

Rhodamine B Dye Removal from Aqueous Solutions Using Poly(N-vinylpyrrolidone-co-maleic anhydride)/Rice Husk Biocompatible Nanocomposite: Isothermal, Kinetics and Thermodynamic Studies

Ehsan Nazarzadeh Zare^{1*}, Moslem Mansour Lakouraj², and Jafar Alizadeh Feremi²

1. School of Chemistry, Damghan University, P.O. Box: 36716-41167, Damghan, Iran
2. Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, P.O. Box: 47416-95447, Babolsar, Iran

Received: 28 September 2017, accepted: 28 February 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Currently, the dyes/heavy metal ions contamination of wastewater is the most important environmental problem throughout the world. Up to now, many techniques such as ion exchange, precipitation, adsorption, and membrane processes have been employed to remove dyes/heavy metal ions from water. Among them, adsorption is a simple and inexpensive technique for the removal of dye contaminations. The aim of the current work is the development of a low cost material based on hydrolyzed poly(N-vinylpyrrolidone-co-maleic anhydride) and rice husk as an effective adsorbent for Rhodamine B (RB) removal. The adsorption studies on the synthesized nanocomposite were carried out under different conditions, including, pH of solution, contact time, nanocomposite dosages and initial dye concentrations. Furthermore, the kinetic and thermodynamic studies of the adsorption data were examined.

Methods: Hydrolyzed poly(N-vinylpyrrolidone-co-maleic anhydride)/rice husk nanocomposite was prepared by a two-step method. In the first step, the poly (N-vinylpyrrolidone-co-maleic anhydride)/rice husk nanocomposite was synthesized through in-situ radical polymerization technique using benzoyl peroxide as initiator. In the second step, the hydrolyzed poly(N-vinylpyrrolidone-co-maleic anhydride)/rice husk nanocomposite was prepared through hydrolysis using sodium hydroxide solution (2 N).

Findings: The prepared nanocomposite was characterized by FTIR, XRD, SEM and TGA. The SEM images showed that the nanocomposite had a particle size between 50-100 nm and the XRD patterns revealed an amorphous structure. The results demonstrated that more than 88% of RB was removed by a nanocomposite synthesized under the conditions of pH 8, 70 mg adsorbent, 40 mg/L dye concentration and 180 min contact time. Furthermore, the experimental data showed a good agreement with Freundlich isotherm and pseudo-second order kinetic models.

Keywords:

biocompatible
nanocomposite,
poly(N-vinylpyrrolidone-co-
maleic anhydride),
rice husk,
Rhodamine B removal,
kinetics

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: e.nazarzadeh@du.ac.ir

Please cite this article using:

Nazarzadeh Zare E., Mansour Lakouraj M., and Alizadeh Feremi J., Rhodamine-B Dye Removal from Aqueous Solutions Using Poly(N-vinylpyrrolidone-co-maleic anhydride)/Rice Husk Biocompatible Nanocomposite: Isothermal, Kinetics and Thermodynamic Studies, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 81-92, 2018.

حذف رنگینه رودامین B از محلول‌های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت زیست‌سازگار پلی(N-وینیل پیرولیدون-کو-مالتیک انیدرید)-سبوس برنج: مطالعات هم‌دما، سینتیک و ترمودینامیک

احسان نظرزاده زارع^{۱*}، مسلم منصورلکوریج^۲، جعفر علیزاده فرمی^۲

۱- دامغان، دانشگاه دامغان، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۴۱۱۶۷-۳۶۷۱۶

۲- بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی، صندوق پستی ۹۵۴۴۷-۴۷۴۱۶

دریافت: ۱۳۹۶/۷/۶، پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۹

چکیده

آب ترکیب حیاتی مهمی برای زندگی انسان و منبع ضروری برای تولید مواد غذایی، لباس و حفظ بهداشت و محیط زیست است. بنابراین، دسترسی به آب آشامیدنی سالم در سراسر جهان بسیار مهم است. در این مقاله، ابتدا نانوکامپوزیت زیست‌سازگار پلی(N-وینیل پیرولیدون-کو-مالتیک انیدرید)-سبوس برنج با استفاده از مونومرهای مالتیک انیدرید و N-وینیل پیرولیدون در مجاورت نانوذرات سبوس برنج با روش پلیمرشدن رادیکالی درجا سنتز شد. سپس، نانوکامپوزیت سنتز شده در محیط بازی آبکافت شد. مواد سنتز شده با طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR)، پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) شناسایی شدند. کاربرد نانوکامپوزیت پلی(N-وینیل پیرولیدون-کو-مالتیک انیدرید) آبکافت شده-سبوس برنج به‌عنوان جاذب مؤثر برای حذف رنگینه رودامین B (RB) از محلول‌های آبی بررسی شد. اثر عواملی از قبیل pH، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت محلول رنگینه در جذب رنگینه RB مطالعه شد. نتایج نشان داد، درصد حذف RB با نانوکامپوزیت سنتز شده بیش از ۸۸٪ در pH برابر ۸، مقدار جاذب ۷۰ mg، غلظت رنگینه ۴۰ mg/L و زمان تماس ۱۸۰ min بود. مدل‌های هم‌دمای Langmuir و Freundlich، سینتیک شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم و ترمودینامیک جذب برای تعیین سازوکار جذب رنگینه RB روی جاذب نانوکامپوزیتی مطالعه شدند. نتایج نشان داد، نانوکامپوزیت سنتز شده در توافق خوبی با مدل هم‌دمای Freundlich و سینتیک شبه‌مرتب دوم بود. مدل ترمودینامیکی نشان داد، فرایند جذب رنگینه RB روی نانوکامپوزیت سنتز شده خودبه‌خود است.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت زیست‌سازگار، پلی(N-وینیل پیرولیدون-کو-مالتیک انیدرید)، سبوس برنج، حذف رنگینه رودامین B، سینتیک

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

e.nazarzadeh@du.ac.ir

مقدمه

از نگرانی‌های امروزی، به‌خطر افتادن سلامت و بهداشت عمومی جامعه، حفظ محیط زیست از آلودگی‌های ایجاد شده به‌وسیله صنایع و فناوری‌های مدرن است [۱]. تخلیه پساب‌های رنگی و غیررنگی صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، پلاستیک و چرم معضلات زیست‌محیطی شدیدی را به‌وجود می‌آورد. در سال‌های اخیر صنایع رنگ، زیر فشار شدید مسئولان و افکار عمومی قرار گرفتند تا پساب‌های خود را پیش از تخلیه به محیط‌های طبیعی، به نحو مطلوبی تصفیه کنند. از این‌رو، یافتن روش‌های مؤثر تصفیه امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است. بررسی‌ها نشان داد، حدود ۱۲٪ از رنگ‌های مصرفی در صنایع نساجی وارد پساب می‌شوند و حدود ۲۰٪ از این مقدار به همراه پساب تصفیه شده به طبیعت بازمی‌گردند [۲،۳].

گفتنی است، به دلیل آلی‌بودن این رنگ‌ها و محلول‌بودن آن‌ها در آب، جداسازی آن‌ها مشکل است. تاکنون پژوهش‌های زیادی در زمینه ایجاد سامانه‌های کارآمد و مقرون به‌صرفه برای تصفیه پساب‌های رنگی انجام شده است. اما، اغلب به دلیل سطح جذب کم و پایداری شیمیایی مواد رنگی نتایج رضایت‌بخشی حاصل نشده است. بنابراین، بیشتر از روش‌های غیرمعمول از قبیل جذب آن‌ها روی جاذب‌های مختلف برای تصفیه پساب‌های دارای ترکیبات رنگی استفاده می‌شود [۴،۵]. از میان رنگینه‌های کاتیونی مختلف، رودامین B (RB) رنگینه‌ای است که اغلب به‌عنوان ردیاب برای تعیین مقدار و جهت جریان آب استفاده می‌شود. رنگینه رودامین فلئورسان دارد و با فلئورسانس‌سنجی اندازه‌گیری می‌شود. RB به‌طور گسترده در برنامه‌های زیست‌فناوری مانند میکروسکوپ فلئورسان استفاده و کاربرد دارد. براساس پژوهش‌های انجام شده در کالیفرنیا، RB ماده سرطان‌زایی برای جانداران به‌ویژه انسان است [۶،۷].

در سال‌های اخیر، روش‌های فیزیکی، زیستی و شیمیایی مختلف مانند استفاده از نانوکاتالیزورهای نوری، فوتوفنتون و ازن‌دارکردن برای تصفیه پساب‌های رنگی صنعتی به‌کارگرفته شده است [۳]. از میان این روش‌ها، فرایند جذب سطحی از روش‌های فیزیکی است که نسبت به سایر فناوری‌های تصفیه پساب، به دلیل قیمت کم، طراحی راحت، دسترسی بیشتر و قابلیت تصفیه رنگینه‌ها در غلظت‌های زیاد، ویژگی‌های بهتری دارد [۵]. در سال‌های اخیر، جاذب‌های مختلف از جمله باقی‌مانده‌های کشاورزی برای حذف رنگینه‌ها از آب معرفی شده است. از میان این جاذب‌ها، سبوس برنج به دلیل ارزان‌ی و کارایی زیاد بیشتر مورد توجه است.

از طرف دیگر، تهیه نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری به دلیل اثر

هم‌افزایی بیشتر در حذف آلاینده‌ها به‌ویژه رنگینه‌ها از آب بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۸-۱۵].

براساس مطالب پیش‌گفته و دانش ما تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر سنتز، شناسایی و کاربرد نانوکامپوزیت زیست‌سازگار پلی(N-وینیل پیرولیدون-کو-مالئیک انیدرید)-سبوس برنج برای حذف رنگینه رودامین B از محلول‌های آبی ارائه نشده است. در این راستا، هدف از مقاله حاضر تهیه نانوکامپوزیت زیست‌سازگار از سبوس برنج و کوپلیمر پلی(N-وینیل پیرولیدون-کو-مالئیک انیدرید) به‌عنوان جاذب ارزان‌قیمت و مؤثر برای حذف رنگینه RB از آب است. اثر عوامل مؤثر از قبیل pH محلول، مقدار جاذب، زمان تماس و غلظت اولیه رنگینه بر حذف مؤثر رنگینه RB مطالعه شد. افزون بر این، مدل‌های هم‌دمای Langmuir و Freundlich، سینتیک شبه‌مرتبه اول و دوم و ترمودینامیک جذب رنگینه RB روی نانوکامپوزیت بررسی شد.

تجربی

مواد

مالئیک انیدرید (MA)، N-وینیل پیرولیدون (NVP)، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، دی‌متیل فرماید (DMF)، بنزوئیل پراکسید (BPO)، ۴-دی‌اکسان (DOX) که همگی از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. سبوس برنج از کارخانه برنج شهرستان فریدون‌کنار خریداری شد. رنگینه رودامین B (RB) از شرکت Aldrich خریداری شد. ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است

دستگاه‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Bruker Tensor 27 (FTIR) ساخت آلمان برای شناسایی ترکیبات سنتز شده، پراش‌سنج پرتو X Shibuya-ku (XRD) ساخت ژاپن برای بررسی بلورینگی ترکیبات، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل KYKY-EM3200 با ولتاژ ۲۴ kV ساخت ژاپن برای بررسی شکل‌شناسی، ساختار و تخمین اندازه ذرات، دستگاه تجزیه گرموزنسنج (TGA)، با نام تجاری Bahr-Thermoanalyse GmbH مدل STA 504 ساخت آلمان برای بررسی رفتار گرمایی مواد و طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل ۵۰۰۰ ساخت شرکت Cecil انگلستان برای مطالعه مقدار جذب رنگینه به‌کار گرفته شدند.

شست‌وشو داده شد. در نهایت، در دمای 50°C به مدت 24 h درون گرم‌خانه خلأ خشک شد.
FTIR (قرص KBr): 497 ، 802 و 1092 cm^{-1} (مربوط به بخش معدنی سبوس برنج)، 1727 cm^{-1} (مربوط به گروه کربونیل همی سلولوز) و 1657 و 1781 cm^{-1} (مربوط به گروه کربونیل حلقه انیدرید و پیرولیدون است) [17].

سنتز نانوکامپوزیت پلی(N-وینیل پیرولیدون-کو-مالئیک انیدرید) آبکافت شده-سبوس برنج (HPNVPMA@RH)

مقدار 1 g رسوب PNPMA@RH به مدت 240 min در محلول سدیم هیدروکسید 2 نرمال در دمای محیط قرار گرفت. سپس، با هیدروکلریک اسید 2 نرمال خنثی شد تا رسوب ژل تشکیل شود. در نهایت، رسوب به دست آمده با آب مقطر و سپس با استون شست‌وشو داده شد و در دمای 50°C به مدت 24 h درون گرم‌خانه خلأ خشک شد.

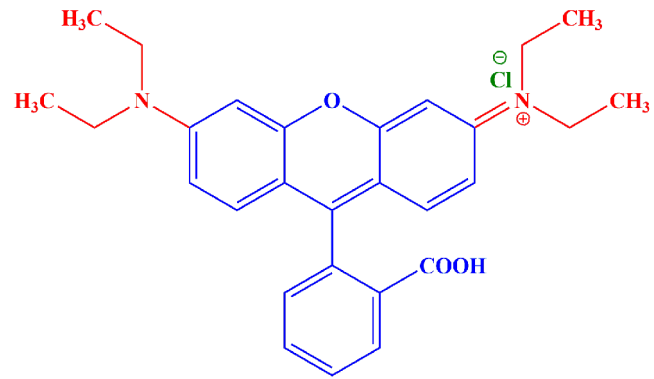
FTIR (در قرص KBr): 612 ، 897 و 1062 cm^{-1} (مربوط به سبوس برنج)، 1648 cm^{-1} (گروه کربونیل حلقه پیرولیدون)، 1702 cm^{-1} (مربوط به گروه کربونیل کربوکسیلیک اسید) و 3428 cm^{-1} (مربوط ارتعاش کششی OH اسیدی) [17].

مطالعه مقدار جذب رنگینه رودامین B به وسیله نانوکامپوزیت HPNVPMA@RH

برای اندازه‌گیری مقدار جذب رنگینه RB ابتدا منحنی کالیبره کردن در محدوده غلظت 5 mg/L تا 70 mg/L رنگینه RB با طیف‌سنج UV-Vis رسم شد تا غلظت رنگینه آلی از شدت جذب آن تشخیص پذیر باشد. در مرحله بعد، برای تعیین قابلیت جذب رنگینه RB به وسیله نانوکامپوزیت HPNVPMA@RH، اثر متغیرهای اثرگذار بر مقدار حذف رنگینه RB مانند اثر pH محلول (محدوده 2 تا 10)، زمان تماس واکنش (60 min تا 240 min)، مقدار جاذب (100-20 mg)، غلظت اولیه رنگینه RB (70-50 mg/L) و اثر دما (273-323 K) بررسی شد. همچنین، رفتار جذب رنگینه RB به وسیله هم‌دماهای Freundlich و Langmuir بررسی شد. در ادامه، سینتیک مدل‌های شبه‌مرتب اول و شبه‌مرتب دوم و ترمودینامیک جذب با مدل‌های معروف ارزیابی شد. درصد جذب (S%) و ظرفیت جذب (Q_1) رنگینه RB از معادله‌های زیر به دست آمد:

$$S\% = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) 100 \quad (1)$$

$$Q_1 = (C_i - C_e) (V/W) \quad (2)$$



شکل 1- ساختار شیمیایی رنگینه رودامین B.

روش‌ها

تهیه نانوذرات سبوس برنج

سبوس برنج (RH) دارای 25٪ تا 35٪ سلولوز، 18٪ تا 21٪ همی سلولوز، 26٪ تا 31٪ لیگنین، 15٪ تا 17٪ سیلیکا، 7/5٪ رطوبت و نیز مقداری اکسیدهای کلسیم، منیزیم و آهن است. در این مقاله، ابتدا سبوس برنج به وسیله آسیاب به پودر یکنواختی تبدیل و سپس با الکی با اندازه mesh 10 غربال شد. سپس، با آب و استون شسته شد. پس از آن برای تهیه نانوذرات از سبوس برنج، پودر سبوس در محلول استون به مدت 30 min درون حمام فراصوت با توان 150 W قرار گرفت.

FTIR (قرص KBr): 3422 cm^{-1} (مربوط به ارتعاش‌های گروه OH سلولوز و سیلیس)، 1732 cm^{-1} (مربوط به C=O همی سلولوز)، 1427 cm^{-1} (مربوط به ارتعاش CH_2) و 802 ، 467 و 1092 cm^{-1} (مربوط به بخش معدنی (Si-O-Si) سبوس برنج) [16].

سنتز نانوکامپوزیت پلی(N-وینیل پیرولیدون-کو-مالئیک انیدرید)-سبوس برنج (PNVPMA@RH)

نانوکامپوزیت PNPMA@RH در شرایط بهینه شده با روش پلیمرشدن رادیکالی درجا تهیه شد. ابتدا، مقدار 2 g سبوس برنج سائیده و غربال شده در 80 mL دی‌اکسان ریخته شد. سپس، به مدت 30 min در معرض تابش امواج فراصوت با توان 150 W قرار گرفت. محلول به مدت 15 min با گاز نیتروژن اکسیژن‌زدایی شد. پس از افزایش دمای محلول تا 94°C (دمای بازتقطیر)، مقدار 0/01 g ($0/5 \times 10^{-4}$ mol) BPO به عنوان آغازگر به محیط واکنش اضافه و واکنش به مدت 15 min دیگر با گاز نیتروژن گاززدایی شد. در ادامه، مقدار 1/5 (1/53 mmol) مالئیک انیدرید و 1/8 mL وینیل پیرولیدون (1/53 mmol) به محلول اضافه شد. واکنش به مدت 48 h زیر گاز نیتروژن در دمای 94°C قرار گرفت. محلول واکنش در حلال دی‌اتیل اتر (300 mL) به عنوان ضدحلال رسوب‌گیری و سپس چندمرتب با آب و استون

RB در محلول شست‌وشو (mg/L) در فرایند واجذب است.

نتایج و بحث

شناسایی نانوکامپوزیت زیست‌سازگار HPNVPMA@RH

شکل ۲ طرح کلی روش سنتز نانوکامپوزیت زیست‌سازگار HPNVPMA@RH را نشان می‌دهد. شکل ۳، طیف‌های FTIR مربوط به RH، PNPVMA@RH و HPNVPMA@RH است. مقایسه طیف‌های FTIR مربوط به RH، PNPVMA@RH و HPNVPMA@RH، وجود پیک‌های شاخص مربوط به هر یک از مواد اولیه را با تغییراتی جزئی در شدت آن‌ها در طیف FTIR نانوکامپوزیت HPNVPMA@RH نشان می‌دهد که نشانگر ساخت موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت مدنظر است.

شکل ۴، الگوی XRD مربوط به RH، PNPVMA@RH و HPNVPMA@RH را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X مربوط به PNPVMA ساختار بی‌شکل با پیک‌های شاخص را در ۲θ برابر ۱۷° نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X سبوس برنج سه پیک را در نواحی ۲θ برابر ۱۵، ۲۲/۵ و ۳۵° نشان می‌دهد که بیانگر ساختار نیمه‌بلوری سبوس برنج است [۱۶]. مقایسه الگوی XRD نانوکامپوزیت HPNVPMA@RH

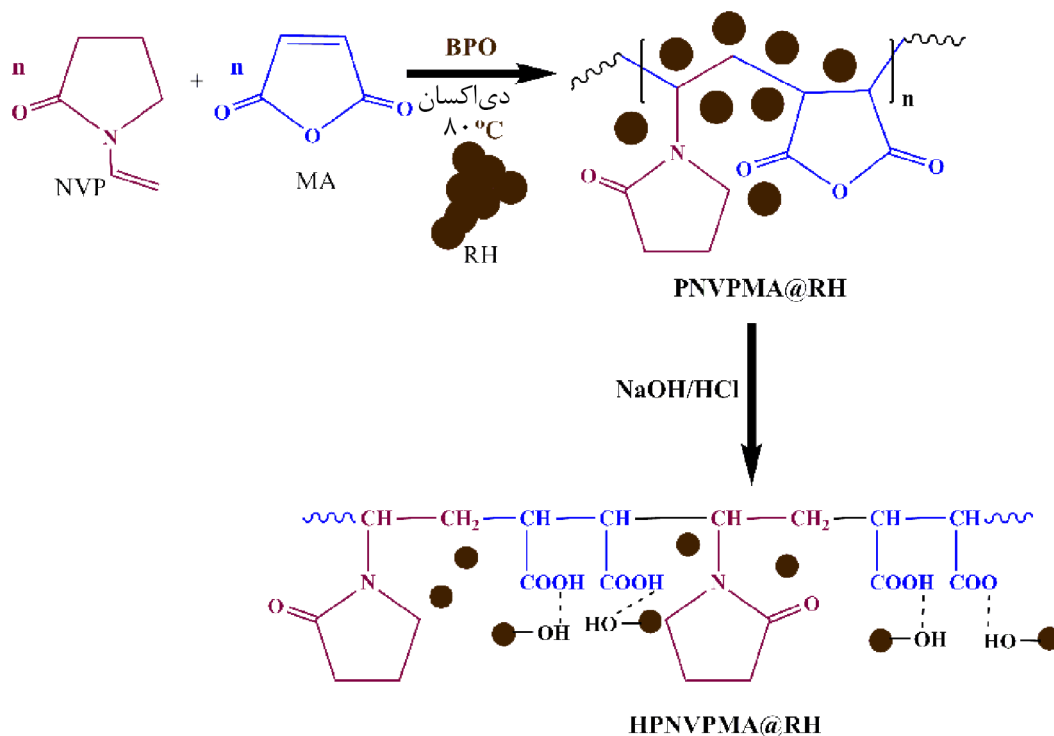
در این معادله‌ها، C_1 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه محلول دارای رنگینه RB و V و W به ترتیب حجم (L) محلول بررسی شده و وزن (g) جاذب نانوکامپوزیتی است.

واجذب رنگینه RB

ابتدا محلول دارای رنگینه RB با غلظت بهینه (۴۰ ppm) و pH بهینه (pH برابر ۸) تهیه شد. سپس، مقدار بهینه شده از جاذب نانوکامپوزیتی (۷۰ mg) به محلول اضافه شد. پس از گذشت مدت زمان بهینه شده (۱۸۰ min)، محلول با کاغذ صافی صاف شد. در نهایت، غلظت باقی‌مانده رنگینه RB در محلول با طیف‌سنج UV-Vis اندازه‌گیری شد. در ادامه برای بازیابی و استفاده مجدد از جاذب نانوکامپوزیتی پس از جذب رنگینه RB، این جاذب در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید به مدت ۱۸۰ min قرار گرفت. پس از صاف‌کردن، غلظت رنگینه RB در محلول با اندازه‌گیری محلول زیر صافی مشخص شد. مقدار واجذب از معادله (۳) به دست آمد:

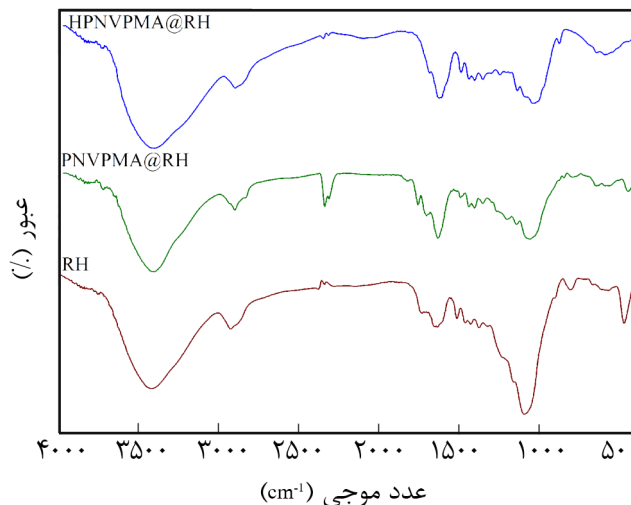
$$\text{Desorption}\% = \left(\frac{C_R}{C_0 - C_e} \right) 100 \quad (3)$$

در این معادله، C_0 غلظت اولیه رنگینه RB، C_e غلظت رنگینه RB جذب نشده یا باقی‌مانده در محلول (mg/L) و C_R غلظت ماده رنگینه

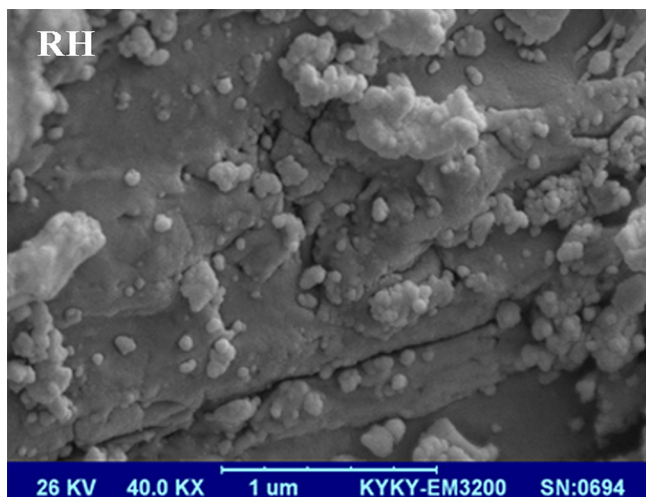


شکل ۲- طرح کلی روش سنتز نانوکامپوزیت زیست‌سازگار HPNVPMA@RH.

برای بررسی رفتار گرمایی نانوکامپوزیت زیست‌سازگار و مقایسه آن با مواد اولیه از TGA استفاده شد. شکل ۶ دمانگاشت‌های TGA مربوط به RH، PNPVMA و HPNVVMA@RH را نشان می‌دهد. دمانگاشت TGA نانوذرات سبوس برنج، سه کاهش وزن را در محدوده‌های ۲۷۳-۳۳۸، ۱۰۰-۲۷۳، ۳۳۸-۵۵۰°C نشان می‌دهد. کاهش وزن اول (۹٪) در محدوده ۱۰۰-۲۷۳°C مربوط به خروج آب و رطوبت است. کاهش وزن دوم (۳۰٪) در محدوده ۲۷۳-۳۳۸°C مربوط به تخریب اتصالات همی‌استالی و گلیکوزیدی است. کاهش وزن سوم (۳۵٪) در محدوده ۳۳۸-۵۵۰°C مربوط به تخریب گرمایی لیگنین و α -سلولوز در سبوس برنج است [۱۸]. بازده زغالی مربوط به سبوس برنج در دمای ۵۵۰°C برابر با ۲۹/۲۵٪ است. در منحنی TGA مربوط به HPNVVMA کاهش وزن اول (۳٪) در محدوده



شکل ۳- طیف‌های FTIR مربوط به RH، PNPVMA@RH و HPNVVMA@RH.



(الف)

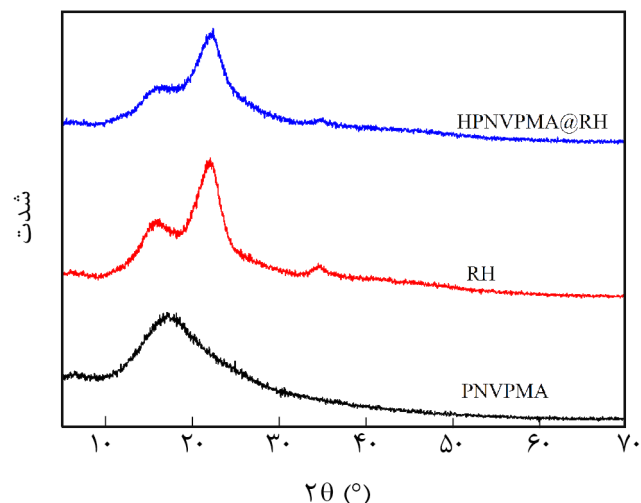


(ب)

شکل ۵- تصاویر SEM مربوط به RH و HPNVVMA@RH

با PNPVMA و RH نشان می‌دهد، شدت پیک‌های مربوط به PNPVMA و RH در الگوی XRD نانوکامپوزیت HPNVVMA@RH کاهش یافته است که بیانگر ساخت موفقیت‌آمیز نانوکامپوزیت زیست‌سازگار است.

شکل ۵ تصاویر SEM مربوط به RH و HPNVVMA@RH را نشان می‌دهد. تصویر SEM مربوط به RH، نانوذراتی با ساختار تقریباً کروی شکل و خوشه‌ای با اندازه تقریبی بین ۵۰-۱۰۰ nm را نشان می‌دهد. درحالی که تصویر SEM مربوط به HPNVVMA@RH وجود نانوذرات سبوس برنج را روی سطح HPNVVMA به‌روشنی نشان می‌دهد.



شکل ۴- الگوی XRD مربوط به PNPVMA، RH و HPNVVMA@RH.

در شرایط اسیدی، مواضع فعال جاذب پروتون‌دار شده و قابلیت جذب کاهش می‌یابد، اما در شرایط بازی این مواضع فعال، آنیونی هستند. در نتیجه، سبب افزایش مقدار جذب می‌شوند. با توجه به نتایج به دست آمده مناسب‌ترین pH برای حذف مؤثر ماده رنگینه رودامین B، در pH برابر ۸ است.

اثر مقدار جاذب

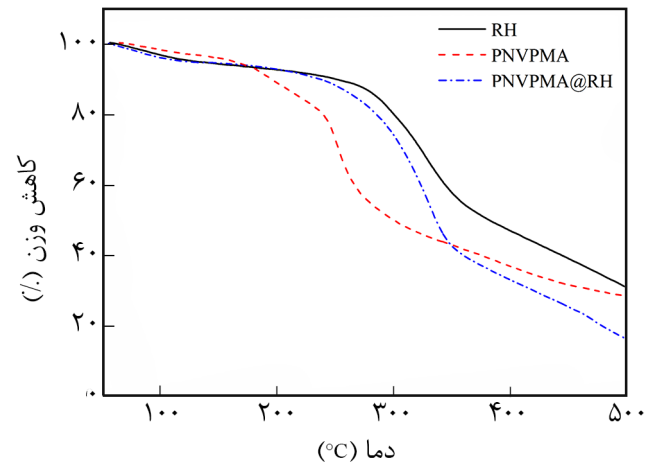
اثر مقدار جاذب (۱۰۰-۲۰۰ mg) بر درصد جذب رنگینه رودامین B در مدت تماس ۱۸۰ min در ۵۰ mL از محلول رنگینه با غلظت اولیه ۲۰ ppm در pH برابر ۸ (بهینه شده) بررسی شد. شکل ۷-ب نشان می‌دهد، با افزایش مقدار جاذب نانوکامپوزیتی مقدار جذب افزایش می‌یابد، که علت آن افزایش تعداد مواضع فعال در دسترس در مقابل مقدار ثابتی از غلظت رنگینه رودامین B است. افزایش مقدار جاذب با افزایش احتمال ایجاد برهم‌کنش بین ذرات جاذب به کاهش مساحت سطح منجر می‌شود. بر اساس شکل ۷، مقدار بهینه جاذب نانوکامپوزیتی برای حذف ماده رنگینه رودامین B برابر با ۷۰ mg است.

اثر زمان تماس

اثر زمان تماس بر مقدار جذب رنگینه رودامین B در غلظت ۲۰ ppm رنگینه با مقدار ۷۰ mg جاذب نانوکامپوزیتی (مقدار بهینه) در ۵۰ mL محلول اولیه و در pH بهینه ۸ در زمان ۲۴۰-۶۰ min انجام شد. شکل ۷-ج نشان می‌دهد، با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکول‌های رنگینه رودامین B با سطح جاذب نانوکامپوزیتی، جذب سطحی بیشتر می‌شود تا در نهایت با رسیدن به زمان تعادل (مدت زمان ۱۸۰ min) به مقدار ثابتی می‌رسد. پاسخ منطقی برای این اتفاق تعادل دینامیکی رنگینه جذب شده روی جاذب با مقدار رنگینه واجذب شده از جاذب است در نتیجه رنگینه بیشتری از محلول حذف نمی‌شود.

اثر مقدار غلظت اولیه رنگینه رودامین B

اثر مقدار غلظت اولیه رنگینه رودامین B بر مقدار جذب به وسیله جاذب نانوکامپوزیتی در ۵۰ mL محلول دارای رنگینه رودامین B با غلظت ۷۰-۵۰ mg با استفاده از ۷۰ mg نانوجاذب (مقدار بهینه) در زمان بهینه ۱۸۰ min و در pH بهینه ۸، مطالعه شد. شکل ۷-د نشان می‌دهد، بیشترین درصد حذف رنگینه رودامین B برای نانوکامپوزیت در غلظت ۴۰ ppm برابر با ۸۸/۸۶٪ است. برای بررسی بهتر و مشخص کردن اثر هم‌افزایی سبوس برنج، حذف رنگینه RB از محلول‌های آبی با استفاده از سبوس برنج و کopolymer HPNVPMA



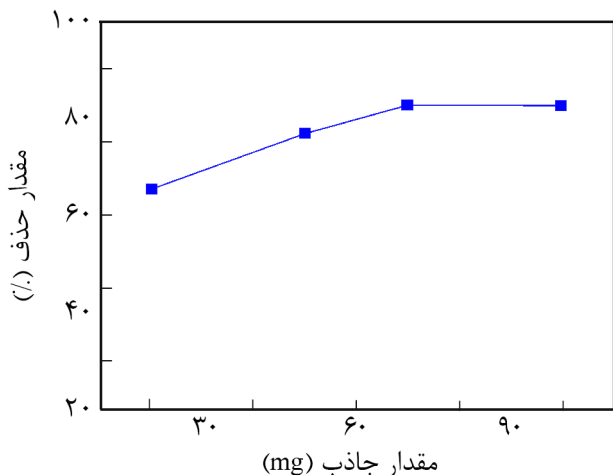
شکل ۶- دمانگاشت‌های TGA مربوط به RH، PNPVMA و PNPVMA@RH.

در ۱۵۰-۱۰۰ °C مربوط به خروج آب و رطوبت از نمونه است. کاهش وزن دوم (۱۶٪) در محدوده ۲۴۵-۱۵۰ °C مربوط به کربوکسیل‌زدایی از کopolymer است. کاهش وزن سوم (۲۱٪) در محدوده ۲۷۸-۲۴۵ °C مربوط به تخریب زنجیر کopolymer است. بازده زغالی شدن در دمای ۵۵۰ °C برابر با ۲۷/۷۴٪ است. در دمانگاشت TGA مربوط به HPNVPMA@RH سه مرحله کاهش وزن مشاهده می‌شود که بسیار مشابه با منحنی TGA مربوط به سبوس برنج است، با این تفاوت که کاهش وزن مرحله دوم (۴۲٪) در محدوده دمایی ۳۶۲-۲۵۵ °C نشانگر تجزیه گرمایی سلولوز، گروه‌های عاملی کopolymer آبکافت شده (نظیر گروه کربوکسیلیک اسید) و تخریب زنجیر کopolymer است. با مقایسه دمانگاشت‌های TGA هر سه نمونه می‌توان گفت، سبوس برنج به‌عنوان تقویت‌کننده سبب افزایش پایداری گرمایی نانوکامپوزیت نسبت به PNPVMA شده است. بازده زغالی شدن مربوط به نانوکامپوزیت HPNVPMA@RH در دمای ۵۵۰ °C برابر با ۱۴/۵٪ است.

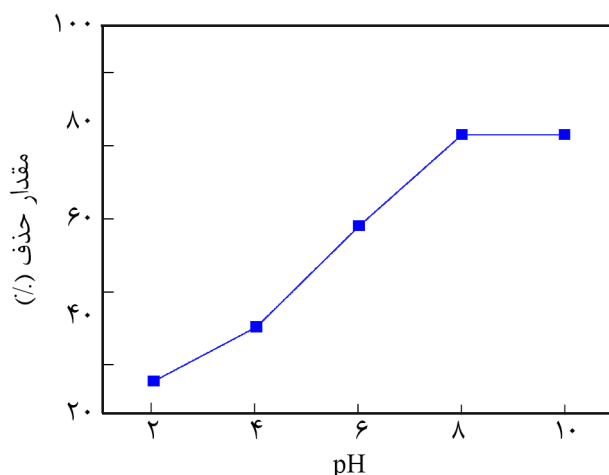
مطالعه مقدار جذب رنگینه رودامین B به وسیله نانوکامپوزیت HPNVPMA@RH

اثر pH

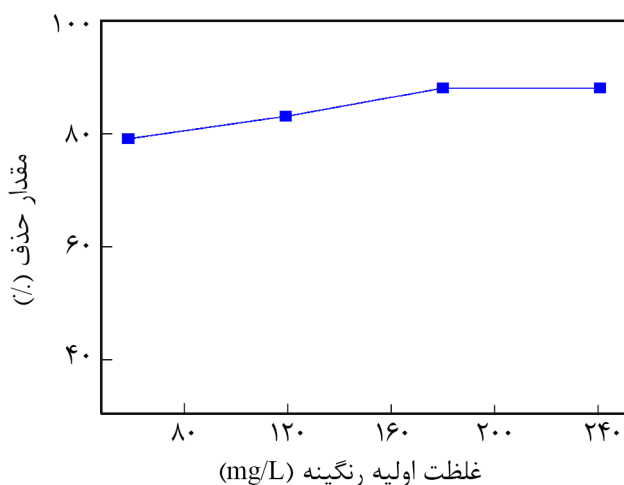
pH محلول‌های رنگی نقش مهمی در فرایند جذب سطحی دارد. از این‌رو، تغییرات pH نقش مهمی در فرایند حذف رنگینه ایفا می‌کند. اثر pH محلول بر مقدار رنگینه جذب شده، با تغییر pH در محدوده ۲ تا ۸ بررسی شد. شکل ۷-الف اثر pH بر درصد جذب رنگینه رودامین B را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه رنگینه رودامین B کاتیونی است. با کاهش pH مقدار حذف رنگینه کاهش می‌یابد، زیرا



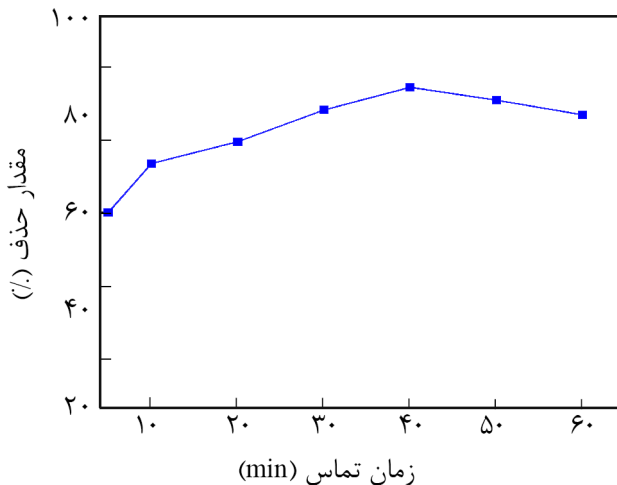
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۷- اثر (الف) pH، (ب) مقدار جاذب، (ج) زمان تماس و (د) غلظت رنگینه بر مقدار جذب رنگینه رودامین B به وسیله جاذب نانوکامپوزیتی.

Langmuir به طور گسترده برای توصیف فرایندهای جذب تک‌لایه و کوتاه‌مدت استفاده می‌شود.

مدل Freundlich بر اساس جذب برگشت‌پذیر در سطوح ناهمگن است. شکل ریاضی معادلات هم‌دمای Freundlich و Langmuir به ترتیب در معادله‌های (۴) و (۵) نشان داده شده است [۱۹]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4)$$

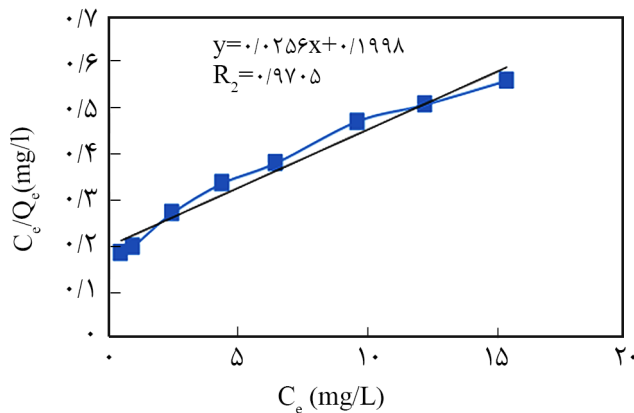
$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (5)$$

در این معادله‌ها، Q_e و Q_m به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی (mg/g) و حداکثر ظرفیت جذب (mg/g) C_e غلظت رنگینه رودامین B در حالت

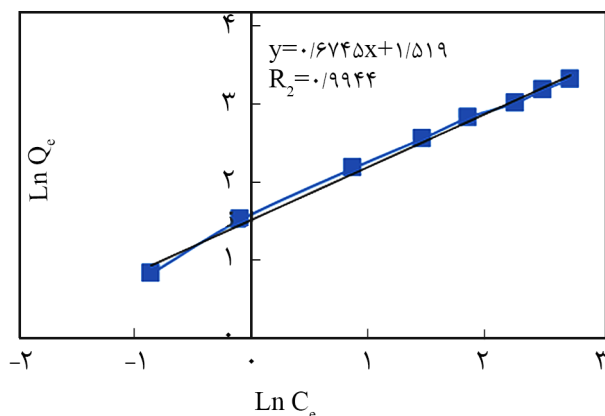
در شرایط بهینه شامل غلظت رنگینه RB (۴۰ mg/L)، مقدار جاذب ۷۰ mg، زمان تماس ۱۸۰ min و در pH برابر ۸ بررسی شد. نتایج نشان داد، درصد حذف رنگینه RB به وسیله سبوس برنج و کوپلیمر HPNVPMA به ترتیب ۷۵٪ و ۸۰٪ است. در حالی که نتایج حاکی از هم‌افزایی قابل قبول در حذف رنگینه RB به وسیله نانوکامپوزیت HPNVPMA@RH است.

مطالعه هم‌دمای جذب رنگینه رودامین B روی جاذب نانوکامپوزیتی

از دو مدل معروف هم‌دمای Freundlich و Langmuir برای بررسی هم‌دمای جذب رنگینه رودامین B استفاده شد. هم‌دمای Langmuir بیان می‌کند، سطوح و فازهای توده‌ای جاذب‌های همگن رفتار ایده‌آل را با تمام مواضع جذب با انرژی یکسان نشان می‌دهد. مدل



(الف)



(ب)

شکل ۸- مدل هم‌دمای (الف) Langmuir و (ب) Freundlich.

در این معادله، Q_e و Q_t به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی (mg/g) و ظرفیت جذب (mg/g) در زمان t را نشان می‌دهند. k_1 و k_2 به ترتیب ثابت‌های سرعت شبه‌مرتبه اول و دوم را بیان می‌کنند. شکل ۹ منحنی مربوط به سینتیک شبه‌مرتبه اول و دوم را نشان می‌دهد و نتایج به‌دست

جدول ۱- پارامترهای مدل‌های هم‌دمای جذب رنگینه رودامین B روی جاذب نانوکامپوزیتی.

مدل Langmuir			مدل Freundlich		
$K_L (\text{L/mg})$	$Q_m (\text{mg/g})$	R^2	$K_F (\text{L/mg})$	$1/n$	R^2
۰/۱۲	۳۹/۰۶	۰/۹۷	۴/۵۶	۰/۶۷	۰/۹۹

جدول ۲- پارامترهای سینتیک جذب رنگینه رودامین B روی جاذب نانوکامپوزیتی.

مرتبه اول				مرتبه دوم		
$Q_{e,exp} (\text{mg})$	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$Q_{e,cal} (\text{mg})$	R^2	$k_2 (\text{min}^{-1})$	$Q_{e,cal} (\text{mg})$	R^2
۱۶/۷۹	۰/۰۰۱۶	۵/۹۵	۰/۸۹۸	۰/۰۰۶۸	۱۳/۱۹	۰/۹۹۹

تعادل (mg/L) و K_L و K_F به ترتیب ثابت Freundlich و Langmuir بوده و $1/n$ شدت جذب را بیان می‌کند. شکل ۸ منحنی مربوط به هم‌دمای Freundlich و Langmuir را نشان می‌دهد و نتایج به‌دست آمده از معادله‌های هم‌دمای به‌طور خلاصه در جدول ۱ آمده است.

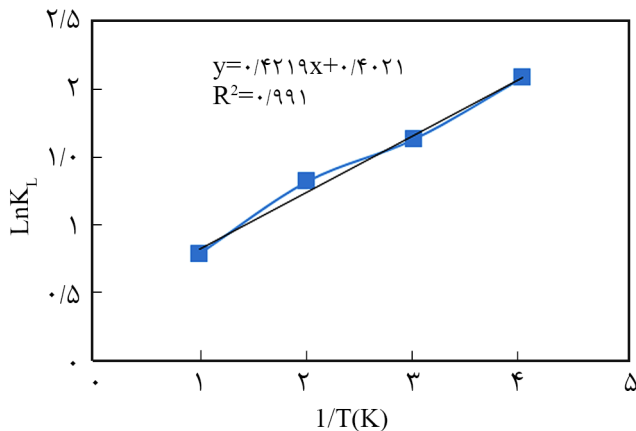
مقایسه مقادیر R^2 هم‌دمای جذب سطحی Freundlich و Langmuir معیاری برای انتخاب مدل هم‌دمای مناسب است. براساس نتایج خلاصه شده در جدول ۱، هم‌دمای Freundlich مدل مناسبی برای بیان هم‌دمای جذب رنگینه رودامین B روی نانوجاذب کامپوزیتی است. چون مقدار ضریب دوم همبستگی آن به ۱ نزدیک‌تر است. تطابق خوب هم‌دمای Freundlich با داده‌های تجربی نشان می‌دهد، جذب رنگینه رودامین B روی نانوکامپوزیت تک‌لایه است. برهم‌کنش بین مولکول‌های رنگینه جذب شده بسیار کوچک است.

بررسی سینتیک جذب رنگینه رودامین B روی جاذب نانوکامپوزیتی

ارزیابی سینتیک واکنش برای تهیه اطلاعاتی درباره عوامل مؤثر بر سرعت واکنش ضروری است. دو مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول و شبه‌مرتبه دوم به‌طور گسترده برای بررسی فرایند جذب به‌کار می‌روند. در مدل سینتیک شبه‌مرتبه اول جذب سطحی با نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد، این مدل سینتیکی بیان می‌کند که فرایند انتشار کنترل‌کننده سرعت است. در مدل سینتیک شبه‌مرتبه دوم، جذب شیمیایی مرحله کندکننده سرعت واکنش است و فرایندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند. معادلات ریاضی مربوط به سینتیک شبه‌مرتبه اول و دوم در معادله‌های (۶) و (۷) بیان شده است [۱۹]:

$$\text{Log}(Q_e + Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (7)$$



شکل ۱۰- منحنی Van't Hoff جذب رنگینه رودامین B روی جاذب نانوکامپوزیتی.

رودامین B روی جاذب نانوکامپوزیتی وابسته به ضریب توزیع ماده جذب شده بین فازهای جامد و مایع است و با استفاده از معادله‌های (۸) تا (۱۰) بیان می‌شود [۲۰]:

$$K_d = q_e / c_e \quad (8)$$

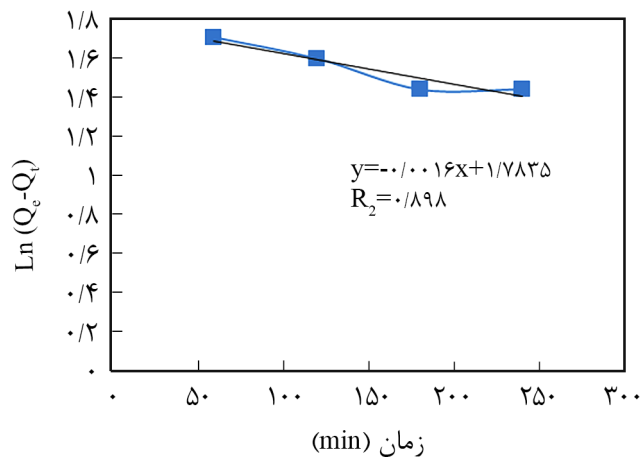
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$\ln K_d = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (10)$$

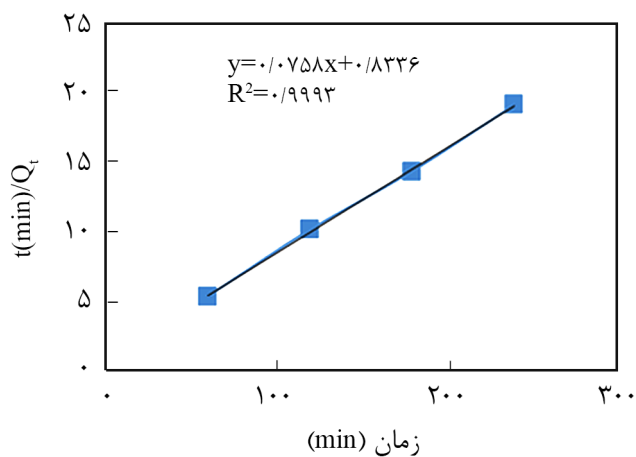
در این معادله‌ها، K_d ضریب توزیع است. R و T به ترتیب ثابت جهانی گاز (۸/۳۱۴ J/Kmol) و دمای مطلق (برحسب کلوین) است. مقادیر ΔH° و ΔS° از شیب و عرض از مبدأ منحنی $\ln K_d$ برحسب $1/T$ به دست می‌آیند. براساس نتایج شکل ۱۰ و جدول ۳ مقادیر منفی ΔG° نشانگر خودبه‌خود بودن فرایند، مقادیر مثبت آنتالپی نشانگر گرماگیر بودن و مقادیر مثبت آنتروپی افزایش بی‌نظمی را در سطح

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی جذب رنگینه رودامین B روی جاذب نانوکامپوزیتی.

دما (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
۲۷۳	-۰/۹۱	-	-
۲۹۸	-۱/۰۰	-	-
۳۰۳	-۱/۰۱	-	-
۳۲۳	-۱/۰۸	-۳/۵۰	۳/۳۴



(الف)



(ب)

شکل ۹- مدل سینتیک: (الف) مرتبه اول و (ب) مرتبه دوم.

آمده از معادلات سینتیکی به‌طور خلاصه در جدول ۲ آمده است. مقایسه مقادیر $Q_{e,exp}$ با $Q_{e,cal}$ مدل سینتیکی مورد توافق را مشخص می‌کند، به‌طوری که هر چه قدر اختلاف این دو کمتر باشد، مدل سینتیکی مربوط بیشتر مورد توافق است. در مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول، اختلاف بین مقادیر $Q_{e,exp}$ با $Q_{e,cal}$ بسیار زیاد است، در حالی که تطابق خوبی بین مقادیر $Q_{e,exp}$ با $Q_{e,cal}$ وجود دارد. همچنین، مجذور ضریب هم‌بستگی مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم به عدد ۱ نزدیک‌تر است. نتایج نشانگر این واقعیت است که جذب از مدل سینتیکی شبه‌مرتبه دوم پیروی می‌کند و برهم‌کنش شیمیایی کنترل‌کننده سرعت فرایند جذب رنگینه رودامین B روی جاذب است.

بررسی ترمودینامیک جذب رنگینه رودامین B روی جاذب نانوکامپوزیتی پارامترهای ترمودینامیکی شامل تغییرات آنتالپی (ΔH°)، تغییرات آنتروپی (ΔS°) و تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) جذب رنگینه

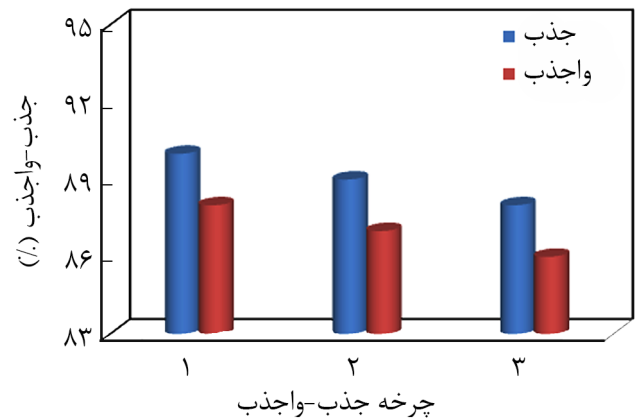
اندازه‌گیری و درصد جذب و واجذب محاسبه شد. شکل ۱۱ نشان می‌دهد، جذب رنگینه رودامین B پس از سه مرحله جذب حدود ۸۸٪ است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، نانوکامپوزیت زیست‌سازگار HPNVPMa@RH در دو مرحله به ترتیب با روش پلیمرشدن رادیکالی درجا و آبکافت سنتز شد. سپس، با استفاده از روش‌های FTIR، XRD، SEM و TGA شناسایی شد. نانوکامپوزیت سنتز شده به‌عنوان جاذب زیست‌سازگار برای حذف رنگینه کاتیونی رودامین B استفاده شد. وجود نانوذرات سیوس برنج به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم آن سبب تهیه نانوکامپوزیت ارزان‌قیمت با کارایی جذب زیاد شد. نتایج نشان داد، بیشترین جذب رنگینه رودامین B به‌وسیله نانوکامپوزیت زیست‌سازگار در pH برابر ۸، زمان تماس ۱۸۰ min و مقدار ۷۰ mg جاذب و غلظت ۴۰ mg رنگینه رودامین B انجام شد. همچنین، مقایسه نتایج تجربی با داده‌های به‌دست آمده از مدل‌های هم‌دما و سینتیک نشان داد، هم‌دما و Freundlich و سینتیک مرتبه دوم مناسب‌ترین مدل‌ها برای بیان جذب رنگینه رودامین B به‌وسیله جاذب نانوکامپوزیتی هستند. مدل ترمودینامیکی جذب خودبه‌خود را برای رنگینه رودامین B به‌وسیله جاذب نانوکامپوزیتی نشان داد. براساس نتایج به‌دست آمده نانوکامپوزیت زیست‌سازگار HPNVPMa@RH گزینه مناسبی برای حذف رنگینه‌های کاتیونی به‌ویژه رنگینه رودامین B از پساب‌های صنعتی است.

مراجع

- Zare E.N., Motahari A., and Sillanpaa M., Nanoadsorbents Based on Conducting Polymer Nanocomposites with Main Focus on Polyaniline and Its Derivatives for Removal of Heavy Metal Ions/Dyes: A Review, *Environ. Res.*, **162**, 173-195, 2018.
- Weber E.J. and Stickney V.C., Hydrolysis Kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone, *Water. Res.*, **27**, 63-67, 1993.
- Zare E.N., Lakouraj M.M., and Kasirian N., Fabrication and Characterization of Dextrin-g-Polypyrrole/Graphene Oxide Nanocomposite for Effective Removal of Pb (II) and Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 447-462, 2017-2018.
- Ghasemzadehm H. and Shidrang S., Methyl Violet Dye Absorption from Aqueous Solutions by Nanomagnetic Hydrogels Based on κ -Carrageenan and Acrylic Acid, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 376-365, 2016.
- Seyrani R. and Marandi Bagheri G., Carrageenan-based Hydrogel Nanocomposites Prepared in Presence of Carbon Nanotubes and Their Adsorption of Brilliant Green, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 528-517, 2016.
- Lim L B.L., Priyantha N., Fang X.Y., and Mohamad Zaidi N.A.H., Artocarpus odoratissimus Peel as a Potential Adsorbent in Environmental Remediation to Remove Toxic Rhodamine B



شکل ۱۱- نمودار جذب-واجذب رنگینه رودامین B روی نانوکامپوزیت زیست‌سازگار در سه چرخه.

جاذب نانوکامپوزیتی برای رنگینه رودامین B نشان می‌دهد.

مطالعه واجذب رنگینه رودامین B روی جاذب نانوکامپوزیتی

پس از فرایند جذب رنگینه رودامین B روی نانوکامپوزیت برای بازیابی و استفاده مجدد از جاذب نانوکامپوزیتی از هیدروکلریک اسید استفاده شد. این اسید با تبادل پروتون با کاتیون جذب شده روی سطح جاذب نانوکامپوزیتی عمل واجذب را انجام می‌دهد. این قابلیت برای اسیدهای مختلف متفاوت است. در این پژوهش، مطالعه واجذب محلول رنگینه رودامین B با استفاده از محلول هیدروکلریک اسید (۲ مولار) انجام شد. جاذب نانوکامپوزیتی پس از فرایند جذب در محلول اسیدی به‌مدت ۳ h قرار گرفت. پس از آن، محلول صاف شد و غلظت رنگینه در محلول زیر صافی با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis

- dye, *J. Mater. Environ. Sci.*, **8**, 494-502, 2017.
7. Sharma J., Chadha A.S., Pruthi V., and Anand P., Sequestration of Dyes from Artificially Prepared Textile Effluent Using RSM-CCD Optimized Hybrid Backbone Based Adsorbent-Kinetic and Equilibrium Studies, *J. Environ. Manage*, **190**, 176-187, 2017.
 8. Hasanzadeh R., Moghadam P.N., Bahri-Laleh N., and Zare E.N., Sulfonated Magnetic Nanocomposite Based on Reactive PGMA-MAn Copolymer@Fe₃O₄ Nanoparticles: Effective Removal of Cu (II) Ions from Aqueous Solutions, *Int. J. Polym. Sci.*, **2016**, 1-12, 2016.
 9. Lakouraj M.M., Hasanzadeh F., and Zare E.N., Nanogel and Super-Paramagnetic Nanocomposite of Thiacalix[4]arene Functionalized Chitosan: Synthesis, Characterization and Heavy Metal Sorption, *Iran. Polym. J.*, **23**, 933-945, 2014.
 10. Lakouraj M.M., Mojerlou F., and Zare E.N., Nanogel and Superparamagnetic Nanocomposite Based on Sodium Alginate for Sorption of Heavy Metal Ions, *Carbohydr. Polym.*, **106**, 34-41, 2014.
 11. Zare E.N. Lakouraj M.M., and Ramezani A., Effective Adsorption of Heavy Metal Cations by Super-paramagnetic Poly(aniline-co-m-phenylenediamine)@Fe₃O₄ Nanocomposite, *Adv. Polym. Technol.*, **34**, 21501(1 of 11), 2015.
 12. Abdi J., Vossoughi M., Mahmoodi N.M., and Alemzadeh I., Synthesis of Metal-Organic Framework Hybrid Nanocomposites based on GO and CNT with High Adsorption Capacity for Dye Removal, *Chem. Eng. J.*, **326**, 1145-1158, 2017.
 13. Vahedi S., Tavakoli O., Khoobi M., Ansari A., and Faramaz M.A., Application of Novel Magnetic β -Cyclodextrin-Anhydride Polymer Nano-Adsorbent in Cationic Dye Removal from Aqueous Solution, *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.*, **80**, 452-463, 2017.
 14. Pourjavadi A., Abedin-Moghanaki A., and Tavakoli A., Efficient Removal of Cationic Dyes Using a New Magnetic Nanocomposite Based on Starch-g-Poly(vinylalcohol) and Functionalized with Sulfate Groups, *RSC Adv.* **6**, 38042-38051, 2016.
 15. Aziz S., Sabzi M., Fattahi A., and Arkan E., Electrospun Silk Fibroin/PAN Double-Layer Nanofibrous Membranes Containing Polyaniline/TiO₂ Nanoparticles for Anionic Dye Removal, *J. Polym. Res.*, **24**, 140, 2017.
 16. Ghorbani M., Eisazadeh H., and Ghoreyshi A.A. Removal of Zinc Ions from Aqueous Solution Using Polyaniline Nanocomposite Coated on Rice Husk, *Iran. J. Energ. Environ.*, **3**, 66-71, 2012.
 17. Hemalatha P., Veeraiah M.K. Prasannakumar S., and Anasuya K.V., Synthesis, Characterisation and Antibacterial Activity of Copolymer (N-vinylpyrrolidone-maleic anhydride) with N-Diethylethanolamine, *Int. J. Res. Eng. Technol.*, **3**, 56-64, 2014.
 18. Ciannamea E.M., Stefani P.M., and Ruseckaite R.A., Medium-density Particleboards from Modified Rice Husks and Soybean Protein Concentrate-Based Adhesives, *Bioresour. Technol.*, **101**, 818-825, 2010.
 19. Zare E.N., Lakouraj M.M., and Ramezani A., Efficient sorption of Pb (II) from an Aqueous Solution Using a Poly(aniline-co-3-aminobenzoic acid)-Based Magnetic Core-Shell Nanocomposite, *New. J. Chem.*, **40**, 2521-2529, 2016.
 20. Arshadi M., Amiri M.J., and Mousavi S., Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) Adsorption on Barley Straw Ash, *Water Resour. Indust.*, **6**, 1-17, 2014.