

تهیه نانو کامپوزیت نقره/کیتوسان برای رنگ‌زدایی از آب

پریسا دارائی⁺، نگین قائمی، نفیسه امامی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده انرژی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

چکیده: نانوذره‌های نقره به عنوان یکی از مهم‌ترین مواد با خاصیت ضد میکروبی از جمله نانوذره‌هایی است که تهیه و بهره‌گیری از آن در زمینه‌های گوناگون بسیار مورد بررسی قرار گرفته است. پژوهش حاضر با هدف سنتز نانو ذره‌های نقره روکش شده با پلیمر زیستی کیتوسان با فرمول‌های جذب سطحی شناخته شده جهت حذف رنگ اسید اورانژ ۷ از آب انجام شد. برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و یافتن شرایط بهینه از روش طراحی آزمایش استفاده شد. عملکرد جاذب کامپوزیتی تهیه شده در بازه دمایی ۲۵ الی ۶۰ درجه سلسیوس، غلظت اولیه رنگ بین ۸ تا ۵۰ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان تماس ۵ تا ۱۲۰ دقیقه مورد آزمون قرار گرفت. بر اساس نتیجه‌ها، مقدار جذب به غلظت اولیه رنگ وابسته بوده ولی مستقل از دمای فرایند در بازه دمایی مورد آزمون است. مطابق پیش بینی اولیه، هر چه زمان بیش تر شود مقدار جذب بیش تر می‌شود و در واقع میزان جذب تعادلی به زمان وابسته است. بیش‌ترین ظرفیت جذب رنگ مورد نظر توسط جاذب اصلاح شده ۳۷/۵ میلی گرم بر گرم می‌باشد. سینتیک واکنش نیز با معادله درجه دوم کاذب توصیف شده و هم‌دمای جذب از مدل فروندلیچ که بیانگر جذب شیمیایی است پیروی نمود. همچنین نانوذره‌های نقره میزان جذب خیلی کمی (در حدود ۱۵/۱ میلی گرم بر گرم) نسبت به نانو کامپوزیت نقره/کیتوسان نشان دادند که این نیز بیانگر کارایی روش اصلاح به کار گرفته شده می‌باشد.

کلمات کلیدی: نانوذره نقره، کیتوسان، حذف رنگ، طراحی آزمایش

KEYWORDS: Silver nanoparticle; Chitosan; Dye removal; Experimental design

مقدمه

ویژگی جذب بالا، امکان تجزیه در طبیعت، سازگاری با محیط زیست، به صرفه بودن، سینتیک سریع و سرانجام امکان تهیه مشتق‌های فراوان از آن، بسیار مورد توجه است [۱]. کیتوسان پلیمری زیست سازگار بوده و فیلم‌های تولید شده از آن شفاف، نرم، قابل ارتجاع و بی‌رنگ می‌باشند [۲، ۳]. در نتیجه، در حال حاضر انواع کاربردهای بالقوه‌ای را در فراورده‌های پزشکی، فیلم‌های بسته‌بندی مواد غذایی، جایگزینی استخوان و پوست مصنوعی دارد. از میان

کیتین یک زیست پلیمر طبیعی است که در اسکلت خارجی سخت‌پوستان و دیواره سلولی برخی از قارچ‌ها یافت می‌شود. کیتوسان یک پلی ساکارید نامحلول در آب است که از داستیلاسیون کیتین در یک محلول قلیایی مانند پتاس به وجود می‌آید. کیتوسان در محلول‌های اسیدی با pH کمتر از ۶ حل می‌شود و از اسیدهایی همچون استیک اسید، فرمیک اسید، پروپیونیک اسید می‌توان برای حل کردن آن استفاده نمود. کیتوسان به دلیل غیر سمی بودن،

* عهده دار مکاتبات

+E-mail: parisa_daraey@yahoo.com

نقره/کیتوسان در جذب رنگ تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. شایان ذکر است که به دلیل منشا آلی بیش تر رنگ‌ها و محلول بودن آن‌ها در آب، جداسازی آن‌ها مشکل ساز بوده و در نتیجه پژوهش‌های زیادی در زمینه ایجاد سامانه‌ای کارآمد و به صرفه برای تصفیه پساب‌های رنگی در جریان است. برای تصفیه پساب‌های دارای ترکیب‌های رنگی به طور عمده از روش‌های معمول، مانند جذب این ترکیب‌ها بر روی جاذب‌های گوناگون استفاده می‌شود [۱۷ - ۱۵].

در این پژوهش، نانوذره‌های نقره به صورت پوشش داده شده با کیتوسان با هدف آزمودن روشی ساده و کم هزینه جهت تولید نانوذره‌های نقره/کیتوسان کامپوزیتی تهیه شده و پس از ارزیابی ذره‌های اصلاح شده با روش طیف سنجی فروسرخ برای بررسی حضور پوشش کیتوسان روی نانوذره‌ها و نیز آزمون زتا - سایزر جهت بررسی تغییر اندازه ذره‌ها با عملیات پوشش دهی، عملکرد جاذب تهیه شده توسط آزمایش جذب رنگ اسید اورانژ ۷ توسط این نانو کامپوزیت بررسی شد. تغییر میزان جذب با مدت زمان تماس رنگ، دمای فرایند و غلظت اولیه محلول رنگ بررسی شده و روش طراحی آزمایش‌ها با هدف کاهش تعداد آزمون‌ها و نیز بررسی چگونگی تغییر میزان جذب مورد استفاده قرار گرفت. سرانجام، از داده‌های به دست آمده برای تعیین همدمای جذب و فهم مکانیسم آن نیز بهره برداری شد.

بخش تجربی

کیتوسان (کد ۴۴۸۸۷۷) از شرکت سیگما - آلدریج و نقره نیترات، پلی وینیل پیرولیدون^۱، اتیلن گلیکول، سدیم هیدروکسید و استیک اسید همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند و در طول آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد. رنگ اسید اورانژ ۷ که به عنوان آلاینده در تهیه آب آلوده به رنگ مورد استفاده قرار گرفت، از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

تهیه نانوذرات نقره

روش مورد استفاده برای تهیه نانوذره‌ها نقره با توجه به روش‌های متعدد گزارش شده در منابع و به صورت تلفیقی از روش‌های موجود طراحی شد. در این روش یک دی الکل به عنوان احیا کننده یون نقره مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور، ۰/۱ گرم نقره نیترات در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد سپس ۰/۸ گرم پلی وینیل پیرولیدون به عنوان تثبیت کننده در ۱۵ میلی لیتر اتیلن گلیکول تا دستیابی محلول یکنواخت هم زده شد. هم‌زمان با هم زدن با سرعت

نانوذره‌های فلزی نیز، نقره یکی از شناخته شده ترین نانوذره‌ها با ویژگی ضد میکروبی بوده و فعالیت ضد میکروبی آن ممکن است توسط مکانیسم‌هایی مانند تخریب ساختار غشاء سلول و همچنین انتشار یون از سطح نانوذره‌ها و مرگ باکتری به علت اتصال به غشای سلول صورت گیرد. با این وجود، با توجه به هزینه‌های بالای تهیه و سنتز این نانوذره‌ها دامنه کاربرد آن‌ها محدود شده است [۵، ۴].

در جهان جاذب‌های بسیاری که برای جذب و حذف آلاینده‌ها و مواد گوناگون مورد پژوهش و بررسی قرار گرفته اند، کیتوسان و مشتق‌های آن مورد توجه ویژه پژوهشگران بوده است. با وجود ویژگی جذب چشمگیر زیست پلیمر کیتوسان، این جاذب زیستی به سادگی می‌تواند درگیر مشکل‌هایی مانند تجزیه و فساد باکتریایی به ویژه در محیط‌های مساعد رشد باکتری شده و قابلیت خود را از دست بدهند [۷، ۶]. با هدف مقاوم کردن ذره‌های جاذب در برابر میکروارگانیسم‌ها می‌توان از نقره که خاصیت ضد میکروبی آن اثبات شده استفاده کرد. زیرا در اندازه نانو امکان کنترل ویژگی ذاتی ماده از جمله دمای ذوب، ویژگی‌های ضد میکروبی، ظرفیت بار و حتی رنگ مواد، بدون تغییر در ترکیب شیمیایی ماده وجود خواهد داشت [۹، ۸]. اگر ذره‌های نقره در اندازه‌های نانو تهیه شود و کیتوسان به صورت لایه ای روی این ذره‌ها قرار گیرد می‌تواند ایده خوبی برای دستیابی به ذره‌های جاذب با خاصیت ضد میکروبی و در نتیجه ماندگاری بیش تر نانوذره‌های جاذب به شمار آید. از سویی، دستیابی به روش‌های ساده و کم هزینه در سنتز این نانوذره‌ها و پوشش دهی آن‌ها با پلیمر می‌تواند هزینه‌های آن را کاهش دهد و نیز مشکل‌های توزیع و کلوخه‌ای شدن نانوذره‌ها را در ترکیب با پلیمر زمینه برطرف نماید [۱۱، ۱۰].

تصفیه‌ی پساب‌های رنگی با استفاده از روش‌های مؤثر، یکی از مهم‌ترین چالش‌های مهندسان محیط زیست است. صنایع نساجی یکی از عمده‌ترین صنایع پایه‌ی هر کشور به حساب می‌آید و مشخصه‌ی اصلی پساب آن رنگی بودن آن‌هاست که به دلیل استفاده از مواد رنگی در این صنایع است. تولید گسترده‌ی جهانی و استفاده از رنگ‌ها، مقدار زیاد پساب دارای رنگ که باعث آلودگی و مشکل‌های زیست‌محیطی می‌شود را تولید می‌کند [۱۴ - ۱۲]. از میان رنگ‌زاهای صنعتی گوناگون، اسید اورانژ ۷ با میزان واردات ۷۵۳۵ تن در سال یکی از رنگ‌های آروبی است که به دلیل مصرف در صنایع نساجی اهمیت زیادی در بحث‌های زیست‌محیطی دارد. با توجه به پژوهش‌های گسترده در زمینه نانوذره‌های نقره و کیتوسان و ویژگی‌های ضد میکروبی آن، کاربرد نانو کامپوزیت

(۱) Polyvinylpyrrolidone

جدول ۱- عوامل کنترلی و سطوح آن‌ها.

سطح		عوامل
پایین (-۱)	بالا (+۱)	
۵	۱۲۰	زمان تماس محلول رنگ با نانوذره‌ها (دقیقه)
۲۵	۶۰	دما (درجه‌ی سلسیوس)
۸	۵۰	غلظت اولیه رنگ (mg/l)

طراحی آزمایش‌ها

هدف از طراحی آزمایش، کاهش تعداد آزمون‌های مورد نیاز برای یک نتیجه‌گیری کلی در ارتباط با شرایط عملیاتی برای به‌دست آوردن نتیجه بهینه در حذف رنگ توسط نانوذره‌های تهیه شده بود. برای این منظور متغیرها و بازه تغییرها تعیین شد. روش مورد استفاده طراحی مرکب مرکزی^۲ بود که جزئیات آن در ادامه توضیح داده می‌شود.

عامل‌های کنترلی و سطوح آن‌ها

مهم‌ترین هدف در این مطالعه، یافتن ترکیبی از عامل‌های کنترلی است که در آن شرایط فرایند جذب بهترین عملکرد را داشته باشد. بدین منظور بایستی عامل‌های کنترلی (متغیرها) برای مطالعه انتخاب شوند که به صورت پیش فرض بتوانند تأثیر محسوسی بر روی فرایند جذب داشته باشند. عامل‌های کنترلی مورد نظر در این مطالعه و همچنین سطوح هر یک از این عوامل در جدول ۱ نشان داده شده‌اند.

همان‌گونه که مشخص است حد بالا و پایین برای هر عامل معین شده و سطح میانی نیز به طور خودکار بین این سطوح توسط نرم افزار انتخاب می‌شود. گزینش این عوامل بر اساس تأثیر غلظت اولیه محلول رنگ و همچنین تأثیر احتمالی دما در محدوده متوسط (بازه‌ای دمایی بر اساس دمای معمول بیش‌تر پساب‌های صنعتی انتخاب شد بنا براین دماهای خیلی بالا و خیلی پایین در پژوهش حاضر مد نظر قرار نگرفت.) و همچنین یافتن مدت زمان بهینه برای تماس با نانوذره‌ها در شرایط گوناگون انجام شدند.

پس از تعیین سطح‌های متغیرها برای نرم افزار، شرایط آزمایش‌های انتخاب شده توسط نرم افزار به صورت فهرستی که در جدول ۲ نشان داده شده است معین شد.

همان‌گونه که از داده‌های جدول ۲ مشخص است، تعداد ۱۷ آزمون شامل سه تکرار جهت تعیین خطای روش (مربوط به ردیف‌های ۵، ۱۰ و ۱۳) توسط نرم افزار برگزیده شده است. آنالیز واریانس هر یک از معیارهای عملکرد و یافتن رابطه برازش متغیرهای پاسخ نسبت به

۴۰۰ دور در دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی، محلول نقره نترات به صورت قطره قطره به اتیلن گلیکول افزوده شد. سپس به منظور بازی کردن مخلوط، ۱۰ میلی لیتر محلول آبی ۰/۵ مولار سدیم هیدروکسید به مخلوط افزوده شد. محلول به‌دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس هم زده شد که در این مرحله رنگ محلول از زرد کم‌رنگ به سیاه تغییر پیدا کرده که نشانه تولید فلز نقره است. برای جدا کردن ذره‌های نقره، مخلوط به دست آمده به مدت ۱ ساعت در دستگاه سانتریفوژ و با دور ۶۰۰۰ rpm قرار گرفت. پودر نقره ته‌نشین شده چندین بار با آب مقطر شسته و دوباره با سانتریفوژ از آب جدا شد. در آخرین مرحله نانوذره‌ها در آون در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شدند.

روش کردن نانوذرات نقره با کیتوسان و ارزیابی موفقیت پوشش دهی

کیتوسان در محلول‌های اسیدی با pH کمتر از ۶ حل می‌شود و از اسیدهای همچون استیک اسید، فرمیک اسید، پروپیونیک اسید می‌توان برای حل کردن آن استفاده کرد به همین دلیل نخست پودر کیتوسان در محلول ۱ درصد حجمی استیک اسید حل شده و محلول از کاغذ صافی معمولی عبور داده شد تا ذره‌های درشت احتمالی حذف شوند. سپس ۲۰ میلی گرم از نانوذره‌های نقره در ۱۰ میلی لیتر از محلول ۲ میلی گرم بر میلی لیتر کیتوسان با pH برابر ۴ به مدت ۱ دقیقه در حمام فراصوت^۱ قرار گرفت تا باهم مخلوط شده و همچنین از انباشته نشدن نانوذره‌ها اطمینان شود. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه هم زده شد سپس، پودر ته‌نشین شده نخست با محلول سدیم هیدروکساید (برای نامحلول کردن کیتوسان در آب) و سپس چندین بار با آب مقطر شسته و دوباره با سانتریفوژ از آب جدا شد. در آخرین مرحله نانوذره‌های نقره/کیتوسان در آون در دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس خشک شدند. برای ارزیابی نانوذره‌ها برای اطمینان از حضور کیتوسان بر روی ذره‌های، طیف فروسرخ نانوذره کامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه ساخت ژاپن شرکت JASCO و در بازه عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد.

برای تأیید نتیجه به دست آمده از طیف سنجی فروسرخ در مورد اصلاح نانوذرات توسط کیتوسان، توزیع اندازه ذره‌ها نیز توسط دستگاه زتا - سایزر (Malvern, ZEN3600) برای نانوذره‌های نقره و نقره پوشش داده شده بررسی و مقایسه شد.

(۱) Ultrasonic

(۲) Central composite design (CCD)

در محدوده مرئی (طول موج پیشینه ۴۸۴ نانومتر) اندازه گیری شد. مطالعه‌های جذب در چند بخش: تاثیر غلظت اولیه، زمان تماس، دما و تعیین همدمای جذب رنگ مورد بررسی قرار گرفت. پس از انجام آزمایش‌ها، آزمایشی همانند در نقطه‌ی بهینه مشخص شده توسط نرم‌افزار برای نانوذره‌های نقره/کیتوسان و نانوذره‌های نقره در شرایط یکسان انجام شد تا اثر حضور روکش کیتوسان بر کارایی جذب رنگ نانو ذره در شرایط همانند بررسی شود.

تعیین همدمای جذب

همدماهای جذب رابطه‌های ریاضی هستند که میزان ماده جذب‌شده روی سطح و ارتباط آن با غلظت جذب شونده را نشان می‌دهند. چهار همدمای جذب شناخته شده یعنی لانگمویر^۱، BET^۲، تمکین^۳ و فروندلیچ^۴ به طور معمول برای داده‌های جذب بررسی می‌شود. این همدماهای معادله‌ی مدل‌های سینتیک مشخصی را شامل می‌شوند که در منابع گوناگون بارها آمده است [۱۸]. برای ارزیابی مدل‌های مورد استفاده در این پژوهش، از معیار خطای جذر میانگین مربع‌ها^۵ استفاده شد. هرچه مقدار ضریب همبستگی R^2 کوچک‌تر باشد، برازش صورت گرفته توسط مدل با دقت بهتری انجام شده است.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{p-2} \sum_{i=1}^p (q_e - q_c)^2} \quad \text{رابطه ۱}$$

q_e مقدار به دست آمده از برازش مدل، q_c مقدار به دست آمده از آزمایش و p تعداد مؤلفه‌های آزمایش است.

نتیجه‌ها و بحث

تأیید حضور کیتوسان بر روی نانوذره‌ها

افزون بر نتیجه‌های جذب رنگ (در ادامه ارایه خواهد شد) که مؤید تغییری شگرف در عملکرد نانوذره‌های نقره هستند، از طیف فروسرخ ذره‌های روکش شده با کیتوسان نیز برای تأیید حضور این پلیمر زیستی بر روی ذره‌ها استفاده شد. شکل ۱ نتیجه طیف سنجی فروسرخ را نشان می‌دهد. بر اساس این طیف، به طرز مشخصی همه پیک‌های مربوط به کیتوسان و نقره به طور هم‌زمان در این ذره‌ها دیده می‌شود. بررسی این طیف و مقایسه آن با طیف‌های همانند موجود [۱۹] در منابع موفقیت پوشش دهی ذره‌های نقره

جدول ۲ - آزمایش‌های ارایه شده توسط نرم‌افزار

شماره آزمون	فاکتور A دما (°C)	فاکتور B غلظت (mg/l)	فاکتور C زمان تماس (دقیقه)
۱	۴۲	۳۰	۱۲۰
۲	۶۰	۵۰	۵
۳	۴۲	۵۰	۶۲
۴	۶۰	۳۰	۶۲
۵	۴۲	۳۰	۶۲
۶	۲۵	۸	۱۲۰
۷	۶۰	۸	۵
۸	۲۵	۵۰	۱۲۰
۹	۲۵	۵۰	۵
۱۰	۴۲	۳۰	۶۲
۱۱	۶۰	۵۰	۱۲۰
۱۲	۲۵	۸	۵
۱۳	۴۲	۳۰	۶۲
۱۴	۴۲	۸	۶۲
۱۵	۲۵	۳۰	۶۲
۱۶	۴۲	۳۰	۵
۱۷	۶۰	۸	۱۲۰

عامل‌های تأثیرگذار بر روی هر یک از متغیرهای پاسخ به صورت جداگانه صورت می‌گیرد. آنالیز واریانس مشخص می‌کند که کدام یک از عامل‌های کنترلی در هر یک از معیارهای عملکرد تأثیرگذار است. پس از انجام آنالیز واریانس بر روی هر یک از متغیرهای پاسخ، عامل‌های غیرمؤثر حذف و آنالیز واریانس دوباره انجام می‌شود بر اساس ضریب‌های برازشی به دست آمده از آنالیز واریانس، رابطه‌های برازشی هر یک از متغیرهای پاسخ نسبت به عامل‌های کنترلی به دست می‌آید.

روش انجام آزمایش‌های جذب رنگ

نخست مقدار ۲ میلی گرم از نانوذرات توزین شده و درون ظروف مجهز به درپوش ریخته شد. سپس از رنگ متیل اورانژ محلول‌هایی با غلظت‌های ۵۰ و ۳۰ و ۸ میلی گرم بر لیتر تهیه شده و آزمایش‌ها و نمونه برداری مطابق جدول ۲ انجام گرفت. روی هر نمونه مقدار ۳ میلی لیتر از محلول رنگ ریخته و ظروف بر روی شیکر آزمایشگاهی هم زده شد. مطابق با شرایط آزمایش مندرج در جدول ۴، از محلول رنگ نمونه برداری و غلظت رنگ در نمونه‌ها توسط طیف سنج نوری

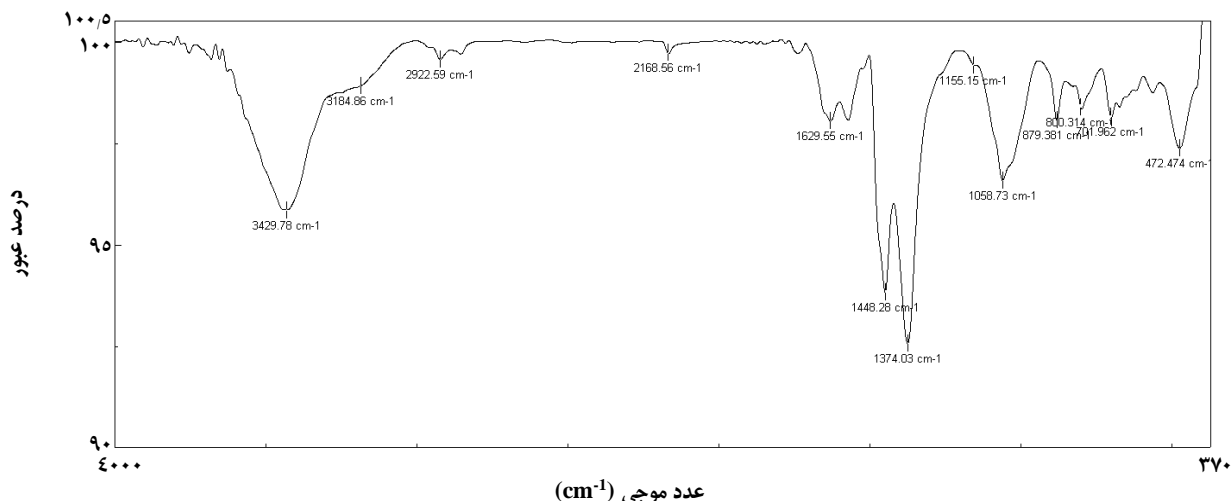
(۱) Langmuir adsorption isotherm

(۳) Temkin adsorption isotherm

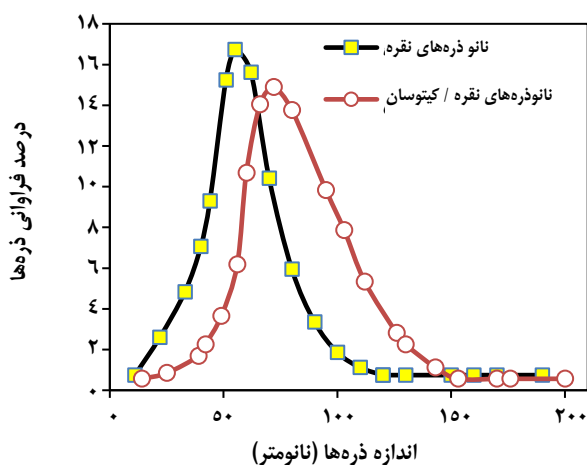
(۵) Root Mean Square Error (RMSE)

(۲) Brunauer-Emmett-Teller theory

(۴) Freundlich adsorption isotherm



شکل ۱- نتیجه آزمون طیف سنجی فرورسرخ بر روی ذره‌های نقره پوشش داده شده با کیتوسان



شکل ۲- نتیجه آزمون زتا-سایزر برای نانوذره‌های نقره و نانوذره‌های نقره پوشش داده شده با کیتوسان

جدول ۳- پیک‌های مربوط به نقره و کیتوسان در طیف نانوذره نقره/کیتوسان (مقدارها بر حسب cm^{-1})

پیک‌های مربوط به نقره	پیک‌های مربوط به کیتوسان
۳۴۲۹	۳۱۸۴
۲۹۲۲	۲۸۷۷
۱۶۲۹	۱۵۸۹
۱۰۷۴	۱۱۵۵

با کیتوسان را به اثبات می‌رساند. از آنجا که مرحله شستشوی ذره‌ها با دقت و به دفعات انجام شده می‌توان تایید کرد که این طیف‌ها مربوط به باقیمانده آزاد کیتوسان در ذره‌ها نیست و در واقع کیتوسان به طور همیشگی بر روی ذره‌ها نشسته است. جدول ۳ فهرستی از پیک‌های مربوط به نقره و کیتوسان دیده شده در طیف نانوذره‌ها را نشان می‌دهد. از سوی دیگر، نتیجه‌های اندازه‌گیری اندازه متوسط ذره‌ها (شکل ۲) نشان داد که اندازه ذره‌ها در اثر افزوده شدن رشته‌های پلیمر کیتوسان به آن‌ها کمی درشت‌تر شده و اندازه متوسط ذره‌ها از حدود ۵۰ نانومتر به حدود ۸۰ نانومتر افزایش یافته است. این امر نیز شاهدهی بر موفقیت روش ساده پوشش دهی کیتوسان بر روی نانوذرات نقره از طریق غوطه‌وری می‌باشد.

نتیجه‌های طراحی آزمایش‌ها

پیش از بررسی نتیجه‌های آماری مربوط به طراحی آزمایش‌ها، باید به قابلیت حذف رنگ توسط نانوذره‌های تهیه شده در این پژوهش اشاره کرد. نتیجه‌ها نشان داد که حذف رنگ با این نانوذره‌ها امکان پذیر بوده و ذره‌های نقره اصلاح شده با کیتوسان می‌توانند به عنوان

یک جاذب برای رنگ‌زدایی از آب مورد استفاده قرار بگیرند. قابلیت حذف رنگ توسط نانوذره‌های کیتوسان توسط پژوهشگران دیگر مورد بررسی قرار گرفته است [۲۰، ۱۷] و این امر به ویژگی جذب ذاتی کیتوسان باز می‌شود که ناشی از گروه‌های عاملی آن است.

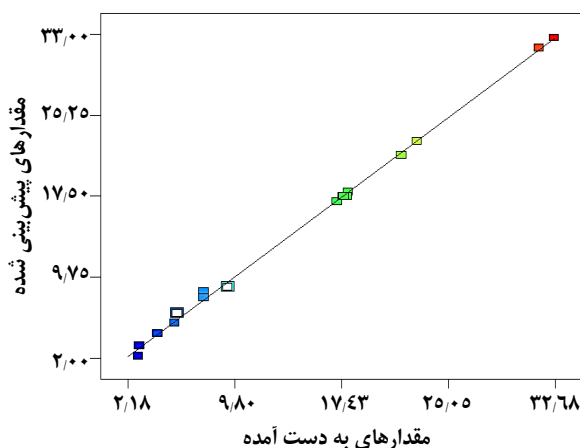
با توجه به جدول آنالیز واریانس (جدول ۴) ارایه شده توسط نرم افزار طراحی آزمایش، نتیجه‌های قابل بحثی از بررسی اثر متغیرها در میزان حذف رنگ توسط ذره‌ها می‌توان استنباط کرد که در بخش‌های بعدی به طور جداگانه مورد بحث قرار خواهد گرفت.

آنالیز آماری

اطلاعات به دست آمده از آنالیز واریانس در جدول ۴ آمده است.

جدول ۴- نتیجه‌های آنالیز واریانس مدل درجه دو

مرجع	مجموع مربع‌ها	درجه آزادی	مربع میانگین	ارزش F	ارزش P - Prob > F	
مدل	۱۴۳۳/۵۷	۶	۲۳۸/۹۳	۱۱۱۱/۷۸	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
دما - A	۲/۴	۱	۲/۴	۱۱/۱۷	۰/۰۰۷۵	
غلظت - B	۶۷۸/۹۸	۱	۶۷۸/۹۸	۳۱۵۹/۳۹	<۰/۰۰۰۱	
زمان - C	۴۲۵/۱	۱	۴۲۵/۱	۱۹۷۸/۰۸	<۰/۰۰۰۱	
BC	۲۳۴/۳۶	۱	۲۳۴/۳۶	۱۰۹۰/۵۲	<۰/۰۰۰۱	
B ^۲	۲۵/۹	۱	۲۵/۹	۱۲۰/۵۳	<۰/۰۰۰۱	
C ^۲	۱۹/۳	۱	۱۹/۳	۸۹/۸۱	<۰/۰۰۰۱	
باقیمانده	۲/۱۵	۱۰	۰/۲۱			
فقدان برازش	۲/۱	۸	۰/۲۶	۱۱/۲۶	۰/۰۸۴۱	بی معنی
خطای خالص	۰/۰۴۷	۲	۰/۰۲۳			
کل	۱۴۳۵/۷۲	۱۶				



شکل ۳- نمودار مقدارهای پیش‌بینی شده جذب رنگ بر حسب مقدارهای به دست آمده

زمان تماس تنها عامل‌های ترکیبی مرثر بر میزان جذب بوده و بقیه عامل‌های ترکیبی اثرهای معناداری نداشته و از رابطه حذف شده اند. از سوی دیگر، زمان تماس با نمای ۲ نیز اثر گذار است، که این امر شدت اثر گذاری این عامل کنترلی را نشان می‌دهد. با توجه به اثر گذاری تک تک عوامل کنترلی، در ادامه چگونگی این اثرها با جزئیات بیشتر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

چگونگی اثر عامل‌های کنترلی بر حذف رنگ

شکل ۴ نمودارهای دو و سه بعدی چگونگی تغییرهای جذب رنگ با تغییر دو متغیر را در شرایطی که متغیر سوم ثابت و در نقطه مرکزی

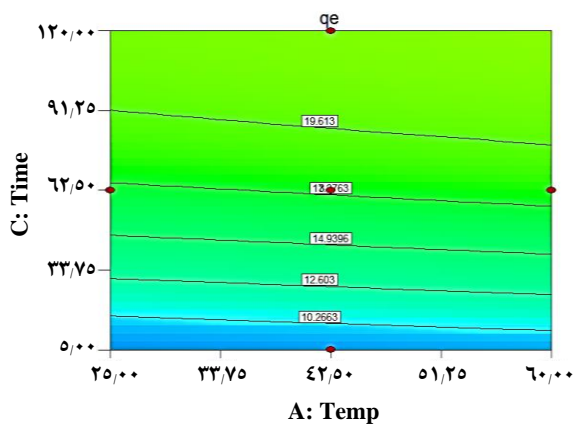
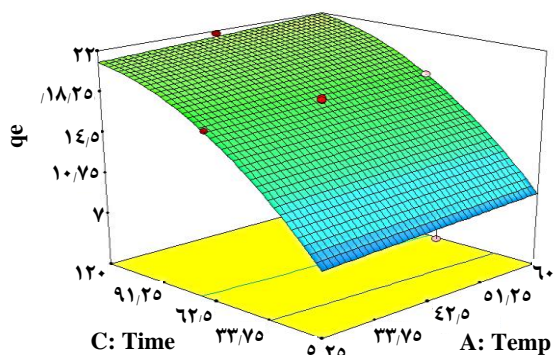
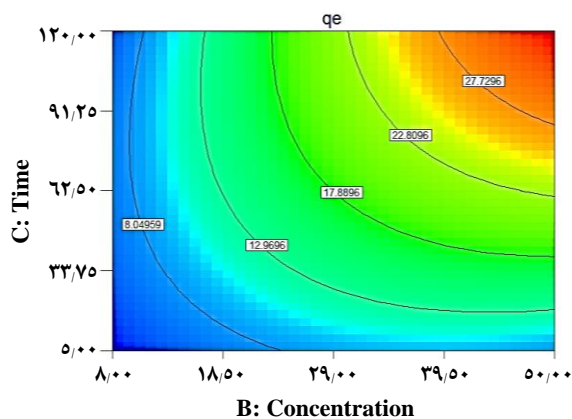
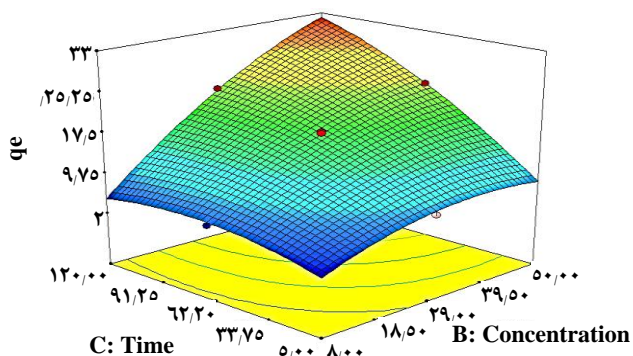
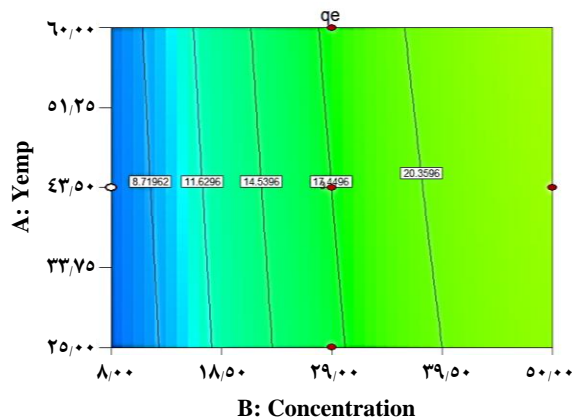
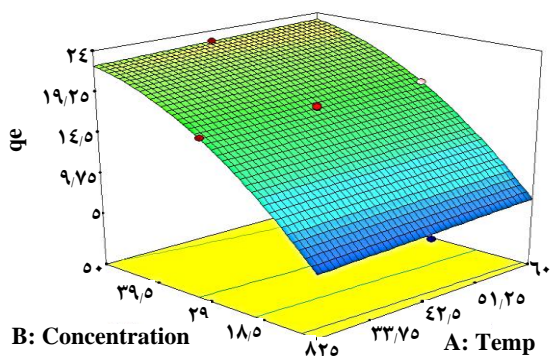
داده‌های جدول ۴ به خوبی نشان می‌دهد که مدل به دست آمده از اعتبار مناسبی برخوردار است. مقدارهای ارزش p کم‌تر از ۰/۰۵ نمایانگر معنادار بودن پارامتر است. کمیت یاد شده برای مدل کوچک‌تر از ۰/۰۰۰۱ به دست آمده که معنادار بودن مدل را نشان می‌دهد. همچنین در زمینه ستون فقدان برازش^۱ می‌توان دید که با داشتن مقدار ۰/۰۸۴۱ بی معنی بودن آن و در واقع کیفیت مناسب برازش و قابلیت مدل در پیش‌بینی پاسخ را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که از نمودار شکل ۳ بر می‌آید، توافق خوبی بین داده‌های به دست آمده و داده‌های پیش‌بینی شده توسط مدل وجود دارد. رابطه ارایه شده توسط نرم افزار پس از حذف عامل‌های بدون اثر معنا دار به صورت زیر به دست آمد:

$$q_e = -2.62733 + 0.028 \text{ Temp} + 4.9686 \text{ Concentration} + 0.078847 \text{ Time} + 4.48240 \times 10^{-3} \text{ Concentration} \cdot \text{Time} - 6.63158 \times 10^{-3} \text{ Concentration}^2 - 7.63562 \times 10^{-4} \text{ Time}^2$$

همان‌گونه که از رابطه مشخص است، هر عامل کنترلی با نمای ۱ در میزان جذب رنگ اثر گذار است. از سوی دیگر مقدارهای ارزش p نیز برای هر یک از عامل‌های کنترلی و نیز برای اثرهای همزمان و درجه دو آن‌ها نشان می‌دهد که هر سه متغیر انتخابی در میزان جذب مؤثر هستند. ولی میزان تأثیر گذاری پارامتر دما کمی کم‌تر از دو پارامتر دیگر است. در این میان، اثرهای همزمان غلظت اولیه و

(۱) lack of fit



شکل ۴- نمودارهای دو و سه بعدی اثر متغیرهای زمان (بر حسب دقیقه)، دما (بر حسب درجه سلسیوس) و غلظت محلول رنگ (بر حسب میلی گرم بر لیتر) بر میزان جذب رنگ

اثر مدت زمان تماس

با توجه به نمودارهای دما - زمان و غلظت - زمان در شکل ۴، در مدت ۱۲۰ دقیقه از شروع آزمایش، بیشترین جذب اتفاق افتاده و این موافق با تحقیقات مشابه انجام گرفته است که حدود ۲ ساعت را برای رسیدن به جذب تعادلی به عنوان زمان تماس بهینه گزارش

معین شده توسط نرم افزار تنظیم شده نشان می دهد. آنچه که از این نمودارها بر می آید گویای تأثیر چشمگیر زمان تماس و غلظت رنگ و نیز اثر جزئی دما بر میزان جذب رنگ توسط نانوذره‌ها نقره/کیتوسان است. چگونگی اثر این متغیرها را می توان به طور جداگانه تفسیر کرد.

و دما در بازه‌ی مورد آزمایش نمی‌تواند پارامتری مهم و عملیاتی در این خصوص به شمار بیاید. بنابراین، نانوذره‌های تهیه شده می‌توانند در گستره دمایی مورد آزمون که در بازه‌ی دمایی بیش‌تر پساب‌های صنعتی قرار دارد عملکرد به نسبت ثابتی داشته باشد.

تعیین شرایط بهینه حذف رنگ

بر پایه نتیجه‌های به دست آمده و نمودارهای ترسیم شده توسط نرم افزار، نقطه بهینه شرایط آزمایش در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمده است. از این رو، برای مقایسه نانوذره‌های اصلاح شده و تأیید اثر روکش کیتوسانی بر افزایش قابلیت جذب نانوذره‌های نقره، در این نقطه دو آزمایش برای نانوذرات نقره / کیتوسان و نانوذره‌های نقره بدون پوشش کیتوسان انجام شد. نتیجه به دست آمده نشان داد که حضور روکش کیتوسان بر روی نانوذره‌های نقره در شرایط یکسان جذب رنگ اسید اورانژ ۷ می‌توان میزان جذب را از ۰/۱۵ میلی‌گرم بر هر گرم ذرات به حدود ۳۲/۶۸ میلی‌گرم بر گرم جذب برساند. این افزایش قابلیت جذب بی شک به ساختار شیمیایی رشته‌های کیتوسان و قابلیت جذب ذاتی این پلیمر زیستی باز می‌گردد. ویژگی جذب رنگ آبیونی توسط ذرات کیتوسان در پژوهش دیگری مورد بررسی قرار گرفته و ذره‌های کیتوسان مقدار جذب بالایی برابر با ۳/۳ گرم بر گرم نشان داده اند [۲۱]. با توجه به میزان افزایش اندازه ذره‌ها در اثر پوشش دهی با کیتوسان (شکل ۲) می‌توان نتیجه گرفت مقدارهای کم کیتوسان بر روی نانوذره‌های نقره باعث افزایش قابلیت جذب رنگ توسط این ذره‌ها شده است. این نتیجه تا حد چشمگیری با نتیجه‌های سایر پژوهش‌هایی که از نانوذره‌های کامپوزیتی دارای کیتوسان به عنوان جاذب رنگ‌ها بهره برده‌اند همخوانی دارد. به عنوان نمونه نانوذره‌های مغناطیسی دارای کیتوسان جذب رنگی معادل ۲۰/۵ میلی‌گرم بر گرم جاذب داشته [۲۲] و یا رنگ سبز مالاشیت به میزان ۶۱ میلی‌گرم بر گرم بر روی جاذب کامپوزیتی پلی دوپامین/کیتوسان/مگنتیت جذب شده است [۲۳]. از این رو نتیجه حذف رنگ شاید به اندازه مقدار گزارش شده برای نانوذره‌های کیتوسان نباشد، اما روکش کیتوسانی باعث تغییر چشمگیری در قابلیت جذب ذرات نقره خالص شده است. باید در نظر داشت که افزون بر ظرفیت جذب رنگ، اثر مثبت حضور روکش کیتوسان بر روی نانوذره‌های فلزی در جلوگیری از انباشتگی ذره‌ها و رشد اندازه‌های آن‌ها و در نتیجه آن بهبود قابلیت جذب رنگ این نانوذره‌ها توسط سایر پژوهشگران تأیید شده است [۲۴].

کرده اند [۲۱]. جذب رنگ در دقایق اولیه با سرعت زیادی انجام می‌شود و با افزایش زمان سرعت جذب کاهش می‌یابد که با توجه به کاهش تعداد سایت‌های جذب این کاهش سرعت امری طبیعی است. از سوی دیگر، این موضوع به دلیل کاهش غلظت رنگ در محیط نیز تقویت می‌شود. در زمان آزمایش‌ها دیده شد که مقدار جذب پس از ۱۲۰ دقیقه به مقدار معنی داری افزایش نمی‌یابد، در این حالت میزان جذب تحت کنترل انتقال رنگ جذب‌شده از سطح ذره‌های جاذب به درون ذره‌های جاذب است. از این رو، برای بررسی هم‌دما و سینتیک جذب، مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به‌عنوان زمان لازم برای رسیدن به تعادل در نظر گرفته شد.

اثر غلظت اولیه بر جذب

با توجه به نمودارهای غلظت - زمان و غلظت - دما در شکل ۴، می‌توان گفت مقدار جذب به غلظت اولیه‌ی رنگ نیز وابسته است. که هر چه مقدار آن بیشتر باشد مقدار جذب نیز بیش‌تر است. ولی آنچنان که انتظار می‌رود، این تغییرها به صورت خطی نبوده و نتیجه‌های همانندی در این مورد همواره از جاذب‌های گوناگون به دست آمده است. توجیه افزایش مقدار جذب رنگ با افزایش غلظت اولیه در اثر افزایش تعداد مولکول‌های رنگ در جوار سایت‌های جذب جاذب قابل بیان است. دلیل استفاده نکردن از غلظت رنگ بیش‌تر بر اساس مطالعه‌های انجام گرفته در زمینه غلظت‌های معمول رنگ در پساب‌ها بوده و به همین دلیل غلظت‌های بیش‌تر مورد آزمایش قرار نگرفت. ولی با توجه به ظرفیت جذب بالای نانوذره‌ها می‌توان پیش‌بینی کرد که افزایش بیش‌تر غلظت رنگ منجر به کاهش مقدار حذف رنگ خواهد شد و این به دلیل محدود بودن تعداد سایت‌های جذب مقدار مشخصی از جاذب است.

اثر دما بر جذب

با نگاهی به نمودارهای مربوط به اثر دما (دم - زمان و دما - غلظت) در شکل ۴، می‌توان دریافت که میزان جذب با توجه به نمودار با افزایش دما از ۲۵ تا ۶۰ درجه سلسیوس به تقریب بی‌تغییر باقی مانده است. اگرچه، افزایش بسیار جزئی در میزان جذب با افزایش دما دیده می‌شود که این نتیجه دلالت بر گرماگیر بودن فرایند جذب رنگ بر روی نانوذره دارد. افزایش مقدار جذب با بالا رفتن دما فرایندی است که به طور عمده در فرایندهای جذب شیمیایی دیده می‌شود. البته با توجه به تغییر کم مقدار جذب می‌توان گفت میزان جذب به دما وابستگی شدیدی نداشته

به مقدار معنی‌داری افزایش نمی‌یابد. گرمازا بودن فرایند حذف رنگ، جذب شیمیایی را برای مکانیسم حذف رنگ محتمل تر می‌سازد و بررسی هم‌دمای جذب هم با تأیید هم‌دمای فروندلیچ این نتیجه‌گیری را قدرت می‌بخشد. شرایط بهینه در میان شرایط مورد آزمون، در این پژوهش، به صورت دمای ۶۰ درجه سلسیوس، غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر (ppm) و زمان ۱۰۰ دقیقه است. نتیجه قابل بحث دیگر این است که میزان جذب تعادلی بستگی زیادی به دما نداشته و به عبارتی دیگر اثر دما در بازه‌ی دمای مورد آزمایش بسیار خفیف است. این موضوع قابلیت بهره‌گیری از نانوذره‌های تهیه شده در این پژوهش را در بازه‌ی دمایی معمول بیش‌تر پساب‌های صنعتی به اثبات می‌رساند.

نانوذره‌های نقره میزان جذب خیلی کمی نسبت به نانو کامپوزیت نقره / کیتوسان دارد. بنابراین، پوشش مقدار بسیار کم کیتوسان به روش ساده غوطه‌وری توانایی جذب سطحی نانوذره‌های نقره را به میزان چشمگیری افزایش می‌دهد. از آنجایی که کیتوسان یک پلیمر زیست‌سازگار است می‌توان از نانوذره‌ها تهیه شده در این پژوهش به عنوان جاذب‌هایی که کم‌ترین مخاطره محیط زیستی را در تماس با آب مورد تصفیه دارند یاد کرد. نکته قابل تأمل در مورد این نانوذره‌ها، بهره‌مند بودن آن‌ها از قابلیت ذاتی ضد میکروبی نقره نیز هست که این نانوذره‌ها را برای استفاده در محیط‌هایی با ریسک حضور میکروارگانیسم‌ها، مناسب‌تر از نانوذره‌های کیتوسان بدون نقره می‌سازد.

سرانجام بررسی استفاده از این نانو کامپوزیت در پژوهش‌های گوناگون در زمینه تصفیه آب، غشاهای اسمز معکوس، میکروفیلتراسیون، زیست‌فناوری، شفاف‌سازی نوشیدنی‌ها و آب‌میوه‌ها، فرمولاسیون پوشش‌های فیلم بسته‌بندی ضد میکروبی و رهایش کنترل شده دارو پیشنهاد می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۳۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۳/۲۰

جدول ۵: ضریب‌های مدل‌های هم‌دمای جذب رنگ توسط نانو ذره‌ها

ضریب‌های هم‌دمای لانگمویر		ضرایب ایزوترم فروندلیچ	
K_2	R^2	K_1	R^2
۵/۴۵	۰/۸۳۱	۰/۰۴	۰/۹۴۴۲

ترمودینامیک و سینتیک جذب

مقایسه‌ی نتیجه‌های تعیین ضریب‌ها و معادله‌های خطی مربوط به هم‌دمای جذب (جدول ۵) بیانگر آن است که هم‌دمای فروندلیچ دارای همبستگی مناسبی با داده‌ها است بنابراین مدل فروندلیچ به‌عنوان مدل هم‌دمای جذب برای نانوذره‌ها توجیه قابل پذیرش‌تری نسبت به سایر هم‌دمای‌ها پیش فرض است. بر همین اساس، مکانیسم پیچیده‌ای از اختلاط جذب شیمیایی و فیزیکی که از یک سو منجر به ایجاد پیوند شیمیایی بین مولکول‌های رنگ و رشته‌های کیتوسان موجود در سطح نانوذره‌های نقره شده و از سوی دیگر وجود جاذبه الکتروستاتیک به جذب در لایه‌های بعدی منتج شده، بر فرایند حذف رنگ توسط جاذب‌های تهیه شده حاکم است. نتیجه همانندی در این زمینه از جذب رنگ اسیدی بر روی کیتوسان توسط پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است [۲۵]. بر اساس منابع بسیار موجود [۲۵]، نتیجه قابل پیش‌بینی در زمینه سینتیک فرایند جذب توسط پژوهش حاضر نیز مورد تأیید قرار گرفته و مدل سینتیکی درجه دوم کاذب برای جذب رنگ بر روی نانوذره‌ها به دست آمد.

نتیجه‌گیری

روش پیشنهادی برای تهیه نانوذره‌های نقره پوشش داده شده با کیتوسان را می‌توان به عنوان روشی برای تهیه نانوجاذب ضد میکروبی معرفی کرد که توانایی حذف رنگ اسیدی از محیط آبی دارد. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که در ۱۰۰ دقیقه اولیه جذب، بیش‌ترین جذب اتفاق افتاده است. جذب رنگ در دقیقه‌های آغازین با سرعت زیادی انجام می‌شود و مقدار جذب پس از حدود ۲ ساعت

مراجع

- [1] Naghizadeh A., Ghafouri M., *Synthesis and Performance Evaluation of Chitosan Prepared from Persian Gulf Shrimp Shell in Removal of Reactive Blue 29 Dye from Aqueous Solution (Isotherm, Thermodynamic and Kinetic Study)*, *Iran. J. Chem. Chem. Eng (IJCCE)*, **36**(3): 25-36 (2017).
- [2] Aranz I., Mengfbar M., Harris R., Paños I., Miralles B., Acosta N., Galed G., Heras Á., *Functional Characterization of Chitin and Chitosan*, *Current Chemical Biology*, **3**: 203-230 (2009).

- [3] Li Q., Dunn E., Grandmaison E., Goosen M.F., [Applications and Properties of Chitosan](#), *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **7**: 370-397 (1992).
- [4] Sondi I., Salopek-Sondi B., [Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A Case Study on E. Coli as a Model for Gram-Negative Bacteria](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**: 177-182 (2004).
- [5] Khan Z., Al-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Al-Youbi A., [Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method](#), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **82**: 513-517 (2011).
- [6] Kean T., Thanou M., [Biodegradation, Biodistribution and Toxicity of Chitosan](#), *Advanced Drug Delivery Reviews*, **62**: 3-11 (2010).
- [7] Zhang H., Neau S.H., [In Vitro Degradation of Chitosan by Bacterial Enzymes from Rat Cecal and Colonic Contents](#), *Biomaterials*, **23**: 2761-2766 (2002).
- [8] Gaafar M., Mady R., Diab R., Shalaby T.I., [Chitosan and Silver Nanoparticles: Promising Anti-Toxoplasma Agents](#), *Experimental Parasitology*, **143**: 30-38 (2014).
- [9] Haerizade B.N., Koohi M., Ghavami M., Janitabar Darzi S., Rezaee N., Kasaei M.Z., [Green Removal of Toxic Pb\(II\) from Water by a Novel and Recyclable Ag/γ-Fe₂O₃@r-GO Nanocomposite](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **27**(1): 29-37 (2018).
- [10] Zinadini S., Zinatizadeh A., Rahimi M., Vatanpour V., Zangeneh H., Beygzadeh M., [Novel High Flux Antifouling Nanofiltration Membranes for Dye Removal Containing Carboxymethyl Chitosan Coated Fe₃O₄ Nanoparticles](#), *Desalination*, **349**: 145-154 (2014).
- [11] Boca S.C., Potara M., Gabudean A.-M., Juhem A., Baldeck P.L., Astilean S., [Chitosan-Coated Triangular Silver Nanoparticles as a Novel Class of Biocompatible, Highly Effective Photothermal Transducers for in Vitro Cancer Cell Therapy](#), *Cancer Letters*, **311**: 131-140 (2011).
- [12] Jiraratananon R., Sungpet A., Luangsowan P., [Performance Evaluation of Nanofiltration Membranes for Treatment of Effluents Containing Reactive Dye and Salt](#), *Desalination*, **130**: 177-183 (2000).
- [13] de Lima R.O.A., Bazo A.P., Salvadori D.M.F., Rech C.M., de Palma Oliveira D., de Aragão Umbuzeiro G., [Mutagenic and Carcinogenic Potential of a Textile Azo Dye Processing Plant Effluent that Impacts a Drinking Water Source](#), *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **626**: 53-60 (2007).
- [14] Kamranifar M., Naghizadeh A., [Montmorillonite Nanoparticles in Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions: Study of Kinetics and Thermodynamics](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36**: 127-137 (2017).
- [15] Crini G., Badot P.-M., [Application of Chitosan, a Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal From Aqueous Solutions By Adsorption Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature](#), *Progress in Polymer Science*, **33**: 399-447 (2008).

- [16] Cheung W., Szeto Y., McKay G., [Enhancing the Adsorption Capacities of Acid Dyes by Chitosan Nano Particles](#), *Bioresource Technology*, **100**: 1143-1148 (2009).
- [17] Hu Z., Zhang J., Chan W., Szeto Y., [The Sorption of Acid Dye onto Chitosan Nanoparticles](#), *Polymer*, **47**: 5838-5842 (2006).
- [18] Moussavi S.P., [Study of Adsorption Isotherms and Adsorption Kinetics of Reactive Blue 19 Dyes from Aqueous Solutions by Multi-Wall Carbon Nanotubes](#), *Journal of Shahrekord University of Medical Sciences*, **16**(1): 72-80 (2014).
- [19] Wang L.-S., Wang C.-Y., Yang C.-H., Hsieh C.-L., Chen S.-Y., Shen C.-Y., Wang J.-J., Huang K.-S., [Synthesis and Anti-Fungal Effect of Silver Nanoparticles–Chitosan Composite Particles](#), *International Journal of Nanomedicine*, **10**: 2685 (2015).
- [20] Chen C.-Y., Chang J.-C., Chen A.-H., [Competitive Biosorption of Azo Dyes from Aqueous Solution on the Templated Crosslinked-Chitosan Nanoparticles](#), *Journal of Hazardous Materials*, **185**: 430-441 (2011).
- [21] Du W.L., Xu Z.R., Han X.Y., Xu Y.L., Miao Z.G., [Preparation, Characterization and Adsorption Properties of Chitosan Nanoparticles For Eosin Y as a Model Anionic Dye](#), *Journal of Hazardous Materials*, **153**: 152-156 (2008).
- [22] Hosseini F., Sadighian S., Hosseini-Monfared H., Mahmoodi N.M., [Dye Removal and Kinetics of Adsorption by Magnetic Chitosan Nanoparticles](#), *Desalination and Water Treatment*, **57**: 24378-24386 (2016).
- [23] Wang Y., Zhang Y., Hou C., Liu M., [Mussel-Inspired Synthesis of Magnetic Polydopamine–Chitosan Nanoparticles as Biosorbent for Dyes and Metals Removal](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **61**: 292-298 (2016).
- [24] de Oliveira D.G., Peixoto L.P., Sánchez-Cortés S., Andrade G.F., [Chitosan-Based Improved Stability of Gold Nanoparticles for the Study of Adsorption of Dyes Using SERS](#), *Vibrational Spectroscopy*, **87**: 8-13 (2016).
- [25] Salehi E., Daraei P., Shamsabadi A.A., [A Review on Chitosan-Based Adsorptive Membranes](#), *Carbohydrate Polymers*, **152**: 419-432 (2016).