق داده شدند و نتایج حاصل با مدل فروندلیچ مطابقت بهتری داشتند. مطالعات سینتیکی نشان داد که فرآیند جذب ماده رنگزا از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند.

واژه‌های کلیدی: حذف ماده رنگزا، مستقیم قرمز ۳۱، نانوکامپوزیت، هیدروژل، مونت موریلونیت.

## Removal of Direct Red 31 Dye from Aqueous Solutions Using Synthesized Nanocomposites Hydrogel

Kh. Didehban\*, F. Kermajani

Department of chemistry, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-36972, Tehran, Iran

Received: 07-05-2018

Accepted: 21-01-2019

Available online: 26-08-2019

### Abstract

The aim of this study was to investigate the performance of nanocomposites hydrogel as adsorbents for removal of Direct Red 31 dye from aqueous solutions. Here, these nanocomposites were prepared from polyacrylamide (PAM) and polyacrylic acid (PAA) hydrogels in the presence of sodium montmorillonite as nanofiller. The resulting nanocomposites were well characterized by FTIR, TGA, XRD and SEM analysis. The effect of various operation factors such as nanocomposite dosage, solution pH, contact time and initial dye concentration on the adsorption process was studied. The results showed that the maximum adsorption capacity ( $q_{max}$ ) of Direct Red 31 was obtained in acidic pH, contact time 90 min and adsorbent dosage 0.05 g which was 168.63, 108.22 and 128.9 mg/g in PAM, PAA and (PAM-co-PAA) nanocomposites respectively. The experimental data were fitted into Langmuir and Freundlich adsorption isotherms and it was found that data fitted well with Freundlich model. Kinetic studies showed that dye adsorption process followed the pseudo-second-order kinetic model. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 119-130©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Removal of dye, Direct Red 31, Nanocomposite, Hydrogel, Montmorillonite.

## ۱- مقدمه

مواد رنگزای مصنوعی یکی از مشکلات اساسی محیط زیست هستند زیرا این ترکیبات در اثر تجزیه به مواد سمی تبدیل می‌شوند. مواد رنگزا به طور گسترده در صنایع نساجی، چرم، کاغذ، پلاستیک، دارویی و بهداشتی و صنایع دیگر به کار می‌روند [۱]. تخلیه پساب‌های رنگی به فاضلاب سبب ایجاد خسارت‌های جدی به اکوسیستم طبیعی می‌گردد، بنابراین حذف این مواد رنگزا بسیار مورد توجه می‌باشد. مواد رنگزا و استخلاف‌های آنها (به عنوان مثال، آمین‌های آروماتیک) پایدار بوده و به سختی در شرایط طبیعی تخریب می‌شوند و در نتیجه باعث ایجاد حساسیت، جهش‌های نامطلوب و حتی سرطان می‌شوند [۲]. مواد رنگزا نه تنها محیط زیست را آلوده کرده بلکه از طریق زنجیره غذایی منجر به افزایش غلظت مواد سمی در بافت‌های طبیعی می‌شوند [۳]. به منظور جلوگیری از این خطرات بالقوه، تصفیه فاضلاب‌های مملو از مواد رنگزا قبل از ورود به محیط زیست بسیار ضروری می‌باشد. در حال حاضر روش‌های متعددی برای حذف مواد رنگزا از فاضلاب وجود دارد که عبارتند از: جذب سطحی، انعقاد، اکسایش شیمیایی، تصفیه الکتروشیمیایی و تصفیه زیستی [۴-۶]. در بین این روش‌ها، جذب سطحی به دلیل هزینه‌های پایین و عملکرد آسانی که برای حذف مواد رنگزا دارد، به عنوان یک روش بسیار عالی شناخته شده است [۷-۹].

اخیرا هیدروژل‌های پلیمری به عنوان جاذب‌های کارآمد برای حذف مواد رنگزا از محلول‌های آبی مورد توجه قرار گرفته‌اند زیرا که با اختیار داشتن گروه‌های عاملی یونی می‌توانند مواد رنگزا را جذب کرده و به دام بیندازند [۱۰، ۱۱]. هیدروژل‌های پلیمری، پلیمرهای آب‌دوست شبکه‌ای با ساختار حفره‌ای بوده که قادر به تورم در محیط‌های آبی می‌باشند. اکثر جاذب‌های هیدروژلی پلیمری دارای یک مشکل عمده می‌باشند که مربوط به هزینه‌های بالایی است که قابلیت استفاده مجدد آنها به دلیل مقاومت مکانیکی ضعیف محدود می‌کند [۱۲]. به منظور بهبود استحکام مکانیکی و طول عمر این جاذب‌ها، از مواد معدنی نانو در قالب نانوکامپوزیت‌ها [۱۳، ۱۴] و هیدروژل‌های ترکیبی [۱۵] می‌توان استفاده کرد که به دلیل اثر هم‌افزایی قوی بین پرکننده‌های نانو و بستر پلیمری موجب بهبود خواص مکانیکی و حرارتی هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی در مقایسه با هیدروژل‌های پلیمری خالص می‌شود. نانوکامپوزیت‌ها جز جاذب‌های بالقوه برای حذف مواد رنگزای سمی از محلول‌های آبی در نظر گرفته شده‌اند [۱۶، ۱۷]. از میان مواد معدنی، خاک رس به علت فراوانی، هزینه پایین و غیرسمی بودن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی متعددی مانند نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید با بنتونیت و مونت موریلونیت، نانوکامپوزیت اسید پلی‌آکرلیک و یا پلی-N- (ایزوپروپیل آکریل آمید) با انواع خاک رس تهیه شد. سپس خواص مکانیکی و رفتار تورمی آنها مورد مطالعه قرار گرفت

[۱۸-۲۲].

ماده رنگزای آنیونی مستقیم قرمز ۳۱ جهت رنگرزی الیاف ابریشم مصنوعی، پنبه و نایلون بکار برده می‌شود و به صورت گسترده در صنایع نساجی و فرش کاربرد دارد. این ماده رنگزا دارای گروه آزو می‌باشد که بسیار مقاوم بوده و زیست تخریب پذیر نمی‌باشد، بنابراین در محیط زیست تجمع یافته و موجب بروز مشکلات مختلف زیست محیطی می‌شود از این رو حذف این آلاینده رنگی بسیار ضروری می‌باشد. تحقیقات کمی جهت حذف این آلاینده رنگی صورت گرفته است، از میان مطالعات انجام شده می‌توان به حذف ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ از محلول‌های آبی توسط پوسته برنج اشاره کرد که توسط سفا<sup>۱</sup> و باتی<sup>۲</sup> انجام شد که در آن مطالعات ترمودینامیکی و سینتیکی حذف ماده رنگزا نیز مورد بررسی و توجه بوده است [۲۳]. محمودی و همکارانش نانوذرات فریت روی را با ماده فعال سطح استیل تری متیل آمونیم بروماید اصلاح کردند و برای حذف مواد رنگزای مستقیم قرمز ۲۳ و مستقیم قرمز ۳۱ استفاده نمودند [۲۴]. احمد خانی و همکارانش از آلجینات اصلاح شده برای حذف این آلاینده رنگی استفاده کرده‌اند [۲۵]. استفاده از کربن فعال برای حذف ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ در سال ۲۰۱۱ توسط محمودی و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت [۲۶]. با این حال گزارشی مبنی بر استفاده نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی جهت حذف ماده رنگزای آنیونی مستقیم قرمز ۳۱ منتشر نشده است.

هدف از پژوهش سنتز نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی به عنوان جاذب‌های موثر و جدید در حذف ماده رنگزای آنیونی مستقیم قرمز ۳۱ از محلول‌های آبی می‌باشد. این نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از سدیم مونت موریلونیت و پلیمرهای آکرلیک اسید و آکریل آمید در حضور عامل شبکه کننده با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی تهیه شدند. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده توسط آنالیزهای FT-IR، XRD، SEM و TGA شناسایی شده و سپس فرآیند جذب ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد لازم

مونومرهای آکریل آمید و اسید آکرلیک، N,N - متیلن بیس آکریل آمید به عنوان عامل شبکه دهنده، پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر، N', N, N - تری متیلن اتیلن دی‌آمین (TEMED) به عنوان کاتالیزور، اسید هیدروکلریک و هیدروکسید سدیم از شرکت مرک تهیه گردیدند. سدیم مونت موریلونیت از شرکت آلفا ایسر و ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ از شرکت وین کم (Win-Chem) تهیه گردید.

1- Sefa

2- Bhatti

## ۲-۲- دستگاه‌های مورد نیاز

محلول ماده رنگزا با غلظت ثابت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به مدت ۱۵۰ دقیقه، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد با pHهای مختلف مورد آزمایش قرار گرفت و برای بررسی اثر مقدار جاذب مقادیر متفاوتی از هر جاذب (۰,۰۵، ۰,۰۸، ۰,۱، ۰,۲، ۰,۴ و ۰,۶ گرم)، با محلول ماده رنگزا با غلظت ثابت (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و حجم ثابت (۵۰ میلی‌لیتر) و با pH بهینه به مدت ۱۵۰ دقیقه در شیکر با سرعت ۱۵۰ rpm هم‌زده شد و بعد از این مدت، جذب هر یک توسط دستگاه طیف‌سنج رصد شد. برای بررسی اثر غلظت ماده رنگزا مقادیر مختلفی از محلول آن با غلظت‌های ۰,۲۵، ۰,۵، ۰,۷۵، ۱,۰، ۱,۵ میلی‌گرم بر لیتر به کار گرفته شد. میزان ظرفیت جذب ماده رنگزا برای هر یک از جاذب‌های سنتز شده با کمک رابطه ۱ محاسبه گردید.

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

که در این رابطه  $C_i$  غلظت اولیه ماده رنگزا در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده رنگزا در محلول (میلی‌گرم بر لیتر)،  $q_e$  ظرفیت تعادلی جذب (میلی‌گرم جذب شونده بر گرم جاذب)  $m$  وزن خشک جاذب (گرم) و  $V$  حجم محلول (لیتر) می‌باشد.

## ۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی خصوصیات نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی سنتز شده  
به منظور بررسی گروه‌های عاملی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده از آزمون FT-IR استفاده شد. در طیف مربوط به مونت موریلونیت (شکل ۱a) پیک‌های موجود در ۳۴۴۶ و ۱۶۴۵  $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی گروه OH خاک رس است. در این طیف ارتعاش کششی گروه Si-O به شکل پیک قوی در ۱۰۴۵  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. در طیف نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید (شکل ۱b) ارتعاش کششی گروه کربونیل آمید در ۱۶۶۲  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. پیک جذبی در ناحیه ۳۴۱۵  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{NH}_2$  می‌باشد، همچنین یک پیک جذبی در ناحیه ۲۹۳۱  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی CH- در زنجیر اصلی پلیمر می‌باشد. پیک جذبی در ناحیه ۱۴۵۲  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-N می‌باشد. ارتعاش کششی گروه Si-O نانوکامپوزیت با کاهش شدت نسبت به پیک متناظر در خاک رس در ناحیه ۱۰۴۵ ظاهر شده است. در طیف نانوکامپوزیت پلی‌آکرلیک اسید (شکل ۱c) پیک جذبی در ناحیه ۱۷۱۴  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربونیل اسید آکرلیک است. پیک ظاهر شده در ۱۱۷۲  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های CO-O می‌باشد و ارتعاش کششی گروه Si-O نانوکامپوزیت با کاهش شدت نسبت به پیک متناظر در خاک رس در ناحیه ۱۰۴۷  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده است. در منحنی مربوط به نانوکامپوزیت کوپلیمر (پلی‌آکریل آمید-پلی‌آکرلیک اسید) (شکل ۱d)، پیک مربوط به N-H گروه‌های

ساختار نمونه‌های سنتز شده توسط روش پراش پرتو ایکس ( Shimadzu XRD 2000) و طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR) بررسی شدند. آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) برای بررسی پایداری حرارتی نمونه‌ها توسط آنالیزور STA-1500 انجام شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل AIS 2100 برای بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی سنتز شده به کار رفته است. غلظت ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ توسط طیف‌سنج مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مدل sentry-20 در طول موج بیشینه ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ۵۲۳ نانومتر اندازه‌گیری شده است.

## ۳-۲- روش سنتز نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی

۳-۲-۱- سنتز نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌آکریل آمید  
۰,۲ گرم از نانو رس (مونت موریلونیت) به ۱۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس ۲ گرم آکریل آمید به محلول اضافه گردید و به مدت دو تا سه ساعت هم زده شد. در این مدت ۰,۰۶ گرم عامل شبکه‌کننده به ۳ میلی‌لیتر آب دیونیزه ۰,۱ گرم از آغازگر پتاسیم پرسولفات به محلول عامل شبکه‌کننده اضافه و پس از حل شدن کامل به محلول آکریل آمید و مونت موریلونیت اضافه گردید و در نهایت پس از ۲ تا ۳ دقیقه کاتالیزور (TEMED) به اندازه ۵۰  $\mu\text{l}$  به محلول افزوده شد. سپس مخلوط واکنش تحت تقطیر برگشتی قرار گرفته و دما به تدریج افزایش یافت تا در دمای ۵۸ °C نانوکامپوزیت تشکیل گردید. برای اطمینان از کامل شدن واکنش به مدت ۲ ساعت ادامه یافت. پس از پایان واکنش محصول به دست آمده خالص‌سازی و خشک گردید.

## ۳-۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌آکرلیک اسید

ابتدا ۰,۲ گرم از مونت موریلونیت به ۱۳ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. سپس ۲ میلی‌لیتر اسید آکرلیک به محلول اضافه شد. و به مدت ۲ ساعت دیگر هم‌زده شد. بقیه مراحل مانند بخش ۳-۲-۱ دنبال گردید.

## ۳-۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت کوپلیمر (پلی‌آکریل آمید

- پلی‌آکرلیک اسید)

ابتدا ۰,۲ گرم از مونت موریلونیت به ۱۷ میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. سپس (۱ گرم از آکریل آمید و ۱ میلی‌لیتر از اسید آکرلیک) به مخلوط واکنش اضافه و به مدت ۲ ساعت هم زده می‌شود تا کاملاً حل شود. بقیه مراحل مانند بخش ۳-۲-۱ دنبال گردید.

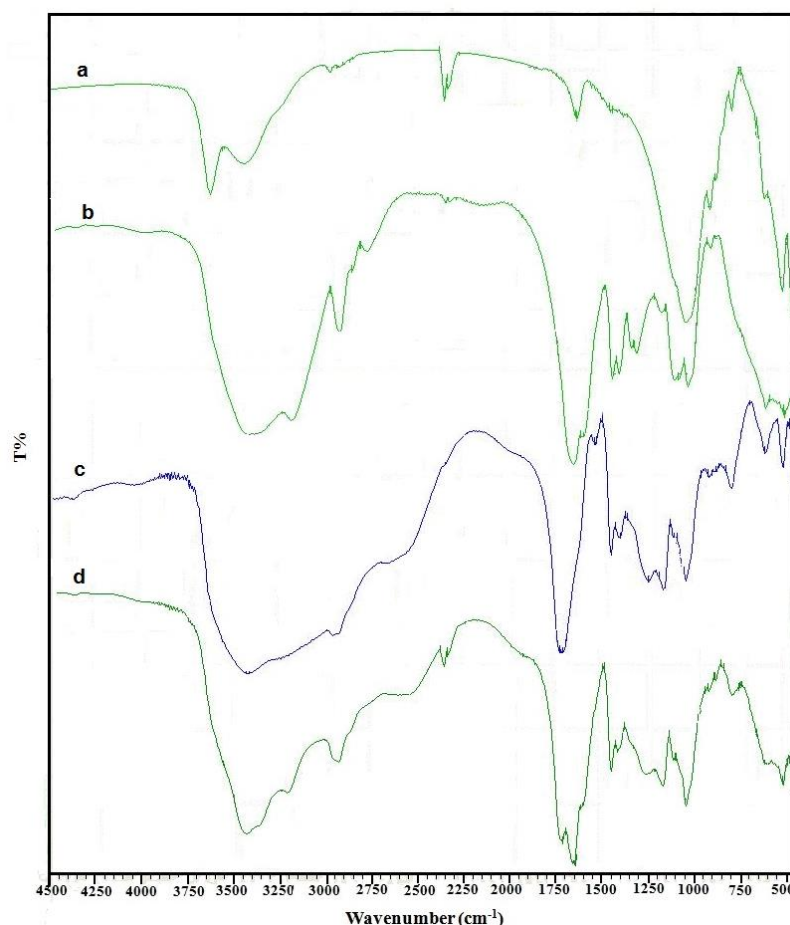
## ۴-۲- آزمایشات جذب

برای تعیین مقدار pH بهینه ۰,۱ گرم از هر جاذب با ۵۰ میلی‌لیتر از

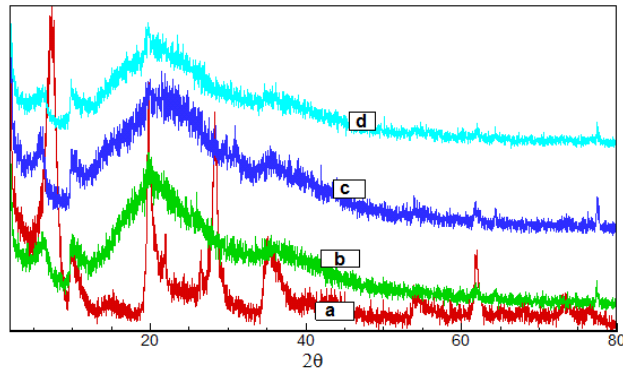
صفحات را نشان می‌دهد. با استفاده از قانون براگ ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ) از روی  $\theta$  فاصله  $d$  محاسبه می‌شود. هر چه که پیک به سمت  $\theta$  پایین‌تر و کوچک‌تر جابجا شود، نشان‌دهنده افزایش فاصله لایه‌ها و نفوذ پلیمر به داخل صفحات خاک رس است. طیف مونت موریلونیت دارای پیک شاخصی در  $2\theta=7,109$  و  $d=12/43A^0$  می‌باشد، که  $d$  فاصله بین صفحات خاک رس را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲b دیده می‌شود، با تهیه نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید پیک مربوطه در سدیم مونت موریلونیت به سمت زوایای  $2\theta$  کوچک‌تر منتقل شد ( $2\theta=2,2$ ) و در نتیجه فاصله بین صفحات به  $A^0$   $d=39,29$  افزایش یافت که صفحات به اندازه  $2,68$  نانومتر باز شده است. در طیف نانوکامپوزیت پلی‌آکرلیک اسید، با ورود پلیمر به داخل صفحات بین لایه‌ای پیک مربوطه به  $2\theta=2$  منتقل و باعث باز شدن صفحات و افزایش فاصله به مقدار  $d=34,4 A^0$  گردید. در این سنتز فاصله صفحات  $2,2$  نانومتر تخمین زده شده است. نانوکامپوزیت کوپلیمر (پلی‌آکریل آمید- پلی‌آکرلیک اسید)، فاصله صفحات به میزان  $d=30,4 A^0$  افزایش یافت که در این سنتز فاصله صفحات به  $1,8$  نانومتر رسید.

آمیدی در ناحیه  $1645 cm^{-1}$  و پیک جذبی مربوط به C-N در ناحیه  $2933 cm^{-1}$  و پیک جذبی مربوط به C-H در ناحیه  $1716 cm^{-1}$  ظاهر شدند. با توجه به تغییرات مشاهده شده در ارتعاش‌های جذبی گروه OH و گروه Si-O مونت موریلونیت در طیف نانوکامپوزیت‌ها به نظر می‌رسد، برهم‌کنش‌های قوی بین زنجیرهای پلیمر و سطح خاک رس مونت موریلونیت حاصل شده باشد.

برای بررسی ساختار نانوکامپوزیت‌ها و میزان پخش‌شدگی سدیم مونت موریلونیت در بسترهای هیدروژل‌های پلیمری از طیف‌های XRD استفاده شد. عمومی‌ترین روشی که برای تجزیه و تحلیل سیلیکات‌های لایه‌ای (مونت موریلونیت) استفاده می‌شود، پراش پرتو X است که فاصله بین صفحات و لایه‌های خاک رس (d-Spacing) را تعیین می‌کند. در این روش، طیف‌های پرتو X شامل پیک‌هایی می‌باشد که همان انعکاس لایه‌های سیلیکاتی بوده که به صورت  $d001$  ,  $d010d002$  و غیره شناخته می‌شوند. اولین پیک با کمترین زاویه،  $d001$  نامیده می‌شود که همان d-Spacing است که فاصله بین



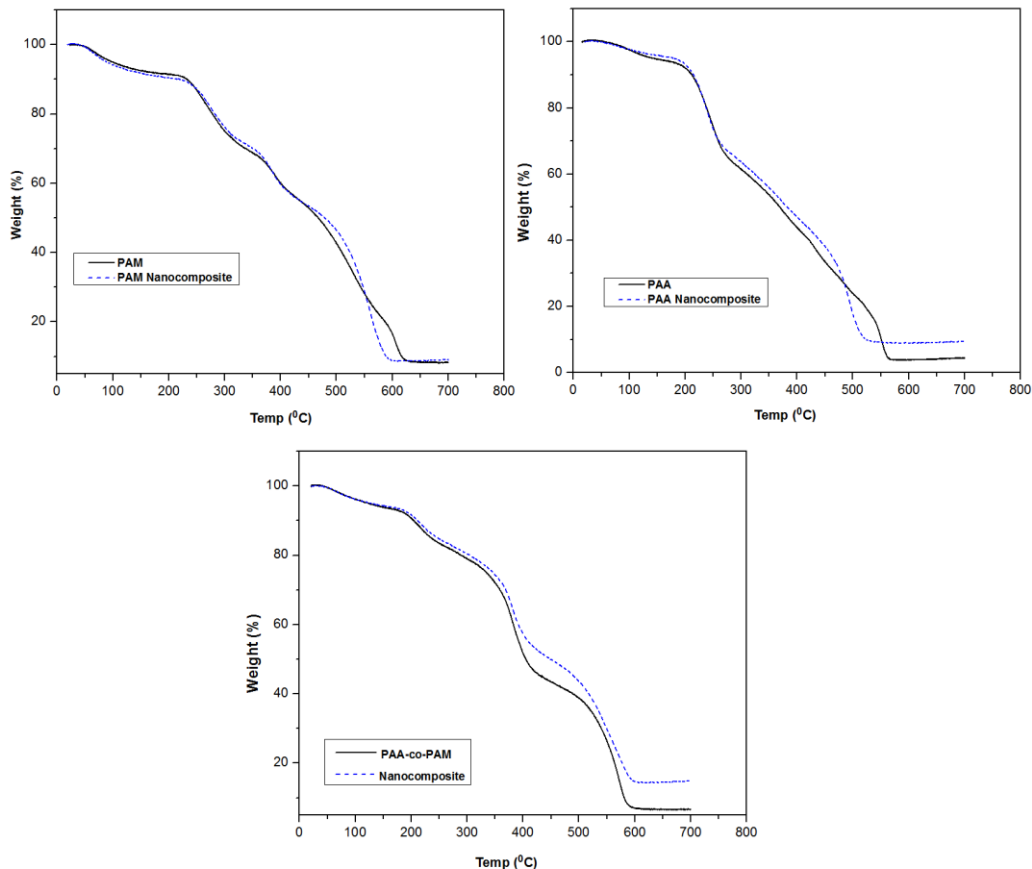
شکل ۱: طیف‌های FT-IR (a) مونت موریلونیت، (b) نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید، (c) نانوکامپوزیت پلی‌آکرلیک اسید و (d) نانوکامپوزیت کوپلیمر (پلی‌آکریل آمید- پلی‌آکرلیک اسید).



شکل ۲: طیف‌های XRD (a) مونت موریلونیت، (b) نانوکامپوزیت پلی‌آکرلیک اسید، (c) نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید و (d) نانوکامپوزیت کوپلیمر (پلی‌آکریل آمید-پلی‌آکرلیک اسید).

به ترتیب  $369^{\circ}\text{C}$  و  $383^{\circ}\text{C}$  برای کوپلیمر (آکریل آمید-اسید آکرلیک) و نانوکامپوزیت کوپلیمر (پلی‌آکریل آمید-پلی‌آکرلیک اسید) به ترتیب  $406^{\circ}\text{C}$  و  $448^{\circ}\text{C}$  می‌باشند. جابجایی دمایی تخریب به دماهای بالاتر مربوط به وجود سیلیکات‌های لایه ای خاک رس است. از طرفی مشاهده شده است که به علت ارتباط مولکولی پلیمر و گروه‌های شیمیایی موجود در لایه‌های سیلیکاتی سازوکار تخریب حرارتی در پلیمر تغییر می‌یابد [۲۷].

بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از روش TGA انجام شد. شکل ۳ نمودار TGA نمونه‌ها را نشان می‌دهد. بررسی نمودارها نشان می‌دهد که دمای تخریب پلیمرها در نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با پلیمرهای خالص به دماهای بالاتر جابجا شده‌اند. به عنوان مثال دماهای تخریب در  $50\%$  وزنی برای پلی‌آکریل آمید و نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید به ترتیب  $466^{\circ}\text{C}$  و  $478^{\circ}\text{C}$  و برای پلی‌آکرلیک اسید و نانوکامپوزیت پلی‌آکرلیک اسید



شکل ۳: منحنی‌های TGA هیدروژل‌ها و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی.

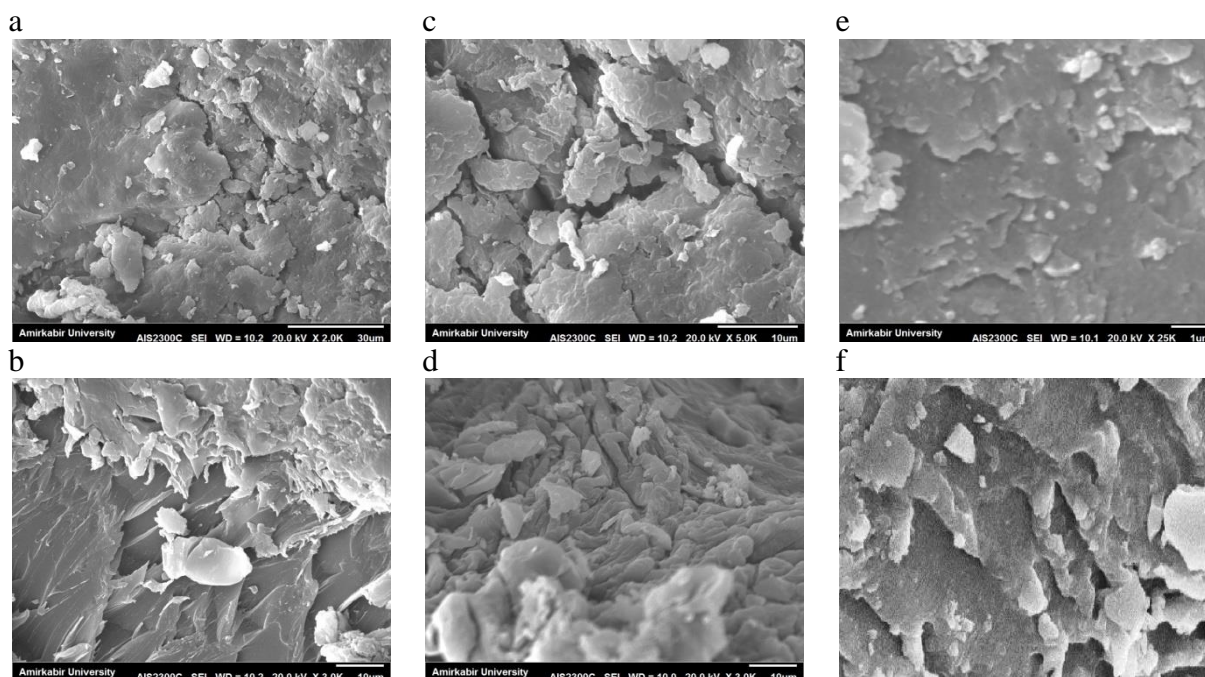
نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود با افزایش pH، مقدار ماده رنگزای جذب شده بر روی نانوکامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد. pH بهینه برای نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید ۲، برای نانوکامپوزیت پلی آکرلیک اسید و نانوکامپوزیت کو پلیمر (پلی آکریل آمید - پلی آکرلیک اسید) ۱ است. در محیط‌های اسیدی گروه‌های عاملی نانوکامپوزیت‌ها، پروتونه شده و سبب ایجاد بارهای مثبت در سطح این نانوکامپوزیت‌ها می‌گردد، در نتیجه پیوند الکترواستاتیک بین نانوکامپوزیت‌ها و ماده رنگزا با بار منفی منجر به افزایش جذب ماده رنگزا در سطح لایه‌های جذب می‌شود.

تصاویر SEM برای بررسی ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌های پلی آکریل آمید، پلی آکرلیک اسید و کوپلیمر (پلی آکریل آمید - پلی آکرلیک اسید) قبل و پس از جذب ماده رنگزا به کار رفت (شکل ۴). همان‌طور که در شکل‌ها دیده می‌شود ریخت‌شناسی سطح نانوکامپوزیت‌ها بعد از جذب ماده رنگزا کاملاً تغییر کرده است و نانوکامپوزیت‌ها زبرتر و چروکیده‌تر شدند.

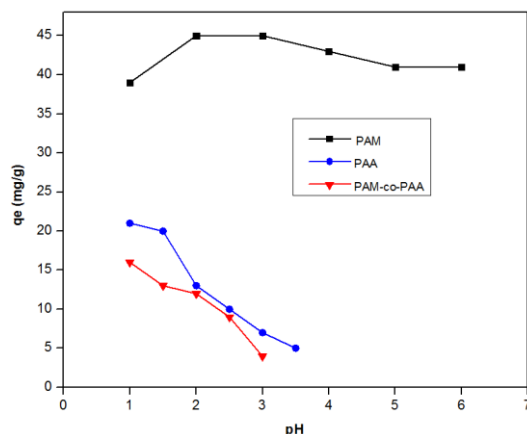
### ۲-۳- بررسی اثر پارامترهای مختلف در حذف ماده رنگزا

#### ۲-۳-۱- اثر pH محلول

اثر pH در مقدار جذب ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ بر روی



شکل ۴: مقایسه تصاویر SEM نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید، (a) نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید، (b) نانوکامپوزیت پلی آکریل آمید جذب ماده رنگزا، (c) نانوکامپوزیت پلی آکرلیک اسید، (d) نانوکامپوزیت پلی آکرلیک اسید جذب رنگ، (e) نانوکامپوزیت کوپلیمر (آکریل آمید - آکرلیک اسید)، (f) با نانوکامپوزیت کو پلیمر (آکریل آمید - آکرلیک اسید) جذب ماده رنگزا.



شکل ۵: اثر pH بر روی جذب ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ توسط نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی.

## ۳-۲-۲- اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر مقدار جاذب مقادیر متفاوتی از هر جاذب (۰,۰۵، ۰,۰۸، ۰,۱، ۰,۴، ۰,۶ و گرم) در محلول ماده رنگزا با غلظت ثابت (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) و حجم ثابت (۵۰ میلی‌لیتر) و با pH بهینه هم‌زده شدند. براساس نتایج به دست آمده از شکل ۶، مشخص شد که با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد که می‌تواند مربوط به افزایش مکان‌های فعال جاذب‌ها نسبت به مولکول‌های مواد رنگزا باشد که باعث غیراشباع شدن مکان‌های فعال جاذب‌ها می‌شود.

## ۳-۲-۳- اثر مقدار غلظت ماده رنگزا و بررسی ایزوترم‌های جذب

برای بررسی اثر غلظت ماده رنگزا بر میزان ظرفیت جذب، غلظت‌های متفاوتی از ماده رنگزا (۲۵ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) انتخاب گردید (شکل ۷a). همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود با افزایش غلظت ماده رنگزا ظرفیت جذب نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی افزایش می‌یابد که این می‌تواند ناشی از افزایش نیروی محرکه برای جذب بیشتر ماده رنگزا باشد. برای توصیف رفتار جاذب، به وجود یک رابطه بین مقدار جذب شونده و سطح جاذب نیاز است. این رابطه‌های کمی معمولاً به صورت ایزوترم‌های جذبی بیان می‌شوند. به منظور بررسی الگوی جذب، رابطه‌ها و ایزوترم‌های مختلفی وجود دارد که مهم‌ترین آنها ایزوترم‌های لانگمویر (رابطه ۲) و فروندلیچ (رابطه ۳) می‌باشد که در این مطالعه نتایج تجربی با رابطه‌های مذکور، مورد بررسی قرار گرفت.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2)$$

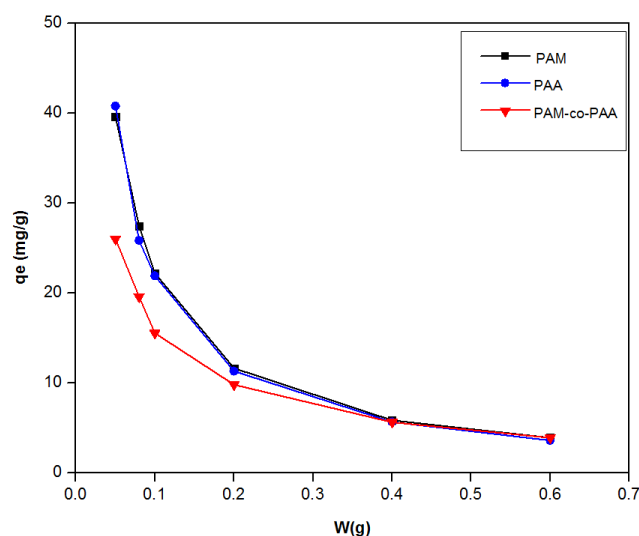
که در آن  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی ماده رنگزا بر روی جاذب (mg/g)،  $C_e$  غلظت تعادلی ماده رنگزا در محلول (mg/L)،  $q_m$  بیشینه ظرفیت جذب ماده جاذب مورد نظر و  $K_L$  ثابت لانگمویر (L/mg) می‌باشد.

$$\text{Log}q_e = \frac{1}{n} \text{Log}C_e + \text{Log}K_F \quad (3)$$

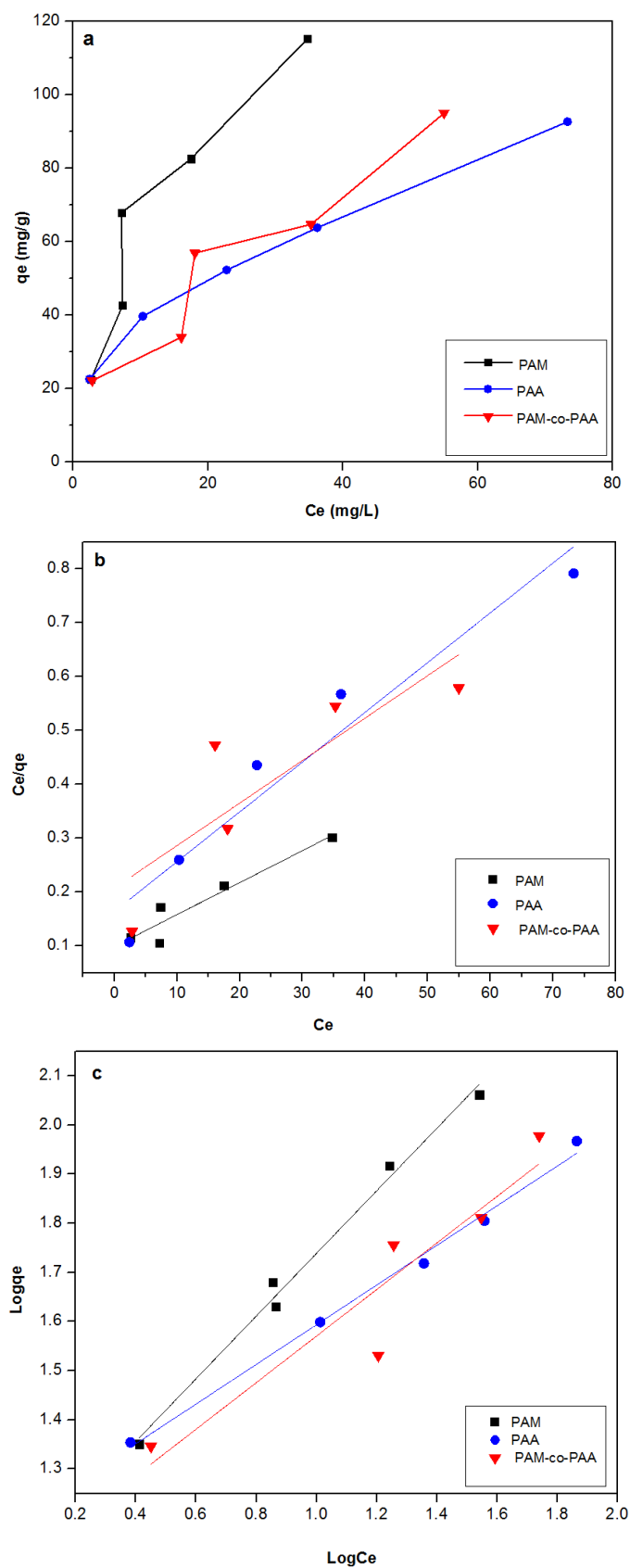
که در آن  $K_F$  ثابت فروندلیچ (L/mg) و  $n$  عامل ناهمگنی می‌باشد.  $1/n$  شدت جذب و  $K_F$  ظرفیت جذب می‌باشد مقادیر  $K_F$  بالا نشان‌دهنده مقادیر بالای جذب است و اگر مقدار تجربی  $1/n$ ، بین ۰,۱ تا ۱ قرار گیرد، بیانگر جذب مطلوب می‌باشد. منحنی‌های تطابق یافته با مدل‌های خطی لانگمویر و فروندلیچ در شکل ۷ (b, c) نشان داده شده است. با توجه به ایزوترم‌های خطی لانگمویر و فروندلیچ و بررسی ضریب همبستگی  $R^2$  مشخص می‌شود که جذب مورد مطالعه بیشتر از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کند، پس جذب باید به صورت چندلایه و ناهمگن باشد. مدل لانگمویر برخلاف مدل فروندلیچ جذب تک‌لایه‌ای داشته و فرآیند جذب در مکان‌های فعال همگن انجام می‌شود. مقادیر مربوط به پارامترهای این دو ایزوترم در جدول ۱ آورده شده است. به منظور بررسی میزان مطلوبیت فرآیند جذب از ثابت بدون واحد  $RL$  که عامل جداسازی و از مشخصه‌های تعادلی است، استفاده می‌کنند (رابطه ۴).

$$RL = 1/(1 + K_L C_0) \quad (4)$$

هنگامی که  $RL$  بین صفر و یک باشد، فرآیند جذب مطلوب، زمانی که  $RL$  صفر باشد، فرآیند جذب برگشت‌ناپذیر است. اگر  $RL$  یک باشد، خطی و هنگامی که  $RL$  بزرگ‌تر از یک باشد، فرآیند جذب، نامطلوب می‌باشد.



شکل ۶: اثر مقدار جاذب در حذف ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ توسط نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی.



شکل ۷: اثر غلظت بر روی جذب ماده رنگرزی مستقیم قرمز ۳۱ توسط (a) جاذب‌های نانوکامپوزیتی، ایزوترم‌های جذبی (b) لانگمویر و (c) فروندلیچ.



جدول ۱: مشخصه‌های مربوط به مدل‌های لانگمیر و فروندلیچ.

جاذب	ایزوترم لانگمیر				ایزوترم فروندلیچ		
	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (mg <sup>1-(1/n)</sup> L <sup>1/n</sup> )/g	$1/n$	$R^2$
نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید	۱۶۸,۶۳	۰,۰۵۹۹	۰,۴۰	۰,۸۸۲۵	۱۲,۶۳	۰,۶۳۷	۰,۹۸۷
نانوکامپوزیت پلی‌آکرلیک اسید	۱۰۸,۲۲	۰,۰۵۶۳	۰,۴۱۵	۰,۹۱۸۴	۱۵,۴۹	۰,۴۰۳	۰,۹۹۲
نانوکامپوزیت کوپلیمر	۱۲۸,۹۰	۰,۰۳۷۴	۰,۵۱۶	۰,۶۳۳۶	۱۲,۴۹	۰,۴۷۳	۰,۸۴۹

$q_t$ ، مقدار ماده رنگزای جذب شده در زمان  $t$  (mg/g) و  $K_1$  ثابت تعادلی سرعت سینتیکی درجه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) می‌باشد.

مدل سینتیکی شبه درجه دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت بوده و جذب سطحی را کنترل می‌کند. بنابراین سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است. شکل خطی مدل سینتیکی شبه درجه دوم به صورت رابطه ۶ بیان می‌شود.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۶)$$

که در آن  $K_2$  ثابت تعادلی سرعت سینتیکی درجه دوم (g/mg.min) می‌باشد. پارامترهای  $q_e$  و  $q_t$  در بخش ۳-۲-۴ توضیح داده شدند. در شکل ۸ (b و c) منحنی‌های مربوط به مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم ارائه شده است. مقادیر پارامترهای سینتیکی جذب مواد رنگزا بر روی جاذب‌های مربوطه نیز در جدول ۲ نمایش داده شده است. با مقایسه ضرایب همبستگی رابطه‌های بالا مشخص می‌شود که فرآیند جذب سطحی ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ بر روی جاذب‌ها با مدل سینتیکی شبه درجه دوم مطابقت بهتری دارد، علاوه بر این مقادیر  $q_e$  محاسبه شده از مدل شبه درجه دوم ( $q_{e,cal}$ ) به مقادیر  $q_e$  تجربی نزدیک‌تر است. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب سطحی بیشتر به صورت جذب شیمیایی صورت می‌گیرد.

### ۳-۲-۴- بررسی اثر زمان تماس و سینتیک‌های جذب

به منظور بررسی اثر زمان تماس، غلظت‌های متفاوتی از ماده رنگزا، (۵۰ و ۱۰۰) میلی‌گرم بر لیتر با ۰,۵ گرم جاذب در فواصل زمانی معین با سرعت ۱۵۰ rpm هم‌زده شدند و بعد از این مدت، جذب هر یک توسط طیف‌سنج ثبت گردید و سپس  $q_m$  ظرفیت تعادلی جذب مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). همان‌طور که در شکل دیده می‌شود در ابتدای جذب، حداکثر جذب اتفاق افتاده و سپس نمودار جذب تقریباً ثابت شده است. جذب ماده رنگزا در ابتدا با سرعت زیادی انجام می‌شود و با افزایش زمان مقدار جذب کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل کاهش غلظت ماده رنگزا در محیط و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب است.

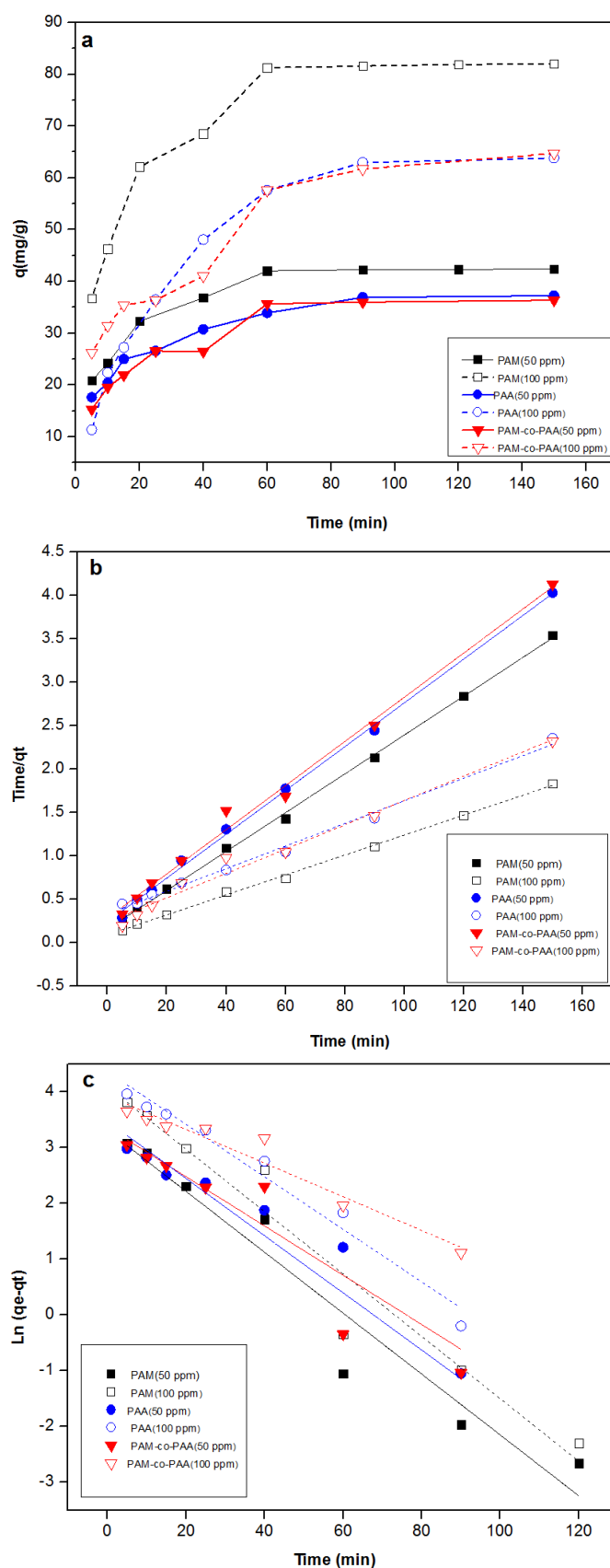
سینتیک جذب به منظور بررسی عوامل مؤثر بر سرعت فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و دوم برای بیان کمی سینتیک جذب به کار رفت. مدل سینتیکی شبه درجه اول نشان می‌دهد که نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد و بر مبنای ظرفیت جامد می‌باشد که در آن تغییرات در مقدار جذب با زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح جاذب است. شکل خطی مدل سینتیکی شبه درجه اول به صورت رابطه ۵ است.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (۵)$$

که در آن  $q_e$  مقدار ماده رنگزا جذب شده در حالت تعادل

جدول ۲: مقادیر مشخصه‌های سینتیکی برای جذب ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ بر روی جاذب‌های مربوطه.

جاذب (mg/l)	$q_e$ (mg/g) تجربی	مدل شبه درجه اول			مدل شبه درجه دوم		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2(10^{-4})$ (g/mg min <sup>-1</sup> )	$R^2$
نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید (C=۵۰ mg/l)	۴۲,۴	۲۷,۳۵	۰,۰۵۴۶	۰,۹۳۱۶	۴۴,۷۴	۳۲,۵	۰,۹۹۸۷
نانوکامپوزیت پلی‌آکریل آمید (C=۱۰۰ mg/l)	۸۲	۵۹,۸۶	۰,۰۵۵۹	۰,۹۴۰۷	۸۷,۱۰	۱۴,۸	۰,۹۹۸۳
نانوکامپوزیت پلی‌آکرلیک اسید (C=۵۰ mg/l)	۳۷,۲	۲۸,۸۹	۰,۰۴۴۲	۰,۹۳۸۲	۳۹,۶۶	۲۶,۸	۰,۹۹۷۸
نانوکامپوزیت پلی‌آکرلیک اسید (C=۱۰۰ mg/l)	۶۳,۸	۷۸,۲۹	۰,۰۴۷۱	۰,۹۶۸	۷۶,۸	۵,۱۴	۰,۹۹۲۴
نانوکامپوزیت کوپلیمر (C=۵۰ mg/l)	۳۶,۴	۳۲,۲۸	۰,۰۵۱۳	۰,۸۹۸۶	۳۹,۳۲	۲۳	۰,۹۹۲۰
نانوکامپوزیت کوپلیمر (C=۱۰۰ mg/l)	۶۴,۸	۵۰,۹۷	۰,۰۳۰۲	۰,۹۳۴۳	۷۱,۳۷	۸,۳۷	۰,۹۷۸۹



شکل ۸: تاثیر زمان تماس در حذف ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ توسط (a) جاذب‌های نانوکامپوزیتی، مدل سینتیکی (b) درجه دوم و (c) درجه اول.

#### ۴- نتیجه‌گیری

ترتیب ۱۶۸،۶۳، ۱۰۸،۲۲ و ۱۲۸،۹ mg/g است. به منظور تعیین ایزوترم جذب، مدل‌های جذبی لانگمویر و فروندلیچ مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج نشان داد که جذب ماده رنگزا بر روی جاذب‌ها با مدل جذبی فروندلیچ مطابقت دارد. رابطه‌های سینتیکی نشان داد که فرآیند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. بر اساس نتایج به دست آمده نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی به دست آمده گزینه مناسبی برای حذف موثر ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ می‌باشند.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از همکاری کارشناسان محترم آزمایشگاه شیمی دانشگاه پیام نور، مسئولین و تمامی افرادی که جهت انجام این تحقیق یاری و حمایت کردند، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

در این تحقیق نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی با استفاده از پلیمرهای آکرلیک اسید و آکریل آمید و نانو پرکننده سدیم مونت موریلونیت سنتز شد و کاربرد آنها به عنوان جاذب برای حذف ماده رنگزای مستقیم قرمز ۳۱ بررسی گردید. برای شناسایی ساختار نانوکامپوزیت‌های سنتز شده، روش‌های دستگاهی FT-IR، TGA، XRD و SEM به کار رفت. به منظور دستیابی به بالاترین مقدار حذف ماده رنگزا، عوامل مختلفی از قبیل pH محلول رنگی، غلظت ماده رنگزا، مقدار دوز جاذب و زمان تماس مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که pH اسیدی، زمان تماس ۹۰ دقیقه، مقدار جاذب ۰،۰۵ گرم مناسب‌ترین مقادیر برای دستیابی به بیشینه ظرفیت جذب ماده رنگزا می‌باشند. بیشینه مقدار ظرفیت جذب برای نانوکامپوزیت‌های PAM، PAA و کوپلیمر PAM-co-PAA به

#### ۵- مراجع

- B. H. Hameed, M. I. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* 154 (2008), 237-244.
- Z. Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.* 40 (2005), 997-1026.
- S. F. Li, Removal of crystal violet from aqueous solution by sorption into semi interpenetrated networks hydrogels constituted of poly(acrylic acid/acrylamide-methacrylate) and amylase. *Bioresour. Technol.* 101 (2010), 2197-2202.
۱. نظرزاده زارع، م. منصور لکوج، م. معصومی، یک نانوکامپوزیت ابر جاذب دوست دار محیط زیست بر پایه (N- وینیل پیرولیدین-کو- مالتیک انیدرید) و کاربرد آن برای حذف ماده رنگزای قرمز کنگو از محلول‌های آبی. نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶)، ۱۱، ۲۸۶-۲۷۵.
۵. م. ملکو تیان، خ. گل میرزایی، بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به روش پراکسون به منظور حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط‌های آبی. نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۴)، ۹، ۲۰۵-۱۹۹.
۶. ج. مهر علی پور، ا. شعبانلو، م. سمرقندی، ح. ذوالقدر، بهینه‌سازی عوامل تاثیرگذار بر کارایی فرآیند انعقاد الکتروشیمیایی / شناورسازی الکتروشیمیایی با الکترودهای ترکیبی (تیتانیوم-آلومینیم) در رنگبری اسید سیاه ۱ از محیط‌های آبی. نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۳)، ۸، ۳۳۲-۳۲۵.
- G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* 97 (2006), 1061-1085.
- K. Santhy, P. Selvapathy, Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresour. Technol.* 97 (2006), 1329-1336.
- R. M. Ali, H. A. Hamad, M. M. Hussein, G. F. Malash, Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic mechanism and economic analysis. *Ecol. Eng.* 91 (2016), 317-332.
- A. T. Paulino, M. R. Guilherme, A. V. Reis, G. M. Campese, E. C. Muniz, J. Nozaki, Removal of methylene blue dye from an aqueous media using superabsorbent hydrogel supported on modified polysaccharide. *J. Colloid Interface Sci.* 301(2006), 55-62.
- A. V. Vivek, R. Dhamodharan, Amphiphilic polystyrene-graft-poly(N,N-dimethylamino-2-ethyl methacrylate) hydrogels synthesized via room temperature ATRP: studies on swelling behaviour and dye sorption. *React. Funct. Polym.* 68 (2008), 967-973.
- A. Duran, M. Soylak, S.A. Tuncel, Poly(vinyl pyridine-polyethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal. *J. Hazard. Mater.* 155 (2008), 114-120.
- R. Srinivasan, Advances in application of natural clay and its composites in Removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Adv. Mater. Sci. Eng.* (2011) 872531.
۱۴. آ. الماسیان، م. علیا، م. پروین زاده گشتی، غ. چیدری فرد، رنگبری رنگزای کاتیونی بازیک قرمز ۴۶ از محلول‌های آبی با استفاده از کامپوزیت سوپر جاذب ژئولیت/اسید آکرلیک: بررسی ایزوترم و سینتیک جذب. نشریه علمی- پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۲)، ۷، ۲۰۳-۱۹۵.
- G. H. Jing, L. Wang, H. J. Yu, W.A. Amer, L. Zhang, Recent progress on study of hybrid hydrogels for water treatment. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Aspects.* 416 (2013), 86-94.
- V. Janaki, K. Vijayaraghavan, B. T. Oh, K. J. Lee, K. Muthuchelian, A. K. Ramasamy, S. Kamala-Kannan, Starch/polyaniline nanocomposite for enhanced removal of reactive dyes from synthetic effluent. *Carbohydr. Polym.* 90 (2012), 1437-1444.
- S. Ghorai, A. K. Sarkar, A. B. Panda, S. Pal, Effective removal of Congo red dye from aqueous solution using modified xanthan gum/silica hybrid nanocomposite as adsorbent. *Bioresour. Technol.* 144 (2013), 485-491.
- N. A. Churochkina, S. G. Starodoubtsev, A. R. Khokhlov, Swelling and collapse of the gel composites based on neutral and slightly charged poly(acrylamide) gels containing Namontmorillonite. *Polym. Gels Networks.* 6 (1998), 205-215.

19. K. Kabiri, Zohuriaan-Mehr, Superabsorbent hydrogel composites. *Polym. Adv. Technol.* 14 (2003), 438–444.
20. J. Lin, J. Wu, Z. Yang, M. Pu, Synthesis and properties of poly(acrylic acid)/mica superabsorbent nanocomposite. *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001), 422–424.
21. S. G. Starodoubtsev, N. A. Churochkina, A. R. Khokhlov, Hydrogel composites of neutral and slightly charged poly(acrylamide) gels with incorporated bentonite interaction with salt and ionic surfactants. *Langmuir.* 16 (2000), 1529–1534.
22. Y. Xiang, Z. Peng, D. Chen, A new polymer/clay nanocomposite hydrogel with improved response rate and tensile mechanical properties. *Eur. Polym. J.* 42 (2006), 2125–2132.
23. Y. Safa, H. N. Bhatti, Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red 31 and Direct Orange 26 dyes from aqueous solutions by rice husk. *Desalination.* 272 (2011), 313–322.
24. N. M. Mahmoodi, J. Abdi, D. Bastani, Direct dyes removal using modified magnetic ferrite nanoparticle. *J Environ Health Sci Eng* 12 (2014) 96.
25. F. Ahmadkhani khari, M. Khatibzadeh, N. M. Mahmoodi, Removal of anionic dyes from aqueous solution by modified alginate. *Desalin. Water. Treat.* 51(2013), 2253–2260.
26. N. M. Mahmoodi, R. Salehi, M. Arami, Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. *Desalination.* 272 (2011), 187–195.
27. M. Zanetti, G. Camino, R. Thoman, R. Mulhaupt, Synthesis and thermal behavior of layered silica-EVA nanocomposites. *Polymer.* 42 (2001), 4501–4507.