

حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت پلیمر هادی بر پایه ۲-آمینوفنول و طارونه نخل

جلیل خضری، قاسم راه پیمان*

گروه شیمی، واحد لامرد، دانشگاه آزاد اسلامی، لامرد، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت، ۲-آمینوفنول، جذب سطحی، طارونه نخل، متیلن بلو

Keywords:

Nanocomposite,
2-Aminophenol,
Surface adsorption,
Palm frond,
Methylene blue

دریافت: ۱۴۰۳/۰۸/۱۸

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۱۲

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

جاذب‌های مبتنی بر کامپوزیت‌های پلیمری به دلیل کاربردهای متنوع و بالقوه که دارند، از اهمیت بالایی برخوردارند. امروزه استفاده از پلیمرهای طبیعی در کامپوزیت‌ها، به دلیل زیست‌تخریب‌پذیر بودن مورد توجه قرار گرفته‌است. در این پژوهش، جاذب بر پایه کامپوزیت ۲-آمینوفنول حاوی طارونه نخل با الهام از طبیعت برای حذف رنگ متیلن بلو (MB) از محلول آبی استفاده شد. جهت تعیین مشخصات ساختاری این پلیمر و نانوکامپوزیت، از تکنیک‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف مانند pH مقدار جاذب، ترکیب درصد نانوکامپوزیت، زمان تماس و غلظت رنگ اولیه بر روی فرایند حذف رنگ متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به ترتیب ۱۰، ۰/۰۵ گرم، ۴۰٪ و ۳۰ دقیقه در جذب متیلن بلو توسط این نانوکامپوزیت بدست آمد. ایزوترم‌های جذب (لانگمویر و فرندلیچ) مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد با مدل فرندلیچ بهترین همخوانی را دارد. همچنین بررسی‌های سینتیکی (مدل‌های سینتیکی مرتبه اول، مرتبه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و ریچی) نشان داد که با مدل سینتیکی شبه درجه دوم هماهنگی بهتری دارد. بر اساس نتایج، این جاذب نانوکامپوزیتی، می‌تواند پتانسیل قابل توجهی برای حذف رنگ‌ها داشته باشد.

مقدمه

صنعت داروسازی و غذایی دارند [۲]. مقادیر قابل توجهی آب در این صنایع مصرف می‌شود که با توجه به معضل کم آبی، تصفیه این فاضلاب‌ها و استفاده مجدد از منابع آبی بویژه در بخش کشاورزی نسبت به گذشته مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۳-۴]. بازیافت و تجزیه

امروزه کامپوزیت‌های زیستی متشکل از پلیمرهای زیستی به دلیل خواص متمایز مانند زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری حائز اهمیت هستند [۱]. رنگ‌ها کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف از جمله نساجی، کاغذ، لاستیک، پلاستیک، چرم، مواد آرایشی-بهداشتی،

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: g.rahpaima@yahoo.com

رجاع: جلیل خضری، قاسم راه پیمان، حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیت پلیمر هادی بر پایه ۲-آمینوفنول و طارونه نخل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۴۴: ۵۵ تا ۶۴ (۱۴۰۴).

جدول ۱- فرمول شیمیایی موارد مورد نیاز در این تحقیق

نام ماده	فرمول / نماد شیمیایی
متیلن بلو	$C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$
۲- آمینوفنول	C_6H_7NO
سدیم هیدروکسید	NaOH
هیدروکلریک اسید	HCl
پتاسیم یدات	KIO_3
طارونه	-

گزینه ایده‌آلی برای از بین بردن آلودگی‌های زیست محیطی محسوب می‌شوند. متیلن‌بلو به عنوان یک رنگ‌دانه پرکاربرد، در حوزه‌های مختلفی از جمله رنگ‌آمیزی کاغذ، تولید رنگ موی موقت، رنگ‌رزی الیاف طبیعی مانند پنبه، پشم و همچنین به‌عنوان پوشش برای مواد اولیه در صنعت کاغذسازی استفاده می‌شود. با وجود اینکه این ترکیب در دسته مواد بسیار خطرناک طبقه‌بندی نمی‌شود، اما قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آن، می‌تواند عوارض جدی بر سلامت انسان داشته باشد. از جمله این عوارض می‌توان به افزایش ضربان قلب، استفراغ، اختلالات عصبی مانند فلج‌شدگی موقت و در موارد شدید، بیماری‌های مانند نقرس اشاره کرد [۲۰]. هدف این پژوهش، به‌کارگیری طارونه نخل به عنوان یک ماده اولیه مقرون‌به‌صرفه، در دسترس و سازگار با محیط زیست، برای سنتز نانوکامپوزیت پلی ۲-آمینوفنول/طارونه نخل است. این نانوکامپوزیت به‌عنوان یک جاذب کارآمد، جهت حذف رنگ متیلن بلو از آب‌های آلوده طراحی شده است. این طرح در پی ارائه راه‌حلی نوآورانه و اقتصادی برای تصفیه پساب‌های صنعتی و کاهش آلاینده‌های آلی است.

بخش تجربی

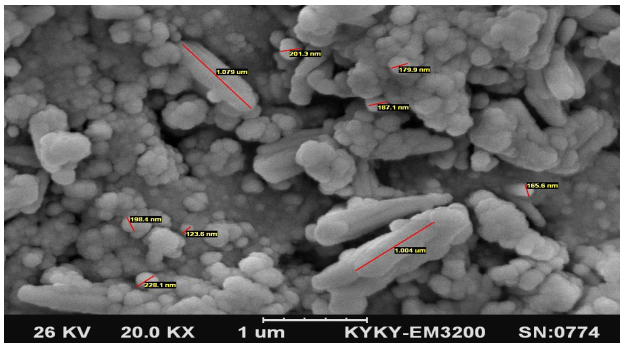
مواد مورد نیاز

مواد شیمیایی به‌کار رفته در این پژوهش محصول شرکت‌های مرک و آلدریج است. در جدول ۱ فرمول شیمیایی مواد مورد نیاز در این تحقیق آمده است.

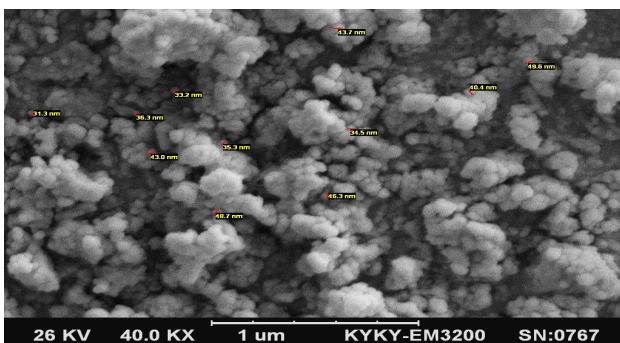
ابزار و مواد مورد استفاده

به منظور هم‌زدن یکنواخت مواد و یک دست کردن مونومر و طارونه نخل از دستگاه فراصوت مدل S30H ساخت کشور آلمان استفاده شد. هر آزمایش شامل آماده‌سازی محلول رنگی ۱۰۰ میلی لیتری با یک غلظت اولیه و pH معین بود. برای تنظیم pH‌های دلخواه از pH متر مدل ۸۲۷ ساخت کشور سوئیس شرکت متروم و توسط محلول‌های NaOH و HCl، ۰/۱ N انجام پذیرفت. کالیبراسیون دستگاه با محلول‌های استاندارد با pH‌های ۴ و ۷ انجام گردید. برای وزن کردن مواد از ترازوی دیجیتالی آزمایشگاهی مدل PE124S دارای دقت ۰/۱ میلی‌گرم ساخت کشور آلمان شرکت سارتوریوس

رنگ‌های سنتزی به دلیل ساختار مولکولی پیچیده و آروماتیک و وزن مولکولی بالا در برابر بسیاری از روش‌های تصفیه مشکل است. مطالعات متعدد نشان داده‌اند که بسیاری رنگ‌ها حاوی ترکیبات شیمیایی سمی، سرطان‌زا و جهش‌زای ژنتیکی هستند [۵]. علاوه بر این، حضور رنگ‌ها در آب با جذب و پراکنده‌سازی نور، مانع از نفوذ کافی نور خورشید به اعماق آب‌ها می‌شود. این پدیده باعث کاهش فعالیت فتوسنتزی در گیاهان آبی و میکروارگانیسم‌های فتوسنتز کننده می‌گردد. کاهش فتوسنتز به طور مستقیم منجر به افت سطح اکسیژن و در ادامه به تشدید پدیده اوتریفیکاسیون کمک می‌کند [۶]. به همین دلیل، فاضلاب‌ها به عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل تهدیدکننده سلامت عمومی و محیط زیست در سطح جهانی شناخته شده‌اند و پیش از تخلیه به محیط زیست، به صورت مناسب و کارآمد تصفیه شوند [۳، ۷]. بر اساس مطالعات انجام شده، پساب حاوی رنگ‌ها، میزان بالایی از ترکیبات آلی غیرقابل تجزیه دارند. این بدین معناست که پساب رنگی نمی‌تواند بوسیله روش‌های بیولوژیکی مورد تصفیه و تجزیه قرار گیرد [۸]. آلاینده‌های مقاوم موجود در فاضلاب این صنایع، معمولاً برای ارگانیسم‌های زنده سمی بوده و دارای خاصیت بازدارندگی هستند، در نتیجه، تخلیه مداوم و مستمر این فاضلاب‌ها به منابع آبی، منجر به اختلال در زندگی موجودات آبی و یوتریفیکاسیون (غنی‌سازی آب از مواد مغذی) خواهد شد. امروزه ارزیابی فناوری‌های نوین با هدف توسعه و بهینه‌سازی فرآیندهای موجود و دستیابی به روش‌های کارآمدتر، ایمن‌تر و اقتصادی‌تر برای حذف آلاینده‌های رنگی از پساب‌های صنعتی، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین حوزه‌های تحقیقاتی در علوم محیط زیست مطرح می‌شود. برای رنگ‌زدایی پساب صنایع، روش‌های متعددی وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به انعقاد و لخته‌سازی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی، تکنیک‌های الکتروشیمیایی، تبادل یونی و جذب سطحی اشاره کرد [۹]. جذب به‌عنوان یکی از روش‌های موثر و پذیرفته شده برای کاهش غلظت رنگ‌های محلول در فاز آبی مطرح است [۱۰]. این فرآیند در مقایسه با سایر روش‌های جداسازی، به دلیل سادگی در اجرا و هزینه‌های پایین، از مزایایی قابل توجهی برخوردار است. در سال‌های اخیر، تحقیقات به سمت توسعه جاذب‌های با منشاء طبیعی و سازگار با محیط زیست معطوف شده است که به صورت گسترده در طبیعت یافت می‌شوند و اثرات منفی بر اکوسیستم ندارند. علاوه بر این، محدودیت‌های اقتصادی و چالش‌های مرتبط با تجار سازی جاذب‌ها موجب شده است تا پژوهش‌ها بر طراحی و تولید جاذب‌های کم هزینه و در دسترس متمرکز شوند [۱۱-۱۷]. بسیاری از پژوهش‌های انجام شده بر روی ضایعات گیاهان از قبیل کاکل ذرت، پوسته برنج، هسته میوه، خاک نیشکر، پوسته قهوه، چوب ذرت، پوسته بادام، پوست تخم مرغ بوده است [۱۸-۱۹]. نانو مواد و نانوکامپوزیت‌ها به واسطه اندازه کوچک ذرات، مساحت سطح به حجم بسیار بالا و واکنش‌پذیری زیاد



شکل ۱- تصویر SEM پلی ۲-آمینوفنول



شکل ۲- تصویر SEM نانو کامپوزیت (۲-آمینوفنول/طارونه) (نخل)

ساخت محلول های آزمایشگاهی

محلول رنگ ppm ۱۰۰-۱۰ متیلن بلو

برای تهیه محلول ppm ۱۰، ابتدا ۱۰ میلی گرم متیلن بلو برداشته شد و در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر برای بدست آوردن یک محلول همگن ریخته شد. جهت تهیه محلول های ppm ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ به همین نسبت، غلظت رنگ متیلن بلو اضافه شد.

نتیجه ها و بحث

بررسی اندازه

توزیع اندازه ذرات پلیمر و نانوکامپوزیت با روش میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد (شکل ۱ و ۲). اندازه متوسط ذرات پلی ۲-آمینوفنول به دلیل خاصیت چسبندگی پلیمرها تمایل به کلوخه شدن دارند و ابعاد ذرات در نمونه پلیمر حدود ۱۸۷ نانومتر بدست آمد. اما در نمونه نانوکامپوزیت میانگین ابعاد ذرات در حدود ۴۱ نانومتر بدست آمد. به علت قرار گرفتن الیاف طارونه به عنوان هسته و چینش ذرات پلیمر روی آن یک ساختار با توزیع یکنواخت و با اندازه ذرات کوچکتر تشکیل شده است. کاهش ابعاد ذرات از طریق افزایش نسبت سطح به حجم، توانایی جاذب نانوکامپوزیت در جذب را بهبود می بخشد.

آنالیز FT-IR پلی ۲-آمینوفنول

در این طیف پیام پهن در 3275 cm^{-1} مربوط به گروه هیدروکسی و پیام ناحیه 2346 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی N-H می باشد.

بهره گرفته شد. در ادامه غلظت نهایی رنگ متیلن بلو توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تک پرتوی مدل PD-303UV-Vis. ساخت کشور آمریکا شرکت اپل در طول موج های ۶۶۵ نانومتر برای متیلن بلو سنجش شد. از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل KYKY-3200 ساخت کشور آمریکا و ژاپن در مجتمع آزمایشگاهی میکروسکوپ الکترونی رازی واقع در تهران جهت مطالعه و تخمین اندازه نانو کامپوزیت استفاده شد.

آماده سازی طارونه نخل

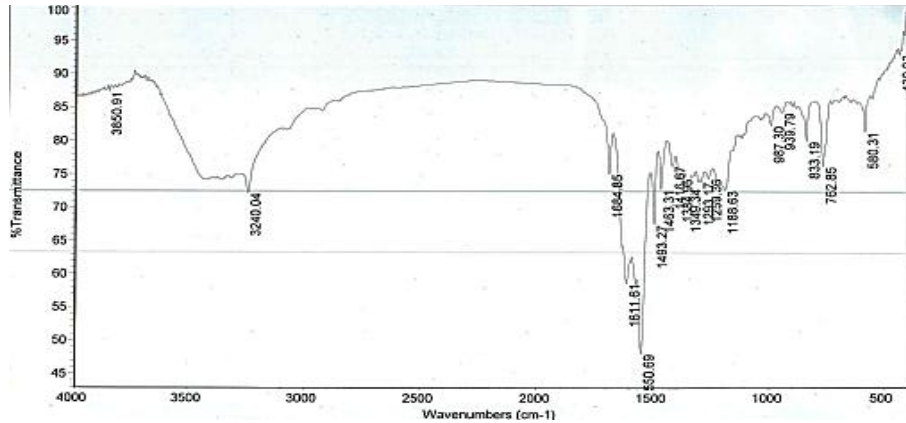
طارونه نخل مورد استفاده در آزمایش ها، از مرحله فرآوری آن تهیه شدند و پس از شستشوی اولیه با آب مقطر برای حذف ناخالصی هایی از قبیل شن و ماسه، به مدت ۲ ساعت در دمای 100°C خشک شدند. سپس مواد خشک شده در یک آسیاب خانگی آسیاب شدند و پوسته های آسیاب شده خرد شده توسط الک های ۲۰۰-۶۰ مش درجه بندی شدند. طارونه پودر شده در ظرفی بدون منفذ تا زمان استفاده نگهداری شد. هیچ ترکیب شیمیایی و یا تصفیه فیزیکی دیگری بر روی طارونه تا قبل از ترکیب شدن با ۲-آمینوفنول انجام نگرفت.

سنتر پلیمر ۲-آمینوفنول

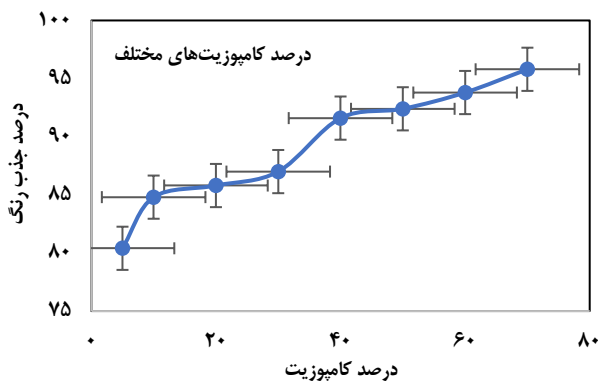
ابتدا ۱ گرم پودر ۲-آمینوفنول در ۱۰۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریک اسید (۱ مولار) تا پراکندگی کامل با استفاده از دستگاه فراصوت هم زده شد. سپس ۲/۴۵ گرم KIO_3 در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر با استفاده از بورت در مدت زمان ۳۰ دقیقه، قطره قطره به مخلوط اضافه شد. بعد از افزودن کامل پتاسیم یدات، مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا واکنش کامل شود، محصول بدست آمده با متانول و سپس با آب مقطر چندین بار شسته شد. جامد بدست آمده در آون در دمای 60°C به مدت یک شبانه روز خشک شد تا پلیمر ۲-آمینوفنول بدست آید [۲۱].

سنتر نانوکامپوزیت ۵ تا ۵۰ درصد

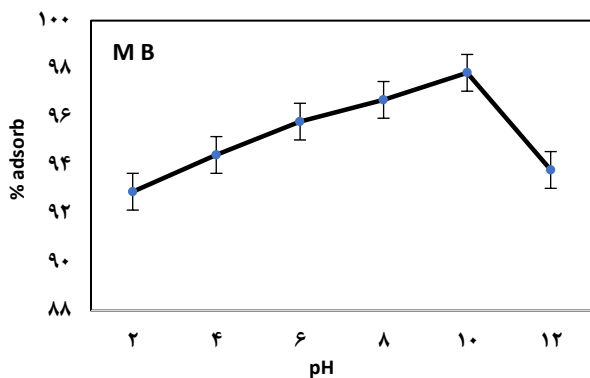
ابتدا ۰/۰۵ گرم طارونه نخل و ۰/۹۵ گرم ۲-آمینوفنول در محلول اسیدی (۱ مولار هیدروکلریک اسید) مخلوط شد. سپس به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط تا پراکندگی کامل درون حمام فراصوت قرار داده شد. برای شروع فرآیند پلیمر شدن، KIO_3 ۲/۳۳ گرم درون ۱۵ میلی لیتر آب مقطر حل شد. محلول آماده شده قطره قطره به مخلوط اضافه شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت مخلوط در دمای اتاق هم زده شد تا فرآیند پلیمر شدن کامل انجام شود. محصول بدست آمده را با متانول و سپس با آب مقطر چندین بار شسته شد. جامد بدست آمده در آون در دمای 60°C به مدت یک شبانه روز خشک گردید تا نانوکامپوزیت ۵٪ بدست آید. برای تهیه نانوکامپوزیت با درصدهای بالاتر (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد) مقادیر مواد اولیه متناسب با درصد مورد نظر تغییر داده شد.



شکل ۳- تصویر FT-IR پلی ۲- آمینو فنول



شکل ۴- نتایج بدست آمده از دستگاه اسپکتوفوتومتر در کامپوزیت‌های مختلف بر حسب متیلن بلو حذف شده



شکل ۵- نمودار تغییرات pH بر حسب ppm متیلن بلو

از آنجا که متیلن بلو جزو رنگ‌های کاتیونی است، در مقادیر پایین pH به دلیل غلظت بالای از یون هیدرونیوم بر روی سطح جاذب و رقابت برای متصل شدن به سایت‌های جاذب، ظرفیت جذب رنگ متیلن بلو پایین است. با افزایش pH محلول تعداد سایت‌های در دسترس با بار منفی افزایش یافته است این بدان معنا است که سطح جاذب، منفی‌تر شده است و موجب افزایش راندمان حذف رنگ کاتیونی متیلن بلو می‌شود. بر اساس شکل ۵ بیش‌ترین مقدار جذب رنگ متیلن بلو در pH برابر ۱۰ مشاهده گردید. $48/93 \text{ mg/g}$ ($97/84\%$)

پیام ناحیه‌های 1560 cm^{-1} تا 1650 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات خمشی N-H و پیام‌های 506 cm^{-1} تا 879 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی C-H خارج از صفحه حلقه بنزن مربوط می‌شود [۲۲].

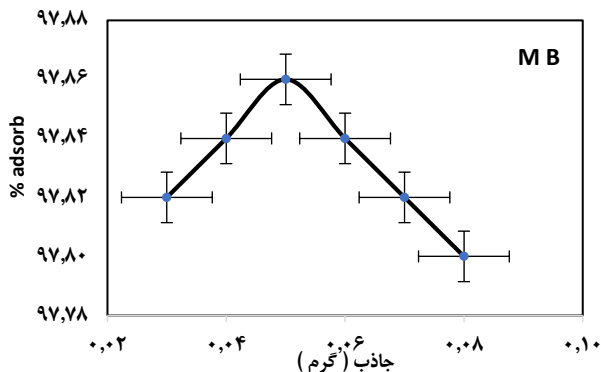
بهترین شرایط حذف رنگ متیلن بلو

مطالعاتی برای یافتن بهترین پارامترهای حذف رنگ متیلن بلو انجام گرفت. میزان حذف رنگ متیلن اوراثر توسط ۸ جاذب در مدت زمان ۳۰ دقیقه و در ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۵۰ ppm از رنگ متیلن بلو بررسی شد (شکل ۴). بر اساس نتایج، طارونه درصد حذف رنگ بیشتری نسبت به پلیمر داشت. در کامپوزیت‌ها به دلیل اثر هم‌افزایی حضور طارونه، حذف بیشتری مشاهده شد. همچنین کامپوزیت ۴۰٪ طارونه در ۲- آمینوفنول با توجه به بیشترین درصد حذف رنگ متیلن بلو به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. برای پلیمر و طارونه به ترتیب با اعداد ۶۰ و ۷۰ ذکر گردید.

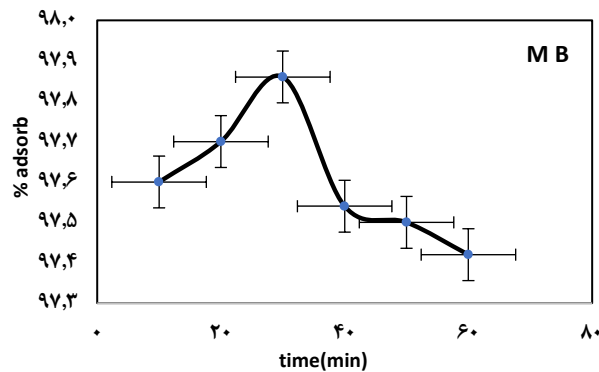
مطالعات نشان داده است که ضایعات کشاورزی در زمره جاذب‌های کم هزینه برای حذف رنگ‌های پایه‌ای از پساب هستند [۲۳]. با توجه به جذب خوب رنگ توسط طارونه (۹۵/۸٪)، هدف از این پژوهش، بررسی کامپوزیتی است که میزان جذب رنگ را به خوبی نشان دهد. از بین کامپوزیت‌های تهیه شده، کامپوزیت ۴۰٪ به عنوان جاذب سطحی رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت.

pH بهینه

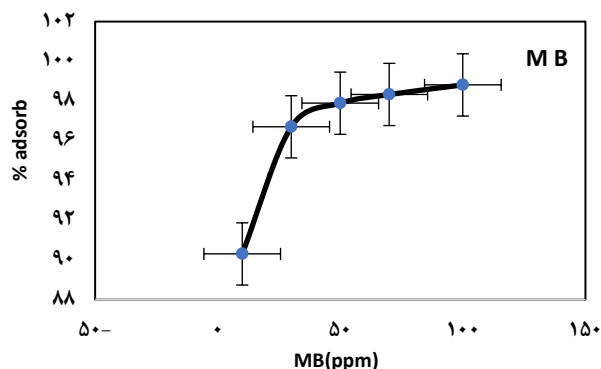
در پژوهش‌های پیشین به وضوح نشان داده شده است که pH محلول، پارامتر تعیین کننده در حذف رنگ‌های صنعتی است. تغییر در این پارامتر می‌تواند باعث تغییر در جایگاه‌های فعال جاذب و همچنین ساختار مولکول رنگ شده و در نتیجه حذف رنگ را بهبود ببخشد [۲۴]. برای یافتن pH بهینه حذف رنگ متیلن بلو، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول نمونه که حاوی 50 mg/l از متیلن بلو است را با مقدار ۵۰ میلی‌گرم نانو کامپوزیت ۴۰٪ (پلی ۲- آمینو فنول طارونه) در مدت زمان ۳۰ دقیقه در pHهای ۲ تا ۱۲ برای متیلن بلو به هم زده و صاف شد.



شکل ۷- نمودار مقدار جاذب بر حسب درصد جذب MB



شکل ۶- نمودار زمان بر حسب غلظت MB ppm



شکل ۸- نمودار جذب متیلن بلو در غلظت‌های متفاوت

مدت زمان بهینه

پس از مشخص شدن pH بهینه برای رنگ متیلن بلو مورد آزمایش، رنگ با نانوجاذب در بازه‌ی زمانی ۱۰-۶۰ دقیقه تماس داده شد و نتایج حاصل در شکل ۶ گزارش شد. در ۱۰ دقیقه آغازی به دلیل خالی بودن سایت‌های فعال جاذب، بالای ۹۷٪ رنگ متیلن بلو جذب شد. با گذشت زمان از ۳۰ تا ۶۰ دقیقه بدلیل کاهش یافتن سایت‌های فعال، جذب با سرعت کمتری انجام پذیرفت. زمان بهینه برای حذف رنگ متیلن بلو در مدت زمان ۳۰ دقیقه مشاهده شد. در این زمان میزان حذف رنگ متیلن بلو برای جاذب ۲-آمینوفنول/طارونه، ۹۷/۸۶٪ مشاهده گردید.

دوز جاذب بهینه

به منظور تعیین دوز جاذب بر روی فرایند جذب سطحی، آزمایش را با مقدار جاذب‌های مختلف در محدوده‌ی ۰/۰۳ تا ۰/۰۸ گرم، بر روی رنگ متیلن بلو انجام شد و نتایج به دست آمده در شکل ۷ به نمایش درآمد. با افزایش مقدار جاذب، به دلیل در دسترس بودن مناطق بیشتری از سطح جاذب، جذب رنگ افزایش یافته است. در دوزهای بالاتر (۰/۰۶ تا ۰/۰۸) روند کاهش جذب می‌تواند به علت هم‌پوشانی مکان‌های جذب و کاهش سطح جاذب در دسترس باشد [۲۴]. در نتیجه دوز جاذب بهینه برای این نانوکامپوزیت در مقدار ۰/۰۵ گرم (۹۷/۸۶٪) مشاهده گردید.

غلظت بهینه متیلن بلو

همانطور که در بخش‌های قبل بیان شد، نانوکامپوزیت به همراه ۴۰٪ طارونه، ظرفیت جذب مناسبی را برای حذف رنگ متیلن بلو در مقادیر بهینه ذکر شده از دوز جاذب، زمان تماس و pH فراهم می‌آورد. غلظت اولیه از متیلن بلو در گستره ۱۰ تا ۱۰۰ ppm تهیه شد. نتایج نشان داد که جذب به غلظت اولیه رنگ وابستگی زیادی دارد. در غلظت‌های پایین به دلیل دسترسی زیاد مکان‌های خالی سطح جاذب، روند رو به افزایش است اما در غلظت‌های بالاتر به دلیل دافعه بین رنگ‌های رو سطح جاذب و رنگ‌های درون محلول با کمبود فضای خالی

برای جذب روبه رو شده است (شکل ۸). در نهایت با توجه به این که از غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر به بالا، روند افزایشی ظرفیت جذب جاذب به دلیل اشباع شدن مکان‌های جذب، در حال کند شدن است، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر به عنوان غلظت بهینه رنگ متیلن اورانژ در هر دو جاذب انتخاب شد.

مطالعه ایزوترم و سینتیک جذب

ایزوترم جذب

مدل تعادلی لانگمویر (معادله ۳) برای تعیین کمیت و مقایسه‌ی ظرفیت جذب جاذب‌های گوناگون استفاده می‌شود [۲۵]. q_e ظرفیت جذب در لحظه تعادل (mg/g)، C_o و C_e به ترتیب غلظت‌های اولیه و تعادلی رنگ در محلول (mg/g) و q_m حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) و K_L ثابت لانگمویر است.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

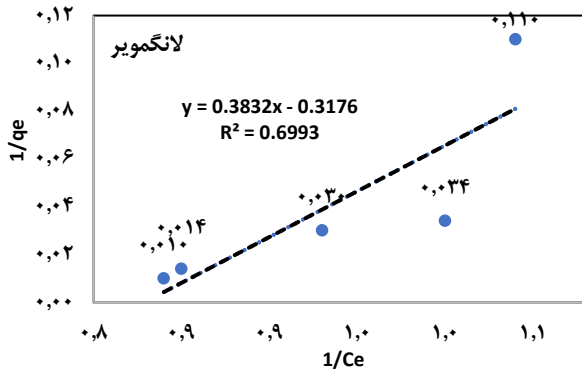
بهترین جذب براساس مدل لانگمویر می‌تواند به وسیله‌ی یک ثابت بدون واحد با نام فاکتور جداسازی R_L یا پارامتر تعادلی نیز تعیین گردد. این پارامتر توسط معادله ۴ بدست می‌آید.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (4)$$

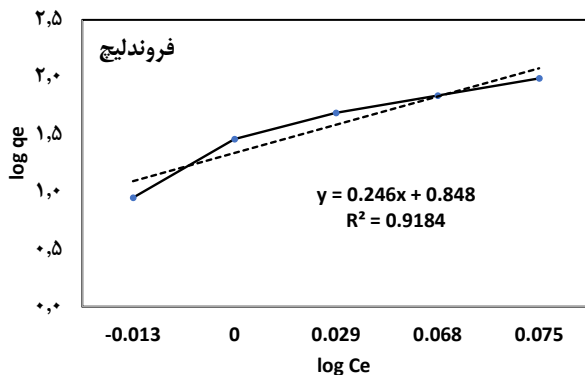
مقدار R_L به عنوان معرف قابل اعتماد برای جذب است که برای

جدول ۲- ثوابت ایزوترم محاسبه شده مدل فروندلیچ و لانگمویر

رنگ	ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ		
	$q_{max}(mg/g)$	$K_L(L/mg)$	R^2	$K_f(mg/g)$	n	R^2
متیلن بلو	۳/۱۷	۰/۹۷۰	۰/۶۹۹۳	۹۴/۳۴	۰/۲	۰/۹۱۸۴



شکل ۹- نمودار ایزوترم لانگمویر برای جذب متیلن بلو



شکل ۱۰- نمودار ایزوترم فروندلیچ برای جذب متیلن بلو

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{t \times K_1}{2/303} \quad (7)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 \times q_e^2) + t/q_e \quad (8)$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_{eq} t k_r} + \frac{1}{q_{eq}} \quad (9)$$

$$q_t = K_p * t^{1/2} + C \quad (10)$$

که q_t و q_{eq} (mg/g) مقدار رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان t و در حالت تعادل است که به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (11)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (12)$$

K_1 ، K_2 ، K_r و K_p به ترتیب ثابت‌های معادلات شبه درجه اول، شبه درجه دوم، ریچی و نفوذ ذره ای هستند. با استفاده از معادلات سینتیکی

جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ برای جذب نامطلوب $R_L > 1$ برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیر قابل برگشت $R_L = 0$ است. بر خلاف مدل لانگمویر، معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ (معادله ۵)، بر اساس جذب چند لایه‌ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب است. رابطه خطی آن به صورت معادله ۵ نوشته می‌شود.

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (5)$$

که q_e مقدار یون‌های رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب، C_e غلظت تعادلی رنگ برحسب میلی‌گرم در لیتر، K_f و n به ترتیب ثابت فروندلیچ شدت جذب می‌باشند. اگر مقدار $n < 1$ باشد، جذب مطلوب و اگر $n > 1$ باشد جذب ضعیف است.

در مطالعه حاضر به منظور بررسی چگونگی واکنش بین ماده جذب شونده و جاذب، تحلیل داده‌های تجربی و همچنین برای تشریح رابطه بین ماده جذب شونده و ظرفیت جذب از مدل‌های ایزوترم فروندلیچ و لانگمویر استفاده شد. ایزوترم جذب فرایند در نمودار ۹ و ۱۰ نشان داده شد و ثابت‌های ایزوترم این معادلات جدول ۲ ثبت شد.

با توجه به داده‌های مربوط به معادلات جذب و نتایج جدول ۲، مدل فروندلیچ از ضریب همبستگی (۰/۹۱۸۴) بالاتری نسبت به مدل لانگمویر برخوردار بود. در ثوابت ایزوترمی مطالعات مربوط به فروندلیچ، مقادیر n برابر ۰/۲ بدست آمد که نشان از جذب مطلوب در غلظت‌های پایین است. همچنین ثابت فروندلیچ برابر ۹۴/۳۴ محاسبه شد که نشان از توانایی جذب مقدار قابل توجهی از ماده جذب شده را دارد.

سینتیک جذب

محاسبه ظرفیت جذب

در مطالعات جذب q اساساً بازده جذب را نشان می‌دهد که به صورت C_e غلظت تعادلی در زمان بهینه شده بر حسب mol/l و C_0 غلظت اولیه بر حسب mol/l و M مقدار جاذب بهینه بر حسب گرم) تعریف می‌شود:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \quad (6)$$

بررسی و محاسبه پارامترهای سینتیکی فرایند جذب

همانطور که در بخش‌های قبل ذکر شد، زمان تماس محلول حاوی رنگ با نانوجاذب می‌تواند به طور موثری در حذف رنگ‌ها از محیط مورد آزمایش تاثیرگذار باشد، به همین دلیل بررسی رفتار سینتیکی حائز اهمیت خواهد بود. به منظور بررسی مکانیزم سینتیک جذب، و محاسبه پارامترهای آن از معادلات شبه درجه اول (معادله ۷)، شبه درجه دوم (معادله ۸)، ریچی (معادله ۹) و نفوذ ذره‌ای (معادله ۱۰) استفاده شد.

جدول ۳- ثوابت معادلات سینتیکی درجه اول و دوم و نفوذ ذره‌ای

$q_{exp}=48/93 \text{ mg/g}$ و مدل ریچی

$q_e(\text{mg/g})$	$K_1(\text{mg/g. min})$	R^2	شبه درجه اول
۰/۰۳۴	۰/۸۱۵	۰/۵۴۰۶	
$q_e(\text{mg/g})$	$K_2(\text{g/mg. min})$	R^2	شبه درجه دوم
۴/۸۵	۸/۰۲	۰/۹۹۹۹	
$q_e(\text{mg/g})$	$K_r(\text{mg/g. min}^{-1})$	R^2	مدل ریچی
۴۹/۵۰۵	۱۰/۶۳۲	۰/۳۵۷۲	
$C(\text{mg/g})$	$K_p(\text{mg/g. min}^{-1/2})$	R^2	مدل نفوذ ذره‌ای
۴۸/۸۷	۰/۰۸۰۳	۰/۳۸۳۱	

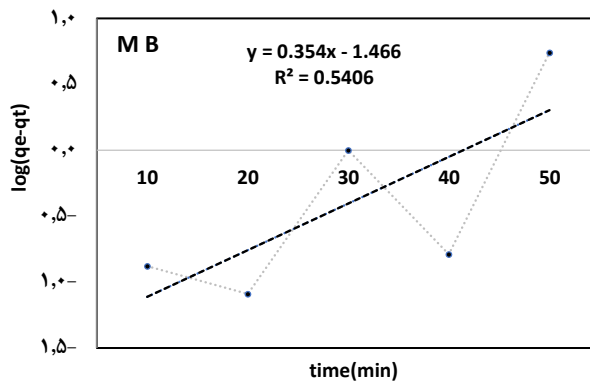
و معادلات خط حاصل از رسم نمودار آن‌ها (شکل‌های ۱۱ تا ۱۴)، ثوابت معادلات سینتیکی در جدول ۳ نشان داده شد.

با توجه به جدول ۳ و بالا بودن ضریب همبستگی بالای مدل شبه درجه دوم (۰/۹۹۹۹)، این مدل به طور دقیق و تقریباً کامل جذب متیلن بلو را توصیف می‌کند. این مقدار بالا نشان می‌دهد که فرآیند جذب متیلن بلو از طریق مکانیسم شیمیایی انجام می‌شود و برهمکنش‌های شیمیایی بین جاذب و متیلن بلو نقش اصلی را در فرآیند جذب ایفا می‌کند. ثابت سرعت این مدل (۸/۰۲) نشان دهنده این است که فرآیند جذب به سرعت انجام می‌شود و جاذب از نظر شیمیایی بسیار فعال است. همچنین ظرفیت تعادلی (۴/۸۴) نشان می‌دهد، جاذب توانای خوبی در جذب متیلن بلو دارد.

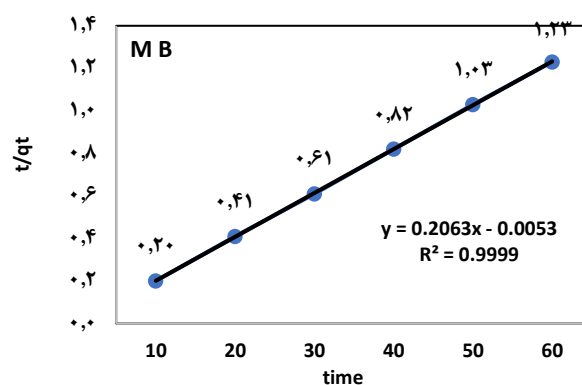
برای مقایسه عملکرد نانوساختار جاذب با سایر جاذب‌های مورد بررسی در مطالعات پیشین، مقایسه‌ای بر اساس معیارهای حداکثر ظرفیت جذب، زمان تماس و مقدار جاذب انجام شده است. نتایج این مقایسه در جدول ۴ ارائه شده است. در این مطالعه، کارایی جاذب نانوکامپوزیت پلیمری در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی بررسی شد. نتایج نشان داد که این جاذب به دلیل ویژگی‌های چون زمان تماس، مقدار جاذب کمتر، سهولت تهیه، غیر سمی و ارزان بودن در مقایسه با سایر جاذب‌ها عملکرد قابل توجهی دارد.

نتیجه‌گیری

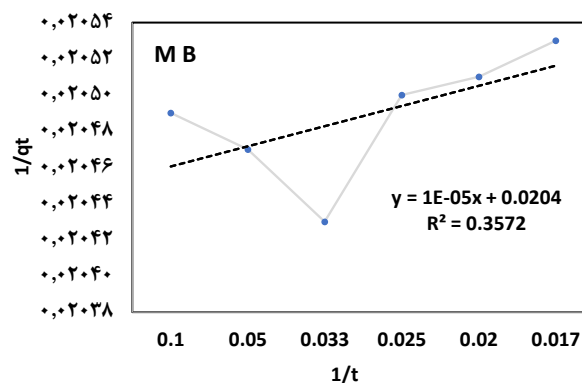
نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه ۲-آمینوفنول / طارونه نخل به عنوان یک جاذب موثر، در دسترس و ارزان برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی معرفی شد. چالش اساسی در این پژوهش، یافتن شرایط بهینه برای جذب رنگ متیلن بلو بود. اثر پارامترهای مختلف مانند pH، مقدار جاذب، غلظت رنگ اولیه، ترکیب درصد نانوکامپوزیت و زمان تماس به دقت مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت تا حداکثر میزان جذب رنگ حاصل شود. pH، زمان تماس و مقدار جاذب بهینه در جذب متیلن بلو توسط این نانوکامپوزیت ۴۰٪ به ترتیب ۱۰، ۳۰ دقیقه و ۰/۰۵ گرم بدست آمد. علاوه بر این، شناخت دقیق رفتار جذب رنگ متیلن بلو بر سطح جاذب نیز از چالش‌های دیگر این تحقیق بود.



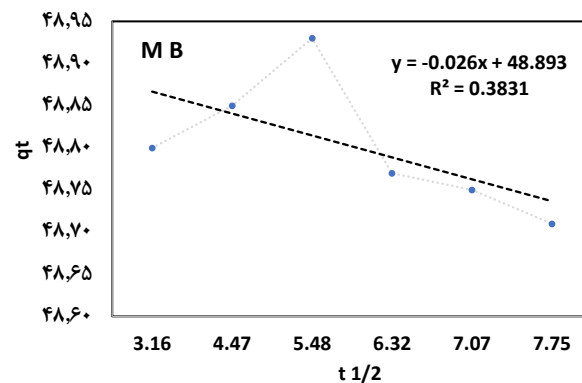
شکل ۱۱ - نمودار معادله سینتیکی شبه درجه اول



شکل ۱۲ - نمودار معادله سینتیکی شبه درجه دوم



شکل ۱۳ - نمودار معادله سینتیکی ریچی



شکل ۱۴ - نمودار معادله سینتیکی نفوذ ذره‌ای

جدول ۴ - مقایسه‌ی حداکثر ظرفیت جذب چند نوع جاذب برای جذب رنگ متیلن بلو

مقدار جاذب (g)	زمان تماس (min)	حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)	جاذب	مرجع
۰/۱	۲۰	۳۲۴/۸۳	Active carbon fibers based on acrylic	[۲۶]
۰/۰۲	۳۰	۵۹/۱۷	Sawdust with magnesium oxide nanoparticles	[۲۷]
۰/۸۵	۴۵	۳۲/۵	Core and bitter olives	[۲۸]
۱	۱۸۰	۴۷۸/۳	Date kernel activated carbon	[۲۹]
۰/۵	۳۰	۸/۳	Polyaniline / Sawdust	[۳۰]
۲	۶۰	۸/۸	Neem leaf powder	[۳۱]
۰/۲۵	۲۰	۳۴/۴	Polypyrrole/sawdust	[۳۲]
۰/۳	۱۲۰	۱۶/۶	Carbon modified with zinc oxide nanoparticles	[۳۳]
۱	۱۲۰	۱	bone ash	[۳۴]
۰/۰۵	۳۰	۳/۱۷	2-Aminophenol / taroone	این مطالعه

به عنوان گزینه‌ی مناسب برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گیرد. اما ممکن است با بهینه سازی شرایط آزمایش، این مقدار را بهبود بخشید. این پژوهش، چشم انداز روشنی را برای توسعه تحقیقات بیشتر در زمینه کاربرد این نانوکامپوزیت در حذف آلاینده‌های مختلف ارائه می‌دهد.

برای این منظور از ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد و مشخص شد که داده‌ها با مدل فروندلیچ همخوانی بهتری دارد (جدول ۲). بررسی سینتیک جذب و تعیین مدل سینتیکی نشان داد که سینتیک جذب از مدل شبه درجه دوم پیروی می‌کند (جدول ۳). با توجه به نتایج بدست آمده، نمونه بهینه نانوکامپوزیت ۲-آمینوفنول/طارونه می‌تواند

مراجع

- [1] Althomali R H., Alamry K A., Hussein M A., Tay G S., [Versatile Applications of Biopolymer Nanocomposites: A Review, ChemistrySelect, 7\(31\): e202200843 \(2022\).](#)
- [2] Motakef K N., Asadi A., ['Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution Using Zn2\(Bdc\)2\(Dabco\) Metal-Organic Framework and Its Polyurethane Nanocomposite', Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 41\(12\): 4026-4038 \(2022\).](#)
- [3] Wawrzekiewicz M., Wiśniewska M., Wołowicz A., Gun'ko VM., Zarko VI., [Mixed Silica-Alumina Oxide as Sorbent for Dyes and Metal Ions Removal from Aqueous Solutions and Wastewaters, Microporous Mesoporous Mater, 250: 128-147 \(2017\).](#)
- [4] Madrakian T., Afkhami A., Mahmood-Kashani H., Ahmadi M., [Adsorption of Some Cationic and Anionic Dyes on Magnetite Nanoparticles-Modified Activated Carbon from Aqueous Solutions: Equilibrium and Kinetics Study, J Iran Chem Soc, 10\(3\): 481-489 \(2013\).](#)
- [5] Heidari Y., Noroozian E. Maghsoudi S., [Electrospun Nanofibers of Cellulose Acetate/Metal Organic Framework-Third Generation PAMAM Dendrimer for the Removal of Methylene Blue From Aqueous Media, Sci. Rep, 13: 4924 \(2023\).](#)
- [6] Pai S., Kini M.S., Selvaraj R., [A Review on Adsorptive Removal of Dyes from Wastewater by Hydroxyapatite Nanocomposites, ESPR, 28: 11835-11849 \(2021\).](#)
- [7] Yagub M.T., Sen T.K., Afroze S., Ang H.M., [Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review, Adv Colloid Interface Sci, 209: 172-184 \(2014\).](#)
- [8] Peng L., Qin P., Lei M., Zeng Q., Song H., Yang J., Shao J., Liao B., [Modifying Fe3O4 Nanoparticles with Humic Acid for Removal of Rhodamine B in Water, J Hazard Mater, 209: 193-198 \(2012\).](#)

- [9] Adeyemo A.A., Adeoye I., Adeoye O.S., [Adsorption of Dyes Using Different Types of Clay: A Review](#), *Appl. Water Sci*, **7**: 543–568 (2017).
- [10] Nur Heybet E., Ugraskan V., Isik B., Yazıcı O., [Adsorption of Methylene Blue Dye on Sodium Alginate/Polypyrrole Nanotube Composites](#), *International Journal of Biological Macromolecules*, **193**: 88-99 (2021).
- [11] Soleimani S., Heydari A., Fattahi M., Motamedisade A., [Calcium Alginate Hydrogels Reinforced with Cellulose Nanocrystals for Methylene Blue Adsorption: Synthesis, Characterization, and Modelling](#), *Industrial Crops and Products*, **192**: 115999 (2023).
- [12] Hidayat E., Yonemura S., Mitoma Y., Harada H., [Methylene Blue Removal by Chitosan CrossLinked Zeolite from Aqueous Solution and Other Ion Effects: Isotherm, Kinetic, and Desorption Studies](#), *Adsorption Science & Technology*, **2022**: 1853758 (2022).
- [13] Minisy I.M., Salahuddin N., Ayad M.M., [Adsorption of Methylene Blue onto Chitosan–Montmorillonite/Polyaniline Nanocomposite](#), *Applied Clay*, **203**: 105993 (2021).
- [14] El-Kousy S.M., El-Shorbagy H.G., Abd El-Ghaffar M.A., [Chitosan/Montmorillonite Composites for Fast Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions](#), *Materials Chemistry and Physics*, **254**: 123236 (2020).
- [15] Sharma K., Sharma S., Sharma V., Kumar Mishra P., Ekielski A., Sharma V., Kumar V., [Methylene Blue Dye Adsorption from Wastewater Using Hydroxyapatite/Gold Nanocomposite: Kinetic and Thermodynamics Studies](#), *Nanomaterials*, **11(6)**: 1403 (2021).
- [16] Liang H., Hu X., [Preparation of Magnetic Cellulose Nanocrystal-Modified Diatomite for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCCE)*, **41(3)**: 787-798 (2022).
- [17] Moosavi S., Lai C.W., Gan S., Zamiri G., Akbarzadeh Pivehzhani O., Johan M.R., [Application of Efficient Magnetic Particles and Activated Carbon for Dye Removal from Wastewater](#), *ACS Omega*, **5(33)**: 20684-20697 (2020).
- [۱۸] عزیزی فرد، افرا؛ معتکف کاظمی، نگار، نانوکامپوزیت کیتوزان حاوی مونت موریلونیت و پوسته تخم مرغ برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول آب، *انتشارات شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۳(۲)**: ۱۶۳–۱۷۴ (۱۴۰۴).
- [۱۹] زارع، محمد علی؛ عمادی، معصومه؛ ایرانیپور، مریم؛ بازرگان لاری، رضا، بررسی حذف رنگ متیلن بلو از آب های آلوده توسط کاکل ذرت به عنوان یک بیو جاذب ارزان قیمت، *مجله مواد نوین*، **۴(۴)**: ۸۱–۹۸ (۱۳۹۳).
- [۲۰] چگنی، مهدیه؛ یوسفوند، حدیث، بررسی تخریب متیلن بلو از محلول های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت پرلیت-کبالت اکسید-گرافن اکسید کاهش یافته، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۰(۴)**: ۴۳–۵۴ (۱۴۰۰).
- [۲۱] نظری فر، محمدرضا؛ راهیما قاسم؛ خضری جلیل، سنتز مشتقات بنزیلیدین بیس(۴-هیدروکسی کومارین) با استفاده از نانوکامپوزیت پلیمری، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۰(۱)**: ۵۳–۴۵ (۱۳۹۹).
- [22] Tunc S., Gurkan T., Duman O., [On-Line Spectrophotometric Method for the Determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 From Aqueous Solution by Fenton Process.](#), *Chemical Engineering Journal*, **182-181**: 431-442 (2012).

- [23] Cem Bicak T., Soylemez S., Buber E., Toppare L., Yagci Y., [Poly\(o-Aminophenol\) Prepared by Cu\(ii\) Catalyzed Air Oxidation and Its Use As a bio-Sensing Architecture](#), *Polymer Chemistry*, **8**: 3881-3888 (2017).
- [24] Nyström J., [Rapid Measurements of the Content of Biofuel](#), *Thesis of Mälardalen University Press Dissertations*, 1651-4238 (2006).
- [۲۵] گلبابایی، فریده؛ قهری، اصغر؛ صعودی، محمدرضا؛ رحیمی فروشانی، عباس؛ تیرگر، آرام، مطالعه‌های تعادل و سینتیک جذب زیستی کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی با استفاده از دانه‌های پلیمر زانتان B82، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، ۳۰(۲): ۱۱-۲۴ (۱۳۹۰).
- [۲۶] ربی، امیر؛ داداشیان، فاطمه؛ سلیمانی، منصوره، حذف رنگ‌زای متیلن‌بلو با استفاده از الیاف کربن فعال بر پایه اکریلیک با کارایی بالا. *مجله آب و فاضلاب*، ۳۱(۵): ۱۲۹-۱۳۹ (۱۳۹۹).
- [۲۷] انصاری، رضا؛ محمدپورتسیه، امیر؛ رسولی گرمارودی، اسماعیل؛ کرمانیان، حسین. حذف رنگینه متیلن‌بلو توسط خاک اره پوشش دهی شده با نانوذرات منیزیم اکسید. *شیمی کاربردی روز*، ۱۳(۴۶): ۲۱۹-۲۳۸ (۱۳۹۷).
- [۲۸] بختی، سپیده؛ نجف پور، علی اصغر؛ قادری فر، شیوا؛ احمدی، الهه، حذف رنگ متیلن‌بلو از پساب صنایع نساجی با استفاده از هسته و میوه زیتون تلخ. *همایش دانشجویان تحصیلات تکمیلی* (۱۳۹۴).
- [۲۹] رماوندی، بهمن؛ لیلی، مصطفی، ارزیابی کارایی کربن فعال تهیه شده از هسته خرما در حذف رنگ متیلن‌بلو از محلول‌های آبی، *مجله دانشگاه علوم پزشکی سبزوار*، ۲۱(۳): ۵۰۲-۵۱۳ (۱۳۹۳).
- [30] Keivani M.B., Zare K., Aghaie H., and Ansari R., [Removal of Methylene Blue Dye by Application of Polyaniline Nano Composite from Aqueous Solutions](#). *Journal of Physical and Theoretical Chemistry*. **6(1)**: 50-56 (2009).
- [31] Bhattacharyya K.G., Sharma A., [Kinetics and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Neem \(Azadirachta indica\) leaf Powder](#). *Journal Dye and Pigment*, 51-65 (2005).
- [32] Ansari R., Mosayebzadeh Z., [Removal and Basic Dye Methylene Blue from Aqueous Solutions Using Sawdust and Sawdust Coated with Polypyrrole](#). *Journal of the Iranian Chemical Society*. **7(2)**: 339-35 (2010).
- [۳۳] نورمرادی، حشمت‌الله؛ نوری مطلق، زهرا، بررسی کارایی کربن فعال اصلاح شده با نانوذرات اکسید روی در حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب مصنوعی: مطالعه سینتیک و ایزوترم. *تحقیقات سیستم سلامت*، ۱۱(۲): ۳۸۲-۳۹۷ (۱۳۹۳).
- [۳۴] غنی زاده، قادر؛ عسگری، قربان، حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب سنتتیک با استفاده از خاکستر استخوان، *سلامت و محیط زیست*، ۲(۲): ۱۰۴-۱۱۳ (۱۳۸۸).