



سال هفتم، شماره ۲۸  
پاییز ۱۳۹۵، صفحات ۳۷-۲۹

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

## حذف فنل از محلول‌های آبی توسط مخلوط بیوپلیمر کاراگینان و سدیم آلژینات در حضور نانورس سدیم مونت موریلونیت

حسین شیخ‌لوئی

گروه شیمی و مهندسی صنایع غذایی، واحد مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی، مراغه، ایران  
H.Sheikhloie@Iau-maragheh.ac.ir

حوریه آقایی

گروه شیمی و مهندسی صنایع غذایی، واحد مراغه، دانشگاه آزاد اسلامی، مراغه، ایران

### چکیده

فنل از جمله ترکیبات سمی مهم و حائز اهمیت حاضر در فاضلاب‌های صنعتی محسوب می‌شود. به‌طور معمول از روش‌های فیزیکوشیمیایی یا بیولوژیکی متعارف به منظور تصفیه آب‌ها و فاضلاب‌های حاوی غلظت‌های بالای فنل استفاده می‌شود. در مطالعه حاضر ابتدا هیدروژل نانو کامپوزیتی بر پایه کاراگینان و سدیم آلژینات در حضور سدیم مونت‌موریلونیت به عنوان نانو کلی سنتز سپس برای مطالعه جذب فنل از نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. آکریل آمید به عنوان مونومر (AAM)، متیلن بیس آکریل آمید (MBA) به عنوان شبکه ساز آلی و پتاسیم پر سولفات (KPS) به عنوان آغازگر مورد استفاده قرار گرفتند. برای بررسی هیدروژل بدست آمده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده گردید. در این مطالعه اثر پارامترهای تجربی مختلف نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه فنل و میزان نانو کلی در حذف فنل‌ها توسط هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی سنتز شده بررسی و شرایط بهینه حاصل گردید. ایزوترم جذب با مدل‌های لانگ‌مویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت که برای این پژوهش مدل لانگ‌مویر مناسب‌تر تشخیص داده شد. با توجه به نتایج حاصل هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی سنتز شده به pH و تغییر مقدار کاراگینان و سدیم آلژینات حساس می‌باشند و با افزایش مقدار نانو کلی در محیط اسیدی ظرفیت جذب نانو کامپوزیت نیز افزایش می‌یابد. زمان جذب تعادلی ۳ ساعت محاسبه گردید. در ضمن مدل سینتیک شبه مرتبه اول، سینتیک شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ داخل مولکولی که برای ارزیابی میزان پارامترهای سینتیکی و پارامترهای ترمودینامیکی فرآیند تخمین زده می‌شود، در نظر گرفته و بررسی شد که معادله درجه دوم برای این بررسی مناسب‌تر است.

**کلید واژه:** نانو کامپوزیت، هیدروژل، کاراگینان، سدیم آلژینات، سدیم مونت‌موریلونیت، حذف فنل.

## مقدمه

در ۳ دهه اخیر، به دلیل مسائل زیست محیطی، حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی مورد توجه است. 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 [۱۱]. از جمله این رزین‌ها می‌توان به هیدروژل‌ها اشاره کرد که به واسطه گروه‌های عاملی می‌توانند آلاینده‌ها را از محیط‌های آبی به خود جذب کنند. از بین هیدروژل‌های مرسوم، استفاده از بیوپلیمرها به دلیل ارزان بودن و زیست تخریب پذیری استفاده شده است و از بین این بیوپلیمرها، سدیم آلژینات به واسطه وجود گروه‌های آنیونی کربوکسیلات زیاد مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۱). ولی هیدروژل‌های آلژینات در محیط‌های اسیدی به دلیل ثابت اسیدی ۴/۷ آن، از ظرفیت حذف پایینی برخوردار است [۱۲].

در این کار تحقیقاتی سعی شده است که از مخلوط بیوپلیمرهای کاراگینان و سدیم آلژینات استفاده شود. زیرا، کاراگینان بیوپلیمری حاوی گروه‌های آنیونی سولفات است (شکل ۱) که در pHهای اسیدی پروتونه نمی‌شوند [۱۳]. در نتیجه، اثر کاراگینان در حذف پساب حاوی فنل توسط هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی بر پایه سدیم آلژینات مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین، وجود نانورس در هیدروژل‌ها باعث افزایش در سرعت حذف فنول‌ها می‌شود که در این کار سعی خواهد شد اثر نانورس سدیم مونتموریلونیت در سرعت حذف فنول‌ها بررسی و شرایط بهینه حاصل شود. داده‌های تجربی با مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ ذره‌ای و ایزوترم جذب با معادلات ایزوترم جذب لنگمویر و فروندلیچ ارزیابی گردید.

هیدروژل‌ها، پلیمرهای شبکه‌ای و سه بعدی هستند که در مقایسه با مواد جاذب آب می‌توانند مقادیر بسیار زیادی آب جذب کنند. ماده هیدروژل این آب را حتی تحت فشار به سختی از دست می‌دهد [۱]. هیدروژل‌ها دارای گروه‌های آبدوست از جمله گروه‌های آمید و کربوکسیلات هستند که در محیط آبی می‌توانند از طریق اختلاف در فشار اسمزی و نیز آب پوش شدن گروه‌های آبدوست آب را جذب کنند [۲]. 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 شبکه سازهایی از قبیل متیلن بیس آکریل آمید می‌توان به ابرجاذب‌های سنتزی رسید [۳]. در سال‌های اخیر، ابرجاذب‌های پایه طبیعی به دلیل زیست تخریب پذیر بودن و سازگاری با محیط، مورد توجه محققان قرار گرفته است. به طوری که ابرجاذب‌هایی بر پایه پلی ساکاریدها از قبیل نشاسته، کیتین، کیتوسان؛ سدیم آلژینات، کاراگینان، سلولز و مشتقات سلولز گزارش شده است [۴-۸]. این هیدروژل‌ها دارای استحکام کافی نبوده و برای رفع این مشکل، از نانورس‌ها می‌توان استفاده کرد. در سال‌های اخیر ابرجاذب‌های نانو کامپوزیتی مورد توجه محققین قرار گرفته است. برای تهیه ابرجاذب‌های نانو کامپوزیتی، از نانو رس (Nano-Clay) استفاده می‌کنند [۹-۱۰]. در واقع، در حین پلیمریزاسیون، مقادیر مختلفی از این پودرهای نانو به محیط اضافه کرده و اثر آن را بر خواص شیمی-فیزیکی نانو کامپوزیت به دست آمده بررسی می‌کنند. از جمله اثرات این نانو ذرات بر خواص هیدروژل‌های ابرجاذب نانو کامپوزیتی، می‌توان به مقدار جذب آب و توان نگهداری آب جذب شده توسط این ابرجاذب‌ها اشاره کرد [۹].

## - سنتز هیدروژل نانو کامپوزیت

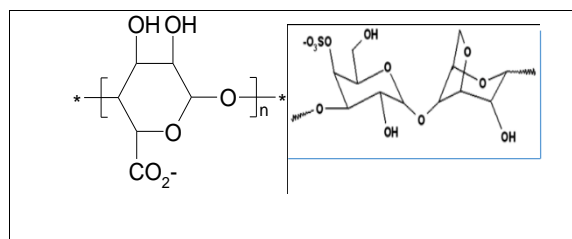
جدول ۱ شرایط واکنش‌های مختلف که برای سنتز هیدروژل نانو کامپوزیت به کار برده شده است را نشان می‌دهد. در حالت کلی، مقادیر متفاوتی از (Na-MMT) را در ۳۰ میلی لیتر از آب مقطر پخش می‌کنیم و با استایرر به مدت ۲۴ ساعت به هم زده می‌شود. برای کنترل دمایی واکنش، دمایی استایرر را در ۶۰°C تنظیم می‌کنیم. سپس ۰/۵ گرم از Carra و ۰/۵ گرم از Na-Alg را به محلول شامل رس اضافه می‌کنیم و به مدت ۲ ساعت به هم زده می‌شود تا کاملاً حل شود. ۳ گرم از AAm و ۰/۵ گرم از MBA حل شده در ۲/۵ میلی لیتر آب، یک دفعه به محلول اضافه می‌شود و به مدت یک ساعت به هم زده می‌شوند.

در پایان KPS (۰/۱ گرم در ۲ میلی لیتر آب) به عنوان آغازگر به محلول اضافه می‌شود و به مدت ۳ دقیقه به هم زده می‌شود تا هیدروژل به دست آید. هیدروژل تهیه شده را به یک پلیت منتقل کرده و در دمایی مشخص آزمایشگاه در طول یک هفته خشک می‌شود. بالاخره هیدروژل نانو کامپوزیت به دست آمده را توسط آسیاب به دانه‌های ریز تبدیل می‌شود. سپس با استفاده از الک شماره ۲۰ و شماره ۴۰ و شماره ۶۰ به سه قسمت تقسیم می‌شود. (جهت مطالعات جذب آب از اولی و جهت مطالعات جذب فنل از دومی و جهت گرفتن طیف از سومی استفاده می‌شود).

جدول ۱- شرایط واکنش برای سنتز نانو کامپوزیت

(AAM 3 g, MBA 0/05 g)

	Clay ۰	Clay ۰/۱	Clay ۰/۲۵	Clay ۰/۵	Clay ۱
Clay (g)	0	۰/۱	۰/۲۵	۰/۵	۱
Carra (g)	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵
Na-Alg	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵



شکل ۱: ساختار کاراگینان (راست) و سدیم آلژینات (چپ)

## مواد و روش‌ها

## - مواد شیمیایی

کاپا-کاراگینان (Carra) از شرکت Condinson دانمارک تهیه شد. سدیم آلژینات و مونومر آکریل آمید (AAM) از شرکت Roterdon هلند، متیلن بیس آکریل آمید (MBA) و نیز آغازگر پتاسیم پرسولفات از شرکت فلوکا خریداری شدند. سدیم مونت موریلونیت طبیعی (sodium Cloisite, Na-MMT) که سیلیکات آلومینیوم لایه‌ای با گروه‌های -OH غیر فعال بر سطح آن است از Southern clay تهیه شده است که ۹۰٪ آن‌ها سایز کوچک‌تر از ۱۳µm دارند. فنل جامد با درجه خلوص ۹۹/۹٪ و جرم مولکولی ۹۴/۱۱ گرم بر مول از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. همه این اجزا با درجه آنالیتیکی بالا مورد قبول استفاده کنندگان می‌باشند.

## - دستگاه‌ها

برای مطالعه مورفولوژی سطح مواد سنتز شده از روش میکروسکوپ الکترونی (SEM) با مدل Vega-Tescan استفاده شد که در مرکز متالورژی رازی موجود می‌باشد. برای بررسی ساختار نانو کامپوزیت‌ها، دستگاه XRD با مدل Siemens D-۵۰۰ با طول موج  $\lambda=1/54 \text{ \AA}$  (Cu-K $\alpha$ ) در لوله ولتاژ ۳۵KV لوله جریان ۳۰mA استفاده شد که در سازمان زمین شناسی تبریز موجود می‌باشد. برای مطالعه طیف‌ها از دستگاه FTIR با مدل Bruker استفاده شد که در دانشگاه تبریز موجود است.

جذب هم‌دما چگونگی برهم‌کنش جذب شونده با جاذب را و همین‌طور جذب مطلوب را تعیین می‌کند. در واقع معادله ایزوترم فراهم‌کننده ارتباط بین غلظت آلاینده (فنل) در محلول و مقدار فنل جذب شده بر سطح فاز جامد بوده، در شرایطی که هر دو فاز در حال تعادل با یکدیگر قرار دارند. در این شرایط ارتباط میان داده‌های تئوری و تجربی تعیین می‌گردد. با استفاده از چند مدل ریاضی مشهور می‌توان داده‌های مربوط به جذب فنل توسط هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی سنتز شده را شرح داده و تفسیر نمود.

#### - مدل فرندلیچ

معادله فرندلیچ کاملاً تجربی و بر اساس جذب بر سطح ناهمگون به کار می‌رود. در این کار جذب فنل توسط هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده پس از محاسبه‌ی  $C_e$  با استفاده از معادله زیر:

$$q_e = k_f C_e^n \quad (2)$$

که پس از انتگرال‌گیری به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

وقتی  $q_e$  مقدار جذب فنل در حالت تعادل بر حسب میلی‌گرم فنل بر گرم هیدروژل خشک و  $k_f$  ثابت فرندلیچ و  $n$  شدت جذب می‌باشد. البته مقدار  $n$  بین ۱ تا ۱۰ جذب مطلوبی محسوب می‌شود. برای هیدروژل‌ها  $n \gg 1$  مناسب بودن مدل فرندلیچ برای بررسی این ترکیبات را نشان می‌دهد. بزرگی  $n$  نامتناجس بودن سطح جاذب را نشان می‌دهد و بزرگ بودن  $k_f$  ظرفیت بالای جذب را تعیین می‌کند [۱۴].

#### - بررسی جذب فنل با مدل ایزوترم لنگمویر

مدل ایزوترم لنگمویر برای جذب سطحی تک‌لایه بر سطحی که حاوی تعداد محدودی از سایت‌های جذب یکسان و مشابه صحیح بوده و معادله جذب آن به شکل زیر می‌باشد:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_{mb}} \quad (4)$$

#### - بررسی سینتیک جذب فنل

#### - روش حذف فنل به وسیله‌ی هیدروژل‌های نانوکامپوزیت

محلول استوک فنل (۱۰۰۰ mg/L) از طریق انحلال مقدار معین فنل در آب مقطر دو بار تقطیر تهیه و محلول‌های رقیق‌تر مورد نیاز برای انجام آزمایشات (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با رقیق‌سازی محلول استوک تهیه می‌کنیم. انتخاب این محدوده بر مبنای مطالعات قبلی و غلظت فنل در برخی از فاضلاب‌های صنعتی می‌باشد. آزمایشات حذف فنل توسط نانوکامپوزیت سنتزی به صورت ناپیوسته در ارلن‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری تحت اختلاط با استفاده از شیکر انجام می‌گیرد. هر آزمایش شامل آماده‌سازی محلول فنل ۱۰۰ میلی‌لیتری با یک غلظت اولیه و pH معین pH=۳ بود. تنظیم pH نمونه‌ها توسط محلول‌های NaOH یا HCl ۰/۱ نرمال انجام می‌گیرد. در ادامه جرم معینی از نمونه‌های نانو با اندازه عبوری از مش ۴۰ (مقدار جاذب ۰/۰۵ گرم) را جهت حذف فنل به محلول اضافه شده و سوسپانسیون حاصله بلافاصله روی شیکر با دور ۱۲۰ rpm در حال بهم زدن قرار می‌دهیم و در زمان‌های مختلف حذف مقدار فنل بوسیله نانوکامپوزیت‌ها را با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۲۷۰ نانومتر مطالعه می‌کنیم. برای مطالعه منحنی‌های ایزوترم حذف فنل، از محلول‌های با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از محلول‌های فنل استفاده می‌کنیم. برای به دست آوردن ظرفیت جذب تعادلی از معادله ۱ که در زیر آورده شده است استفاده می‌شود:

$$q = (C_i - C_f) * V / W \quad (1)$$

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

#### - مدل‌های بکار رفته برای حذف فنل در شرایط هم‌دما

## نتایج و بحث

- سنتز و بررسی

شبکه پلیمری درهم تنیده (Interpenetrating Polymer Network) هیدروژل نانوکامپوزیتی بر پایه کاراگینان و سدیم آلژینات با به کار بردن بسپارش محلول تهیه شد. سدیم مونتوریلونیت به‌عنوان نانورس به کار برده شد. پلیمریزاسیون هم‌زمان مونومر آکرلیل آمید و در حضور شبکه ساز متیلن بیس آکرلیل آمید تولید شبکه‌ای می‌کند که کاراگینان و سدیم آلژینات به صورت زنجیره بیوپلیمری در داخل این شبکه قرار خواهد گرفت. پتاسیم پر سولفات به عنوان آغازگر مورد استفاده می‌شود. نانوکلی نیز در داخل شبکه درگیر شده و در شبکه به صورت نانوکامپوزیت قرار خواهد گرفت. برای مطالعه نوع پراکندگی نانورس در فاز آلی پلیمری از طیف‌های XRD استفاده شد. برای این منظور، نمونه‌های با مقادیر مختلف از نانورس برای مطالعه مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج در شکل‌های ۲ الی ۳ نشان داده شده است. در شکل ۲، طیف XRD مربوط به نانورس سدیم مونتوریلونیت خالص می‌باشد. همان‌طور که در این شکل نشان داده شده است، در طیف مربوط به نانورس پیک مربوط به  $2\theta = 8/4$  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  $0/25$  گرم از نانورس سدیم مونتوریلونیت از شدت پیک موجود در نمونه clay کاسته شده است که نشان دهنده جدا شدن ورقه‌های کلی در درون نانو کامپوزیت تهیه شده است (شکل ۳). این نتیجه نشان می‌دهد که در این نمونه‌ها، نانورس به صورت همگن در فاز آلی پراکنده شده است (Exfoliated).

سینتیک جذب نشان دهنده سرعت جذب در واحد زمان است و مکانیسم جذب را نیز تعیین می‌کند. با استفاده از مدل‌های زیر می‌توان سینتیک جذب فنل توسط هیدروژل‌های کامپوزیتی سنتز شده را تشریح نمود [۱۵].

- معادله شبه درجه اول

سینتیک جذب ممکن است از معادله شبه درجه اول تبعیت کند که این معادله به‌صورت زیر است:

$$dq/dt = K(q_e - q_t) \quad (5)$$

زمانی که  $K$  به‌عنوان ثابت سرعت و  $q_t$  مقدار جذب در زمان  $t$  و  $q_e$  مقدار جذب تعادلی را نشان می‌دهد. اگر از معادله بالا انتگرال گرفته شود به‌صورت زیر نوشته خواهد شد:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

که در این معادله  $q_t$  مقدار جذب در زمان  $t$  برحسب (mg/g) و  $k_1$  مقدار ثابت جذب تعادلی به (1/min) و  $q_e$  مقدار جذب تعادلی بر حسب (mg/g) می‌باشد. که بر جذب فنل با سینتیک درجه اول باید  $\ln(q_e - q_t)$  برحسب زمان خطی باشد که شیب آن نشان دهنده  $K_1$  یا ثابت سرعت می‌باشد.

سینتیک شبه درجه دوم

برای سینتیک شبه درجه دوم سرعت جذب فنل در زمان  $t$  معادله زیر نوشته می‌شود:

$$qd/dt = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

به‌طوری که  $k_2$  ثابت سرعت معادله درجه دوم است. با انتگرال گیری از معادله‌ی بالا در فاصله  $t=0$  تا  $t=t$  و  $q=0$  تا  $q=q_e$  معادله زیر به‌دست می‌آید:

$$\frac{1}{q_e} - q_t = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (8)$$

که با جابجایی می‌توان معادله بالا را به‌صورت زیر نوشت:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

مطابق این معادله برای سینتیک درجه دوم  $\frac{t}{q_t}$  برحسب  $t$

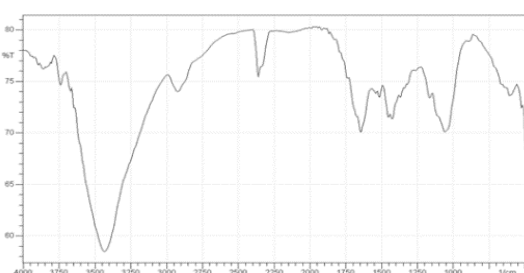
خطی است و شیب آن  $\frac{1}{q_e}$  می‌باشد و از طریق عرض از مبدا

این خط می‌توان  $k_2$  را محاسبه نمود.

ساختار، توسط پیک‌های  $1227$  و  $849\text{cm}^{-1}$  مشخص می‌گردد. در طیف مربوط به نانوکامپوزیت (شکل ۵)، پیک‌های مربوط به نانورس در  $3634\text{cm}^{-1}$  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  $1574\text{cm}^{-1}$ ،  $1674$ ،  $1041$ ،  $928$  و  $1574\text{cm}^{-1}$  اثبات می‌شود. فقط این که پیک‌های مربوط به گروه‌های کاراگینان و آمید نسبت به هیدروژل بدون رس جایجایی انجام داده‌اند که بیانگر برهم کنش بین این گروه‌های عاملی و نانورس می‌باشد.

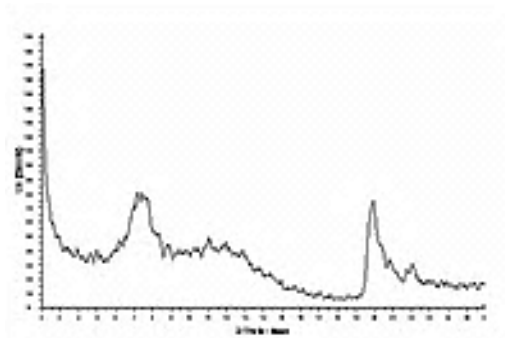


شکل ۴: طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت بدون سدیم مونتوریلونیت

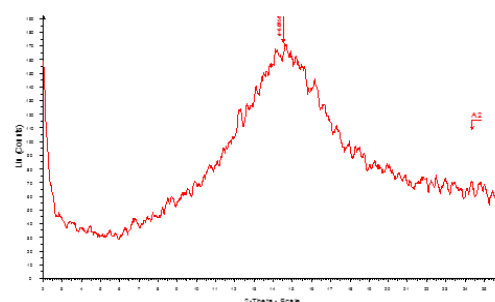


شکل ۵: طیف FTIR مربوط به  $0.25$  گرم نانوکامپوزیت سدیم مونتوریلونیت

برای مطالعه سطح هیدروژل‌های نانوکامپوزیت حاوی نانورس سدیم مونتوریلونیت، از میکروسکوپ 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 ۶ و ۷ نشان داده شده است. شکل ۶ مربوط به هیدروژل بدون



شکل ۲: طیف XRD مربوط به نانورس سدیم مونتوریلونیت خالص



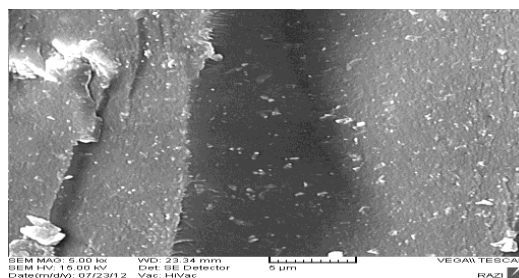
شکل ۳: طیف XRD مربوط به نانوکامپوزیت حاوی  $0.25$  گرم از سدیم مونتوریلونیت

برای بررسی ساختار و گروه‌های عاملی، از طیف‌های FTIR نیز استفاده شد. نتایج در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. در شکل مربوط به خاک رس، باندهای ارتعاشی مربوط به کششی گروه‌های OH- در ساختار رس و مولکول‌های آب در  $3634$  و  $3448\text{cm}^{-1}$  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  $1041\text{cm}^{-1}$  ظاهر شده‌اند. برای مطالعه بهتر ساختار نانوکامپوزیت، ابتدا طیف FTIR مربوط به هیدروژل بدون نانورس مورد مطالعه قرار گرفت و ساختار هیدروژل نانوکامپوزیت با هیدروژل بدون نانورس مقایسه گردید. در شکل ۴ طیف مربوط به هیدروژل بدون نانورس نشان داده شده است. هیدروژل حاصل حاوی زنجیره‌های کاراگینان و گروه‌های عاملی آمید و کربوکسیلات است که به ترتیب بوسیله پیک‌های  $1720\text{cm}^{-1}$  مربوط به آمید و  $1574\text{cm}^{-1}$  مربوط به کربوکسیلات مشخص می‌شوند. وجود کاراگینان در این

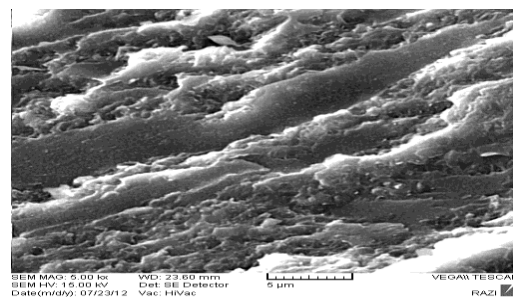
## - بررسی سینتیک جذب

سینتیک جذب فنل بوسیله نانو کامپوزیت‌ها در محیط اسیدی برابر  $\text{pH}=3$  مورد بررسی قرار گرفته است. برای معادله درجه اول با استفاده از معادله ۶ مقادیر مربوط به معادله شبه درجه اول محاسبه شد. با استفاده از معادله ۹ مقادیر مربوط به معادله شبه درجه دوم نیز محاسبه گردید ضریب همبستگی  $R^2$  معادله شبه درجه دوم بیش تر از  $R^2$  معادله شبه درجه اول است. بنابراین جذب سطحی فنل بر روی نانو کامپوزیت با مدل سینتیکی شبه درجه دوم مطابقت بهتری دارد و مقدار  $q_e$  محاسبه شده به داده‌های آزمایشگاهی نزدیک تر می‌باشد. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب سطحی بیش تر به صورت جذب شیمیایی صورت می‌گیرد.

نانورس است که دارای سطحی نسبتاً صاف می‌باشد. با ورود نانورس به ترکیب هیدروژل، ساختار سطحی تغییر کرده و در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که واضح است، سطح این نانو کامپوزیت از حالت صاف در آمده و دارای سطحی زیر است که می‌تواند مربوط به وجود نانورس در ترکیب هیدروژل باشد.



شکل ۶: طیف SEM هیدروژل بدون نانورس



شکل ۷: طیف SEM مربوط به هیدروژل نانو کامپوزیت حاوی ۰/۵

گرم نانورس سدیم مونتموریلونیت

جدول ۲- مقادیر ضرایب ارتباطی مدل‌های سینتیک حذف فنل توسط هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی ( $\text{pH}=3$ )

	سینتیک شبه مرتبه اول			سینتیک شبه مرتبه دوم			$q_e$ (exp) mg/g
	$K_1$	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K_2$	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	
Carra-Alg	۰/۰۱۱۳	۰/۷۲۰۵	۱۰/۱۲۰۸	۰/۰۰۳۵	۰/۹۹۴۹	۲۴/۷۵۲۴	۲۴/۴۳
Carra-Alg/MMt ۰/۱	۰/۰۰۶۳	۰/۶۹۰۰	۸/۹۲۷۱	۰/۰۰۳۳	۰/۹۹۵۲	۲۵/۹۰۶۷	۲۵/۷۶
Carra-Alg/MMt ۰/۲۵	۰/۰۰۸۱	۰/۷۹۲۵	۱۲/۹۳۳۲	۰/۰۰۲۲	۰/۹۹۳۵	۲۹/۸۵۰۷	۲۹/۴۳
Carra-Alg/MMt ۰/۵	۰/۰۲۰۱	۰/۹۳۸۴	۱۶/۰۶۲۷	۰/۰۰۳۹	۰/۹۹۹۲	۳۰/۷۶۹۲	۳۰
Carra-Alg/MMt ۰/۷۵	۰/۰۳۹۵	۰/۹۵۵۶	۲۵/۷۲۰۷	۰/۰۰۵۸	۰/۹۹۹۵	۳۰/۵۸۱۰	۳۰
Carra-Alg/MMt 1	۰/۰۲۷۷	۰/۸۵۶۶	۲۲/۳۷۸۴	۰/۰۰۴۰	۰/۹۹۹۱	۳۰/۷۶۹۲	۳۰

با استفاده از معادله ۴ مقادیر مدل لانگمویر را نیز محاسبه می‌کنیم. با توجه به مقادیر ضریب همبستگی  $R^2$  مدل لانگمویر برای بررسی حذف فنل به وسیله نانو کامپوزیت تهیه شده مناسب می‌باشد. بدین ترتیب می‌توان چنین در نظر گرفت که مکان‌های جذب فنل بر روی نانو کامپوزیت تهیه شده بصورت همگن قرار گرفته‌اند و فرآیند جذب سطحی به‌طور یکنواخت انجام یافته است. مدل لانگمویر مکان‌های جذب روی سطح جاذب را مشخص در نظر می‌گیرد که مولکول‌های جذب شونده با هم واکنش نمی‌دهند که پوشش تک‌لایه‌ای جذب شونده روی جاذب نمایان است.

- بررسی ایزوترم جذب  
دو معادله‌ای که کاربرد زیادی برای توصیف ایزوترم‌های جذب در سیستم‌های جامد-مایع دارند معادله فروندلیچ و لانگمویر می‌باشد در تئوری لانگمویر، جذب در یک سری مکان‌های همگن خاص در داخل جاذب اتفاق می‌افتد. در ایزوترم فروندلیچ یک سطح ناهمگن با توزیع غیریکنواختی از گرمای جذب در روی سطح فرآیند جذب را انجام می‌دهد. در جدول ۳ مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ در شرایط هم‌دما برای حذف فنل بررسی شده است. با این بررسی چگونگی بر هم کنش جذب شونده و جاذب را می‌توان تفسیر نمود. در این جدول با استفاده از معادله ۲ داده‌های مربوط به مدل فروندلیچ را بررسی نموده و مقادیر  $(N, K_F)$  را محاسبه می‌کنیم.

جدول ۳- ثابت‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ برای جذب فنل بر روی نانو کامپوزیت

	مدل ایزوترم فروندلیچ			مدل ایزوترم لانگمویر				
	$n, \text{ gL}^{-1}$	$K_f, \text{ mg}^{(1-n)} \text{ L}^n \text{ g}^{-1}$	$R^2$	$q_{mr}, \text{ mgg}^{-1}$	$b, \text{ L mg}^{-1}$	$R^2$	$R_L$	$q_m, \text{ exp}$
Carra-Alg	۲/۳۵	۱۵/۱	۰/۰۸۹	۶۵/۸	۰/۱۵	۰/۹۹۳	۰/۳۵	۵۸/۸
Carra-Alg/MMt ۰/۱	۱/۶۸	۱۵/۱	۰/۸۳۵	۸۳/۲	۰/۳۶	۰/۹۲۸	۰/۲۸	۸۱/۱
Carra-Alg/MMt ۰/۲۵	۲/۱۰	۲۶/۸	۰/۸۴۲	۸۱/۸	۰/۵۲	۰/۹۲۱	۰/۱۴	۸۴/۳
Carra-Alg/MMt ۰/۵	۲/۰۸	۲۵/۲	۰/۹۰۱	۷۹/۳	۰/۷۴	۰/۹۴۲	۰/۱۱	۸۷/۸
Carra-Alg/MMt ۰/۷۵	۳/۲۲	۲۳/۶	۰/۵۵۱	۷۵/۲	۱/۰۱	۰/۹۸۹	۰/۰۹	۷۴/۱
Carra-Alg/MMt 1	۳/۴۱	۲۷/۹	۰/۸۱۴	۶۴/۳	۱/۵۸	۰/۹۹۸	۰/۰۶	۶۳/۲



## نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت حاصل از مخلوط بیوپلیمرهای کاراگینان و سدیم آلژینات در حضور مونت موریلونیت برای حذف فنل از پساب معرفی شد. نتایج حاصل از این مطالعه به شرح زیر هستند:

- براساس مطالعات XRD، نوع پراکندگی خاک رس در ماتریس نانوکامپوزیت exfoliated بود.

- نتایج حاصل از SEM نشان داد که گنجاندن نانو کلی باعث گردید که سطح متخلخل شود.

- نانوکامپوزیت به دست آمده جهت حذف فنل از آب مورد

بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که سرعت حذف فنل متأثر از مقدار خاک رس و کاراگینان / آلژینات است و سرعت حذف فنل با افزایش در محتوای نانورس افزایش می‌یابد.

- نتایج نشان داد که سینتیک حذف فنل از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند.

- مدل ایزوترم جذب لانگمیر به‌عنوان بهترین مدل برای جذب فنل بر روی نانوکامپوزیت به دست آمد.

## تقدیر و تشکر

تحقیق حاضر برگرفته از طرح پژوهشی است که با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه انجام شد لذا بدینوسیله از ریاست محترم و حوزه معاونت پژوهش و

فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد مراغه تشکر و قدردانی می‌گردد.

## منابع

- [1] Po, R., 1999, Water-absorbent polymers, a patent survey, J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys, 4: 607.
- [2] 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., 50: 6343.
- [3] Buchholz, F. L., Graham, A.T., 1998, Modern superabsorbent polymer technology, Wiley, New York.
- [4] Hennin, W. E., Nostrum, C. F., 2008, Novel crosslinking methods to design hydrogels, Adv. Drug Deliver. Rev., 54:13.
- [5] Pourjavadi, A., Zohuriaan-Mehr, M.J., 2003, Superabsorbent hydrogels from starch-g-PAN: effect of some reaction on swelling behavior, J. Polym. Mater., 20: 113.
- [6] Barbucci, R., Magnani, A., Consumi, M., 2000, Swelling behavior of carboxymethylcellulose hydrogels in relation to crosslinking, pH, and charge density, Macromolecules, 33: 7475.
- [7] Liu, T.Y., Chen S.Y., Liu D. M., 2011, Drug release behavior of chitosan-montmorillonite nanocomposite hydrogels following electrostimulation, Acta Biomaterialia, 4:1038.
- [8] 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 air eur, Polym. J, 40: 1363.
- [9] Moura, M.R., Guilherme, M., Campese, G.M., Radovanovic, E., Rubira, A. F., Muniz, E. C., 2005, Porous alginate-Ca<sup>2+</sup> hydrogels interpenetrated with pNIPAAm networks: interrelationship between compressive stress and pore morphology, eu, Polym. J. 41:2845.
- [10] Haraguchi, K., 2007, Nanocomposite hydrogels, current opinion in solid state and materials science, 11:47.
- [11] Ahmad, R., Kumar, R., 2011, Adsorption of amaranth dye onto alumina reinforced polystyrene, clean-soil, air, water, 39:74.
- [12] Jean, Y.S., Lei J., Kim, J.H., 2008, dye adsorption characteristics of alginate/polyaspartate hydrogels, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14:1726.
- [13] Mahdavinia, G. R., Bagheri-Marandi, G., Kiani G., Pourjavadi A., 2010, Semi-IPN carrageenan-based nanocomposite hydrogels: Synthesis and swelling behavior, J. Appl. Polym. Sci, 118:2989.
- [14] Damjanovic L., Rakik V., Rac V., Stosic D. and Auroux A., 2010, The investigation of phenol removal aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents, J. Hazardous Materials, 184:477-484.
- [15] Hai Trieu, Syed Qutubuddin, 1995, Poly(vinyl alcohol) hydrogels: Effects of processing parameters on structure and properties, polymer, 36:2531-2539.