

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره هفت، مهر ماه ۹۸

حذف رنگ کاتیونی مالاشیت سبز از محلول های آبی توسط مخلوط بیوپلیمر

کاراگینان و سدیم آلژینات در حضور نانورس مونتموریلونیت

بهجت فرخی^۱

نسیم ضیائی فر^{۲*}

nz1659@gmail.com

حسین شیخ لوئی^۳

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۸/۲۴

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۲/۳۱

چکیده

زمینه و هدف: رنگ کاتیونی مالاشیت سبز از جمله ترکیبات سمی مهم و حائز اهمیت در فاضلاب های صنعتی محسوب می شود. به طور معمول از روش های فیزیکیوشیمیائی یا بیولوژیکی به منظور تصفیه آب های حاوی غلظت های بالای مالاشیت سبز استفاده می شود. در مطالعه حاضر ابتدا هیدروژل نانو کامپوزیتی بر پایه کاراگینان و سدیم آلژینات در حضور سدیم مونتموریلونیت به عنوان نانورس سنتز سپس برای مطالعه جذب مالاشیت سبز از نمونه های آبی مورد استفاده قرار گرفت.

روش بررسی: آکریل آمید^۴ به عنوان مونومر، متیلن بیس آکریل آمید^۵ به عنوان شبکه ساز آلی و پتاسیم پر سولفات^۶ به عنوان آغازگر مورد استفاده قرار گرفتند. برای بررسی خصوصیات هیدروژل بدست آمده از پراش اشعه ایکس^۷، میکروسکوپ الکترونی روبشی^۸ و مادون قرمز تبدیل فوریه^۹ استفاده گردید. در این مطالعه اثر پارامترهای تجزیه ای مختلف نظیر pH، زمان تماس در حذف ماده رنگزا توسط هیدروژل های نانو کامپوزیتی سنتز شده بررسی و شرایط بهینه حاصل گردید.

یافته ها: با توجه به نتایج حاصل هیدروژل های نانو کامپوزیتی سنتز شده به pH و تغییر مقدار کاراگینان و سدیم آلژینات حساس می باشند. زمان جذب تعادلی ۳ ساعت بدست آمد. ایزوترم جذب با مدل لانگمویر و سینتیک جذب با مدل سینتیک شبه درجه دوم مناسب تر تشخیص داده شد.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، مراغه، ایران

۲- استادیار شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، مراغه، ایران

۳- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه، مراغه، ایران

4- AAM
5- MBA
6- KPS
7- XRD
8- SEM
9- FTIR

بحث و نتیجه گیری: سرعت حذف رنگ مالاشریت با افزایش مقدار نانورس در محیط اسیدی افزایش می یابد. در نهایت می توان نتیجه گرفت که مخلوط پلیمر زیستی کاراگینان و سدیم آلژینات در حضور نانورس مونتموریلونیت جاذب مناسبی جهت حذف رنگ مالاشریت سبز از محلول های آبی است.

کلمات کلیدی: حذف رنگ کاتیونی مالاشریت سبز، کاراگینان، سدیم آلژینات، سدیم مونتموریلونیت، پلیمر زیستی

Removal of Cationic Dye Malachite Green from Aqueous Solutions Using a Mixture of Carrageenan and Sodium Alginate Biopolymers in the Presence of Montmorillonite Nanoclay

Behjat Farrokhi¹

Nasim Ziaefar*²

nz1659@gmail.com

Hossein Sheikhloie³

Accepted: 2017.11.15

Received: 2017.05.21

Abstract

Background and Objectives: Cationic dye malachite green is one of the most important toxic compounds in industrial wastewater. Typically, physicochemical or biological methods are used to water treatment and wastewater containing high concentrations of malachite green. In the present study nanocomposite hydrogels based on carrageenan and sodium alginate in the presence of sodium montmorillonite as Nano clay were synthesized and then used to study the absorption of malachite green from aqueous samples.

Methods: Acrylamide was used as a monomer, methylene base acrylamide as an organic cross linker and potassium sulfate as an initiator. The adsorption of cationic dye malachite green by the nanocomposite hydrogels was investigated. The structures of nanocomposite hydrogels were investigated by (FTIR, XRD and SEM) techniques. The effect analytical parameters such as pH, contact time for the removal of dye material by synthesized nanocomposite hydrogels were investigated and optimal conditions were obtained.

Finding: According to the results, synthesized nanocomposite hydrogels are sensitive to pH and changes in the amount of carrageenan and sodium alginate. Equilibrium absorption time is 3 hours. The absorption isotherm with Langmuir model and absorption kinetics was more suitable for pseudo-second order kinetic models.

Discussion & Conclusion: The rate of removal of malachite green dye increases with increasing amount of Nano clay in the acidic medium. Finally, it can be concluded that the bio-polymer mixture of carrageenan and sodium alginate in the presence of sodium montmorillonite nanoclay is a suitable absorbent to remove the malachite green dye from aqueous solutions.

Keywords: Removal of cationic malachite green dye, Carrageenan, Alginate sodium, Montmorillonite, Biopolymer

1- Student of Master of Science of applied Chemistry, Department of Chemistry, Maragheh branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran

2- Assistant Prof. of applied Chemistry, Department of Chemistry, Maragheh branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran

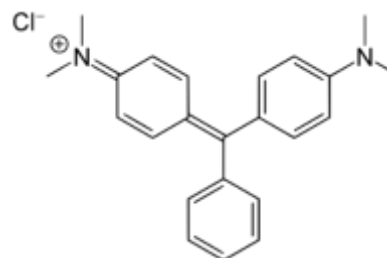
3- Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Maragheh branch, Islamic Azad University, Maragheh, Iran

مقدمه

مالاشیت سبز به صورت بلورهای سخت که قابل حل در آب و به رنگ سبز در می آید تهیه می‌گردد. در واقع مالاشیت سبز ماده رنگزا از گروه تری فنیل متان است که به طور وسیعی برای اهداف رنگرزی در صنایعی مانند ابریشم، چرم و کاغذ استفاده می‌گردد. از بین روش‌های مرسوم در حذف آلاینده‌ها، جذب سطحی روی رزین‌ها از اهمیت خاصی برخوردار بوده است. زیرا، این مواد به راحتی از آب جدا می‌شوند (۵). از جمله این رزین‌ها می‌توان به هیدروژل‌ها اشاره کرد که به واسطه گروه‌های عاملی می‌توانند آلاینده‌ها را از محیط‌های آبی به خود جذب کنند. ماده هیدروژل این آب را حتی تحت فشار به سختی از دست می‌دهد (۶). هیدروژل‌ها، پلیمرهای شبکه‌ای و سه بعدی هستند که در مقایسه با مواد جاذب آب می‌توانند مقادیر بسیار زیادی آب جذب و نگهداری کنند (۷). این مواد در مجاورت با آب به دلیل وجود پیوندهای عرضی حاصل از شبکه ساز حل نشده بلکه متورم نیز می‌شوند. البته ابرجاذبها می‌توانند پایه سنتزی یا طبیعی داشته باشند. از پلیمریزاسیون رادیکالی مونومرهای آکریل آمید، آکرلیک اسید و دیگر مونومرهای آبدوست و در حضور شبکه‌سازهایی از قبیل متیلن بیس آکریل آمید می‌توان به ابرجاذبهای سنتزی رسید (۸). در سال‌های اخیر، ابرجاذب‌های پایه طبیعی به دلیل ارزانی، زیست تخریب پذیری و سازگاری با محیط، مورد توجه محققان قرار گرفته است. به طوریکه ابرجاذب‌هایی بر پایه پلی ساکاریدها از قبیل نشاسته، کیتین، کیتوسان؛ سدیم آلژینات، کاراگینان، سلولز و مشتقات سلولز گزارش شده است (۹-۱۳). این هیدروژل‌ها دارای استحکام کافی نبوده و برای رفع این مشکل، از نانو رس‌ها می‌توان استفاده کرد. در سال‌های اخیر هیدروژل‌های ابرجاذب نانوکامپوزیتی مورد توجه محققین قرار گرفته است (۱۴، ۱۵). از بین این پلیمرهای زیستی، سدیم آلژینات به واسطه وجود گروه‌های آنیونی کربوکسیلات زیاد مورد استفاده قرار گرفته است (۱۶). مهدوی نیا و ژاله‌باقی سوپر جاذب نانوکامپوزیت را از پلیمریزاسیون محلول اکریلات سدیم در حضور پلیمرهای زیستی

در حال حاضر آلودگی محیط زیست به عنوان یک مشکل و معضل جهانی مطرح می‌باشد. رنگزها از جمله خطرناکترین گروه‌های ترکیبات شیمیایی یافت شده در پساب‌های صنعتی بوده است. بنابراین حذف این مواد مختلف خواست بشری است. صنایع نساجی، صنایع ساخت رنگ، صنایع کاغذ، کارخانجات آبکاری فلزات، کارخانجات صنایع غذایی و ... از جمله منابعی هستند که پساب‌های رنگ به محیط دفع می‌کنند. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که در بیشتر موارد زایدات رنگی شامل طیفی از فلزات سنگین و دیگر آلاینده‌های سمی نیز است (۱). در حالت کلی روش‌های مورد استفاده برای حذف رنگ از فاضلاب صنعتی به سه گروه تقسیم می‌شود: الف) روش‌های شیمیایی شامل: ۱- اکسیداسیون ۲- الکترولیز ۳- ازوناسیون. ب) روش‌های فیزیکی شامل: ۱- جذب سطحی ۲- لخته سازی یا انعقاد ۳- فیلتراسیون ۴- اسمز معکوس. ج) روش‌های بیولوژیکی شامل: ۱- آنزیم‌ها ۲- میکرو ارگانیسم‌ها. در این کار پژوهشی از روش فیزیکی جذب سطحی استفاده شده است (۲، ۳).

رنگ‌های بازی از نظر شیمیایی به رنگ‌های کاتیونی معروف و به صورت نمک هستند. رنگ سبز مالاشیت از جمله رنگ‌های کاتیونی قوی می‌باشد که در صنایع نساجی و پرورش ماهی مورد استفاده قرار می‌گیرد و دارای ماکزیمم طول موج جذبی ۶۱۸ نانومتر است (۴). شکل ۱ ساختار شیمیایی رنگ کاتیونی سبز مالاشیت را نشان می‌دهد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ کاتیونی سبز مالاشیت سبز
Figure 1-Chemical structure of Cationic dye malachite green

مواد و روش تحقیق

مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

کاپا-کاراگینان^۱ از شرکت Condinson دانمارک تهیه شد. سدیم آلزینات و مونومر آکریل آمید از شرکت Roterdon هلند، متیلن بیس آکریل آمید و نیز آغازگر پتاسیم پرسولفات از شرکت فلوکا خریداری شدند. سدیم مونت موریلونیت طبیعی^۲ که سیلیکات آلومینیوم لایه ای با گروه‌های OH- غیر فعال بر سطح آن است از Southern clay تهیه شده است که ۹۰٪ آنها سایز کوچکتر از $13 \mu\text{m}$ دارند. مالاشیت سبز (GM) با جرم مولکولی ۳۶۴/۹۱۱ گرم بر مول از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. برای مطالعه مورفولوژی سطح مواد سنتز شده از روش میکروسکوپ الکترونی (SEM) با مدل Vega-Tescan استفاده شد. برای بررسی ساختار نانوکامپوزیتها، دستگاه XRD با مدل Siemens D-500 با طول موج $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$)، در لوله ولتاژ ۳۵ KV، لوله جریان ۳۰ mA استفاده شد. برای مطالعه طیف ها و بررسی گروه‌های عاملی و نوع پیوندهای موجود در ساختار نانوکامپوزیتها نیز از دستگاه FTIR با مدل Bruker استفاده شد. جهت هم زدن از دستگاه شیکر پلت فرم ساخت شرکت فن آزما گستر ایران استفاده گردید. تنظیم pH نیز با دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ متروم ساخت سوئیس انجام شد.

روش آزمایش

سنتز هیدروژل نانو کامپوزیت

در حالت کلی، مقادیر متفاوتی از سدیم مونت موریلونیت را در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و با هم‌زن به مدت ۲۴ ساعت به هم زده می‌شود. برای کنترل دمایی واکنش، دمای هم‌زن در 60°C تنظیم می‌شود. سپس ۰/۵ گرم از کاپا کاراگینان و ۰/۵ گرم از سدیم آلزینات را به محلول شامل رس اضافه کرده و به مدت ۲ ساعت هم زده می‌شود تا کاملاً حل شود. ۳ گرم از مونومر

کاراگینان و نانورس سدیم مونت موریلونیت تهیه کردند. تورم بهینه را از سوپر جاذب نانوکامپوزیت در ۸ درصد وزنی سدیم نانورس مونت موریلونیت به دست آوردند. مشخص کردند که با گنجاندن نانورس به سوپر جاذب مبتنی بر کاراگینان نه تنها نرخ جذب رنگ افزایش یافته است بلکه راندمان حذف ۱۱٪ افزایش یافته است و داده‌های تجربی نیز از ایزوترم فروندلیچ پیروی کرد (۱۷). سرخوش و همکارانش حذف مالاشیت سبز را با استفاده از ضایعات کشاورزی پوست جو دوسر بررسی کردند و نتیجه گرفتند که ساعت جذب تعادلی ۱۰۰ دقیقه و pH بهینه ۳ بود. با افزایش غلظت اولیه مالاشیت سبز ظرفیت جذب رنگ کاهش می‌یابد که دلیل آن دافعه بین بار منفی مالاشیت سبز و اکسید گرافن می‌باشد. فرایند گرماگیر بوده و از ایزوترم لانگمویر تبعیت می‌کند (۱۸). هیدروژل‌های آلزینات در محیط‌های اسیدی به دلیل $4/7 = \text{pKa}$ از ظرفیت حذف رنگ کاتیونی پایینی برخوردار است (۱۹) لذا در این پروژه سعی شده است که از مخلوط پلیمرهای زیستی کاراگینان و سدیم آلزینات استفاده شود. زیرا، کاراگینان پلیمری زیستی حاوی گروه‌های آنیونی سولفات است که در pH های اسیدی پروتونه نمی‌شوند (۲۰). همچنین، وجود نانورس در هیدروژل‌ها باعث افزایش در سرعت حذف رنگ کاتیونی می‌شود که در این تحقیق سعی شد اثر نانورس سدیم مونت موریلونیت در سرعت حذف رنگ کاتیونی سبز مالاشیت توسط هیدروژل سدیم آلزینات-کاراگینان بررسی شود. ضمناً قابلیت جذب سبز مالاشیت در شرایط مختلف نظیر pH، غلظت ماده جاذب و غلظت سبز مالاشیت مورد بررسی کامل قرار گرفت و پس از به دست آمدن نتایج آزمایش‌ها، تطابق ایزوترم‌های جذب نظیر فرندلیچ و لانگمویر با نتایج به دست آمده و مدل سینتیک شبه مرتبه اول و سینتیک شبه مرتبه دوم که برای ارزیابی میزان پارامترهای سینتیکی و پارامترهای ترمودینامیکی فرایند تخمین زده می‌شود، در نظر گرفته و مورد بررسی قرار گرفت.

1- Carra

2- Sodium Cloisite, Na-MMt

مالاشیت سبز بوسیله نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج جذبی ۶۱۸ نانومتر مطالعه شد. برای مطالعه منحنی‌های ایزوترم حذف مالاشیت سبز، از محلول‌های با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول‌های مالاشیت سبز استفاده گردید. برای بدست آوردن ظرفیت جذب تعادلی از معادله ۱ که در زیر آورده شده است استفاده شد:

$$Q = (C_i - C_f) * V / W \quad (1) \text{ معادله}$$

که C_f و C_i به ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی مالاشیت سبز در فاز مایع بر حسب میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. V حجم محلول مالاشیت سبز به لیتر می‌باشد. W جرم جاذب استفاده شده برای حذف به گرم می‌باشد.

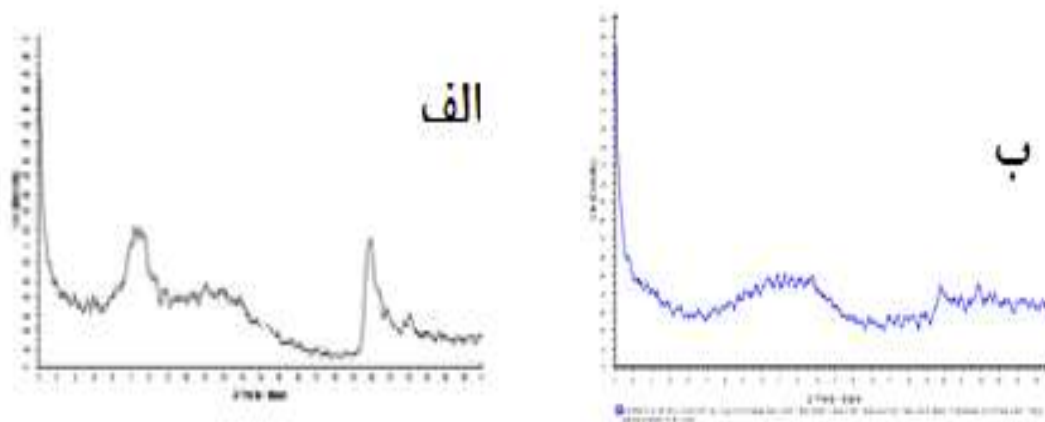
نتایج و بحث

برای مطالعه نوع پراکندگی نانورس در فاز آلی پلیمری از طیف‌های XRD استفاده شد. برای این منظور، نمونه‌هایی با مقادیر مختلف از نانورس برای مطالعه مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۲-الف، طیف XRD مربوط به نانورس سدیم مونتموریلونیت خالص می‌باشد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، در طیف مربوط به نانو رس پیک مربوط به $\theta = 8/4$ نشان می‌دهد که فاصله صفحات بین لایه‌های نانورس به اندازه $12/39$ آنگستروم می‌باشد. این پیک در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده دیده نمی‌شود. در حضور نانورس برای نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیر $0/75$ گرم از نانورس سدیم مونتموریلونیت از شدت پیک موجود در نمونه نانورس کاسته شده است که نشان دهنده جدا شدن ورقه‌های کلی در درون نانو کامپوزیت تهیه شده است (شکل ۲-ب). این نتیجه نشان می‌دهد که در این نمونه‌ها، نانو رس به صورت همگن در فاز آلی پراکنده شده است (Exfoliated).

آکريل آميد و $0/05$ گرم از متيلن بيس آكريل آميد حل شده در $2/5$ میلی‌لیتر آب، یک دفعه به محلول اضافه و به مدت یک ساعت هم زده می‌شوند. در پایان پتاسیم پرسولفات ($0/1$ گرم در 2 میلی لیتر آب) به‌عنوان آغازگر به محلول اضافه و به مدت 3 دقیقه به هم زده می‌شود تا هیدروژل بدست آید. هیدروژل به یک پلیت منتقل شده و در دمای مشخص آزمایشگاه به مدت یک هفته خشک می‌شود. بالاخره هیدروژل نانو کامپوزیت بدست آمده توسط آسیاب به دانه‌های ریز تبدیل می‌شود. سپس با استفاده از الک شماره 20 و شماره 40 و شماره 60 به سه قسمت تقسیم می‌شود. (جهت مطالعات جذب آب از اولی و جهت مطالعات جذب مالاشیت سبز از دومی و جهت گرفتن طیف از سومی استفاده می‌شود).

روش حذف رنگ کاتیونی مالاشیت سبز بوسیله‌ی هیدروژل‌های نانوکامپوزیت

محلول استوک مالاشیت سبز (1000 mg/L) از طریق انحلال مقدار معین مالاشیت سبز در آب مقطر دو بار تقطیر تهیه و محلول‌های رقیق‌تر مورد نیاز برای انجام آزمایشات (10 ، 20 ، 30 ، 40 ، 50 ، 60 ، 80 ، 100 میلی‌گرم در لیتر) با رقیق‌سازی محلول استوک تهیه می‌شود. انتخاب این محدوده بر مبنای مطالعات قبلی و غلظت ماده رنگزا در برخی از فاضلاب‌های صنعتی می‌باشد. آزمایشات حذف مالاشیت سبز توسط نانوکامپوزیت سنتزی به صورت ناپیوسته در ارلن‌های 250 میلی لیتری تحت اختلاط با استفاده از شیکر انجام می‌گیرد. هر آزمایش شامل آماده سازی محلول مالاشیت سبز 100 میلی‌لیتری با یک غلظت اولیه و pH معین ($2/5$) بود. تنظیم pH نمونه‌ها توسط محلول‌های NaOH یا $0/1 \text{ HCl}$ نرمال انجام گردید. در ادامه جرم معینی از نمونه‌های نانو با اندازه عبوری از مش 40 (مقدار جاذب $0/05$ گرم) را جهت حذف مالاشیت سبز به محلول اضافه شده و سوسپانسیون حاصله بلافاصله روی شیکر با دور 120 rpm در حال بهم زدن قرار داده و در زمان‌های مختلف حذف مقدار

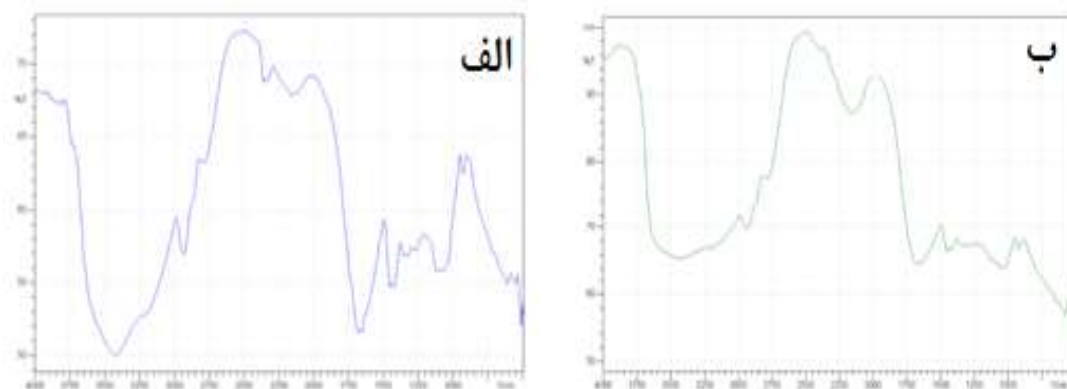


شکل ۲- طیف XRD (الف) مربوط به نانورس سدیم مونتموریلونیت خالص و (ب) نانوکامپوزیت حاوی ۰/۷۵ گرم از سدیم مونتموریلونیت

Figure 2-XRD pattern of pristine Na-MMt (a) and nanocomposites CarAlg/MMt 0.75 (b)

ترتیب بوسیله پیک‌های 1720 cm^{-1} مربوط به آمید و 1574 cm^{-1} مربوط به کربوکسیلات مشخص می‌شوند. وجود کاراگینان در این ساختار، توسط پیک‌های 1227 cm^{-1} و 849 cm^{-1} مشخص می‌گردد. در طیف مربوط به نانوکامپوزیت (شکل ۳-ب)، پیک‌های مربوط به نانورس در 3634 cm^{-1} حذف گردیده است که حاکی از برهم کنش نانورس و گروه‌های عاملی هیدروژل می‌باشد. وجود کاراگینان، رس و نیز گروه‌های آمید و کربوکسیلات در نانوکامپوزیت به ترتیب با پیک‌های 928 ، 1041 ، 1674 ، و 1574 cm^{-1} اثبات می‌شود. فقط اینکه پیک‌های مربوط به گروه‌های کاراگینان و آمید نسبت به هیدروژل بدون رس جابجایی انجام داده‌اند که بیانگر برهم کنش بین این گروه‌های عاملی و نانورس می‌باشد.

برای بررسی ساختار و گروه‌های عاملی، از طیف‌های FTIR نیز استفاده شد. در طیف مربوط به خاک رس (۲۱)، باندهای ارتعاشی مربوط به کششی گروه‌های OH- در ساختار رس و مولکولهای آب در 3634 و 3448 cm^{-1} نمایان شده است. همچنین باندهای خمشی OH مربوط به رس و نیز باند کششی مربوط به پیوندهای Si-O در ساختار رس در 1636 و 1041 cm^{-1} ظاهر شده اند. برای مطالعه بهتر ساختار نانوکامپوزیت، ابتدا طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت بدون نانورس مورد مطالعه قرار گرفت و ساختار آن با هیدروژل حاوی ۰/۵ گرم نانورس سدیم مونت موریلونیت مقایسه گردید. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. در شکل ۳-الف، هیدروژل حاصل حاوی زنجیره‌های کاراگینان و گروه‌های عاملی آمید و کربوکسیلات است که به

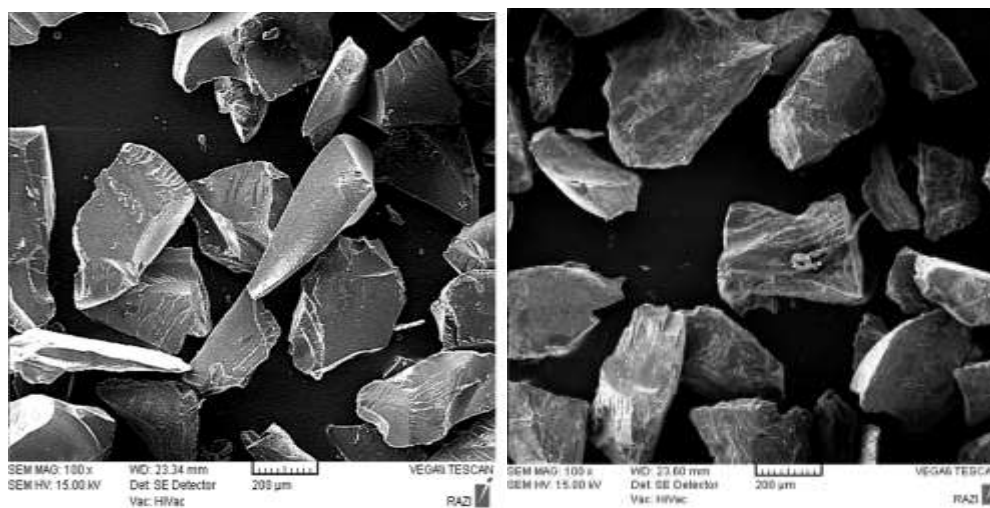


شکل ۳- طیف FTIR (الف) مربوط به نانوکامپوزیت بدون سدیم مونتموریلونیت و (ب) مربوط نانوکامپوزیت حاوی ۰/۵ گرم سدیم مونتموریلونیت

Figure 3- FTIR spectrum of nanocomposites CarAlg (a) and nanocomposites CarAlg /MMt 0.5 (b)

سطحی نسبتاً صاف می‌باشد. با ورود نانورس به ترکیب هیدروژل، ساختار سطحی تغییر کرده و در شکل ۴-ب نشان داده شده است. همان‌طور که واضح است، سطح این نانوکامپوزیت از حالت صاف در آمده و دارای سطحی زبر است که می‌تواند مربوط به وجود نانورس در ترکیب هیدروژل باشد.

برای مطالعه سطح هیدروژل‌های نانوکامپوزیت حاوی نانورس سدیم مونتموریلونیت، از میکروسکوب الکترونی روبشی استفاده گردید. در واقع، ساختار سطحی هیدروژل بدون نانورس و هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی حاوی مقادیر مختلف از نانورس مقایسه گردید و نتایج مربوطه در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ۴-الف مربوط به هیدروژل بدون نانورس است که دارای



شکل ۴- طیف SEM نانوکامپوزیت (سمت چپ) بدون نانورس و (سمت راست) نانوکامپوزیت حاوی ۰/۵ گرم نانورس سدیم مونتموریلونیت

Figure 4-SEM image of nanocomposites CarAlg (Left) and nanocomposites CarAlg /MMt 0.5 (Right)

بررسی سینتیک

جدول ۱ برای معادله درجه دوم بیشتر از دیگر مدل‌ها است بنابراین معادله درجه دوم برای بررسی سینتیک حذف مالاشیت سبز بوسیله نانو کامپوزیت‌های تهیه شده مناسب است.

در جدول ۱ سینتیک جذب مالاشیت سبز بوسیله نانو کامپوزیت‌ها در محیط اسیدی ۲/۵ مورد بررسی قرار گرفته است با توجه به مقادیر ضرایب همبستگی (R^2) محاسبه شده در

جدول ۱- مقادیر ضرایب ارتباطی مدل‌های سینتیک حذف ۳۰ ppm مالاشیت سبز توسط نانو کامپوزیت براساس مدل

سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم؛ ۰/۰۵ گرم نانو کامپوزیت با مقادیر مختلف نانورس در $pH=2.5$

Table 1- Kinetic parameters of removal 30 ppm Malachite green by nanocomposites according to pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics; 0.05 g nanocomposites by varying MMT content at pH=2.5

	Pseudo-first order model			Pseudo-second order model			q_e (exp) mg/g
	k_1	q_e (mg/g)	R^2	k_2	q_e (mg/g)	R^2	
CarAlg	۰/۰۱۱۳	۱۰/۱۲۰۸	۰/۷۲۰۵	۰/۰۰۳۵	۲۴/۷۵۲۴	۰/۹۹۴۹	۲۴/۴۳
CarAlg/MMt0.1	۰/۰۰۶۳	۸/۹۲۷۱	۰/۶۹	۰/۰۰۳۳	۲۵/۹۰۶۷	۰/۹۹۵۲	۲۵/۷۶
CarAlg/MMt0.25	۰/۰۰۸۱	۱۲/۹۳۳۲	۰/۷۹۲۵	۰/۰۰۲۲	۲۹/۸۵۰۷	۰/۹۹۳۵	۲۹/۴۳
CarAlg/MMt0.5	۰/۰۲۰۱	۱۶/۰۶۲۷	۰/۹۳۸۴	۰/۰۰۳۹	۳۰/۷۶۹۲	۰/۹۹۹۲	۳۰
CarAlg/MMt0.75	۰/۰۳۹۵	۲۵/۷۲۰۷	۰/۹۵۵۶	۰/۰۰۵۸	۳۰/۵۸۱	۰/۹۹۹۵	۳۰
CarAlg/MMt1.0	۰/۰۲۷۷	۲۲/۳۷۸۴	۰/۸۵۶۶	۰/۰۰۰۴	۳۰/۷۶۹۲	۰/۹۹۹۱	۳۰

بررسی تاثیر مدت زمان تعادل بر میزان حذف مالاشیت

جذب زیاد می‌شود. پس از ۳ ساعت، جذب به یک مقدار تعادلی می‌رسد که دلیل آن اشباع شدن گروه‌های روی سطح نانوکامپوزیت با رنگ کاتیونی مالاشیت سبز می‌باشد.

جدول ۲ مقدار جذب تعادلی بر حسب زمان را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که ظرفیت جذب هیدروژل نانوکامپوزیت با افزایش زمان جذب افزایش می‌یابد و در زمان‌های اولیه ظرفیت

جدول ۲- مقادیر سینتیک جذب با تغییر مقدار رزین (Na-Mon ۰/۲۵) در ۳۰ ppm رنگ کاتیونی مالاشیت سبز

Table 2- nanocomposites; Na-MMt=0.25

t (min)	q _t (mg/g)	q _t (mg/g)	q _t (mg/g)
	Na-Mon ۰/۲۵ (۰/۰۲)	Na-Mon ۰/۲۵ (۰/۰۵)	Na-Mon ۰/۲۵ (۰/۱)
۰	۰	۰	۰
۱۵	۵	۱۲/۵	۲۱/۷۶
۳۰	۷/۵	۲۳/۱	۲۵/۴۳
۴۵	۱۰	۲۴/۷۶	۲۷/۴۳
۶۰	۱۵	۲۶/۱	۲۷/۷۶
۹۰	۲۱/۴۳	۲۷/۴۳	۲۸/۱
۱۲۰	۲۲/۱	۲۷/۴۳	۲۸/۱
۱۵۰	۲۲/۴۳	۲۷/۷۶	۲۹/۷۶
۱۸۰	۲۲/۷۶	۲۹/۱	۲۹/۷۶
۲۴۰	۲۳/۴۳	۲۹/۱	۲۹/۷۶
۳۰۰	۲۴/۴۳	۲۹/۴۳	۲۹/۷۶
۳۶۰	۲۴/۴۳	۲۹/۴۳	۲۹/۷۶
۴۲۰	۲۴/۴۳	۲۹/۴۳	۲۹/۷۶

در محیط اسیدی پروتونه شده و راحت تر حذف می شود. این نانوکامپوزیت توانایی بسیار خوبی در جذب مالاشیت سبز دارد و فرآیند جذب بسیار سریع می باشد. جذب مالاشیت سبز بدلیل وجود گروه های سولفونات، کربوکسیلات در ساختار نانو کامپوزیت و همچنین گروه های موجود در ساختار نانورس می باشد.

بررسی تاثیر pH محلول بر میزان حذف مالاشیت

جدول ۳ مقدار جذب تعادلی را بعد از گذشت ۶ ساعت را نشان می دهد نتایج نشان می دهد که در محیط های اسیدی میزان جذب نسبت به محیط های قلیایی زیاد است. که حاکی از آن است که در محیط های اسیدی کاراگینان فعال است. زیرا مالاشیت سبز

جدول ۳- مقادیر ایزوترم جذب با تغییر pH در ۳۰ ppm مالاشیت سبز

Table 3- Adsorption isotherm parameters by varying pH at 30 ppm malachite green

pH MG)	C _e (ppm) Clay ۰/۵	q _e (mg/g) clay ۰/۵	C _e (ppm) clay ۰/۷۵	q _e (mg/g) clay ۰/۷۵	C _e (ppm) clay ۱	q _e (mg/g) clay ۱
۳	۰	۳۰	۰	۳۰	۰	۳۰
۴	۰/۰۴	۲۹/۹۶	۱/۹	۲۸/۱	۰/۵۷	۲۹/۴۳
۶	۲/۲۴	۲۷/۷۶	۲/۲۴	۲۷/۷۶	۲/۹	۲۷/۱
۸	۴/۵۷	۲۵/۴۳	۴/۵۷	۲۵/۴۳	۴/۲۴	۲۵/۷۶
۱۰	۴/۵۷	۲۵/۴۳	۳/۲۴	۲۶/۷۶	۴/۵۷	۲۵/۴۳

مالاشیت سبز بوسیله نانو کامپوزیت تهیه شده مناسب می‌باشد. بدین ترتیب می‌توان چنین در نظر گرفت که مکان‌های جذب بر روی نانو کامپوزیت تهیه شده بصورت همگن قرار گرفته‌اند و فرایند جذب سطحی بطور یکنواخت انجام یافته است.

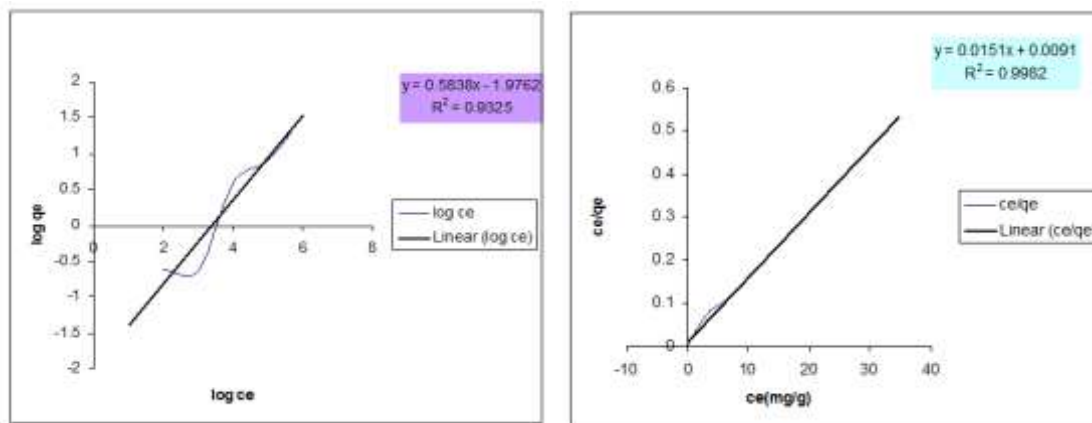
بررسی ایزوترم جذب

در جدول ۴ مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ در شرایط هم‌دما و pH=۳ برای حذف مالاشیت سبز بررسی شده است. با توجه به مقادیر ضریب همبستگی (R²) مدل لانگمویر برای بررسی حذف

جدول ۴- مقادیر مدل‌های لانگمویر و فرندلیچ برای بررسی حذف رنگ مالاشیت سبز در pH=۳

Table 4- Langmuir and Freundlich isotherm model parameters for removal of malachite green at pH=3

Clay ۱	Clay ۰/۷۵	Clay ۰/۵	Clay ۰/۲۵	Clay ۰/۱	Clay ۰	Model
						Langmuir
۶۶/۲۲۵۱	۷۶/۹۲۳	۹۴/۳۳۹۶	۸۲/۶۴۴۶	۸۵/۴۷	۲۵/۱۲۵۶	q _m
۱/۶۵۹۴	۰/۹۴۸۹	۰/۵۳۸	۰/۵۰۴۱	۰/۳۵۴۵	۰/۶۰۶۷	B (L/mg)
۰/۹۹۸۲	۰/۹۸۷	۰/۸۷۴۳	۰/۹۱۷۳	۰/۹۲۱۴	۰/۹۸۶۳	R ²
						Freundlich
۱/۷۱۲۹	۴/۰۲۴۱	۲/۱۸۴۸	۲/۴۹۴۳	۲/۲۲۲۷	۴/۴۶۶۲	N
۰/۰۱۰۵	۳۴/۳۵۵۷	۳۰/۹۱	۲۵/۸۱۰۷	۲۱/۲۳۷۳	۱۷/۳۶۶	K _F
۰/۹۳۲۵	۰/۹۱۹۵	۰/۷۵۹۲	۰/۹۰۱۹	۰/۹۸۵۳	۰/۴۸۱۶	R ²



شکل ۵- معادله فروندلیچ (سمت راست) و معادله لانگمویر (سمت چپ) برای (رس ۱) در رنگ کاتیونی مالاشیت سبز

Figure 5- Freundlich equation (right) and Langmuir equation (left) for (clay 1) in cationic dye malachite green

منابع

1. Hennink, E., Van Nostrum, C.F., 2002, Novel crosslinking methods to design hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 54, pp. 13-36.
2. Qiu, Y., Park, K., 2001, Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 53, pp. 321-339.
3. Schacht, E.H., 2004, polymer chemistry and Hydrogel systems, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 3, pp. 22-28.
4. Fanta, G.F., Burr, R.C., Doan, W.M., Russell, C.R., 1971, Influence of starch granule swelling on graft copolymer composition, A comparison of monomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 15, pp. 2651-2660.
5. Ahmad, R., Kumar, R., 2011, Adsorption of amaranth dye onto alumina reinforced polystyrene, *Clean-Soil, Air, Water*, Vol. 39, pp. 74-82

نتیجه گیری کلی

این پژوهش با هدف حذف رنگ کاتیونی مالاشیت سبز از پساب-های صنعتی با استفاده از نانوکامپوزیت مخلوط پلیمرهای زیستی کاراگینان و سدیم آلژینات در حضور نانورس مونت موریلونیت سنتز شده انجام شد. براساس مطالعات XRD، نوع پراکندگی خاک رس در ماتریس نانوکامپوزیت exfoliated بود. نتایج حاصل از SEM نیز نشان داد که گنجاندن نانو کلی باعث گردید که سطح متخلخل شود. سرعت حذف رنگ مالاشیت با افزایش مقدار نانورس افزایش می یابد. مقدار مناسب pH برای حذف مالاشیت برابر ۳ بود لذا میزان حذف در محیطهای اسیدی بیشتر از محیطهای بازی است و سرعت جذب با گذشت زمان افزایش می یابد سپس بعد از گذشت مدت زمان ۳ ساعت به یک حالت تعادلی می رسد. نتایج حاصل از این جذب پیروی از مدل سنتیکی درجه دوم را به خوبی نشان می دهد و داده های تعادلی نیز از مدل لانگمویر تبعیت می کنند. در نهایت می توان نتیجه گرفت که مخلوط پلیمر زیستی کاراگینان و سدیم آلژینات در حضور نانورس مونت موریلونیت جاذب مناسبی جهت حذف رنگ از محلول های آبی است.

- air, Eur. Polym. J., Vol. 40, pp. 1363-1370.
14. de Moura, M.R., Guilherme, M., Campese, G.M., Radovanovic, E., Rubira, A.F., Muniz, E.C., 2005, Porous alginate-Ca²⁺ hydrogels interpenetrated with PNIPAAm networks: interrelationship between compressive stress and pore morphology, Eur. Polym. J., Vol. 41, pp. 2845-2852.
 15. Haraguchi, K., 2007, Nanocomposite hydrogels, current opinion in solid state materials and science, Vol. 11, pp. 47-54.
 16. Jean, Y.S., Lei, J., Kim, J.H., 2008, Dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 14, No. 6, pp. 726-731.
 17. Mahdavinia, Gh., zhale baghy, R., 2012, Removal kinetic of cationic Dye using poly (Sodium Acrylate) Carrageenan/ Na-Montmorillonite Nanocomposite Superabsorbents, J. Mater. Environ. Sci., Vol. 3, No. 5, pp. 895-906.
 18. Sarkhosh, M., Atafar, Z., Nazari, Sh., Fakhri, Y., Rezae S., Sheikh Mohamadi, A., Mohseni, SM., Baziar, B., 2016, Removal of malachite green, a hazardous dye using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase, J. Chem. Pharm. Res., Vol. 8, No. 3, pp. 624-633.
 19. Goh, C.H., Heng, P.W.S., Chan, L.W., 2012, Alginates as a useful polymer for microencapsulation and therapeutic application. Carbohydrate Polymers, Vol. 88, pp. 1-12.
 6. Po, R., 1994, Water-absorbent polymers, a patent survey, J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys, C34, pp. 607-661.
 7. Xu, D., Hein, S., Loo, L.S., Wang, K., 2001, Modified chitosan hydrogels for the removal of acid dyes at high pH: modification and regeneration, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 50, pp. 6343-6346.
 8. Buchholz, F.L., Graham, A.T., 1998, Modern superabsorbent polymer technology, Wiley, New York.
 9. Hennin, W.E., Nostrum, C.F., 2008, Novel crosslinking methods to design hydrogels, Adv. Drug. Del. Rev., Vol. 54, pp. 13-36.
 10. Pourjavadi, A., Zohuriaan-Mehr, M.J., 2003, Superabsorbent hydrogels from starch-g-PAN: effect of some reaction on swelling behavior, J. Polym. Mater., Vol. 20, pp. 113-120.
 11. Barbucci, R., Magnani, A., Consumi, M., 2000, Swelling behavior of carboxymethylcellulose hydrogels in relation to crosslinking, pH, and charge density, Macromolecules, Vol. 33, pp. 7475-7480.
 12. Liu, T.Y., Chen S.Y., Liu, D.M., 2011, Drug release behavior of chitosan-montmorillonite nanocomposite hydrogels following electrostimulation, Acta Biomaterialia, Vol. 4, pp. 1038-1045.
 13. Pourjavadi, A., Harzandi, A.M., Hosseinzadeh, H., 2004, Modified carrageenan synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel via graft copolymerization of acrylic acid onto kapa-carrageenan in

20. Mahdavinia, Gh., Bagheri, Gh., pourjavadi, A., Kiani, Gh., 2010, Semi-IPN Carrageenan-Based Nanocomposite Hydrogels: synthesis and Swelling Behavior, Wiley Interscience, pp. 2989-2996.
21. Hua, Sh., Yang, H., Wang, W., Wang, A., 2010, Controlled release of ofloxacin from chitosan-montmorillonite hydrogel, Applied Clay Science, Vol. 50, pp. 112-117