

استفاده از نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 جهت جداسازی سورفکتانت CTAB از آب، مطالعات ایزوترم و سینتیک

مژگان شاه میرزائی^۱، عبدالحسین همتی سراپرده^{۲*}، مهین شفیعی^۲، محمد رنجبر^۳

۱. بخش مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲. بخش مهندسی نفت، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۳. بخش مهندسی معدن، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

چکیده	مشخصات مقاله
<p>هدف این پژوهش، تولید نانوماده متخلخل با سطح ویژه بالا جهت افزایش ظرفیت جداسازی سورفکتانت کاتیونی (Cetyltrimethylammonium Bromide, CTAB) از آب است. در راستای این هدف، نانوکامپوزیت مزو و میکرو متخلخل الیاف کربنی/ZIF-8 با روش سنتز رسوبی تولید شد. مهم‌ترین خصوصیات نانوکامپوزیت از جمله تصاویر ریخت‌شناسی، بلورشناسی، اندازه ذرات، سطح ویژه، پیوندهای شیمیایی و ... ارزیابی شد. طبق یافته‌ها، ذرات ZIF-8 با اندازه بلوری ۲۷ nm و متوسط اندازه ۳۰ nm تا ۵۰ برای ذرات ZIF-8 حاصل شد. سطحی زبر با ضخامت پوشش ZIF-8 بین ۰/۱-۲ میکرون برای نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 حاصل شد. آنالیزهای ظرفیت نانوکامپوزیت به صورت کمی و کیفی با روش‌های استاندارد مطالعه شد. با توجه به یافته‌های تحقیق، حداکثر جذب ۳۸۸ mg/g برای سورفکتانت توسط نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 با سطح ویژه ۲۶۰ m²/g و تخلخل میکروحفره‌ها و مزوحفره‌ها با اندازه متوسط ۱/۶nm و ۳/۸ حاصل شد. فوق آبگریزی نانوکامپوزیت الیاف-کربنی/ZIF-8 با زاویه ترشوندگی با آب ۱۵۰° و بر خوردهای الکترواستاتیک به عنوان مکانیزم‌های غالب جداسازی سورفکتانت شناخته شد. عملکرد جاذب در سیستم‌های استاتیکی و دینامیکی با اثر پارامترهای مختلف در این پژوهش بررسی شد. مدل‌سازی ایزوترم و سینتیک بررسی شد که مکانیزم جذب سورفکتانت روی جاذب توسط مدل ایزوترم جذب لانگمویر تفسیر شد و سینتیک مرتبه اول، مکانیزم کنترلی رفتار جاذب در طول زمان است.</p>	<p>تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۸ دی ۱۴۰۰ دریافت پس از اصلاح: ۲۸ اردیبهشت ۱۴۰۱ پذیرش نهایی: ۳ خرداد ۱۴۰۱</p>
<p>حقوق ناشر محفوظ است.</p>	<p>کلمات کلیدی: جداسازی سورفکتانت آب الیاف کربنی/ZIF-8 نانومواد متخلخل</p>
	<p>* عهده دار مکاتبات hemmati@uk.ac.ir</p>

۱- مقدمه

کارخانه‌های صنعتی زیادی وجود دارد که آب‌های خروجی آن‌ها شامل آلاینده‌های سورفکتانت می‌باشد. بنابراین مسئله آلاینده‌های سورفکتانت درون آب‌های موجود بسیار حائز اهمیت است. غلظت سورفکتانت باید در مراحل مختلف تخلیه آب به محیط به استانداردهای زیست محیطی کاهش یابد. سورفکتانت‌ها گروه بزرگی از آلاینده‌ها هستند که توسط انسان به محیط‌های آبی اضافه می‌شوند. سورفکتانت‌ها در محصولات پرمصرف مانند شوینده‌ها، صابون‌ها، داروها، محصولات مراقبت شخصی و در صنایعی مانند محصولات چرمی یافت می‌شوند [۱، ۲]. سورفکتانت‌ها بر اساس خواص یونی به انواع مختلفی تقسیم می‌شوند که شامل کاتیونی، آنیونی، غیر یونی و آمفوتریک می‌شود. مولکول سورفکتانت دارای دم آگریز (غیر قطبی) و سر آبدوست (قطبی) است [۳]. در نتیجه انتشار این آلاینده در محیط‌های آبی اجتناب ناپذیر به نظر می‌رسد. تخلیه فاضلاب به محیط زیست و استفاده از لجن فاضلاب به عنوان کود در زمین‌های کشاورزی باعث ورود سورفکتانت‌ها به اکوسیستم آبی و خشکی می‌شود [۴]. ورود این ترکیبات به محیط زیست بویژه اکوسیستم آبی مشکلاتی از جمله سمیت برای حیوانات و انسان، آلودگی آب و دریاچه‌ها، اثرات خطرناک بر روی آبزیان و گیاهان، افزایش جلبک‌ها و تولید کف را به دنبال دارد. بنابراین حذف سورفکتانت‌ها قبل از تخلیه پساب به محیط ضروری است [۵، ۶]. رایج‌ترین فرآیند ازن زنی برای حذف سورفکتانت‌ها در مقیاس واقعی بسیار پرهزینه و چالش برانگیز است [۷]. به دلیل خواص ضد میکروبی قوی برخی از سورفکتانت‌ها، استفاده از روش‌های بیولوژیکی برای حذف این آلاینده در غلظت‌های بالا غیرممکن است [۸]. بنابراین به نظر می‌رسد جذب سطحی فناوری مناسبی برای حذف این آلاینده بوده و به دلیل سادگی آماده‌سازی، جابجایی آسان و هزینه‌های مطلوب نسبت به سایر روش‌های شناخته‌شده کاربردتری است [۹]. در مورد آب‌های آلوده، روش‌های مرسوم معمولاً برای پاکسازی‌های حجیم کارایی ندارند. اخیراً فرایندهای نانویی گسترش یافته‌اند که از آهن با ظرفیت صفر، نانولوله‌های کربنی، اسفنج‌ها، آئروژل‌ها، نانوکامپوزیت‌ها، اکسیدهای نانو ساختار فلزی و غیرفلزی، نیتريت‌ها، نمک‌ها، و ژئولیت‌ها استفاده می‌شود [۱۰].

یافته‌هایی مبنی بر ساخت فیلترها جهت جداسازی آلاینده‌ها از آب وجود دارد [۱۱]. اما در مقایسه کلی، پیشرفت به سمت

مواد کم هزینه جهت ساخت اولیه و استفاده مجدد از فیلتر و جذب، نیاز تحقیقاتی اخیر است. قیمت نانولوله‌های کربنی چند دیواره و نانوصفحات گرافنی، چند صد دلار در هر کیلوگرم است که عملاً استفاده از این مواد را غیرممکن می‌کند [۱۲، ۱۳]. نتایج حاکی از هزینه‌های بسیار کمتر مواد متخلخل آلی-فلزی^۱ (MOF) در مقایسه با سایر مواد باتوجه به روش‌های تولید کم‌هزینه است [۱۴]. نانومواد MOF از یک طرف بصورت نانو ساختارهای آگریز توانایی جذب مواد سورفکتانت را افزایش می‌دهند و از طرف دیگر با ساختارهای متخلخل با حفرات ریز و بسیار منظم به لحاظ سینتیکی ظرفیت و سرعت جذب را بطور چشمگیری افزایش می‌دهند. به طور خاص، بیش از ۲۰،۰۰۰ نوع MOF در دهه قبل از انتشار فوراکاوا^۲ و همکاران (۲۰۱۳) [۱۵] گزارش شده و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. چارچوب‌های آلی-فلزی ژئولیتی (ZIF^۳) با توجه به تخلخل بالا، پایداری حرارتی/شیمیایی، قابلیت‌های سطحی و سنتز با روش‌های متداول، در کاربردهای مختلفی از جمله ذخیره و جداسازی گاز [۱۶]، کاتالیز [۱۷]، کاربردهای زیست پزشکی، و تولید نانو ساختارهای مختلف به کار می‌روند [۱۸-۲۰]. ZIF‌ها به عنوان یکی از مهم‌ترین و گسترده‌ترین گروه MOF‌ها در زمینه جداسازی آلاینده‌ها از آب مورد توجه هستند. زاویه پیوندی بین عنصر فلزی و لیگاند آلی مشابه زاویه بین Si و O در ساختار ژئولیت است. ZIF-8 به علت اندازه منافذ ویژه (۰/۳۴ نانومتر) که مقداری بین اندازه مولکول H₂ (۰/۲۹ نانومتر) و اندازه‌های دیگر گازها دارد، عملکرد خوبی برای جداسازی H₂ و دیگر گازها نشان داده است [۲۱].

MOF‌ها با روش‌های مختلف با استفاده از فرایندهای مایکروویو [۲۲]، اولتراسونیک [۲۳]، شیمیایی [۲۴] و الکتروشیمیایی [۲۵] تولید می‌شوند. روش‌های شیمیایی متداول برای تولید MOF بصورت ذرات جداگانه و یا لایه‌نشانی شده شامل روش‌های رسوبی [۲۶]، سنتز سلوترمال [۲۷] و هیدروترمال [۲۸] هستند که جهت قرارگیری سورفکتانت‌ها و لایه‌نشانی مناسب می‌باشند. روش‌های شیمیایی هیدروترمال و سلوترمال به تجهیزات ویژه‌ای از جمله محفظه اتوکلاو تحت دما و فشار بالا و زمان سنتز طولانی نیاز دارند. بنابراین باتوجه به امکان‌سنجی و مقرون‌به‌صرفه بودن، روش لایه‌نشانی غوطه‌وری برای تولید ZIF‌ها روی بستر در تحقیق حاضر انتخاب شد. این پژوهش با هدف تولید نانوماده کارآمد برای بهبود و توسعه فرایند

³ Zeolitic Imidazolate Framework

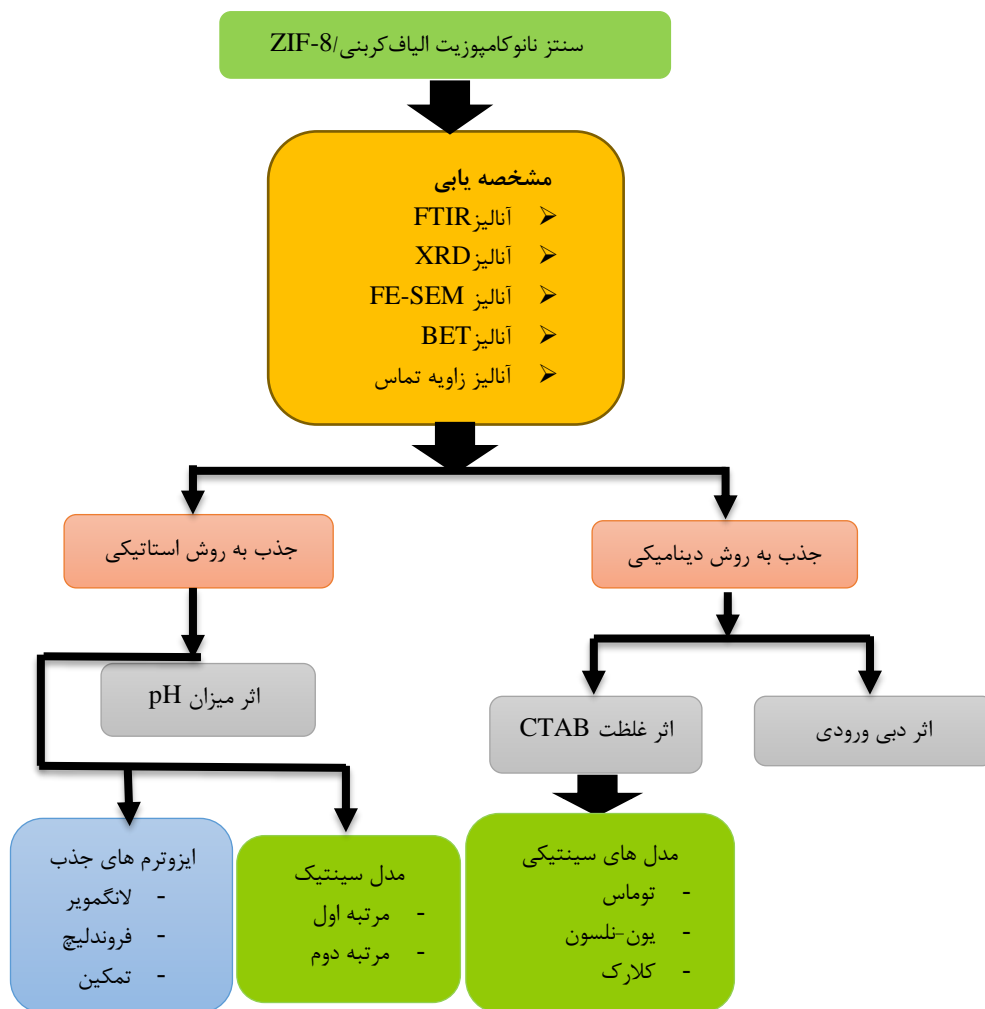
¹ Metal Organic Frameworks

² Furukawa

استفاده از نانوکامپوزیت الیاف کربنی / ZIF-8 جهت جداسازی سورفکتانت CTAB از آب، مطالعات ایزوترم و سینتیک

جداسازی الاینده‌های سورفکتانت از آب انجام شد. برای رسیدن به این هدف، نانوکامپوزیت متخلخل الیاف کربنی/ZIF-8 با دارا بودن شرایط سطح مؤثر بالا، روش تولید ساده و مقرون به صرفه و خاصیت آبریزی بالا تولید شد که در پژوهش‌های قبلی نیز تولید شده است [۲۹، ۳۰]. ارزیابی‌های ساختاری و روش‌های

جداسازی الاینده‌های سورفکتانت از آب انجام شد. برای رسیدن به این هدف، نانوکامپوزیت متخلخل الیاف کربنی/ZIF-8 با دارا بودن شرایط سطح مؤثر بالا، روش تولید ساده و مقرون به صرفه و خاصیت آبریزی بالا تولید شد که در پژوهش‌های قبلی نیز تولید شده است [۲۹، ۳۰]. ارزیابی‌های ساختاری و روش‌های



شکل ۱- طرحواره پژوهش

چارچوب ایمیدازول زئولیتی ZIF-8 روی الیاف کربنی لایه‌ای به روش غوطه‌وری ساده انجام شد که در پژوهش قبلی ما جهت جداسازی سورفکتانت سدیم دو دسیل تری متیل آمونیوم برومید (SDS) سنتز شده است [۳۰]. ابتدا نسبت استوکیومتری ۲:۱ مولار برای ماده اولیه نیترات روی: ۲-متیل ایمیدازول درون دو محلول جداگانه با ۳۰ میلی‌لیتر متانول در مدت زمان ۱۰ دقیقه تهیه شد. محلول پیش‌ماده نیترات روی به محلول ۲-متیل ایمیدازول در دمای اتاق (۲۵ °C) به آرامی اضافه شد و سپس به مدت ۱۰ دقیقه همزده شد. سپس زیرلایه پارچه الیاف کربنی با تعداد لایه‌های ثابت (۳۰ لایه) به آرامی وارد

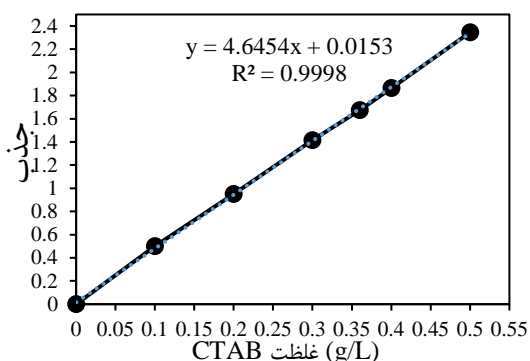
۲- روش تولید و ارزیابی

۲-۱- سنتز نانوکامپوزیت متخلخل الیاف کربنی/ZIF-8

جهت سنتز نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 از نمک فلزی نیترات روی-۶ آب (Zn(NO₃)₂.6H₂O، خلوص % ۹۸)، ۲-متیل ایمیدازول (C₄H₆N₂، خلوص % ۹۵) به عنوان لیگاند آلی، پارچه الیاف کربنی به عنوان بستر و متانول (CH₃OH، خلوص % ۹۹/۸) به عنوان حلال استفاده شد [۳۰].

سنتر نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 به روش یک مرحله‌ای (درجا) شامل سنتز و رسوب‌گذاری نانوساختار

(شکل ۲). آزمایش‌ها چندین مرتبه تکرار شد و با در نظر گرفتن خطای احتمالی $\pm 5\%$ درصد، میانگین داده‌ها گزارش شد.



شکل ۲- منحنی کالیبراسیون میزان جذب UV بر حسب غلظت سورفکتانت CTAB؛ طول موج ماکزیمم ۲۸۸ nm.

به منظور به دست آوردن زمان موثر جذب، ابتدا مقدار ثابتی از جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 درون محلول (سورفکتانت و آب) در زمان‌های مختلف به کار گرفته شد. مقدار ۱ g جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 درون محلول سورفکتانت CTAB و آب با غلظت ۴۰۰ mg/L استفاده شد. نمونه‌گیری از محلول در فاصله زمانی ۵ دقیقه انجام شد و میزان جذب آن بر طبق منحنی‌های کالیبراسیون حاصل شد. جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 در مدت زمان تعادلی ۳۰ دقیقه درون محلول تحت هم زدن قرار گرفت. سپس جاذب از محلول جدا شد و غلظت باقی مانده سورفکتانت درون محلول براساس منحنی‌های کالیبراسیون حاصل شد. میزان ظرفیت جذب برای سورفکتانت CTAB برطبق رابطه ۱ محاسبه شد.

$$q_e = (C_0 - C_e) V/W \quad (1)$$

جاییکه q_e مقدار ماده جذب شونده به جرم ماده جاذب C_0 ، (mg/g) غلظت اولیه سورفکتانت در محلول (mg/L)، C_e ، (mg/L) غلظت تعادلی سورفکتانت در محلول (mg/L)، V حجم داخل راکتور (L) و W جرم ماده جاذب (g) است.

به منظور بهره‌وری بالا و امکان‌سنجی استفاده از نانوجاذب تولید شده، سیستم‌های جداسازی استاتیکی و دینامیکی چیدمان شد. نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 به دلیل وزن سبک و خاصیت فوق‌آبگریزی آن پایداری و شناوری خوبی روی سطح آب نشان می‌دهد که این خاصیت کمک کننده جذب سورفکتانت‌های روی سطح شد. سیستم جداسازی بگونه‌ای انجام شد که امکان پایلوت سازی با استفاده از محفظه بزرگ‌تر،

محلول شد ($pH = 7$) و در مدت زمان ۲ ساعت غوطه‌وری، سنتز و پوشش‌دهی انجام شد. بعد از آن، جهت حذف هرگونه پوشش ناقصی با متانول شسته شد و در دمای $80^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. شرایط سنتز با توجه به تحقیقات قبلی [۳۱] به صورت بهینه به منظور دستیابی به نتایج سنتز هدفمند انتخاب شد. در این پژوهش جاذب نانوکامپوزیت با روش ساده بدون نیاز به تجهیزات پیچیده مانند اتوکلاو، شرایط دما و فشار بالا در مدت زمان کوتاهی تولید می‌شود. همچنین پوشش‌دهی با روش مقرون به صرفه با انتخاب بستر الیاف کربنی (دارای عامل N) در مقایسه با سایر روش‌ها بدون عامل دار کردن سطحی و استفاده از سورفکتانت انجام می‌شود. پیش بینی می‌شود جاذب تولید شده در این پژوهش را بتوان با روش‌های سنتز سبز با استفاده از حلال‌های طبیعی سنتز کرد تا هزینه‌های استفاده از لیگاند آلی کاهش یابد.

۲-۲- مطالعات جذب نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8

بررسی‌های میزان جذب برای الیاف کربنی/ZIF-8 براساس جذب سورفکتانت کاتیونی (CTAB) برای دو روش جداسازی استاتیکی و دینامیکی انجام شد. ابتدا به منظور محاسبه مقدار غلظت بحرانی (CMC)، محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از سورفکتانت CTAB تهیه شد و توسط دستگاه Processor Tensiometer-K12 مقادیر کشش سطحی به روش صفحه^۴ جمع‌آوری شد. برای ترسیم منحنی کالیبراسیون (غلظت بر حسب میزان جذب) برای سورفکتانت CTAB درون آب، ابتدا غلظت‌های مختلفی از CTAB درون آب تحت هم‌زدن در شرایط دما ($25 \pm 2^\circ C$) و فشار محیط تهیه شد. غلظت‌ها از محدوده‌های پایین تا غلظت^۵ و کمی بالاتر از CMC انتخاب شدند. غلظت CMC برای CTAB برابر با مقدار ۰/۰۰۱ M یا ۰/۳۲ g/L و غلظت اشباع برای CTAB برطبق مراجع برابر با مقدار ۰/۳۶ g/L بیان شد. غلظت‌ها از محدوده‌های پایین تا غلظت CMC و بالاتر از CMC انتخاب شدند. برای تهیه غلظت‌های مختلف با دقت بالا، ابتدا محلول با غلظت ۰/۵ g/L تهیه شد و سپس فرایند رقیق‌سازی تا رسیدن به غلظت‌های مختلف انجام شد. به منظور به دست آوردن طول موج ماکزیمم، از یک غلظت متوسط (۰/۲ g/L) استفاده شد. مقدار طول موج ماکزیمم ۲۸۸ nm برای سورفکتانت CTAB حاصل شد. سپس از غلظت‌های مختلف سورفکتانت به منظور به دست آوردن منحنی کالیبراسیون غلظت بر حسب میزان جذب استفاده شد

^۵ Critical micelle concentration

^۴ Plate

پمپ قوی تر و میزان جاذب بیشتر تا مقیاس‌های بالا نیز قابل اجرا خواهد بود.

۲-۲-۳- مطالعات مدل‌های ایزوترم جذب

جهت بررسی رفتار جذب سورفکتانت توسط جاذب الیاف-کربنی/ZIF-8 در سیستم جداسازی استاتیکی از مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد.

مدل ایزوترم لانگمویر در رابطه ۲ نشان داده می‌شود که در آن q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم بر حسب mg/g ، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول بعد از جذب بر حسب mg/L ، q_m مقدار حداکثر ظرفیت جذب و K_L ثابت لانگمویر (L/mg) است [۳۲]. ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب همگن (تک لایه ای و یکنواخت) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمامی سطوح جاذب است. فرضیه اساسی لانگمویر این است که جذب در مکان‌های مشخص و همگنی درون جاذب رخ می‌دهد. از جمله فرضیات دیگر مدل لانگمویر می‌توان به تک لایه‌ای در نظر گرفتن فرایند جذب، یکنواخت فرض کردن سطح جاذب و حذف اثرات متقابل بین مولکول‌های جذب شونده اشاره کرد. بنابراین وقتی یک مولکول مکانی را اشغال می‌کند، مولکول دیگری در این مکان جذب نمی‌شود. همچنین برای جذب مطلوب $R_L = \frac{1}{1+K_L C_i} < 1$ بیانگر ماهیت جذب است به این معنا که برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L > 1$ ، برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیرقابل برگشت $R_L = 0$ است [۳۳].

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e \quad (2)$$

مدل ایزوترم فروندلیچ در رابطه ۳ نشان داده می‌شود که در آن q_e مقدار جزء جذب شده در واحد جرم بر حسب mg/g ، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب mg/L ، q_m ظرفیت جذب و K_f ثابت فروندلیچ $(mg/g (L/mg)^{1/n})$ است. ایزوترم فروندلیچ بر مبنای جذب ناهمگن (چند مکانی) است که بسته به درصد مکان‌های اشغال شده، ΔH جذب متغیری دارد. هنگامی که فشار جذب در فاز گاز (یا غلظت در محلول) کم باشد، ابتدا مکان‌های پر انرژی اشغال می‌شوند. با افزایش فشار در فاز گاز (یا غلظت در محلول)، مکان‌های کم انرژی اشغال می‌شوند و در نتیجه جذب ΔH ضعیف‌تر می‌شود [۳۲].

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

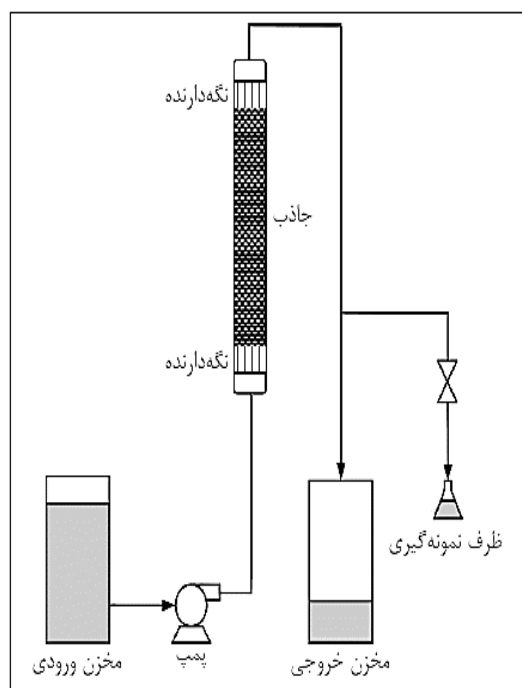
مدل ایزوترم تمکین در رابطه ۴ نشان داده می‌شود که در آن B پارامتر ایزوترم تمکین (J/mol) ، K_t ثابت مدل تمکین است. مدل ایزوترم تمکین اثرات برهمکنش‌های

۲-۲-۱- سیستم جداسازی استاتیکی

بررسی عملکرد جذب سورفکتانت کاتیونی به روش استاتیکی با راکتور بسته درون بشر انجام شد. اثر پارامترهای مختلف pH (۲-۱۲)، دمای فرایند ($25-55^\circ C$) و سرعت همزدن ($100-300$ rpm) روی میزان جذب سورفکتانت در روش استاتیکی بررسی شد. همچنین به منظور بررسی کیفی جذب نمونه‌ها و تعیین گروه‌های عاملی جذب شده، آنالیزهای IR بهترین نمونه‌های نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 پس از جذب سورفکتانت و پس از سه مرتبه شستشوی با آب انجام شد.

۲-۲-۲- سیستم جداسازی دینامیکی

بررسی عملکرد جذب سورفکتانت کاتیونی به روش دینامیکی با راکتور پیوسته همانند شماتیک شکل ۳ انجام شد. اثر پارامتر میزان دبی ورودی سورفکتانت ($15-50$ mL/min) بر میزان جذب بررسی شد. پارامترهای مقدار pH برابر ۱۰ و دمای $25^\circ C$ از روش استاتیکی به عنوان پارامتر بهینه انتخاب شد. میزان جذب با توجه به منحنی‌های کالیبراسیون در شکل ۲ حاصل شد.



شکل ۳- نمایش تصویری سیستم جداسازی دینامیکی سورفکتانت/آب با استفاده از جاذب الیاف کربنی/ZIF-8

بررسی عملکرد ستون‌های جذب به طور گسترده استفاده می‌شود که معادله انتقال جرم این مدل از یک سیستم پیوسته مشتق شده است [۳۸].

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} - 1 \right) = \frac{(Mq_0 K_{Th})}{Q} - \frac{K_{Th} C_0 t}{1000} \quad (8)$$

که در آن q_0 حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)، K_{Th} ثابت سرعت توماس (L/min g)، C_0 غلظت آلاینده در جریان ورودی در آب آلوده (mg/L)، M جرم جذب (g)، Q دبی جریان (mL/min) و زمان با t نشان داده می‌شود.

مدل یون-نلسون (رابطه ۹) پیچیدگی کمتری دارد و برای استفاده از آن، دانستن اطلاعات دقیق مربوط به خصوصیات فیزیکی ستون جذب، نوع جذب و خصوصیات جذب اهمیت چندانی ندارد [۳۹]. مدل یون-نلسون بر مبنای فرضیه تناسب بین کاهش احتمال جذب و افزایش احتمال شکست برای هر مولکول جذب شده استوار است [۴۰].

$$\ln \left(\frac{C}{C_0 - C} \right) = K_{YN} t - K_{YN} \tau \quad (9)$$

که در آن τ زمان برای ۵٪ درصد دستیابی به موفقیت (min)، t زمان برای دستیابی به موفقیت (min)، C غلظت جریان خروجی (mg/L)، C_0 جریان ورودی (mg/L) و ثابت یون-نلسون (1/min) توسط K_{YN} نشان داده می‌شود.

فرض مدل کلارک این است که جریان از نوع پیستونی است که ایزوترم فروندلیچ روند جذب آلاینده را کنترل می‌کند. توسعه معادله سینتیکی به شکل خطی مدل کلارک در رابطه ۱۰ مشاهده می‌شود [۴۱].

$$\ln \left[\left(\frac{C}{C_0} \right)^{n-1} - 1 \right] = \ln A - e^{-rt} \quad (10)$$

مقدار n با مدل ایزوترم فروندلیچ مطابقت دارد و پارامترهای مدل سینتیک توسط A و r نشان داده می‌شوند.

۳- نتایج تحلیل

۳-۱- مشخصه یابی ساختاری نانوکامپوزیت الیاف-کربنی ZIF-8

مشخصه‌یابی ساختاری نانوکامپوزیت الیاف-کربنی ZIF-8 توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. مشخصه‌یابی الگوی XRD الیاف-کربنی (PAN^۶) و نانوکامپوزیت الیاف-کربنی ZIF-8 در شکل ۴ مشاهده می‌شود. ساختار الیاف-کربنی با دو قله در الگوی پراش پرتو ایکس الیاف-کربنی دیده می‌شود

غیرمستقیم جذب/جذب شونده را بر فرآیند جذب در نظر می‌گیرد. همچنین فرض بر این است که گرمای جذب تمام مولکول‌ها در لایه به صورت خطی در نتیجه افزایش پوشش سطح کاهش می‌یابد [۳۴].

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (4)$$

۲-۲-۴- مطالعات مدل‌های سینتیک جذب

معادلات سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای بررسی سینتیک جذب جداسازی استاتیکی مطالعه می‌شوند. جرم آلاینده جذب شده به جرم جذب طبق رابطه ۵ تعریف می‌شود.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{M} \times V \quad (5)$$

که در آن q_t جرم آلاینده حذف شده به نسبت جرم جذب در هر لحظه از زمان (mg/g)، C_0 غلظت اولیه محلول آلاینده (mg/L)، C_t غلظت آلاینده در هر زمان (mg/L)، M مقدار جذب (g) و V حجم محلول (L) است. فرم سینتیک مرتبه اول در رابطه ۶ نشان داده می‌شود [۳۵].

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t \quad (6)$$

که در آن q_e جرم آلاینده حذف شده به نسبت جرم جذب در حالت تعادل، k_1 ثابت سرعت جذب مرتبه اول (1/min) است. نمودار $\ln (q_e - q_t)$ بر حسب t ، یک خط مستقیم با شیب $-k_1$ و عرض از مبدا $\ln (q_e)$ را نشان می‌دهد. بر این اساس، k_1 و q_e از شیب و عرض از مبدا نمودار محاسبه می‌شود. شکل سینتیک شبه مرتبه دوم در رابطه ۷ نشان داده می‌شود [۳۶].

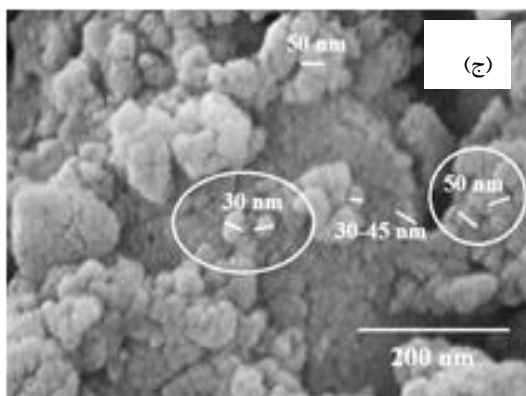
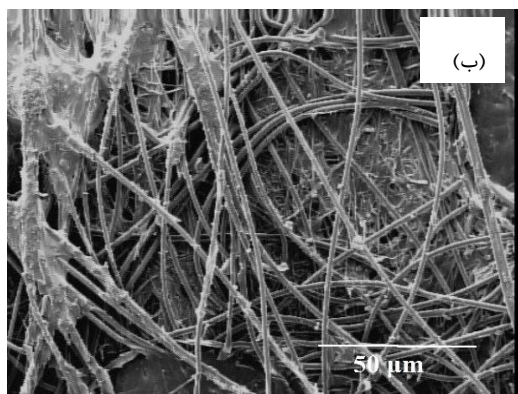
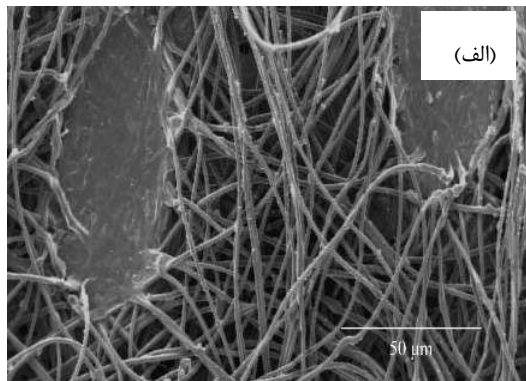
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

که در آن k_2 ثابت سرعت مرتبه دوم جذب (g/mg min) است. نمودار t/q_t بر حسب t یک خط مستقیم با شیب $\frac{1}{q_e}$ و عرض از مبدا $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ را نشان می‌دهد. بر این اساس، q_e و k_2 را می‌توان از شیب و عرض از مبدا نمودار ارزیابی کرد [۳۷].

مدل‌های توماس (رابطه ۸)، یون-نلسون (رابطه ۹) و کلارک (رابطه ۱۰) برای عملکرد ستون جذب در روش دینامیکی به کار گرفته شد. مدل ساده توماس (رابطه ۸) جهت

استفاده از نانوکامپوزیت الیاف کربنی / ZIF-8 جهت جداسازی سورفکتانت CTAB از آب، مطالعات ایزوترم و سینتیک

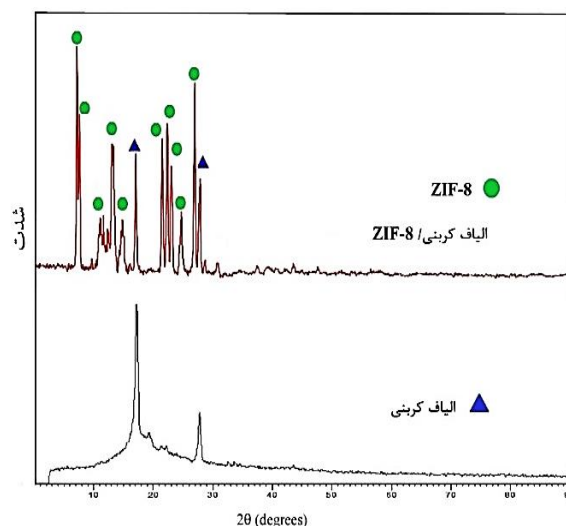
پوشش ZIF-8 بین ۱/۰-۲ میکرون برای نانوکامپوزیت الیاف-کربنی/ZIF-8 حاصل شد که در نتیجه خاصیت آبریزی جهت جداسازی سورفکتانت افزایش یافت. تطابق خوبی بین نتایج SEM با الگوی XRD در شکل ۳ مشاهده شد.



شکل ۵- تصاویر FE-SEM (الف) الیاف کربنی، (ب) نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8؛ تولید شده در دمای ۲۵ °C؛ زمان ۲ ساعت در هر مرحله غوطه‌وری.

مشخصه‌یابی عنصری الیاف کربنی و نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 تولید شده، توسط طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) بررسی شد. ZIF-8 با تخلخل‌های سلسله‌مراتبی با اختلاط عامل Zn^{2+} روی مکان‌های فعال عامل N در طی فرایند سنتز تشکیل شد. جزئیات درصد وزنی عناصر ساختار

که مشابه الگوهای بدست آمده در تحقیقات گذشته بود [۴۲]. ترکیب موفقیت‌آمیز نانوکریستال‌های ZIF-8 روی بستر الیاف-کربنی با توجه به قله‌های ساختار بلوری الیاف کربنی/ZIF-8 مربوط به صفحه‌های کریستالوگرافی (۰۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۰۱۳)، (۲۲۲)، (۱۱۴)، (۲۳۳)، (۱۳۴)، (۰۴۴)، (۲۴۴) و (۲۳۵) تایید شد [۴۳].



شکل ۴- الگوی XRD الیاف کربنی و نانوکامپوزیت الیاف-کربنی/ZIF-8؛ تولید شده در دمای ۲۵ °C؛ زمان ۲ ساعت غوطه‌وری [۲۹].

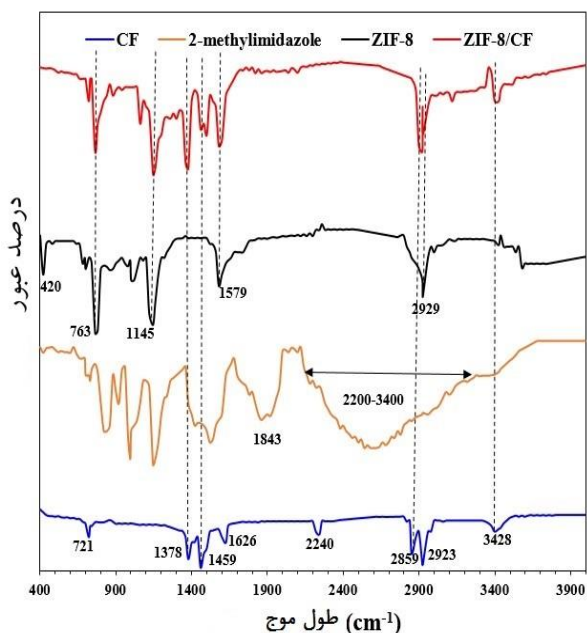
میانگین اندازه بلوری نانوذره‌های ZIF-8 (۲۷ نانومتر) از معادله‌ی دی-شرر (رابطه ۱۱) [۴۴] حاصل شد.

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (11)$$

که در آن λ طول موج تابش (nm)، D و β به ترتیب اندازه بلوری (nm) و عرض کامل در نیمه پیک (Radian) و θ زاویه براگ (°) است. تصویربرداری توپولوژی سطح الیاف کربنی و نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) بررسی شد. تصاویر FE-SEM الیاف کربنی و نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 در شکل ۵ مشاهده می‌شود. سطح صاف با ضخامت ۲-۵ میکرومتر برای لایه‌های بیرونی الیاف کربنی در تصاویر شکل ۵ (الف) دیده می‌شود. پوشش نانوذرات ZIF-8 در شکل ۵ (ب) نشان داده می‌شوند که با اضافه شدن نانوذرات، سطح زیرتر شد و تعداد منافذ افزایش یافته است.

همانطور که در بزرگنمایی بالا (بزرگنمایی ۵۰۰ و ۲۰۰ نانومتر) در شکل ۵ (ج) دیده می‌شود، متوسط اندازه ۳۰ تا ۵۰ نانومتر برای ذرات ZIF-8 حاصل شد. سطحی زبر با ضخامت

O-H اختصاص داده شد [۴۷]. باند وسیع ظاهر شده در محدوده $3400-2200 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند هیدروژن N-H ... N نسبت داده شد. علاوه بر این، باند در 1843 cm^{-1} به حالت کشش N-H و خمش N-H ... N در داخل ۲-متیلایمیدازول مربوط شد [۴۸].



شکل ۶- طیف FT-IR الیاف کربنی، ۲-متیل ایمیدازول، ZIF-8 و نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8: تولید شده در دمای 25°C ؛ زمان ۲ ساعت غوطه‌وری [۲۹]

تفاوت محسوسی برای طیف FT-IR نانوذرات ZIF-8 در مقایسه با طیف ۲-متیلایمیدازول مشاهده شد. تمام پیک‌های FT-IR مربوط به ۲-متیل ایمیدازول در طیف FT-IR نانوذرات ZIF-8 ناپدید شدند که نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز ساختار ZIF-8 است. پیک مشاهده شده در 420 cm^{-1} به حالت کشش Zn-N نسبت داده شد. پیک‌های 763 cm^{-1} و 1145 cm^{-1} مربوط به کشش C-N و یک پیک در 1579 cm^{-1} به کشش C=N اختصاص داده شد. علاوه بر این، باند جذب در 1843 cm^{-1} برای ZIF-8 به کشش حلقه‌های آروماتیک C-H مرتبط است. تطابق خوبی بین قله‌های FT-IR برای نانوذرات ZIF-8 با نتایج تحقیقات مشاهده شد [۴۹، ۵۰].

اندازه‌گیری‌های زاویه تماس با آب مقطر برای ارزیابی خصوصیات آبگریزی/آبدوستی الیاف کربنی و نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 انجام شد. قطره‌های آب مقطر با pH برابر

الیاف کربنی و نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 در جدول ۱ مشاهده می‌شود همانطور که در پژوهش قبلی ما حاصل شده است [۲۹].

جدول ۱- درصد وزنی عناصر آنالیز EDX نانوکامپوزیت الیاف-کربنی/ZIF-8: تولید شده در دمای 25°C ؛ زمان ۲ ساعت غوطه‌وری [۲۹].

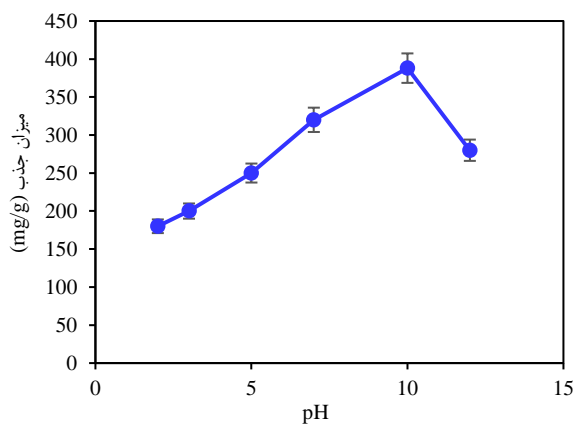
درصد وزنی	عنصر
۳۵/۷	N
۵۴/۲	Zn
۱۰/۱	C

توزیع اندازه منافذ الیاف کربنی و نانوکامپوزیت الیاف-کربنی/ZIF-8 توسط ایزوترم جذب-دفع نیتروژن^v در دمای نیتروژن مایع ۷۷ K مطالعه شد. با توجه به یافته‌ها، ایزوترم نوع I برای الیاف کربنی مشاهده شد [۴۵]، در حالیکه که ترکیبی از ایزوترم‌های نوع I و IV برای نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 حاصل شد که مستلزم وجود میکروحفره‌ها و مزوحفره‌ها با اندازه متوسط $1/6 \text{ nm}$ و $3/8$ به ترتیب است. بالاترین مساحت سطح محاسبه شده برابر $260 \text{ m}^2/\text{g}$ برای نانوکامپوزیت الیاف-کربنی/ZIF-8 گزارش شد که عمدتاً از قرارگیری نانوبلورهای ZIF-8 متخلخل روی بستر الیاف کربنی حاصل شد. این مقدار نسبت به مقدار مساحت سطح $25/1 \text{ m}^2/\text{g}$ برای الیاف کربنی، میزان افزایش قابل توجه‌ای داشته است.

طیف FT-IR الیاف کربنی، ۲-متیلایمیدازول، ZIF-8 و نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 در شکل ۶ نشان داده می‌شود که مطابق با نتایج گزارش شده در پژوهش قبلی است [۲۹]. باند جذب طیف FT-IR الیاف کربنی در 721 cm^{-1} مشاهده شد که به ارتعاشات خمشی متیلن نسبت داده شد. پیک در 1378 cm^{-1} مربوط به کشش C-H در CH، پیک در 1459 cm^{-1} به کشش C-H در CH_2 و پیک در 1626 cm^{-1} به ارتعاش کششی C=C و یا C=N اختصاص داده شد [۴۶]. پیک ظاهر شده در 2859 cm^{-1} به ارتعاش پیوند C=N و پیک‌های در 2923 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوندهای C-H نسبت داده شد. در حالیکه پیک در 3428 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه

⁷ Brunauer-Emmett-Telle

شد. جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 به طور کامل با ذرات ZIF-8 پوشیده شد که بالاترین پایداری ZIF-8 در محدوده مقدار pH برابر ۵ تا ۱۰ مشاهده شده است. ساختار ZIF-8 در مقدار pH پایین تر از ۵ ناپایدار می شود و یون های Zn^{+2} درون محلول آزاد می شوند که عملکرد جاذب به طور موثری کاهش می یابد [۵۱]. علت دیگر تغییر ظرفیت جاذب، pH_{zpc} (نقطه بار صفر) است که نشان دهنده وضعیت پراکندگی بار الکتریکی در سطح جاذب است. جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 به طور کامل با ذرات ZIF-8 پوشیده شد که pH_{zpc} برای ذرات ZIF-8 برابر ۹/۸ به دست آمده است [۵۱، ۵۲]. بار الکتریکی سطحی غالب در pH بالاتر از pH_{zpc} در سطح جاذب منفی است و در pH پایین تر از pH_{zpc} بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب مثبت است. به این ترتیب بار غالب سطحی جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 در مقادیر بازی، منفی شد. میزان بار الکتریکی منفی سطح جاذب در این pH افزایش می یابد، بنابراین جاذبه الکترواستاتیکی سطح جاذب و سورفکتانت کاتیونی افزایش می یابد. همچنین سطح جاذب تا محدوده pH برابر ۱۰ بیشترین پایداری را دارد که بالاترین عملکرد جاذب در این محدوده حاصل شد. از طرفی در pH اسیدی، یون های مثبت هیدروژن در سطح جاذب افزایش می یابند که مانع از برقراری پیوند الکترواستاتیک بین سطح جاذب با مولکول های داری بار مثبت شدند [۵۳]. باتوجه به نتایج حاصل شده از تغییر میزان pH بر میزان جذب سورفکتانت ها، پیش بینی می شود سورفکتانت های کاتیونی در محدوده pH بازی که سطح بار منفی دارد نسبت به سورفکتانت های آنیونی، بیشتر جذب شوند. این نتایج برای جذب سورفکتانت های آنیونی برعکس است که در محدوده pH اسیدی که سطح جاذب، بار مثبت دارد بیشتر جذب می شوند.



شکل ۸- تاثیر pH بر میزان جذب CTAB توسط جاذب الیاف-کربنی / ZIF-8: روش جداسازی استاتیکی؛ دمای $25^{\circ}C$ ؛ دور همزدن ۲۰۰ rpm

۷ به عنوان فاز مایع روی سطح جاذب ها در دمای محیط ($^{\circ}C$) (۲۵) اضافه می شود. مرز آبدوست/آبگریز با یک زاویه تماس 90° برای بستر الیاف کربنی مشاهده شد (شکل ۷). براین اساس، مولکول های قطرات آب از طریق عامل های نیتروژن الیاف کربنی به سرعت در لایه های داخلی پخش شدند و نفوذ کردند. زاویه تماس با آب 150° برای نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 مشاهده می شود که رفتار فوق آبگریزی تایید شد. پوشش کامل و قرارگیری کامل بلورهای ZIF-8 روی مکان های فعال نیتروژن از این نتایج استدلال شد. رفتار فوق آبگریزی به زبری بالای سطح نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 نسبت داده شد که با نتایج SEM تطابق خوبی نشان داد. پوشش نانوذرات ZIF-8 روی بستر الیاف کربنی منجر به افزایش آبگریزی شد. بنابراین نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 همانند یک سپر محافظ در برابر نفوذ آب به درون منافذ عمل می کند.



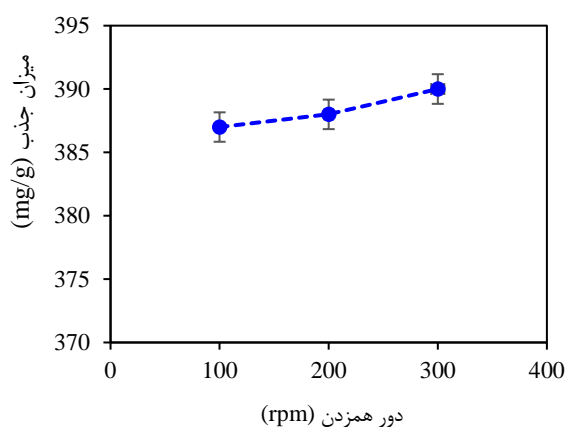
شکل ۷- زاویه تماس با آب مقطر نسبت به افق برای الیاف-کربنی، (ب) نانوکامپوزیت الیاف کربنی / ZIF-8: تولید شده در دمای $25^{\circ}C$ ؛ زمان ۲ ساعت غوطه وری.

۲-۳- بررسی عملکرد جذب سورفکتانت توسط نانوکامپوزیت الیاف کربنی / ZIF-8

۳-۲-۱- جذب سورفکتانت روی نانوکامپوزیت الیاف کربنی / ZIF-8 به روش استاتیکی

تاثیر pH بر میزان جذب CTAB با غلظت ثابت mg/L ۴۰۰، دمای $25 \pm 1^{\circ}C$ ، دور همزدن ۲۰۰ rpm و مقدار جاذب ۱ g/L در مدت زمان تماس اشباع ۳۰ دقیقه بررسی شد. چگونگی تاثیر مقدار pH بر میزان جذب سورفکتانت کاتیونی با استفاده از جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 در شکل ۸ نشان داده می شود. پس از بررسی رفتار جاذب در مقادیر pH مختلف، مقدار pH بهینه برابر ۱۰ برای جذب سورفکتانت CTAB انتخاب شد که در آن بیشترین مقدار جذب ۳۸۸ mg/g با بالاترین راندمان حاصل شد. تاثیر مقادیر pH برای جذب سورفکتانت کاتیونی با توجه به اثر محیط بازی و اسیدی بر جاذب و محلول بررسی

به منظور بررسی اثر سرعت همزدن بر راندمان جذب، جداسازی با دورهای متفاوت ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ rpm و غلظت اولیه ۴۰۰ mg/L برای CTAB، مقدار جاذب ۱ g/L، دمای ۲۵ °C و مقدار pH برابر ۱۰ (بهینه از مرحله قبل) در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. نتایج حاصل از تغییرات دور همزدن بر میزان جذب در شکل ۱۰ نشان داده می‌شود. باتوجه به منحنی شکل ۱۰ تغییر محسوسی در میزان جذب با تغییر دور همزدن مشاهده نمی‌شود. میزان جذب CTAB از ۳۸۷ g/L به ۳۹۰ با افزایش دور همزدن از ۱۰۰ rpm به ۳۰۰ حاصل شد که در محدوده خطای آزمایش‌ها است. تغییرات ناچیز مقدار جذب سورفکتانت با افزایش دور همزدن به این علت است که زمان تعادلی ۳۰ دقیقه در هر سرعت همزدنی برای تماس با مکان‌های فعال جاذب کافی است تا تمام مکان‌های مستعد جذب اشباع شوند.

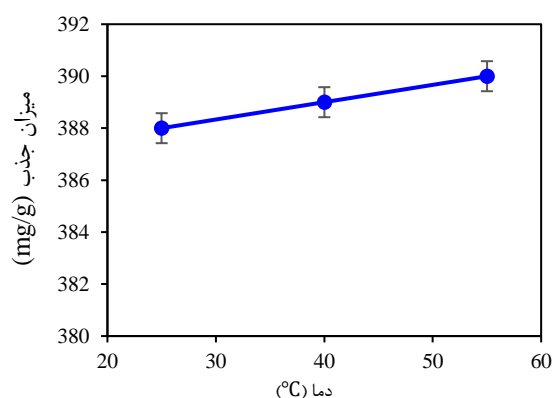


شکل ۱۰- تاثیر سرعت همزدن فرایند بر میزان جذب CTAB توسط جاذب الیاف کربنی/ZIF-8: روش جداسازی استاتیکی؛ دمای ۲۵ °C؛ دور همزدن ۲۰۰ rpm؛ مقدار pH برابر.

به علاوه، سرعت همزدن اثری بر افزایش بر خوردگی آبریز سورفکتانت با سطح جاذب ندارد و تغییری در بارهای سطحی جاذب ایجاد نمی‌کند. بنابراین اثر افزایش ظرفیت جذب سورفکتانت ناشی از افزایش سرعت همزدن قابل چشم پوشی است.

الگوی FTIR نمونه‌های نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8، سورفکتانت CTAB، نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 با سورفکتانت CTAB جذب شده، نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 با 8 سورفکتانت‌های CTAB با سه مرتبه با آب شسته شده در شکل ۱۱ نشان داده می‌شود.

به منظور بررسی اثر دمای فرایند بر راندمان حذف، جداسازی با دماهای مختلف ۲۵ °C، ۴۰ و ۵۵، غلظت اولیه ۴۰۰ mg/L برای CTAB، مقدار جاذب ۱ g/L، دور همزدن ۲۰۰ rpm و مقدار pH برابر ۱۰ (بهینه از مرحله قبل) در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. نتایج حاصل از تغییرات دما بر میزان جذب سورفکتانت در شکل ۹ نشان داده می‌شود. افزایش جزئی بازده جذب سورفکتانت با افزایش دما حاصل شد. میزان جذب CTAB از ۳۸۸ mg/g به ۳۹۰ mg/g با افزایش دما از ۴۰ °C به ۵۵ افزایش یافت. تاثیرات جزئی افزایش دما بر میزان جذب به افزایش تحرک مولکول‌های سورفکتانت نسبت داده شد که به مقدار بیشتری درون ساختار متخلخل جاذب نفوذ می‌کنند. به عبارتی افزایش جزئی میزان جذب در نتیجه افزایش قابلیت تحرک (موبیلیته) مولکول‌های سورفکتانت است که منجر به افزایش تعداد مولکول‌هایی با انرژی کافی برای ایجاد یک برهمکنش با عوامل فعال سطحی ماده جاذب می‌شود. همچنین افزایش دما باعث پدید آمدن حالت انبساطی در سطوح داخلی نانوکامپوزیت به عنوان ماده جاذب می‌شود و منجر به نفوذ بیشتر مولکول‌های سورفکتانت به درون ساختار جاذب می‌گردد که باعث افزایش میزان جزئی جذب می‌شود [۵۴]. همچنین تغییرات دما بر آبریزی و بارهای سطحی جاذب تاثیر چندانی ندارند چراکه فرایندها در زمان تعادلی جذب با استفاده از حداکثر ظرفیت جاذب انجام شد. در نتیجه تغییرات محسوسی با افزایش دمای فرایند در میزان ظرفیت جذب سورفکتانت مشاهده نمی‌شود.



شکل ۹- تاثیر دمای فرایند بر میزان جذب CTAB توسط جاذب الیاف کربنی/ZIF-8: جداسازی به روش استاتیکی؛ غلظت اولیه ۴۰۰ mg/L؛ مقدار جاذب ۱ g/L؛ دور همزدن ۲۰۰ rpm.

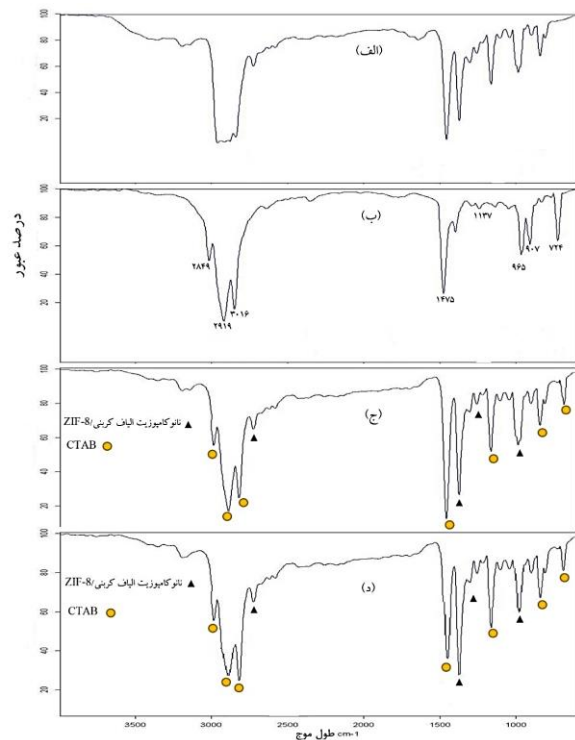
۲۸۴ و ۱۱۳ روی جاذب نشان داد [۵۷]. کونر و همکاران (۲۰۱۰) ژل سیلیکا را تولید کردند که قابلیت جذب ۴۰ mg/g سورفکتانت CTAB را نشان داد [۵۸]. سیال و همکاران سورفکتانت های کاتیونی و غیر یونی به ترتیب ستیل CTAB و تریتون X-100 را با استفاده از جاذب ژئوپلیمر مبتنی بر خاکستر بادی بررسی کردند. یافته های پژوهش نشان داد که ژئوپلیمر نمی تواند سورفکتانت های CTAB و تریتون X-100 را جذب کند. این به دلیل آگریزی کم ژئوپلیمر و ماهیت ضعیف نیروهای دخیل در جذب سورفکتانت های کاتیونی و غیر یونی بود. در حالیکه جذب سورفکتانت های CTAB و تریتون X-100 به اصلاح ژئوپلیمر با فلزات یا ترکیبات مناسب نیاز دارد [۵۹].

جدول ۲- برخی تحقیقات انجام شده جهت جذب سورفکتانت CTAB

مرجع	میزان جذب CTAB (mg/g)	نام جاذب
[۶۰]	۲۵۰	رزین پلیمری
[۵۷]	۲۸۴	ژئولیت نوع HEU
[۵۸]	۴۰	ژل سیلیکا
[۵۳]	۱۵۶	نانولوله های کربنی چند دیواره

۲-۲-۲- جذب سورفکتانت روی نانوکامپوزیت الیاف-کربنی / ZIF-8 به روش دینامیکی

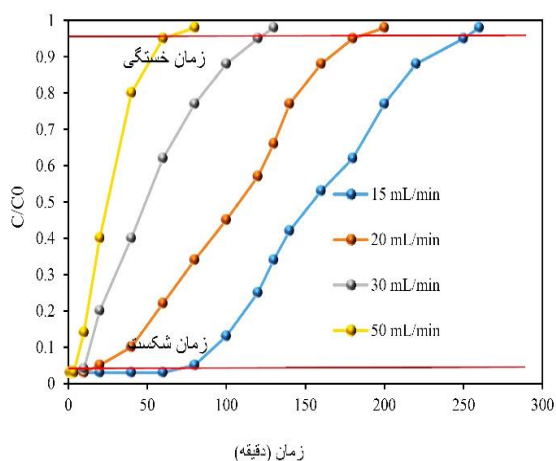
بررسی میزان جذب توسط نانوکامپوزیت الیاف-کربنی / ZIF-8 با سورفکتانت به روش دینامیکی انجام شد. مقادیر بهینه پارامترهای میزان pH، سرعت همزدن، دمای فرایند و غلظت جاذب از فرایند جذب استاتیکی تعیین شدند. مقدار دبی محلول ورودی به عنوان متغیر اثرگذار بر میزان جذب سورفکتانت انتخاب شد. به منظور بررسی اثر دبی ورودی بر بازده حذف در روش دینامیکی، مطالعه با توجه به ستون طراحی شده با دبی های اولیه (۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۵۰) انجام شد. نتایج حاصل از تغییرات دبی ورودی بر میزان حذف آن به شکل منحنی های شکست در شکل ۱۲ نشان داده می-شود. کارایی یا عملکرد ستون بستر ثابت با اندازه گیری غلظت جذب شونده در جریان خروجی از ستون نسبت به غلظت جذب شونده در جریان ورودی (C/C₀) برحسب زمان بررسی شد. منحنی شکست زمانی ایجاد شد که غلظت جذب شونده در جریان خروجی از ستون به ۵ درصد میزان غلظت جذب شونده در جریان ورودی به ستون می-رسد که با نام نقطه شکست نامگذاری شد. زمانی که غلظت خروجی به ۹۵ درصد غلظت



شکل ۱۱- منحنی های طیف FTIR (الف) نانوکامپوزیت الیاف-کربنی / ZIF-8 [۲۹]، (ب) ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB)، (ج) نانوکامپوزیت الیاف کربنی / ZIF-8 با CTAB، (د) نانوکامپوزیت الیاف کربنی / ZIF-8 با CTAB بعد از شستشو با آب؛ دمای ۲۵ °C.

هیچ قله ای قوی در محدوده 3750 cm^{-1} مشاهده نشد که عدم حضور مولکول آب یا رطوبت در نمونه تایید شد. سه قله قوی در 2849 و 2919 ، 3016 cm^{-1} در طیف های شکل ۱۱ برای CTAB مشاهده شد که به ترتیب به کشش گروه آمین ثانویه، ضد کشش C-H و کشش C-H مربوط شد. قله قوی در 1475 cm^{-1} به کشش C-N و یک قله در 1137 cm^{-1} به خمش N-H نسبت داده شد. سایر قله های کوچک نیز به ترتیب در 955 cm^{-1} و 906 cm^{-1} نمایان شدند [۵۶، ۵۵]. جذب قوی سورفکتانت روی جاذب و تعامل بین آن ها از قله های مربوط به CTAB مشاهده شده در طیف شکل ۱۱ (ج و د) نتیجه گیری شد.

برخی از تحقیقات انجام شده جهت جذب سورفکتانت CTAB در جدول ۲ آورده شده است. جذب دودسیل سولفات سدیم آنیونی (SDS) و CTAB از محلول آبی روی مواد ژئولیتی نوع HEU توسط هاروتی و همکاران (۲۰۱۵) مورد مطالعه قرار گرفت. داده های تجربی به خوبی با مدل های تعادل لانگمویر و فروندلیخ مطابقت داشتند. در میان سورفکتانت ها، CTAB ظرفیت جذب بالاتری را در مقایسه با SDS به ترتیب mg/g



شکل ۱۲- منحنی‌های شکست بررسی تأثیر دبی جریان ورودی بر میزان جذب سورفکتانت CTAB توسط جاذب الیاف کربنی/ZIF-8: روش جداسازی دینامیکی؛ دمای ۲۵ °C؛ مقدار pH برابر ۱۰ برای CTAB.

جدول ۳- نتایج جذب با دبی‌های مختلف ورودی محلول CTAB در فرایند جذب ستونی توسط نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8: ارتفاع ستون = ۱۵ cm؛ pH=۵؛ جرم جاذب = ۴ g؛ غلظت سورفکتانت = ۴۰۰ mg/L.

Q (mL/min)	q _{total} (mg)	q _{eq(exp)} (mg/g)	W _{total} (mg)	Y (%)
۱۵	۱۵۴۰	۳۸۵	۱۶۶۰	۹۲/۷۷
۲۰	۱۵۴۰	۳۸۵	۱۶۸۰	۹۱/۶
۳۰	۱۴۴۰	۳۶۰	۱۶۸۰	۸۵/۷۱
۵۰	۱۳۲۰	۳۳۰	۱۶۸۰	۷۸/۵

۳-۲-۳- ایزوترم جذب سورفکتانت توسط نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8

به منظور بررسی اثر غلظت اولیه سورفکتانت بر راندمان جذب، مطالعه با غلظت‌های اولیه (۱۴۰-۵۰۰ mg/L) برای CTAB، مقدار جاذب ۱ g/L، دور همزدن ۲۰۰ rpm و مقدار pH برابر ۱۰ برای CTAB (بهینه از مرحله قبل) در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. نمودارهای جذب برحسب غلظت تعادلی سورفکتانت در شکل ۱۳ نشان داده می‌شود. با افزایش غلظت سورفکتانت، همانطور که غلظت جذب شده افزایش می‌یابد میزان غلظت تعادلی نیز افزایش می‌یابد. افزایش غلظت تا

ورودی می‌رسد، جاذب به ظرفیت اشباع می‌رسد که اصطلاحاً زمان خستگی جاذب نامیده می‌شود. اشباع کامل بستر جاذب زمانی است که غلظت خروجی دقیقاً به همان مقدار غلظت جریان ورودی به ستون می‌رسد. مساحت زیر منحنی شکست، جرم آلاینده جذب شده توسط جاذب را نشان می‌دهد که از رابطه ۱۲ محاسبه شد.

$$q_{total} = \frac{Q \times A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_0 - C) dt \quad (12)$$

که در آن m_{ad} جرم سورفکتانت جذب شده (mg)، Q نرخ جریان محلول ورودی به ستون (mL/min)، C غلظت سورفکتانت جذب شده از ستون (mg/L)، t زمان (min)، t_{total} زمان اشباع کامل ستون (min) است. از تقسیم جرم سورفکتانت به جرم جاذب داخل ستون، ظرفیت جذب ستون (q₀) برحسب میلی‌گرم سورفکتانت جذب شده به گرم جاذب محاسبه شد.

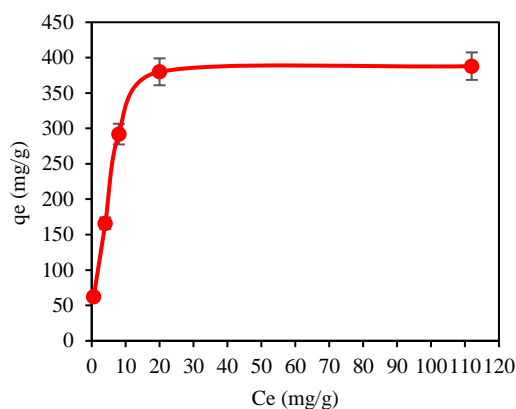
با توجه به منحنی‌های شکست شکل ۱۲، زمان تماس سورفکتانت‌ها با بستر جاذب با افزایش دبی جریان کمتر شد. فرصت برای نفوذ محلول در ذرات جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 کمتر است و محلول خروجی از ستون در زمان کوتاه‌تری به نقطه شکست می‌رسد. دسترسی سورفکتانت‌ها به جایگاه‌های برهمکنش به علت کوتاه شدن زمان تماس ناشی از افزایش دبی جریان، کاهش می‌یابد. منحنی شکست تیزتری با افزایش دبی جریان از ۱۵ تا ۵۰ mL/min حاصل شد زیرا سرعت عبور محلول آلاینده بیشتر و شکل جریان در ستون به حالت ایده‌آل نزدیکتر شد [۶۱]. بنابراین دبی جریان پایین‌تر برای حذف سورفکتانت در حالت ستونی موثرتر می‌باشد. باتوجه به اینکه رفتار مشابه‌ای برای دبی جریان ۱۵ mL/min و ۲۰ mL/min مشاهده شد، مقدار دبی جریان ورودی ۲۰ mL/min به عنوان بهینه انتخاب شد. جذب CTAB توسط نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 با دبی‌های مختلف محلول CTAB در جدول ۳ مشاهده می‌شود. با افزایش نرخ ورودی، حداکثر ظرفیت (q_{total}) و ظرفیت تعادلی ستون (q_{eq(exp)}) جذب کاهش می‌یابد. حداکثر ظرفیت جذب ۱۵۴۰ و ۱۳۲۰ mg برای دبی‌های ۱۵ و ۵۰ mL/min حاصل شد. به علاوه بر این، با افزایش نرخ ورودی، مقدار جذب کل از ۹۲/۷۷٪ به ۷۸/۵٪ برای محلول CTAB کاهش می‌یابد. محلول سورفکتانت با افزایش دبی ورودی، زمان کافی برای انتشار در مکان‌های متخلخل فعال نانوکامپوزیت جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 را ندارد و در نتیجه راندمان بالاتری برای جذب با دبی پایین‌تر حاصل شد.

استفاده از نانوکامپوزیت الیاف کربنی / ZIF-8 جهت جداسازی سورفکتانت CTAB از آب، مطالعات ایزوترم و سینتیک

از جذب آن‌ها به وسیله جاذب جلوگیری می‌کند. نسبت مولکول‌های سورفکتانت به مکان‌های مستعد جذب قابل دسترس در غلظت‌های پایین سورفکتانت کاهش می‌یابد و میزان مکان‌های قابل دسترس جذب در غلظت‌های بالاتر کاهش می‌یابد. بنابراین حذف سورفکتانت وابسته به غلظت اولیه آن در محلول است [۶۳].

پارامترهای محاسباتی مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 در جدول ۴ مشاهده می‌شود. ایزوترم جذب منطبق بر جذب سورفکتانت روی جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 با توجه به ضریب همبستگی R^2 انتخاب شد. بیشترین تطابق جذب سورفکتانت توسط جاذب براساس نتایج نشان داده شده در جدول ۴ برای ایزوترم لانگمویر مشاهده شد. ایزوترم مهمترین پارامتر در طراحی سیستم‌های جذب و توصیف کننده رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب یک جاذب است. ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب همگن (تک لایه ای و یکنواخت) ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمامی سطوح جاذب است. فرضیه اساسی لانگمویر این است که جذب در مکان‌های مشخص و همگنی درون جاذب رخ می‌دهد. از جمله فرضیات دیگر مدل لانگمویر می‌توان به تک لایه‌ای در نظر گرفتن فرایند جذب، یکنواخت فرض کردن سطح جاذب و حذف اثرات متقابل بین مولکول‌های جذب شونده اشاره کرد. بنابراین وقتی یک مولکول مکانی را اشغال می‌کند، مولکول دیگری در این مکان جذب نمی‌شود. همچنین $R_L = \frac{1}{1+K_L C_i}$ بیانگر ماهیت جذب است به این معنا که برای جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ ، برای جذب نامطلوب $R_L > 1$ ، برای جذب خطی $R_L = 1$ و برای جذب غیرقابل برگشت $R_L = 0$ است [۳۳].

زمانی که غلظت جذب شده به مقدار ثابتی می‌رسد، ادامه دارد. برطبق شیب منحنی، سرعت جذب در ابتدا زیاد است که تعادل با افزایش بیشتر غلظت حاصل شد. کاهش بازده جذب به پر شدن مکان‌های فعال نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 و کاهش غلظت سورفکتانت نسبت داده شد. با افزایش غلظت اولیه سورفکتانت، ظرفیت جذب افزایش ولی راندمان جذب کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اولیه سورفکتانت CTAB از mg/L ۱۴۰ به ۵۰۰، میزان جذب از mg/L ۱۳۹ به ۳۸۸ افزایش می‌یابد اما بازده جذب از ۹۹/۳ درصد به ۷۷/۶۱ درصد کاهش می‌یابد. علت کاهش میزان جذب با افزایش غلظت سورفکتانت به کاهش سطح جذب در دسترس به دلیل اشباع شدن جاذب نسبت داده شد [۶۲]. تغییر جزئی در میزان جذب سورفکتانت‌ها روی جاذب الیاف کربنی/ZIF-8 در محدوده خطا گزارش شد.



شکل ۱۳- میزان جذب برحسب غلظت تعادلی سورفکتانت CTAB روی جاذب الیاف کربنی/ZIF-8: روش جداسازی استاتیکی؛ دمای ۲۵ °C؛ زمان تعادلی ۳۰ دقیقه و pH برابر ۱۰.

همچنین نیروهای دافعه بین مولکول‌های سورفکتانت در غلظت‌های بالای سورفکتانت بسیار بیشتر شد که همین مساله

جدول ۴- پارامترهای ایزوترم لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جذب سورفکتانت CTAB روی جاذب الیاف کربنی/ZIF-8: روش جداسازی استاتیکی؛ مقدار جاذب ۱ g و مقدار pH برابر ۱۰ برای CTAB؛ دمای ۲۵ °C.

مدل تمکین			مدل فروندلیچ			مدل لانگمویر		
B (J/mol)	K_t (L/g)	R^2	n	K_F (mg/g(L/mg) ^{1/n})	R^2	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
۲۱۹/۷۳	۱/۷۳۴	۰/۸۶۹۱	۲/۳۴۷	۸/۷۶	۰/۸۱۴	۰/۳۸۳	۴۵۳/۶۴	۰/۹۹۱

۳-۲-۴- سینتیک جذب سورفکتانت روی نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8

✓ سینتیک جذب سورفکتانت به روش استاتیکی

سینتیک جذب برای درک بهتر دینامیکی جذب سورفکتانت روی سطح جاذب و یافتن مدلی جهت برآورد میزان جذب با زمان بررسی شد. پارامترهای به دست آمده از مطالعات سینتیکی جذب سورفکتانت CTAB در جدول ۵ به روش استاتیکی نشان داده می‌شود. نتایج حاصل از این بررسی نشان

داد که سینتیک معادله درجه اول بهترین مدل برای تعیین سرعت واکنش است [۶۴]. یافته‌ها نشان می‌دهد که سینتیک مرتبه اول با مقدار R^2 در محدوده ۰/۹۹۹-۰/۹۸ برای جذب CTAB نسبت به سینتیک مرتبه دوم، مدل مناسب‌تری برای تعیین سرعت واکنش است. در مدل سینتیک مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات جذب شونده به طور مستقیم متناسب با تغییرات غلظت اشباع و مقدار جذب شده توسط جاذب با زمان است. در مدل سینتیکی مرتبه دوم فرض بر این است که جذب شیمیایی فرایند جذب را کنترل می‌کند.

جدول ۵- پارامترهای سینتیک مرتبه اول و دوم برای جذب غلظت‌های مختلف سورفکتانت CTAB روی جاذب الیاف کربنی/ZIF-8: روش جداسازی استاتیکی؛ مقدار جاذب ۱ g و مقدار pH برابر ۱۰؛ دمای ۲۵ °C.

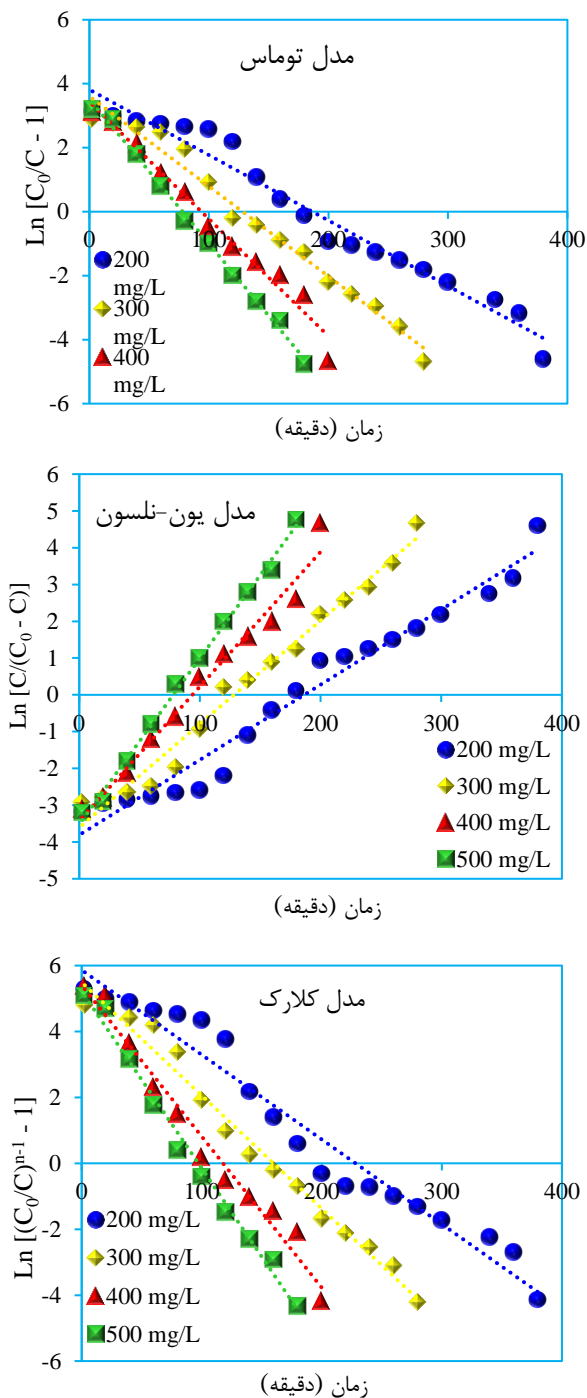
غلظت اولیه ۴۰۰ (mg/L)	غلظت اولیه (mg/L) ۳۰۰	غلظت اولیه ۱۷۰ (mg/L)	غلظت اولیه ۶۳ (mg/L)	پارامتر	مدل سینتیک
۰/۱۰۳۳	۰/۱۰۸۹	۰/۱۱۱۹	۰/۱۲۱۱	K_1 (1/min)	مرتبه اول
۴۷۳/۳۴	۴۶۵/۵۴	۱۸۳/۳۴	۷۲/۳	q_e (mg/g)	
۰/۹۹۴	۰/۹۹۳۱	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹۳	R^2	
$۱۴/۵ \times ۱۰^{-۵}$	$\times ۱۰^{-۵}$ ۸/۷۳	$۹/۸ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۶۵ \times ۱۰^{-۵}$	K_2 (g/mg.min)	مرتبه دوم
۶۳۰	۶۱۰	۵۰۵	۲۱۴	q_e (mg/g)	
۰/۹۷۷۶	۰/۹۶۵۵	۰/۹۵۹۹	۰/۹۶۹۲	R^2	

✓ سینتیک جذب سورفکتانت به روش دینامیکی

مدل‌های سینتیک از جمله توماس، یون نلسون و کلارک برای بررسی رفتار ستون جذب در روش جداسازی دینامیکی بررسی شد. فرضیه‌های مدل توماس این است که مدل لانگمویر با عدم وجود پراکندگی محوری، فرایند جذب را کنترل می‌کند و سینتیک مرتبه دوم نیروی محرکه برای فرایند جذب است [۶۵]. نتایج به دست آمده از مدل‌های توماس، یون نلسون و کلارک در شکل ۱۳ برای سورفکتانت CTAB نشان داده می‌شود. با استفاده از نرم‌افزار Microsoft Excel 2016 و برازش خطی با داده‌های تجربی، مقادیر پارامترهای ظرفیت بیشینه

(q_0) و ثابت سینتیکی مدل براساس شیب و عرض از مبدا نمودار برای مدل توماس تخمین زده شد. مدلسازی نتایج آزمایشگاهی برای روش دینامیکی نشان می‌دهد که مدل‌های توماس و یون-نلسون دارای شکل کلی یکسانی هستند و تفاوت آن‌ها فقط از نظر ضرایبی است که در آن‌ها تعریف شد. لذا پروفایل به دست آمده از آن‌ها یکسان است. با توجه به نمودارها و نتایج به دست آمده، مدل‌ها تطابق نسبتاً خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارند که مقدار ضریب همبستگی ۰/۹۹-۰/۹۵ برای آن‌ها حاصل شد. با افزایش غلظت سورفکتانت در روش دینامیکی، پارامترهای مدل توماس، مقادیر q_0 افزایش می‌یابد

استفاده از نانوکامپوزیت الیاف کربنی / ZIF-8 جهت جداسازی سورفکتانت CTAB از آب، مطالعات ایزوترم و سینتیک



شکل ۱۴- سینتیک جذب مدل توماس برای CTAB روی نانوکامپوزیت الیاف کربنی /ZIF-8؛ روش جداسازی دینامیکی؛ دمای ۲۵ °C؛ مقدار pH برابر ۱۰.

چندین مکانیزم با هدف جذب سورفکتانت روی جاذب از محیط‌های آبی وجود دارد که عبارتند از: تبادل یونی، جفت شدن یون‌ها، اتصالات آبگریز، جذب با استفاده از پلاریزاسیون الکترون‌های π و جذب با استفاده از نیروهای پراکندگی یون-های موجود سورفکتانت برحسب تئوری جفت شدن یون‌ها، روی جایگاه‌های خالی با بار مخالف جاذب، جذب شده و از محیط‌های آبی جدا شدند. در رابطه با سورفکتانت CTAB نیز

و K_{Th} کاهش می‌یابد. وقتی غلظت سورفکتانت بیشتر باشد، عملکرد ستون به دلیل نیروی محرکه بالاتر بهتر است، زیرا این نیرو برابر با اختلاف غلظت آلاینده روی جاذب و غلظت آلاینده در آب آلوده است [۶۶]. سرعت جذب در مدل توماس، به واکنش سطحی بین ظرفیت‌های جذب و توانایی جاذب بستگی دارد. بنابراین جذب سورفکتانت روی جاذب به صورت مستقیم صورت می‌گیرد. مدل یون نلسون براساس نظریه جذب تک لایه‌ای توسعه یافته است. این مدل ساده است و به طور متداول برای سیستم ستونی تک جزئی استفاده شد. در این مدل، میزان کاهش احتمال جذب برای هر مولکول جذب شونده متناسب با توانایی جاذب و زمان شکست جذب شونده روی جاذب است. مدل یون نلسون برای جذب CTAB به روش دینامیکی نشان می‌دهد که ثابت یون نلسون K_{YN} با افزایش غلظت سورفکتانت، افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار ثابت سرعت، مربوط به زمانی است که غلظت محلول ورودی به ستون بالا باشد که این موضوع به افزایش در نیروهای کنترل کننده انتقال جرم در فاز مایع اختصاص داده شد.

همانطور که گفته شد، یک مدل سینتیک شبه مرتبه اول می‌تواند به خوبی سینتیک فرایند جذب را توصیف کند. نتایج حاصل از بررسی مدل یون-نلسون برای جذب سورفکتانت CTAB با غلظت‌های مختلف به روش دینامیکی در شکل ۱۴ نشان داده می‌شود. مدل یون-نلسون در غلظت ورودی بالاتر، یک شبیه‌سازی موثر از کل جاذب نشان می‌دهد زیرا با افزایش غلظت اولیه سورفکتانت درون محلول ورودی، افزایش در سرعت جذب به علت رقابت بین مولکول‌های آلاینده برای محل جذب افزایش می‌یابد [۶۷]. با توجه به مقدار R^2 ، تطابق خوبی بین مدل‌های توماس و یون-نلسون با داده‌های تجربی برای جداسازی به روش دینامیکی مشاهده شد.

جذب دینامیکی با مدل کلارک نیز توصیف شد و ثابت‌های سرعت این جذب با راه‌حل تحلیلی دقیق مدل کلارک تعیین شدند. سرعت جذب در این مدل توسط مرحله انتقال جرم خارجی تخمین زده شد [۶۸]. با استفاده از تحلیل رگرسیون خطی، پارامترهای مدل سینتیک A و τ از نمودار شکل ۱۴ محاسبه شد. فرض مدل کلارک این است که مدل ایزوترم فروندلیچ فرایند جذب را کنترل می‌کند. مقدار پارامتر τ با افزایش غلظت سورفکتانت افزایش می‌یابد. با توجه به مقدار R^2 ، تطابق خوبی بین مدل کلارک با داده‌های تجربی برای جداسازی به روش دینامیکی مشاهده شد که ایزوترم فروندلیچ کنترل کننده فرایند جذب است.

۵- مرجع

[1]E. Ayranci, O. Duman, Removal of anionic surfactants from aqueous solutions by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy, *Journal of hazardous materials* 148(1-2) (2007) 75-82.

[2]A. Omari, R. Cao, Z. Zhu, X. Xu, A comprehensive review of recent advances on surfactant architectures and their applications for unconventional reservoirs, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 206 (2021) 109025.

[3]H. Divandari, A. Hemmati-Sarapardeh, M. Schaffie, M. Ranjbar, Integrating synthesized citric acid-coated magnetite nanoparticles with magnetic fields for enhanced oil recovery: Experimental study and mechanistic understanding, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 174 (2019) 425-436.

[4]T. Olmez-Hanci, I. Arslan-Alaton, G. Basar, Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H₂O₂/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology, *Journal of hazardous materials* 185(1) (2011) 193-203.

[5]J. Beltrán-Heredia, J. Sánchez-Martín, C. Solera-Hernández, Removal of sodium dodecyl benzene sulfonate from water by means of a new tannin-based coagulant: Optimisation studies through design of experiments, *Chemical Engineering Journal* 153(1-3) (2009).61-56

[6]R. Yavuz, S. Küçükbayrak, Adsorption of an anionic dispersant on lignite, *Energy conversion and management* 42(18) (2001) 2129-2137.

[7]K. Ikehata, M.G. El-Din, Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review, *Ozone: science & engineering* 26(4) (2004) 327-343.

[8]M. Palmer, H. Hatley, The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review, *Water research* 147 (2018) 60-72.

[9]M. Foschi, P. Capasso, M.A. Maggi, F. Ruggieri, G. Fioravanti, Experimental Design and Response Surface Methodology Applied to Graphene Oxide Reduction for Adsorption of Triazine Herbicides, *ACS Omega* 6(26) (2021) 16943-16954.

[10]P.M. Gore, A. Purushothaman, M. Naebe, X. Wang, B. Kandasubramanian, Nanotechnology for Oil-Water Separation, in: R. Prasad, T. Karchiyappan

تئوری جذب الکترواستاتیک به صورت غالب رخ می‌دهد و باعث جذب این آلاینده روی جاذب شد. سرعت این فرایند بیشترین همخوانی را با معادلات سینتیک شبه درجه اول نشان داد [۶۹]. تعامل آبریز به عنوان مکانیزم دیگری شناخته شد. هنگامی که نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 در محلول آبی وارد شد، پیوندهای هیدروژنی مولکول‌های آب شکسته شد و با ایجاد پیوندهای هیدروژنی جدید همانند قفسی آبریز اطراف جاذب ایجاد شد. در همین حال، واکنشی بین مولکول‌های آب با سطح آبریز مشاهده نشد [۷۰].

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه نانوکامپوزیت متخلخل الیاف کربنی/ZIF-8 با تخلخل‌های سلسله‌مراتبی و سطح ویژه بالا به منظور افزایش بازده حذف سورفکتانت کاتیونی CTAB از آب تولید و سنتز شدند. تولید چارچوب ایمیدازول زئولیتی ZIF-8 با میزان بالای تخلخل‌های سلسله‌مراتبی، پایدار و آبریز روی بستر الیاف-کربنی (نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8) با موفقیت با روش ساده غوطه‌وری در مدت زمان کوتاه (۲ ساعت) به صورت درجا حاصل شد. انتخاب بستر مناسب بدون آماده‌سازی با مکان‌های مستعد جهت پوشش‌دهی ذرات ZIF-8 و عدم استفاده از سورفکتانت و تجهیزات پیچیده به عنوان نوآوری این تحقیق شناخته شد. رشد ZIF-8 آبریز روی مکان‌های فعال سطح الیاف کربنی و لایه‌های داخلی با توجه به تجزیه و تحلیل‌های تصاویر SEM، مشخصه‌یابی XRD و آنالیز عنصری EDX تأیید شد. تخلخل‌های منظم و سلسله‌مراتبی روی نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8، خاصیت فوق‌آبریزی (زاویه تماس با آب ۱۵۰°) ایجاد می‌کند و خاصیت فوق‌آبریزی به عنوان یک مکانیزم فعال اصلی برای جداسازی شناخته شد. خصوصیات برجسته‌ای مانند ستون‌های الیاف کربنی بسیار متخلخل، تخلخل‌های سلسله‌مراتبی میکرو و مزوحفره ZIF-8 با اندازه حفرات (متوسط ۱/۶ nm و ۳/۸)، سطح ویژه بسیار بالا (m²/g) (۲۶۰)، چگالی پایین با زاویه تماس با آب ۱۵۰° همانند یک سد در برابر نفوذ آب به داخل منافذ عمل می‌کنند. در نتیجه نانوکامپوزیت الیاف کربنی/ZIF-8 با ظرفیت جذب ۳۸۸ mg/g و ۳۸۵ برای سورفکتانت CTAB به ترتیب در روش استاتیکی و دینامیکی به عنوان کاندید امیدوارکننده‌ای در صنعت تصفیه آب جهت جداسازی سورفکتانت از آب تا مقیاس‌های بالا است که قابلیت بررسی صنعتی شدن را دارد.

- Molecular Sieve Separation, Chemistry of Materials 23(8) (2011) 2262-2269.
- [22] J.-S. Choi, W.-J. Son, J. Kim, W.-S. Ahn, Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered, Microporous and Mesoporous Materials 116(1-3) (2008) 727-731.
- [23] G. Sargazi, D. Afzali, A. Mostafavi, An efficient and controllable ultrasonic-assisted microwave route for flower-like Ta (V)-MOF nanostructures: preparation, fractional factorial design, DFT calculations, and high-performance N₂ adsorption, Journal of Porous Materials 25(6) (2018) 1723-1741.
- [24] C. Liu, J. Wang, J. Wan, C. Yu, MOF-on-MOF hybrids: Synthesis and applications, Coordination Chemistry Reviews 432 (2021) 213743 (1)
- [25] O.J. de Lima Neto, A.C. de Oliveira Frós, B.S. Barros, A.F. de Farias Monteiro, J. Kulesza, Rapid and efficient electrochemical synthesis of a zinc-based nano-MOF for Ibuprofen adsorption, New Journal of Chemistry 43(14) (2019) 5518-5524.
- [26] C. Le Calvez, M. Zouboulaki, C. Petit, L. Peeva, N. Shirshova, One step synthesis of MOF-polymer composites, Rsc Advances 6(21) (2016) 17314-17317.
- [27] C. McKinstry, R.J. Cathcart, E.J. Cussen, A.J. Fletcher, S.V. Patwardhan, J. Sefcik, Scalable continuous solvothermal synthesis of metal organic framework (MOF-5) crystals, Chemical Engineering Journal 285 (2016) 718-725.
- [28] Z. Hu, T. Kundu, Y. Wang, Y. Sun, K. Zeng, D. Zhao, Modulated hydrothermal synthesis of highly stable MOF-808 (Hf) for methane storage, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 8(46) (2020) 17042-17053.
- [29] M. Shahmirzaee, A. Hemmati-Sarapardeh, M.M. Husein, M. Schaffie, M. Ranjbar, Development of a powerful zeolitic imidazolate framework (ZIF-8)/carbon fiber nanocomposite for separation of hydrocarbons and crude oil from wastewater, Microporous and Mesoporous Materials 307 (2020) 110463.
- [30] M. Shahmirzaee, A. Hemmati-Sarapardeh, M.M. Husein, M. Schaffie, M. Ranjbar, ZIF-8/carbon fiber for continuous adsorption of sodium dodecyl sulfate (SDS) from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies, Journal of Water Process Engineering 44 (2021) 102437.
- [31] H. Zhu, Q. Zhang, B.-G. Li, S. Zhu, Engineering Elastic ZIF-8-Sponges for Oil-Water Separation, Advanced Materials Interfaces 4(20) (2017) 1700560.
- (Eds.), Advanced Research in Nanosciences for Water Technology, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 299-339.
- [11] Y. Zhu, D. Wang, L. Jiang, J. Jin, Recent Progress in Developing Advanced Membranes for Emulsified Oil/Water Separation, NPG Asia Mater. 6 (2014) e101.
- [12] X.-Q. Chen, B. Zhang, L. Xie, F. Wang, MWCNTs polyurethane sponges with enhanced superhydrophobicity for selective oil-water separation, Surface Engineering 36(6) (2020) 651-659.
- [13] C.H. Lee, B. Tiwari, D. Zhang, Y.K. Yap, Water purification: oil-water separation by nanotechnology and environmental concerns, Environmental Science: Nano 4(3) (2017) 514-525.
- [14] M.-L. Gao, S.-Y. Zhao, Z.-Y. Chen, L. Liu, Z.-B. Han, Superhydrophobic/Superoleophilic MOF Composites for Oil-Water Separation, Inorganic Chemistry 58(4) (2019) 2261-2264.
- [15] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, The chemistry and applications of metal-organic frameworks, Science 341(6149) (2013) 974.
- [16] M. Navarro, B. Seoane, E. Mateo, R. Lahoz, G.F. de la Fuente, J. Coronas, ZIF-8 micromembranes for gas separation prepared on laser-perforated brass supports, Journal of Materials Chemistry A 2(29) (2014) 11177-11184.
- [17] X. Zhou, H.P. Zhang, G.Y. Wang, Z.G. Yao, Y.R. Tang, S.S. Zheng, Zeolitic imidazolate framework as efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 366 (2013) 43-47.
- [18] K. Liang, C.J. Coghlan, S.G. Bell, C. Doonan, P. Falcaro, Enzyme encapsulation in zeolitic imidazolate frameworks: a comparison between controlled co-precipitation and biomimetic mineralisation, Chemical Communications 52(3) (2014) 476-473 (6)
- [19] T. Tian, J. Velazquez-Garcia, T.D. Bennett, D. Fairen-Jimenez, Mechanically and chemically robust ZIF-8 monoliths with high volumetric adsorption capacity, Journal of Materials Chemistry A 3(6) (2015) 2999-3005.
- [20] S. Bhattacharjee, M.-S. Jang, H.-J. Kwon, W.-S. Ahn, Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications, Catalysis Surveys from Asia 18(4) (2014) 101-127.
- [21] H. Bux, A. Feldhoff, J. Cravillon, M. Wiebcke, Y.-S. Li, J. Caro, Oriented Zeolitic Imidazolate Framework-8 Membrane with Sharp H₂/C₃H₈

- [44]U. Holzwarth, N. Gibson, The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation', *Nature Nanotechnology* 6(9) (2011) 534-534.
- [45]M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and applied chemistry* 87(9-10) (2015) 10.1069-51
- [46]J. Abdi, N.M. Mahmoodi, M. Vossoughi, I. Alemzadeh, Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@SiO₂@MnFe₂O₄) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems, *Microporous and Mesoporous Materials* 273 (2019) 177-188.
- [47]C. Wu, Q. Liu, R. Chen, J. Liu, H. Zhang, R. Li, K. Takahashi, P. Liu, J. Wang, Fabrication of ZIF-8@SiO₂ Micro/Nano Hierarchical Superhydrophobic Surface on AZ31 Magnesium Alloy with Impressive Corrosion Resistance and Abrasion Resistance, *ACS Applied Materials & Interfaces* 9(12) (2017) 11106-11115.
- [48]B. Hachula, M. Nowak, J. Kusz, Crystal and Molecular Structure Analysis of 2-Methylimidazole, *Journal of Chemical Crystallography* 40(3) (2010) 201-206.
- [49]U.P.N. Tran, K.K.A. Le, N.T.S. Phan, Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction, *ACS Catalysis* 1(2) (2011) 120-127.
- [50]J. Liu, J. He, L. Wang, R. Li, P. Chen, X. Rao, L. Deng, L. Rong, J. Lei, NiO-PTA supported on ZIF-8 as a highly effective catalyst for hydrocracking of Jatropa oil, *Scientific Reports* 6(1) (2016) 23667.
- [51]C.-s. Wu, Z.-h. Xiong, C. Li, J.-m. Zhang, Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution, *RSC advances* 5(100) (2015) 82127-82137.
- [52]J. Li, Y.-n. Wu, Z. Li, B. Zhang, M. Zhu, X. Hu, Y. Zhang, F. Li, Zeolitic Imidazolate Framework-8 with High Efficiency in Trace Arsenate Adsorption and Removal from Water, *The Journal of Physical Chemistry C* 118(47) (2014) 27382-27387.
- [53]M.C. Ncibi, S. Gaspard, M. Sillanpää, As-synthesized multi-walled carbon nanotubes for the removal of ionic and non-ionic surfactants, *Journal of Hazardous Materials* 286 (2015) 195-203.
- [32]Y. Liu, Y.-J. Liu, Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics, *Separation and purification technology* 61(3) (2008) 229-242.
- [33]A.A. Nikkhah, H. Zilouei, A.R. Keshavarz, Effect of Structural Modification of Polyurethane Foam by Activated Carbon on the Adsorption of Oil Contaminants from Water, *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian)* 27(2) (2016) 84-93.
- [34]A.S.A. Khan, Evaluation of thermodynamic parameters of cadmium adsorption on sand from Temkin adsorption isotherm, *Turkish journal of chemistry* 36(3) (2012) 437-443.
- [35]J.-P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal* 300 (2016) 25.263-4
- [36]Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry* 34(5) (1999) 451-465.
- [37]S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science* 276(1) (2004) 47-52.
- [38]F. W. John Thomas, B. Crittenden, *Adsorption technology and design*, Butterworth-Heinemann 1998.
- [39]M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Fixed-bed dynamic column adsorption study of methylene blue (MB) onto pine cone, *Desalination and Water Treatment* 55(4) (2015) 1026-1039.
- [40]K.S. Bharathi, S.P.T. Ramesh, Fixed-bed column studies on biosorption of crystal violet from aqueous solution by *Citrullus lanatus* rind and *Cyperus rotundus*, *Applied Water Science* 3(4) (2013) 673-687.
- [41]R.M. Clark, Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems, *Environmental science & technology* 21(6) (1987) 573-580.
- [42]D.-G. Yu, P. Lu, C. Branford-White, J.-H. Yang, X. Wang, Polyacrylonitrile nanofibers prepared using coaxial electrospinning with LiCl solution as sheath fluid, *Nanotechnology* 22(43) (2011) 435301.
- [43]Z. Abbasi, E. Shamsaei, X.-Y. Fang, B. Ladewig, H. Wang, Simple fabrication of zeolitic imidazolate framework ZIF-8/polymer composite beads by phase inversion method for efficient oil sorption, *Journal of Colloid and Interface Science* 493 (2017) 150-161.

acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*, Journal of Hazardous Materials 125(1) (2005) 121-129.

[66]R. Han, Y. Wang, W. Yu, W. Zou, J. Shi, H. Liu, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column, Journal of hazardous materials 141(3) (2007) 713-718.

[67]O. Hamdaoui, Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns, Journal of hazardous materials 138(2) (2006) 293-303.

[68]Z. Aksu, F. Gönen, Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves, Process biochemistry 39(5) (2004) 599-613.

[69]M. Jian, B. Liu, G. Zhang, R. Liu, X. Zhang, Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 465 (2015) 67-76.

[70]E.E. Meyer, K.J. Rosenberg, J. Israelachvili, Recent progress in understanding hydrophobic interactions, Proceedings of the National Academy of Sciences 103(43) (2006) 15739-15746.

[54]M. Doğan, M. Alkan, Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, Chemosphere 50(4) (2003) 517-528.

[55]R.R. Shettigar, N.M. Misra, K. Patel, Cationic surfactant (CTAB) a multipurpose additive in polymer-based drilling fluids, Journal of Petroleum Exploration and Production Technology 8(2) (2018) 597-606.

[56]U. Nithiyantham, S.R. Ede, M.F. Ozaydin, H. Liang, A. Rathishkumar, S. Kundu, Low temperature, shape-selective formation of Sb₂Te₃ nanomaterials and their thermoelectric applications, RSC advances 5(109) (2015) 89621-89634.

[57]L. Harutyunyan, G. Pirumyan, Purification of waters from anionic and cationic surfactants by natural zeolites, ԵՊՀ Գիտական տեղեկագիր-քիմիա և կենսաբանություն .28-21 (2015) (1)236

[58]S. Koner, A. Pal, A. Adak, Cationic surfactant adsorption on silica gel and its application for wastewater treatment, Desalination and Water Treatment 22(1-3) (2010) 1-8.

[59]A.A. Siyal, M.R. Shamsuddin, A. Low, Fly ash based geopolymer for the adsorption of cationic and nonionic surfactants from aqueous solution – A feasibility study, Materials Letters 283 (2021) 128758.

[60]Z. Gönder, I. Vergili, Y. Kaya, H. Barlas, Adsorption of cationic and anionic surfactants onto organic polymer resin Lewatit VPOC 1064 MD PH, Environmental geochemistry and health 32(4) (2010) 267-273.

[61]Z. Yaneva, B. Koumanova, V. Meshko, Dynamic studies of nitrophenols adsorption on perfl in a fixed-bed column: Application of single and two resistance model, Water Science and Technology 62(4) (2010) 883-891.

[62]M.N. Khan, U. Zareen, Sand sorption process for the removal of sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water, Journal of hazardous materials 133(1-3) (2006) 269-275.

[63]A. Pal, S. Pan, S. Saha, Synergistically improved adsorption of anionic surfactant and crystal violet on chitosan hydrogel beads, Chemical Engineering Journal 217 (2013) 426-434.

[64]A.S. Özcan, A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, Journal of Colloid and Interface Science 276(1) (2004) 39-46.

[65]T.V.N. Padmesh, K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan, Batch and column studies on biosorption of

Application of carbon fiber/ZIF-8 nanocomposite for separation of CTAB surfactant from water, isotherm and kinetics studies

Mozhgan Shahmirzaee¹, Abdolhossein Hemmati-Sarapardeh^{2,*}, Mahin Schaffie²,
Mohammad Ranjbar³

1. Department of Materials Engineering and Metallurgy, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
2. Department of Petroleum Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran
3. Department of Mining Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran

ABSTRACT

The aim of this study was to produce porous nanomaterials with a high specific surface area to increase the separation capacity of the cationic surfactant of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) from water. To this end, meso and micro-porous carbon fiber/ZIF-8 nanocomposites were produced by method of precipitation synthesis. Nanocomposite capacity analyzes were studied quantitatively and qualitatively by standard methods. According to the results, ZIF-8 particles with a crystal size of 27 nm and an average size of 30 to 50 nm were obtained. A rough surface with a ZIF-8 coating thickness of between 0.1-1 microns was obtained for carbon fiber/ZIF-8 nanocomposites. According to the research findings, the maximum adsorption of 388 mg/g for surfactant by fiber-carbon nanocomposite/ZIF-8 with a specific surface area of 260 m²/g and the porosity of micropores and mesopores with an average size of 1.6 nm and 3/8 was obtained. Superhydrophobicity of carbon fiber nanocomposite/ZIF-8 with wettability angle with water of 150 ° and electrostatic collisions were identified as the dominant mechanisms of surfactant separation. The performance of the adsorbent in static and dynamic systems with the effect of different parameters was investigated in this study. The adsorption mechanism of the surfactant on the adsorbent was interpreted by the Langmuir adsorption isotherm model, and the first-order kinetics is the control mechanism of the adsorbent behavior over time.

All right reserved.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: January 18, 2022

Received in revised form: May 18, 2022

Accepted: May 24, 2022

Key words:

Separation

Water

Surfactant

carbon fiber/ZIF-8

Porous nanomaterials

* Corresponding author

Email (hemmati@uk.ac.ir)
