

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی عمران
گروه مهندسی آب و محیط زیست
رساله دکتری مهندسی عمران - محیط زیست

ساخت و مشخصه‌یابی آئروژل‌های نانو کامپوزیتی سلولزی و کربنی نوین و بررسی عملکرد آن در تصفیه آب

نگارنده: علی ابراهیمی

اساتید راهنما
دکتر بهناز دهر آزما
دکتر مهدی عادل‌ی فرد

تیرماه ۱۳۹۹

صورت جلسه دفاع

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

که از نگاهشان صلابت، از رفتارشان محبت و از صبرشان ایستادگی را
آموختم

و تقدیم به

خواهر مهربانم که خلاصه خوبی‌های دنیاست

تشکر و قدردانی

سپاس بیکران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان ساخت و به هم‌نشینی با رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود.

بر خود لازم میدانم از زحمات بی‌دریغ و راهنمایی‌های مستمر اساتید گران‌قدر سرکار خانم دکتر بهناز دهرآزما و جناب آقای دکتر مهدی عادل‌ی فرد سپاسگزاری نمایم و برای ایشان موفقیت و سلامتی را آرزومندم.

همچنین بر خود لازم میدانم از جناب آقای دکتر سید احمد نبوی استاد گران‌قدر دانشکده شیمی دانشگاه دامغان که همواره با رویی گشاده و صبورانه پاسخگوی سؤال‌های این‌جانب بودند کمال تشکر و سپاسگزاری را داشته باشم.

تعهد نامه

اینجانب **علی ابراهیمی**، دانشجوی دوره دکتری رشته مهندسی عمران - محیط زیست دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه " ساخت و مشخصه یابی آئروژل های نانو کامپوزیتی سلولزی و کربنی نوین و بررسی عملکرد آن در تصفیه آب " تحت راهنمایی دکتر بهناز دهرآزما و دکتر مهدی

عادلی فرد متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آن ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

آئروژل‌ها ساختارهایی بسیار متخلخل با چگالی پایین و سطح ویژه قابل قبول هستند که به واسطه تخلخل بالا، توانایی به کارگیری به عنوان ساختارهای نانو کامپوزیتی را دارند. خشک سازی بدون ایجاد چروکیدگی‌های شدید و تخریب ساختار، این مرحله از ساخت آئروژل‌ها را به یکی از پرچالش ترین و مهم ترین مراحل ساخت این مواد تبدیل کرده است. هدف از تحقیق حاضر معرفی یک روش خشک سازی نوین در فشار محیطی برای ساخت آئروژل سلولزی نوین، بررسی حذف روغن‌ها و حلال‌های آلی از آب توسط آئروژل سلولزی آب گریز شده و آئروژل کربنی و همچنین بررسی مکانیزم حذف دو رنگ‌زای کاتیونی و آنیونی محلول در محیط آبی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی بوده است. روش خشک سازی پیشنهادی در این پژوهش بر مبنای تصعید بلورهای نفتالین جایگذاری شده در بین الیاف سلولزی – به عنوان عامل تخلخل ساز – طرح ریزی شده است. نمونه‌های آئروژل سلولزی نوین ساخته شده در این پژوهش، تخلخل بسیار بالا ($96/5\%$)، چگالی بسیار پایین ($0/58 \text{ g.cm}^{-3}$)، چروکیدگی حداقل (حدود 10%)، هدایت گرمایی بسیار پایین و در برابر تنش‌های فشاری، انعطاف پذیری بسیار بالایی را دارا هستند. نمونه آئروژل کربنی با استفاده از فرآیند کربنیزاسیون آئروژل سلولزی به دست آمد. بهینه سازی پارامترهای دمای کربنیزاسیون، زمان ماند و نرخ افزایش دما نشان داد در شرایط بهینه شامل 900°C ، زمان ماند 120 دقیقه و نرخ افزایش دمای 5°C.min^{-1} می‌توان به بهترین نمونه‌های آئروژل کربنی از نقطه نظر چگالی، چروکیدگی و رسانایی الکتریکی دست یافت. میزان تخلخل در نمونه‌های آئروژل کربنی بهینه برابر با $98/2$ درصد به دست آمد. نتایج از حذف قابل ملاحظه انواع روغن‌ها و حلال‌های آلی توسط آئروژل‌های کربنی و سلولزی آب گریز حکایت داشت. نتایج بررسی امکان بازیابی و استفاده مجدد این آئروژل‌ها طی پنج مرحله تکرار نشان داد که هر دو آئروژل کربنی و سلولزی آب گریز شده دارای ظرفیت بازیابی مناسبی هستند. ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/اکسید گرافن احیاشده با روش خشک سازی نوین انجام گرفت و امکان حذف دو آلاینده رنگی کریستال ویولت و متیل اورانژ به عنوان نماینده رنگ‌های کاتیونی و آنیونی از محلول آبی توسط این جاذب مورد بررسی قرار گرفت. نتایج از حذف بیش از 90 درصدی هردو آلاینده در شرایط بهینه حکایت داشت. بررسی مدل ایزوترم جذب، پیروی فرآیند جذب هر دو آلاینده رنگی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی از مدل ایزوترم لانگمویر را مشخص نمود. همچنین بررسی مدل‌های سینتیک جذب نشان می‌دهد جذب هر دو آلاینده رنگی از مدل سینتیک جذب شبه مرتبه اول تبعیت بیشتری

دارند. بررسی مکانیسم جذب نشان داد که دو مکانیسم جذب فیزیکی و شیمیایی در فرآیند حذف دو رنگ‌زا موثر می‌باشند. بر اساس pH_{zpc} به دست آمده برای آئروژل نانو کامپوزیتی (برابر با ۳/۷۸) و همچنین نتایج آنالیز FTIR جاذب قبل و بعد از فرآیند جذب و جمع‌بندی دیگر نتایج به دست آمده مشخص شد نیروی جاذبه الکترواستاتیک یکی از مهم‌ترین مکانیسم‌های جذب فیزیکی دخیل در فرآیند جذب است. همچنین برقراری پیوندهای هیدروژنی و π - π آروماتیک نیز به عنوان مهم‌ترین مکانیسم‌های جذب شیمیایی حاضر در فرآیند جذب هر دو آلاینده رنگی شناخته شد. کلمات کلیدی: آئروژل‌های سلولزی و کربنی، آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/اکسید گرافن احیا شده، جذب رنگ‌زا، کریستال ویولت، متیل اورانژ

فهرست مقالات

- Ebrahimi, Ali, Behnaz Dahrazma, and Mehdi Adelifard. "Facile and novel ambient pressure drying approach to synthesis and physical characterization of cellulose-based aerogels." JOURNAL OF POROUS MATERIALS (2020).

فهرست عنوان‌ها

فصل اول: کلیات	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ بیان مسئله	۷
۳-۱ ضرورت انجام تحقیق	۹
۴-۱ اهداف و نوآوری تحقیق	۱۰
۵-۱ سازمان‌بندی پایان‌نامه	۱۱
فصل دوم: مروری بر مطالعات پیشین	۱۳
۱-۲ مقدمه	۱۴
۲-۲ تعریف آئروژل	۱۴
۳-۲ تاریخچه آئروژل	۱۵
۴-۲ انواع آئروژل	۱۷
۱-۴-۲ آئروژل‌های معدنی	۱۷
۲-۴-۲ آئروژل‌های آلی	۱۸
۵-۲ ویژگی‌های آئروژل	۱۹
۶-۲ کاربردهای آئروژل	۲۱
۱-۶-۲ صنعت ساختمان‌سازی	۲۱
۲-۶-۲ پزشکی و داروسازی	۲۱
۳-۶-۲ آبرخان‌ها	۲۲
۴-۶-۲ فعالیت‌های فضایی	۲۲
۵-۶-۲ فعالیت‌های کاتالیتی	۲۲
۶-۶-۲ فعالیت‌های زیست‌محیطی	۲۳
۷-۲ سنتز آئروژل‌ها	۲۵
۱-۷-۲ مرحله ژل‌سازی	۲۶
۲-۷-۲ مرحله پیرسازی	۲۷
۳-۷-۲ مرحله خشک‌سازی	۲۸
۸-۲ سلولز و آئروژل سلولزی	۳۶
۹-۲ کربن و آئروژل کربنی	۴۲
۱۰-۲ آئروژل نانو کامپوزیتی	۴۶
۱۱-۲ نانو ذرات گرافن و آئروژل گرافنی	۴۷
۱۲-۲ کاربرد آئروژل‌ها در تصفیه آب	۵۳
۱۳-۲ آلاینده‌های رنگ‌زا و فرآیند جذب	۵۵

۵۷	 ۱-۱۳-۲ انواع ترکیبات رنگی
۶۰	 ۲-۱۳-۲ روش‌های حذف آلاینده‌های رنگی از محیط آبی
۶۱	 ۳-۱۳-۲ فرآیند جذب در حذف آلاینده‌های رنگی
۶۴	 ۱۴-۲ ایزوترم‌های جذب
۶۸	 ۱۵-۲ سینتیک‌های جذب
۷۳	 فصل سوم: مواد و روش‌ها
۷۳	 ۱-۳ مقدمه
۷۴	 ۲-۳ مواد و تجهیزات
۷۴	 ۱-۲-۳ مرحله ساخت آئروژل
۷۴	 ۲-۲-۳ مرحله آب‌گریز کردن آئروژل سلولزی
۷۵	 ۳-۲-۳ مرحله سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده
۷۵	 ۴-۲-۳ مرحله بررسی جذب و حذف آلاینده‌های آلی محلول و نامحلول
۷۵	 ۵-۲-۳ تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها
۷۶	 ۳-۳ روش‌ها
۷۶	 ۱-۳-۳ روش ساخت آئروژل سلولزی
۸۰	 ۲-۳-۳ بهینه‌سازی مقدار نفتالین مورد استفاده در فرآیند ساخت آئروژل
۸۱	 ۳-۳-۳ اندازه‌گیری چگالی الیاف سلولزی
۸۲	 ۴-۳-۳ مرحله آب‌گریزی آئروژل سلولزی
۸۴	 ۵-۳-۳ روش ساخت آئروژل کربنی
۸۵	 ۶-۳-۳ بهینه‌سازی دمایی در ساخت آئروژل‌های کربنی
۸۶	 ۷-۳-۳ روش جذب روغن‌ها و حلال‌های آلی توسط نمونه‌های آئروژل
۸۷	 ۸-۳-۳ بازیابی و استفاده مجدد از آئروژل‌ها برای جذب روغن و حلال آلی
۸۸	 ۹-۳-۳ روش سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده
۹۱	 ۱۰-۳-۳ ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی الیاف سلولزی / نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده
۹۲	 ۱۱-۳-۳ بهینه‌سازی حذف آلاینده‌های رنگی کریستال ویولت و متیل اورانژ از محلول آبی
۹۵	 ۱۲-۳-۳ روش بررسی تأثیر نسبت نانو ورقه‌های RGO به الیاف سلولزی در آئروژل نانوکامپوزیتی بر میزان جذب
۹۵	 ۱۳-۳-۳ شیوه محاسبه درصد حذف آلاینده توسط جاذب و محاسبه ظرفیت جذب جاذب
۹۶	 ۱۴-۳-۳ محاسبه ایزوترم و سینتیک جذب
۹۶	 ۱۵-۳-۳ اندازه‌گیری غلظت آلاینده‌های رنگی با استفاده از روش اسپکتروفتومتری
۹۸	 ۱۶-۳-۳ تعیین نقطه بار صفر (pH_{zpc})
۹۹	 ۱۷-۳-۳ آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR)
۱۰۰	 ۱۸-۳-۳ آنالیز طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)
۱۰۱	 ۱۹-۳-۳ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

۳-۳-۲۰	آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)	۱۰۱
۳-۳-۲۱	روش تخلخل سنجی و اندازه‌گیری سطح ویژه (BET)	۱۰۲
۳-۳-۲۲	آزمون مقاومت فشاری (آزمون تنش-کرنش)	۱۰۳
۳-۳-۲۳	اندازه‌گیری میزان هدایت گرمایی آئروژل سلولزی	۱۰۴
۳-۳-۲۴	آزمون زاویه تماس قطره (WCA)	۱۰۴
۳-۳-۲۵	آزمون رسانایی ویژه الکتریکی	۱۰۴
فصل چهارم: نتایج و بحث ۱۰۷		
۴-۱	مقدمه	۱۰۸
۴-۲	ساخت آئروژل سلولزی	۱۰۸
۴-۳	بهینه‌سازی مقدار نفتالین مورد استفاده در فرآیند ساخت آئروژل سلولزی	۱۱۳
۴-۴	بررسی تأثیرگذاری نفتالین بر ساختار مولکولی الیاف سلولزی	۱۱۴
۴-۵	هدایت گرمایی آئروژل سلولزی	۱۱۶
۴-۶	سنتز آئروژل سلولزی آب‌گریز با روش ترسیب بخار شیمیایی (CVD)	۱۱۷
۴-۷	آزمون تنش-کرنش و میزان انعطاف‌پذیری آئروژل سلولزی	۱۲۱
۴-۸	سطح ویژه (BET) آئروژل‌های سلولزی	۱۲۳
۴-۹	ساخت و بهینه‌سازی آئروژل کربنی	۱۲۳
۴-۹-۱	دمای انجام فرآیند کربنیزاسیون	۱۲۴
۴-۹-۲	زمان ماند در دمای کربنیزاسیون	۱۲۶
۴-۹-۳	نرخ افزایش دما در فرآیند کربنیزاسیون	۱۲۸
۴-۱۰	بررسی مورفولوژی آئروژل سلولزی و کربنی	۱۳۰
۴-۱۱	آنالیز XRD نمونه‌های آئروژل سلولزی، کربنی و آب‌گریز	۱۳۳
۴-۱۲	آنالیز زاویه تماس قطره	۱۳۵
۴-۱۳	جذب روغن و حلال‌های آلی	۱۳۷
۴-۱۴	بازیابی و استفاده مجدد از آئروژل‌ها	۱۴۱
۴-۱۵	سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن (GO)، اکسید گرافن احیاشده (RGO) و آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO	۱۴۵
۴-۱۶	بررسی پارامترهای مختلف بر جذب آلاینده‌های رنگی کریستال ویولت و متیل اورانژ از محلول آبی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO	۱۵۷
۴-۱۶-۱	تأثیر pH محلول آلاینده بر میزان جذب	۱۵۸
۴-۱۶-۲	تأثیر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول آلاینده بر میزان جذب	۱۶۱
۴-۱۶-۳	تأثیر دُر جاذب بر میزان جذب	۱۶۳
۴-۱۶-۴	تأثیر غلظت اولیه محلول رنگی بر میزان جذب	۱۶۶
۴-۱۶-۵	بحث پیرامون فرآیند بهینه‌سازی جذب آلاینده‌های رنگی CV و MO توسط جاذب‌ها.	۱۶۸

۱۶۹	 بررسی مدل‌های ایزوترم جذب
۱۷۴	 بررسی مدل‌های سینتیک جذب
۱۷۸	 بهینه‌سازی نسبت نانو ورقه‌های RGO به الیاف سلولزی در فرآیند جذب CV و MO
۱۷۹	 بررسی مکانیزم جذب آلاینده‌های رنگی CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO
۱۷۹	 ۱-۲۰-۴ مکانیزم پیشنهادی ۱: جذب فیزیکی
۱۸۳	 ۲-۲۰-۴ مکانیزم پیشنهادی ۲: جذب شیمیایی
۱۸۸	 ۳-۲۰-۴ جمع‌بندی مباحث مکانیزم جذب
۱۸۹	 فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهاد
۱۹۰	 ۱-۵ مقدمه
۱۹۰	 ۲-۵ جمع‌بندی مرحله ساخت و مشخصه‌یابی آئروژل‌های سلولزی و کربنی
۱۹۵	 ۳-۵ جمع‌بندی مرحله جذب روغن و حلال‌های آلی
۱۹۶	 ۴-۵ جمع‌بندی نتایج مرحله سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن (GO)، اکسید گرافن احیاشده (RGO) و آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO
۱۹۸	 ۵-۵ جمع‌بندی مرحله جذب آلاینده‌های رنگی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی
۲۰۳	 ۶-۵ پیشنهادها
۲۰۵	 مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲. بررسی مقالات با موضوع آثروژل‌ها در سال‌های مختلف ۱۷
- شکل ۲-۲. نمونه‌ای از یک آثروژل کربنی فوق سبک ۲۰
- شکل ۳-۲. طرح‌واره استفاده از آثروژل کربنی در تقطیر و تصفیه آب ناخالص ۲۰
- شکل ۴-۲. طرح‌واره فرآیند کاتالیستی انجام گرفته بر روی سطح آثروژل کربنی پوشیده شده با پروسکایت ۲۳
- شکل ۵-۲. عملکرد زیست‌محیطی آثروژل‌ها ۲۵
- شکل ۶-۲. مراحل اصلی ساخت آثروژل ۲۶
- شکل ۷-۲. نمودار دما-فشار برای یک ماده خالص که تحت عنوان نمودار فازی شناخته می‌شود ۲۹
- شکل ۸-۲. طرح‌واره روند انجام خشک‌سازی جهت سنتز آثروژل، (الف) HTSCD، (ب) LTSCD ۳۱
- شکل ۹-۲. ساخت آثروژل به روش خشک‌سازی در فشار محیطی، (الف) آلومینا خالص، (ب) ترکیب آلومینا/آتاپولزیت ۳۶
- شکل ۱۰-۲. طرح‌واره هیدروکربن سلولز ۳۸
- شکل ۱۱-۲. تصویر SEM از ساختار حفرات آثروژل ساخته شده توسط پاکو و همکاران ۴۰
- شکل ۱۲-۲. تصویر SEM نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های مختلف هیدروکسی اتیل سلولز ۴۲
- شکل ۱۳-۲. آثروژل ترکیبی گرافن/سلولز ساخته شده توسط ژنگ و همکاران ۵۳
- شکل ۱۴-۲. ساختار مولکولی (الف) متیل اورانژ به‌عنوان یک ترکیب رنگی آنیونی و (ب) متیلن بلو به‌عنوان یک ترکیب رنگی کاتیونی ۵۸
- شکل ۱-۳. طرح‌واره کلی مراحل انجام فرآیند ساخت آثروژل سلولزی با روش نوین خشک‌سازی در فشار محیطی ۷۹
- شکل ۲-۳. ترازوی ارشمیدس ۸۲
- شکل ۳-۳. طرح‌واره‌ای از فرآیند آب‌گریز کردن آثروژل سلولزی با استفاده از متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان ۸۳
- شکل ۴-۳. نمای کلی کربنیزه کردن آثروژل سلولزی در کوره لوله‌ای ۸۵
- شکل ۵-۳. فرآیند سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده از پودر گرافیت ۹۰
- شکل ۶-۳. دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR6000 مورد استفاده در این پژوهش ۹۷
- شکل ۷-۳. دستگاه اندازه‌گیری مقاومت سطحی چهار نقطه‌ای دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود ۱۰۵
- شکل ۱-۴. تأثیر حضور نفتالین بر ساختار آثروژل با حلال آب و ترکیب اتانول/استون ۱۱۱
- شکل ۲-۴. کاهش ارتفاع ناچیز آثروژل پس از فرآیند خشک‌سازی ۱۱۱
- شکل ۳-۴. شکل‌گیری قندیل‌های نفتالین در جداره آون و جمع‌آوری آن ۱۱۲
- شکل ۴-۴. تفاوت آثروژل ساخته‌شده به‌صورت خشک‌سازی (الف) دومرحله‌ای و (ب) تک‌مرحله‌ای ۱۱۲
- شکل ۵-۴. تأثیر نسبت نفتالین به الیاف سلولزی بر مشخصات آثروژل سلولزی ۱۱۴
- شکل ۶-۴. طیف FTIR برای الیاف سلولزی (الف) خام و قبل از آغاز فرآیند ساخت، (ب) به همراه نفتالین و پس از گام اول خشک‌سازی و (ج) بعد از اتمام فرآیند ساخت آثروژل سلولزی ۱۱۵
- شکل ۷-۴. تصاویر SEM آثروژل سلولزی، (الف) و (ب) قبل و (ج) و (د) بعد از فرآیند آب‌گریز کردن ۱۱۸

- شکل ۴-۸. طرح‌واره‌ای از سطح آب‌گریز الیاف سلولزی ۱۱۹
- شکل ۴-۹. آنالیز FTIR آثروژل سلولزی قبل و بعد از فرآیند آب‌گریزی ۱۲۰
- شکل ۴-۱۰. نمودار تنش-کرنش آثروژل سلولزی ساخته شده ۱۲۲
- شکل ۴-۱۱. تأثیر دمای کربنیزاسیون بر مشخصات آثروژل کربنی ۱۲۵
- شکل ۴-۱۲. تأثیر زمان ماند طی فرآیند کربنیزاسیون بر مشخصات آثروژل کربنی ۱۲۷
- شکل ۴-۱۳. تصاویر SEM از نمونه‌های آثروژل سلولزی و کربنی ۱۳۱
- شکل ۴-۱۴. تصاویر SEM مورفولوژی سطح الیاف آثروژل سلولزی و آثروژل کربنی ۱۳۲
- شکل ۴-۱۵. طیف‌های XRD الیاف سلولزی خام، آثروژل سلولزی، آثروژل سلولزی آب‌گریز شده و آثروژل کربنی ... ۱۳۴
- شکل ۴-۱۶. نتایج آزمون زاویه تماس قطره برای آثروژل‌ها کربنی و سلولزی آب‌گریز ۱۳۵
- شکل ۴-۱۷. تصویر نفوذ قطرات روغن و عدم نفوذ قطرات آب درون آثروژل سلولزی آب‌گریز شده ۱۳۶
- شکل ۴-۱۸. تصویر جذب روغن‌موتور توسط آثروژل سلولزی آب‌گریز شده ۱۳۷
- شکل ۴-۱۹. تصویر جذب روغن‌موتور توسط آثروژل کربنی ۱۳۸
- شکل ۴-۲۰. تصویر غوطه‌وری آثروژل کربنی در روغن‌موتور به‌منظور بررسی ظرفیت جذب روغن ۱۳۸
- شکل ۴-۲۱. ظرفیت جذب آثروژل کربنی، آثروژل سلولزی آب‌گریز و کاغذ صافی ۱۳۹
- شکل ۴-۲۲. فرآیند جذب و بازیابی اتانول و روغن‌موتور توسط آثروژل کربنی در چرخه‌ای با پنج بار تکرار ۱۴۲
- شکل ۴-۲۳. فرآیند جذب و بازیابی اتانول و روغن‌موتور توسط آثروژل سلولزی آب‌گریز در چرخه با پنج بار تکرار ۱۴۴
- شکل ۴-۲۴. سنتز نانو ورقه‌های GO (الف) قبل و (ب) بعد از شستشو، (ج) روند شفاف شدن آب حاصل از شستشو ذرات GO طی چهار مرحله ۱۴۶
- شکل ۴-۲۵. توده نانو ورقه‌های RGO سنتز شده با استفاده از اسید آسکوربیک (الف) قبل و (ب) بعد از شستشو.. ۱۴۶
- شکل ۴-۲۶. طرح ساختار مولکولی نانو ورقه‌های GO و RGO ۱۴۷
- شکل ۴-۲۷. طیف FTIR برای نانو ورقه‌های GO و نانو ورقه‌های RGO ۱۴۸
- شکل ۴-۲۸. تصاویر SEM ساختار RGO ۱۵۰
- شکل ۴-۲۹. آنالیز XRD نانو ورقه‌های RGO ۱۵۱
- شکل ۴-۳۰. آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO قبل و بعد از خشک‌سازی به روش محیطی ۱۵۲
- شکل ۴-۳۱. طیف FTIR برای RGO، سلولز، الیاف و آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO ۱۵۳
- شکل ۴-۳۲. تصویر SEM از آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO در مقیاس ۱۵۶
- شکل ۴-۳۳. آنالیز XRD برای RGO، سلولز و آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO ۱۵۷
- شکل ۴-۳۴. تأثیر پارامتر pH بر میزان جذب آلاینده‌های رنگی CV و MO، توسط جاذب‌های الیاف سلولزی، نانو ورقه‌های RGO، الیاف نانو کامپوزیتی و آثروژل نانو کامپوزیتی ۱۵۹
- شکل ۴-۳۵. تأثیر مدت زمان تماس بر مقدار حذف رنگ‌های CV و MO توسط جاذب‌های الیاف سلولزی، نانو ورقه‌ای RGO، الیاف نانو کامپوزیتی و آثروژل نانو کامپوزیتی ۱۶۲
- شکل ۴-۳۶. تأثیر پارامتر دُر جاذب بر میزان حذف رنگ‌های CV و MO توسط جاذب‌های الیاف سلولزی، نانو ورقه‌ای RGO، الیاف نانو کامپوزیتی و آثروژل نانو کامپوزیتی ۱۶۴

- شکل ۴-۳۷. تأثیر غلظت اولیه محلول رنگی بر درصد جذب رنگ‌های CV و MO توسط جاذب‌های آثروژل نانو کامپوزیتی، الیاف نانو کامپوزیتی، الیاف سلولزی و نانو ورقه‌های RGO..... ۱۶۷
- شکل ۴-۳۸. محلول آبی دارای غلظت ۵۰ میلی گرم MO و CV ۱۶۸
- شکل ۴-۳۹. تغییرات $\frac{C_e}{q_e}$ برحسب C_e به‌منظور بررسی ایزوترم جذب لانگمویر برای آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO ۱۷۰
- شکل ۴-۴۰. تغییرات $\ln(q_e)$ برحسب $\ln(C_e)$ به‌منظور بررسی ایزوترم جذب فرنرلیچ برای آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO..... ۱۷۱
- شکل ۴-۴۱. تغییرات $\ln(q_e)$ برحسب ϵ^2 به‌منظور بررسی ایزوترم جذب D-R برای آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO..... ۱۷۱
- شکل ۴-۴۲. تغییرات q_e برحسب $\ln(C_e)$ به‌منظور بررسی ایزوترم جذب تمکین برای آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO..... ۱۷۲
- شکل ۴-۴۳. نمودار مدل سینتیکی مرتبه صفر برای آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO..... ۱۷۵
- شکل ۴-۴۴. نمودار مدل سینتیکی مرتبه شبه اول برای آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO..... ۱۷۵
- شکل ۴-۴۵. نمودار مدل سینتیکی مرتبه شبه دوم برای آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO..... ۱۷۶
- شکل ۴-۴۶. تأثیر نسبت الیاف سلولزی به نانو ورقه‌های RGO در آثروژل نانو کامپوزیتی بر میزان جذب CV و MO ۱۷۹
- شکل ۴-۴۷. نمودار pH_{zpc} مربوط به آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO ۱۸۱
- شکل ۴-۴۸. طیف FTIR آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO قبل و بعد از جذب آلاینده رنگی CV ۱۸۴
- شکل ۴-۴۹. طیف FTIR آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO قبل از و بعد از جذب آلاینده رنگی MO ۱۸۷

فهرست جدول‌ها

- جدول ۴-۱. هدایت گرمایی انواع آئروژل‌ها با روش‌های ساخت متفاوت ۱۱۶
- جدول ۴-۲. مقایسه ظرفیت جذب برخی جاذب‌ها و آئروژل‌ها در جذب روغن‌ها و حلال‌های آلی با آئروژل‌های ساخته شده در این پژوهش ۱۴۰
- جدول ۴-۳. آنالیز عنصری EDX برای نانو ورقه‌های GO و RGO ۱۴۹
- جدول ۴-۴. مقادیر ثابت ایزوترم‌های جذب محاسبه‌شده برای جاذب آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO در حذف آلاینده‌های رنگی CV و MO ۱۷۰
- جدول ۴-۵. ثابت‌های مدل‌های سینتیک جذب محاسبه‌شده برای آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO ۱۷۶
- جدول ۵-۱. شرایط بهینه به دست آمده برای جاذب‌های الیاف سلولزی، نانو ورقه‌های RGO الیاف نانو کامپوزیتی سلولز/RGO و آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO ۲۰۰

فصل اول:

کلیات

۱-۱ مقدمه

معرفی اصطلاح آئروژل^۱ برای اولین بار توسط محقق آمریکایی بنام ساموئل کیستلر^۲ در سال ۱۹۳۲ میلادی صورت گرفت. وی این اصطلاح را برای ساختار به دست آمده از یک ژل که در آن فاز مایع با هوا جایگزین شده بود بکار گرفت [۱]. تاکنون مراجع مختلفی برای آئروژل تعریف ارائه داده اند که بیشتر این تعاریف به همان مفهوم معرفی شده توسط کیستلر اشاره دارد. یکی از بهترین تعاریف را دایرةالمعارف شیمی صنعتی اولمان^۳ ارائه داده است. مطابق این تعریف آئروژل ها دسته ای از مواد هستند که ساختار و شبکه متخلخل آن ها در حین جایگزینی مایع درون حفرات با هوا، عمدتاً پایدار باقی می ماند [۲]. با ورود به قرن بیست و یکم و هم زمان با پیشرفت های علمی و فناوری، گستره تحقیقات پیرامون مبحث آئروژل ها نیز وسیع تر شد. ظهور دستگاه های آنالیز دقیق و مجهز، حضور فناوری نانو در این عرصه و شکل گیری زمینه های جدید کاربرد آئروژل ها، تلاش ها در این زمینه را رونق بخشید. با توجه به روند رو به رشد تولید مقالات، به نظر می رسد تحقیقات در زمینه ساخت، مشخصه یابی و کاربرد انواع آئروژل ها همچنان ادامه داشته باشد [۳].

دلیل اهمیت و جذابیت آئروژل ها را می توان در ویژگی های منحصر به فرد این مواد جستجو کرد. این مواد با میزان تخلخل بسیار بالا (بیش از ۹۰ درصد)، چگالی بسیار پایین (در مواردی حتی پایین تر از ۱۰ میلی گرم بر سانتیمتر مکعب) و سطح ویژه بالا، می توانند انتخاب مناسبی برای استفاده در بسیاری از زمینه ها باشند [۴، ۵]. به طور کلی ویژگی های هر آئروژل با نوع ماده اولیه سازنده آن ها رابطه مستقیم دارد؛ که علاوه بر تأثیر روی ویژگی های عمومی آن می تواند خواص جدیدی را به آئروژل اضافه کند. به عنوان مثال آئروژل های کربنی و سلولزی به ترتیب دارای ضریب هدایت الکتریکی و انعطاف پذیری بالایی هستند در حالی که آئروژل های سیلیکا بسیار شکننده بوده و از نظر الکتریکی نارسا هستند [۶، ۷].

¹ Aerogel

² Samuel Kistler

³ Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry

سلولز به عنوان یک پلیمر آلی طبیعی با فرمول شیمیایی $(C_6H_{10}O_5)_n$ دارای ساختاری خطی و بدون انشعاب است که می تواند فیبرهایی مستحکم و درعین حال انعطاف پذیر را شکل دهد. سلولز در ساختار آئروژل ها می تواند هم به عنوان ماده افزودنی استحکام بخش و هم به عنوان ماده اصلی سازنده آن مورد استفاده قرار بگیرد. سلولز عمدتاً در سه شکل نانو فیبر، نانو بلور و میکرو فیبر بکار می رود؛ استفاده از سلولز در ساختار آئروژل ها خصوصاً در دو دهه ی اخیر مورد توجه بسیاری قرار گرفته است؛ که عمده این توجه را می توان به ساختار انعطاف پذیر این ماده مرتبط دانست [۸-۱۰]. البته امکان ساخت آئروژل های کربنی از آئروژل های سلولزی، دیگر مزیت استفاده از این ماده بشمار می آید. به عنوان مثال هان^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۶ با پیرولیز آئروژل سلولزی ساخته شده با روش انجمادی موفق به ساخت آئروژل کربنی شدند [۱۱].

آئروژل های کربنی به عنوان زیرگروهی از آئروژل ها، گروه گسترده و متنوعی از آئروژل ها را شکل داده اند؛ که این تنوع و گستردگی بیشتر به تنوع آلوتروپ های^۲ کربنی مرتبط است و در این بین آئروژل های ساخته شده از کربن آمورف^۳، نانو تیوب های کربنی^۴ و گرافن^۵ شناخته شده تر هستند [۱۲، ۱۳]. آئروژل های کربنی به واسطه ماهیت آبگریزی ذاتی، رسانایی بالای الکتریکی و ساختار انعطاف پذیری که دارند کاربردهای متعدد و متنوعی را به خود اختصاص داده اند؛ که از استفاده در ابر خازن ها^۶ تا تصفیه آب را شامل می شود [۱۲، ۱۴].

آئروژل ها به واسطه ی ویژگی های بارز و منحصر به فردی که دارند توانستند کاربردهای مختلفی را به دست آورند که به مرور زمان و پیشرفت های علمی و فناوری بر دامنه ی این کاربرد افزوده شده و در آینده نیز ظهور بسترهایی جدید برای به کارگیری این مواد دور از انتظار نیست. از جمله مهم ترین کاربردهای آئروژل ها عبارتند از: صنایع ساختمان سازی به عنوان عایق صوتی و حرارتی [۱۵]، صنایع

¹ Han

² Allotrope

³ Amorphous

⁴ Carbo nano tube (CNT)

⁵ Graphene

⁶ Supercapacitor

دارویی و پزشکی [۱۶]، صنایع الکترونیک خصوصاً ابر خازن‌ها [۱۷]، صنایع فضایی و مأموریت‌های فضایی [۱۸]، استفاده به‌عنوان کاتالیزور یا بستری برای نگهداری ذرات کاتالیزوری [۱۹]. اهداف زیست‌محیطی ازجمله پاک‌سازی هوا و تصفیه آب و فاضلاب از دیگر مقاصد به‌کارگیری آئروژل‌ها است. حذف آلاینده‌های هوا، جداسازی آلاینده‌های آلی غیر حلال از آب، جذب فلزات سنگین، آنتی‌بیوتیک‌ها و رنگ‌ها از محیط آب ازجمله کاربردهای زیست‌محیطی آئروژل‌ها است. هرچند بسیاری از کاربردهای آئروژل‌ها ازجمله عایق‌بندی، دارورسانی و ... از منظر زیست‌محیطی نیز قابل اشاره است [۲۰].

سنتز آئروژل‌ها را می‌توان به سه مرحله اصلی تقسیم‌بندی کرد؛ که شامل مراحل سل-ژل^۱، پیرسازی و خشک‌سازی می‌شود. این مراحل به فراخور ماده اولیه سازنده و ویژگی‌های مورد انتظار می‌توانند شامل فرآیندها و واکنش‌های مختلفی باشند. اجمالاً مراحل سنتز آئروژل را می‌توان این‌گونه بیان داشت که در ابتدا ماده اولیه سازنده آئروژل درون یک محیط مایع (آب، الکل، استون و ...) پراکنده شده و ساختاری کلئیدی را شکل می‌دهد که سل نامیده می‌شود و پس از انجام فرآیندهای موردنظر سل ساخته شده به ژل تبدیل می‌شود. در مرحله پیرسازی^۲ درواقع به ترکیب ساخته شده، زمان لازم برای تکمیل فرآیند شکل‌گیری ژل داده می‌شود هرچند در این مرحله فرآیندهایی نظیر تبادل حلال نیز انجام می‌شود. مرحله خشک‌سازی که درواقع پرچالش‌ترین گام در ساخت آئروژل بشمار می‌آید، مرحله‌ای است که باید بر تنش‌های کششی غلبه کرده و بدون تخریب ساختار جامد، مایع درون ژل را از محیط خارج کرد [۵].

خشک‌سازی به روش‌های فوق بحرانی^۳، انجمادی^۴ و فشار محیطی^۵، شناخته‌شده‌ترین روش‌های خشک‌سازی در ساخت آئروژل‌ها است. خشک‌سازی فوق بحرانی در دما و فشار بالایی انجام می‌شود درحالی‌که برای خشک‌سازی به روش انجمادی دمای بسیار پایین و فشارهایی در نزدیکی خلأ باید

^۱ Sol-Gel

^۲ Aging

^۳ Supercritical Drying

^۴ Freeze Drying

^۵ Ambient Pressure Drying

فراهم شود و هرکدام از این روش‌ها نیازمند تجهیزات ویژه، گران‌قیمت، پرهزینه است. در مقابل روش خشک‌سازی محیطی بدون نیاز به تجهیزات ویژه و در فشار محیط انجام می‌شود که روشی ارزان‌تر و امن‌تر بشمار می‌آید. این روش برخلاف دو روش قبل دستورالعملی یکپارچه و مدون نداشته و بسته به نوع آئروژل موردنظر می‌تواند فرآیندهایی کاملاً متفاوت از یکدیگر را در پیش گیرد؛ از این‌رو این روش را می‌توان روشی پویا قلمداد کرد؛ که ساخت آن به فراخور نوع آئروژل هدف و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ماده اولیه آن، می‌تواند تکنیک‌هایی متفاوت و البته خلاقانه را شامل شود. لازم به ذکر است استفاده از روش خشک‌سازی محیطی امکان ساخت آئروژل در مقیاس صنعتی را توجیه‌پذیر می‌نماید [۲۱، ۲۲].

آئروژل‌ها به‌واسطه تخلخل و سطح ویژه بالا می‌توانند به‌عنوان بستری برای سایر ترکیبات باشند. در این‌بین نانو ذرات به‌واسطه خصوصیات ویژه‌ای که می‌توانند به همراه داشته باشند از جمله پراستفاده‌ترین مواد در ترکیب آئروژل‌ها هستند که به‌واسطه حضور خود، ویژگی خاصی را برای آئروژل فراهم می‌کنند. بدین‌جهت استفاده از نانو ذرات در ترکیب آئروژل‌ها از جمله دیگر مواردی است که در سال‌های اخیر موردتوجه محققین قرار گرفته است. استفاده از انواع نانو ذرات می‌تواند گستره وسیعی از ویژگی‌ها و در نتیجه زمینه‌های کاربردی وسیعی را برای آئروژل‌ها به ارمغان آورد [۲۳-۲۵]. نانو ورقه‌های گرافن (و نانو ذرات با منشأ گرافن مانند اکسید گرافن^۱ (GO)) یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین نانو ذراتی است که در زمینه‌های مختلف تحقیقاتی و صنعتی کاربرد دارد [۲۶]. نانو ذرات گرافنی عمدتاً با هدف تقویت ساختار و یا بهبود کارایی در آئروژل‌ها نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند. آئروژل‌های نانو کامپوزیتی دارای ترکیبات گرافنی نیز در زمینه‌های مختلف علمی کاربرد دارند. یکی از این موارد حضور پررنگ این ساختارهای نانو کامپوزیتی در حذف و جداسازی انواع آلاینده‌ها از محیط‌های آبی و تصفیه آب و فاضلاب است [۲۴].

¹ Graphene oxide

ترکیبات رنگی به عنوان یکی از گسترده ترین ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در صنایع از جمله مهم ترین آلاینده های زیست محیطی بشمار می آیند. تأثیرات سوء این ترکیبات بر سلامت انسان و اکوسیستم بر نگرانی از حضور و ورود این ترکیبات به محیط زیست افزوده است [۲۷]. تحقیقات و مطالعات گسترده ای در زمینه جلوگیری از ورود این آلاینده ها به محیط زیست و همچنین حذف این گروه از آلاینده ها از منابع زیست محیطی (به ویژه منابع آب و خاک) انجام گرفته است. این تحقیقات منجر به معرفی روش هایی در زمینه حذف این آلاینده ها شده است که بر پایه فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی استوار است. یکی از مناسب ترین و مورد توجه ترین این روش ها بکارگیری فرآیندهای جذب فیزیکی و شیمیایی است. هزینه پایین، کارایی مناسب، راه اندازی و بهره برداری سریع و آسان از جمله مزیت های فرآیند جذب در حذف آلاینده ها بشمار می آید که باعث ترجیح این روش نسبت به سایر روش های مطرح شده است. تنوع و گستردگی ترکیبات شیمیایی حاضر در گروه آلاینده های رنگی، با ساختارهای مولکولی و ویژگی های شیمیایی و فیزیکی متفاوت بر پیچیدگی کار با این گروه آلاینده افزوده است. این امر مکانیزم حذف برای یک نوع ترکیب رنگی تا نوعی دیگر را کاملاً متفاوت کرده است [۲۸]. هر چند دسته بندی این ترکیبات در زیرشاخه هایی نظیر رنگ های آنیونی، کاتیونی، آزو^۱ و غیره کمی از این پیچیدگی کاسته است. در این میان دسته رنگ های آنیونی و کاتیونی جزو پر استفاده ترین انواع این ترکیبات هستند و ترکیبات شناخته شده ای مانند متیلن بلو^۲، مالاشیت گرین^۳، کریستال ویولت^۴، متیل اورانژ^۵ و کنگو رد^۶، در زیرمجموعه این دو گروه رنگی جای می گیرند [۲۹].

هر چند تحقیقات گسترده ای در زمینه ساخت و مشخصه یابی انواع آئروژل ها و همچنین بکارگیری این ساختارها در حذف انواع آلاینده ها از جمله آلاینده های رنگی صورت گرفته است اما انتشار مداوم

¹ Azo

² Methylene blue

³ Malachite green

⁴ Crystal Violet

⁵ Methyl Orange

⁶ Congo Red

تحقیقات در این حوزه نشان از باز بودن راه برای انجام تحقیقات هرچه بیشتر پیرامون ساخت، مشخصه‌یابی و بکارگیری آئروژل‌ها در زمینه حذف آلاینده‌ها از محیط‌زیست دارد.

بر این اساس پژوهش حاضر بر مبنای معرفی یک روش ساخت نوین برای آئروژل‌های سلولزی و کربنی، مشخصه‌یابی و شناسایی ویژگی‌های ساختاری آن‌ها، بررسی عملکرد آن‌ها در حذف انواع روغن و حلال‌های آلی از محیط آب، ساخت آئروژل‌های نانو کامپوزیتی با استفاده از نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده^۱ (RGO) به همراه بررسی عملکرد این ساختارهای متخلخل در حذف آلاینده‌های رنگی کاتیونی و آنیونی از محلول آبی پایه‌ریزی شده است. به‌طور کلی این تحقیق شامل مجموعه‌ای از مراحل مختلف است که دربرگیرنده ارائه روش نوین ساخت، بهینه‌سازی پارامترهای دخیل در ساخت، بررسی عملکرد آئروژل‌ها در حذف آلاینده‌های آلی غیر محلول، به‌کارگیری نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده با هدف جذب و جداسازی دو ترکیب رنگی کریستال ویولت و متیل اورانژ به‌عنوان نماینده آلاینده‌های رنگی کاتیونی و آنیونی از محیط آبی و بررسی مکانیزم جذب آن‌ها، ارزیابی می‌گردد.

۱-۲ بیان مسئله

با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد و کاربردهای قابل‌توجه آئروژل‌ها، تلاش‌های زیادی در زمینه ساخت، مشخصه‌یابی و کاربردهای این مواد صورت گرفته و می‌گیرد. هرکدام از این تلاش‌ها درواقع سعی بر ایجاد نوآوری‌هایی دارد که بتواند کیفیت محصولات ساخته شده را افزایش داده و یا با چالش‌های پیش‌رو در این زمینه مقابله کند. این تلاش‌ها می‌تواند در بسترهای مختلفی انجام شود که ازجمله آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- معرفی یک ماده اولیه متفاوت برای ساخت آئروژل‌ها
- معرفی روش‌ها، فرآیندها و واکنش‌های مؤثر در بهبود شرایط و محصول نهایی در هرکدام از مراحل ساخت آئروژل‌ها

¹ Reduced graphene oxide

- معرفی مواد و ترکیبات افزودنی جدید به عنوان عامل بهبود دهنده خواص فیزیکی و شیمیایی محصول نهایی و یا ایجاد کننده خاصیتی جدید به ساختار.
- معرفی زمینه‌های کاربردی جدید برای انواع آئروژل‌ها.
- پیشنهاد روش‌ها و فرآیندهایی برای امن‌تر، ارزان‌تر و آسان‌تر کردن روند ساخت و کاربرد آئروژل‌ها.
- معرفی روش‌هایی جهت امکان ساخت آئروژل‌ها در مقیاس صنعتی
- و ...

از دیگر سو امروزه به واسطه فعالیت‌های انسانی، منابع آبی در سطح جهان در معرض تهدید قرار گرفته است. از جمله این تهدیدات می‌توان به آلودگی منابع آبی در دسترس، کاهش ذخایر آب شیرین و سالم، هجوم آب‌های شور به این منابع محدود آبی و آلودگی محیط‌های زیست آبی مانند دریاها و اقیانوس‌ها اشاره کرد [۳۰]. از این رو تلاش‌ها و تحقیقات وسیع و گسترده‌ای در این زمینه انجام گرفته و همچنان در حال انجام است و محققین بسیاری را در شاخه‌های مختلف علمی بر آن داشته است که تحقیقات خود را در جهت رفع این مشکلات و چالش‌ها متمرکز کنند. بی‌شک استفاده از آئروژل‌ها در زمینه تصفیه و پاک‌سازی منابع آبی نیز از کانون توجهات به دور نبوده و تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه صورت گرفته است [۳۱]. به‌طوری‌که حذف آلاینده‌های متنوعی نظیر فلزات سنگین [۳۲]، آنتی‌بیوتیک‌ها [۳۳]، رنگ‌ها [۳۴] و آلاینده‌های غیر محلول آلی [۳۵] دستور کار بسیاری از تحقیقات و پژوهش‌ها بوده است. با این وجود زمینه مطالعه پیرامون استفاده از آئروژل‌ها به منظور تصفیه و پاک‌سازی منابع آبی به پایان نرسیده است. گستردگی و تنوع ترکیبات شیمیایی در کنار استفاده از تکنیک‌های فیزیکی می‌تواند جاذب‌ها و ساختارهای آئروژلی جدیدی را معرفی کرده و یا ساختارهای موجود را بهبود بخشد. در این مورد استفاده از ترکیبات طبیعی و دوستدار محیط‌زیست، خصوصاً در مقیاس‌های نانو می‌توانند از جایگاه ویژه‌ای برخوردار باشند.

علی‌رغم ویژگی‌ها و قابلیت‌های کاربردی منحصربه‌فرد آئروژل‌ها، مرحله ساخت این مواد با چالش‌هایی ازجمله هزینه بالا و نیاز به تجهیزات روبرو است. دراین‌بین مرحله خشک‌سازی را می‌توان پرچالش‌ترین مرحله ساخت قلمداد کرد. ازاین‌رو تحقیق حاضر با رویکرد معرفی یک روش خشک‌سازی نوین در فشار محیطی تدوین گردیده است؛ تا در کنار صرفه اقتصادی و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، ساختاری متخلخل و سبک به‌عنوان یک آئروژل معرفی گردد. درعین‌حال سعی شده است فرآیند ساخت به ترتیبی تدوین گردد تا امکان ساخت آئروژل در مقیاس صنعتی نیز فراهم گردد. از دیگر سو به‌واسطه اهمیت منابع آبی و تأمین آب سالم به‌عنوان یک مسئله مطرح در جوامع بشری، تحقیق حاضر با مدنظر قرار دادن این چالش مهم زیست‌محیطی سعی در بررسی امکان استفاده از آئروژل‌های ساخته شده در حذف آلاینده‌ها از محیط آبی داشته است. دراین‌بین استفاده از ترکیبات افزودنی و نانو ذرات که می‌تواند باعث ارتقا ویژگی‌های کاربردی آئروژل‌ها گردد نیز از دیگر مسائلی است تحقیق حاضر به آن پرداخته است.

۱-۳ ضرورت انجام تحقیق

با توجه به مطالب ذکرشده در قسمت‌های قبل، اهمیت و حساسیت مرحله خشک‌سازی در بین مراحل ساخت آئروژل قابل درک است. در میان روش‌های خشک‌سازی، به نظر می‌رسد روش خشک‌سازی در فشار محیطی از یک سو به‌واسطه صرفه اقتصادی و امنیت بیشتر و از دیگر سو به دلیل فراهم کردن امکان ساخت آئروژل در مقیاس صنعتی نسبت به سایر روش‌ها ارجحیت دارد. این روش را ماهیتاً می‌توان روشی پویا قلمداد کرد؛ چراکه برخلاف دیگر روش‌های خشک‌سازی دارای روندی یکسان نبوده و از یک نوع آئروژل تا نوعی دیگر می‌تواند روندی کاملاً متفاوت را دنبال کند. این پویایی ذاتی باعث شده است ایده‌های متعدد، خلاقانه و البته کاملاً متفاوتی برای ساخت آئروژل به این روش مطرح شود. پیرو بررسی‌های میدانی انجام‌گرفته مشخص گردید که خشک‌سازی به روش محیطی ازجمله مواردی است که علی‌رغم مزیت‌هایی که دارد به نسبت سایر روش‌ها کمتر به آن پرداخته شده است.

از طرف دیگر چالش‌های زیست‌محیطی خصوصاً در زمینه پاک‌سازی آلاینده‌ها از محیط آب و هوا از جمله بسترهایی است که آئروژل‌ها می‌توانند نقش پررنگی را در آن ایفا نمایند. از دیگر سو مشکلات و محدودیت‌هایی که جوامع انسانی به‌ویژه در کشورمان ایران در حوزه منابع آبی با آن مواجه هستند، ضرورت بهبود کیفیت آب و پاک‌سازی آن از انواع آلاینده‌ها را اجتناب‌ناپذیر کرده است. این نکته ضرورت پرداختن به چنین موضوعاتی را دوچندان می‌کند. به‌ویژه آنکه محدودیت منابع آبی در کنار مشکلات زیست‌محیطی ناشی از آلاینده‌ها در محیط‌های آبی از چالش‌های بسیار بزرگی است که جهان با آن دست به گریبان است. لذا تحقیق حاضر سعی بر آن دارد تا با ارائه یک روش خشک‌سازی محیطی نوین در ساخت آئروژل‌ها و همچنین استفاده از این مواد در پاک‌سازی منابع آبی قدمی در جهت رفع چالش‌های پیش‌رو بردارد.

۱-۴ اهداف و نوآوری تحقیق

اهداف کلی و یا به عبارتی نوآوری تحقیق حاضر شامل موارد زیر است:

- ساخت آئروژل سلولزی و کربنی نوین با یک روش محیطی جدید و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در فرآیند ساخت

- استفاده از نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده به‌منظور ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی

- بررسی مکانیزم عملکرد آئروژل‌های ساخته شده در حذف آلاینده‌ها از محیط آبی

اهداف جزئی تحقیق حاضر در جهت نیل به اهداف کلی مذکور به شرح زیر مطرح می‌گردد:

- ارزیابی امکان استفاده از نفتالین به‌عنوان یک ترکیب شیمیایی دارای فشار بخار بالا به‌عنوان

ماده تخلخل ساز در فرآیند ساخت آئروژل نوین سلولزی

- بررسی تأثیر غلظت و نسبت ترکیبات شرکت‌کننده در فرآیند ساخت بر پارامترهای ساختاری

آئروژل سلولزی

- مطالعه و بررسی پارامترهای ساختاری آئروژل‌های سلولزی نظیر تخلخل، چگالی، سطح ویژه، انعطاف‌پذیری، میزان چروکیدگی و ... به‌منظور دستیابی به آئروژلی با پارامترهای ساختاری بهینه
- ساخت آئروژل کربنی نوین با استفاده از آئروژل سلولزی ساخته شده به کمک فرآیند پیرولیز و بررسی تأثیر پارامترهای دمایی بر ویژگی‌های ساختاری آئروژل
- آب‌گریز کردن آئروژل‌های ساخته شده و مطالعه مکانیزم حذف آلاینده‌های روغنی غیر محلول از آب
- سنتز و استفاده از نانو ذرات اکسید گرافن احیاشده در آئروژل سلولزی و ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی
- بررسی مکانیزم حذف دو نوع آلاینده‌های رنگی (رنگ‌های آنیونی و رنگ‌های کاتیونی) از محیط آبی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی ساخته شده
- انجام آزمایش‌های دستگاهی SEM، FT-IR، XRD و ... در هرکدام از مراحل انجام پژوهش در صورت لزوم جهت مکانیزم یابی تحلیل و بررسی فرایندها

۵-۱ سازمان‌بندی پایان‌نامه

تحقیق حاضر در بخش‌های ذیل سازمان‌بندی شده است:

فصل اول: کلیات

در این بخش کلیات و مفاهیم اصلی موضوع مورد تحقیق ارائه شده و با بیان اهداف مطالعه و ضرورت انجام تحقیق به بیان مسئله و روند بررسی موضوع پرداخته شده است.

فصل دوم: مطالعات پیشین

در این بخش مطالعات پیشین صورت گرفته توسط محققین مختلف پیرامون موضوعات مورد بحث در تحقیق حاضر و موضوعات مرتبط با آن در حیطه اهداف تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است.

فصل سوم: مواد و روش‌ها

در این بخش مواد و دستگاه‌های مورد استفاده در مطالعات آزمایشگاهی این تحقیق، آماده‌سازی مواد، روش‌ها، مراحل انجام و توالی انجام آزمایش‌ها شرح داده شده است.

فصل چهارم: نتایج و بحث

در این بخش به بررسی و آنالیز نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها، ترسیم نمودارها، گراف‌ها و جداول، انجام آنالیزها و استخراج نتایج نهایی پرداخته شده است.

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

در این بخش به ارائه نتایج کلی مطالعه حاضر و پیشنهادها جهت انجام مطالعات آتی در حیطه این تحقیق پرداخته شده است.

فصل دوم:

مروری بر مطالعات پیشین

۲-۱ مقدمه

از ساخت اولین آئروژل در سال ۱۹۳۲ تاکنون، مطالعات پیرامون این ساختارهای منحصر به فرد مسیر طولانی و پرافتوخیزی را طی کرده است. ساخت و کاربرد این مواد موضوع تحقیق بسیاری از مطالعات بوده است. پیشرفت‌های فناوری و معرفی تجهیزات و مواد جدیدی نظیر نانو ذرات، با گذشت زمان باعث بسط و گسترش تحقیقات در زمینه آئروژل‌ها شده است. در این فصل نخست به معرفی آئروژل و بررسی تاریخچه اجمالی در این زمینه پرداخته شده و با معرفی زمینه‌های کاربردی این مواد با تأکید بر آئروژل‌های سلولزی، کربنی و نانو کامپوزیتی ادامه یافته است. در انتها نیز به مروری بر تحقیقات پیشین در استفاده از آئروژل‌ها در حذف آلاینده‌های آبی پرداخته شده است.

۲-۲ تعریف آئروژل

پیشرفت روزافزون در زمینه ساخت انواع آئروژل‌ها باعث شده است که نتوان تعریفی دقیق، همه‌جانبه و متداول برای این اصطلاح علمی بیان کرد. چراکه با ظهور گونه‌های جدیدی از انواع آئروژل‌ها امکان اینکه تعاریف قدیم‌تر از اعتبار ساقط شود دور از ذهن نیست؛ اما به نظر می‌رسد وجه اشتراک بین تمام انواع آئروژل‌ها شکل‌گیری آن‌ها از یک ژل مرطوب در طی فرآیند سل-ژل است، بنابراین تعریف آئروژل‌ها بدون اشاره به مفهوم ژل مقدور نیست. بر اساس نظر اتحادیه بین‌المللی شیمی کاربردی و محض (IUPAC) آئروژل به‌عنوان «یک ژل، متشکل از ساختاری جامد با حفرات بسیار ریز که فاز پراکنده آن، یک گاز است» تعریف می‌شود [۳۶]. در کتابچه راهنمای آئروژل^۲ تعریفی دیگر از آئروژل بدین‌صورت که «آئروژل‌ها، ژل‌هایی که در آن‌ها هوا جایگزین فاز مایع می‌شود درحالی‌که انقباض و چروکیدگی بسیار محدودی در ساختار جامد آن ایجاد شده باشد» ارائه شده است. به نظر می‌رسد این تعریف ساده، مناسب و مقبول‌تر است [۱۸]. دایرةالمعارف شیمی صنعتی اولمان نیز در تعریفی مشابه

^۱ International union of pure and applied chemistry

^۲ Aerogel Handbook

آئروژل‌ها را به‌عنوان «موادی که ساختار و شبکه متخلخل آن‌ها در حین جایگزینی مایع درون حفرات با هوا، عمدتاً پایدار باقی می‌ماند» معرفی می‌کند [۲].

۲-۳ تاریخچه آئروژل

در سال ۱۹۳۱ دانشمندی آمریکایی بنام ساموئل کیستلر با کمک روش خشک‌سازی فوق بحرانی موفق شد بدون تخریب ساختار اسکلت جامد، بخش مایع موجود در یک ژل را با گاز (هوا) جایگزین کند. وی این ساختار را آئروژل نامید [۱]. آئروژل‌ها تا قبل از دهه ۱۹۷۰ میلادی توجهات زیادی را به خود جلب نکردند، اما در دهه ۱۹۷۰ میلادی به تدریج تحقیقات پیرامون آئروژل‌ها جذاب‌تر شد. در طول تاریخ ۸۰ ساله از ساخت اولین آئروژل، سه مرحله مهم و اساسی در زمینه پیشرفت ساخت آئروژل‌ها وجود داشته است.

- اولین جهش در دهه‌های ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰ رخ داد. شاخص‌ترین نوع آوری در این دوره جایگزینی سامانه‌های بر پایه آب یا آب‌شیشه با مواد و حلال‌های آلی بود که باعث کاهش زمان شکل‌گیری آئروژل‌ها گردید. همچنین در این دوره روش خشک‌سازی به کمک سیال فوق بحرانی دی‌اکسید کربن در ساخت آئروژل‌ها توسط تَواری^۱ و همکاران در سال ۱۹۸۵ معرفی گردید [۲۱].

- دومین جهش در زمینه ساخت آئروژل‌ها در دهه ۱۹۹۰ و با ظهور آئروژل‌های آلی و کربنی رقم خورد. تا قبل از این دوره تحقیقات بیشتر حول محور آئروژل‌های سیلیکا انجام می‌گرفت تا اینکه در سال‌های ابتدایی دهه ۱۹۹۰ تحقیقات پِکالا^۲ و همکاران منجر به ساخت اولین آئروژل آلی بنام آئروژل رزورسینول/فرمالدهید^۳ (آئروژل RF) گردید. پِکالا و همکاران همچنین با کمک فرآیند پیرولیز^۴ در دمای ۱۳۲۳ درجه کلوین و فشار محیطی موفق به

¹ Tewari

² Pekala

³ Resorcinol-formaldehyde

⁴ Pyrolysis

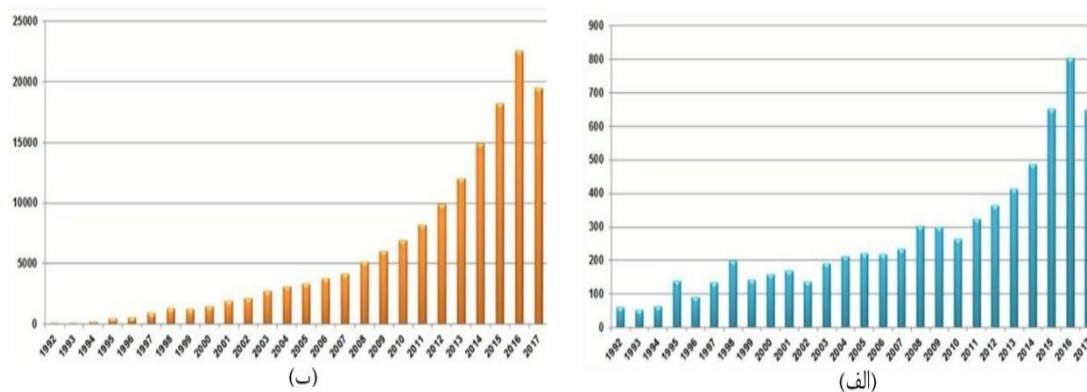
ساخت اولین آئروژل کربنی از آئروژل رزورسینول/فرمالدهید شدند [۳۷]. پس از آن ترکیبات شیمیایی بکار رفته در آئروژل‌های آلی متنوع‌تر شد و خانواده آئروژل‌های آلی روزبه‌روز گسترش یافت و همچنان نیز در حال گسترش و تنوع است [۳۸-۴۰]. در این دهه همچنین تحقیقاتی در زمینه اصلاح سطح آئروژل‌ها نیز صورت گرفت که باگذشت زمان تنوع و گسترش بیشتری یافت. ازجمله اولین تلاش‌ها در این زمینه می‌توان به آب‌گریز کردن آئروژل‌های سیلیکاتی اشاره کرد [۴۱, ۴۲].

- سومین جهش در زمینه آئروژل‌ها به بازه زمانی سال‌های اولیه قرن ۲۱ تا زمان حال برمی‌گردد. این دوره شاهد موفقیت‌ها و دستاوردهای متعددی بوده که عمدتاً به‌واسطه پیشرفت‌های فناوریانه حاصل شده است. در این دوره علاوه بر بهبود ویژگی‌های ساختاری و کاربردی آئروژل‌های معرفی شده در قبل، انواع جدیدی از آئروژل‌ها مانند آئروژل‌های نانو تیوب کربنی [۴۳]، آئروژل‌های گرافنی [۴۴]، آئروژل‌های پلیمری [۴۵] و آئروژل‌های کاربیدی^۱ [۴۰] و ... نیز ابداع شدند؛ که گستره وسیعی از تحقیقات، استفاده از این نوع از انواع آئروژل‌ها را شامل می‌شود. تنوع و گستره وسیع آئروژل‌های ساخته شده بر پایه مواد شیمیایی مختلف اعم از آئروژل‌های تک‌ماده و ترکیبی در دو دهه آغازین قرن بیست و یکم به حدی است که اشاره به تمامی آن‌ها مسلماً فراتر از بحث حاضر است.

فعالیت‌ها و تلاش‌ها با سرعت هرچه بیشتر در حال پیشروی است. ازجمله فعالیت‌های که در این دوره شتاب و شدت بیشتری گرفته است بررسی خواص، کاربردها و تجاری‌سازی آئروژل‌ها است. پیشرفت فناوری و ظهور تجهیزات پیشرفته نیز این امکان را فراهم کرده است که زمینه‌های جدیدی پیرامون آئروژل‌ها گشوده شود. به نظر می‌رسد ویژگی‌های منحصربه‌فرد و کاربردهای متنوع آئروژل‌ها باعث شده است علاقه‌مندی دانشمندان، مهندسان پیرامون تحقیق در این زمینه بیشتر شود که این امر نویدبخش آینده‌ای درخشان در زمینه ساخت و به‌کارگیری این مواد است. شکل ۱-۲ روند تولید

¹ Carbid

مقالات در ارتباط با آثروژل‌ها و میزان ارجاع به آن‌ها از سال ۱۹۹۲ تا ۲۰۱۷ میلادی را نشان می‌دهد. این نمودار به وضوح روند رو به رشد تحقیقات پیرامون این موضوع را روشن می‌سازد.



شکل ۲-۱. بررسی مقالات با موضوع آثروژل‌ها در سال‌های مختلف، (الف) تعداد مقالات منتشر شده در سال با موضوع آثروژل، (ب) تعداد ارجاع به مقالات با موضوع آثروژل در سال [۴۶].

۲-۴ انواع آثروژل

دسته‌بندی آثروژل‌ها را می‌توان با روش‌های مختلفی انجام داد، اما به نظر می‌رسد تفکیک آثروژل‌ها به دو دسته اصلی آثروژل‌های معدنی و آلی متداول‌ترین حالت دسته‌بندی آثروژل‌ها است. در ادامه به معرفی و بررسی مختصر این دو دسته پرداخته شده است.

۲-۴-۱ آثروژل‌های معدنی

آثروژل‌های ساخته شده از اکسیدهای معدنی را می‌توان گسترده‌ترین گروه در بین انواع آثروژل‌ها برشمرد که تقریباً تمام انواع آثروژل‌های دارای ترکیبات اکسیدهای فلزی را شامل می‌شود. از جمله شناخته‌شده‌ترین و پرکاربردترین ترکیبات در این دسته می‌توان به آثروژل‌های ساخته شده از سیلیکا (SiO_2)، آلومینا (Al_2O_3)، تیتانیا (TiO_2) و زیرکونیا (ZrO_2) اشاره کرد [۴۷]. به نظر می‌رسد که می‌توان شکنندگی و عدم انعطاف‌پذیری را شاخصه مشترک تمامی آثروژل‌های این گروه معرفی کرد [۴۸].

محدودیت روش فوق عدم امکان استفاده برای تعداد زیادی از ترکیبات اکسید فلزی است. به عبارت دیگر تعدادی از اکسیدهای فلزی وجود دارد که تحت فرآیند فوق عملکرد مناسبی را از خود نشان نمی‌دهند. علاوه بر این برخی آلوکسیدهای فلزی گران قیمت، حساس به نور، گرما و رطوبت بوده که امکان استفاده از این مواد در فرآیند فوق را محدود می‌کند. گش^۱ و همکاران به عنوان روشی جایگزین استفاده از نمک‌های معدنی در حضور اپوکسیدها^۲ (به ویژه پروپیلن اکساید^۳) را پیشنهاد دادند. با کمک این روش امکان استفاده از گستره وسیع تری از اکسیدهای فلزی به عنوان ماده اولیه در فرآیندهای تشکیل آئروژل‌ها فراهم گردید [۴۷].

۲-۴-۲ آئروژل‌های آلی

پس از آنکه پکالا و همکاران در سال ۱۹۸۹ در طی یک واکنش تراکمی و با استفاده از رزورسینول^۴ در حضور فرمالدهید ساخت اولین آئروژل آلی را گزارش کردند، دسته جدیدی از انواع آئروژل‌ها پدید آمد که ترکیبات آلی تشکیل‌دهنده ساختار اصلی آن‌ها بود [۴۹]. هرچند ماده آلی بکار رفته در ساخت این گروه از آئروژل‌ها می‌تواند طبیعی یا سنتزی باشد، اما به هر حال می‌توان به حضور پیوندهای کووالانسی قوی بین اتم‌های کربن (C-C) در ساختار مولکولی ترکیبات مورد استفاده به عنوان شاخصه مشترک این دسته از آئروژل‌ها اشاره کرد. ساخت این گروه از آئروژل‌ها با ساخت آئروژل‌های رزورسینول/فرمالدهید (RF) و ملامین/فرمالدهید (MF) در اوایل دهه نود میلادی آغاز شد و با گذشت زمان ترکیبات آلی دیگری نیز به این گروه اضافه گردید. آئروژل‌های سلولزی، پلیمری در کنار آئروژل‌های RF و MF که بر پایه مواد رزینی ساخته شده‌اند، زیرمجموعه‌های این گروه بزرگ از آئروژل‌ها هستند. امروزه گزارش‌های متعددی در زمینه ساخت انواع آئروژل‌های آلی مطرح شده است. به عنوان مثال در سال ۲۰۱۷ کیم^۵ و همکاران تأثیر لایه رویی شکل گرفته در آئروژل‌های پلیمری بر

¹ Gash

² Epoxides

³ Propylene oxide

⁴ Resorcinol

⁵ Kim

میزان عبور دهی هوا را مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها از پلی‌استایرن سندیوتاکتیک (SPS)^۱ برای ساخت آئروژل استفاده کردند. با توجه به ساختار مولکولی پلی‌استایرن، آئروژل ساخته از این ماده را می‌توان در گروه آئروژل‌های پلیمری به‌عنوان زیرگروهی از آئروژل‌های آلی دسته‌بندی کرد [۵۰]. کیتین^۲ یکی دیگر از مواد آلی است که در زمینه ساخت آئروژل‌ها از آن استفاده شده است. این ماده به‌عنوان یک پلیمر زیستی با منشأ گلوکز شناخته می‌شود که به‌واسطه ساختار مستحکمی که دارد می‌تواند به‌عنوان ماده اصلی یا به‌عنوان ماده کمکی در ساختار آئروژل‌ها بکار رود [۵۱]. در این بخش به تعداد انگشت‌شماری از آئروژل‌های ساخته شده از مواد آلی اشاره گردید. لازم به ذکر است که آئروژل‌های سلولزی که موضوع تحقیق حاضر است، به‌عنوان یک زیرمجموعه مهم از آئروژل‌های آلی به‌صورت مجزا و به‌تفصیل مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲-۵ ویژگی‌های آئروژل

بدون شک تخلخل بالا، چگالی پایین و سطح ویژه قابل‌ملاحظه را می‌توان وجه مشترک تمامی انواع آئروژل‌ها دانست [۵۲]. به‌عنوان مثال برای آئروژل‌های سیلیکا تخلخل و چگالی به ترتیب در بازه‌ای بین ۸۰ تا ۹۹ درصد و ۰/۰۰۳ تا ۰/۵ گرم در هر سانتی‌مترمکعب قرار می‌گیرد [۴]. در نمونه‌ای دیگر ساخت یک آئروژل کربنی منحصربه‌فرد و فوق سبک گزارش شده است که دارای چگالی برابر با ۰/۱۶ میلی‌گرم در هر سانتی‌مترمکعب و درصد تخلخل برابر با ۹۹/۹ درصد است. این آئروژل کربنی فوق سبک در شکل ۲-۲ نشان داده شده است [۵۳].

هدایت گرمایی و الکتریکی ازجمله ویژگی‌هایی هستند که بر اساس ماده سازنده آئروژل‌ها می‌تواند بسیار پایین و یا بسیار بالا باشد که بر همین اساس کاربردهای متنوعی را می‌توان برای آئروژل‌ها تعریف کرد. به‌عنوان مثال آئروژل‌های سیلیکا دارای هدایت گرمایی و ثابت دی‌الکتریک بسیار پایینی هستند (عایق گرمایی و الکتریکی بسیار مناسب) درحالی‌که آئروژل‌های کربنی و گرافنی دارای

^۱ Syndiotactic polystyrene

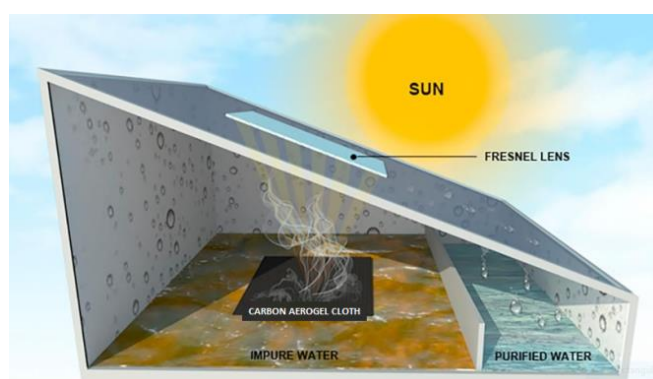
^۲ Chitin

مقاومت الکتریکی بسیار پایینی هستند. [۴]. تلاش‌های سون^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۷ منجر به ساخت آئروژل دوگانه کربن/گرافن با مقاومت الکتریکی ۲/۲۵ اهم-سانتی‌متر گردید [۵۴].



شکل ۲-۲. نمونه‌ای از یک آئروژل کربنی فوق سبک [۵۳]

توانایی گذردهی نور یکی دیگر از ویژگی‌های آئروژل‌ها است. آئروژل‌های سیلیکا توانایی گذردهی نوری بالایی دارند، به‌طوری‌که یک آئروژل سیلیکا نیمه شفاف با ضخامت ۱۰ سانتیمتر توانایی عبور نور خورشید با نسبت ۰/۸۸ را دارد [۵۵]. این در حالی است که آئروژل گرافن توانایی بالایی در جذب پرتوهای نور به‌ویژه در بازه نور مرئی را دارد که این ویژگی ناشی از خاصیت ذاتی گرافن است [۵۶]. شکل ۲-۳ طرح‌واره امکان استفاده از آئروژل کربنی در جذب نور و افزایش دمای محیط را نشان می‌دهد که بدین واسطه امکان تقطیر آب ناخالص و تصفیه آن را فراهم می‌شود.



شکل ۲-۳. طرح‌واره استفاده از آئروژل کربنی در تقطیر و تصفیه آب ناخالص [۵۷]

^۱ Sun

۲-۶ کاربردهای آئروژل

بی تردید آئروژل به عنوان ماده‌ای با ویژگی‌های منحصربه‌فرد می‌تواند کاربردهای فراوانی در شاخه‌های مختلف علمی و صنعتی به همراه داشته باشد. کاربردهایی متنوع و گوناگون آئروژل‌ها به فراخور ماده سازنده و ویژگی‌های ساختاری این مواد قابل تعریف است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره شده است.

۲-۶-۱ صنعت ساختمان‌سازی

هدایت گرمایی بسیار پایین و سرعت عبور صوت پایین‌تر نسبت به سرعت صوت در هوا امکان استفاده از آئروژل‌ها به عنوان عایق‌های صوتی و گرمایی در صنعت ساختمان‌سازی را به همراه داشته است. بعلاوه ساخت آئروژل‌های شفاف و نیمه شفاف با ضریب عبور دهی نوری مناسب علاقه‌مندی به این مواد در صنعت ساختمان‌سازی را دوچندان کرده است. تمایل معماران و مهندسان به استفاده از آئروژل‌ها در صنعت ساختمان منجر به تولید این ماده در مقیاس تجاری شده است [۱۵، ۵۸].

۲-۶-۲ پزشکی و داروسازی

استفاده از آئروژل‌ها در زمینه دارورسانی ازجمله کاربردهایی است که با پیشرفت در علم ساخت آئروژل‌ها در طی دهه‌های اخیر پیشرفت کرده است. سطح ویژه بالای این مواد در کنار ساختار سه‌بعدی متخلخل آن‌ها باعث شده است که بتوان مقدار داروی لازم را روی سطح آئروژل خوابانده و به اندام هدف رساند. درعین حال به علت دارورسانی هدفمند و مؤثر با این روش، بیمار نیاز به مصرف مقدار داروی بیش‌ازحد لازم را ندارد [۱۶، ۵۹]. دیگر کاربرد پزشکی آئروژل‌ها استفاده از این مواد در مهندسی بافت است که در این زمینه آئروژل‌ها خصوصاً در مورد ساخت داربست‌های استخوانی کاربرد دارند [۵۹].

۲-۶-۳ ابرخازن‌ها

هرچه سطح ویژه الکترودها در ابرخازن بالاتر باشد سطح تماس بیشتری بین الکتروده و الکترولیت فراهم شده و در نتیجه فرآیند اکسایش-کاهش بهتر انجام می‌شود. سطح ویژه قابل ملاحظه آثروژل‌ها در کنار تخلخل بالای آن‌ها که باعث انتقال مؤثر یون‌های الکترولیت می‌گردد، این مواد را داوطلب استفاده در ابرخازن‌ها کرده است. آثروژل‌های کربنی، گرافنی به واسطه رسانایی الکتریکی قابل قبول و توانایی نقش‌آفرینی به عنوان الکتروده در این تجهیزات، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶۰].

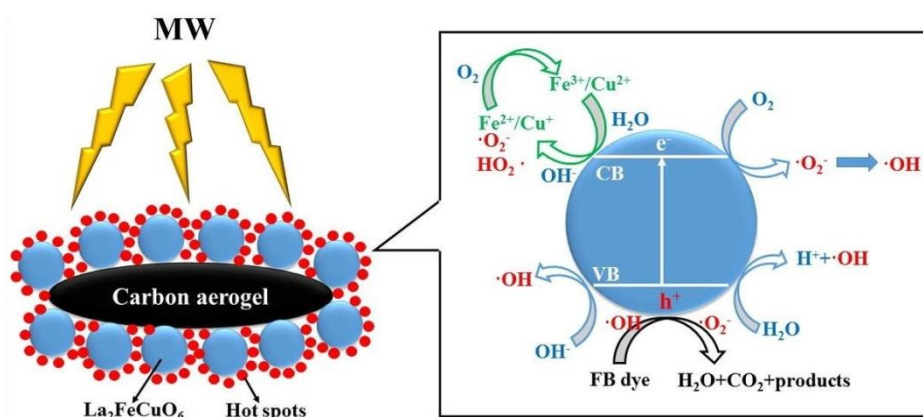
۲-۶-۴ فعالیت‌های فضایی

در اواخر قرن بیستم ایده استفاده از آثروژل‌ها به عنوان ساختاری برای جمع‌آوری غبارهای کیهکسانی مطرح گردید. این مواد به واسطه داشتن محیطی متخلخل با چگالی پایین و میزان شفافیت بالا که امکان ردیابی ذرات با ابعاد میکرومتری در سطح را فراهم می‌کند، گزینه مناسبی در مأموریت‌های فضایی قلمداد شدند. از این رو آزمایش‌های متعددی به منظور بررسی امکان استفاده از آثروژل‌ها به عنوان جمع‌کننده ذرات فوق‌سریع انجام گرفت. پس از انجام این آزمایش‌ها برای اولین بار در سال ۱۹۹۲ آثروژل‌ها به فضا فرستاده شدند تا میزان پایداری آن‌ها در شرایط واقعی و همچنین ویژگی‌های آن‌ها در فرآیند جمع‌آوری غبارها از فضا مورد ارزیابی قرار گیرد. پس از آنکه آثروژل‌ها تمامی آزمایش‌ها را با موفقیت پشت سر گذاشتند، ناسا اقدام به استفاده از این مواد در مأموریت‌های فضایی مرتبط با جمع‌آوری غبارهای کیهکسانی کرد. استفاده از آثروژل‌ها به عنوان عایق‌های مناسب گرمایی از دیگر موارد کاربرد آثروژل‌ها در تجهیزات فضایی است [۱۸، ۶۱].

۲-۶-۵ فعالیت‌های کاتالیستی

از جمله کاربردهای متداول آثروژل‌ها، استفاده از این مواد به عنوان کاتالیزور و یا استفاده به عنوان ساختارهای نگه‌دارنده کاتالیزورها است. استفاده از این مواد در فرآیندهای کاتالیستی خصوصاً از منظر زیست‌محیطی مورد توجه است. به طوری که تحقیقات وسیعی در زمینه به‌کارگیری این مواد به عنوان

کاتالیزور در حذف آلاینده‌های هوا و آب صورت گرفته است. از این مواد در فرآیندهای سنتز آلی از جمله واکنش‌های هیدروژنه کردن، اکسیداسیون نسبی، نیترو اکسیداسیون و ... نیز استفاده می‌شود. فعالیت‌های مربوط به انرژی از جمله فرآیندهای احتراق سوخت نیز دیگر زمینه کاربرد آثروژل‌ها به عنوان کاتالیزور است. همچنین از آثروژل‌ها به عنوان کاتالیزورهای زیستی جامد در برخی از سنتزهای بیوشیمیایی ویژه و یا به عنوان بخش فعال حس‌گرهای زیستی نیز استفاده می‌شود [۲۰]. شکل ۴-۲ طرح‌واره فرآیند کاتالیستی انجام گرفته بر روی سطح آثروژل کربنی پوشیده شده با کانی پروسکایت^۱ را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲. طرح‌واره فرآیند کاتالیستی انجام گرفته بر روی سطح آثروژل کربنی پوشیده شده با پروسکایت [۱۹]

۲-۶-۶ فعالیت‌های زیست‌محیطی

چنین می‌توان بیان نمود که آثروژل‌ها به واسطه ویژگی‌های منحصربه‌فرد و کاربردی، اصولاً ساختارهایی زیست‌محیطی هستند که استفاده از آن‌ها در زمینه‌های مختلف کاربردی، فعالیت‌های انجام گرفته را هرچه بیشتر در راستای اهداف زیست‌محیطی قرار داده است. به عنوان مثال استفاده از آثروژل‌ها در صنعت ساختمان که عموماً به بحث عایق‌بندی مرتبط می‌شود و یا به کارگیری در زمینه داروسازی که منجر به کاهش میزان مصرف دارو می‌شود را می‌توان از نقطه نظر زیست‌محیطی نیز مورد ارزیابی قرار داد. با این وجود در این قسمت سعی شده است که کاربرد این مواد در زمینه حذف آلاینده‌ها از محیط زیست بررسی و مرور شود.

^۱ Perovskite

استفاده از آئروژل‌ها در زمینه جداسازی روغن‌ها و آلاینده‌های آلی غیر محلول از محیط آبی یکی از مهم‌ترین کاربردهای این مواد است. خصوصاً آئروژل‌های کربنی، گرافنی و سلولزی ازجمله شناخته‌شده‌ترین این مواد در این زمینه هستند که به‌واسطه ویژگی آب‌گریزی و روغن دوستی ذاتی (مانند آئروژل کربنی) [۱۴] و یا اکتسابی (سیلانیزه کردن آئروژل سلولزی) [۶۲] امکان جداسازی روغن از آب را دارند.

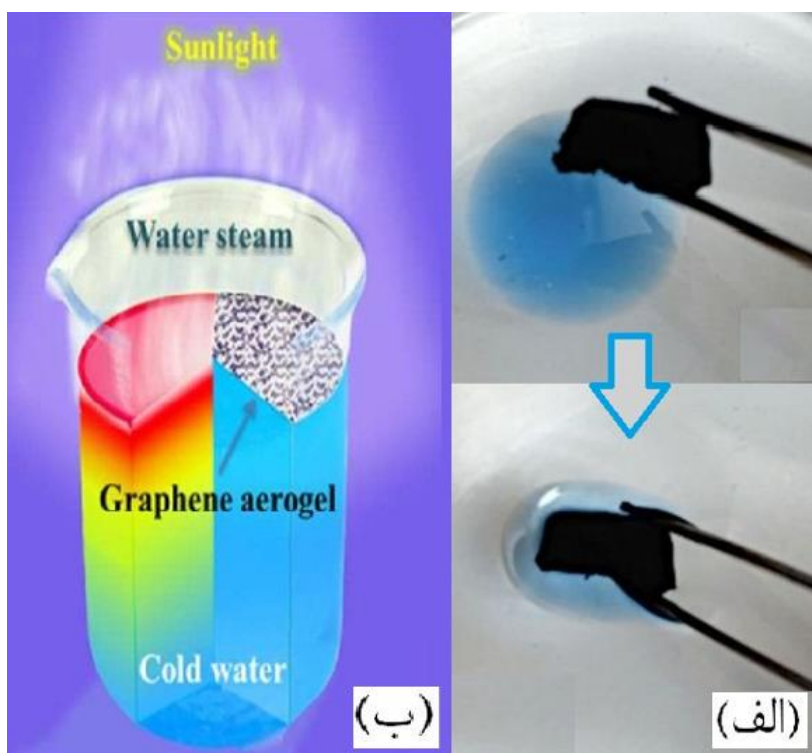
استفاده از آئروژل‌ها در حذف آلاینده‌های محلول ازجمله فلزات سنگین، آنتی‌بیوتیک‌ها، ترکیبات رنگی محلول و ... نیز از دیگر کاربردهای آئروژل‌ها در حذف آلاینده‌ها بشمار می‌آید. یاو^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۷ امکان حذف حدود بیستویک آنتی‌بیوتیک مختلف به کمک آئروژل هیبریدی سلولز/اکسید گرافن را مورد مطالعه قرار دادند که نتایج نشان از میزان بالای حذف این مواد از محلول (بیش از ۸۰ درصد) داشت [۳۳]. در تحقیقی دیگر در سال ۲۰۱۷، ژیانگ و همکاران با کمک آئروژل سلولزی به بررسی امکان جذب و واجذب ماده رنگی مالاشیت گرین از محیط آب پرداختند [۳۴]. استفاده از آئروژل‌ها به‌منظور حذف آلاینده‌های هوا خصوصاً در زمینه حذف دی‌اکسید کربن و ترکیبات آلی فرار نیز ازجمله موارد به‌کارگیری این مواد در زمینه‌های زیست‌محیطی است که در این حالت آئروژل‌ها بیشتر در نقش کاتالیزور ظاهر می‌شوند [۶۳، ۶۴].

استفاده از آئروژل‌ها خصوصاً آئروژل‌های کربنی و گرافنی در شیرین‌سازی منابع آبی مورد دیگری از کاربرد زیست محیطی این مواد بشمار می‌آید. در این فرآیند آئروژل‌ها در نقش الکترودهای آند و کاتد عمل کرده و با ایجاد قطب‌های مثبت و منفی یون‌های با بار مخالف را جذب کرده و از محیط آبی خارج می‌کنند [۶۵، ۶۶]. همچنین در روشی دیگر آئروژل‌های کربنی و گرافنی با جذب نور خورشید و بالا بردن دمای محیط باعث تبخیر آب شده و بدین طریق ترکیبات محلول از آب تفکیک می‌شود [۶۷]. در شکل ۲-۵ عملکرد آئروژل‌ها در حذف روغن از آب و همچنین نقش آئروژل‌ها در افزایش دمای محیط آبی نشان داده شده است.

¹ Yao

۷-۲ سنتز آئروژل‌ها

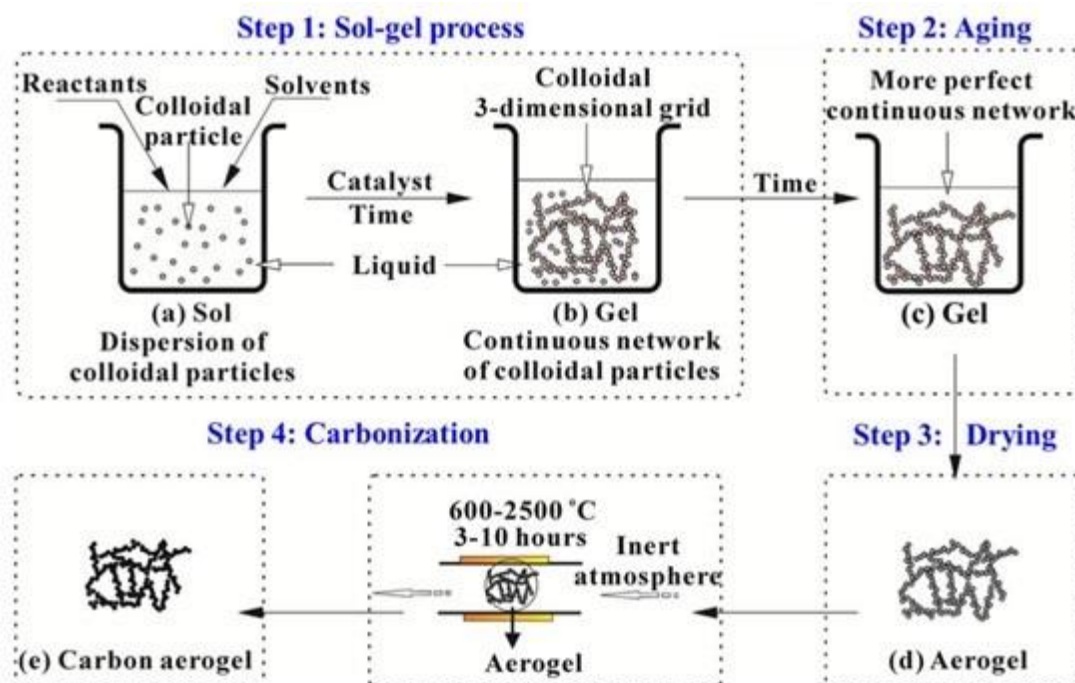
به‌طور کلی مراحل آماده‌سازی و سنتز آئروژل‌ها در سه گام اصلی انجام می‌شود که شامل مراحل ژل سازی^۱ (تبدیل سل به ژل)، پیرسازی (تکمیل شکل‌گیری ساختار) و خشک‌سازی (تبدیل ژل به آئروژل) است. چنانچه بحث ساخت آئروژل‌های کربنی مطرح باشد، مرحله کربنیزه کردن^۲ نیز به‌عنوان آخرین گام به این مراحل اضافه می‌شود [۳]. مراحل اصلی ساخت آئروژل در شکل ۶-۲ نشان داده شده است. در هر کدام از این مراحل بسته به نوع آئروژل موردنظر و ماده اولیه بکار رفته فرآیندهای مختلفی انجام می‌شود. چگونگی انجام و تغییر در پارامترهای دخیل در هر کدام از این مراحل می‌تواند به ساخت یک آئروژل با ویژگی‌هایی متفاوت منجر گردد. در ادامه به‌تفصیل مراحل سنتز آئروژل‌ها شرح داده شده است.



شکل ۷-۲. عملکرد زیست‌محیطی آئروژل‌ها (الف) جذب روغن از محیط آبی توسط آئروژل کربنی [۱۴] (ب) افزایش دما و تبخیر آب به کمک آئروژل گرافنی [۶۷]

¹ Gelation

² Carbonization



شکل ۲-۶. مراحل اصلی ساخت آئروژل، مرحله کربنیزه کردن تنها در ساخت آئروژل‌های کربنی اجرا می‌شود [۳]

۲-۷-۱ مرحله ژل سازی

تقریباً در تمام انواع آئروژل‌ها فرآیند ژل سازی به‌عنوان اولین مرحله با یک رویکرد سنتز شیمیایی مرطوب^۱ آغاز می‌شود؛ که در طی آن مواد اولیه موردنظر در حضور یک محیط مایع باهم ترکیب شده و پس از طی شدن فرآیندهای لازم و انجام واکنش‌های سل - ژل، ساختاری ژل‌مانند را تشکیل می‌دهند. اصطلاح سل درواقع به محلولی کاملاً پراکنده از ذرات یا مونومرهای^۲ اولیه‌ای اشاره دارد که به‌واسطه اختلاط بین مواد اولیه، آب، حلال‌ها و کاتالیزورها در طی واکنش‌های هیدرولیز^۳ و تراکم سازی یا پلی کاندنسیشن^۴، به ژل تبدیل می‌شود. به‌عبارت دیگر، فرآیند سل-ژل تبدیل یک محلول کلوئیدی به ساختاری نامنظم، پیوسته و منشعب از اتصال ذرات کلوئیدی به یکدیگر را توصیف می‌کند. اغلب افزودن مواد شیمیایی اتصال‌دهنده عرضی^۵ یا تغییر در پارامترهای فیزیکی واکنش مانند

^۱ Wet chemical synthesis

^۲ Monomers

^۳ Hydrolysis

^۴ Polycondensation

^۵ Chemical cross-linker

pH و دما، باعث شکل‌گیری این ساختار شبکه‌ای، سه‌بعدی و متصل‌به‌هم می‌شود. بی‌شک ایجاد ساختاری متخلخل و سه‌بعدی مهم‌ترین و اصلی‌ترین جنبه ساخت آئروژل‌ها است.

هرچند انواع متفاوتی از فرآیند سل-ژل وجود دارد اما به‌طور کلی می‌توان گفت که پارامترهای مختلفی این فرآیند را تحت تأثیر قرار داده و در نتیجه ساختار شبکه شکل‌گرفته و ویژگی‌های آئروژل ساخته شده نهایی را کنترل می‌کنند. ازجمله این پارامترها می‌توان به غلظت ماده اولیه، نوع حلال، دما و pH و ... اشاره کرد. همچنین واکنش‌های مربوط به فرآیند سل-ژل این فرصت را فراهم می‌کند که بتوان با افزودن یک ترکیب مولکولی یا یک مرحله اضافی، خصوصیتی ویژه (هم در مقیاس مولکولی و هم در مقیاس نانو) را برای ساختار ژل فراهم کرد. این اتفاق می‌تواند هم از طریق واکنش‌های شیمیایی و هم از طریق فیزیکی به‌وسیله اعمال مواد افزودنی به ساختار، انجام شود. در این خصوص می‌توان ادغام اجزاء آب‌گریز، مانند گروه متیل^۱ در ساختار که می‌تواند پایداری آئروژل در برابر آب را افزایش دهد را مثال زد. همچنین مشارکت دادن یک شبکه پلیمری می‌تواند استحکام مکانیکی ضعیف آئروژل اولیه را بهبود بخشد. به‌عنوان مثال‌هایی دیگر در این زمینه می‌توان به گنجاندن ذرات کاتالیزور (مانند اکسیدهای تیتانیوم) یا نانو ذرات (مانند نانو ذرات مغناطیسی) در ساختار ژل اشاره کرد که می‌تواند ویژگی‌هایی مانند عملکرد کاتالیزوری یا عملکرد مغناطیسی را برای آئروژل به ارمغان آورد [۳، ۵].

۲-۷-۲ مرحله پیرسازی

مرحله پیرسازی را می‌توان در ادامه مرحله ژل سازی دانست که در طی آن، فرآیندها و واکنش‌های آغازشده در مرحله قبل فرصت تکمیل شدن پیدا می‌کنند. ازجمله مهم‌ترین فرآیندهایی که در این مرحله می‌توان به آن‌ها اشاره کرد استحکام یافتن ساختار شبکه‌ای ضعیف ژل ساخته شده در مرحله قبل است. فرآیند تبادل حلال^۲ که گاهی در ساخت آئروژل‌ها بکار می‌رود نیز ازجمله مواردی است که در این مرحله انجام می‌شود. به‌طور کلی این مرحله، مرحله‌ای است که فرصت تکمیل فرآیندها و

^۱ Methyl group

^۲ Solvent exchange

واکنش‌ها را برای ژل ساخته شده در مرحله قبل فراهم کرده و ژل ساخته شده را برای مرحله خشک‌سازی آماده می‌کند [۳]. به‌عنوان مثال در تحقیق تریپاتی و همکاران، آستون به‌عنوان محتوای مایع اولیه موجود در ساختار طی چندین مرحله با آب جایگزین گردید [۶۸].

۲-۷-۳ مرحله خشک‌سازی

بدون شک مرحله خشک‌سازی آئروژل پرچالش‌ترین مرحله در ساخت آئروژل است و همان‌طور که از تعریف آئروژل نیز برمی‌آید، این مرحله درواقع تلاش برای خروج فاز مایع از ساختار ژل بدون تخریب ساختار شبکه‌ای جامد آن است. در صورتی که بدون هیچ‌گونه تمهیدی به خشک‌سازی ژل ساخته شده مبادرت شود ساختار شبکه‌ای جامد تخریب شده و اصطلاحاً ژل دچار چروکیدگی^۱ شدیدی می‌گردد. علت تخریب ساختار و چروکیدگی بیش‌ازحد در حین خشک شدن را می‌توان به نیروهای کشش سطحی مایع درون ژل مرتبط دانست. درواقع، بین مولکول‌های مایع (به‌عنوان مثال آب) و سطح ساختار جامد مجاور آن یک نیروی چسبندگی بسیار قوی برقرار می‌شود که هنگام تبخیر مایع توانایی ایجاد تنش‌های کششی مخرب در سطح جامد را دارند. این تنش‌ها به حدی بزرگ هستند (در مواردی بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ مگا پاسکال) که می‌توانند ساختار آئروژل را تخریب کنند [۴، ۵]. از این‌رو روش‌های مختلفی برای مقابله با این اتفاق و حفظ ساختار شبکه‌ای و متخلخل ژل پیشنهاد شده است. عمده‌ترین روش‌های خشک‌سازی آئروژل‌ها به سه روش خشک‌سازی فوق بحرانی، خشک‌سازی انجمادی و خشک‌سازی در فشار محیطی، تقسیم‌بندی می‌شوند.

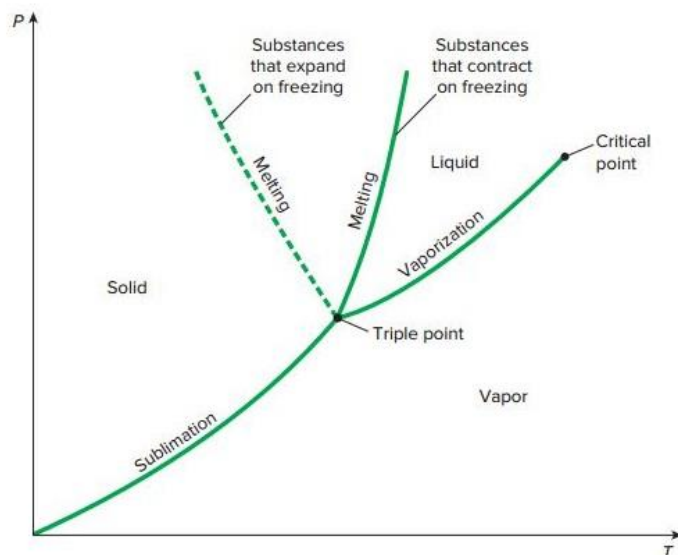
قبل از تشریح انواع روش‌های خشک‌سازی، لازم است به دو مفهوم نقطه سه‌گانه^۲ و سیال فوق بحرانی^۳ اشاره شود. هر ماده بسته به فشار و دمای محیطی که در آن قرار دارد می‌تواند در سه حالت جامد، مایع و گاز ظاهر شود. شکل ۲-۷ نمودار فازی یک ماده خالص و تأثیر دما و فشار بر شکل‌گیری هر کدام از فازهای جامد، مایع و گاز را نشان می‌دهد. مطابق آنچه در شکل نیز قابل مشاهده است نقطه

¹ Shrinkage

² Triple point

³ Supercritical fluid

سه‌گانه را می‌توان نقطه‌ای دانست که ماده در آن دما و فشار، می‌تواند در هر سه حالت جامد، مایع و گاز حضور داشته باشد. چنانچه تغییرات دما و فشار به نحوی باشد که ماده در نقاط پایین‌تری از نقطه سه‌گانه بر روی منحنی قرار گیرد، ماده در مرز جامد و گاز (پدیده تصعید- چگالش) قرار خواهد گرفت. همچنین با افزایش دما، فشار ماده به حالتی می‌رسد که تشخیص فاز مایع از فاز گاز در آن ممکن نیست و اصطلاحاً یک سیال فوق بحرانی ایجاد می‌شود. این منطقه از دما و فشاری آغاز می‌شود که به‌عنوان نقطه بحرانی^۱ شناخته می‌شود. دما و فشار نقطه سه‌گانه و نقطه بحرانی بسته به نوع ماده متفاوت است.



شکل ۲-۷. نمودار دما-فشار برای یک ماده خالص که تحت عنوان نمودار فازی شناخته می‌شود [۶۹]

به‌عنوان مثال نقطه سه‌گانه برای آب در دمای $273/16$ درجه کلوین و فشار $0/61$ کیلو پاسکال است درحالی‌که این مقادیر برای دی‌اکسید کربن به ترتیب برابر $216/55$ درجه کلوین و فشار 517 کیلو پاسکال است [۶۹]. نقطه سه‌گانه و سیال فوق بحرانی ازجمله مفاهیم مؤثر و کاربردی در روش‌های خشک‌سازی آئروژل‌ها هستند. در ادامه به تشریح انواع روش‌های خشک‌سازی مورد استفاده در فرآیند ساخت آئروژل‌ها پرداخته شده است.

¹ Critical point

خشک‌سازی به روش فوق بحرانی

این روش بر مبنای مفهوم سیال فوق بحرانی استوار است. به‌طوری‌که ژل در شرایطی قرار داده می‌شود که مایع درون ساختار ژل، در دما و فشاری بالاتر از نقطه بحرانی قرار بگیرد. در این حالت مرز بین دو فاز گاز و مایع از بین می‌رود که نتیجه آن از بین رفتن تنش‌های کششی در سطح است. خشک‌سازی فوق بحرانی به دو صورت خشک‌سازی فوق بحرانی در دمای بالا (HTSCD)^۱ و خشک‌سازی فوق بحرانی در دمای پایین (LTSCD)^۲ انجام می‌شود [۴].

روش HTSCD اولین بار توسط کیستلر بکار گرفته شد و درواقع اولین روش برای ساخت آئروژل‌ها بشمار می‌آید [۱]. در این روش ژل مرطوب به همراه مقدار کافی از حلال (مانند متانول) درون اتوکلاو^۳ قرار گرفته و دمای آن به‌تدریج افزایش می‌یابد که در نتیجه آن فشار در محیط اتوکلاو نیز افزایش می‌یابد. پس از تنظیم فشار و دما در نقطه‌ای بالاتر از نقطه بحرانی مایع حلال، ژل مرطوب در یک بازه زمانی معین تحت آن شرایط باقی مانده و سپس با تهویه سیال از محیط اتوکلاو و ثابت نگه داشتن دما، فشار تا رسیدن به فشار محیطی کاهش می‌یابد؛ و در نهایت پس از رسیدن به فشار محیطی در گام بعد دمای دستگاه به‌تدریج تا رسیدن به دمای محیط کاهش می‌یابد [۴].

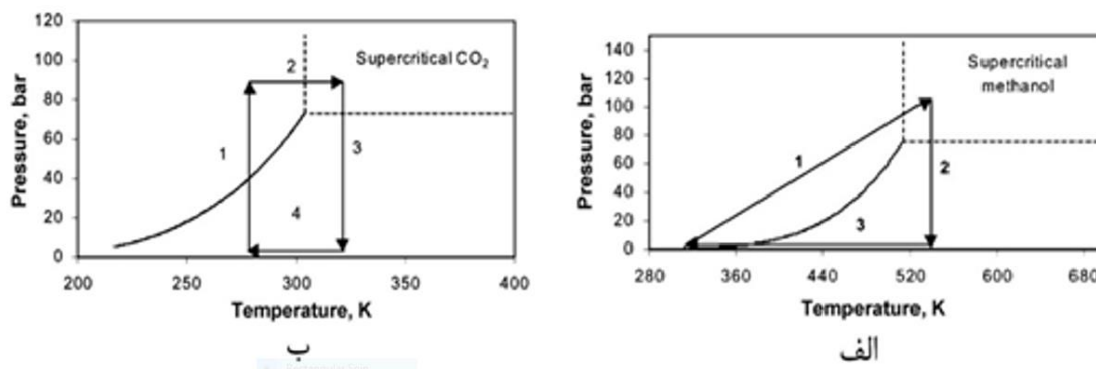
روش LTSCD برای نخستین بار در سال ۱۹۸۵ توسط تواری و همکاران معرفی گردید [۷۰]. در این روش حلال درون ژل (معمولاً الکل) با مایعی که دارای نقطه بحرانی در نزدیکی دمای محیط است جایگزین می‌گردد. دی‌اکسید کربن مایع پرکاربردترین و پراستفاده‌ترین ماده در این روش است. مراحل اجرای این روش بدین صورت است که: در ابتدا ژل مرطوب با مقدار اضافی از حلال (مانند اتانول) درون اتوکلاو قرار می‌گیرد و سپس دی‌اکسید کربن مایع در شرایط دمایی بین ۴ تا ۱۰ درجه سانتی‌گراد به درون دستگاه تزریق می‌گردد. تزریق تا رسیدن به فشار ۱۰۰ بار (برابر با ۱۰ مگا پاسکال) ادامه پیدا می‌کند و پس از آن شیر خروجی باز می‌شود تا حلال از محیط خارج شده و

¹ High Temperature Supercritical Drying

² Low Temperature Supercritical Drying

³ Autoclave

دی اکسید کربن مایع جایگزین آن گردد. با تکمیل فرآیند جایگزینی حلال، تزریق دی اکسید کربن مایع متوقف می شود. در این هنگام با تثبیت فشار محیط در نقطه ۱۰۰ بار، دمای اتوکلاو تا میزان ۴۰ درجه سانتی گراد که بالاتر از دمای بحرانی دی اکسید کربن است (دمای نقطه بحرانی برای دی اکسید کربن مایع برابر ۳۱ درجه سانتی گراد است)، افزایش می یابد. در ادامه پس از اطمینان از قرار گرفتن دی اکسید کربن در شرایط سیال فوق بحرانی، فشار دستگاه به تدریج تا رسیدن به فشار محیطی کاهش می یابد و در انتها با سرد شدن دستگاه و رسیدن به دمای محیطی فرآیند خشک سازی تکمیل می شود. در روش HTSCD با افزایش دمایی تا حدود ۲۵۰ درجه سانتی گراد مواجه هستیم که احتمال احتراق و انفجار را افزایش می دهد. از این رو مزیت روش LTSCD نسبت به HTSCD را می توان در کاهش خطرات ناشی از افزایش دما دانست [۴]. شکل ۲-۸ روند انجام خشک سازی به دو روش HTSCD و LTSCD را نشان می دهد.



شکل ۲-۸. طرحواره روند انجام خشک سازی جهت سنتر آئروژل، (الف) HTSCD، (ب) LTSCD [۴]

خشک سازی به روش انجمادی

در این روش نخست ژل مرطوب در معرض کاهش دما قرار می گیرد. این عمل باعث یخ زدگی حلال درون ژل می گردد. سپس با کاهش فشار و ایجاد خلأ در دستگاه، مایع یخ زده درون ژل دچار فرآیند تصعید شده و از محیط ژل خارج می شود. در واقع در این روش حلال درون محیط ژل به نقطه ای پایین تر از نقطه سه گانه روی نمودار فازی (شکل ۲-۸ مشاهده شود) هدایت شده و شرایط را برای امکان تصعید شدن، فراهم می کند. با کمک این تکنیک از ایجاد تنش های کششی در سطح شبکه

جامد ژل جلوگیری شده و در عمل، تخریب این ساختار صورت نمی‌پذیرد. از آنجا که مطلوب است حلال انتخاب شده برای شرکت در این روش خشک‌سازی دارای ضریب انبساط پایین و درعین‌حال فشار تصعید بالا باشد (تا بتوان در دما و فشار نزدیک‌تری به شرایط محیطی فرآیند را انجام داد)، بنابراین فرآیند تبادل حلال و زمان پیرسازی در این روش طولانی گردیده است؛ هرچند که خود فرآیند خشک‌سازی نیز زمان‌بر بوده و حداقل بین یک تا دو روز زمان می‌برد. به هر جهت در حال حاضر روش خشک‌سازی انجمادی را می‌توان یکی از متداول‌ترین روش‌های خشک‌سازی نسبت به سایر روش‌ها دانست. به‌طوری‌که مقالات و تحقیقات ارائه شده پیرامون مبحث ساخت آئروژل‌ها، بیشتر از این روش در مرحله خشک‌سازی استفاده کرده‌اند [۲۱، ۳۳]. در برخی مقالات از اصطلاح کرایوژل^۱ برای معرفی آئروژل‌های ساخته شده با این روش استفاده شده است. دستگاهی که در این روش مورد استفاده قرار می‌گیرد لیوفیلایزر^۲ نام دارد که امکان ایجاد شرایط دمایی و خلأ موردنظر را فراهم می‌کند [۷۱].

خشک‌سازی در فشار محیطی

روش خشک‌سازی در فشار محیطی، روشی ارزان، امن و دوست‌دار محیط‌زیست بشمار می‌آید که امکان ساخت آئروژل‌ها در مقیاس صنعتی را فراهم می‌کند. از این‌رو توجهات در زمینه امکان خشک‌سازی با این روش رو به افزایش بوده که آینده مناسبی را برای آن قابل پیش‌بینی کرده است. هدف اصلی در این روش نیز غلبه بر تنش‌های کششی در سطح ژل و دستیابی به آئروژل است. این روش برخلاف دو روش پیشین از یک دستورالعمل مشخص پیروی نکرده و بسته به نوع آئروژل و مواد اولیه سازنده آن می‌تواند فرآیندها و تکنیک‌های متفاوتی را در بر بگیرد. به‌عنوان مثال می‌توان با اعمال گروه‌های عاملی غیر قطبی در سطح شبکه جامد ژل، با تخریب و چروکیدگی ناشی از تنش‌های کششی در این ساختار، مقابله کرد و یا به کمک تعویض حلال موجود در ساختار ژل با ماده‌ای که

¹ Cryogel

² lyophilizer

کشش‌های سطحی کمتری ایجاد می‌کند، می‌توان از ایجاد تنش‌های کششی جلوگیری کرد [۵]. برای معرفی آئروژل‌های ساخته شده به روش محیطی از اصطلاح زیروژل^۱ نیز استفاده می‌شود [۷۱]. در سال‌های اخیر تحقیقات متعددی در زمینه روش خشک‌سازی در فشار محیطی ارائه شده است که در ادامه به گوشه‌ای از این تحقیقات اشاره شده است.

کائو^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۵ موفق به ساخت آئروژل آلومینا تحت شرایط محیطی شدند. آن‌ها جهت استحکام‌بخشی به ساخته خود از کانی آتاپولژیت^۳ در ترکیب آئروژل استفاده کردند. این کانی به واسطه ساختار رشته‌ای و حلقه‌ای چندلایه^۴ توانست استحکام لازم در مقابل تنش‌های کشش سطحی را ایجاد کند که در نتیجه پس از تبخیر حلال تحت فشار محیطی، آئروژل با ساختاری یکپارچه و بدون چروکیدگی شکل گرفت [۴۸].

در سال ۲۰۱۶ نیز تلاش‌های مارکویسیوس^۵ و همکاران منجر به ساخت آئروژل سیلیکا در فشار محیطی گردید. آن‌ها از نانو فیبرهای سلولزی با طول کمتر از ۲/۵ میلی‌متر در ترکیب سل ساخته شده از پلی‌اتوکسی‌دی‌سیلوکسان^۶ استفاده کردند و در نتیجه توانستند به واسطه حضور این نانو فیبرهای مقاوم و انعطاف‌پذیر ساختار یکپارچه آئروژل کامپوزیتی سیلیکا را در فرآیند خشک‌سازی تحت فشار محیطی حفظ کنند. آن‌ها در تحقیق خود، دو روش خشک‌سازی فوق بحرانی و فشار محیطی را با یکدیگر مقایسه کردند که نتایج تفاوت چندانی را در ویژگی‌های آئروژل‌های ساخته شده با دو این روش نشان نداد. به عنوان مثال در حالتی که غلظت نانو فیبرهای سلولزی در آئروژل ۱۰ درصد بود، چگالی آئروژل‌های به دست آمده از روش فوق بحرانی و فشار محیطی به ترتیب برابر ۱۰۵ و ۱۱۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب به دست آمد و در حالتی که غلظت سلولز به ۲۰ درصد افزایش یافت

^۱ Xerogel

^۲ Cao

^۳ Attapulgate

^۴ layered-chain

^۵ Markevicius

^۶ Polyethoxydisiloxane

چگالی آئروژل با استفاده از این دو روش به ترتیب برابر با ۱۱۷ و ۱۱۸ گرم بر سانتی‌مترمکعب، به دست آمد [۷۲].

ژنگ و همکاران در سال ۲۰۱۷ موفق شدند آئروژل ترکیبی گرافن/سلولز را در فشار محیطی بسازند. مراحل کار آن‌ها تماماً در فشار محیطی و در بازه دمایی بین منفی ۱۵ درجه سانتی‌گراد تا ۹۵ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت که نتیجه کار آن‌ها ساخت آئروژلی با تخلخل بیش از ۹۹/۵ درصد و چگالی ۱۰ میلی‌گرم بر سانتی‌مترمکعب شده است. در قسمت ۲-۹ (کربن و آئروژل‌های کربنی) به‌طور کامل فرآیند انجام تحقیق ژنگ و همکاران تشریح می‌شود [۲۲].

به‌عنوان مثالی دیگر در این زمینه می‌توان به تلاش لی^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۷ اشاره کرد. آن‌ها از کاغذ (به‌عنوان منبع سلولز) برای ماده اولیه ساخت آئروژل استفاده کردند و پس از تهیه پالپ کاغذ و افزودن سدیم کلریت^۲ به‌عنوان ماده اکسیدکننده، ژل حاوی میکرو فیبرهای سلولزی را در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد درون آون خشک کردند که به ساخت آئروژلی بر پایه‌ی میکرو فیبرهای سلولزی منجر شد. سپس آئروژل ساخته شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و تحت اتمسفر نیتروژن حرارت داده شد تا درنهایت آئروژل کربنی موردنظر به دست آید. آن‌ها مقدار چگالی آئروژل کربنی ساخته شده را در حدود ۲۳/۶ میلی‌گرم بر سانتی‌مترمکعب گزارش کردند [۷۳].

مقایسه روش‌های خشک‌سازی آئروژل

تنوع در مواد اولیه سازنده آئروژل‌ها، مراحل ساخت، فرآیندها و واکنش‌های متفاوت مقایسه مستقیم بین روش‌های خشک‌سازی را دشوار می‌کند. به‌هرحال استفاده از روش خشک‌سازی فوق بحرانی در دمای بالا می‌تواند خطر احتراق و انفجار را به همراه داشته باشد چراکه در این روش حلال‌ها در محیطی با فشار و دمایی بالا قرار می‌گیرند، خصوصاً در حالتی که حلال‌های آلی مورد استفاده قرار گیرد، امکان آتش گرفتن این مواد دور از انتظار نیست. همچنین فراهم کردن شرایط دما و فشار بالا

¹ Li

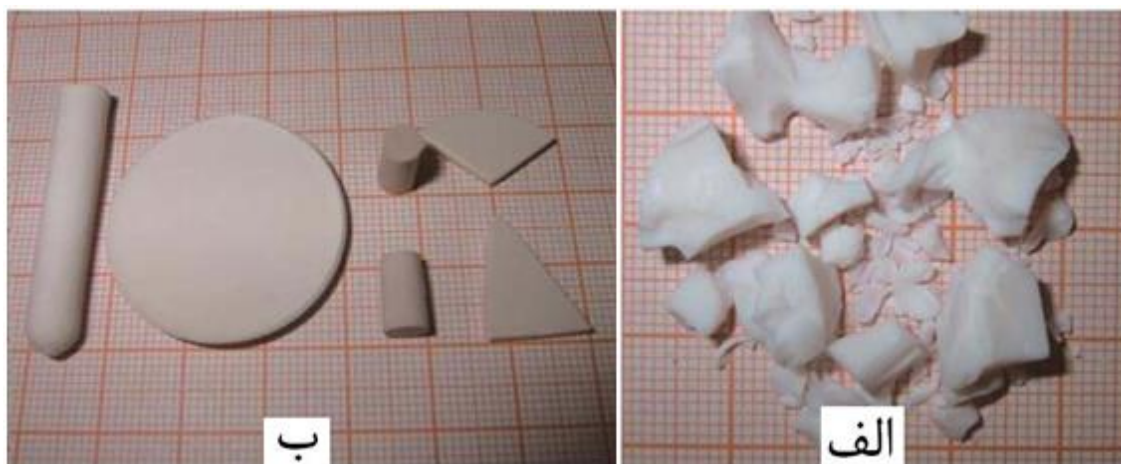
² Sodium chlorite

نیازمند تجهیزات پیشرفته، گران قیمت و پرمصرف است. بعلاوه حضور در دمای بالا می تواند واکنش هایی را فعال کند که بر سطح آئروژل نهایی تأثیرگذار باشد (به عنوان مثال باعث آب گریز شدن سطح آئروژل گردد) [۴].

هرچند روش خشک سازی فوق بحرانی در دمای پایین خطر احتراق و آتش سوزی را کاهش می دهد اما همچنان نیاز به تجهیزات تأمین کننده فشارهای بالا احساس می شود؛ که مستلزم مصرف انرژی و دسترسی به تجهیزات پیشرفته است. درعین حال مصرف مقدار زیاد حلال و دی اکسید کربن مایع در کنار زمان بر بودن این فرآیند از جمله دیگر معایب این روش بشمار می آید.

اگرچه روش خشک سازی انجمادی از جمله متداول ترین روش های خشک سازی مورد استفاده است؛ اما با این وجود این روش نیز نیازمند تجهیزاتی است که بتوانند دماهای بسیار پایین (پایین تر از منفی ۵۰ درجه سانتی گراد) را در شرایطی نزدیک به محیط خلأ فراهم کنند و این امر نیز در نوع خود نیازمند تجهیزات ویژه ای است که البته گران قیمت و پرمصرف هستند. از دیگر معایب این روش می توان به زمان بر بودن آن اشاره کرد. بعلاوه احتمال تخریب بخشی از ساختار شبکه جامد ژل به واسطه بلوری شدن حلال یخ زده درون حفرات آئروژل از دیگر محدودیت های این روش است [۴۸، ۷۳].

روش خشک سازی در فشار محیطی هرچند روشی ارزان قیمت و کم خطر (به نسبت سایر روش ها) است که امکان ساخت آئروژل ها در مقیاس صنعتی را فراهم می کند؛ اما با توجه به ماهیت خاص این روش می تواند در ساخت برخی از آئروژل ها محدودیت هایی داشته باشد. به عنوان مثال در ساخت آئروژل های معدنی مانند سیلیکا و آلومینا اگر از افزودنی های استحکام بخش استفاده نگردد، خشک سازی تحت این شرایط باعث خرد شدن آئروژل شده و اصطلاحاً آئروژلی یکپارچه را به دست نمی دهد [۴۸]. شکل ۲-۹ تفاوت بین آئروژل آلومینای خالص و آئروژل آلومینای ترکیبی با آتاپولزیت، به دست آمده با روش خشک سازی در فشار محیطی را نشان می دهد؛ که به وضوح خردشدگی آئروژل خالص در برابر یکپارچگی کامل آئروژل ترکیبی قابل مشاهده است.



شکل ۲-۹. ساخت آئروژل به روش خشک‌سازی در فشار محیطی، (الف) آلومینا خالص، (ب) ترکیب آلومینا/آتاپولزیت [۴۸]

۲-۸ سلولز و آئروژل سلولزی

سلولز را می‌توان فراوان‌ترین پلیمر و رایج‌ترین ترکیب آلی در زمین دانست. مقدار تولید سالانه این پلیمر طبیعی توسط گیاهان معادل 10^{12} تن است. سهم این ترکیب در ساختار گیاهان و چوب به ترتیب برابر ۳۳ و ۵۰ درصد است؛ در حالی که مقدار ۹۰ درصد از ساختار پنبه را سلولز تشکیل داده است. یکی از مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین کاربردهای سلولز ساخت کاغذ و مقوا است که مقدار مصرفی در حدود 10^8 تن در سال را شامل می‌شود، این در حالی است که سهم سایر مصارف سلولز در سال حدود 4×10^6 تن در سال است [۱۰]. این پلیمر آلی با فرمول شیمیایی $(C_6H_{10}O_5)_n$ دارای یک ساختار پلیمری خطی و نسبتاً صلب است که از پیوند بین واحدهای گلوکز شکل گرفته است. برای تشکیل سلولز چند صد تا چند ده هزار مولکول گلوکز (بسته به منشأ سلولز و نحو استخراج آن) با پیوند گلیکوزیدیک بتا ۱ به ۴^۱ به هم متصل شده که مولکولی کاملاً خطی و بدون انشعاب را تشکیل می‌دهند. علت خطی شدن ساختار سلولز علاوه بر اتصال ایجاد شده بین دو مولکول مجاور از طریق پیوند کووالانسی اکسیژن بین C_1 و C_4 ، به پیوند هیدروژنی درون زنجیره‌ای گروه‌های هیدروکسید و اکسیژن نیز مرتبط می‌گردد. این پیوند هیدروژنی ساختار خطی مولکول‌های سلولز را تثبیت می‌کند.

^۱ β -1,4-glycosidic bond

در طی فرآیند سنتز زیستی به علت حضور نیروهای واندروالسی و همچنین پیوند هیدروژنی گروه‌های هیدروکسید و اکسیژن در بین دو زنجیره مولکولی مجاور، انباشتی موازی از مولکول‌های سلولز ایجاد شده که اصطلاحاً فیبر اولیه را شکل می‌دهند. با قرارگیری این فیبرهای اولیه در کنار هم میکرو فیبرهایی با قطری بین ۵ تا ۵۰ نانومتر و طول چندین میکرونی ایجاد می‌شود. پیوندهای هیدروژنی درون و بین زنجیره‌ای در ساختار شبکه‌ای سلولز باعث شده است که سلولز پلیمری نسبتاً پایدار و دارای سختی محوری بالا باشد. درواقع این ساختارهای پلیمری با سختی محوری بالا سنگ بنای ساختارهای مستحکم و انعطاف‌پذیر در درختان، گیاهان، جلبک‌ها و ... را تشکیل می‌دهند. فیبرهای سلولزی بسته به نحوه قرارگیری زنجیره‌های سلولزی در کنار یکدیگر به دو ناحیه آمورف و بلوری^۱ تفکیک می‌شوند. در ناحیه بلوری زنجیره‌های سلولزی با آرایشی بسیار منظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند، حال آنکه در ناحیه آمورف این زنجیره‌ها با بی‌نظمی در کنار هم قرار گرفته‌اند [۸]. در شکل ۲-۱۰ ساختار مولکولی سلولز و آرایش بلوری و آمورف آن‌ها نشان داده شده است.

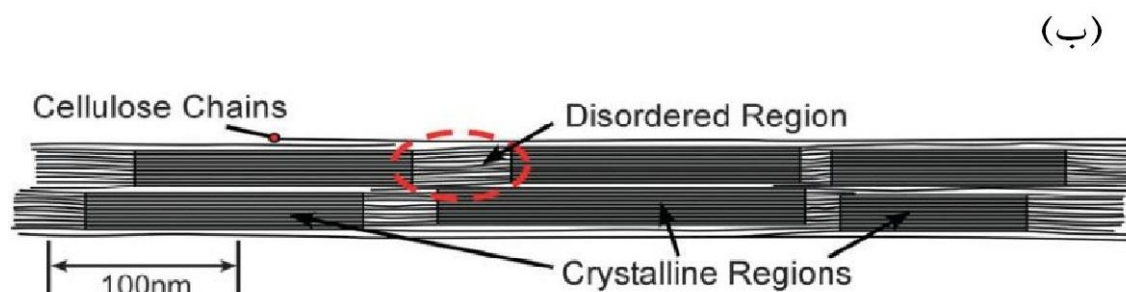
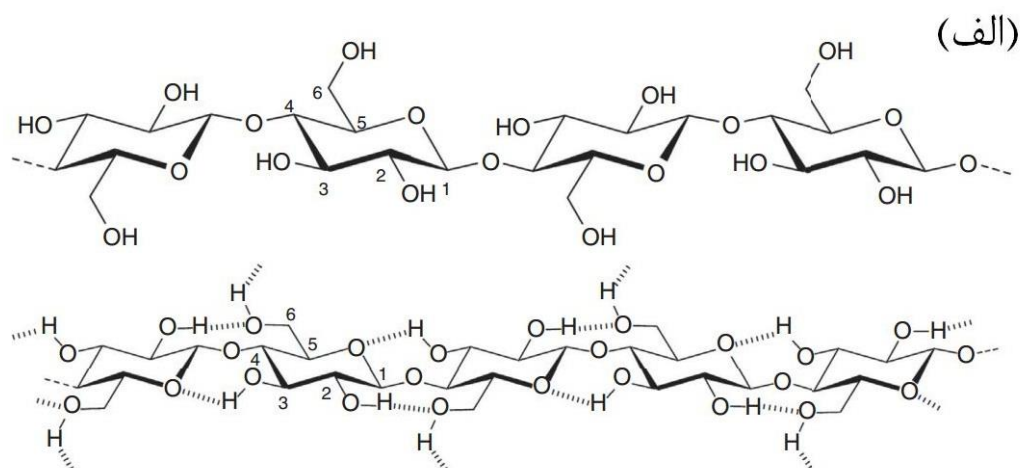
سلولز به‌عنوان یک ساختار پلیمر طبیعی با خصوصیتی مانند استحکام و انعطاف‌پذیری می‌تواند گزینه مطلوبی در جهت ساخت آئروژل‌ها مطرح باشد. ازاین‌رو در سال‌های ابتدایی دهه ۲۰۰۰ میلادی ساخت آئروژل‌های سلولزی به‌تدریج موردتوجه قرار گرفتند.

ساخت ژل سلولز به‌عنوان پیش ماده ساخت آئروژل عمدتاً با استفاده از فرآیند انحلال و احیا سلولز در محیط آب یا حلال آلی انجام می‌شود. هرچند تحقیقات و تلاش‌هایی در زمینه استفاده از میکرو فیبرها (MFC)^۲ و نانو بلورهای (CNC)^۳ سلولزی به‌عنوان ماده اولیه سازنده آئروژل‌ها نیز گزارش شده است.

¹ Crystalline

² Micro fibril cellulose

³ Cellulose nanocrystals



شکل ۲-۱۰. طرحواره هیدروکربن سلولز (الف) ساختار زنجیره‌ای مولکول سلولز و پیوندهای درون زنجیره‌ای [۹] (ب) نواحی آمورف و نواحی بلوری در فیبرهای سلولزی [۸]

فرآیند ساخت آئروژل از محلول‌های سلولزی را می‌توان به سه گام تقسیم‌بندی کرد. گام اول انحلال سلولز در محلول، گام دوم احیا سلولز و شکل‌گیری ژل سلولزی در محلول و گام سوم خارج‌سازی حلال از محیط است که اصطلاحاً مرحله خشک‌سازی نام دارد. تغییرات در هر کدام از گام‌های این فرآیند می‌تواند منجر به ساخت آئروژلی با خصوصیات متفاوت شود. به‌عنوان مثال چگالی آئروژل ساخته شده مستقیماً به میزان غلظت سلولز حل‌شده مربوط می‌شود و هرگونه تغییر در میزان غلظت آن می‌تواند چگالی متفاوتی را به دست دهد. یکی از نقاط ضعف در این فرآیند در گام دوم و در مرحله احیا سلولز رخ می‌دهد، به‌طوری‌که ساختار بلورهای سلولزی شکل‌گرفته در این مرحله (بلورهای سلولزی نوع II) نسبت به ساختار بلوری سلولز قبل از انحلال (بلورهای سلولزی نوع I) تغییر

کرده و ویژگی‌های مکانیکی پایین‌تری را نشان می‌دهد. چگالی آئروژل‌های ساخته شده از محلول‌های سلولزی بازه‌ای بین ۰/۰۱ تا ۰/۲۶ گرم بر سانتی‌مترمکعب را شامل می‌شود [۸]. فارغ از ماده اولیه سازنده، آئروژل‌های سلولزی، گروهی متنوع، گسترده و بزرگ از آئروژل‌ها را تشکیل می‌دهند. در ادامه سعی شده است که به برخی از تحقیقات و تلاش‌های انجام‌گرفته پیرامون ساخت و خصوصیات این دسته از آئروژل‌ها در طی سال‌های اخیر اشاره شود.

جین^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۴ از طریق انحلال سلولز در محلول کلسیم تیوسیانات^۲ و با روش خشک‌سازی انجمادی موفق به ساخت آئروژل سلولزی با چگالی ۰/۰۲ گرم بر سانتی‌مترمکعب شدند [۷۴].

هَپفِنر^۳ و همکاران در سال ۲۰۰۸ با روشی مشابه اقدام به ساخت آئروژل از محلول سلولز کردند و تنها تفاوت کار آن‌ها در خشک‌سازی به روش فوق بحرانی به کمک دی‌اکسید کربن بود. آن‌ها مقدار چگالی آئروژل ساخت خود را حدود ۰/۰۱ گرم بر سانتی‌مترمکعب گزارش دادند. کاهش پنجاه درصدی مقدار چگالی آئروژل‌ها به‌وضوح تأثیر نحوه خشک‌سازی بر ویژگی‌های آئروژل ساخته شده را نشان می‌دهد [۷۵].

مجموعه تحقیقات کای^۴ و همکاران در سال‌های ۲۰۰۶ تا ۲۰۰۸ باعث معرفی محلول اوره/هیدروکسید سدیم و اوره/هیدروکسید لیتیم به‌عنوان حلال سلولز گردید. آن‌ها از اسیدهای محلول در آب یا اتانول در مرحله احیا سلولز استفاده کردند [۷۶-۷۸]. پس از معرفی این روش، استفاده از محلول اوره/هیدروکسید سدیم در فرآیند ساخت آئروژل‌های سلولزی توسط بسیاری از دیگر محققین مورد استفاده قرار گرفت.

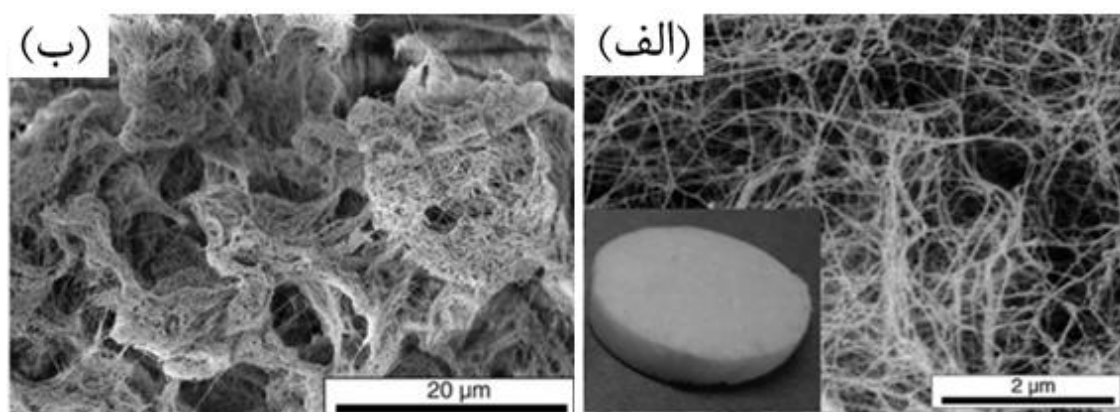
¹ Jin

² Calcium thiocyanate

³ Hoepfner

⁴ Cai

ساخت آئروژل از میکرو فیبرهای سلولزی از تنوع و گستردگی تحقیقاتی کمتری برخوردار است، به طوری که اولین گزارش از این مورد را در سال ۲۰۰۸ پاکو^۱ و همکاران ارائه دادند. آن‌ها با کمک روش خشک‌سازی انجمادی اقدام به ساخت آئروژل سلولزی از میکرو فیبرهای سلولزی کردند. تصویر SEM از آئروژل ساخته شده، حفراتی درون صفحه‌ای با مقیاس نانو و حفراتی با مقیاس میکرو در بین صفحات میکرو فیبر را مشخص می‌کند که در واقع نشان از ساختار سلسله مراتبی^۲ حفرات این ماده متخلخل است. شکل ۲-۱۱ تصویر SEM آئروژل سلولزی ساخته شده توسط پاکو و همکاران را نشان می‌دهد [۷۹].



شکل ۲-۱۱. تصویر SEM از ساختار حفرات آئروژل ساخته شده توسط پاکو و همکاران، (الف) ساختار نانو حفرات درون صفحات میکرو فیبرها سلولزی، (ب) ساختار میکرو حفرات مابین میکرو فیبرهای سلولزی [۷۹]

استفاده از نانو بلورهای سلولزی به عنوان ساختار اصلی سازنده آئروژل‌ها به ندرت گزارش شده است. این ذرات اغلب به عنوان چارچوب تقویت کننده ساختارهای پلیمری مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به عنوان نمونه‌ای از آئروژل ساخته شده با نانو بلورهای سلولزی، هس^۳ و تیلمن^۴ در سال ۲۰۱۰ ساخت آئروژل سلولزی با چگالی بین ۰/۰۷۸ تا ۰/۱۵۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب را گزارش دادند. آن‌ها از نانو بلورهای سلولزی به دست آمده از پنبه در طی یک واکنش هیدرولیز اسیدی استفاده کردند [۸۰].

¹ Paakko

² Hierarchical

³ Heath

⁴ Thielemans

چنگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۷ با استفاده از پنبه و فیبرهای سلولزی و با کمک پلی آمید-اپیکلروهیدرین^۲ به عنوان یک افزودنی استحکام بخش، ساخت آئروژل ترکیبی پنبه/سلولز را گزارش کردند. آن‌ها همچنین با استفاده از متیل‌تری‌متوکسیلان^۳ و به روش رسوب شیمیایی فاز بخار^۴ توانستند سطح آئروژل را سیلانیزه^۵ و در نتیجه آب‌گریز کنند [۶۲].

در تحقیقی دیگر سانگ^۶ و همکاران در سال ۲۰۱۷ در اقدامی هوشمندانه توانستند با کمک فراوری شیمیایی قطعات چوب درخت بالسا^۷ (به منظور خارج کردن لیگنین^۸ و سایر ترکیبات غیر سلولزی از ساختار) و بدون تغییر در ساختار اسکلتی آن، به یک آئروژل سلولزی کاملاً انعطاف‌پذیر و سبک (چگالی ۵۵ میلی گرم بر سانتی‌مترمکعب) دست یابند. آئروژل ساخته شده توسط آن‌ها با اعمال فشاری در حدود ۵ مگا پاسکال تنها ۴۰ درصد کرنش را از خود نشان داد که نشان از مقاومت فشاری بالای آئروژل دارد. پس از چندین بار تکرار آزمایش تنش - کرنش و اعمال کرنش ۴۰ درصدی، بازگشت‌پذیری آئروژل نسبت به حالت اولیه تغییر اندکی را از خود نشان داد. این رفتار بسیار مناسب آئروژل در مقابل تنش‌های فشاری اعمال شده، بی‌شک مرتبط با آرایش طبقه‌ای و منظمی است که از ساختار چوب بالسا وام گرفته است. بعلاوه این ساختار منحصربه‌فرد ضریب هدایت گرمایی آئروژل را به شدت کاهش داده و استفاده از آن به عنوان یک عایق گرمایی را امکان‌پذیر کرده است [۸۱].

هیرو^۹ و همکاران در سال ۲۰۱۸ به ساخت یک آئروژل ترکیبی از هیدروکسی اتیل سلولز^{۱۰} به همراه آلومینا مبادرت کردند. درواقع حاصل کار آن‌ها ساخت یک آئروژل هیبریدی آلی/معدنی را نشان می‌دهد. نتایج حاصل شده معلوم کرد که افزایش نسبت هیدروکسی اتیل سلولز در ترکیب باعث

¹ Cheng

² Polyamide-epichlorohydrin

³ Methyltrimethoxysilane

⁴ Chemical Vapor Deposition (CVD)

⁵ Silanization

⁶ Song

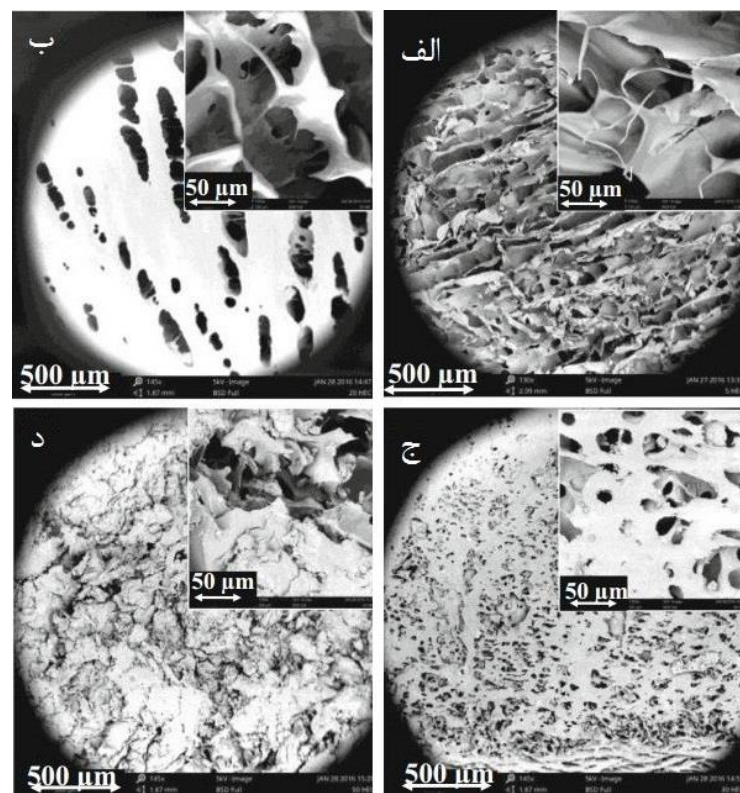
⁷ Balsa

⁸ lignin

⁹ Herrero

¹⁰ Hydroxyethyl cellulose

افزایش مدول یانگ آئروژل (از ۰/۱۴ به ۰/۲ مگا پاسکال برای نسبت ۵ تا ۵۰ درصدی هیدروکسی اتیل سلولز) گردیده است، هرچند این اتفاق با افزایش چگالی (از ۱۰۶ به ۴۹۷ گرم بر لیتر برای نسبت ۵ تا ۵۰ درصدی هیدروکسی اتیل سلولز) و کاهش حجم کل حفرات (از حجم ۸/۵ تا ۱/۴ سانتی متر مکعب جیوه معادل حجم حفرات در هر گرم به ترتیب برای نسبت ۵ و ۵۰ درصدی هیدروکسی اتیل سلولز) همراه بوده است [۸۱]. در شکل ۲-۱۲ تأثیر نسبت‌های مختلف هیدروکسی اتیل سلولز بر ساختار آئروژل به کمک میکروسکوپ الکترونی نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۲. تصویر SEM نمونه‌های سنتز شده با نسبت‌های مختلف هیدروکسی اتیل سلولز، (الف) ۵ درصد، (ب) ۲۰ درصد، (ج) ۳۰ درصد، (د) ۵۰ درصد [۸۱]

۲-۹ کربن و آئروژل کربنی

کربن مشتق شده از کلمه یونانی کربو^۱ به معنی زغال سنگ است. کربن، عنصری چهار ظرفیتی و غیرفلزی با جرم اتمی ۱۲ گرم بر مول است که در گروه ۱۴ جدول تناوبی عناصر قرار دارد (گروه ۱۴

^۱ Carbo

جدول تناوبی به گروه کربن نیز شناخته می‌شود). این عنصر پانزدهمین عنصر فراوان در سطح زمین و در کنار هلیوم، هیدروژن و اکسیژن از فراوان‌ترین عناصر جهان هستی بشمار می‌آید. در بدن انسان نیز کربن پس از اکسیژن، دومین عنصر فراوان بشمار می‌آید (حدود ۲۰ درصد). فراوانی کربن در گستره وسیع و متنوعی از ترکیبات آلی (حدود ۲۰ میلیون ترکیب شناخته‌شده) به همراه ویژگی منحصر به فرد این عنصر در شکل‌دهی پلیمرها در دماهای معمولی سطح زمین باعث شده است این عنصر از پرکاربردترین عناصر روی زمین باشد [۱۳].

نحوه قرارگیری اتم‌های کربن در کنار یکدیگر و چگونگی پیوندهای برقرارشده بین این اتم‌ها می‌تواند ساختارهای متفاوتی از کربن را به دست دهد. این ساختارهای متفاوت با یک منشأ را آلتروپ‌های آن عنصر می‌نامند. از جمله اولین و مهم‌ترین آلتروپ‌های شناخته‌شده کربن، الماس و گرافیت است. نحوه آرایش اتمی متفاوت باعث می‌شود آلتروپ‌ها ویژگی‌هایی شیمیایی و فیزیکی متفاوت و گهگاه کاملاً مخالف هم را داشته باشند. به عنوان مثال گرافیت به عنوان یک آلتروپ کربنی، جامدی سیاه‌رنگ و بسیار نرم است در حالی که الماس به عنوان یکی دیگر از آلتروپ‌های کربن، ساختاری بسیار سخت (یکی از سخت‌ترین مواد شناخته‌شده تاکنون) و درعین حال شفاف دارد. سال ۱۹۸۵ میلادی فولرن^۱ به عنوان یک آلتروپ کربنی جدید توسط ریچارد اسمالی^۲ و همکاران معرفی شد. فولرن به عنوان یک آلتروپ کربنی دارای انواع مختلفی است که می‌توانند ساختارهایی کروی، بیضی‌گون و یا استوانه‌ای شکل داشته باشد. شناخته‌شده‌ترین گونه از فولرن‌ها، کربن ۶۰ (C₆₀) است که به عنوان فولرن باکمینستر^۳ نیز شناخته می‌شود. این آلتروپ با مدول حجمی ۶۶۸ گیگا پاسکال دارای استحکامی بالاتر از فولاد و الماس (به ترتیب دارای مدول حجمی ۱۶۰ و ۴۴۲ گیگا پاسکال) است. نانولوله‌های کربنی (CNTs)^۴ با ساختارهایی استوانه‌ای شکل، یکی دیگر از شناخته‌شده‌ترین فولرن‌ها هستند.

^۱ Fullerene

^۲ Richard Smalley

^۳ Buckminsterfullerene

^۴ Carbon NanoTubes

کشف و شناخت نانولوله‌های کربنی به صورت اتفاقی توسط محقق ژاپنی به نام سومیو ایجیما^۱ اتفاق افتاد. این کشف باعث هدایت بسیاری از تحقیقات به سمت موضوع نانو ساختارهای کربنی شد. آرایش پیچوار^۲ اتم‌های کربن در قالب ساختارهای لانه زنبوری باعث شکل‌گیری این نانولوله‌ها می‌شود. به بیان دیگر می‌توان گفت نانولوله‌های کربنی از لوله کردن ورقه‌های گرافن شکل می‌گیرد. این نانولوله‌ها می‌توانند به دو صورت تک لایه یا چندلایه ساخته شوند که هر کدام ویژگی‌های متفاوتی را نشان می‌دهند [۱۳].

کربن آمورف (a-C)^۳ دسته دیگری از آلتروپ‌های کربن است که ساختاری غیر بلوری و نامنظم دارد. به طور کلی می‌توان گفت هر شکل و ساختاری از کربن خالص که در آن اتم‌های کربن به صورتی غیر بلوری و نامنظم در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند را می‌توان در مجموعه این آلتروپ از کربن قرار داد. زغال سنگ، زغال چوب، دوده، گُک و به طور کلی هرگونه محصول کربنی ناشی از احتراق ناقص (اصطلاحاً کربنیزه کردن) را می‌توان در زمره کربن آمورف قرارداد [۸۲].

همان‌طور که در قبل نیز اشاره شد، پکالا و همکاران با کمک فرآیند پیرولیز در دمای ۱۳۲۳ درجه کلورین و فشار محیطی موفق به ساخت اولین آئروژل کربنی از آئروژل RF شدند [۳۷]. در سال ۱۹۹۶ هانزوا^۴ و همکاران اولین آئروژل مبتنی بر کربن فعال را ساختند. درواقع آن‌ها پس از ساخت آئروژل کربنی با همان روش ارائه شده توسط پکالا، در یک فرآیند تکمیلی این آئروژل کربنی را تبدیل به آئروژل کربن فعال کردند. بدین منظور آن‌ها آئروژل کربنی را به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۱۱۷۳ درجه کلورین تحت اتمسفر گاز دی‌اکسید کربن حرارت دادند [۸۳]. در سال ۲۰۱۱ پازاسکی^۵ و همکاران آئروژل کربنی به دست آمده از آئروژل RF را تحت فشار و دمای بسیار بالایی قرار دادند و با

¹ Sumio Iijima

² Helicoidal

³ Amorphous Carbon

⁴ Hanzawa

⁵ Pauzauskie

بلورینه کردن ساختار آمورف آئروژل کربنی اصطلاحاً آئروژل الماسی ساختند. آن‌ها از دستگاه^۱ DAC برای انجام این کار استفاده کردند [۸۴].

به‌طور کلی می‌توان گفت یکی از رایج‌ترین و متداول‌ترین روش‌های ساخت آئروژل‌های کربنی استفاده از قرار دادن آئروژل‌های آلی تحت فرآیند پیرولیز است که عموماً ساختار آئروژل حاصل به‌صورت آلتروپ کربن آمورف ظاهر می‌شود. به‌عنوان مثال وو^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۴ با استفاده از گلوکز به‌عنوان ماده اولیه و با روش خشک‌سازی انجمادی نخست یک آئروژل آلی ساختند و سپس با روش پیرولیز (در کوره لوله‌ای تحت اتمسفر آرگون و در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد) موفق به ساخت آئروژل کربنی از آن شدند [۸۵]. به‌عنوان مثالی دیگر در این زمینه می‌توان به تحقیق ونگ^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۷ اشاره کرد. آن‌ها با فراوری پوسته گیاه دوریان^۴ (گیاه بومی جنوب شرقی آسیا) توسط عملیات حرارتی در اتوکلاو و خشک‌سازی به روش انجمادی و سپس پیرولیز در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن توانستند به آئروژل کربنی دست پیدا کنند [۸۶].

گرافن به‌عنوان یکی دیگر از آلتروپ‌های کربن در ساخت آئروژل‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. به این آلتروپ کربنی و آئروژل‌های ساخته شده از آن به تفصیل در بخش ۲-۱۲ پرداخته شده است. ساخت آئروژل کربنی با استفاده از نانولوله‌های کربنی به‌عنوان یکی دیگر از آلتروپ‌های کربن نیز مورد توجه است که برای اولین بار توسط براینینگ^۵ و همکاران در سال ۲۰۰۷ ساخته شد. آن‌ها در ابتدا با استفاده از سورفاکتانت^۶ نانولوله‌های کربنی را در محیط محلول تثبیت کردند و پس از ژل سازی و تقویت ساختار با کمک پلی‌وینیل الکل، هیدروژل شکل‌گرفته را به روش انجمادی خشک کرده و اولین نمونه از آئروژل نانولوله کربنی را ساختند [۸۷]. تحقیقات گسترده‌ای در زمینه ساخت و کاربرد آئروژل‌های ساخته شده از نانولوله‌ای کربنی انجام شده است. به‌عنوان مواردی از این دست

¹ Diamond Anvil Cell

² Wu

³ Wang

⁴ Durian

⁵ Bryning

⁶ Surfactant

می‌توان به ساخت آئروژل از نانولوله‌های کربنی چند جداره^۱ (MWCNT) توسط زو^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۰ اشاره کرد [۸۸]. در تحقیق دیگر در سال ۲۰۱۸ حسینی^۳ و همکاران موفق به ساخت آئروژل هیبریدی نانولوله کربنی / سلولز باکتریایی شدند. نتیجه کار آن‌ها ساخت آئروژلی سبک و انعطاف‌پذیر بود که به‌عنوان حس‌گر مورد استفاده قرار گرفت [۸۹]. همچنین در سال ۲۰۱۷ ونگ^۴ و همکاران آئروژل هیبریدی نانولوله کربنی / گرافن را معرفی کردند. آن‌ها نخست با استفاده از مجموعه‌ای از فرآیندهای شیمیایی و به کمک روش خشک‌سازی انجمادی آئروژل گرافنی را ساختند، سپس با به‌کارگیری کوره لوله‌ای و تحت اتمسفر گازهای آرگون و هیدروژن (با نرخ جریان ورودی به ترتیب ۲۰۲ و ۱۴ سانتی‌مترمکعب بر دقیقه) در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه و در ادامه با اعمال اتمسفر گاز استیلن^۵ (با نرخ جریان ورودی معادل ۳۷/۳ سانتی‌مترمکعب بر دقیقه) در همان دما به مدت ۳۰ دقیقه، آئروژل هیبریدی موردنظر را ساختند [۹۰].

۲-۱۰ آئروژل نانو کامپوزیتی

با پیشرفت فناوری نانو، استفاده از نانو ذرات در ترکیب آئروژل‌ها نیز ازجمله دیگر مواردی است که در سال‌های اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است. استفاده از نانو ذرات جهت بهبود ویژگی‌های ساختاری و افزایش کاربرد آئروژل‌ها، هدف بخش عمده این تحقیقات را شامل می‌شود. در ادامه به برخی از تحقیقات انجام شده در این زمینه پرداخته می‌شود.

تحقیقات کُوک^۶ و همکاران در سال ۲۰۱۸ منتهی به ساخت آئروژل گرافنی دارای نانو ذرات پلاتین گردید؛ که به‌عنوان یک الکتروود متخلخل در سلول‌های سوختی مورد بهره‌برداری قرار گرفت [۹۱]. ونگ و همکاران نیز در سال ۲۰۱۸ موفق به ساخت آئروژل ترکیبی نانو ذرات Fe_3O_4 / گرافن شده و

¹ MultiWalled Carbon NanoTube

² Zou

³ Hosseini

⁴ Wang

⁵ Acetylene

⁶ Kwok

کاربرد آن در زمینه ذخیره‌سازی لیتیوم را بررسی کردند [۹۲]. در تحقیقی دیگر ژوو^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۵ با کمک نانو فیبرهای سلولزی موفق به ساخت آئروژل کربنی جهت استفاده در ابرخازن‌ها شدند [۹۳]. تحقیقی دیگر توسط کشی‌پور^۲ و همکاران انجام شد. آن‌ها در سال ۲۰۱۷ موفق شدند آئروژل سلولزی پوشیده شده با نانو ذرات طلا را به‌عنوان یک کاتالیزور مؤثر در فرآیند اپوکسی‌سازی استایرن، معرفی کنند [۹۴]. به‌عنوان نمونه‌ای دیگر از تحقیقات در این زمینه، می‌توان به مطالعه مارکویسیوس و همکاران در سال ۲۰۱۶ اشاره کرد. همان‌طور که در بخش معرفی روش خشک‌سازی محیطی اشاره شد آن‌ها به‌منظور ساخت آئروژل سیلیکا در فشار محیطی، از نانو فیبرهای سلولزی به‌عنوان عامل استحکام‌بخش ساختار استفاده کرده و توانستند به‌واسطه حضور این نانو فیبرها از تخریب ساختار آئروژل جلوگیری کنند [۷۲].

۲-۱۱ نانو ذرات گرافن و آئروژل گرافنی

از آنجا که در این تحقیق از نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده در ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی استفاده شده است در ادامه به معرفی این نانو ذرات و موارد استفاده آن‌ها با تفصیل بیشتری پرداخته شده است.

گرافن یکی از آلترپ‌های کربن با ساختاری دوبعدی و لانه‌زنبوری است که می‌تواند به‌صورت تک لایه یا چندلایه باشد. گرافن ساختار اصلی سازنده گرافیت است، درواقع این‌طور می‌توان گفت که گرافیت از در کنار هم قرار گرفتن صفحات گرافن تحت پیوندهایی ضعیف حاصل می‌شود. کنستانتین ناو اسلاو و آندره ژیم^۳ در دانشگاه منچستر در سال ۲۰۰۴ موفق به جداسازی گرافن تک لایه شدند. تنها دستاورد گروه تحقیقاتی دانشگاه منچستر جداسازی گرافن نبود بلکه آن‌ها به بررسی فیزیکی این مواد نیز پرداختند. آن‌ها مشاهده کردند که الکترون‌ها به‌راحتی و به‌سرعت در محیط گرافن جابجا می‌شوند که این نکته نویدبخش امکان استفاده از این ماده در صنایع الکترونیکی بود. این موفقیت جایزه نوبل

¹ Zu

² Keshipour

³ Konstantin Novoselov & Andre Geim

فیزیک در سال ۲۰۱۰ را برای آن‌ها به ارمغان آورد [۹۵]. ویژگی‌های منحصر به فرد ساختاری، فیزیکی و شیمیایی گرافن توجهات را به سمت استفاده از این ماده در زمینه‌های مختلف صنعتی جلب کرده است. تاکنون روش‌های مختلفی برای سنتز گرافن ارائه شده است که عمدتاً تحت دو رویکرد «از پایین به بالا»^۱ و «از بالا به پایین»^۲ دسته‌بندی می‌شوند. در رویکرد از پایین به بالا، گرافن از کنار هم قرارگیری اتم‌های ساده یک لایه با آرایش گرافن ایجاد می‌شود. روش ترسیب بخار شیمیایی^۳ (CVD) از جمله این روش‌هاست. رویکرد از بالا به پایین عمدتاً بر اساس لایه‌برداری گرافیت با استفاده از روش‌های مکانیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی استوار است. یکی از روش‌های کاربردی در این رویکرد ایجاد نانو ورقه‌های اکسید گرافن توسط اکسیداسیون گرافیت و سپس احیا نسبی این نانو ورقه‌ها است که منجر به سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده می‌شود. این روش، روشی ارزان قیمت است که توانایی سنتز اکسید گرافن احیاشده در حجم بالا را دارا می‌باشد.

روش هامرز^۴ را می‌توان شناخته‌شده‌ترین روش در اکسیداسیون گرافیت و ساخت نانو ورقه‌های اکسید گرافن دانست. در این روش گرافیت در معرض محلولی از پتاسیم پرمنگنات، سدیم نیترات، اسید سولفوریک و آب قرار می‌گیرد و طی این فرآیند اتم‌های اکسیژن به‌صورت گروه‌های هیدروکسید، کربوکسیل و اپوکسی به چهارچوب کربنی متصل می‌شوند [۲۶].

احیای حرارتی^۵، احیای آبی-گرمایی^۶ و احیای شیمیایی^۷ از جمله روش‌های متداول جهت احیای نانو ورقه‌های تک لایه اکسید گرافن هستند. در طی احیای حرارتی، اکسید گرافن پس از قرار گرفتن در دمای بسیار بالا (حدود ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) تحت اتمسفر نیتروژن احیا می‌گردد. در فرآیند احیای هیدروترمال نیز اکسید گرافن پراکنده شده در آب دی‌یونیزه با قرارگیری درون اتوکلاو در دمای

¹ Bottom-up approach

² Top-down approach

³ Chemical vapor deposition

⁴ Hummers method

⁵ Thermal reduction

⁶ Hydrothermal reduction

⁷ Chemical reduction

نزدیک به ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد احیا می‌شود. در روش احیای شیمیایی ابتدا اکسید گرافن درون آب دی‌یونیزه یا یک حلال آلی پراکنده شده و سپس در حضور یک ماده شیمیایی اکسیدکننده قرار گرفته و فرآیند احیا انجام می‌شود [۹۶]. هیدرازین^۱ از شناخته‌شده‌ترین و اولین احیاکننده‌های نانو ورقه‌های اکسید گرافن به شمار می‌آید. سمیت بالا و قابلیت انفجار این ماده شیمیایی باعث محدود شدن استفاده از این ماده خصوصاً در مقیاس بالا می‌گردد. تلاش‌های فراوانی جهت انتخاب یک ماده شیمیایی جایگزین صورت گرفته است. این ماده جایگزین علاوه بر ایمنی و غیر سمی بودن باید دو شرط دیگر را نیز تأمین می‌کرد. نخست اینکه کارایی و تأثیرگذاری این ماده با هیدرازین قابل مقایسه باشد. دوم اینکه به‌منظور امکان پردازش و فرآوری بیشتر، ذرات اکسید گرافن احیاشده پس از اتمام فرآیند احیا باید به‌صورت تک لایه و پراکنده در محیط آب یا حلال آلی باقی بمانند که ماده شیمیایی جایگزین باید این امکان را فراهم کند. مطالعات بر روی اسید آسکوربیک^۲ نشان داد که این ماده به‌خوبی انتظارات را برآورده کرده و می‌تواند جایگزینی شایسته برای هیدرازین باشد. این ماده شیمیایی که تحت عنوان ویتامین C نیز شناخته می‌شود یک احیاکننده طبیعی ایمن و غیر سمی بشمار می‌آید که در فرآیندهای متابولیک بدن موجودات زنده شرکت داشته و به‌عنوان افزودنی خوراکی هم مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌طورکلی می‌توان گفت سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده به روش شیمیایی با کمک اسید آسکوربیک امروزه یکی از متداول‌ترین روش‌های احیا به شمار می‌آید [۹۷].

با توجه به ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری، کاربردهای متعدد و بالقوه‌ای در صنایع مختلف برای نانو ورقه‌های اکسید گرافن و اکسید گرافن در نظر گرفته شده است. ازجمله این صنایع می‌توان به ساخت حسگرها، ذخیره‌کننده‌های انرژی، سلول‌های خورشیدی، ابرخازن‌ها، تجهیزات الکتروشیمیایی و مواردی از این دست اشاره کرد [۹۸].

¹ Hydrazine

² Ascorbic acid

سطح ویژه بالا در کنار توانایی جذب قابل قبول باعث شده این نانو ورقه‌ها گزینه مناسبی در حذف انواع آلاینده‌ها از محیط آبی باشند. از این‌رو این نانو ورقه‌ها هم به‌تنهایی و هم به‌صورت ترکیب با سایر مواد به‌عنوان جاذب در حذف انواع آلاینده‌های آلی، یون‌های فلزی و ذرات جامد معلق بکار گرفته شده‌اند. به‌عنوان مثال کارالیا^۱ و همکاران از ترکیب نانو اکسید گرافن احیاشده با اکسید تیتانیوم در حذف تعدادی از انواع آنتی‌بیوتیک‌ها و همچنین باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها در طی یک فرآیند فوتوکاتالیستی، استفاده کردند. نتایج مطالعات آن‌ها حذف انواع آنتی‌بیوتیک‌ها با درصدهایی بالاتر از ۸۵ درصد را نشان داد [۹۹]. در تحقیقی دیگر فنگ^۲ و همکاران از ترکیب نانو ذرات اکسید گرافن احیاشده و ذرات اکسید تیتانیوم در حضور فیبرهای کربن فعال، برای حذف ماده رنگی رودامین بی^۳ استفاده کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها از حذف نزدیک به ۹۰ درصدی این آلاینده رنگی حکایت داشت [۱۰۰]. شهزاد^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۷ امکان حذف یون‌های سرب، مس و آرسنیک از محیط آبی توسط ترکیبی از اکسید گرافن و کیتوسان^۵ اصلاح‌شده توسط EDTA را بررسی کردند. ظرفیت جذب این جاذب در جداسازی این عناصر از محیط آبی به ترتیب معادل ۲۰۶، ۲۰۷ و ۴۳ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد [۱۰۱].

استفاده از اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاشده در آئروژل‌ها از دیگر موارد بکارگیری این نانو ورقه‌ها بوده است. درواقع می‌توان گفت آئروژل‌های گرافنی یکی از جدیدترین انواع آئروژل‌های کربنی هستند که به‌تنهایی، به‌صورت یکپارچه و به‌صورت ساختارهایی نانو کامپوزیتی ظاهر می‌شوند. اصلاح ساختاری آئروژل‌ها و همچنین اهداف کاربردی ازجمله مهم‌ترین دلایل استفاده از این نانو ورقه‌ها در ساخت آئروژل‌ها می‌باشد. استحکام مناسب این نانو ورقه‌ها به همراه سایر ویژگی‌های ساختاری، فیزیکی و شیمیایی باعث تمایل به استفاده از اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاشده، شده است. ونگ

¹ Karaolia

² Feng

³ Rhodamine B

⁴ Shahzad

⁵ Chitosan

و همکاران در سال ۲۰۰۹ موفق به ساخت اولین آئروژل گرافنی شدند. آن‌ها از پلی وینیل الکل^۱ (PVA) به عنوان اتصال‌دهنده عرضی ذرات اکسید گرافن استفاده کردند. آئروژل ساخته شده توانست فشاری معادل ۲۹۰ کیلو پاسکال را تحت کرنش ۴۰ درصد تحمل کند. لازم به ذکر است آن‌ها در مرحله آخر ساخت و پس از عملیات خشک‌سازی انجمادی آئروژل را تحت عملیات احیای حرارتی^۲ قرار داده و در شرایط خلأ دمای محیط را تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش دادند و نمونه‌ها را به مدت سه ساعت در این دما نگاه داشتند [۱۰۲]. در سال ۲۰۱۱ ژَنگ و همکاران روشی ساده در ساخت آئروژل از گرافن خالص را گزارش کردند. آن‌ها با افزودن ال-آسکوربیک اسید^۳ (ویتامین ث) به محلول اکسید گرافن و نگهداری محلول در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت موفق به تشکیل هیدروژل گرافن شدند و سپس به دو روش خشک‌سازی انجمادی و خشک‌سازی فوق بحرانی آئروژل گرافن را ساختند. این روش از نقطه نظر عدم نیاز به مرحله پیرولیز برای ساخت آئروژل گرافن حائز اهمیت بود [۱۰۳]. با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد گرافن خصوصاً توانایی بسیار بالا در رسانش الکتریکی تحقیقات پیرامون ساخت و کاربرد آئروژل‌های گرافنی شدت گرفته است. مقاومت الکتریکی پایین گرافن باعث شده است که با استفاده از این ماده بتوان آئروژل‌هایی با مقاومت الکتریکی بسیار پایین ساخت. به عنوان مثال تلاش‌های سُون^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۷ منجر به ساخت آئروژل دوگانه کربن/گرافن با مقاومت الکتریکی ۰/۴۴۴ اهم- سانتی‌متر گردید [۵۴]. توانایی جذب نور بسیار بالا که ازجمله ویژگی‌های ذاتی گرافن است باعث شده از این ویژگی در بکارگیری آئروژل‌های گرافنی بهره‌برداری شود. به عنوان نمونه فو^۵ و همکاران در سال ۲۰۱۸ با تکیه بر این ویژگی ذاتی گرافن، امکان استفاده از آئروژل گرافنی در افزایش دما و تبخیر آب با کمک نور خورشید را مورد بررسی قرار دادند [۵۶]. بکارگیری آئروژل‌های گرافنی خصوصاً به صورت ترکیب با سایر نانو ذرات و مواد شیمیایی

^۱ Polyvinyl Alcohol

^۲ Thermal Reduction

^۳ L-ascorbic acid

^۴ Sun

^۵ Fu

به‌عنوان جاذب آلاینده‌ها از محیط هوا و آب از دیگر موارد کاربرد این دسته از آئروژل‌ها است. و^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۶ امکان حذف مونوکسید نیتروژن توسط آئروژل نیتريد کربن / اکسید گرافن^۲ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیقات آن‌ها از حذف حدود ۵۰ درصدی این گاز حکایت داشت [۱۰۴]. در تحقیقی دیگر فن^۳ و همکاران از آئروژل گرافنی پوشیده شده با نانو ذرات برمید نقره^۴ در حذف ماده رنگی متیل اورانژ^۵ از محیط آبی استفاده کردند که نتایج این مطالعه از حذف تقریباً کامل این آلاینده رنگی خبر داد [۱۰۵].

یکی از خلاقانه‌ترین تحقیقات در سال‌های اخیر ساخت آئروژل هیبریدی گرافن/نانو بلورهای سلولزی در فشار محیطی است. این تحقیق توسط ژنگ و همکاران در سال ۲۰۱۷ انجام گرفت. درواقع آن‌ها هم‌زمان با انجام واکنش کاهشی اکسید گرافن توسط ال-آسکوربیک اسید و تشکیل هیدروژل گرافن، نانو بلورهای سلولزی را نیز در فرآیند شرکت دادند. آن‌ها مقدار مشخصی از ال-آسکوربیک اسید را به محلول یکنواخت اکسید گرافن و نانو بلورهای سلولزی افزودند و پس از اطمینان از اختلاط کامل ترکیبات، محلول نهایی را در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه نگهداری کردند. در این مرحله واکنش کاهشی به‌صورت نسبی رخ داده (نسبت کربن به اکسیژن برابر ۱/۶۹) و باعث شکل‌گیری هیدروژل گردید. در ادامه هیدروژل در دمای محیط خنک شده و پس از آن به مدت ۴ ساعت در دمای منفی ۱۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته و یخ زد. سپس هیدروژل در دمای محیط گرم شده و مجدداً به‌منظور تکمیل واکنش کاهشی ۵ ساعت در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و پس از تکمیل این واکنش (نسبت کربن به اکسیژن برابر ۵/۰۴) هیدروژل چندین بار توسط آب و اتانول شستشو شده و در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد و در فشار محیطی خشک گردید. نتیجه کار، ساخت یک آئروژل هیبریدی با چگالی بسیار پایین (بین ۶ تا ۱۲ میلی‌گرم بر سانتی‌مترمکعب) و

¹ Wan

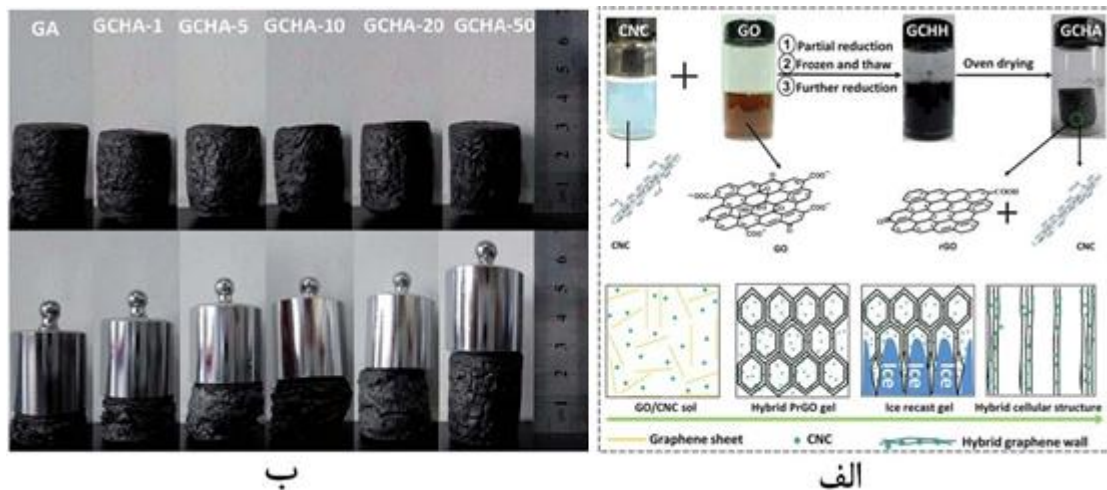
² C₃N₄/graphene oxide aerogel

³ Fan

⁴ Silver bromide

⁵ Methyl orange

تخلخل بسیار بالا (حدود ۹۹/۵ درصد) بوده است که به واسطه حضور نانو بلورهای سلولزی توانایی تحمل تنش‌های فشاری آن به شدت افزایش یافته است [۲۲]. شکل ۲-۱۳ فرآیند شکل‌گیری این آئروژل و همچنین آزمایش افزایش تحمل تنش‌های فشاری به واسطه افزودن غلظت سلولز در آئروژل را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۳. آئروژل ترکیبی گرافن/ سلولز ساخته شده توسط ژنگ و همکاران، (الف) فرآیند شکل‌گیری آئروژل، (ب) تأثیر نانو بلورهای سلولزی بر میزان تحمل تنش‌های فشاری (CNC، GO و GCHH به ترتیب نماد نانو بلورهای سلولزی، اکسید گرافن و هیدروژل هیبریدی گرافن/ سلولز، GA و GCHA به ترتیب نماد آئروژل گرافنی و آئروژل هیبریدی گرافن/نانو بلورهای سلولزی است. همچنین عدد نشان داده شده در کنار نماد GCHA-x بیانگر درصد وزنی نانو بلورهای سلولزی بکار رفته در آئروژل است) [۲۲].

۲-۱۲ کاربرد آئروژل‌ها در تصفیه آب

ساختار آئروژل‌ها به واسطه تخلخل بسیار زیاد به همراه سطح ویژه قابل‌ملاحظه، مکان‌های جذب فعال زیادی را ایجاد می‌کند که فرآیند حذف را به فرآیندی بسیار کارآمد با بازدهی بالا تبدیل می‌کند. از این رو استفاده از انواع جاذب‌ها از جمله ترکیبات دارای گرافن (مانند اکسید گرافن و اکسید گرافن احیاشده) به صورت ساختارهای آئروژلی می‌تواند فرآیند جذب و حذف آلاینده‌ها را کارآمدتر کرده و با بازدهی آن را افزایش دهد. همچنین به واسطه ساختار یکپارچه آئروژل‌ها جداسازی جاذب از محیط بسیار ساده بوده و نیاز به هیچ‌گونه عملیاتی از جمله سانتریفیوژ یا فیلتراسیون نیست.

به کارگیری آئروژل‌های سلولزی و کربنی و همچنین ساختارهای کامپوزیتی این مواد در مشارکت با نانو ذرات و سایر ترکیبات شیمیایی، پیرامون مبحث تصفیه آب و پاک‌سازی آلاینده‌ها از محیط آبی موضوع تحقیق و مطالعه بسیاری از پژوهشگران در سراسر جهان است. خصوصاً با محدودیت‌هایی که جوامع بشری در حوزه منابع آبی با آن مواجه هستند، میزان تحقیقات در زمینه به کارگیری آئروژل‌ها در این حوزه بیش‌ازپیش سرعت گرفته است. در ادامه به بخشی از تحقیقاتی که در سال‌های اخیر در این زمینه انجام شده است اشاره شده است.

چنگ و همکاران در سال ۲۰۱۷ تأثیر مقدار غلظت پنبه و فیبرهای سلولزی بکار رفته در ساخت آئروژل بر میزان جذب روغن از محیط آبی توسط آئروژل سلولزی ساخته شده از پنبه را مورد بررسی قرار دادند [۶۲].

در تحقیقی دیگر ژیانگ و هسیه^۱ در سال ۲۰۱۶ توانستند با کمک متیلن‌دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات^۲ به عنوان اتصال‌دهنده عرضی به آئروژلی سلولزی با ماده اولیه نانو فیبرهای سلولزی دست یابند. استفاده از متیلن‌دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات در ساختار آئروژل علاوه بر بهبود خواص ساختاری باعث آب‌گریز شدن آئروژل نیز گردید. همین امر امکان استفاده از آئروژل به عنوان جداکننده آلاینده‌های روغنی از محلول آبی را فراهم کرد، به طوری که آن‌ها حذف کامل کلروفرم^۳ از محلول آبی را گزارش کردند [۱۰۶].

ژنگ^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۷ با کمک فرآیند انحلال سلولز در محلول اوره/هیدروکسید سدیم مبادرت به ساخت آئروژل سلولزی با روش خشک‌سازی انجمادی کردند. آن‌ها برای کمک به بهبود خواص فیزیکی از جمله انعطاف‌پذیری محصول نهایی، استفاده از نانو بلورهای سلولزی در ترکیب آئروژل سلولزی ساخته شده را در دستور کار قرار دادند. نتایج کار آن‌ها نشان داد افزودن نانو بلورهای سلولزی در افزایش میزان انعطاف‌پذیری مؤثر است، هرچند که افزودن این نانو ذرات باعث کاهش

¹ Jiang & Hsieh

² Methylene Diphenyl diIsocyanate (MDI)

³ Chloroform

⁴ Zheng

تخلخل و افزایش چگالی آثروژل گردید. آن‌ها همچنین با آب‌گریز کردن سطح آثروژل به کمک تری‌متیل‌کلروسیلان^۱ با روش پلاسمای سرد^۲ توانستند امکان جذب آلاینده‌های آلی آب‌گریز توسط آثروژل ساخته شده را بررسی نمایند [۱۰۷].

در سال ۲۰۱۸ لیو^۳ و همکاران ورق‌های اکسید منیزیم را بر روی سطح آثروژل گرافن پوشش دادند و با کمک این آثروژل به حذف یون‌های فلزات سنگین از محلول آبی پرداختند. نتیجه کار آن‌ها به حذف نزدیک به ۱۰۰ درصدی یون‌های کادمیوم، سرب و مس منجر شد [۳۲]. مطهری و همکاران در سال ۲۰۱۶ با اصلاح سطح آثروژل رزورسینول/فرمالدهید توسط گروه‌های آمین از این آثروژل اصلاح شده به‌منظور حذف عناصر فلزی سرب، جیوه و کادمیوم از محلول آبی استفاده کردند. آن‌ها با به دست آوردن شرایط بهینه فرآیند، به ترتیب میزان حذفی معادل ۱۵۶، ۱۵۸ و ۱۵۱ میلی‌گرم بر گرم را برای این عناصر فلزی به دست آوردند [۱۰۸].

یو^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۸ با معرفی آثروژل کربنی اندود شده با نیتروژن که از ترکیب سدیم کربوکسی‌متیل سلولز^۵ و کلاژن به‌عنوان مواد اولیه ساخته شده است موفق به حذف آلاینده‌های رنگی از محلول گردیدند. نتایج مطالعه آنان نشان از حذفی معادل ۲۳۸ و ۲۳۰ میلی‌گرم بر گرم به ترتیب برای مواد رنگی مالاشیت گرین و متیلن بلو^۶ داشت [۱۰۹].

۲-۱۳ آلاینده‌های رنگ‌زا و فرآیند جذب

آلاینده‌های رنگی به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ترکیبات شیمیایی آلاینده می‌تواند تأثیرات نامطلوب زیادی را بر سلامت انسان و محیط‌زیست برجای گذارند. بسیاری از این ترکیبات دارای اثر سمیت بالایی هستند که می‌توانند سلامت آبزیان و سایر جانداران را به‌شدت تحت تأثیر قرار دهند و همچنین با

¹ TriMethylChloroSilane (TMCS)

² Cold plasma

³ Liu

⁴ Yu

⁵ Sodium CarboxyMethyl Cellulose

⁶ Metylen blue

دخال‌ت در عملیات فتوسنتز باعث اختلال در فرآیندهای زیستی شوند. این آلاینده‌ها گهگاه ترکیباتی پایدار بوده و با حضور در رسوبات و خاک می‌توانند به منابع آب زیرزمینی راه پیدا کنند. آلاینده‌های رنگی اغلب دارای تأثیرات نامطلوب بر سلامت انسان داشته و اثرات سرطان‌زایی دارند به‌علاوه برخی از این ترکیبات می‌توانند باعث جهش‌های ژنتیکی شوند. همچنین این ترکیبات می‌توانند اثرات نامطلوبی بر کلیه، مغز، کبد، سیستم اعصاب مرکزی و سیستم تولیدمثل داشته باشند [۲۹، ۱۱۰].

ترکیبات رنگی که بر اساس توانایی در جذب نور در بازه نورهای مرئی (۸۰۰ - ۴۰۰ نانومتر) طبقه‌بندی می‌شوند، امروزه کاربردهای بسیاری در صنایع متنوع دارند. صنایع نساجی، چرم‌سازی، کاغذسازی، پلاستیک‌سازی و رنگ‌سازی از جمله صنایعی به شمار می‌آیند که حجم بسیار زیادی از انواع ترکیبات رنگی را مورد استفاده قرار می‌دهند. موارد مصرف متعدد این ترکیبات ساخت صنعتی آن‌ها را امری اجتناب‌ناپذیر کرده است به‌طوری‌که سالانه بالغ بر یک میلیون تُن رنگ در سطح جهان تولید می‌شود. از این میزان در حدود ۲ درصد به‌صورت مستقیم، حدود ۱۰ درصد طی فرآیندهای رنگ‌رزی و بیش از ۲۰ درصد نیز همراه با مواد رنگ‌شده وارد محیط‌زیست می‌شوند. ورود این حجم گسترده از ترکیبات رنگی به محیط‌زیست (بیش از ۳۵۰ هزار تُن) در کنار اثرات نامطلوب و خطرناک آن‌ها بر سلامت انسان و محیط‌زیست، جلوگیری از ورود آن‌ها به منابع زیستی و پاک‌سازی هرچه بیشتر منابع آلوده‌شده به این ترکیبات را به موضوعی بسیار مهم و ضروری تبدیل کرده است [۲۸، ۱۱۱].

ترکیبات رنگی تولیدی در صنعت عمدتاً در گروه رنگ‌زاهای^۱ و رنگ‌دانه‌های^۲ جای می‌گیرند. تفاوت عمده این دو گروه در انحلال‌پذیری آن‌هاست. رنگ‌دانه‌ها برخلاف رنگ‌زاهای که ترکیباتی به‌شدت انحلال‌پذیر به شمار می‌آیند، اغلب ترکیباتی انحلال‌ناپذیر هستند. قابلیت انحلال بالا در رنگ‌زاهای باعث شده است که از نقطه نظر آلودگی زیست‌محیطی بیشتر مورد توجه قرار گیرند [۱۱۱].

^۱ Dye

^۲ Pigment

شناخت ویژگی‌های شیمیایی مختلف گروه‌های موجود در خانواده بزرگ ترکیبات رنگی که عمدتاً بر اساس گروه‌های عاملی و آرایش مولکولی دسته‌بندی شده‌اند، لازمه جلوگیری از ورود این ترکیبات به محیط‌زیست و همچنین حذف آن‌ها از منابع زیست‌محیطی است. شناخت ویژگی‌های این ترکیبات امری ضروری جهت پیشنهاد راهکارهای مناسب به منظور پاک‌سازی آن‌ها از محیط‌زیست است.

۲-۱۳-۱ انواع ترکیبات رنگی

رنگ‌های آنیونی (اسیدی) و رنگ‌های کاتیونی (بازی) را می‌توان از مهم‌ترین و شناخته‌شده‌ترین انواع ترکیبات رنگی قلمداد کرد. وجه مشترک تمامی ترکیبات رنگی حاضر در این دو گروه انحلال‌پذیری بسیار بالای آن‌ها در آب است. هرچند ترکیبات موجود در گروه رنگ‌های آنیونی دارای ساختارهای متعدد و متنوع هستند اما انحلال‌پذیری در آب و ایجاد ترکیبات یونی رنگی دارای بار منفی در محیط آب از جمله وجوه مشترک بین تمامی آن‌هاست. در مورد ترکیبات موجود در گروه رنگ‌های کاتیونی نیز علی‌رغم تفاوت در ساختار شیمیایی، حضور گروه‌های عاملی آروماتیک در ترکیب شیمیایی آن‌ها و ایجاد کاتیون‌های رنگی در محلول آبی نقطه اشتراک تمامی ترکیبات حاضر در گروه رنگ‌های کاتیونی است. از جمله شناخته‌شده‌ترین رنگ‌های کاتیونی می‌توان به متیلن بلو، کریستال ویولت و بازیک رد^۱ اشاره کرد. همچنین از جمله پرکاربردترین و شناخته‌شده‌ترین ترکیبات در گروه رنگ‌های آنیونی متیل اورانژ، اسید اسکارلت^۲ و ری اکتیو رد^۳ هستند [۱۱۲، ۲۹].

یکی دیگر از انواع گروه‌های ترکیبات رنگی، رنگ‌های آزو است، این گروه تقریباً بین ۶۰ تا ۷۰ درصد تمامی رنگ‌ها را شامل می‌شود و عمده‌ترین گروه رنگ‌های صنعتی به شمار می‌آید. تمامی ترکیبات این گروه دارای گروه عاملی آزو ($-N=N-$) هستند که درواقع علت نام‌گذاری این گروه به نام آزو نیز به همین علت است. به‌عنوان نمونه‌ای از رنگ‌های آزو می‌توان به متیل اورانژ، بازیک رد^۱ و دایرکت بلو

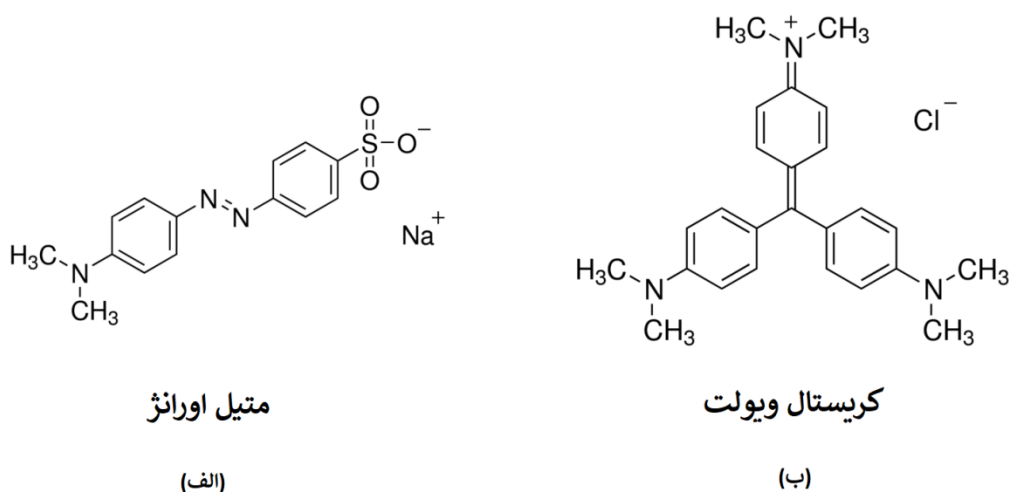
^۱ Basic Red 45

^۲ Acid Scarlet

^۳ Reactive Red 141

۱۱ اشاره کرد [۱۱۳، ۱۱۴]. دسته‌بندی‌های دیگری نیز برای انواع ترکیبات رنگی مطرح است که از آن جمله می‌توان به رنگ‌های مستقیم^۲، رنگ‌های پراکنده^۳، رنگ‌های سولفور، رنگ‌های فلورسنت^۴، رنگ‌های خمره‌ای^۵ و رنگ‌های واکنشی اشاره کرد. به‌جز گروه رنگ‌های مستقیم که زیرشاخه‌ای از رنگ‌های اسیدی به شمار می‌آیند سایر گروه‌های اشاره‌شده عمدتاً دارای ترکیبات غیرمحلول در آب هستند [۱۱۵، ۱۱۶]. در شکل ۲-۱۴ ساختار شیمیایی برخی از رنگ‌های آنیونی و کاتیونی نشان داده شده است.

با توجه به ساختار مولکولی ترکیب رنگی متیل اورانژ که در شکل ۲-۱۴ نشان داده شده است حضور گروه -N=N- در ساختار این ترکیب باعث شده است که متیل اورانژ در گروه ترکیبات رنگی آزو نیز جای بگیرد.



شکل ۲-۱۴. ساختار مولکولی (الف) متیل اورانژ به‌عنوان یک ترکیب رنگی آنیونی و (ب) متیلن بلو به‌عنوان یک ترکیب رنگی کاتیونی [۱۱۷، ۱۱۸].

متیل اورانژ یک ترکیب شیمیایی رنگی با فرمول $C_{14}H_{14}NNaO_3S$ است که در دمای محیط به‌صورت پودری نارنجی‌رنگ و بدون بو ظاهر می‌شود. جرم مولکولی این ماده برابر با ۲۳۷/۳۳ گرم بر مول بوده

¹ Direct Blue 1

² Direct Dye

³ Disperse Dye

⁴ Fluorescent Dye

⁵ Vat Dye

و در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲-۱۴ (الف) مشاهده می‌شود در ساختار شیمیایی این ماده گروه سولفونیک^۱ (SO_3) وجود دارد که باعث حلالیت بالای این ماده در آب می‌شود [۱۱۹]. متیل اورانژ به‌عنوان یک ترکیب شیمیایی سمی که می‌تواند باعث جهش‌های ژنتیکی^۲ شود مصارف متعدد و فراوانی در صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ و داروسازی دارد. به‌علاوه این ترکیب یکی از شناساگرهای رایج در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی بشمار می‌آید [۱۲۰]. با توجه به میزان مصرف بالای این ماده، حضور متیل اورانژ در پساب‌های صنعتی و در نتیجه ورود آن به محیط‌زیست دور از انتظار نیست. این نکته ضرورت جداسازی این ماده از پساب‌های صنعتی و ممانعت از ورود آن به محیط‌زیست را ایجاب می‌کند.

کریستال ویولت به‌عنوان یک ترکیب رنگی کاتیونی شناخته می‌شود که از نظر ساختار شیمیایی در گروه رنگ‌های تری فنیل متان^۳ طبقه‌بندی شده و دارای گروه‌های آمین در ساختار خود است (شکل ۲-۱۴ (ب)) [۱۲۱]. کریستال ویولت با فرمول شیمیایی $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$ دارای جرم مولکولی ۴۰۷/۰۹ گرم بر مول است. این ماده در دمای محیط به‌صورت پودر جامد بنفش (به‌صورت کلوخه‌های مایل به سبز) و بدون بو ظاهر شده و انحلال‌پذیری آن در آب معادل ۱۶ گرم بر لیتر است [۱۲۲]. این ترکیب شیمیایی به‌عنوان رنگ بنفش در صنایع نساجی برای رنگ‌آمیزی الیاف کتان و ابریشمی استفاده می‌شود. همچنین کریستال ویولت در صنعت رنگ‌سازی و تولید جوهرهای چاپگر نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده رنگی در زمینه‌های پزشکی، داروسازی و دامپزشکی نیز برای رنگ‌آمیزی‌های بیولوژیک، به‌عنوان داروی ضد عفونی‌کننده‌ی خارجی پوست و ماده ضد باکتری استفاده می‌شود. همچنین با توجه به خاصیت ضد عفونی‌کنندگی کریستال ویولت، این ترکیب به‌عنوان یک افزودنی به خوراک طیور به‌منظور جلوگیری از گسترش و تکثیر کپک‌ها، قارچ‌ها و انگل‌های روده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲۳، ۱۲۴].

¹ Sulphonic

² Mutagen

³ Tri-phenyl methane

به‌طورکلی، رنگ‌های کاتیونی، به دلیل ماهیت و منشأ مصنوعی و وجود حلقه‌های آروماتیک در ساختار شیمیایی نسبت به رنگ‌های آنیونی دارای سمیت بیشتر و اثرات سرطان‌زایی حادتری هستند. کریستال ویولت نیز از این قاعده مستثنا نبوده و اثرات نامطلوبی بر سلامت انسان و محیط‌زیست دارد. این ترکیب شیمیایی امکان زیست تجزیه‌پذیری پایینی داشته و در محیط‌های مختلف می‌تواند باقی بماند. این رنگ می‌تواند از طریق پوست جذب‌شده و به بافت چشم، دستگاه گوارش، دستگاه تنفسی و کلیه‌ها آسیب‌های جدی وارد کند [۱۲۴]. در مورد رنگ کاتیونی کریستال ویولت نیز کاربرد گسترده در زمینه‌های مختلف احتمال ورود این ترکیب به محیط‌زیست را اجتناب‌ناپذیر کرده است. لذا ضرورت جداسازی و جلوگیری از ورود این ماده به محیط‌زیست به‌ویژه از طریق پساب‌های صنعتی به‌شدت احساس می‌شود.

در این تحقیق امکان حذف دو ترکیب رنگی متیل اورانژ و کریستال ویولت به ترتیب به‌عنوان نماینده گروه رنگ‌های آنیونی و کاتیونی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز / RGO مورد بررسی و آزمایش قرار گرفته است.

۲-۱۳-۲ روش‌های حذف آلاینده‌های رنگی از محیط آبی

حذف آلاینده‌های رنگی از محیط آبی با استفاده از روش‌های گوناگونی انجام می‌شود که می‌توان آن‌ها را در سه گروه روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی تقسیم‌بندی کرد. ازجمله متداول‌ترین روش‌های حذف آلاینده‌های رنگی می‌توان به جذب سطحی، انعقاد و لخته سازی، فیلتراسیون غشایی، اسمز معکوس، فرآیندهای الکتروشیمیایی، تخریب به کمک ازن و اکسیداسیون و فرآیندهای زیستی هوازی و بی‌هوازی اشاره کرد [۱۲۵-۱۲۷].

هرکدام از این روش‌ها بسته به نوع فرآیندی که پیشنهاد می‌دهند و با توجه به تجهیزات و مواد موردنیاز دارای برخی مشکلات و معایب هستند که هزینه‌ی زیاد، زمان‌بر بودن، مصرف بالای انرژی، تولید لجن در حجم زیاد و ایجاد ترکیبات جانبی نامطلوب ازجمله این موارد به شمار می‌آیند. در این بین فرآیند جذب سطحی را می‌توان روش موفقی در حذف آلاینده‌های رنگی در نظر گرفت. ازجمله

مزایای این روش، سادگی طراحی فرآیند، سهولت بهره‌برداری و بازدهی بالای حذف و جداسازی نسبت به سایر روش‌های مطرح‌شده است [۱۲۸, ۱۲۹].

۲-۱۳-۳ فرآیند جذب در حذف آلاینده‌های رنگی

با توجه به مزیت‌های مطرح‌شده برای به‌کارگیری فرآیند جذب سطحی در حذف آلاینده‌های رنگی این فرآیندی که از روش‌های مهم در جداسازی صنعتی این آلاینده‌ها محسوب می‌شود. این فرآیند در واقع یک فرآیند انتقال جرم است که در طی آن، یک ماده جامد (به‌عنوان ماده جذب‌شونده) به‌صورت انتخابی محیط محلول را ترک کرده و جذب سطح جذب می‌شود. تجمع مواد جذب‌شونده (به‌عنوان مثال آلاینده‌های رنگی) می‌تواند هم در سطح و هم در منافذ داخلی جذب رخ دهد. فرآیند جذب را بر اساس واکنش بین ماده جذب‌شونده و جذب می‌توان فرآیندی فیزیکی یا شیمیایی در نظر گرفت. جذب شیمیایی آلاینده‌های رنگی به جذب به‌واسطه ایجاد پیوندهای شیمیایی از طریق فرآیندهایی مانند تبادل یونی رخ می‌دهد. در حالی که طی فرآیند جذب فیزیکی مولکول‌های ذرات آلاینده از طریق نیروهای فیزیکی مانند نیروهای واندروالسی و نیروهای دوقطبی-دوقطبی به سطح جذب می‌چسبند. یکی از عوامل مؤثر در میزان جذب، ویژگی‌های جذب و ماده جذب‌شونده است. به‌عنوان مثال اندازه و ساختار مولکولی ماده جذب‌شونده، وزن مولکولی، میزان قطبیت آن، اندازه ذرات جذب و مقدار سطح ویژه آن در میزان موفقیت جذب ماده محلول توسط جذب بسیار تأثیرگذار است. با در نظر گرفتن مزیت‌های این روش در کنار تنوع بسیار زیاد جذب‌ها که می‌تواند پاسخگوی تنوع بسیار زیاد آلاینده‌های رنگی باشد می‌توان ادعا کرد که جذب سطحی بهترین روش حذف آلاینده‌های رنگی به شمار می‌آید. میزان کارایی و امکان به‌کارگیری این روش در مقیاس وسیع علاوه بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی به میزان قیمت، در دسترس بودن، راحتی ساخت و تهیه و عدم سمیت جذب نیز بستگی دارد [۲۸]. تاکنون تلاش‌ها و مطالعات فراوانی در زمینه به‌کارگیری انواع جذب‌های طبیعی و مصنوعی و همچنین نانو ذرات برای حذف انواع آلاینده‌های رنگی به کار رفته است. تحقیقات در این

زمینه همچنان در حال انجام و رو به گسترش است. در ادامه به تعدادی از مطالعات صورت گرفته در این زمینه خصوصاً استفاده از آئروژل‌ها به‌عنوان جاذب اشاره شده است.

چن^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۷ از آئروژل ترکیبی آگار/اکسید گرافن^۲ برای حذف آلاینده رنگی متیلن بلو از محلول آبی استفاده کردند. نتایج این تحقیق ظرفیت جذبی معادل ۵۷۸ میلی‌گرم بر گرم را نشان داد [۱۳۰]. در تحقیقی دیگر ونگ^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۹ از آئروژل ترکیبی آلژینیت مس/کربن فعال^۴ برای حذف متیلن بلو استفاده کردند و موفق به حذف این آلاینده رنگی با ظرفیت جذبی معادل ۴۴۶ میلی‌گرم بر گرم شدند [۱۳۱]. در سال ۲۰۱۷ جیانگ^۵ و همکاران از آئروژل سلولزی برای حذف ترکیب رنگی مالاشیت گرین از محلول آبی استفاده کردند. آن‌ها با روش خشک‌سازی انجمادی و با استفاده از نانو الیاف سلولزی، آئروژل سلولزی را سنتز کرده و در حذف آلاینده رنگی مالاشیت گرین به کار بردند. آن‌ها ظرفیت جذبی معادل ۲۰۴ میلی‌گرم بر گرم برای آئروژل سلولزی ساخته شده در حذف مالاشیت گرین با غلظت اولیه ۲۰۰ میلی‌گرم بر گرم گزارش دادند [۳۴].

رن^۶ و همکاران در سال ۲۰۱۸ با ساخت آئروژل ترکیبی از اکسید گرافن و الیاف سلولزی احیاشده به کمک روش خشک‌سازی انجمادی موفق به حذف ۹۹ درصدی آلاینده رنگی متیلن بلو شدند. همچنین آن‌ها گزارش دادند که پس از پنج بار احیا و استفاده مجدد از آئروژل تنها شاهد کاهش ۱۰ درصدی در میزان حذف بوده و در صد حذف پس از پنجمین استفاده به حدود ۹۰ درصد رسید [۱۳۲].

ژنگ^۷ و همکاران در سال ۲۰۱۹ آئروژل‌های نانو کامپوزیتی که ترکیبی از اکسید گرافن احیاشده با اکسیدهای فلزی خاکی کمیاب بودند را برای حذف آلاینده رنگی رودامین بی، مورد مطالعه قرار دادند.

¹ Chen

² Agar/graphene oxide composite aerogel

³ Wang

⁴ Cooper alginate/ activated carbon aerogel

⁵ Jiang

⁶ Ren

⁷ Zheng

آن‌ها از نانو ذرات اکسیدهای فلزی نئودیمیوم اکسید (Nd_2O_3)^۱، سریم اکسید (Ce_2O_3)^۲ و پرازئودیمیوم اکسید (Pr_2O_3)^۳ به‌طور جداگانه در ترکیب با اکسید گرافن احیاشده برای ساخت آئروژل و حذف رودامین بی، استفاده کردند. نتایج کار آن‌ها از میزان حذف بالای این آلاینده رنگی توسط هر سه آئروژل حکایت داشت و ظرفیت جذب آئروژل‌های $\text{RGO}/\text{Nd}_2\text{O}_3$ ، $\text{RGO}/\text{Ce}_2\text{O}_3$ ، $\text{RGO}/\text{Pr}_2\text{O}_3$ به ترتیب برابر با ۲۴۳/۵، ۲۳۶ و ۲۲۶ میلی‌گرم بر گرم با درصد حذفی به ترتیب معادل با ۱۰۰، ۹۹ و ۹۸ درصد، گزارش شد [۱۳۳].

جیانگ و همکاران در سال ۲۰۱۹ امکان حذف آلاینده رنگی متیل اورانژ از محلول آبی با استفاده از آئروژل کربنی با منشأ کیتوسان را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از آئروژل کربنی دوپه شده با نیتروژن^۴ برای این منظور استفاده کردند. آن‌ها توانستند ماده رنگی متیل اورانژ را با ظرفیت جذبی معادل ۴۰۰ میلی‌گرم بر گرم از محلول آبی حذف کنند [۱۱۰].

مطالعه توانایی حذف گروه‌های مختلف از آلاینده‌های رنگی به‌ویژه رنگ‌های کاتیونی و آنیونی توسط یک جاذب ازجمله دیگر زمینه‌های تحقیقاتی است که مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعات معمولاً یک آلاینده رنگی به‌عنوان نماینده‌ای از هرکدام از گروه‌های مورد مطالعه انتخاب شده و فرآیند حذف بررسی شده است. از آنجا که ماهیت هرکدام از گروه‌های رنگی متفاوت از دیگری است مکانیزم جذب هرکدام از این گروه‌ها به جاذب نیز متفاوت خواهد بود، از این رو بررسی مکانیزم حذف و مقایسه بین مکانیزم‌ها از دیگر موضوعات مطالعاتی مطرح در این زمینه است. به‌عنوان نمونه یو^۵ و همکاران در سال ۲۰۲۰ از آئروژل ترکیبی نانو الیاف سلولزی/کربنی در حذف متیلن بلو و کنگو رد^۶ به ترتیب به‌عنوان نماینده رنگ‌های کاتیونی و آنیونی استفاده کردند. آن‌ها از نانو تیوب‌های کربنی و ورقه‌های گرافن به‌عنوان مواد کربنی در این مطالعه بهره بردند. آن‌ها موفق به حذف درصد بالایی از

^۱ Neodymium Oxide

^۲ Cerium (III) Oxide

^۳ Praseodymium (III) Oxide

^۴ Nitrogen-doped activated carbon aerogel

^۵ Yu

^۶ Congo red

این آلاینده‌ها شدند و به ترتیب برای حذف متیلن بلو و کنگو رد ظرفیت جذبی معادل ۱۱۷۸/۵ و ۵۸۵/۳ میلی گرم بر گرم را گزارش دادند و تقریباً موفق به حذف نزدیک به ۸۰ درصدی این دو آلاینده شدند. آن‌ها گزارش دادند که مکانیزم جذب متیلن بلو به جاذب از طریق نیروهای الکترواستاتیک رخ می‌دهد در حالی که مکانیزم جذب کنگو رد به واسطه تشکیل پیوندهای $\pi-\pi$ است [۱۳۴]. همچنین یانگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۸ از آئروژل اکسید گرافن احیاشده ترکیبی با چهارچوب آلی-فلزی زئولیتیک ایمیدازول ۶۷ (ZIF-67)^۲ برای حذف کریستال ویولت و متیل اورانژ به عنوان نماینده رنگ‌های کاتیونی و آنیونی استفاده کردند. این آئروژل ترکیبی ظرفیت جذب خوبی در حذف این دو آلاینده رنگی نشان داد به طوری که ظرفیت جذب آن در حذف کریستال ویولت برابر ۱۷۱۴/۲ میلی گرم بر گرم به دست آمد در حالی که این مقدار برای جذب متیل اورانژ معادل ۴۲۶/۳ میلی گرم بر گرم گزارش شد. همچنین بررسی مکانیزم حذف این آلاینده‌ها نشان داد که مکانیزم عملکرد این جاذب در جذب کریستال ویولت مکانیزم‌های غالب ایجاد پیوندهای $\pi-\pi$ و نیروهای الکترواستاتیک بوده است. در حالی که علت جذب متیل اورانژ تنها ناشی از برقراری نیروهای الکترواستاتیک بوده است [۱۳۵].

۲-۱۴ ایزوترم‌های جذب

برای توصیف توزیع مولکول‌های ماده جذب‌شونده بین فاز مایع و جامد در فرآیند جذب تعادلی از مدل‌های ایزوترم‌های جذب استفاده می‌شود. با کمک این مدل‌های جذب، اطلاعات مهمی در زمینه مکانیزم جذب و مطلوبیت آن به دست می‌آید [۱۳۶]. در این تحقیق ایزوترم‌های لانگمویر^۳، فرنرلیچ^۴، D-R^۵ و تمکین^۶ به عنوان چهار ایزوترم مهم و شناخته شده مورد بررسی قرار گرفته است.

ایزوترم لانگمویر

¹ Yung

² Zeolitic imidazole framework-67

³ Langmuir

⁴ Freundlich

⁵ Dubinin-redushkevich

⁶ Temkin

ایزوترم لانگمویر یکی از پرکاربردترین معادلات ایزوترم جذب به شمار می‌آید. این مدل در ابتدا برای بررسی جذب گازها روی سطح جامد مورد استفاده قرار گرفت و پس از آن در جذب آلاینده‌های محلول نیز مورد استفاده قرار گرفت. علی‌رغم ظاهر ساده معادله ایزوترم لانگمویر، این ایزوترم از مبنای نظری قوی برخوردار است. این معادله بر سه فرض انجام جذب به صورت تک لایه، یکسان بودن شرایط مکان‌های جذب و استقلال این مکان‌ها نسبت به یکدیگر استوار است. این ایزوترم فرآیند جذب را فرآیندی برگشت‌پذیر در نظر می‌گیرد و درواقع فرآیند واجدبی نیز بخشی از این مدل ایزوترم را شامل می‌شود. شکل خطی معادله ایزوترم لانگمویر در رابطه ۱-۲ نشان داده شده است. به‌منظور آنالیز این مدل پارامتری بی‌بعد با عنوان ضریب جدایی^۱ (R_L) تعریف می‌گردد. با توجه به مقدار به دست آمده برای این ضریب بر اساس رابطه ۲-۲ می‌توان در مورد مطلوبیت فرآیند جذب اظهارنظر کرد. چنانچه این ضریب عددی بین صفر تا یک را به دست دهد بیانگر مطلوبیت فرآیند جذب و چنانچه این عدد بزرگ‌تر از یک به دست آید به معنی عدم مطلوبیت فرآیند جذب است. هرچند مدل لانگمویر مکانیزم جذب را مشخص نمی‌کند اما اطلاعاتی در مورد قابلیت‌های جذب ارائه می‌دهد که می‌تواند پاسخگوی فرآیند تعادلی متداول باشد [۱۳۶، ۱۳۷].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1-2)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (2-2)$$

در این رابطه q_{max} و q_e به ترتیب بیانگر مقدار حداکثر ماده جذب‌شده تحت شرایط موجود در واحد جرم جاذب و مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب در حالت تعادلی (میلی‌گرم بر گرم) هستند. همچنین C_e بیانگر غلظت تعادلی (میلی‌گرم بر لیتر) و k_L نشان‌دهنده ثابت لانگمویر (لیتر بر میلی‌گرم) است. متغیر C_0 در رابطه ۲-۲ بیانگر غلظت اولیه ماده جذب‌شونده در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) است.

ایزوترم فرنللیچ

¹ Separation factor

ایزوترم فرندلیچ که شکل خطی آن در رابطه ۲-۳ نشان داده شده است، با فرض جذب تک لایه بر روی مکان‌های جذب ناهمگن و دارای انرژی‌های نابرابر و غیر همسان به دست آمده است. این رابطه به صورت تجربی به دست آمده و قادر به بیان محدودیت‌های ظرفیت جذب جذب نیست لذا از این مدل تنها برای غلظت‌های کم تا متوسط آلاینده محلول می‌توان استفاده کرد.

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (3-2)$$

در این رابطه k_F به عنوان ثابت فرندلیچ (لیتر بر میلی گرم) بیانگر ظرفیت جذب جذب بوده و به انرژی‌های پیوند مرتبط است و $1/n$ به عنوان ضریب ناهمگونی^۱ (بدون بُعد) شناخته می‌شوند. مقدار $1/n$ اگر بین صفر و یک به دست آید نشان از مطلوبیت فرآیند جذب داشته و نشان دهنده ناهمگنی سطح جذب است. هرچه این عدد به صفر نزدیک‌تر باشد ناهمگنی سطح جذب بیشتر بوده و منحنی ایزوترم غیرخطی‌تر است، در حالی که هرچه این پارامتر به یک نزدیک‌تر باشد به معنی ناهمگنی کمتر در سطح جذب و خطی‌تر بودن فرآیند است [۱۳۷].

ایزوترم D-R

یکی دیگر از ایزوترم‌های شناخته شده برای بررسی فرآیند جذب ایزوترم D-R است. این ایزوترم اغلب به منظور مشخص کردن روند فرآیند جذب فیزیکی یا شیمیایی استفاده می‌شود و همانند ایزوترم فرندلیچ بر فرض جذب بر روی سطح ناهمگون^۲ استوار است. با محاسبه پارامتر E که به عنوان متوسط انرژی آزاد جذب (کیلوژول بر مول) شناخته می‌شود، اگر مقدار این پارامتر کمتر از ۸ کیلوژول بر مول به دست آید بدین معنی است که فرآیند جذب فیزیکی، فرآیند غالب است و چنانچه مقدار این پارامتر بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول باشد فرآیند جذب شیمیایی و به صورت تبادل یونی غالب است. روابط ۲-۴ و ۲-۵ به ترتیب شکل معادله خطی ایزوترم D-R و پارامتر E را نشان می‌دهد.

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (4-2)$$

^۱ Heterogeneity factor

^۲ Heterogenous

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (5-2)$$

در این رابطه q_{max} ، ماکزیمم ماده جذب شده تحت شرایط موجود (میلی گرم بر گرم) و q_e ، مقدار یون‌هایی از ماده جذب‌شونده است که درواقع در غلظت C_e جذب شده‌اند (میلی گرم بر گرم). در این رابطه ثابت K_{DR} ، مربوط است به متوسط انرژی آزاد در حین فرآیند جذب (mol^2/J^2) و پارامتر ε نیز از رابطه (۶-۲) به دست می‌آید. در رابطه (۶-۲) ثابت R همواره برابر (ژول بر مول بر کلوین) $8/3145$ است و T دمای ترمودینامیک برحسب درجه کلوین است.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{q_e}{C_e}) \quad (6-2)$$

در تحقیقات انجام‌شده در مورد جذب کادمیوم از محلول آبی توسط دو جاذب کاه برنج^۱ و چوب نوعی درخت نخل به نام آرکاچکا^۲ نتایج محاسبات نشان داد که ضریب همبستگی این دو جاذب با مدل D-R با مقادیر به ترتیب برابر $0/907$ و $0/8895$ تطابق دارد [۱۳۸، ۱۳۹].

ایزوترم تمکین^۳

ایزوترم تمکین به‌عنوان اولین مدل در تفسیر جذب هیدروژن بر روی الکترودهای پلاتینیم در محلول‌های اسیدی معرفی شده است. این ایزوترم حاوی فاکتوری است که پیوند میان جاذب و جذب‌شونده را به‌طور واضح مشخص می‌کند. این مدل مقادیر بسیار کم و زیاد غلظت را نادیده گرفته و این‌گونه فرض می‌شود که گرمای جذب (تابعی از دما) همه مولکول‌های موجود در یک‌لایه به‌جای حالت لگاریتمی، به‌صورت خطی کاهش می‌یابد [۱۴۰]. علاوه بر این ایزوترم تمکین توزیع یکنواخت

¹ Rice straw

² Areca catecha

³ Temkin

انرژی محدود تا حداکثر انرژی پیوند را در نظر می‌گیرد. شکل خطی ایزوترم تمکین در رابطه (۷-۲) نشان داده شده است.

$$q_e = B_T \ln A_T + B \ln C_e \quad (7-2)$$

در این رابطه q_e ظرفیت جذب تعادلی (میلی‌گرم بر گرم)، C_e غلظت تعادلی جاذب در محلول (میلی‌گرم بر لیتر) و B_T ثابت مرتبط با گرمای جذب است و به صورت $B_T = \frac{RT}{b_T}$ تعریف می‌شود. در این رابطه b_T ثابت تمکین (ژول بر مول)، T دمای مطلق برحسب درجه کلوین، R ثابت جهانی گازها برابر با $8/314$ ژول بر مول بر کلوین و A_T ثابت ایزوترم تمکین (لیتر بر گرم) است. برای به دست آوردن ثابت‌های این ایزوترم باید به کمک اطلاعات به دست آمده از آزمایش‌ها، نمودار q_e برحسب $\ln C_e$ را رسم نمود. در این نمودار شیب برابر با B_T و عرض از مبدأ بیانگر مقدار $B_T \ln(A_T)$ است. فرآیند جذب بسته به نوع جاذب و ماده جذب‌شونده می‌تواند از هرکدام از ایزوترم‌های فوق تبعیت کند. به‌عنوان مثال دهقانی و همکاران در سال ۲۰۱۶ مطابق فرآیند جذب ترکیب شیمیایی بیسفنول آ^۱ توسط کیتوسان با مدل لانگمویر را گزارش دادند [۱۴۱]. در تحقیقی دیگر در سال ۲۰۱۶ ابراهیمی و همکاران نشان دادند که فرآیند جذب یون‌های فلزی کادمیوم توسط جاذب هسته میوه ولیک و دانه‌های چوبی انار به ترتیب از مدل‌های ایزوترمی D-R و فروندلیچ پیروی می‌کنند [۱۴۲]. همچنین محمدی و همکاران در سال ۲۰۱۹ گزارش دادند که فرآیند جذب آسفالت توسط نانو ذرات کامپوزیتی NiO/AlPO-5 از مدل ایزوترم تمکین تبعیت می‌کند [۱۴۳].

۲-۱۵ سینتیک‌های جذب

تعادل در فرآیند جذب معمولاً یک‌باره و دفعته‌اً رخ نمی‌دهد. این موضوع به‌خصوص در مورد جاذب‌های متخلخل که نیازمند فرصت لازم برای نفوذ محلول به درون محیط متخلخل هستند بیشتر صدق می‌کند. انتقال جرم از محلول به مکان‌های جذب موجود در جاذب توسط عوامل مختلفی محدود

¹ Bisphenol A

می‌شود که این محدودیت‌ها در واقع زمان موردنیاز برای رسیدن به حالت تعادل در فرآیند جذب را تعیین می‌کنند. سینتیک جذب میزان پیشرفت فرآیند جذب با گذشت زمان را بررسی می‌کند. نرخ جذب عمدتاً توسط فرآیندهای انتقال و انتشار در سطح خارجی و در درون منافذ جاذب‌های متخلخل محدود می‌شود. بررسی سینتیک جذب به منظور شناخت مکانیزم‌های محدودکننده سرعت انتقال جرم و ارزیابی پارامترهای تعیین‌کننده انتقال جرم ضروری است. تعیین پارامترهای انتقال جرم و اطلاعات مربوط به تعادل به منظور تعیین زمان تماس موردنیاز در فرآیند جذب حیاتی است. همچنین مطالعات مربوط به سینتیک نقش مهمی در طراحی سامانه‌های جذب (خصوصاً تعیین زمان ماند و طراحی ابعاد راکتور) دارند لذا بررسی این پارامتر در آزمایش‌های مرتبط با جذب امری لازم و ضروری به نظر می‌رسد. در این پژوهش سینتیک مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۴۴، ۱۴۵].

مدل سینتیک مرتبه صفر (معادله الوویچ^۱)

نخستین بار این رابطه توسط محقق بنام الوویچ^۲ در سال ۱۹۳۴ به منظور توضیح جذب مونوکسید کربن بر روی دی‌اکسید منگنز معرفی گردید. در ابتدا سینتیک مرتبه صفر در بررسی جذب گازها به سطوح جامد استفاده می‌شد اما به تدریج در فرآیند حذف آلاینده‌های محلول از محیط آبی توسط جاذب‌های جامد نیز از آن استفاده شد. صورت خطی این معادله در رابطه ۲-۸ بیان شده است.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (۲-۸)$$

در این رابطه q_t مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب (میلی گرم بر گرم) در زمان t ، α نرخ اولیه جذب (میلی گرم بر گرم بر دقیقه) و β ثابت واجذبی (گرم بر میلی گرم) است که مرتبط با وسعت پوشش سطح و انرژی فعال‌سازی جذب شیمیایی است. شیب این خط برابر با $1/\beta$ و عرض از مبدأ آن برابر با $[\ln(\alpha\beta)]/\beta$ است.

^۱ Elovich

^۲ Zeldowitsch

معادله الوویج عامل واجذبی را در نظر نمی‌گیرد و به‌عنوان معادله‌ای برای توصیف فرآیند جذب شیمیایی شناخته می‌شود. از آنجا که بر اساس این معادله مقدار q_t با افزایش زمان به سمت بی‌نهایت میل می‌کند که از نقطه نظر فیزیکی غیرممکن است. لذا فقط برای سینتیک‌هایی مناسب است که هنوز فاصله زیادی تا تعادل داشته و به دلیل پوشش اندک سطح، واجذبی در آن رخ نمی‌دهد [۱۴۵].

[۱۴۶].

مدل سینتیک شبه مرتبه اول^۱

معادله شبه مرتبه اول نخستین بار توسط لاگرگرن^۲ در سال ۱۸۹۸ به‌منظور بررسی جذب اکزالیک اسید و مالونیک اسید بر روی زغال چوب مطرح شد. شکل خطی این رابطه که از حل معادله دیفرانسیلی آن به دست آمده است در رابطه ۲-۹ نشان داده شده است.

$$\log(q_m - q_t) = \log(q_m) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9-2)$$

در این معادله k_1 ثابت سرعت تعادل جذب (min^{-1}) بوده و تابع شرایط فرآیند جذب است به‌طوری که به‌عنوان مثال با افزایش غلظت اولیه مقدار این ثابت کاهش می‌یابد. همچنین q_e و q_t به ترتیب بیانگر مقدار ماده جذب‌شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل و در زمان t (میلی‌گرم بر گرم) هستند.

[۱۴۵، ۱۴۶].

مدل سینتیک شبه مرتبه دوم^۳

این مدل سینتیکی با فرض اینکه نرخ جذب از مرتبه دوم است شکل می‌گیرد نوشته شده است. بر مبنای این فرض رابطه دیفرانسیلی مربوطه رابطه ۲-۱۰ تعریف شده و شکل خطی معادله سینتیک شبه مرتبه دوم در رابطه ۲-۱۱ نشان داده شده است.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q)^2 \quad (10-2)$$

¹ Pseudo-first-order

² Lagergren

³ Pseudo-second-order

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۱۱-۲)$$

در این رابطه q_e و q_t به ترتیب بیانگر مقدار ماده جذب شده در واحد جرم جاذب در لحظه تعادل و در زمان t (میلی گرم بر گرم) بوده و k_2 ثابت سرعت تعادل جذب (گرم بر میلی گرم بر دقیقه) است. با توجه به شکل دیفرانسیلی این مدل می توان نتیجه گرفت که نرخ اولیه فرآیند جذب بر اساس این رابطه برابر با $k_2 q_e^2$ به دست می آید [۱۴۵, ۱۴۶].

فرآیندهای جذب عمدتاً از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کنند و کمتر غالب بودن مدل سینتیک شبه مرتبه اول مشاهده می شود. به عنوان نمونه نتایج تحقیق انجام شده توسط شبنم و همکاران در سال ۲۰۱۹ پیروی فرآیند جذب فسفات توسط گل قرمز از مدل سینتیک مرحله اول را نشان داد [۱۴۷]. در مورد غالب بودن مدل سینتیک مرتبه شبه دوم در فرآیند جذب، می توان تحقیقات بسیاری را مثال زد از جمله انطباق فرآیند جذب ماده رنگی کنگو رد توسط نانو جاذب کامپوزیتی گوار گام/ کربن فعال^۱ که توسط گوپتا^۲ و همکاران در سال ۲۰۲۰ گزارش شده است [۱۴۸].

^۱ Guar gum/ activated carbon nanocomposite

^۲ Gupta

فصل سوم:

مواد و روش‌ها

۳-۱ مقدمه

معرفی یک روش خشک‌سازی نوین در فشار محیطی جهت ساخت آئروژل‌های سلولزی، کربنی و نانو کامپوزیتی، مشخصه‌یابی آئروژل‌های ساخته شده، در کنار بررسی امکان بکارگیری و استفاده از این آئروژل‌ها در حذف آلاینده‌های محلول و غیر محلول از محیط آبی از اهداف اصلی این تحقیق محسوب می‌شود. در این فصل مواد، تجهیزات و روش‌های مورد استفاده در طی تمامی مراحل انجام آزمایش‌ها معرفی شده و در انتها نیز تجهیزات و روش‌های انجام آنالیزهای دستگاهی بکار رفته در این تحقیق تشریح شده است.

۲-۳ مواد و تجهیزات

در این بخش مواد مورد استفاده در هر کدام از مراحل انجام آزمایش‌ها معرفی می‌گردد:

۱-۲-۳ مرحله ساخت آئروژل

انحلال سلولز و ساخت میکرو / نانو الیاف سلولزی

- اسیدسولفوریک (H_2SO_4)، سدیم هیدروکسید ($NaOH$)، ساخت شرکت مرک^۱، کشور آلمان
- اوره ($CH_4N_2O_3$) ساخت شرکت قطران شیمی، کشور ایران
- کاغذ صافی به‌عنوان ماده اولیه سلولزی

ساخت و خشک‌سازی آئروژل سلولزی

- اتانول (C_2H_5OH) و استون (C_3H_6O) ساخت شرکت مرک کشور آلمان
- نفتالین ($C_{10}H_8$) ساخت شرکت قطران شیمی، کشور ایران
- پلی‌آمیداپیکلوروهیدرین^۲ (PAE) با نام تجاری کیمین^۳ اهدایی شرکت لطیف کاغذ، کشور ایران

ساخت آئروژل کربنی طی فرآیند کربنیزاسیون

- در این مرحله از گاز آرگون به‌عنوان گازی واکنش‌ناپذیر جهت ایجاد اتمسفری عاری از اکسیژن استفاده گردید که با میزان خلوص بالا (مناسب برای انجام امور آزمایشگاهی) به‌صورت تجاری از بازار تهیه شد.

۲-۲-۳ مرحله آب‌گریز کردن آئروژل سلولزی

- متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان^۴ (MTMS) ساخت شرکت مرک، کشور آلمان

^۱ Merck

^۲ Polyamide epichlorohydrin

^۳ Kymene

^۴ Methyltrimethoxysilane ($CH_3Si(OCH_3)_3$)

۳-۲-۳ مرحله سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده

- پودر گرافیت ساخت شرکت مرک آلمان
- سدیم نیترات (NaNO_3)، پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4)، آب‌اکسیژنه (H_2O_2)، اسید هیدروکلریک (HCl)، آمونیاک (NH_3) و اسید آسکوربیک (ویتامین ث) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) ساخت شرکت مرک آلمان

۴-۲-۳ مرحله بررسی جذب و حذف آلاینده‌های آلی محلول و نامحلول

- انواع روغن‌ها و ترکیبات آلی تجاری مورد استفاده به‌عنوان آلاینده‌های نامحلول
- متیل اورانژ ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) و کریستال ویولت ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$) به‌عنوان آلاینده‌های رنگی محلول ساخت شرکت مرک آلمان

۵-۲-۳ تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده در انجام آزمایش‌ها

انجام آزمایش‌ها در پژوهش حاضر مستلزم بکارگیری مجموعه‌ای از تجهیزات آزمایشگاهی است که در ادامه به معرفی آن‌ها پرداخته شده است. تجهیزات مورد استفاده برای آنالیزهای مشخصه‌یابی نظیر FTIR، XRD و ... به‌طور جداگانه و به‌تفصیل معرفی گردیده است. تجهیزات آزمایشگاهی مورد استفاده عبارت‌اند از:

- ترازوی دیجیتال مدل Quintix 22x ساخت شرکت Sartorius کشور آلمان
- دستگاه لرزاننده (شیکر) مدل SK-330-pro ساخت شرکت Dragon Lab کشور چین
- دستگاه اولتراسونیک مدل DL510H ساخت شرکت Bandelin کشور آلمان (با توجه به امکان تنظیم دما در این مدل، از این دستگاه به‌عنوان حمام آب هم استفاده شد)
- دستگاه pH متر مدل YK-2001CT ساخت شرکت Lutron کشور تایوان
- دستگاه انکوباتور و آون به ترتیب ساخت شرکت memert کشور آلمان و Aria Lab کشور

ایران

- دستگاه کوره لوله‌ای با اتمسفر محافظ ساخت شرکت آذر کوره کشور ایران
- دستگاه سانتریفیوژ مدل K240 ساخت شرکت Medwrench کشور آمریکا
- دستگاه پمپ خلأ مدل ve115n ساخت شرکت Value کشور چین

۳-۳ روش‌ها

در ادامه روش‌های مورد استفاده در این تحقیق آورده شده است.

۳-۳-۱ روش ساخت آئروژل سلولزی

تهیه و آماده‌سازی الیاف سلولزی

به‌منظور تهیه الیاف سلولزی از کاغذ صافی به‌عنوان ماده اولیه سلولزی استفاده شد. نخست کاغذ صافی به قطعات بسیار ریز با ابعاد حدودی ۱۰ میلی‌متر خرد شده و سپس تحت هم‌زدن شدید مکانیکی ۳ بار با آب دی‌یونیزه شستشو شد تا ناخالصی‌های احتمالی خارج شود. پس از آن پالپ کاغذی به دست آمد که برای مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. پس از آن پالپ کاغذی خشک‌شده توسط آسیاب به‌صورت پودر درآمده و برای استفاده در مراحل بعد درون ظرف پلاستیکی دربسته نگهداری شد. در گام بعدی محلولی متشکل از هیدروکسید سدیم و اوره به ترتیب با درصدهای وزنی ۷ و ۱۲ درصد در آب به‌عنوان ترکیب حلال سلولز ساخته و برای مدت‌زمان ۱۲ ساعت در دمای ۱۸- درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد تا کاملاً منجمد شود. در مرحله بعد پودر پالپ کاغذی خشک‌شده با نسبت وزنی معادل ۴ درصد تحت هم‌زدن شدید مکانیکی با حلال منجمد شده مخلوط گردید. فرآیند اختلاط تا رسیدن به دمای محیط و تشکیل مایعی شفاف، غلیظ و لزج ادامه یافت. باید دقت داشت چنانچه پالپ کاغذی خشک‌شده پودر نشود و به شکل تکه‌ای به محلول منجمد اضافه گردد فرآیند انحلال صورت نگرفته و پالپ کاغذی به‌صورت گلوله‌ای در محیط حلال باقی می‌مانند. در آخرین مرحله برای احیای مجدد الیاف سلولزی محلول، ترکیب موردنظر برای

مدت زمان ۱۲ ساعت درون اسیدسولفوریک ۵ درصد به عنوان حمام انعقادی^۱ قرار داده شد. حجم اسید مورد نیاز باید به اندازه ای باشد که محلول سلولزی کاملاً در آن غوطه ور شده و الیاف سلولزی احیاشده در آن مستغرق باشد. در انتها الیاف سلولزی احیاشده تا رسیدن به pH خنثی چندین بار توسط آب دی یونیزه شستشو داده شد. الیاف سلولزی به دست آمده به صورت مرطوب جهت استفاده در فرآیند ساخت آئروژل در ظرف پلاستیکی دربسته نگهداری شد [۷۶].

ساخت آئروژل سلولزی با روش خشک سازی نوین

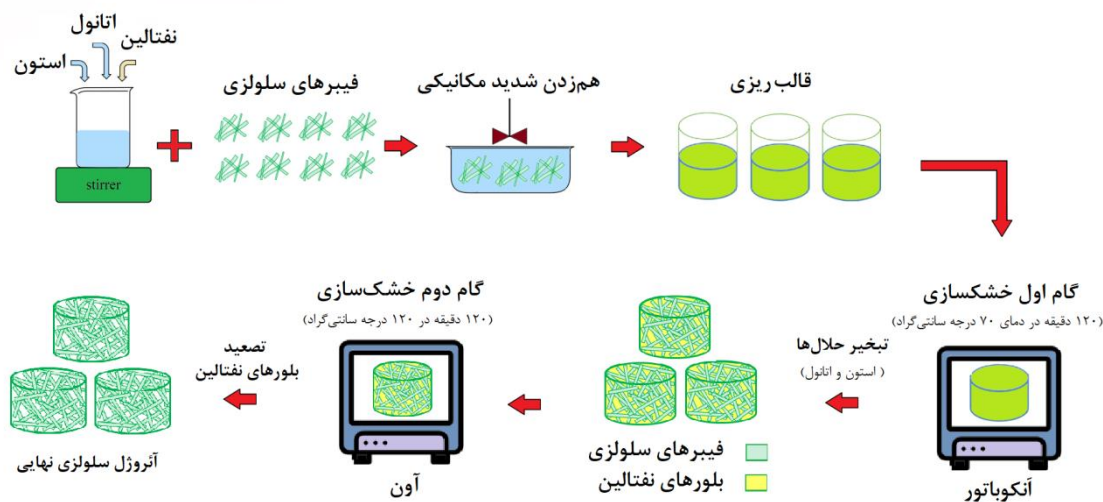
بحث و بررسی پیرامون روش خشک سازی نوین در شرایط فشار محیطی برای ساخت آئروژل های سلولزی که از جمله نوآوری های این تحقیق بشمار می آید در فصل چهارم به تفصیل مورد بررسی قرار می گیرد و در این بخش مراحل و روش نوین ساخت که در این پژوهش استفاده شده است مطرح می گردد.

در گام اول مقدار مشخصی از نفتالین به عنوان عامل تخلخل ساز در ترکیبی از اتانول و استون با نسبت های مساوی حل شد. برای اطمینان از انحلال کامل بلورهای نفتالین در ترکیب اتانول/استون محلول به مدت یک ساعت تحت هم زدن مغناطیسی قرار گرفت. سپس الیاف سلولزی مرطوب (با مشخص بودن درصد رطوبت) همراه با مقدار مشخصی از PAE (معادل ۵ درصد وزنی الیاف خشک [۶۲]) به عنوان افزودنی استحکام بخش، به محلول نفتالین اضافه گردید و تا رسیدن به مخلوطی همگن و یکدست تحت هم زدن شدید مکانیکی قرار گرفت (در حدود سی دقیقه). در این موقع ماده ای خمیری شکل حاصل شد که به راحتی قالب پذیر و توانایی خود ایستایی دارد. این توانایی قالب پذیری و خود ایستایی به واسطه حضور بلورهای نفتالین ایجاد گردید. به منظور تکمیل فرآیند و بهبود توانایی خود ایستایی، نمونه ها را در قالب های در بسته ریخته (به علت ممانعت از تبخیر استون و اتانول موجود در ترکیب) و برای مدت ۲ ساعت در دمای محیط نگهداری شدند. سپس نمونه ها با دقت و به آرامی از قالب خارج شده و در حدود ۱۲۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد درون انکوباتور قرار داده شد.

¹ Coagulation bath

در این مرحله استون و اتانول موجود به همراه بخش ناچیزی از بلورهای نفتالین خارج شده و ساختاری شکل گرفته از الیاف سلولزی با حضور پرشمار بلورهای نفتالین در مابین الیاف ایجاد می‌گردد که دیگر حالت خمیری ندارد. در گام نهایی و به‌منظور خارج‌سازی بلورهای نفتالین از مابین الیاف سلولزی، آئروژل به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد درون آن قرار گرفت. پس از این مرحله تمامی بلورهای نفتالین طی فرآیند تصعید از محیط خارج شده و آئروژل سلولزی نهایی با حداقل میزان چروکیدگی و میزان تخلخل بالا شکل گرفت. استفاده از الیاف مرطوب (چه الیاف سلولزی و چه الیاف نانو کامپوزیتی) یکی از نکات مهم و کلیدی در فرآیند ساخت آئروژل به شمار می‌آید. از آنجایی که پلی‌آمیدایی کلروهیدرین به‌عنوان یک رزین محلول در آب برای مشارکت در فرآیند و انجام وظیفه استحکام‌بخشی نیازمند حضور در محیطی مرطوب است، لذا استفاده از الیاف مرطوب ضروری به نظر می‌رسد. همچنین مشاهده گردید خشک‌کردن الیاف در مواردی باعث چسبندگی این الیاف به هم شده و الیاف شکلی کلوخه‌ای به خود می‌گیرند که این اتفاق مانع از پخش‌شدگی یکنواخت الیاف طی فرآیند ساخت شده و کیفیت آئروژل نهایی را به‌شدت کاهش می‌دهد. نکته‌ی دیگر که در آزمایش‌ها مشاهده شد آن است که هنگام افزودن محلول نفتالین به الیاف مرطوب بلافاصله بخشی از نفتالین محلول به بلورهای بسیار ریز جامد تبدیل شده و با هم‌زدن شدید مکانیکی در کل فضای بین الیاف جای گرفتند (هرچند بخش بیشتر نفتالین همچنان به‌صورت محلول در ترکیب استون/اتانول باقی می‌ماند). حضور این بلورهای جامد در آئروژل خشک نشده توانایی خود ایستایی آئروژل را به‌شدت بالا می‌برد که این نکته بسیار ارزشمند و حائز اهمیت است. این پدیده هنگام استفاده از الیاف خشک مشاهده نشد. مشاهده چنین رفتاری از نفتالین در حضور الیاف مرطوب را شاید بتوان به عدم انحلال‌پذیری نفتالین در آب مرتبط دانست. به‌هرحال وقوع این پدیده که به خود ایستایی آئروژل خشک نشده کمک بسزایی کرده و قالب‌پذیری نمونه‌ها را تسهیل می‌کند نکته‌ای مثبت در فرآیند ساخت به شمار می‌آید. شکل ۳-۱ طرح‌واره کلی از مراحل انجام فرآیند ساخت آئروژل سلولزی را نشان می‌دهد. نکته حائز اهمیت این است که فرآیند خشک‌سازی لزوماً باید

به صورت دومارحله‌ای و در گام‌های دمایی ۷۰ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام شود، چرا که خشک‌سازی به صورت تک‌مرحله‌ای و افزایش دمای پیوسته تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد باعث ایجاد چروکیدگی‌های شدید و تغییر شکل‌های نامطلوب می‌گردد. لذا انجام فرآیند خشک‌سازی در دو مرحله از اهمیت بسیار بالایی برخوردار بوده و نکته‌ای کلیدی محسوب می‌شود.



شکل ۳-۱. طرح‌واره کلی مراحل انجام فرآیند ساخت آئروژل سلولزی با روش نوین خشک‌سازی در فشار محیطی

نکته مهم دیگری که می‌توان از مزیت‌های روش نوین معرفی‌شده به شمار آورد این است که پلی‌آمیدایی کلروهیدرین به عنوان استحکام‌بخش الیاف باید برای مدت ۲ الی ۳ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گیرد تا فرآیند استحکام‌بخشی آن تکمیل گردد. این نکته باعث شده است که در دیگر مقالات که عمدتاً از روش خشک‌سازی انجمادی استفاده می‌کنند یک مرحله مجزا پس از ساخت آئروژل سلولزی را به این امر اختصاص داده و نمونه‌ها پس از ساخت برای مدت ۲ الی ۳ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گیرند [۶۲، ۱۴۹، ۱۵۰]. در حالی که در روش ارائه‌شده در این تحقیق مرحله مجزایی برای تکمیل این فرآیند در نظر گرفته نمی‌شود چراکه مرحله آخر ساخت آئروژل در این روش قرارگیری در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد است. لذا در این مرحله هم‌زمان با تصعید بلورهای نفتالین، تکمیل فرآیند استحکام‌بخشی الیاف سلولزی توسط پلی‌آمیدایی کلروهیدرین نیز صورت می‌پذیرد.

۳-۳-۲ بهینه‌سازی مقدار نفتالین مورد استفاده در فرآیند ساخت آئروژل

همان‌گونه که در روش ساخت آئروژل سلولزی مطرح گردید، نفتالین به‌عنوان عامل تخلخل ساز نقشی بسیار کلیدی در فرآیند ساخت داشته و بر پارامترهای اساسی آئروژل نظیر چگالی، تخلخل و چروکیدگی بسیار تأثیرگذار خواهد بود؛ بنابراین بهینه‌سازی مقدار مصرف نفتالین در فرآیند ساخت بسیار حائز اهمیت است. لذا بر اساس سه پارامتر تخلخل، چگالی و چروکیدگی بهینه‌سازی مقدار مناسب نفتالین مورد استفاده در فرآیند ساخت مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در شرح روش ساخت مطرح گردید نفتالین درون ترکیبی از اتانول و استون با نسبت حجمی مساوی حل شد. این حجم در آزمایش‌های ساخت آئروژل معادل ۲۰ میلی‌لیتر (۱۰ میلی‌لیتر اتانول و ۱۰ میلی‌لیتر استون) در نظر گرفته شد. برای به دست آوردن مقدار بهینه نفتالین، از نسبت‌های مختلف مقدار نفتالین به کار رفته برای یک گرم الیاف سلولزی خشک استفاده شد. بدین منظور نسبت‌های ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ گرم نفتالین به ازای یک گرم الیاف سلولزی خشک مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است هرچند در فرآیند ساخت از الیاف سلولزی مرطوب استفاده شد اما با محاسبه میزان رطوبت الیاف و در محاسبات مربوط به نسبت نفتالین به الیاف سلولزی، وزن الیاف خشک مدنظر قرار گرفت. همچنین یکی از دلایل عدم استفاده بیش از ۸ گرم در فرآیند بهینه‌سازی آن است که در حجم ۲۰ میلی‌لیتر از ترکیب اتانول/استون تا ۸ گرم نفتالین به‌خوبی و به‌راحتی حل شد و انحلال بیش از این مقدار دشوار بود. هرچند نتایج بهینه‌سازی نیز عدم نیاز به مقادیر بیش از ۸ گرم را تأیید می‌کند. پس از ساخت شش نمونه با نسبت‌های مختلفی از نفتالین به الیاف سلولزی (برای هرکدام از نسبت‌ها سه نمونه ساخته شد و مقدار نهایی از میانگین نتیجه سه نمونه گزارش شد) پارامترهای تخلخل، چگالی و چروکیدگی برای هرکدام از نمونه‌ها محاسبه و بر اساس نتایج آن‌ها مقدار نفتالین بهینه به دست آمد. پارامترهای تخلخل، چگالی و چروکیدگی به ترتیب با استفاده از روابط ۳-۱، ۳-۲ و ۳-۳ محاسبه شد.

$$P(\%) = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_c}\right) \times 100 \quad (۱-۳)$$

$$\rho_a = \frac{M}{V_a} \quad (2-3)$$

$$S(\%) = \left(\frac{V_b - V_a}{V_b} \right) \times 100 \quad (3-3)$$

در این روابط ρ_a و ρ_c به ترتیب چگالی توده‌ای^۱ آئروژل و چگالی الیاف سلولزی (برحسب گرم بر سانتی‌مترمکعب)، V_a و V_b به ترتیب حجم آئروژل بعد و قبل از خشک‌سازی (برحسب سانتی‌مترمکعب) و M جرم آئروژل (برحسب گرم) را بیان می‌کند.

بر اساس نتایج این سه مؤلفه، مقدار بهینه نفتالین انتخاب شد و برای ساخت نمونه‌های آئروژل مورد نیاز در ادامه تحقیقات از این نسبت بهینه استفاده گردید.

۳-۳-۳ اندازه‌گیری چگالی الیاف سلولزی

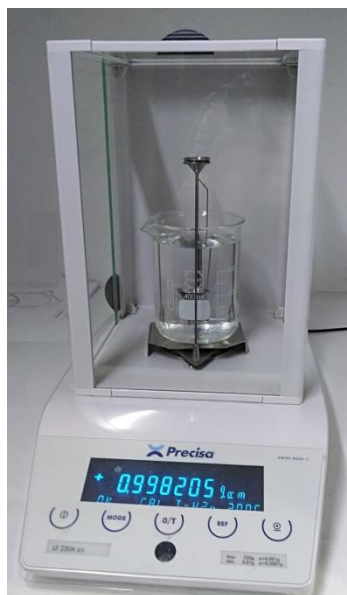
چگالی الیاف سلولزی به دست آمده از کاغذ صافی با استفاده از ترازوی ارشمیدس (مدل FS-220ASCS شرکت Precisa Gravimetric AG کشور سوئیس) به دست آمد. الیاف مورد استفاده در این آزمایش کاملاً خشک بوده و با نگهداری در ظرف دربسته از رسیدن هرگونه رطوبت به آن تا زمان انجام آزمایش جلوگیری به عمل آمد. هرچند دستگاه در نهایت به‌طور مستقیم چگالی را گزارش می‌دهد اما اصول این آزمایش بدین شکل است که جرم جسم جامد در هوا و درون سیالی با چگالی معلوم وزن می‌شود و سپس بر اساس رابطه (۳-۴) چگالی جسم جامد به دست می‌آید. باید دقت داشت که چگالی هوا و سیال (در این آزمایش آب به‌عنوان سیال انتخاب شد) با توجه به دمای محیط به‌درستی انتخاب گردد.

$$\rho_s = \frac{M_{air}}{M_{air} - M_{water}} \times (\rho_{water} - \rho_{air}) + \rho_{air} \quad (4-3)$$

در این رابطه ρ_s ، ρ_{water} و ρ_{air} به ترتیب چگالی جسم جامد، آب و هوا برحسب گرم بر سانتی‌مترمکعب و M_{water} و M_{air} نیز به ترتیب وزن جسم جامد درون هوا و آب برحسب گرم

¹ Bulk density

هستند [۱۵۱]. شکل ۲-۳ ترازوی ارشمیدس مورد استفاده برای تعیین چگالی الیاف سلولزی را نشان می‌دهد.

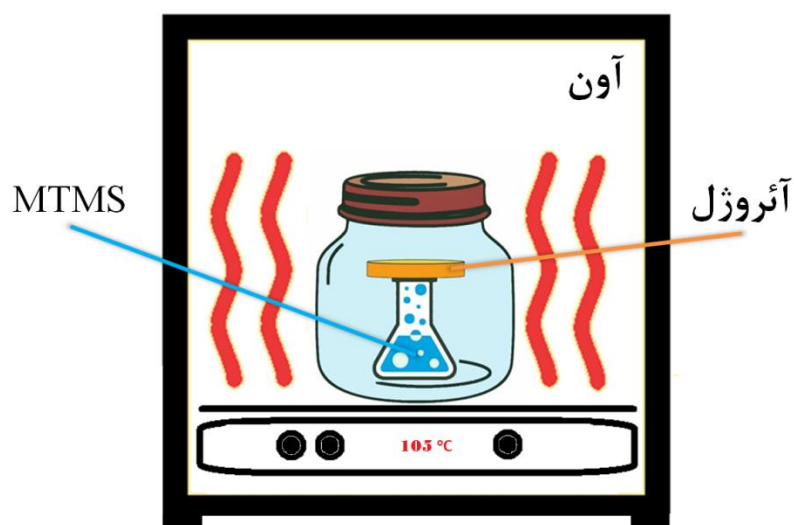


شکل ۲-۳. ترازوی ارشمیدس

۳-۳-۴ مرحله آب‌گریزی آئروژل سلولزی

فرآیند آب‌گریزی کردن آئروژل سلولزی با روش ترسیب بخار شیمیایی^۱ (CVD) و با استفاده از ترکیب شیمیایی متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان صورت گرفت. نخست ظرفی کوچک محتوی مقداری مشخص از متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان درون یک ظرف شیشه‌ای بزرگ‌تر قرار گرفت. سپس آئروژل سلولزی مورد نظر بدون تماس با متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان روی ظرف کوچک‌تر و درون ظرف بزرگ قرار داده شد و پس از آن درب ظرف بزرگ‌تر به شکلی محکم و نفوذناپذیر بسته شد تا از خروج بخار متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان جلوگیری شود. در ادامه ظرف شیشه‌ای درون آون گذاشته شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در این مدت متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان موجود درون ظرف تبخیر شده و روی سطح الیاف سلولزی را پوشاند و باعث آب‌گریزی شدن آئروژل گردید. شکل ۳-۳ طرح‌واره‌ای از چگونگی آب‌گریزی کردن نمونه آئروژل سلولزی را نشان می‌دهد.

^۱ Chemical Vapor Deposition



شکل ۳-۳. طرح‌واره‌ای از فرآیند آب‌گریز کردن آئروژل سلولزی با استفاده از متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (MTMS)

در مقالات معمولاً از دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان بیش از ۱۲ ساعت (در مواردی ۴۸ ساعت) استفاده شده است [۶۲, ۱۵۲]. آزمایش‌های اولیه انجام شده در این مورد نشان داد که استفاده از دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد حتی در بازه زمانی بیشتر از ۱۲ ساعت نمونه‌های آب‌گریز شده یکنواخت و کاملی را به دست نمی‌دهد در حالی که استفاده از دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد حتی در مدت زمانی نزدیک به ۲ ساعت نمونه‌هایی کاملاً آب‌گریز به دست داد. علت انتخاب دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به نقطه جوش متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (حدود ۱۰۲ تا ۱۰۴ درجه سانتی‌گراد) مرتبط است [۱۵۳]. در این شرایط متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان کاملاً تبخیر شده و فضای درون ظرف را کاملاً اشباع کرده و در نتیجه تمامی سطح الیاف سلولزی را می‌پوشاند. میزان متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان مورد استفاده باید به حدی باشد که پس از اشباع محیط درون ظرف از بخار آن همواره مقداری متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان به‌صورت مایع درون ظرف کوچک‌تر باقی مانده باشد. در این تحقیق با توجه به حجم ظرف بزرگ‌تر ۳ میلی‌لیتر متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان مورد استفاده قرار گرفت. در انتها آئروژل آب‌گریز شده درون آون خلأ با ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا بخارات متیل‌تری‌متوکسی‌سیلان حاضر در فضای حفرات از آن خارج گردد [۱۵۴].

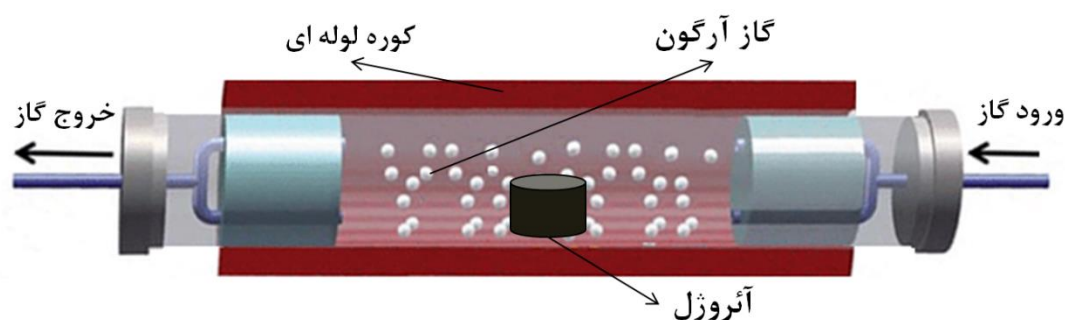
۳-۳-۵ روش ساخت آتروژل کربنی

مراحل ساخت آتروژل کربنی درواقع همان مراحل ساخت آتروژل سلولزی است که تنها یک مرحله تحت عنوان کربنیزاسیون به آن افزوده شده است. فرآیند ساخت و نکات مهم در این فرآیند در ادامه شرح داده شده است.

پس از اتمام مرحله اول خشک‌سازی که در طی آن آتروژل سلولزی در انکوباتور به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد، نمونه‌ها درواقع دارای ساختارهایی نسبتاً مستحکم از الیاف سلولزی به هم تنیده هستند که بلورهای جامد نفتالین فضای مابین الیاف را پر کرده است. برای ساخت آتروژل کربنی پس از این مرحله نمونه‌ها بجای قرارگیری در آون (مرحله دوم خشک‌سازی) درون کوره لوله‌ای^۱ تحت اتمسفر گاز آرگون قرار گرفتند [۱۵۵]. آنچه مسلم است این است که طی فرآیند کربنیزاسیون گاز اکسیژن به‌عنوان عامل اکسیدکننده الیاف سلولزی در دمای بالا به هیچ وجه نباید حضور داشته باشد. استفاده از گاز آرگون که به‌طور پیوسته وارد فضای کوره شده و مانع از حضور اکسیژن (ورود هوا) می‌گردد نیز به همین دلیل است. علت بکارگیری نمونه‌ها بلافاصله پس از اتمام مرحله اول خشک‌سازی و عدم استفاده از آتروژل سلولزی نهایی ساخت شده در فرآیند کربنیزاسیون این است که پس از خشک‌سازی در مرحله دوم و به دست آمدن آتروژل سلولزی نهایی فضای خالی مابین الیاف سلولزی با هوا پر می‌شود و قرار دادن آن در کوره لوله‌ای باعث حضور اکسیژن در فرآیند کربنیزاسیون می‌گردد. درحالی‌که پس از مرحله خشک‌سازی اولیه و پیش از ورود به مرحله دوم خشک‌سازی فضای بین الیاف توسط بلورهای نفتالین پر شده و امکان حضور اکسیژن در این منافذ وجود ندارد. عدم حضور اکسیژن در این منافذ حین فرآیند کربنیزاسیون از اکسیداسیون الیاف سلولزی جلوگیری کرده و بر کیفیت این فرآیند می‌افزاید. به‌هرحال پس از قرار دادن نمونه‌ها، دمای کوره با نرخ ثابت افزایش می‌یابد. با رسیدن دمای کوره به ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد افزایش دما برای مدت ۳۰ دقیقه متوقف می‌گردد تا بخش عمده بلورهای جامد نفتالین تصعید شوند. سپس افزایش دما

¹ Tubular furnace

با همان نرخ ثابت تا رسیدن به دمای موردنظر ادامه میابد. سپس نمونه‌ها برای مدت زمان مشخص در آن دما باقی می‌مانند و پس از آن کوره خاموش شده تا پس از سرد شدن و رسیدن به دمای محیط نمونه‌ها از کوره خارج گردند. باید توجه داشت که از آغاز مرحله حرارت دهی تا پایان فرآیند و سرد شدن کوره فضای درونی آن کاملاً تحت اتمسفر آرگون باشد تا از عدم ورود اکسیژن اطمینان حاصل گردد. شکل ۳-۴ نمای کلی فرآیند کربنیزاسیون آثروژل سلولزی در کوره لوله‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۴. نمای کلی کربنیزه کردن آثروژل سلولزی در کوره لوله‌ای

۳-۶-۳ بهینه‌سازی دمایی در ساخت آثروژل‌های کربنی

فرآیند کربنیزاسیون یکی از مهم‌ترین و اساسی‌ترین مراحل ساخت آثروژل‌های کربنی است. در این فرآیند حرارتی پارامترهای مختلفی دخیل هستند که می‌توانند بر کیفیت آثروژل نهایی تأثیرگذار باشند. بر این اساس در تحقیق حاضر پارامترهای دمای کربنیزاسیون، زمان ماند در کوره و نرخ افزایش دما بر اساس پارامترهای تخلخل، چگالی، چروکیدگی و رسانایی الکتریکی در آثروژل به دست آمده مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه فرآیند کربنیزاسیون تعیین گردید. آزمایش‌های بهینه‌سازی در پنج دمای ۳۰۰، ۴۵۰، ۶۰۰، ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. همچنین زمان‌های ماند ۰، ۱، ۲ و ۴ ساعت و نرخ‌های افزایش دمای ۳، ۵ و ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه برای دو مرحله دیگر بهینه‌سازی درنظر گرفته شد. با این فرض که الیاف سلولزی طی فرآیند کربنیزاسیون

به کربن آمورف تبدیل می‌شوند (نتایج آزمون XRD این فرض را تأیید می‌کند) چگالی الیاف کربنی برابر با ۱/۸ گرم بر سانتی‌مترمکعب در نظر گرفته شد [۱۵۶].

۳-۳-۷ روش جذب روغن‌ها و حلال‌های آلی توسط نمونه‌های آئروژل

ظرفیت جذب آئروژل سلولزی آب‌گریز شده و آئروژل کربنی برای انواع روغن‌ها و حلال‌های آلی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور نمونه‌های آئروژل برای مدت زمان ۳۰ دقیقه درون ظرف‌های حاوی روغن (و یا حلال آلی) مستغرق نگه‌داشته شدند تا زمان کافی برای نفوذ مایع به تمام فضاهای داخلی آن‌ها فراهم گردد. پس از خروج نمونه‌های اشباع‌شده از روغن (و یا حلال آلی) از ظرف، مایع باقی‌مانده روی سطح خارجی نمونه‌ها با دستمال پارچه‌ای تمیز، زدوده و درنهایت نمونه‌های اشباع‌شده وزن شدند. کل فرآیند نباید بیش از ۱۰ ثانیه طول بکشد تا از هرگونه خطای احتمالی ناشی از تبخیر و یا جذب بیش‌ازحد مایع به دستمال جلوگیری شود. ظرفیت جذب نمونه‌ها توسط رابطه ۳-۵ محاسبه گردید.

$$Q_{ab} = \frac{W_a - W_b}{W_b} \quad (۳-۵)$$

در این رابطه W_a و W_b به ترتیب وزن نمونه‌های آئروژل قبل و بعد از جذب روغن (و یا حلال آلی) است. در این قسمت برای بررسی ظرفیت جذب آئروژل‌ها از روغن‌موتور، روغن هیدرولیک، روغن‌زیتون، روغن‌موتور سوخته، گازوئیل، استون، اتانول و متانول استفاده شد. به‌منظور ارزیابی توانایی آئروژل‌های آب‌گریز شده و کربنی در جداسازی روغن از آب یک آزمایش کیفی انجام گرفت که طی آن حدود ۱۰ میلی‌لیتر روغن‌موتور درون یک ظرف آب ریخته شد. سپس تکه‌ای از آئروژل آب‌گریز شده یا کربنی (جرم نمونه با توجه به ظرفیت جذب به‌دست‌آمده برای جاذب انتخاب شد) روی سطح این آب قرار داده و به آرامی روی سطح آب حرکت داده شد. پس از مدت زمان ۱۰ دقیقه نمونه‌ها توانستند تقریباً تمام روغن روی سطح آب را جمع کرده و از آب جدا کنند. با توجه به تفاوت رنگ روغن و آب، بررسی حذف کامل روغن به‌صورت چشمی مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳-۳-۸ بازیابی و استفاده مجدد از آئروژل‌ها برای جذب روغن و حلال آلی

در این قسمت برای بررسی امکان استفاده مجدد از نمونه‌هایی که روغن و یا حلال آلی را جذب کرده‌اند با توجه به نوع آئروژل (سلولزی آب‌گریز شده یا کربنی) و همچنین نوع ماده جذب‌شده روش‌های بازیابی متفاوت شامل روش گرمادهی و روش فشردن‌سازی^۱ به کار گرفته شدند. الیاف سلولزی که الیافی انعطاف‌پذیر هستند، طی فرآیند کربنیزاسیون به شکل الیافی با ساختار کربن آمورف تبدیل می‌شوند. این استحاله ساختار انعطاف‌پذیر این الیاف را از بین برده و آن‌ها را به الیافی تُرد و شکننده تبدیل می‌کند، لذا استفاده از روش فشردن‌سازی برای احیای ساختار آئروژل کربنی مناسب به نظر نمی‌رسد چراکه پس از فشردن‌سازی ساختار الیاف کربنی تخریب شده و آئروژل عملاً امکان بازیابی ندارد؛ درحالی که با توجه ماهیت انعطاف‌پذیر الیاف سلولزی، آئروژل سلولزی آب‌گریز شده امکان بازیابی ساختاری را داشته و در نتیجه استفاده از این روش برای آئروژل سلولزی آب‌گریز شده امکان‌پذیر است. روغن‌موتور و اتانول به ترتیب به نمایندگی از روغن‌ها و حلال‌های آلی با نقطه‌جوش بیش‌تر و کم‌تر از ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در این مرحله مورد استفاده قرار گرفتند.

در مورد آئروژل‌های کربنی، نمونه‌هایی که روغن‌موتور و اتانول را جذب کردند به ترتیب درون آون با دمای ۱۵۰ و ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. نمونه‌ها تا پایدار شدن وزن درون آون باقی ماندند. پس از آن نمونه‌ها از آون خارج شده و بعد از سرد شدن وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد. سپس دوباره درون ظرف حاوی روغن‌موتور یا اتانول قرار گرفته و مطابق با روش گفته شده در قسمت ۳-۳-۷ ظرفیت جذب مجدد آن‌ها بررسی گردید. بر اساس وزن نمونه‌ها قبل از حرارت دهی، پس از حرارت دهی و پس از جذب مجدد روغن (و یا حلال آلی) ظرفیت بازیابی و امکان استفاده مجدد از نمونه‌ها ارزیابی شد. این روند در تمامی آزمایش‌های انجام شده در این بخش برای یک چرخه با پنج بار تکرار انجام گرفت.

¹ Squeezing

در مورد نمونه آئروژل‌های سلولزی آب‌گریز شده برای بررسی ظرفیت بازیابی و استفاده مجدد در جذب اتانول روش کار کاملاً مشابه با روش بیان‌شده برای آئروژل‌های کربنی بود؛ اما در مورد بررسی ظرفیت بازیابی و امکان استفاده مجدد در جذب روغن‌موتور از روش فشرده‌سازی استفاده گردید. آئروژل سلولزی آب‌گریز شده اشباع از روغن‌موتور تا رسیدن به کرنش ۶۰ درصدی تحت فشار قرار گرفت و مدت پنج دقیقه در همان وضعیت نگهداری شده و پس از آن آئروژل توزین گردید. در این حالت نیز رفتار آئروژل در چرخه‌ای با پنج بار تکرار ارزیابی شد و بر اساس وزن قبل از فشرده‌سازی، پس از فشرده‌سازی و پس از جذب مجدد روغن ظرفیت بازیابی و امکان استفاده مجدد از آئروژل مشخص شد.

۳-۳-۹ روش سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده

ساخت نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده با رویکرد «از بالا به پایین» و با استفاده از ورقه‌های گرافیت صورت گرفت. پودر گرافیت ابتدا با روش هامرز اصلاح‌شده به نانو ورقه‌های اکسید گرافن تبدیل شد و پس از آن با استفاده از اسید آسکوربیک نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده سنتز گردید.

روش هامرز اصلاح‌شده به منظور سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن

نخست ۱ گرم پودر گرافیت عبوری از الک نمره ۱۰۰ به همراه ۱ گرم سدیم نیترات درون یک بشر شیشه‌ای ۲۵۰ میلی‌لیتری با ۵۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ مخلوط شده و با همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت هم زده شد. در گام بعد بشر شیشه‌ای درون حمام یخ قرار داده شد و به تدریج در یک بازه زمانی ۱۵ دقیقه‌ای، مقدار ۶ گرم پتاسیم پرمنگنات به سوسپانسیون در حال هم‌زدن افزوده شد. افزودن پتاسیم پرمنگنات باعث ایجاد واکنشی به شدت گرمازا می‌شود لذا برای کنترل دما و جلوگیری از افزایش بیش از حد دما افزودن تدریجی پتاسیم پرمنگنات و استفاده از حمام یخ امری ضروری است. پس از حدود یک ساعت واکنش گرمازا به اتمام رسید و سوسپانسیون که اکنون سبزرنگ شده است از درون حمام یخ خارج شد. سپس دمای سوسپانسیون تحت هم‌زدن شدید

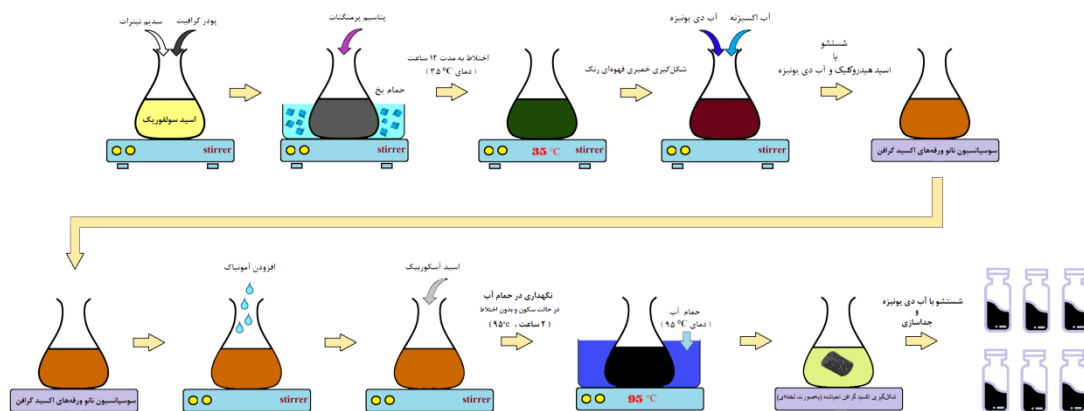
مغناطیسی، به ۳۵ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و برای مدت زمان ۱۲ ساعت در این دما نگهداری شد. پس از این مرحله سوسپانسیون سبزرنگ به صورت خمیری قهوه‌ای‌رنگ (خمیری روان و لزج) تبدیل می‌گردد که با افزودن ۴۵ میلی‌لیتر آب دی‌یونیزه، ترکیب به صورت یک سوسپانسیون قهوه‌ای‌رنگ درمی‌آید. پس از هم‌زدن کافی و اطمینان از شکل‌گیری سوسپانسیونی یکنواخت به منظور خروج پتاسیم پرمنگنات باقیمانده، مقدار ۲۰۰ میلی‌لیتر آب اکسیژنه ۱ درصد به سوسپانسیون اضافه‌شده و به مدت ۱۲ ساعت تحت هم‌زدن مغناطیسی قرار گرفت. در طی این مرحله سوسپانسیون به رنگ قهوه‌ای روشن متمایل به زرد تغییر رنگ داد. این تغییر رنگ نشان از ایجاد سوسپانسیونی از نانو ورقه‌های اکسید گرافن دارد (اکسید گرافن ترکیبی به رنگ قهوه‌ای روشن است). در پایان سوسپانسیون نهایی نخست سه بار با اسید هیدروکلریک ۵ درصد و سپس پنج مرتبه با آب دی‌یونیزه شستشو شد. سوسپانسیون نهایی به مدت یک ساعت تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت و سپس برای استفاده در مراحل بعدی درون ظرف شیشه‌ای دربسته نگهداری شد [۱۵۷، ۱۵۸].

سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیا شده

از دیدگاه استوکیومتری برای تکمیل فرآیند احیا نانو ورقه‌های اکسید گرافن به ازای هر واحد اکسید گرافن حدود ۳ تا ۴ واحد اسید آسکوربیک نیاز است. لذا برای تأمین مقدار اسید آسکوربیک مورد نیاز و حصول اطمینان از تکمیل فرآیند، در تحقیق حاضر از نسبت ۱۰ برابری اسید آسکوربیک استفاده شد. این ماده در آب بسیار انحلال‌پذیر بوده و مقادیر بالایی از آن به راحتی در آب حل می‌شود. انتخاب نسبت‌های بالاتر از نسبت استوکیومتری امری متداول بوده که در بسیاری از مقالات گزارش شده است.

در گام اول سوسپانسیونی با غلظت مشخصی از اکسید گرافن در آب دی‌یونیزه تحت هم‌زدن مغناطیسی قرار گرفت و هم‌زمان با افزودن آمونیاک pH آن در بازه ۹ تا ۱۰ تنظیم گردید (تقریباً ۲ میکرولیتر به ازای هر میلی‌لیتر از سوسپانسیون با غلظت ۰/۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از اکسید گرافن). افزودن آمونیاک به ترکیب باعث ایجاد نیروهای دافعه الکترواستاتیک در بین نانو ورقه‌های اکسید

گرافن شده و به پایداری سوسپانسیون کمک می‌کند. پس از تنظیم pH مقدار مشخصی از اسید آسکوربیک به سوسپانسیون در حال اختلاط افزوده شد و برای مدت ۱۵ دقیقه تحت هم‌زدن شدید مغناطیسی قرار گرفت. سپس ترکیب فوق برای مدت ۱۰ دقیقه در معرض امواج اولتراسونیک قرار داده شد. در مرحله بعد سوسپانسیون برای مدت زمان ۲ ساعت درون حمام آب با دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از ۲ ساعت نانو ورقه‌های اکسید گرافن به توده‌ای سیاه‌رنگ تبدیل شدند که تجمعی از نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده را نشان می‌داد. نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده ۵ مرتبه با آب دی‌یونیزه شستشو داده شد تا اسید آسکوربیک و سایر ناخالصی‌های احتمالی باقی‌مانده خارج شود. در انتها نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده با کمک صافی کاغذی از آب جدا شده و به مدت ۱۲ ساعت درون آون خلأ با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد (ایجاد شرایط خلأ برای جلوگیری از کلوخه شدن ذرات اکسید گرافن احیاشده در حین خشک‌سازی است) و برای استفاده در مراحل بعد درون ظرف دربسته نگهداری شد. شکل ۳-۵ مراحل سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده را نشان می‌دهد [۹۷، ۱۵۹، ۱۶۰].



شکل ۳-۵. فرآیند سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده از پودر گرافیت

۳-۱۰ ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی الیاف سلولزی / نانو ورقه‌های اکسید گرافن

احیاشده

فرآیند ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی متشکل از الیاف سلولزی به همراه نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده که در ادامه به اختصار آئروژل نانو کامپوزیتی بیان می‌شود در واقع ترکیبی از روش‌های عنوان شده در قبل، برای ساخت آئروژل‌های و سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده است که در ادامه شرح داده خواهد شد.

فرآیند ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی را می‌توان به دو بخش سنتز الیاف نانو کامپوزیتی و ساخت آئروژل از این الیاف تقسیم‌بندی کرد. برای سنتز الیاف نانو کامپوزیتی کافی است در حین فرآیند سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده، الیاف سلولزی نیز در فرآیند شرکت داده شوند. بدین منظور قبل از افزودن آمونیاک به سوسپانسیون اکسید گرافن، نخست مقدار مشخصی از الیاف سلولزی، افزوده شده و به منظور پخش‌شدگی یکنواخت این الیاف، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زدن مغناطیسی قرار گرفت. آمونیاک موردنیاز نیز در همین بازه زمانی افزوده شد. پس از افزودن اسید آسکوربیک و حرارت دهی در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد مطابق آنچه در بخش سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده تشریح گردید الیاف نانو کامپوزیتی ۵ بار با آب دی‌یونیزه شستشو داده شد [۱۵۹]. در این مرحله الیاف سلولزی پوشیده شده با نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده، به منظور ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی در فرآیندی مشابه با آنچه برای ساخت آئروژل سلولزی در بخش ۳-۱-۳ تشریح گردید، قرار گرفته و آئروژل نانو کامپوزیتی ساخته شد.

لازم به ذکر است که برخلاف سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده، الیاف نانو کامپوزیتی به صورت مرطوب و بدون خشک‌سازی در آون خلأ، در مرحله ساخت آئروژل مورد استفاده قرار گرفتند.

۳-۳-۱۱ بهینه‌سازی حذف آلاینده‌های رنگی کریستال ویولت و متیل اورانژ از محلول آبی

روند کلی آزمایش حذف آلاینده‌های رنگی توسط جاذب از محلول آبی

در تحقیق حاضر حذف دو آلاینده رنگی کریستال ویولت و متیل اورانژ توسط چهار جاذب آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/ اکسید گرافن احیاشده، الیاف نانو کامپوزیتی سلولز/ اکسید گرافن احیاشده، نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده و الیاف سلولزی مورد مطالعه قرار گرفت. روند کلی انجام آزمایش‌های جذب فارغ از نوع جاذب و نوع آلاینده رنگی در ادامه تشریح خواهد شد.

فرآیند جذب متأثر از پارامترهای مختلفی است که می‌توانند بر کیفیت فرآیند و بازدهی آن تأثیرگذار باشد. ازجمله مهم‌ترین عوامل که در تحقیق حاضر مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه آن برای جذب به دست آمد عبارت‌اند از pH محلول، مدت‌زمان تماس، نسبت جرم جاذب به حجم محلول و میزان غلظت اولیه آلاینده. پارامترهای مذکور به ترتیبی که نام برده شد طی چهار مرحله مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و حالت بهینه برای هرکدام از این پارامترها بسته به نوع جاذب مورد استفاده و نوع آلاینده رنگی به دست آمد. حجم محلول مورد استفاده در هرکدام از آزمایش‌های این مرحله معادل ۴۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. در همه مراحل همواره یک نمونه شاهد حاوی آب مقطر جهت بررسی خطاهای احتمالی در نظر گرفته شد و جهت اطمینان بیشتر از صحت نتایج، هر آزمایش با سه مرتبه تکرار انجام شد. تنظیم pH با کمک سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال و اسید هیدروکلریک ۰/۱ نرمال انجام گرفت. لرزاننده مورد استفاده جهت انجام فرآیند اختلاط برای تمامی آزمایش‌ها روی سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه تنظیم شد و تمام آزمایش‌ها در دمای محیط انجام گرفت. جداسازی جاذب از محلول با کمک سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه در مدت‌زمان ۲۰ دقیقه انجام گرفت و درنهایت با نمونه‌برداری از محلول رویی (پس از اتمام سانتریفیوژ) غلظت آلاینده با روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری گردید.

همان‌طور که گفته شد برای دستیابی به شرایط حذف حداکثری آلاینده با کمک فرآیند جذب لازم است شرایط بهینه هرکدام از پارامترهای دخیل در فرآیند جذب مورد بررسی و کنکاش قرار گیرد. در ادامه روش انجام آزمایش‌های مربوط به بهینه‌سازی هرکدام از این پارامترها به ترتیب اولویت در بهینه‌سازی بیان می‌شود. بررسی رفتار جاذب در فرآیند جذب با تغییر پارامترهای مؤثری نظیر pH در به دست آوردن مکانیزم فرآیند جذب می‌تواند بسیار کمک‌کننده و اثربخش باشد.

بررسی اثر pH اولیه محلول بر میزان جذب

در اولین مرحله از آزمایش‌های بهینه‌سازی، اثر pH اولیه محلول بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله برای هر دو آلاینده‌ی کریستال ویولت و متیل اورانژ محلول‌هایی با pH اولیه برابر با ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰ و ۱۱ آماده شد. از آنجا که pH محلول از جمله پارامترهایی است که باگذشت زمان ممکن است دچار تغییر گردد لذا برای به حداقل رساندن فاصله زمانی بین انجام آزمایش و تنظیم pH، آزمایش مربوط به هر pH به‌طور مجزا انجام شد. سایر پارامترهای در نظر گرفته شده در این مرحله عبارت‌اند از مدت‌زمان ۶۰ دقیقه، نسبت جرم جاذب به حجم محلول برابر ۱ گرم بر لیتر (معادل ۴ میلی‌گرم جاذب در ۴۰ میلی‌لیتر از محلول) برای دو جاذب الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/ RGO و نسبت جرم جاذب به حجم محلول برابر ۰/۵ گرم بر لیتر (معادل ۲ میلی‌گرم جاذب در ۴۰ میلی‌لیتر از محلول) برای دو جاذب الیاف سلولزی و نانو ورقه‌های RGO، غلظت اولیه برابر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر که برای هر دو آلاینده و هر چهار جاذب یکسان در نظر گرفته شد. درنهایت پس از انجام هر آزمایش میزان غلظت آلاینده باقی‌مانده اندازه‌گیری و بر اساس آن درصد حذف و ظرفیت جذب جاذب محاسبه گردید.

بررسی اثر مدت‌زمان تماس جاذب و محلول بر میزان جذب

پس از انتخاب pH بهینه برای هرکدام از جاذب‌ها در حذف متیل اورانژ و کریستال ویولت، در گام دوم بهینه‌سازی اثر مدت‌زمان تماس بین جاذب و محلول بر میزان جذب مورد بررسی قرار گرفت. در انجام این مرحله از آزمایش‌ها نیز مانند مرحله قبل دیگر پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب ثابت در نظر

گرفته شد. با توجه به نتایج به دست آمده از مرحله قبل برای هر جاذب، pH بهینه، به عنوان pH انتخابی در این مرحله در نظر گرفته شد. سایر شرایط اولیه در این مرحله مشابه با مرحله بهینه سازی pH در نظر گرفته شد. نتایج آزمایش مرحله بهینه سازی مدت زمان تماس، برای ده زمان شامل ۱، ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه اندازه گیری و گزارش شد. با توجه به اختلاف کم بین بازه های زمانی، سرعت عمل در انجام این مرحله بسیار مهم است چرا که طولانی شدن آزمایش باعث تداخل بین بازه های زمانی شده و نتایج به دست آمده را دچار خطا می کند که در این امر دقت لازم صورت گرفت. در نهایت پس از انجام هر آزمایش میزان غلظت آلاینده باقی مانده اندازه گیری و بر آن اساس درصد حذف و ظرفیت جذب جاذب محاسبه گردید.

بررسی اثر نسبت جرم جاذب به حجم محلول (دُز جاذب) بر میزان جذب

در این مرحله آزمایش ها با جرم های متفاوتی از جاذب انجام شد. میزان جرم جاذب به کار رفته در این آزمایش ها بسته به نوع جاذب و آلاینده رنگی متفاوت است. بطوریکه برای جاذب های الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی در حذف CV از هشت دُز جاذب ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۲۵ گرم بر لیتر و برای حذف MO از نه دُز جاذب ۰/۱، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۱/۲، ۱/۴ و ۱/۶ گرم بر لیتر استفاده شد. همچنین برای جاذب های الیاف سلولزی و نانو ورقه های RGO در حذف CV از هشت دُز جاذب ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۳۷۵، ۰/۵، ۰/۶۲۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۲۵ گرم بر لیتر و برای حذف MO از هشت دُز جاذب ۰/۱، ۰/۲۵، ۰/۳۷۵، ۰/۵، ۰/۶۲۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۶ گرم بر لیتر استفاده شد. pH و مدت زمان بهینه به دست آمده از مراحل قبل، به عنوان pH و مدت زمان تماس در نظر گرفته شد و غلظت اولیه محلول نیز برابر با ۵۰ میلی گرم بر لیتر تعیین گردید. در این مرحله نیز همچون مراحل قبل پس از جداسازی جاذب غلظت باقی مانده از آلاینده اندازه گیری و بر آن اساس ظرفیت جذب جاذب و درصد حذف آلاینده تعیین گردید.

بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده بر میزان جذب

به منظور تعیین اثر غلظت اولیه آلاینده بر میزان جذب، محلول‌هایی با غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۸۷/۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۸۰ میلی‌گرم بر لیتر از CV و MO تهیه گردید. تمامی محلول‌های با غلظت‌های متفاوت به کمک رقیق‌سازی دقیق از محلول اولیه‌ای با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (برای هر دو آلاینده) به دست آمد. دیگر پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب بر اساس نتایج به دست آمده از مراحل قبلی بهینه‌سازی تعیین گردید و در انتها درصد حذف و ظرفیت جذب محاسبه شد.

۳-۳-۱۲ روش بررسی تأثیر نسبت نانو ورقه‌های RGO به الیاف سلولزی در آئروژل

نانو کامپوزیتی بر میزان جذب

از آنجا که طی مراحل بهینه‌سازی فرآیند جذب، نسبت نانو ورقه‌های RGO به الیاف سلولزی در آئروژل نانو کامپوزیتی به عنوان جاذب اصلی تنها با نسبت یک به یک نانو ورقه‌های RGO به الیاف سلولزی مورد استفاده قرار گرفت؛ بنابراین لازم است تأثیر تغییر این پارامتر بر میزان حذف آلاینده‌های رنگی CV و MO مورد ارزیابی قرار گیرد؛ بنابراین پس از انجام مراحل بهینه‌سازی و اعمال شرایط بهینه به دست آمده، ارزیابی نسبت مناسب نانو ورقه‌های RGO به الیاف سلولزی انجام گرفت. در این سری از آزمایش‌ها برای هر دو آلاینده رنگی CV و MO غلظت اولیه برابر با ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. نسبت نانو ورقه‌های RGO به الیاف سلولزی (نانو ورقه‌های RGO : الیاف سلولزی) بکار رفته در این قسمت عبارت‌اند از (۱ : ۰/۲۵)، (۱ : ۰/۵)، (۱ : ۰/۷۵)، (۱ : ۱)، (۱ : ۱/۲۵) و (۱ : ۱/۵) در ساخت هر کدام از این نسبت‌ها مقدار الیاف سلولزی، ثابت در نظر گرفته شد و با تغییر در مقدار نانو ورقه‌های RGO مورد استفاده نسبت‌های مد نظر ساخته شد.

۳-۳-۱۳ شیوه محاسبه درصد حذف آلاینده توسط جاذب و محاسبه ظرفیت جذب

جاذب

ظرفیت جذب جاذب و درصد حذف آلاینده توسط رابطه‌های ۳-۶ و ۳-۷ محاسبه گردید. در این روابط q ظرفیت جذب جاذب بر حسب میلی‌گرم بر گرم، V و m به ترتیب برابر با حجم محلول

(برحسب لیتر) و جرم جاذب (برحسب گرم) هستند. همچنین C_e و C_i نیز به ترتیب میزان غلظت اولیه و غلظت تعادلی برحسب میلی گرم بر لیتر هستند.

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (۶-۳)$$

$$\text{Removal}(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (۷-۳)$$

۳-۳-۱۴ محاسبه ایزوترم و سینتیک جذب

پس از به دست آمدن نتایج آزمایش‌های جذب در حذف هرکدام از آلاینده‌های رنگی، ایزوترم‌های فرندلیچ، لانگمویر تمکین و D-R مورد بررسی قرار گرفت و ثابت‌های هرکدام از ایزوترم‌ها محاسبه شد. همچنین برای هر جاذب سه مدل سینتیکی مرتبه صفر، شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم بررسی شد و ثابت‌های هرکدام از مدل‌ها تعیین گردید. لازم به ذکر است که با محاسبه ضریب همبستگی برای هرکدام از ایزوترم‌ها و مدل‌های سینتیکی، تعیین شد که هرکدام از جاذب‌ها با کدام ایزوترم و مدل سینتیکی مطابقت بیشتری دارد.

۳-۳-۱۵ اندازه‌گیری غلظت آلاینده‌های رنگی با استفاده از روش اسپکتروفتومتری

اندازه‌گیری غلظت آلاینده‌ها با روش اسپکتروفتومتری و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR6000 (ساخت شرکت HACH کشور آلمان) در آزمایشگاه محیط‌زیست دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفت که در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. این دستگاه با گذردهی پرتوهای نوری دارای طول موج مشخص و بر مبنای مقدار پرتو جذب‌شده، غلظت محلول مورد نظر را می‌سنجد. از آنجا که این دستگاه میزان نور جذب‌شده را گزارش می‌کند لذا لازم است دستگاه با استفاده از نمونه‌های دارای غلظت مشخص (نمونه‌های استاندارد) کالیبره شده و منحنی غلظت - جذب نور ترسیم گردد.



شکل ۳-۶. دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR6000 مورد استفاده در این پژوهش

ساخت محلول‌های استاندارد و کالیبراسیون دستگاه اسپکتروفتومتر

برای کالیبراسیون دستگاه و به دست آوردن منحنی غلظت - جذب نور ابتدا لازم است نمونه‌هایی با غلظت معلوم آماده شود. بدین منظور تعداد هفت نمونه استاندارد با غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۱ و ۵ میلی گرم بر لیتر با رقیق‌سازی دقیق از محلول اولیه با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر آماده شد. برای کالیبراسیون دستگاه، ابتدا آب مقطر به عنوان نمونه‌ای بدون هیچ گونه غلظتی از آلاینده درون دستگاه قرار گرفت و اصطلاحاً دستگاه با استفاده از آن صفر شد. سپس نمونه‌های استاندارد تهیه شده به ترتیب از کمترین تا بیشترین غلظت درون دستگاه قرار گرفتند و میزان جذب نور هر کدام از آن‌ها یادداشت شد. پس از به دست آمدن میزان جذب نور همه نمونه‌های استاندارد، در یک دستگاه مختصات نقاط مربوط به غلظت‌های متناظر با هر جذب نور مشخص شد و با محاسبه معادله برازش خطی این نقاط، رابطه بین میزان جذب نور و غلظت آلاینده به دست آمد. معادله خط به دست آمده از این برازش که در بهترین و دقیق‌ترین حالت دارای ضریب همبستگی برابر با ۱ است (معمولاً ضریب همبستگی بیش از $R^2 = 0.99$ قابل قبول است) درواقع یک معادله خط استاندارد برای محاسبه غلظت نمونه‌های مجهول بر اساس میزان جذب نور گزارش شده توسط دستگاه است. برای کار با دستگاه DR6000 مشابه با تمام دستگاه‌هایی که بر اساس اصول اسپکتروفتومتری کار می‌کنند به منظور تعیین غلظت هر ماده باید طول موج مختص همان ماده را به دست آورده و به دستگاه معرفی کرد.

طول موج گزارش شده در مقالات برای کریستال ویولت و متیل اورانژ به ترتیب برابر با ۵۸۶ و ۴۶۴ نانومتر است [۱۶۱، ۱۶۲] که در این پژوهش برای سنجش غلظت این دو ماده از همین طول موجها استفاده شد. لازم به ذکر است که دستگاه DR6000 توانایی تعیین غلظت تنها یک نوع ماده محلول را داشته و چنانچه ترکیبی از دو یا چند ماده در محلول وجود داشته باشد مقادیر اندازه گیری شده توسط دستگاه به هیچ وجه دقیق و قابل اطمینان نخواهد بود. همچنین ذکر این نکته ضروری است که دستگاه در غلظت های بالا دچار خطا در اندازه گیری می شود لذا غلظت حداکثر برابر با ۵۰ میلی گرم بر لیتر برای دستگاه در نظر گرفته شد و غلظت های بیشتر از این مقدار جهت اندازه گیری با رقیق سازی به پایین تر از ۵۰ میلی گرم بر لیتر کاهش داده شد.

۳-۳-۱۶ تعیین نقطه بار صفر^۱ (pH_{zpc})

تغییرات pH در محلول می تواند بار سطحی جاذب را تحت تأثیر قرار دهد. به نقطه ای از pH که در آن بار سطح جاذب برابر صفر است، نقطه ایزو الکتریک^۲ یا نقطه بار صفر (pH_{zpc}) گفته می شود. به دست آوردن این نقطه جهت شناسایی ویژگی سطح جاذب دارای اهمیت است چرا که در pH های بالاتر از pH_{zpc} سطح جاذب دارای بار منفی است و در نتیجه توانایی جذب یون های مثبت توسط جاذب فراهم است، در حالی که در محدوده پایین تر از pH_{zpc} بار سطحی جاذب مثبت بوده و جاذب توانایی جذب ذرات با بار منفی را دارد. برای تعیین pH_{zpc} ، ظرف هایی حاوی ۵۰ میلی لیتر آب مقطر با pH اولیه مختلف (pH های ۲ تا ۱۱) تهیه شد و درون هر ظرف ۲۰ میلی گرم جاذب ریخته شد. سپس نمونه ها برای مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تحت اختلاط بسیار آرام قرار گرفت. در نهایت pH ثانویه هر ظرف اندازه گیری و یک منحنی بر اساس pH های اولیه و ثانویه تهیه شد. محل تقاطع این منحنی با خط $y=x$ به عنوان نقطه pH_{zpc} در نظر گرفته شد. برای به حداقل رساندن حضور دی اکسید کربن که می تواند pH نمونه ها را تحت تأثیر قرار داده و از دقت نتایج بکاهد، از ظروفی کاملاً دربسته و

^۱ Point of zero charge

^۲ Isoelectric

دارای حجمی معادل حجم محلول به همراه جاذب استفاده شد تا ظرف تقریباً پر باشد و محلول در تماس حداقلی با هوا باشد قرار گیرد [۱۶۳].

۳-۱۷- آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR)^۱

یک ترکیبات شیمیایی از کنار هم قرارگیری اتم‌های عناصر مختلف و ایجاد پیوندهای بین‌اتمی ایجاد می‌شود. بر اساس نوع اتم‌ها و پیوندهای برقرارشده در بین آن‌ها، ارتعاشات ناشی از این پیوندها متفاوت از یکدیگر است. این ارتعاشات ناشی از ساختار شبه فنری^۲ پیوندهای شیمیایی است. این پیوندها می‌توانند به واسطه جذب انرژی دچار برانگیختگی شوند که در این مورد هم میزان جذب انرژی و برانگیختگی صورت گرفته با اتم‌های حاضر در پیوند و نوع پیوند ارتباط دارد. با استفاده از همین ویژگی و با تاباندن پرتوهای مادون‌قرمز به یک ترکیب و اندازه‌گیری مقدار و نوع فرکانس‌های مادون‌قرمز جذب‌شده می‌توان به نوع پیوندهای شیمیایی موجود در یک ساختار و گروه‌های عاملی حاضر در آن دست‌یافت. این اصل مبنای روش طیف‌سنجی مادون‌قرمز^۳ است و بنابراین روش طیف‌سنجی مادون‌قرمز را می‌توان روشی مبتنی بر ارتعاش پیوندهای بین‌اتمی در یک مولکول دانست. تعیین طیف مادون‌قرمز برای یک ترکیب به ایجاد یک نمودار منجر می‌شود که اصطلاحاً دارای قله‌ها و دره‌هایی است که به‌عنوان قله‌های جذب شناخته می‌شوند. قله‌های ایجادشده در نمودار طیف مادون‌قرمز برای هر ترکیب با ترکیب دیگر متفاوت بوده و شدت و ضعف و همچنین محل ایجاد این قله‌ها روی نمودار می‌تواند بیانگر پیوندهای شیمیایی و گروه‌های عاملی موجود در ساختار مولکولی یک ترکیب باشد. روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR) یکی از انواع دقیق طیف‌سنجی مادون‌قرمز است. آنالیز FTIR که از روش تداخل سنجی^۴ و با به‌کارگیری مباحث ریاضیات مرتبط با

^۱ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^۲ Spring Like

^۳ Infrared Spectroscopy

^۴ Interferometry

تبدیل فوریه در پردازش داده‌ها استفاده می‌کند، طیف‌سنجی مادون‌قرمز را بهبود بخشیده و مدت زمان لازم برای به دست آوردن نتایج را به حداقل رسانده است.

برای آنالیز FTIR نیاز به ایجاد یک قرص حاوی ماده مورد نظر است. بدین منظور این ماده (ذرات جامد) با ترکیبی شیمیایی به‌عنوان بستر نگه‌دارنده مخلوط شده و تحت فشار قرار می‌گیرد تا ساختار قرص مذکور ایجاد شود. این ماده باید در برخورد با پرتوهای مادون‌قرمز به‌صورت شفاف عمل کرده و با گذردهی این پرتوها در فرآیند طیف‌سنجی تداخل ایجاد نکند. هالیدهای قلیایی^۱ از جمله ترکیبات به کار رفته بدین منظور هستند که پتاسیم برمید^۲ (KBr) یکی از متداول‌ترین آن‌هاست. این ترکیب در ناحیه میانی مادون‌قرمز به‌صورت کاملاً شفاف عمل می‌کند که این ویژگی مهم‌ترین عامل جهت انتخاب پتاسیم برمید بشمار می‌آید. این ماده برای بازه عدد موجی^۳ بین (cm^{-1}) ۴۳۵۰۰ تا (cm^{-1}) ۴۰۰ مناسب است [۱۶۴]. در این تحقیق آنالیزهای FTIR با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مدل Spectrum RX-1 ساخت شرکت Perkin Elmer کشور آمریکا در آزمایشگاه دانشکده شیمی دانشگاه دامغان انجام شد.

۳-۳-۱۸ آنالیز طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس^۴ (XRD)

طیف‌سنجی XRD به‌عنوان روشی غیر مخرب اطلاعاتی مفید و ارزشمند در مورد ساختار بلوری مواد به دست می‌دهد. هر ساختار، الگوی پراش مختص به خود را داشته و به‌نوعی این الگو همانند اثر انگشت می‌تواند بیانگر اطلاعات هویتی ساختار مربوطه باشد. ساختارهای بلوری با توجه به زوایای قرارگیری صفحات تشکیل‌دهنده بلور اشعه تابیده شده را متفاوت از هم متفرق می‌کنند، اندازه‌گیری شدت پراش به شکل‌گیری یک الگوی پراش منجر می‌شود که برای هر ماده منحصر به فرد بوده و مختص همان ماده است. تاکنون طیف‌سنجی XRD بسیاری از ترکیبات مورد مطالعه قرار گرفته و

^۱ Alkali Halide

^۲ Potassium Bromide

^۳ Wave Number

^۴ X-ray powder diffraction

الگوی پراش آن‌ها به دست آمده است. از انطباق الگوی پراش به دست آمده برای یک نمونه مجهول طی آزمایش XRD با الگوهای شناخته‌شده می‌توان به ماهیت ساختاری ترکیب مورد مطالعه دست یافت [۱۶۵]. در این پژوهش بررسی ساختار ترکیبات مورد مطالعه به‌ویژه نانو ذرات گرافن و ساختار آنروژل کربنی از آنالیز الگوی XRD با استفاده از دستگاه مدل D8-Advance ساخت شرکت Bruker کشور آلمان در دانشکده فیزیک دانشگاه دامغان انجام شد.

۳-۳-۱۹ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)

تصویربرداری SEM درواقع به‌نوعی از تصویربرداری اشاره دارد که با استفاده از تابش پرتوهای متمرکز الکترونی تصویری باکیفیت از سطح ماده مورد نظر ایجاد می‌کند. با تابش الکترون و برخورد آن‌ها به سطح ماده سیگنال‌های متفاوتی تولید می‌شود که قابل تشخیص بوده و اطلاعاتی ارزشمند از توپوگرافی و ساختار سطح نمونه به دست می‌دهد. این تابش متمرکز الکترونی روی سطحی به قطر ۱ نانومتر انجام می‌شود. درنتیجه برخورد این پرتوهای الکترونی به قسمت‌های مختلف یک سطح سیگنال‌هایی با شدت متفاوت ایجاد می‌کنند که می‌توانند به‌صورت تابعی از روشنایی تفسیر شده و تصویری باکیفیت از سطح نمونه ایجاد کند. نسبت اندازه تصویر نمایش داده شده به اندازه ناحیه اسکن شده روی سطح نمونه مورد بررسی، بزرگنمایی تصویر را بیان می‌کند [۱۶۶]. در پژوهش حاضر بررسی مورفولوژی سطح مواد با استفاده از دستگاه تصویربرداری FE-SEM مدل Mira3 ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک در آزمایشگاه بیم گستر تابان، آزمایشگاه مورد تأیید ستاد نانو واقع در تهران انجام شد.

۳-۳-۲۰ آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۲ (EDX)

طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس برای بررسی و آنالیز ساختار و خصوصیات شیمیایی یک ماده و تعیین نسبت عناصر تشکیل‌دهنده آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. این طیف‌سنجی بر مبنای این نکته

^۱ Scanning electron microscopy

^۲ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

استوار است که هر عنصر شیمیایی دارای ساختار اتمی منحصر به فردی است که با گذردهی پرتو ایکس نموداری با قله‌های مختلف ایجاد می‌کند. این نمودار بسته به نوع عنصر متفاوت از دیگری بوده و اصطلاحاً قله نمودار EDX برای هر عنصر متفاوت از دیگری است. عبور پرتو ایکس باعث برانگیختگی در الکترون‌های موجود در ترازهای انرژی پیرامون هسته اتم شده و همین امر منجر به ایجاد حفره‌های الکترونی می‌شود که اتم را وادار به کاهش سطح انرژی خود می‌کند که این امر منجر به آزاد شدن پرتوهای ایکس می‌شود. اندازه‌گیری این پرتوهای ایکس ساطع شده توسط یک طیف‌سنج باعث شکل‌گیری یک الگوی پراش انرژی ایکس می‌گردد. از آنجا که انرژی ساطع شده به صورت پرتوهای ایکس، برای هر عنصر منحصر به فرد است (از نظر شدت و ضعف و میزان انرژی آزاد شده) لذا با استفاده از آنالیز EDX می‌توان به نوع و درصد عناصر تشکیل‌دهنده یک ترکیب مجهول پی برد. لازم به ذکر است آنالیز EDX معمولاً همزمان با SEM انجام شده و نتایج آن گزارش می‌شود [۱۶۷]. به منظور تعیین عناصر سازنده و نسبت‌های آن‌ها برای نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق آنالیز EDX همزمان با SEM توسط دستگاه Mira3 ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک انجام گرفت.

۳-۳-۲۱ روش تخلخل سنجی و اندازه‌گیری سطح ویژه (BET)^۱

یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای اندازه‌گیری سطح ویژه مواد (خصوصاً نانو ذرات) استفاده از روش BET است. این روش به کمک جذب سطحی و با مطالعه ایزوترم‌های جذب و واجذب یک گاز (معمولاً نیتروژن) سطح ویژه را تعیین می‌کند. روش کلی کار بدین صورت است که گاز نیتروژن تحت فشار بر روی نمونه مورد نظر اعمال شده و با افزایش هرچه بیشتر فشار (در بازه ۰/۵ تا ۱ بار^۲) نیتروژن وارد حفرات ریزتر می‌شود. با اتمام فرآیند اعمال گاز، نیتروژن جذب شده تحت خلأ خارج می‌شود و با اندازه‌گیری میزان نیتروژن واجذب شده سطح ویژه نمونه مورد بررسی بر حسب مترمربع

^۱ Bet-Elmmer-Teler

^۲ Bar

بر گرم به دست می‌آید. این آزمایش معمولاً برای نمونه‌های پودری و در دمای جوش نیتروژن مایع (برابر با ۷۷ درجه کلوین) انجام می‌شود. یکی از محدودیت‌های این روش عدم امکان اندازه‌گیری دقیق سطح ویژه برای حفرات بیشتر از ۲۰۰ نانومتر است [۱۶۸]. هرچند در این مطالعه برای محاسبه سطح ویژه آئروژل‌های به دست آمده از این روش استفاده شد اما با توجه به محدودیت‌های بیان‌شده از جمله لزوم پودری بودن نمونه‌ها و محدودیت اندازه حفرات در این آزمون، نتایج به دست آمده از دقت لازم برخوردار نیست. در فصل چهارم به نتایج به دست آمده و بحث پیرامون آن‌ها به‌طور کامل پرداخته شده است. این آزمایش با استفاده از دستگاه BET مدل ASAP 2010 ساخت شرکت Micromeritics کشور آمریکا در آزمایشگاه شرکت فناوری پویان اکسیر کوشا، واقع در تهران انجام گرفت.

۳-۲۲ آزمون مقاومت فشاری (آزمون تنش-کرنش)

تعیین مقاومت فشاری و بررسی رفتار آئروژل‌ها تحت فشار از جمله مهم‌ترین پارامترهای مورد بررسی جهت تعیین ویژگی‌های آئروژل‌ها است، به‌طوری که انعطاف‌پذیری و یا شکنندگی آئروژل‌ها توسط این آزمایش بررسی می‌شود. همچنین برای تعیین میزان کرنش نمونه‌ها تحت اعمال نیروی فشاری نیز انجام این آزمایش ضروری است. بدین منظور نمونه‌های استوانه‌ای شکل با نسبت ارتفاع به قطر برابر ۱/۵ (نمونه‌ای به ارتفاع ۳۵ و به قطر ۲۴ میلی‌متر) تهیه و تحت دستگاه آزمون یونیورسال^۱ (UTM) مدل Instron5566 ساخت کشور آمریکا در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران مورد آزمایش قرار گرفت. این آزمون با بارگذاری ۱ نیوتن و با سرعت ۱/۵ میلی‌متر بر دقیقه در دمای محیط انجام گرفت.

¹ Universal testing machine

۳-۳-۲۳ اندازه‌گیری میزان هدایت گرمایی آئروژل سلولزی^۱

از آنجا که استفاده به‌عنوان عایق حرارتی یکی از مهم‌ترین موارد کاربرد آئروژل‌ها است، لذا تعیین هدایت گرمایی این ساختارها به‌عنوان یک ویژگی اساسی ضرورت دارد. در این تحقیق با ساخت نمونه‌هایی با ابعاد $18 \times 20 \times 20$ میلی‌متر هدایت گرمایی آئروژل سلولزی ساخته شده توسط دستگاه مدل TCA200 ساخت شرکت Taurus کشور آلمان در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران انجام گرفت. در این آزمون میزان هدایت گرمایی نمونه‌ها با استفاده از چهار دمای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد و با سه بار تکرار به دست آمد.

۳-۳-۲۴ آزمون زاویه تماس قطره^۲ (WCA)

آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس قطره یکی از راه‌های بررسی میزان آب‌گریزی سطوح است. بدین ترتیب که هرچه آب‌گریزی سطح یک نمونه بیشتر باشد اندازه زاویه تماس گزارش شده در این آزمون مقدار بیشتری است. این زاویه تماس از قطع خط افق توسط خط مماس بر قطره در محل برخورد آن با سطح صاف دست می‌آید. در این پژوهش زاویه تماس برای آئروژل کربنی و آئروژل سلولزی آب‌گریز شده به کمک دستگاه KSV CM20 ساخت کشور فنلاند در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران اندازه‌گیری شد.

۳-۳-۲۵ آزمون رسانایی ویژه الکتریکی^۳

یکی از ویژگی‌های کاربردی برای آئروژل‌های کربنی رسانایی الکتریکی آن‌هاست. در این تحقیق با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای^۴ ساخت شرکت Jandle کشور انگلستان (شکل ۳-۷) در دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود مقاومت سطحی نمونه‌های کربنی اندازه‌گیری شد و با کمک

¹ Thermal Conductivity

² Water Contact Angle

³ Specific electrical conductance

⁴ Four point probe

روابط (۸-۳) و (۹-۳) به صورت رسانایی ویژه الکتریکی بیان گردید. لازم به ذکر است ضخامت نمونه‌های مورد آزمایش برابر با ۱ میلی‌متر در نظر گرفته شد.

$$\rho_s = \frac{\rho}{t} \quad (۸-۳)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (۹-۳)$$

در این روابط ρ_s و ρ به ترتیب مقاومت سطحی نمونه‌ها (اُهم بر مربع، $\Omega/\square$) و مقاومت ویژه الکتریکی^۱ (اُهم سانتیمتر) را نشان می‌دهند و σ معرف رسانایی ویژه الکتریکی (زیمنس بر سانتیمتر) نمونه‌ها است.



شکل ۳-۷. دستگاه اندازه‌گیری مقاومت سطحی چهار نقطه‌ای دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود

¹ Specific electrical resistance

فصل چهارم:

نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

پژوهش حاضر بر مبنای معرفی روشی نوین در ساخت آئروژل‌های سلولزی، کربنی و نانو کامپوزیتی، بهینه‌سازی فرآیند ساخت، مشخصه‌یابی نمونه‌های ساخته‌شده و درنهایت بررسی عملکرد آن‌ها در تصفیه آب، پایه‌ریزی شده است. در این فصل نخست به بحث پیرامون روش نوین ساخت آئروژل پرداخته و سپس مشخصه‌یابی‌های انجام‌شده در این ارتباط به بحث گذاشته می‌شود و درنهایت عملکرد نمونه‌های نانو کامپوزیتی ساخته شده در حذف آلاینده‌های رنگی از آب مورد ارزیابی و تجزیه و آنالیز قرار می‌گیرد.

۴-۲ ساخت آئروژل سلولزی

ایده اصلی در روش ساخت نوین پیشنهادی که در فشار محیطی قابل انجام است، در واقع بر مبنای اصل به کار رفته در فرآیند خشک‌سازی انجمادی استوار است. در روش خشک‌سازی انجمادی پس از یخ‌زدگی ذرات آب و ایجاد بلورهای یخی در منافذ بین الیاف، با ایجاد شرایط نزدیک به خلأ در دمای بسیار پایین (۸۵- درجه سانتی‌گراد) و مدت زمان طولانی (حدود ۴۸ ساعت)، به کمک فرآیند تصعید بلورهای یخی تبخیر شده و آئروژل خشک می‌شود [۱۶۹].

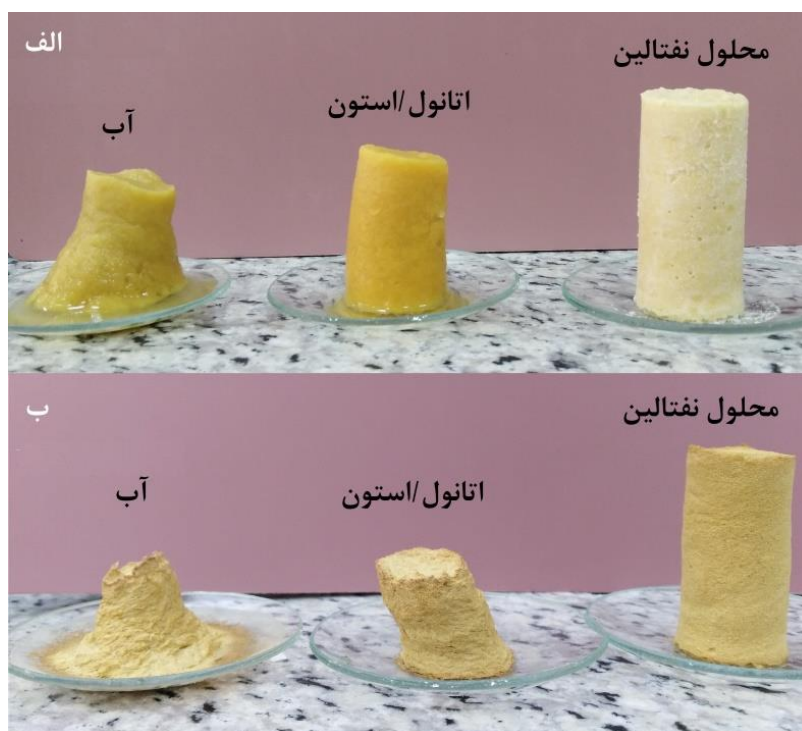
بر این اساس به نظر می‌رسد چنانچه بتوان ماده‌ای را انتخاب کرد که امکان فراهم کردن شرایط تصعید در فشار محیطی برای آن میسر باشد، می‌توان خشک‌سازی را در فشار محیطی به انجام رساند. لذا نفتالین به‌عنوان ماده‌ای با فشار بخار بالا و قابلیت تصعید قابل‌ملاحظه در فشار محیطی، به‌عنوان گزینه‌ای مناسب برای این امر مدنظر قرار گرفت؛ بنابراین آزمایش‌های اولیه جهت بررسی امکان استفاده از این ماده در ساخت آئروژل سلولزی انجام و پس از به دست آمدن نتایج اولیه قابل‌قبول فرآیند ساخت با استفاده از نفتالین با دقت بیشتری آغاز شد. جهت انجام اختلاط یکنواخت و همچنین نفوذ به درون منافذ الیاف سلولزی لازم بود که نفتالین به‌صورت محلول در فرآیند حاضر شود. نفتالین در آب تقریباً انحلال ناپذیر است و لذا برای انحلال آن از ترکیب استون و اتانول استفاده شد. هرچند

نفتالین در استون بسیار انحلال پذیر است [۱۷۰، ۱۷۱] اما از آنجا که حلال طی فرآیند خشک سازی تبخیر شده و استون نیز به سرعت تبخیر می شود لذا از نقطه نظر فرآیند خشک سازی و ایجاد چروکیدگی چندان مناسب نیست؛ بنابراین ترکیبی از اتانول و استون به عنوان حلال در نظر گرفته شد تا با افزایش دما طی فرآیند خشک سازی چروکیدگی ناشی از تبخیر سریع حلال به حداقل برسد. همچنین دمای تبخیر پایین استون، کار با آن را در آزمایشگاه و طی فرآیند ساخت دشوار کرده و از دقت کار می کاست. طی آزمایش های ساخت نیاز به انحلال ۲ تا ۸ گرم نفتالین بود که بدین منظور ترکیبی با نسبت یک به یک از اتانول و استون به حجم ۲۰ میلی لیتر (۱۰ میلی لیتر از هر کدام) مورد استفاده قرار گرفت. هرچند با افزایش دما، ترکیب اتانول و استون می تواند مقدار بیشتری از نفتالین را در خود حل کند اما چون فرآیند اختلاط محلول با الیاف سلولزی باید در دمای محیطی انجام شود و از طرفی بازگشت دمای محلول به دمای محیط منجر به ایجاد محلولی فوق اشباع می گردد، مقدار نفتالین مازاد، رسوب کرده و از دسترس خارج می شود. لذا لازم است که انحلال حتماً در دمای محیط صورت گیرد. مشاهدات آزمایشگاهی نشان داد که استفاده از حجم کمتر محلول (با میزان نفتالین حل شده یکسان) در اختلاط با الیاف سلولزی، امکان به دست آمدن خمیری یکنواخت و همگن را فراهم نمی کند و اصطلاحاً خمیر اولیه میزان شکل پذیری کافی را ندارد. همچنین استفاده از حجم محلول بیشتر (با همان مقدار نفتالین محلول) خمیر حاصل را بیش از اندازه روان و شکل پذیر می کند که این امر امکان خود ایستایی خمیر پس از قالب برداری را از بین می برد؛ بنابراین نسبت ۱۰ میلی لیتر اتانول به ۱۰ میلی لیتر استون برای انحلال تا ۸ گرم نفتالین و برای اختلاط با یک گرم الیاف سلولز (وزن خشک) نسبتی ایده آل در فرآیند ساخت در نظر گرفته شد. قضاوت در این مورد تنها با انجام تعداد بسیار زیادی آزمایش و بررسی حالت های مختلف انجام گرفت و ارزیابی کیفی در این زمینه به صورت چشمی و بر اساس تجربه به دست آمده از انجام متعدد آزمایش ها صورت گرفت. پس از اختلاط محلول نفتالین با الیاف سلولزی جهت ساخت خمیر اولیه آئروژل، بلافاصله بخشی از نفتالین از حالت محلول خارج شده و به صورت ذرات بسیار ریز بلوری درون خمیر ظاهر می شوند که

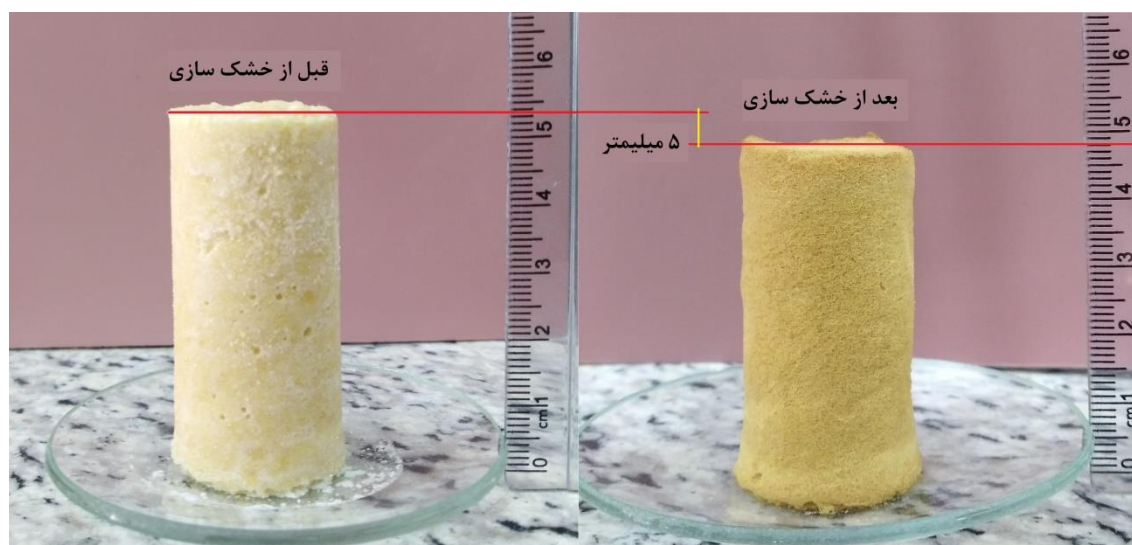
شکل پذیری و خود ایستایی نمونه‌ها پس از خروج از قالب را باعث می‌شود. خشک‌سازی در گام اول و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد باعث تبخیر حلال از محیط می‌شود این گام مهم‌ترین و اساسی‌ترین مرحله برای مقابله با چروکیدگی و تخریب ساختار آئروژل است. در این گام بلورهای نفتالین که از محلول جدا شده و به‌صورت ذرات جامد ریز در بین الیاف جای گرفته‌اند مانند بلوک‌هایی عمل می‌کنند که مانع از تخریب چهارچوب الیاف سلولزی شده و در برابر نیروهای کشش سطحی که عامل تخریب ساختار به شمار می‌آیند، مقاومت می‌کنند. در این مرحله الیاف سلولزی تشکیل‌دهنده ساختار آئروژل، خشک‌شده و تقریباً هیچ‌گونه حلال و یا رطوبتی باقی نمانده است. در این هنگام تنها مرحله خروج ذرات نفتالین به‌عنوان آخرین گام فرآیند ساخت باقی‌مانده است. قرارگیری در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد باعث تصعید سریع ذرات نفتالین شده و از آنجا که الیاف در مرحله قبل خشک‌شده‌اند لذا ساختار آئروژل حفظ شده و هیچ‌گونه چروکیدگی رخ نمی‌دهد. شکل ۴-۱ تفاوت استفاده از نفتالین در محلول، بر ساختار آئروژل نهایی نشان می‌دهد، میزان چروکیدگی شدید در نبود نفتالین در این تصویر به‌وضوح قابل‌مشاهده است. همچنین در شکل ۴-۲ کاهش ناچیز ارتفاع پس از فرآیند خشک‌سازی آئروژل سلولزی در حضور محلول نفتالین نشان داده شده است.

امکان بازیابی و استفاده مجدد از نفتالین هم از نقطه نظر زیست‌محیطی و عدم ورود نفتالین به محیط‌زیست و هم از نقطه نظر اقتصادی و مصرف هرچه کمتر این ماده دارای اهمیت است. طی آزمایش‌ها مشاهده شد در گام دوم خشک‌سازی نفتالین تصعید شده از فضای داخلی آئروژل بر دیواره‌های آن به‌صورت قندیل ظاهر می‌شود این پدیده که در شکل ۴-۳ نشان داده شده است بیانگر امکان بازیابی و استفاده مجدد از این ماده است که این امر مستلزم طراحی فرآیند به‌گونه‌ای است که به‌واسطه عایق‌بندی مناسب از خروج بخار نفتالین پس از تصعید جلوگیری شده و با هدایت آن به محیط سردتر طی فرآیند چگالش ذرات جامد نفتالین احیا می‌شوند. لازم به ذکر است که با جمع‌آوری و توزین قندیل‌های نفتالین شکل‌گرفته در جداره آن حدود ۶۰ تا ۷۰ درصد از نفتالین مصرفی احیا گردید.

یکی از اساسی‌ترین نکات در فرآیند ساخت، انجام فرآیند خشک‌سازی به‌صورت دو مرحله‌ای است. چنانچه بدون توقف، دمای خشک‌سازی به ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد برسد نمونه‌های ساخته شده دچار چروکیدگی بسیار شدید و تغییر شکل‌های نامطلوب می‌شوند (شکل ۴-۴) که این امر می‌تواند ناشی از تبخیر هم‌زمان حلال و نفتالین باشد این تبخیر هم‌زمان در واقع مانع از شکل‌گیری بلورهای نفتالین



شکل ۴-۱. تأثیر حضور نفتالین بر ساختار آئروژل با حلال آب و ترکیب اتانول/استون (الف) قبل از خشک‌سازی (ب) بعد از اتمام فرآیند خشک‌سازی.



شکل ۴-۲. کاهش ارتفاع ناچیز آئروژل پس از فرآیند خشک‌سازی

به عنوان بلوک‌های مقاوم در برابر نیروی کشش سطحی می‌شود. لذا ضروری است فرآیند خشک‌سازی در دو مرحله با گام‌های دمایی ۷۰ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد انجام شود.



شکل ۳-۴. شکل‌گیری قندیل‌های نفتالین در جداره آون و جمع‌آوری آن

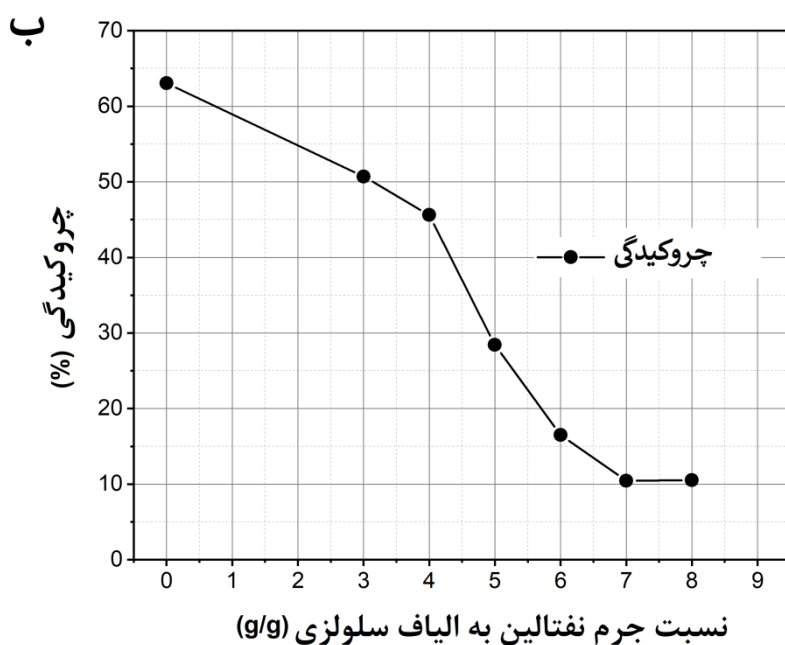
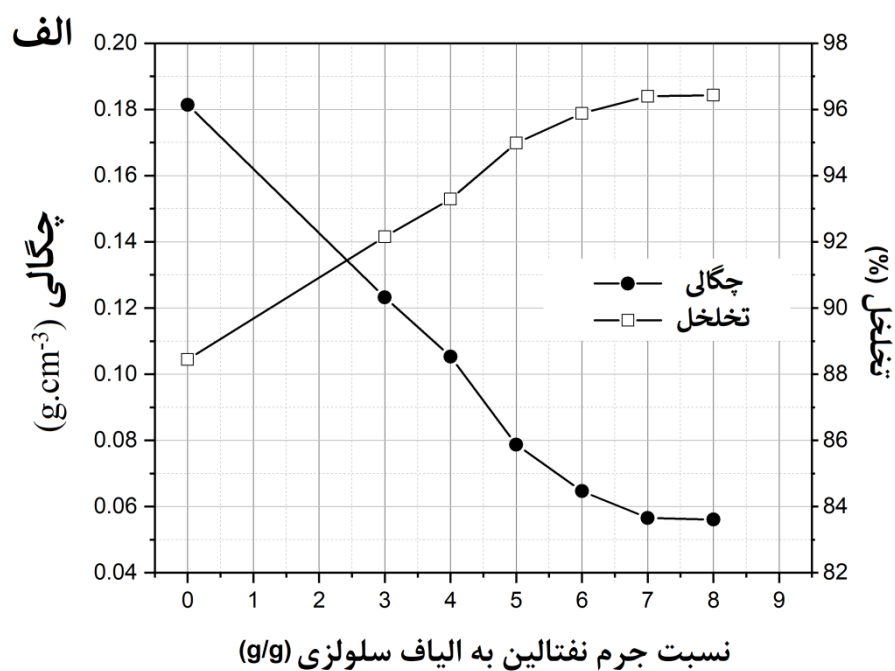


شکل ۴-۴. تفاوت آئروژل ساخته‌شده به صورت خشک‌سازی (الف) دو مرحله‌ای و (ب) تک مرحله‌ای

۳-۴ بهینه‌سازی مقدار نفتالین مورد استفاده در فرآیند ساخت آئروژل سلولزی

بهینه‌سازی مقدار نفتالین مورد استفاده در فرآیند ساخت آئروژل سلولزی با تهیه نمونه‌هایی با یک گرم سلولز و با نسبت یک به یک از اتانول و استون (۱۰ میلی‌لیتر از هر کدام) و محتوی ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ گرم نفتالین انجام گرفت. نتایج تأثیر میزان مصرف این ماده بر پارامترهای چگالی، چروکیدگی و تخلخل آئروژل سلولزی در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۴-۵ مشاهده می‌شود با افزایش میزان نفتالین تخلخل روند صعودی را طی کرده و به مقدار ۹۷ درصد می‌رسد. چگالی و چروکیدگی با افزایش مقدار نفتالین سیر کاهشی را دنبال کرده و در نهایت به ترتیب به مقادیر ۰/۰۵۵ گرم بر سانتیمتر مکعب و ۱۰ درصد می‌رسد. در فرآیند ساخت آئروژل، نفتالین بین الیاف سلولزی جای می‌گیرد و منافذ ما بین آن‌ها را پر می‌کند. با افزایش مقدار نفتالین بخش بیشتر این منافذ پر شده و در نتیجه باعث افزایش تخلخل و کاهش چگالی و چروکیدگی می‌گردد. این روند تا اشغال کامل فضای بین این الیاف ادامه داشته و پس از آن افزایش نفتالین عملاً فضایی برای اشغال نداشته و به ناچار در سطح خارجی آئروژل تجمع می‌یابد و ظاهر گچی شکل به سطح بیرونی آئروژل می‌دهد؛ و عملاً پس از آن افزایش مقدار نفتالین تأثیری بر پارامترهای چگالی، چروکیدگی و تخلخل نخواهد گذاشت. لازم به ذکر است برای محاسبه تخلخل (رابطه ۳-۱)، چگالی الیاف سلولزی برابر با ۱/۵۷ گرم بر سانتی‌مترمکعب در نظر گرفته شد. این مقدار با استفاده از آزمون ترازوی ارشمیدس (بخش ۳-۳-۳ مشاهده شود) به دست آمد که با گزارش سایر مقالات برای چگالی الیاف سلولزی مطابقت دارد [۷۲].

همان‌طور که در شکل ۴-۵ مشاهده می‌شود در نسبت ۷ گرم نفتالین به ازای ۱ گرم الیاف سلولزی خشک تخلخل به حداکثر میزان و چروکیدگی و چگالی به حداقل میزان خود رسیده‌اند. پس از آن افزایش نفتالین به ۸ گرم تأثیری بر مقادیر این پارامترها ندارد؛ بنابراین نسبت ۷ گرم نفتالین به ازای ۱ گرم الیاف سلولزی خشک به‌عنوان نسبت بهینه انتخاب شد و در ادامه پژوهش، ساخت آئروژل سلولزی بر مبنای این مقدار بهینه انجام گرفت.

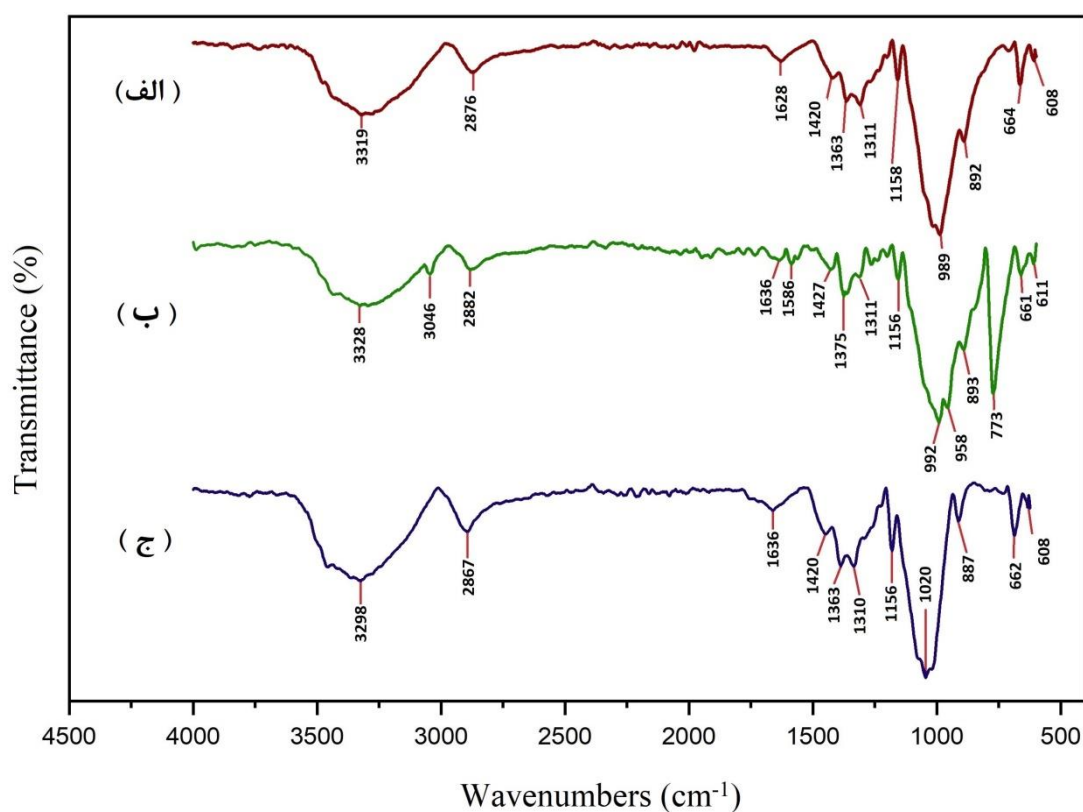


شکل ۴-۵. تأثیر نسبت نفتالین به الیاف سلولزی بر مشخصات آثروژل سلولزی: (الف) تخلخل و چگالی، (ب) چروکیدگی

۴-۴ بررسی تأثیرگذاری نفتالین بر ساختار مولکولی الیاف سلولزی

اثرات احتمالی ترکیب نفتالین بر ساختار شیمیایی الیاف سلولزی حین فرآیند ساخت (به‌ویژه در مرحله خشک‌سازی) و همچنین اطمینان از تصعید کامل بلورهای نفتالین طی گام دوم خشک‌سازی

از جمله موارد مهمی است که لزوم بررسی و ارزیابی آن ضروری به نظر می‌رسید. بدین منظور برای الیاف سلولزی قبل از آغاز فرآیند ساخت، الیاف سلولزی به همراه نفتالین (پس از گام اول خشک‌سازی) و الیاف سلولزی بعد از انجام فرآیند ساخت آتروژل، آنالیز FTIR انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که بین طیف FTIR الیاف سلولزی قبل و بعد از ساخت آتروژل (طیف الف و ج) تفاوت محسوسی وجود نداشته و تقریباً در انطباق کامل با هم قرار دارند. این امر نشان دهنده آن است که نفتالین تأثیر قابل ملاحظه و معنی‌داری بر ساختار شیمیایی الیاف سلولزی نداشته و همچنین تصعید بلورهای آن طی فرآیند خشک‌سازی به صورت کامل انجام گرفته است.



شکل ۴-۶. طیف FTIR برای الیاف سلولزی (الف) خام و قبل از آغاز فرآیند ساخت، (ب) به همراه نفتالین و پس از گام اول خشک‌سازی و (ج) بعد از اتمام فرآیند ساخت آتروژل سلولزی

قله‌های 3046 cm^{-1} ، 1589 cm^{-1} و 773 cm^{-1} در طیف مربوط به الیاف سلولزی به همراه نفتالین (طیف (ب) در شکل ۴-۶) که به ترتیب به پیوند C-H آروماتیک کششی، پیوند C-H آروماتیک خمشی و پیوند C=C آروماتیک کششی اشاره دارد [۱۷۲] ناشی از حضور بلورهای نفتالین است. ناپدید شدن این قله‌ها و عدم ظهور قله‌های جدید در مقایسه با الیاف سلولزی خام (طیف (الف) شکل ۴-۶) در طیف FTIR مربوط الیاف سلولزی پس از خشک‌سازی (طیف (ج) شکل ۴-۶) نشان از عدم تأثیرگذاری نفتالین بر ساختار شیمیایی الیاف سلولزی داشته و بیانگر تصعید کامل این بلورها طی فرآیند خشک‌سازی است. همچنین انطباق کامل بین طیف FTIR الیاف سلولزی خام و الیاف سلولزی پس از فرآیند ساخت (طیف‌های (الف) و (ج) در شکل ۴-۶) خصوصاً در ناحیه بین 1100 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} عدم تغییر در ساختارهای شیمیایی الیاف را تأیید می‌کند.

۴-۵ هدایت گرمایی آئروژل سلولزی

استفاده از آئروژل‌ها به‌عنوان عایق‌های گرمایی ناشی از ویژگی هدایت گرمایی بسیار پایین این مواد است. هدایت گرمایی پایین مواد سازنده ساختار جامد آئروژل به همراه محیطی بسیار متخلخل با منافذ اشغال شده توسط ذرات هوا علت اصلی هدایت گرمایی پایین این ساختارها محسوب می‌شود. هرچه منافذ موجود در ساختار ریزتر و شبکه سه بعدی سازنده آئروژل دارای پیچ‌وتاب‌های بیشتر باشد، جابه‌جایی آزادانه ذرات هوا در بین حفرات محدودتر شده و اصطلاحاً انتقال حرارت کم‌تری رخ می‌دهد که این امر موجب کاهش هرچه بیشتر میزان هدایت گرمایی این ساختارها می‌شود [۱۷۳]. شکل‌گیری فضایی بسیار متخلخل با ساختاری پیچ‌درپیچ طی فرآیند ساخت پیشنهادی در تحقیق حاضر که باعث ایجاد منافذی در ابعاد میکرو/نانومتری می‌شود (شکل ۴-۱۳ مشاهده شود)، هدایت گرمایی پایین و در حدود 0.04 W/mK وات بر کلوین متر را برای نمونه آئروژل‌های سلولزی ساخته شده به ارمغان آورده است. مقایسه هدایت گرمایی آئروژل ساخته شده در این پژوهش با هدایت گرمایی الیاف سلولزی؛ معادل 0.07 W/mK وات بر کلوین متر [۱۷۴]؛ مزیت ساخت آئروژل سلولزی با هدایت گرمایی پایین نسبت به الیاف سلولزی را مشخص می‌نماید.

در جدول ۴-۱ مقایسه‌ای بین هدایت گرمایی نمونه آئروژل‌های سلولزی ساخته شده در این تحقیق با انواع دیگر آئروژل‌ها انجام گرفته است. بر اساس نتایج نشان داده شده در جدول ۴-۱ هدایت گرمایی نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق که بدون استفاده از تجهیزات پیچیده و فرآیندهای زمان‌بر و مهم‌تر اینکه با فرآیندی سازگار با محیط‌زیست انجام گرفته است مقادیر قابل مقایسه و در بازه هدایت گرمایی گزارش شده در دیگر مقالات را نشان می‌دهد. در واقع این امر رقابت‌پذیری آئروژل‌های ساخته شده در تحقیق حاضر با سایر انواع آئروژل‌های گزارش شده در دیگر مقالات از نقطه نظر عایق گرمایی را نشان می‌دهد.

جدول ۴-۱. هدایت گرمایی انواع آئروژل‌ها با روش‌های ساخت متفاوت

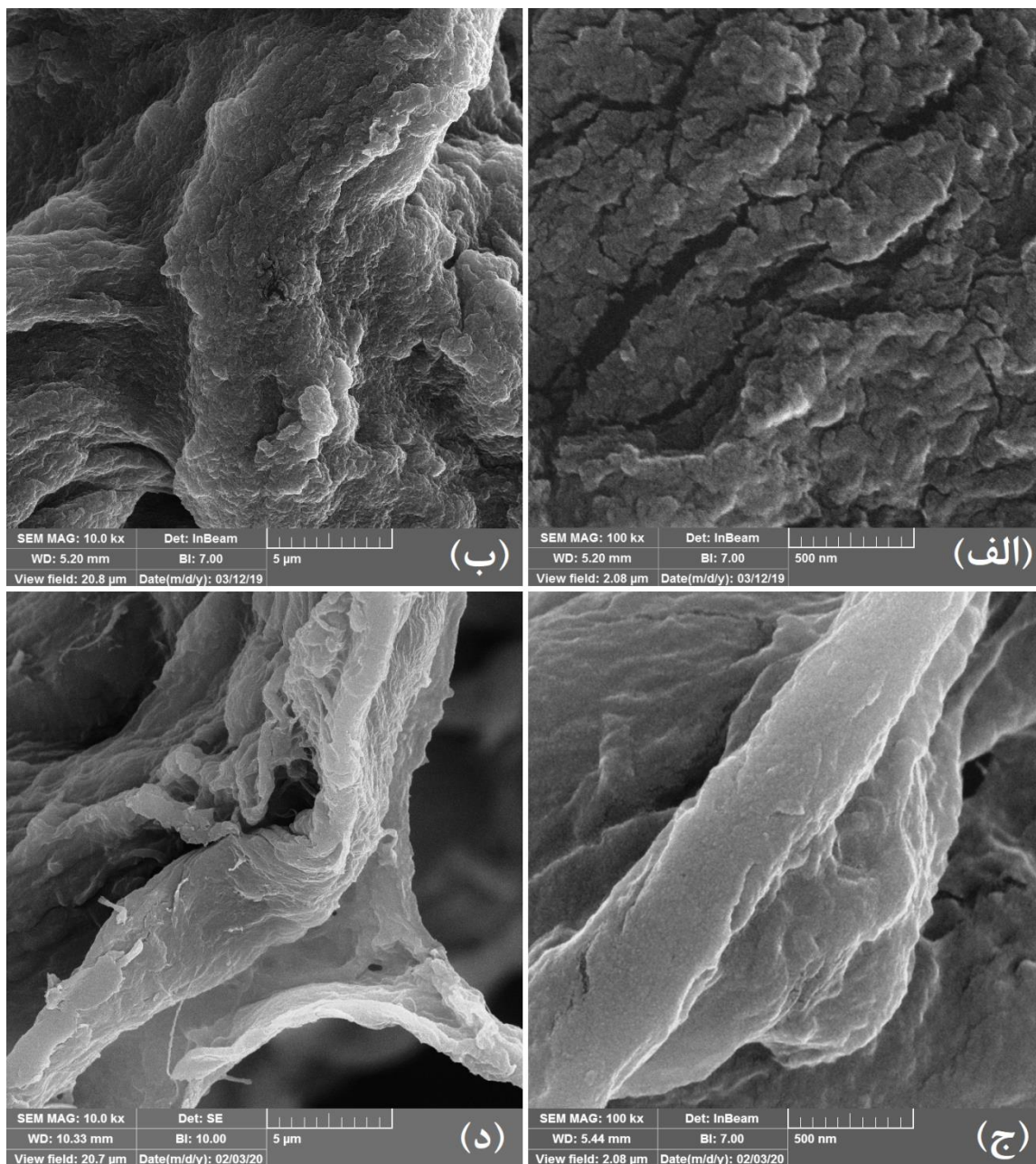
آئروژل	روش خشک‌سازی	هدایت گرمایی (ولت بر کلوین متر)	مرجع
سلولزی بازیافتی	انجمادی	۰/۰۳۲	[۱۷۵]
پلی‌اتیلن گلیکول - سلولز	انجمادی	۰/۲۴	[۱۷۶]
سلولز - نانولوله کربنی	انجمادی	۰/۱۱ - ۰/۰۱	[۱۷۷]
سیلیکا - الیاف ابریشم	فوق بحرانی	۰/۰۳۳ - ۰/۰۳۹	[۱۷۸]
سیلیکا	انجمادی	۰/۰۴۵ - ۰/۰۷	[۱۷۸]
نانو الیاف سلولزی	انجمادی	۰/۰۲۵ - ۰/۰۳۴	[۱۷۹]
سیلیکا - ملامین	امواج ماکروویو	۰/۰۳ - ۰/۰۴	[۱۸۰]
الیاف سلولزی	فشار محیطی	۰/۰۴۲	تحقیق حاضر

۴-۶ سنتز آئروژل سلولزی آب‌گریز با روش ترسیب بخار شیمیایی (CVD)

فرآیند آب‌گریز کردن آئروژل‌های سلولزی با استفاده از ماده شیمیایی MTMS به‌عنوان عامل آب‌گریز کننده و به روش ترسیب بخار شیمیایی یا CVD انجام گرفت. طی حرارت دهی در این فرآیند ابتدا یک لایه نازک از MTMS روی سطح الیاف را می‌پوشاند و سپس طی واکنش‌های تراکمی^۱ جذب سطح شده و با قرارگیری در معرض حرارت درنهایت سطحی نازک و سخت را روی الیاف شکل می‌دهند. به‌طوری که سطح ناهموار و زبر الیاف سلولزی پس از آب‌گریز شدن به‌صورت صاف و هموار

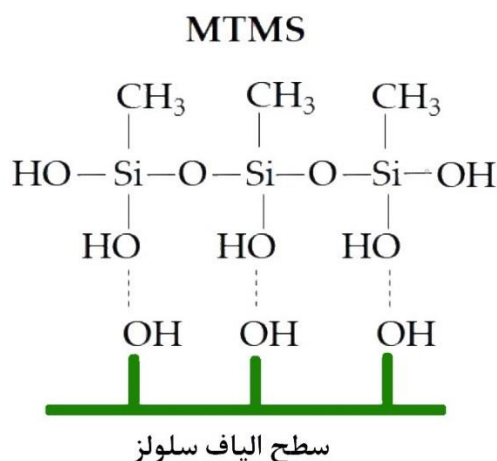
¹ Condensation reaction

تبدیل می‌شود. مقایسه‌ی تصاویر SEM الیاف سلولزی قبل و بعد فرآیند آب‌گریز شدن که در شکل ۷-۴ نشان داده شده است شکل‌گیری سطحی صاف و هموار را به‌خوبی تأیید می‌کند.



شکل ۷-۴. تصاویر SEM آئروژل سلولزی، (الف) و (ب) قبل و (ج) و (د) بعد از فرآیند آب‌گریز کردن

طی فرآیند آب‌گریزی، گروه‌های هیدروکسیل^۱ موجود در سطح الیاف سلولزی با گروه‌های آلکوکسی^۲ موجود در ساختار شیمیایی MTMS واکنش داده و باعث شکل‌گیری گروه‌های تری متیل سیلیل^۳ (-) $(O-Si(CH_3)_3)$ روی سطح الیاف سلولزی می‌شود. نتیجه‌ی این فرآیند پیدایش گروه‌های متیل (CH_3) بر سطح الیاف سلولزی است که ماهیتاً یک گروه عاملی آب‌گریز بوده و باعث شکل‌گیری یک لایه نازک آب‌گریز روی سطح می‌شود [۱۸۱، ۱۸۲]. شکل ۴-۸ طرح‌واره‌ای از سطح الیاف سلولزی آب‌گریز شده را نشان می‌دهد. پس از تجمع مولکول‌های MTMS روی سطح، این مولکول‌ها علاوه بر واکنش دهی با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح الیاف سلولزی، بر برقراری پیوند با یکدیگر و ایجاد پیوندهایی به‌صورت O-Si-O هم تمایل نشان می‌دهند [۱۸۳]. شکل‌گیری این پیوند به یکپارچگی لایه آب‌گریز روی سطح الیاف سلولزی منجر می‌شود (شکل ۴-۸).



شکل ۴-۸. طرح‌واره‌ای از سطح آب‌گریز الیاف سلولزی [۱۸۳].

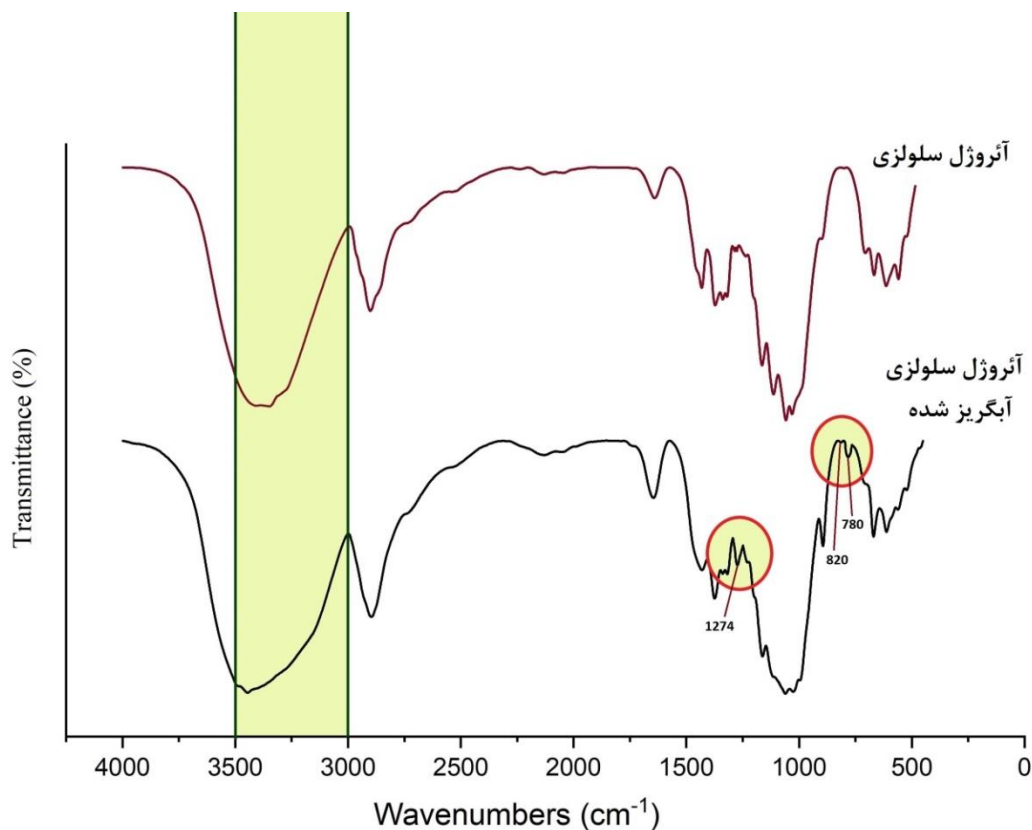
نتایج آنالیز FTIR آثروژل سلولزی قبل و بعد از فرآیند آب‌گریزی در شکل ۴-۹ نشان داده شده است. مقایسه نتایج آنالیز FTIR این دو نمونه نشان می‌دهد که ناحیه $3500-3000 \text{ cm}^{-1}$ در طیف مربوط به آثروژل آب‌گریز شده از شدت و تیزی کمتری نسبت به طیف مرتبط با آثروژل سلولزی برخوردار

¹ Hydroxyl group

² Alcoxy group

³ Trimethylsilyl group

است. این ناحیه از طیف FTIR مرتبط با گروه عاملی هیدروکسیل است [۱۸۳، ۱۸۴] و تفاوت شدت قله‌ها در این ناحیه بین دو نمونه بیانگر کاهش گروه‌های هیدروکسیل پس از انجام فرآیند آب‌گیری است. در واقع چنین می‌توان تفسیر شود که طی این فرآیند بخشی از گروه‌های هیدروکسیل روی سطح الیاف سلولزی با MTMS واکنش داده و در نتیجه کاهش این گروه‌ها عاملی روی سطح را به دنبال دارد. ناحیه دیگری که در مقایسه بین دو طیف آنالیز FTIR باید به آن توجه کرد قله cm^{-1} ۱۲۷۴ است. این قله مربوط به تغییر شکل‌های لرزشی پیوند C-H گروه متیل ($-\text{CH}_3$) است [۱۸۳، ۱۸۴]. ظاهر شدن این قله در طیف FTIR آئروژل آب‌گریز شده بیانگر حضور گروه‌های متیل روی سطح الیاف سلولزی است. همچنین طیف FTIR این دو نمونه در ناحیه cm^{-1} ۷۸۰-۸۲۰ با هم تفاوت دارند. قله ایجاد شده در cm^{-1} ۷۸۰ و cm^{-1} ۸۲۰ را به ترتیب می‌توان به پیوندهای Si-OH و Si-O مرتبط دانست [۱۸۳، ۱۸۴]. قله‌های ایجاد شده در این دو نقطه نیز آب‌گیری مناسب سطح الیاف سلولزی را تأیید می‌کند.



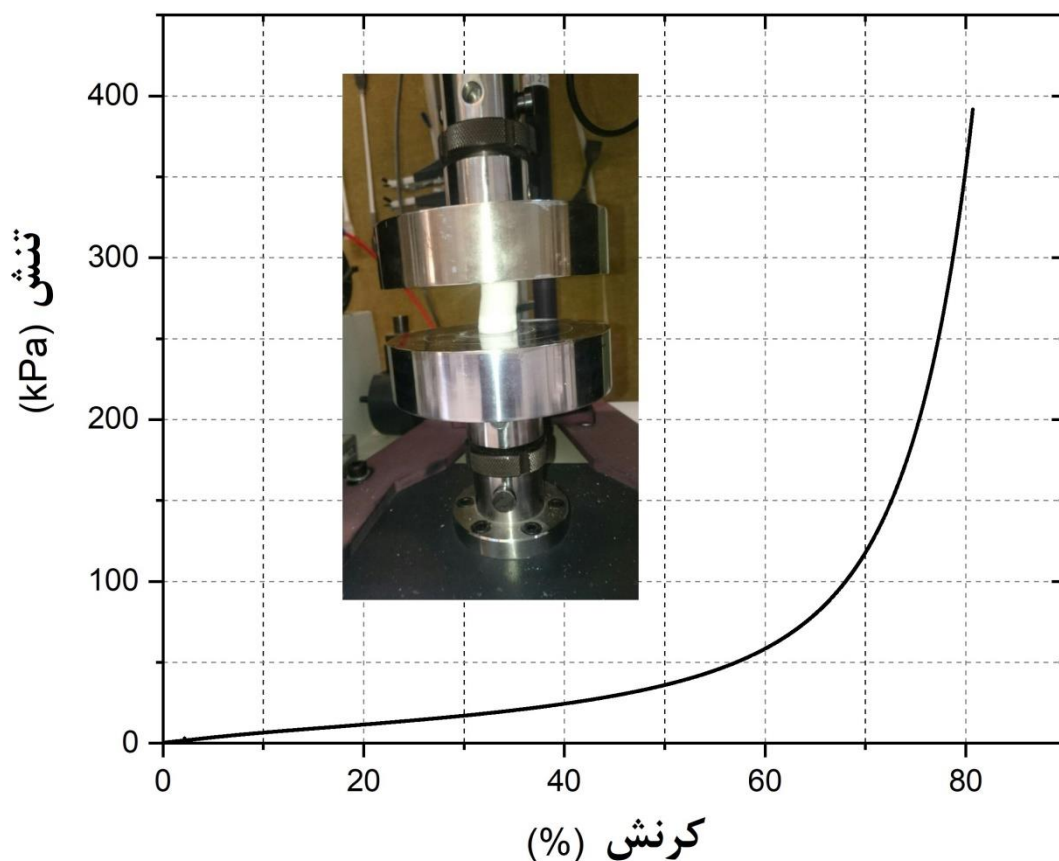
شکل ۴-۹. آنالیز FTIR آئروژل سلولزی قبل و بعد از فرآیند آب‌گیری

۷-۴ آزمون تنش-کرنش و میزان انعطاف‌پذیری آئروژل سلولزی

طبیعت انعطاف‌پذیر الیاف سلولزی باعث می‌شود آئروژل‌های ساخته شده از این الیاف برخلاف آئروژل‌های سیلیکاتی که ماهیتی تُرد و شکننده دارند به‌صورت انعطاف‌پذیر رفتار کرده و تحت اعمال نیروهای فشاری به‌صورت ناگهانی تخریب نگردند. آئروژل‌های سلولزی تحت نیروی فشاری اغلب رفتار تراکم‌پذیری قابل قبولی را از خود نشان می‌دهند. نمودار تنش-کرنش آئروژل‌های سلولزی ساخته شده در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود نمودار تنش-کرنش را می‌توان به دو مرحله تقسیم‌بندی کرد. در مرحله اول با افزایش تنش، کرنش نمونه‌ها سریعاً افزایش می‌یابد این مرحله ناحیه با شیب ملایم در نمودار تنش کرنش را شامل می‌شود و تا نزدیکی کرنش ۷۰ درصد ادامه می‌یابد. مرحله دوم بعد از کرنش‌های حدود ۷۰ درصد در ناحیه با شیب تند در نمودار تنش-کرنش را شامل می‌شود که تنش‌های از ۱۲۰ تا ۳۹۰ کیلو پاسکال رخ می‌دهد. در این مرحله با افزایش حدود ۳۰۰ کیلو پاسکال تنش (افزایش ۳ برابری) تنها ۱۰ درصد به میزان کرنش افزوده می‌شود و کرنش از ۷۰ درصد به ۸۰ درصد می‌رسد.

این نتایج را این‌گونه می‌توان تفسیر نمود که شیب ملایم نمودار تنش-کرنش در ناحیه اول را می‌توان به تخلخل بسیار بالای نمونه در ابتدای کار مرتبط دانست. تخلخل بالای نمونه‌ها درواقع فضای کافی را در اختیار الیاف انعطاف‌پذیر سلولزی قرار می‌دهد تا تحت تنش فشاری اعمال‌شده به‌راحتی و بدون حضور هیچ‌گونه مانعی تغییر شکل دهند. با افزایش تنش فشاری اعمال‌شده به‌تدریج فضای موجود بین الیاف سلولزی کاهش یافته و این الیاف هرچه بیشتر به هم نزدیک شده و برخوردهای بین آن‌ها به‌مرور افزایش می‌یابد. افزایش برخورد بین الیاف درواقع عاملی است که مانع از تغییر شکل و خم شدن آزادانه الیاف سلولزی می‌گردد به عبارت دیگر به‌تدریج برای ایجاد کرنش‌های بیشتر نیاز به اعمال تنش‌های فشاری بیشتری است. کاهش فضای حفرات و افزایش تماس بین الیاف سلولزی درنهایت باعث به حداقل رسیدن کرنش می‌گردد. این رفتار در نمونه آئروژل‌های سلولزی تحت اعمال

نیروی فشاری، در نمودار تنش-کرنش و شیب ملایم اولیه نمودار که به یک شیب بسیار کند در انتهای نمودار ختم می‌شود، به خوبی قابل مشاهده است.



شکل ۴-۱۰. نمودار تنش-کرنش آئروژل سلولزی ساخته شده

لازم به ذکر است نمونه‌های ساخته شده تا کرنش‌های حدود ۶۰ درصد، به صورت برگشت پذیر رفتار می‌کنند و پس از باربرداری به حالت اولیه بازمی‌گردد و تنها پس از کرنش‌های بیش از ۶۰ درصد است که پس از باربرداری، نمونه‌ها به حالت اولیه باز نگشته و مقداری از آن به صورت کرنش پسماند باقی می‌ماند.

تنش‌های ۵۵، ۱۱۰ و ۳۸۰ کیلو پاسکال به ترتیب کرنش‌هایی معادل ۶۰، ۷۰ و ۸۰ درصدی را ایجاد می‌کنند. به طور کلی رفتار آزمون تنش-کرنش نشان داد که آئروژل سلولزی ساخته شده رفتار تراکم پذیری مناسبی از خود نشان داده و در برابر نیروهای فشاری تحمل قابل قبولی دارند.

۴-۸ سطح ویژه (BET) آثروژل‌های سلولزی

همان‌طور که در فصل سوم اشاره شد، آزمون BET تنها توانایی اندازه‌گیری برای حفرات کوچک‌تر از ۲۰۰ نانومتر را داشته و همچنین برای به دست آوردن نتایج دقیق لازم است نمونه‌ها به‌صورت پودری تحت آزمایش قرار گیرند [۱۸۵]. از آنجا که آثروژل ساخته شده در تحقیق حاضر دارای اندازه حفرات مختلفی است که از میکرومتر تا نانومتر را شامل می‌شود (شکل ۴-۱۳ مشاهده شود) و همچنین عدم امکان تهیه نمونه‌های پودری از آثروژل سلولزی، نتایج آزمون BET برای این نمونه‌ها از دقت لازم برخوردار نیست. علت عدم گزارش سطح ویژه بالا برای نمونه‌های سلولزی ساخته شده در این تحقیق نیز همین موارد است. به هر حال نتایج آزمون BET برای نمونه آثروژل‌های سلولزی ساخته شده بدون حضور نفتالین و در حضور نفتالین به ترتیب برابر ۱/۵ و ۵ مترمربع برگرم گزارش شد (افزایش بیش از ۳ برابری). هرچند مقدار ۵ مترمربع برگرم سطح ویژه نسبتاً پایینی برای نمونه‌های آثروژل سلولزی محسوب می‌شود (ناشی از عدم دقت کافی آزمون BET برای نمونه‌ها) اما نکته‌ای که می‌توان به آن اشاره کرد این است که گزارش‌های آزمون BET از افزایش ۳ برابری سطح ویژه پس از افزودن نفتالین به‌عنوان عامل تخلخل ساز حکایت دارد. هرچند این نتایج کاملاً دقیق و قابل‌اتکا نیست اما به‌رحال تأثیر افزودن نفتالین را در ایجاد حفرات ریز و افزایش سطح ویژه به‌خوبی نشان می‌دهد. افزایش تخلخل آثروژل سلولزی با افزوده شدن نفتالین نیز (شکل ۴-۲) افزایش حفرات ریز را تأیید می‌کند.

۴-۹ ساخت و بهینه‌سازی آثروژل کربنی

طی فرآیند ساخت آثروژل کربنی پارامترهای دمای کربنیزاسیون، زمان ماند در دمای مورد نظر و نرخ افزایش دما می‌توانند بر ویژگی‌های آثروژل نهایی ازجمله: چروکیدگی، تخلخل، چگالی و هدایت الکتریکی اثرگذار باشند. در این بخش نتایج آزمایش‌های بهینه‌سازی شرایط ساخت آثروژل کربنی ارائه و تفسیر می‌شود.

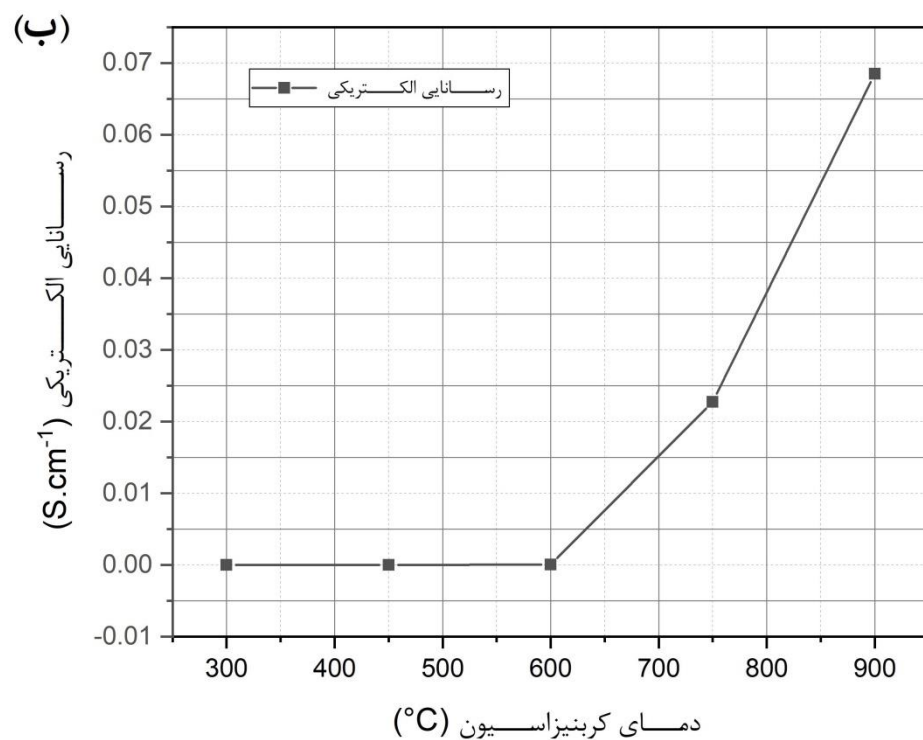
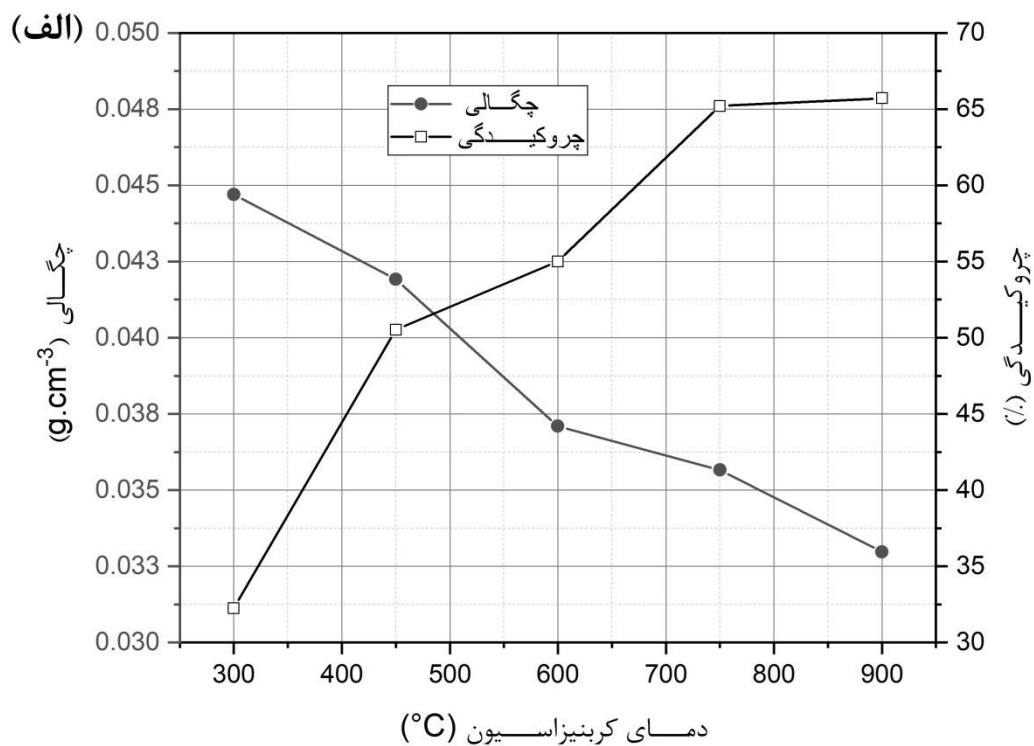
۴-۹-۱ دمای انجام فرآیند کربنیزاسیون

در مرحله بررسی تأثیر پارامتر دمای کربنیزاسیون، نمونه‌های آئروژل سلولزی جهت ساخت آئروژل کربنی تحت پنج دمای ۳۰۰، ۴۵۰، ۶۰۰، ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی و آزمایش قرار گرفتند. در این آزمایش زمان ماند دو ساعت و نرخ افزایش دمای معادل ۵ درجه بر دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده در این مرحله در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۴-۱۱ (الف) مشاهده می‌شود چگالی نمونه‌های کربنی با افزایش دما کاهش می‌یابد. علت این امر را می‌توان به کاهش جرم نمونه‌ها طی فرآیند حرارت دهی مرتبط دانست.

هرقدر دمای کربنیزاسیون افزایش یابد به واسطه خروج ترکیبات فرار از ساختار الیاف سلولزی جرم نمونه‌های کربنی شده کاهش می‌یابد. با توجه به آنکه حجم نمونه‌های تحت دمای ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به یکدیگر تغییر محسوسی نشان نمی‌دهد اما کاهش جرم نمونه‌ها همچنان ادامه دارد، لذا کاهش چگالی نیز ادامه می‌یابد.

کاهش شدید چگالی بین دمای ۴۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که در این فاصله دمایی بسیاری از ترکیبات آلی و فرار از ساختار آئروژل خارج شده [۱۸۶] و ساختار آئروژل به تدریج در حال تبدیل شدن به ساختار کربنی است و پس از این گام دمایی، کربن بخش عمده ساختار آئروژل را تشکیل می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش دما چروکیدگی نمونه‌ها نیز افزایش می‌یابد و تا دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد روند افزایش چروکیدگی دارای شیب تندی است علت این امر نیز همان‌طور که در توجیه کاهش چگالی بیان شد خروج ترکیبات فراری است که با افزایش دما از ساختار الیاف سلولزی جدا شده و باعث کاهش حجم و در نتیجه چروکیدگی بیشتر در نمونه‌ها می‌شوند. در حدفاصل دمای ۷۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد هرچند تا حدودی کاهش جرم در نمونه‌ها اتفاق می‌افتد (که نتیجه آن کاهش چگالی در این بازه دمایی است) اما چروکیدگی افزایش محسوسی ندارد. علت این امر را می‌توان در تثبیت ساختار کربنی پس از رسیدن به دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد دانست [۱۸۶].

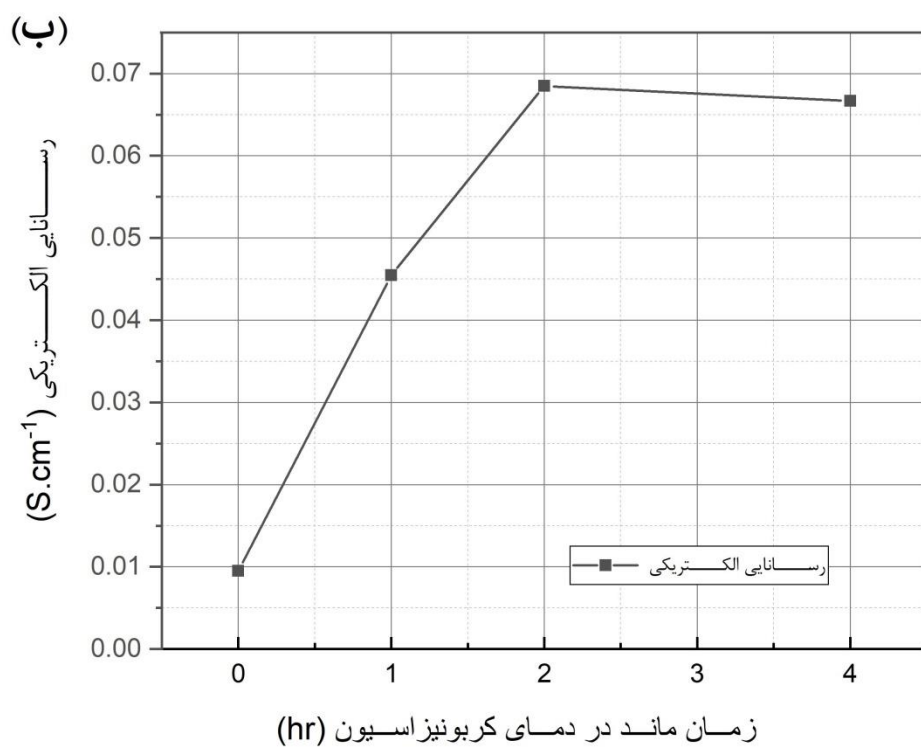
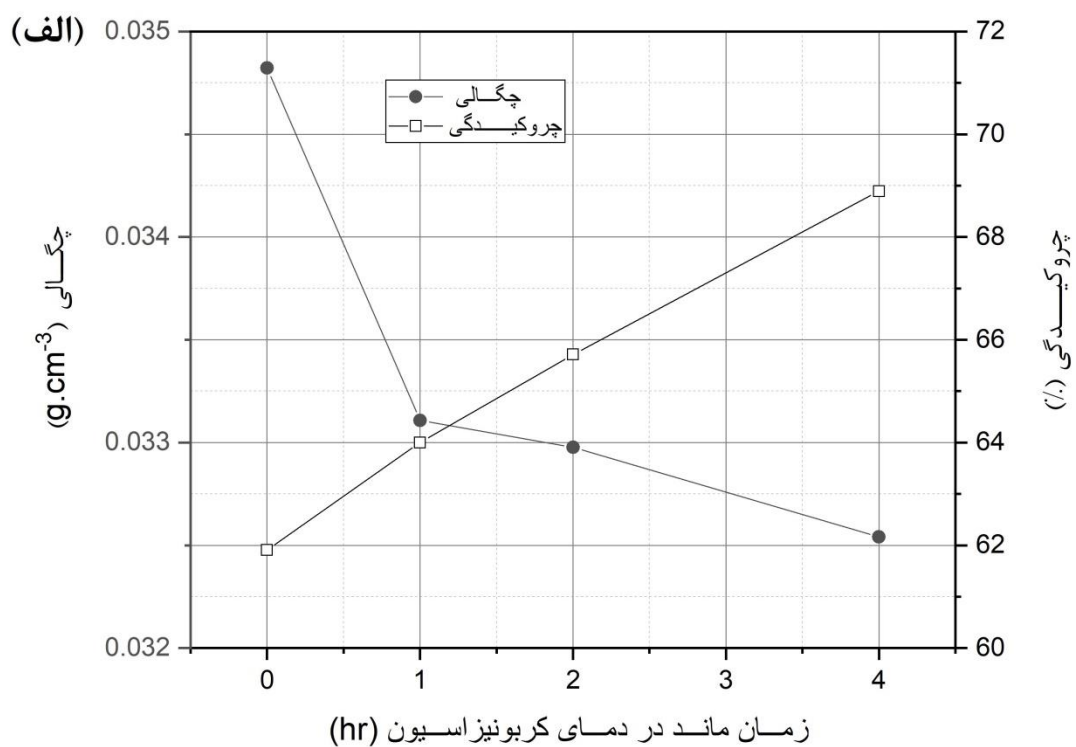


شکل ۴-۱۱. تأثیر دمای کربنیزاسیون بر مشخصات آئروژل کربنی، (الف) چگالی و چروکیدگی و (ب) رسانایی الکتریکی

در این دما با شکل‌گیری و تثبیت ساختار کربنی، افزایش بیشتر دما باعث کاهش حجم قابل‌ملاحظه‌ای نمی‌شود هرچند ممکن است هنوز ترکیبات و ناخالصی‌هایی در بین ساختار الیاف کربنی وجود داشته باشند که با افزایش دما از محیط خارج شده و با کاهش جرم نمونه‌ها باعث کاهش چگالی آن‌ها شوند. رسانایی الکتریکی نمونه‌های کربنی شده در شکل ۴-۱۱ (ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود تا رسیدن به دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد عملاً رسانایی الکتریکی نمونه‌ها در حد صفر است و پس از این مرحله با افزایش دما رسانندگی الکتریکی به یک‌باره افزایش یافته و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به حدود ۰/۰۶۵ زیمنس بر سانتیمتر می‌رسد. در واقع از آنجا که کربن عامل رسانایی الکتریکی آئروژل‌های کربنی محسوب می‌شود لذا تا قبل از دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد فرآیند کربنی شدن الیاف سلولزی تکمیل نشده و به‌نوعی خلوص کافی در نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود؛ و این نکته باعث عدم رسانایی الکتریکی نمونه‌ها می‌شود. با افزایش دما و رسیدن به دمای ۷۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به تدریج فرآیند کربنی شدن تکمیل شده و خلوص کربن موجود در نمونه‌ها افزایش می‌یابد و این امر موجب افزایش یک‌باره و قابل‌توجه نمونه‌های کربنی می‌شود. به‌طورکلی می‌توان گفت هرچه میزان کربن موجود در ساختار آئروژل افزایش یابد میزان هدایت الکتریکی نیز افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده در این بخش، دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان دمای بهینه جهت کربنیزاسیون آئروژل انتخاب و در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۹-۲ زمان ماند در دمای کربنیزاسیون

در گام دوم بهینه‌سازی ساخت آئروژل کربنی با انتخاب دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان دمای کربنیزاسیون از مرحله قبل تأثیر زمان ماند در این دما برای زمان‌های ماند ۰، ۱، ۲ و ۴ ساعت موردبررسی قرار گرفت. شکل ۴-۱۲ نتایج به دست آمده از این بررسی را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۲. تأثیر زمان ماند طی فرآیند کربنیزاسیون بر مشخصات آئروژل کربنی (الف) چگالی و چروکیدگی و (ب) رسانایی الکتریکی

همان‌طور که در شکل ۴-۱۲ (الف) مشاهده می‌شود چگالی نمونه‌ها با افزایش زمان ماند کاهش و چروکیدگی افزایش می‌یابد. کاهش چگالی و افزایش چروکیدگی طی افزایش زمان ماند نشان دهنده آن است که حضور هرچه بیشتر نمونه در محیط کوره باعث خروج بیشتر ترکیبات فرار از ساختار آئروژل شده است و در نتیجه منجر به کاهش حجم و جرم نهایی نمونه‌ها گردیده است. روند کاهشی چگالی و افزایش چروکیدگی را می‌توان نتیجه این کاهش جرم و حجم دانست. لازم به ذکر است که میزان کاهش چگالی و افزایش چروکیدگی در بازه زمان ماند صفر تا ۴ ساعت به ترتیب در حدود ۰/۰۰۲ گرم بر سانتی‌مترمکعب و حدود ۷ درصد است که اختلاف قابل‌ملاحظه‌ای به نظر نمی‌رسد. علت این امر را می‌توان به میزان کم مواد فراری که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد همچنان در ساختار باقی‌مانده است مرتبط دانست.

روند افزایشی رسانایی الکتریکی با افزایش زمان ماند را می‌توان با خالص‌تر شدن آئروژل کربنی و خروج ناخالصی‌های محدودکننده رسانایی الکتریکی مرتبط دانست. هفت برابر شدن رسانایی الکتریکی با افزایش زمان ماند (شکل ۴-۱۲ (ب)) به مدت ۲ ساعت (از ۰ تا ۲ ساعت) نشان دهنده تأثیر قابل‌ملاحظه این پارامتر بر رسانایی الکتریکی است. به نظر می‌رسد با افزایش زمان ماند، دیگر عناصر موجود در ترکیب غیر از کربن نظیر اکسیژن (به‌عنوان مانع بر سر راه افزایش هدایت الکتریکی) بیش از پیش از ساختار آئروژل خارج شده و ساختار از نظر میزان کربن (به‌عنوان عامل هدایت الکتریکی) غنی‌تر می‌شود [۱۸۷]؛ که این امر نیز می‌تواند به بهبود ویژگی رسانایی الکتریکی نمونه‌ها منجر شود.

۴-۹-۳ نرخ افزایش دما در فرآیند کربنیزاسیون

تأثیر نرخ افزایش دما بر ویژگی‌های ساختاری آئروژل طی فرآیند کربنیزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. از این‌رو فرآیند کربنیزاسیون با سه نرخ افزایش دمای ۳، ۵ و ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا رسیدن به دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند ۲ ساعت انجام شد. نتایج نشان داد که در مورد پارامتر چگالی نرخ افزایش دما تأثیری بر چگالی نهایی نمونه‌های کربنی ندارد. در حالی که در مورد پارامتر چروکیدگی با کاهش نرخ افزایش دما میزان چروکیدگی تا حدودی کمتر می‌شود. چروکیدگی

نمونه‌های ایجاد شده طی نرخ‌های افزایش ۳، ۵ و ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به ترتیب برابر با ۶۴/۸، ۶۵/۷ و ۶۶/۹ درصد محاسبه شد که به‌خوبی تأثیر نرخ افزایش دما بر میزان چروکیدگی را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد علت این اتفاق فرصت کافی است که در اختیار الیاف سلولزی طی فرآیند کربنیزاسیون قرار می‌گیرد. به‌طوری که هرچه بالا رفتن دما تدریجی‌تر باشد شک‌های دمایی مؤثر بر ساختار الیاف سلولزی کمتر بوده و چروکیدگی کمتری را نسبت به افزایش دمای سریع ایجاد می‌کند. نتایج رسانی الکتریکی نیز رابطه معنی‌داری بین این پارامتر با نرخ افزایش دما نشان نداد. علت این امر را نیز می‌توان به ساختار کربن آمورف به‌عنوان ساختار نهایی الیاف کربنی مرتبط دانست (ساختار کربن آمورف آئروژل کربنی نهایی توسط آنالیز الگوی XRD در بخش ۴-۱۱ مورد بحث و بررسی قرار گرفته است) که مستقل از نرخ افزایش دما در نهایت ساختار کربنی آمورف شکل می‌گیرد که رسانندگی الکتریکی یکسانی را برای نمونه‌ها ایجاد می‌کند.

۴-۹-۴- جمع‌بندی فرآیند کربنیزاسیون

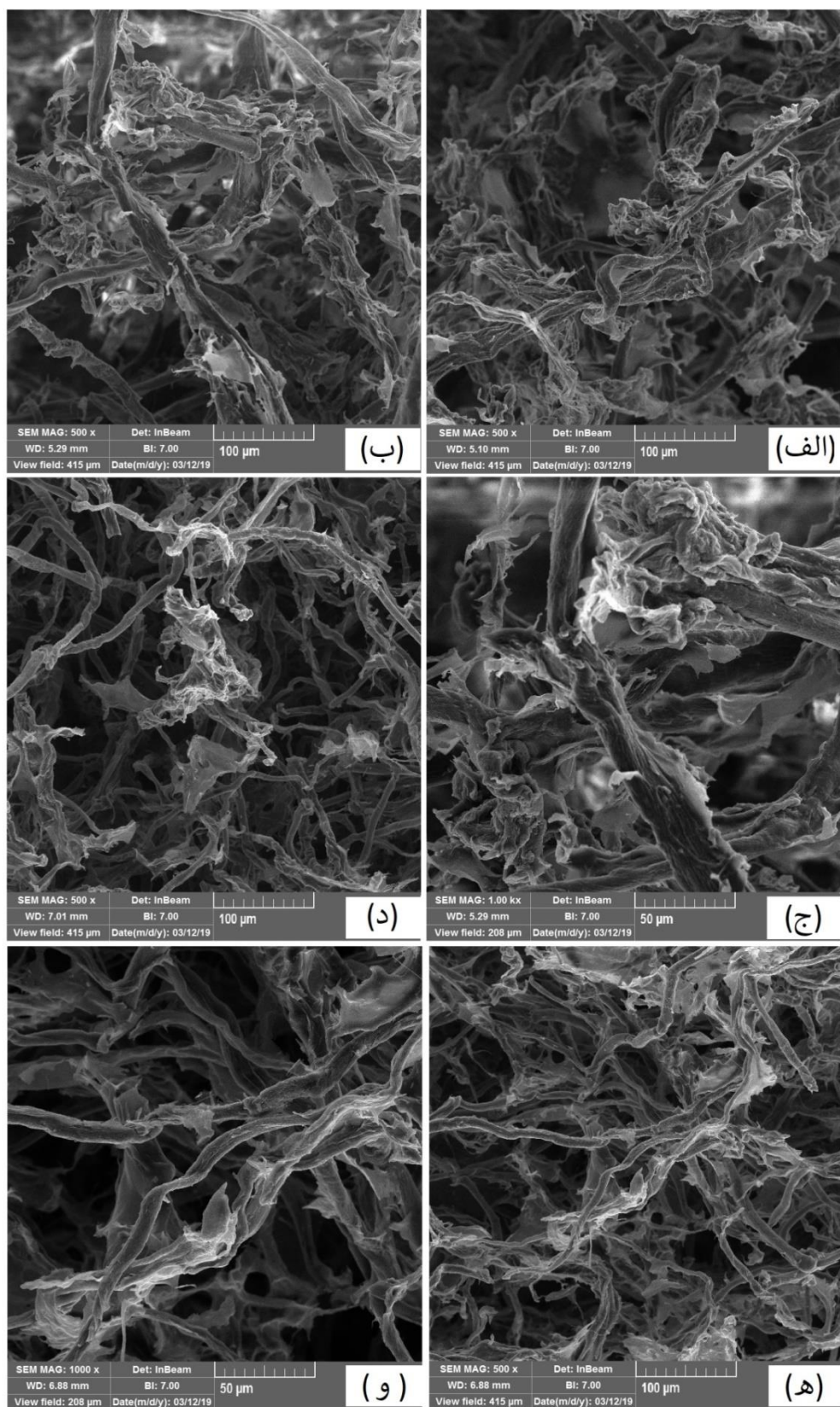
به‌منظور انتخاب شرایط بهینه فرآیند کربنیزاسیون جهت ساخت آئروژل کربنی علاوه بر جنبه‌های علمی و آزمایشگاهی عواملی همچون مدت زمان انجام و میزان هزینه و مصرف انرژی طی فرآیند نیز باید مدنظر قرار گیرد. به‌عنوان مثال هرچند افزایش مدت زمان ماند از ۲ ساعت به ۴ ساعت باعث کاهش چگالی نمونه‌ها می‌شود اما از سوی دیگر دو برابر شدن زمان ماند در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مصرف انرژی بسیار بالایی را طلب می‌کند که به نظر می‌رسد از نقطه نظر اقتصادی مطلوبیت ندارد؛ بنابراین با در نظر گرفتن همه جوانب مدت زمان ماند ۲ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به‌عنوان شرایط بهینه در ساخت آئروژل کربنی انتخاب شد. همچنین شایان ذکر می‌باشد که تخلخل نمونه‌های بهینه ساخته شده با فرض ایجاد ساختار کربن آمورف (نتایج الگوی XRD نشان داده شده در شکل ۴-۱۵ شکل‌گیری این ساختار را تأیید می‌کند) معادل ۹۸/۱۶۷ درصد به دست آمد.

۴-۱۰ بررسی مورفولوژی آثروژل سلولزی و کربنی

تصاویر SEM مربوط به ساختار نمونه آثروژل‌های سلولزی و کربنی ساخته شده، در شکل ۴-۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود تصاویر SEM آثروژل سلولزی (شکل ۴-۱۳ الف، ب و ج)، ساختاری متخلخل با یک شبکه سه بعدی به هم پیوسته را نشان می‌دهد. این ساختار بسیار متخلخل با اندازه حفراتی در بازه میکرو تا نانومتر امکانی مناسب برای سنتز آثروژل‌های نانو کامپوزیتی را فراهم می‌کند. همچنین این ساختار شبکه‌ای سه بعدی لانه پرنده‌ای^۱ با اندازه حفرات مناسب امکان عبور مایع از طریق آن با زمان ماند کافی را فراهم می‌کند. این ویژگی به خصوص هنگامی که بحث استفاده از آثروژل در تصفیه آب و فاضلاب و حذف آلاینده‌های محلول از محیط آبی مطرح باشد می‌تواند مزیتی مهم برای آثروژل محسوب شود. به‌طور کلی تصاویر SEM از ساختار آثروژل‌های سلولزی ساخته شده در فشار محیطی با کمک نفتالین به‌عنوان عامل تخلخل ساز، شکل‌گیری ساختاری شبکه‌ای و خود ایستا با تخلخل بسیار بالا را به‌خوبی نشان داده و تأیید می‌کند.

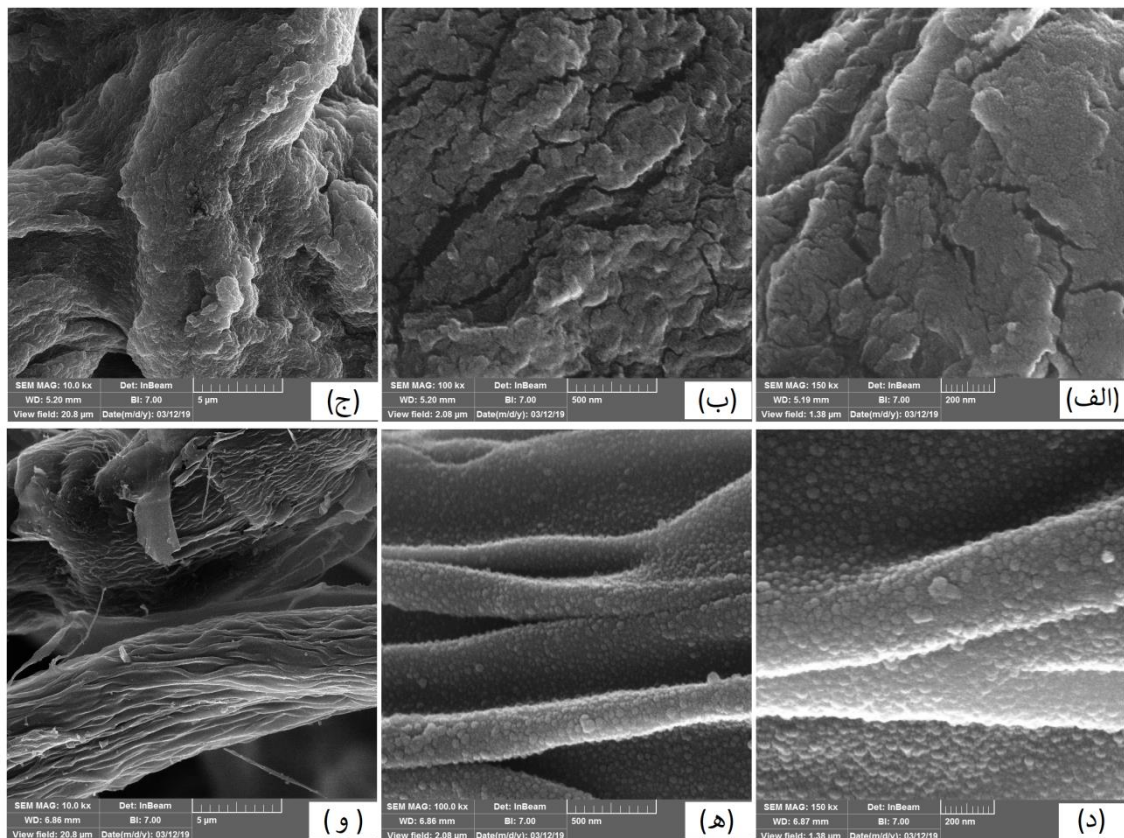
تصاویر SEM مربوط به آثروژل‌های کربنی به دست آمده از نمونه‌های سلولزی نیز در شکل ۴-۱۳ د، ه، و) نشان داده شده است. هرچند نمای کلی و ساختار شبکه‌ای در این نوع از آثروژل‌ها نیز مشابه با نمونه‌های آثروژل سلولزی است، اما همان‌طور که مشاهده می‌شود. الیاف کربنی نسبت به الیاف سلولزی دارای پیچ‌خوردگی‌های بیشتری هستند و ضخامت این الیاف نیز نسبت به الیاف سلولزی کمتر است. این تفاوت‌های ساختاری ناشی از قرارگیری الیاف سلولزی در معرض حرارت‌های بالا است که باعث ایجاد پیچ‌وتاب در الیاف کربنی نهایی گردیده و همچنین قرارگیری در معرض حرارت و خروج ترکیبات فرار از ساختار الیاف سلولزی (و شکل‌گیری الیاف به‌صورت کرین آمورف) منجر به کاهش ضخامت الیاف کربنی نهایی شده است. به‌طور کلی به نظر می‌رسد فرآیند کربنیزاسیون به ایجاد آثروژل با ساختاری یکنواخت‌تر و همگن‌تر منجر می‌شود هرچند که این فرآیند ساختار و طبیعت آثروژل را کاملاً تغییر می‌دهد. کاهش ضخامت و پیچ‌خوردگی زیاد ساختار آثروژل کربنی در هماهنگی

¹ Nested 3D network



شکل ۴-۱۳. تصاویر SEM از نمونه‌های آنروژل (الف)، (ب) و (ج) سلولزی و (د)، (ه) و (و) کربنی

با کاهش حجم و چروکیدگی شدید رخ داده طی فرآیند کربنیزاسیون است. شکل ۴-۱۴ تصاویر SEM سطح الیاف سلولزی و کربنی را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر تأثیر حرارت بر مورفولوژی سطح الیاف و تغییرات صورت گرفته طی فرآیند کربنیزاسیون به‌وضوح مشهود است. همان‌طور که در شکل ۴-۱۴ مشاهده می‌شود فرآیند کربنیزاسیون باعث همگنی بیشتر و یکنواخت‌تر شدن مورفولوژی سطح الیاف کربنی به نسبت الیاف سلولزی شده و تغییر ساختاری طی فرآیند کربنیزاسیون به‌وضوح مشهود است. خروج ترکیبات فرار و باقی ماندن ساختار کربنی دلیل اصلی تغییر ماهیت و یکنواختی بیشتر مورفولوژی سطح الیاف است.



شکل ۴-۱۴. تصاویر SEM مورفولوژی سطح الیاف (الف)، (ب)، و (ج) آئروژل سلولزی به ترتیب با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر، ۵۰۰ نانومتر و ۵ میکرومتر و (د)، (ه)، و (و) آئروژل کربنی به ترتیب با بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر، ۵۰۰ نانومتر و ۵ میکرومتر

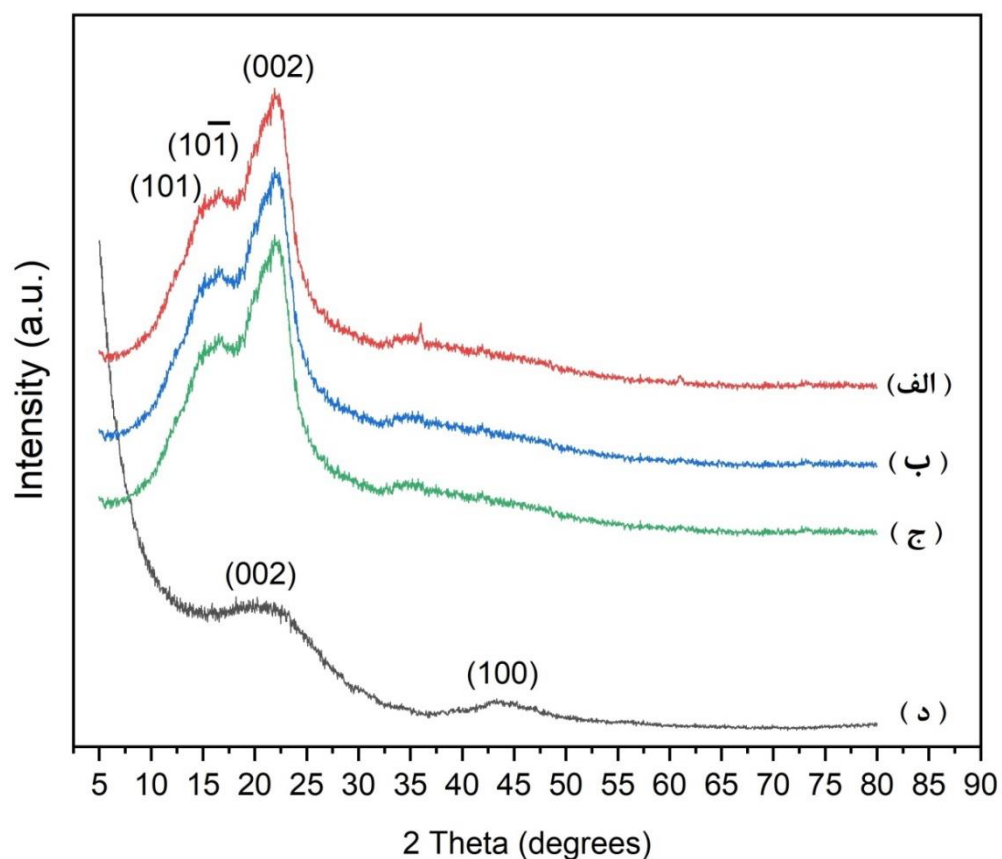
۴-۱۱ آنالیز الگوی XRD نمونه‌های آتروژل سلولزی، کربنی و آب‌گریز

با استفاده از آنالیز الگوی XRD می‌توان به ماهیت ساختاری ترکیبات دست پیدا کرد. در شکل ۴-۱۵ نتایج آنالیز الگوی XRD الیاف سلولز خام، آتروژل سلولزی، آتروژل سلولزی آب‌گریز شده و آتروژل کربنی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود فرآیند ساخت آتروژل به روش نوین در فشار محیطی ساختار الیاف سلولزی را تغییر نمی‌دهد و نتایج آنالیز الگوی XRD برای این الیاف قبل و بعد از ساخت آتروژل یکسان و منطبق برهم است. از انطباق الگوی XRD الیاف سلولزی خام و آتروژل سلولزی می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که فرآیند خشک‌سازی در دماهای ۷۰ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد ساختار الیاف سلولزی را دستخوش تغییر نکرده است که این نکته می‌تواند مطلوبیت روش پیشنهادی برای ساخت آتروژل‌های سلولزی را تأیید و تصدیق کند. انطباق الگوی XRD آتروژل سلولزی آب‌گریز شده با آتروژل سلولزی و الیاف سلولزی خام بیانگر این است که فرآیند آب‌گریز کردن، ساختار درونی الیاف سلولزی را تحت تأثیر قرار نداده و باعث تغییر در ساختار مولکول‌های سلولز نشده است. این در حالی است که نتایج FTIR و SEM آتروژل آب‌گریز شده نشان‌دهنده تغییرات در سطح الیاف سلولزی است (بخش ۴-۶ مطالعه شود)؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت فرآیند آب‌گریز کردن الیاف سلولزی با روش CVD و با استفاده از MTMS فرآیندی است که باعث تغییرات در سطح الیاف سلولزی شده و ساختار الیاف سلولزی و زنجیره‌ی مولکول‌های سلولز را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد. قله‌های پراش الگوی XRD الیاف سلولزی خام در $2\theta = 15/1^\circ$ ، $2\theta = 16/9^\circ$ و $2\theta = 21/9^\circ$ رخ داده است که به‌صورت عمومی در الگوی XRD ساختار بلورهای سلولزی نوع I ظاهر می‌شود و به ترتیب به صفحات بلورنگاری^۱ (101)، (10 $\bar{1}$) و (002) اشاره دارد [۱۸۸، ۱۸۹]. این قله‌های پراش در الگوی XRD آتروژل سلولزی و آتروژل سلولزی آب‌گریز شده نیز بدون تغییر حضور دارند که این امر نشان‌دهنده عدم تغییر ساختاری الیاف سلولزی طی فرآیند ساخت آتروژل و آب‌گریز کردن آن

^۱ Crystallographic plane

است. همچنین بر اساس الگوهای XRD، این قله‌های پراش ظاهر شده در الگوی XRD بیانگر فاز بلوری تک‌شیب^۱ برای بلورهای سلولزی نوع I است [۱۹۰].

برخلاف فرآیند آب‌گریز کردن، فرآیند کربنیزاسیون به‌طور کلی ماهیت الیاف سلولزی حاضر در ساختار آئروژل‌های سلولزی را دستخوش تغییر کرده و ساختاری کربنی را ایجاد می‌کند. همان‌طور که در شکل ۴-۱۵ (د) مشاهده می‌شود در الگوی XRD مرتبط با نمونه آئروژل‌های کربنی، قله‌های پراش تیز گوشه از بین رفته و قله‌های پراش پهن‌تر در حوالی $2\theta = 22^\circ$ و $2\theta = 43/3^\circ$ ایجاد شده است که به ترتیب متناظر با صفحات بلورنگاری گرافیت (002) و (100) است. ظهور این قله‌های پراش پهن نشان دهنده شکل‌گیری ساختار کربن آمورف طی فرآیند کربنیزاسیون آئروژل سلولزی است [۱۸۹].



شکل ۴-۱۵. الگوهای XRD مرتبط با (الف) الیاف سلولزی خام، (ب) آئروژل سلولزی، (ج) آئروژل سلولزی آب‌گریز شده و (د) آئروژل کربنی

¹ Monoclinic crystal phase

لازم به ذکر است نمونه‌های کربنی مورد استفاده در آنالیز الگوی XRD تحت شرایط دمایی ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند ۲ ساعت با نرخ افزایش دمای ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه آماده شد.

۱۲-۴ آنالیز زاویه تماس قطره

نتایج آزمایش زاویه تماس آئروژل کربنی و آئروژل سلولزی آب‌گریز شده به‌عنوان دو نمونه آئروژل روغن دوست و آب‌گریز در شکل ۴-۱۶ نشان داده شده است. این آزمون که برای بررسی و مقایسه میزان آب‌گریزی این دو نمونه آئروژل انجام گرفت نشان می‌دهد که نمونه‌های آب‌گریز شده به نسبت نمونه‌های کربنی میزان آب‌گریزی بیشتری داشته و زاویه تماس قطره برای این دو نمونه به ترتیب برابر با ۱۳۷ و ۱۲۶ درجه به دست آمد. جذب روغن بیشتر توسط آئروژل سلولزی آب‌گریز شده در مقایسه با آئروژل کربنی که در بخش ۴-۱۳ در مورد آن بحث خواهد شد نیز به‌نوعی تأیید کننده نتایج آزمون زاویه تماس قطره است. بر اساس مطالعات صورت گرفته به نظر می‌رسد آزمون زاویه تماس قطره آئروژل سلولزی آب‌گریز در این تحقیق در مقایسه با گزارش‌های عنوان شده در این زمینه در سایر مقالات نتایج بهتری را نشان می‌دهد. به‌عنوان مثال گانگ^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۹ برای نمونه آئروژل‌های سلولزی آب‌گریز شده تحت دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت زاویه تماسی بین ۹۵ تا ۱۴۴ درجه را گزارش دادند [۱۹۱].



شکل ۴-۱۶. نتایج آزمون زاویه تماس قطره برای آئروژل‌ها (الف) کربنی و (ب) سلولزی آب‌گریز

¹ Gong

همچنین لازاری^۱ و همکاران در سال ۲۰۱۷ نتایج آزمون زاویه تماسی قطره برای نمونه‌های آئروژل سلولزی آب‌گریز شده طی فرآیند CVD در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت را برابر با ۱۲۰ درجه گزارش دادند [۱۵۲]. به نظر می‌رسد برتری نسبی در نتایج آزمون زاویه تماس قطره در این تحقیق را باید در شرایط انجام فرآیند آب‌گریزی جستجو کرد؛ به عبارت دیگر به نظر می‌رسد استفاده از دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد (دمای نزدیک به دمای جوش MTMS) به مدت ۲ ساعت به‌عنوان شرایط آب‌گریز کردن نمونه‌ها به روش CVD توانسته آب‌گریزی بهتری را برای نمونه‌ها به ارمغان آورد.

در شکل ۴-۱۷ تصویری از آئروژل سلولزی آب‌گریز شده نشان داده شده است که آب‌گریزی در کنار روغن دوستی این نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴-۱۷ قابل‌مشاهده است قطرات آب به‌هیچ‌عنوان درون نمونه نفوذ نکرده است در حالی که قطرات نارنجی‌رنگ روغن‌موتور کاملاً به درون نمونه نفوذ کرده است. این شکل مقایسه‌ای مناسب از روغن دوستی نمونه‌ها در کنار آب‌گریزی آن‌ها را به‌خوبی نشان می‌دهد.

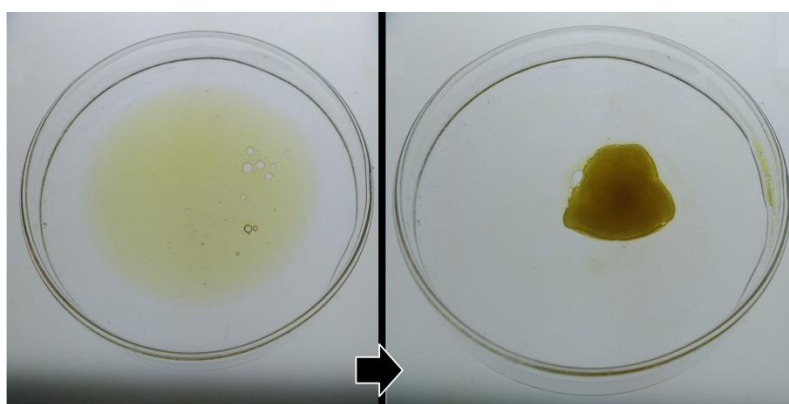


شکل ۴-۱۷. تصویر نفوذ قطرات روغن و عدم نفوذ قطرات آب درون آئروژل سلولزی آب‌گریز شده

¹ Lazzari

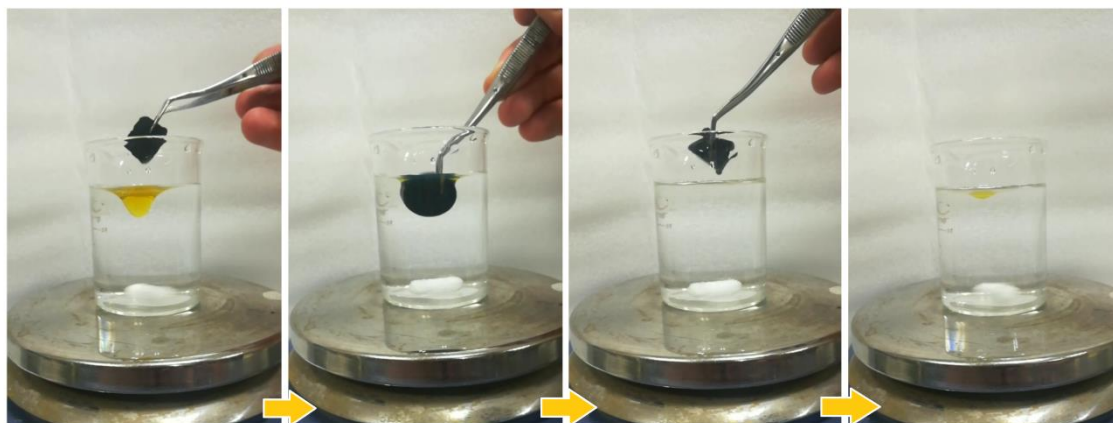
۴-۱۳ جذب روغن و حلال‌های آلی

یکی از مهم‌ترین کاربردهای آئروژل‌های کربنی و آب‌گریز شده بررسی امکان جذب روغن و حلال‌های آلی و توانایی آن‌ها در حذف روغن از محیط آبی است. در شکل ۴-۱۸ و ۴-۱۹ به ترتیب جداسازی روغن از محیط آبی توسط آئروژل سلولزی آب‌گریز شده و آئروژل کربنی نشان داده شده است که امکان جداسازی روغن و آلاینده‌های غیر محلول از محیط آبی توسط این دو نمونه آئروژل را به‌خوبی نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۸. تصویر جذب روغن‌موتور توسط آئروژل سلولزی آب‌گریز شده

همان‌طور که در شکل ۴-۱۸ نشان داده شده است حدود ۱۰ میلی‌لیتر روغن‌موتور در مدت ۱۰ دقیقه کاملاً جذب آئروژل سلولزی آب‌گریز شده و از سطح آب جدا شده است. تفاوت رنگ قبل و بعد از فرآیند جذب که نشان دهنده جذب کامل روغن‌موتور توسط آئروژل سلولزی آب‌گریز شده است به‌خوبی در شکل مشهود است. همچنین در شکل ۴-۱۹ جذب روغن توسط آئروژل کربنی نشان داده شده است. در این حالت هم ۱۰ میلی‌لیتر روغن‌موتور درون بشر حاوی آب ریخته شد و تحت هم‌زدن آرام مغناطیسی قرار گرفت. به‌واسطه هم‌زدن مخروطی از روغن در وسط ظرف شکل گرفت که با افزودن آئروژل کربنی به ظرف پس از گذشت حدود ۱۰ دقیقه، روغن به‌طور کامل توسط آئروژل کربنی جذب و از محیط آب جدا شد.



شکل ۴-۱۹. تصویر جذب روغن موتور توسط آئروژل کربنی

همان‌طور که در شکل ۴-۱۹ مشاهده می‌شود پس از جداسازی روغن و خارج کردن آئروژل کربنی مخروط روغن موتور محو شده است که نشان‌دهنده‌ی جذب کامل روغن موتور توسط آئروژل کربنی است.

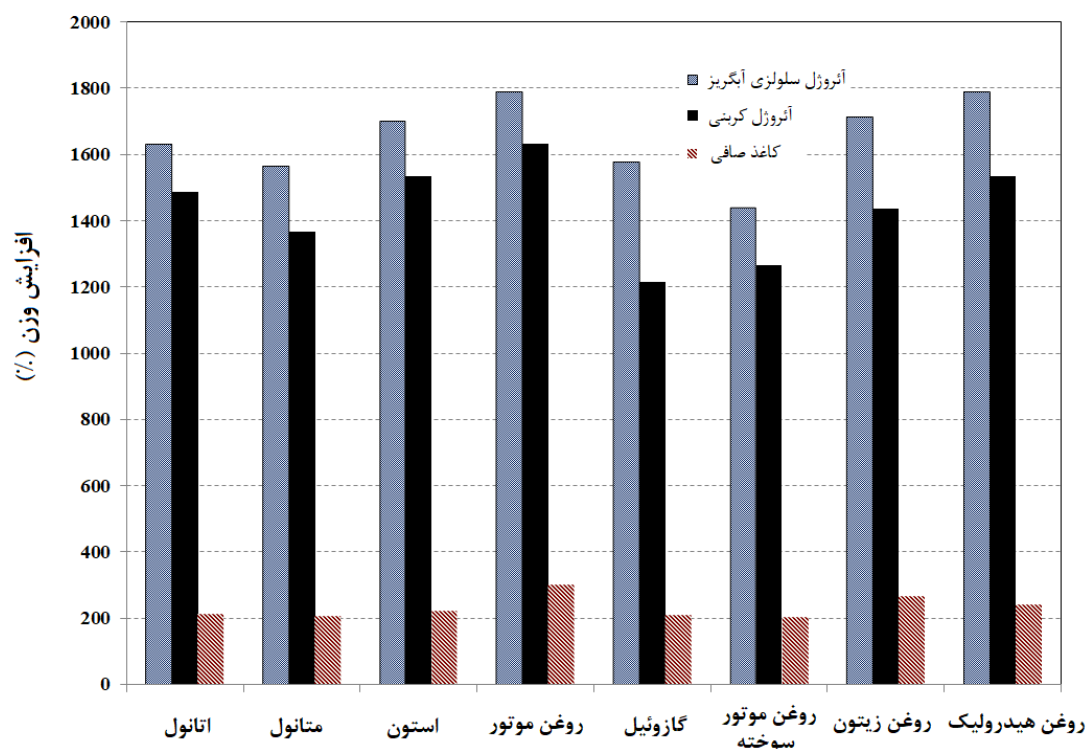
به‌طور کلی نتایج این آزمایش از توانایی بالای هر دو نمونه آئروژل کربنی و سلولزی آب‌گریز شده برای حذف و جداسازی روغن از محیط آبی حکایت دارد.

در ادامه ظرفیت آئروژل‌های کربنی و سلولزی آب‌گریز در جذب انواع روغن‌ها و حلال‌های آلی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور نمونه‌های کربنی و سلولزی آب‌گریز به مدت ۳۰ دقیقه درون ظرف حاوی روغن با حلال قرار گرفتند و سپس ظرفیت جذب آن‌ها محاسبه گردید. شکل ۴-۲۰ غوطه‌وری یک نمونه آئروژل کربنی در محیط روغن را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲۰. تصویر غوطه‌وری آئروژل کربنی در روغن موتور به‌منظور بررسی ظرفیت جذب روغن

نتایج ظرفیت جذب آثروژل کربنی، آثروژل سلولزی آب‌گریز و کاغذ صافی (به‌عنوان ماده اولیه سازنده آثروژل) در حذف انواع روغن‌ها و حلال‌های آلی بر اساس میزان جرم روغن یا حلال جذب‌شده و به‌صورت درصد وزنی در شکل ۴-۲۱ نشان داده شده است. نتایج به‌وضوح توانایی جذب بسیار بالای آثروژل کربنی و آثروژل سلولزی آب‌گریز شده در مقایسه با کاغذ صافی را نشان می‌دهد. این تفاوت در میزان جذب، به تخلخل بسیار بالای این دو نوع آثروژل نسبت به کاغذ صافی مرتبط است. تخلخل بسیار بالای این نمونه‌ها ظرفیت جذب بسیار بالایی را برای آن‌ها به ارمغان آورده است. در مقایسه بین ظرفیت جذب آثروژل کربنی و آثروژل سلولزی آب‌گریز شده توانایی بهتر آثروژل سلولزی آب‌گریز در جذب، نسبت به نمونه‌های کربنی مشهود است تکرار می‌شود. دلیل برتری آثروژل سلولزی آب‌گریز شده در جذب روغن و حلال‌های آلی در مقایسه با آثروژل‌های کربنی را می‌توان پهنای بیشتر فیبرهای سلولزی در مقایسه با پهنای کمتر الیاف کربنی دانست (شکل ۴-۱۳ مشاهده شود).



شکل ۴-۲۱. ظرفیت جذب آثروژل کربنی، آثروژل سلولزی آب‌گریز و کاغذ صافی

پهنای بیشتر الیاف سلولزی سطح تماس بیشتری را فراهم می‌کند که نتیجه آن توانایی نگهداری میزان بیشتر روغن به نسبت الیاف کربنی است. علاوه بر این میزان آب‌گریزی بیشتر در نمونه‌های سلولزی آب‌گریز در مقایسه با آئروژل کربنی که آزمون زاویه تماس قطره موئید آن است (شکل ۴-۱۶)، دلیلی دیگر بر ظرفیت جذب بهتر نمونه آئروژل‌های سلولزی آب‌گریز در مقایسه با نمونه آئروژل‌های کربنی بشمار می‌آید. ظرفیت جذب روغن‌ها و حلال‌های آلی برای نمونه‌های کربنی و سلولزی آب‌گریز شده که در تحقیق حاضر موردبررسی و ارزیابی قرار گرفت با نتایج گزارش شده برای سایر انواع آئروژل‌ها در دیگر مقالات قابل مقایسه است و حتی در مواردی برتری دارد. جدول ۴-۲ ظرفیت جذب روغن‌ها و حلال‌های آلی گزارش شده در دیگر مقالات برای سایر انواع آئروژل‌ها را نشان می‌دهد. از مقایسه نتایج گزارش شده می‌توان این‌گونه نتیجه‌گیری کرد که نمونه آئروژل‌های ساخته شده در این تحقیق از کارایی و توانایی بسیار خوبی در جذب انواع روغن‌ها و حلال‌های آلی برخوردار هستند. مزیت دیگر این نمونه‌ها به نسبت سایر آئروژل‌ها، روش ساخت راحت، ارزان‌تر، سریع‌تر و سازگارتر با محیط‌زیست است.

جدول ۴-۲. مقایسه ظرفیت جذب برخی جاذب‌ها و آئروژل‌ها در جذب روغن‌ها و حلال‌های آلی با آئروژل‌های ساخته شده در این پژوهش

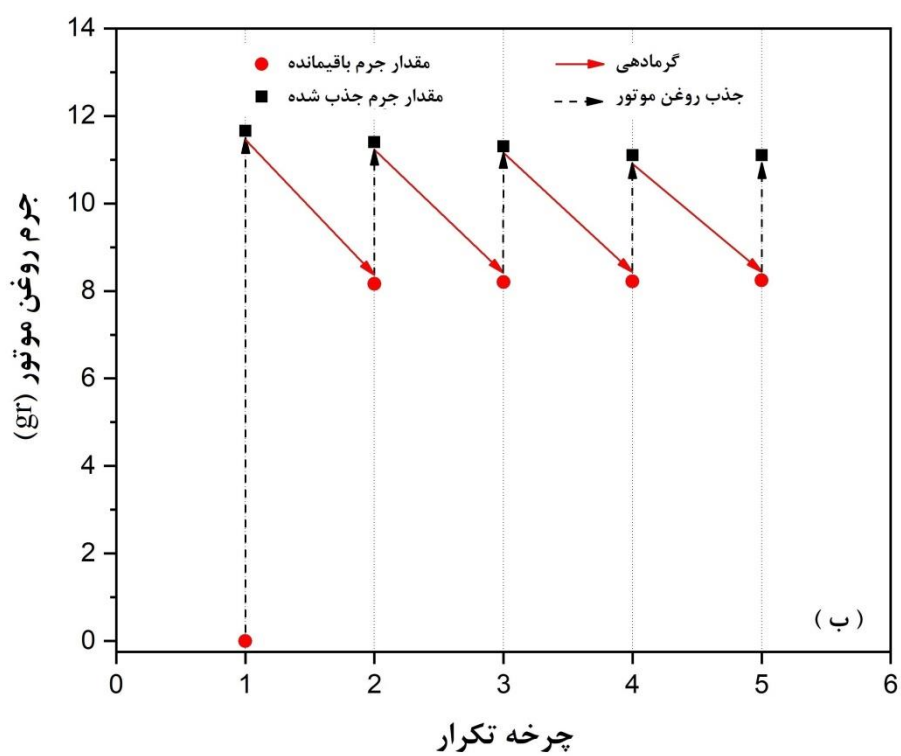
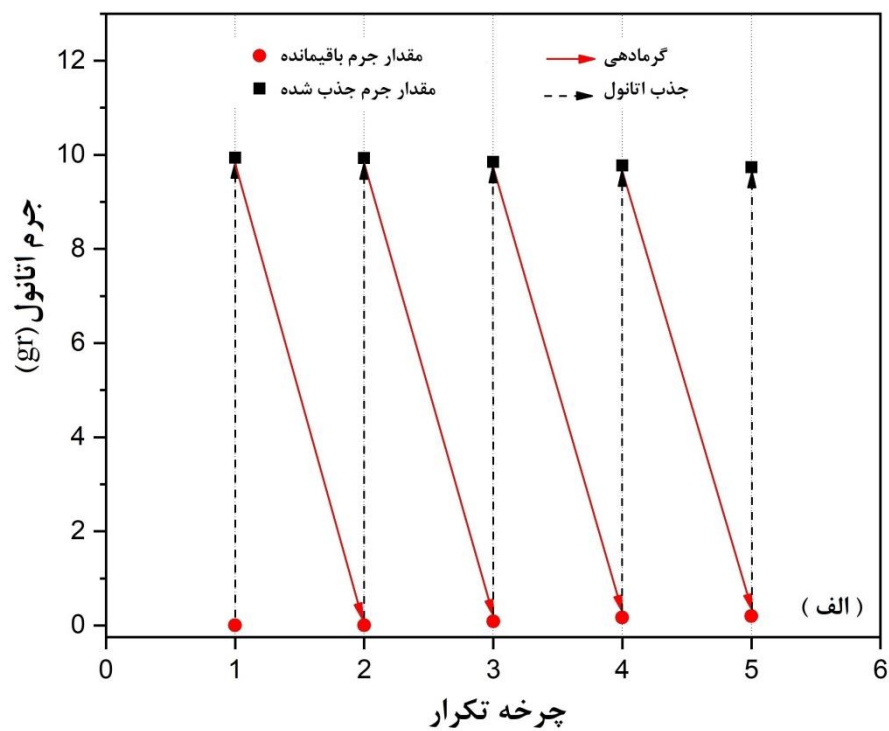
آئروژل	ظرفیت جذب (درصد وزن اضافه‌شده)	روش ساخت	مرجع
آئروژل سلولزی آب‌گریز شده توسط TMCS *	۱۲۰۰ - ۲۲۰۰	انجمادی	[۱۹۲]
آئروژل کربنی به‌دست‌آمده از پوسته گیاه دورین **	۱۲۰۰ - ۱۸۵۰	انجمادی - پیرولیز	[۱۹۳]
آئروژل ترکیبی سلولز / پلی وینیل الکل (آب‌گریز شده توسط MTCS ***)	۲۰۰۰ - ۳۲۰۰	انجمادی	[۱۹۴]
آئروژل CAB ****	۲۴۰۰	انجمادی	[۶۸]
آئروژل سلولزی آب‌گریز شده توسط MTMS	۱۸۰۰ - ۱۴۵۰	محیطی	تحقیق حاضر
آئروژل کربنی به‌دست‌آمده از آئروژل سلولزی	۱۲۰۰ - ۱۶۵۰	محیطی - پیرولیز	تحقیق حاضر
* Trimethylchlorosilane ** Durian *** Methyltrichlorosilane **** Cellulose Acetate Butyrate			

۴-۱۴ بازیابی و استفاده مجدد از آئروژل‌ها

به‌منظور بررسی ظرفیت استفاده مجدد و امکان بازیابی آئروژل‌های مصرف‌شده (در جذب روغن و حلال آلی) چرخه‌ای از جذب و واجذب با پنج بار تکرار انجام شد. همان‌طور که در فصل سوم اشاره شد، بازیابی آئروژل‌های سلولزی آب‌گریز و کربنی بسته به نوع ماده جذب‌شونده و نوع آئروژل به ترتیب با دو روش گرمادهی و فشرده‌سازی انجام گرفت. نتایج حاصل از بازیابی و استفاده مجدد از آئروژل‌های کربنی و سلولزی آب‌گریز در چرخه‌ای با پنج بار تکرار به ترتیب در شکل‌های ۴-۲۲ و ۴-۲۳ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل‌های ۴-۲۲ (الف) و ۴-۲۳ (الف) مشاهده می‌شود هر دو آئروژل سلولزی آب‌گریز و کربنی ظرفیت بازیابی نزدیک به ۹۸ درصد طی فرآیند جذب اتانول را نشان می‌دهند. این ظرفیت پس از پنج بار تکرار نیز بدون تغییر محسوس در نزدیکی ۹۸ درصد باقی می‌ماند. به نظر می‌رسد توانایی بالای آئروژل‌های سلولزی آب‌گریز و کربنی در بازیابی پس از جذب اتانول را می‌توان به ویژگی‌های اتانول از جمله دمای تبخیر پایین و انتخاب روش گرمادهی به‌عنوان روش احیا آئروژل پس از جذب اتانول مرتبط دانست. در نتیجه می‌توان گفت به کمک فرآیند گرمادهی، اتانول که یک حلال آلی فرار به شمار می‌آید به‌راحتی از محیط آئروژل خارج می‌شود. این نکته را می‌توان دلیل توانایی بالای هر دو آئروژل سلولزی آب‌گریز و کربنی در بازیابی پس از جذب اتانول دانست (شکل ۴-۲۲ (الف) و شکل ۴-۲۳ (الف)). از آنجا که حلال‌های آلی عمدتاً مایعاتی فرار با درجه تبخیر پایین محسوب می‌شوند لذا به‌عنوان یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت که به نظر می‌رسد هر دو آئروژل سلولزی آب‌گریز و کربنی توانایی بازیابی بالایی در رابطه با انواع حلال‌های آلی دارند.

ظرفیت بازیابی آئروژل کربنی طی فرآیند جذب روغن‌موتور همان‌طور که در شکل ۴-۲۲ (ب) نشان داده شده است تنها در حدود ۳۰ درصد به دست آمد. این ظرفیت بازیابی که طی پنج بار تکرار کاهش معنی‌داری پیدا نکرده و در نزدیکی همان ۳۰ درصد باقی‌مانده است،

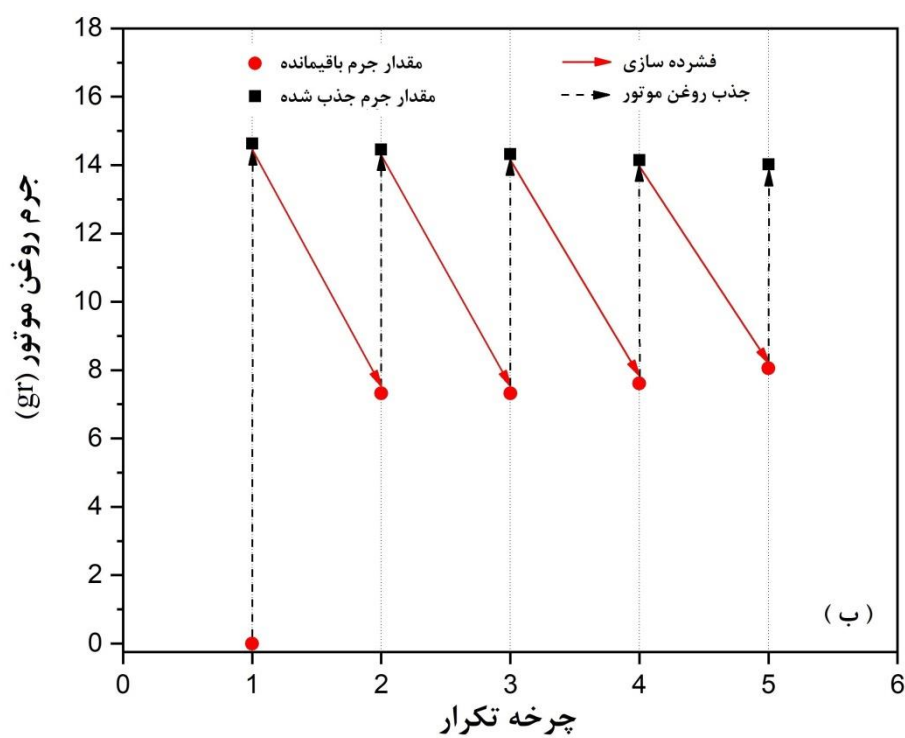
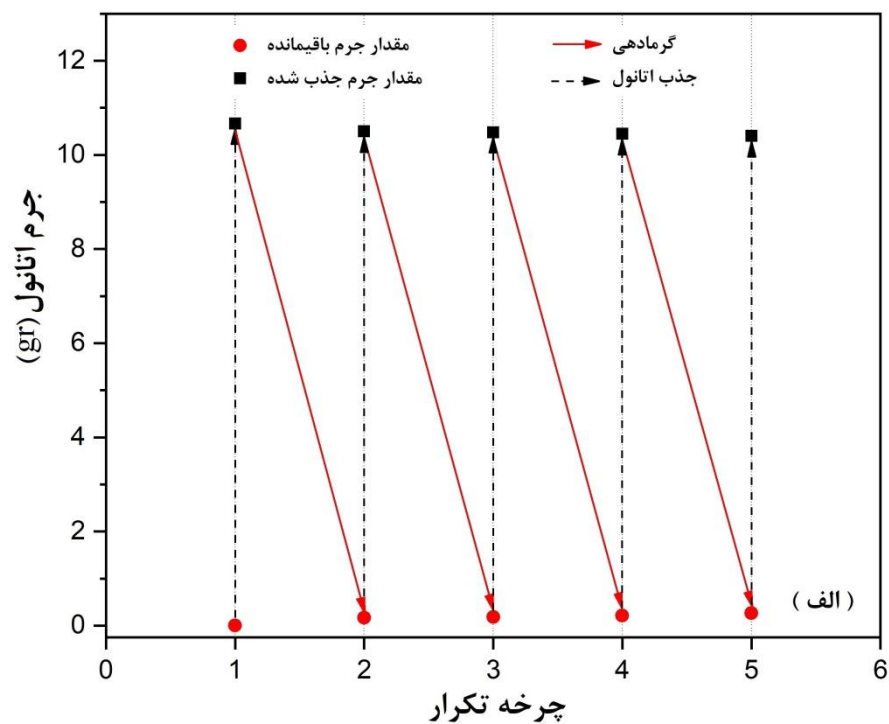


شکل ۴-۲۲. فرآیند جذب و بازیابی توسط آئروژل کربنی در چرخه‌ای با پنج بار تکرار (الف) اتانول و (ب) روغن موتور

در مقایسه با ظرفیت بازیابی آئروژل کربنی طی فرآیند جذب اتانول نسبتاً پایین است. از آنجا که ساختار ترد و شکننده آئروژل‌های کربنی امکان استفاده از روش فشرده‌سازی جهت احیا و بازیابی آئروژل پس از جذب روغن‌موتور را نمی‌دهد لذا برای بررسی ظرفیت بازیابی در این نمونه از آئروژل نیز از روش گرمادهی استفاده گردید علت به دست آمدن ظرفیت بازیابی نسبتاً پایین در جذب روغن‌موتور نیز همین امر می‌تواند باشد. چرا که در این روش روغن‌موتور برخلاف اتانول تبخیر نمی‌شود بلکه به‌وسیله جاری شدن در دماهای بالا از محیط آئروژل خارج می‌گردد.

یکی از دلایل ظرفیت بازیابی نسبتاً پایین آئروژل کربنی در مواجهه با روغن‌موتور را می‌توان در لزجت بالای روغن‌موتور به‌عنوان عاملی محدودکننده در روند جاری شدن این روغن طی فرآیند گرمادهی جستجو کرد. درواقع نیروی لزجت به‌عنوان نیرویی مقاوم مانع از جاری شدن روغن و خروج آن از منافذ آئروژل می‌شود. هرچند به نظر می‌رسد با افزایش مدت زمان ماند و استفاده از دمای بالاتر می‌توان ظرفیت بازیابی را افزایش داد؛ اما جنبه اقتصادی موضوع و میزان مصرف انرژی طی فرآیند بازیابی ازجمله مواردی است که امکان افزایش زمان ماند و بالاتر بردن دمای گرمادهی را با محدودیت مواجه می‌کند. عدم تغییر ظرفیت بازیابی پس از پنج بار تکرار فرآیند جذب و احیا را می‌توان به روش غیر تخریبی فرآیند بازیابی مرتبط دانست. از این نکته می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب و بازیابی هم برای اتانول (به‌عنوان نماینده حلال‌های آلی) و هم برای روغن‌موتور (به‌عنوان نماینده روغن‌ها) می‌تواند برای چرخه‌ای با تکرارهای متعدد، بدون لطمه قابل‌توجه به ساختار آئروژل ادامه داشته باشد. لازم به ذکر است چنانچه استفاده مجدد از حلال آلی جذب‌شده از لحاظ اقتصادی ارزشمند باشد می‌توان فرآیند گرمادهی به آئروژل و تبخیر حلال را به‌گونه‌ای انجام داد که شرایط تقطیر و جمع‌آوری حلال آلی فراهم شود.

ظرفیت احیا برای آئروژل سلولزی آب‌گریز پس از جذب روغن‌موتور نزدیک به ۵۰ درصد به دست آمد (شکل ۴-۲۳ ب)) که پس از پنج بار تکرار این فرآیند ظرفیت بازیابی با کاهش حدود ۵ درصد به نزدیکی ۴۵ درصد رسید.



شکل ۴-۲۳. فرآیند جذب و بازیابی توسط آئروژل سلولزی آب‌گریز طی چرخه‌ای با پنج بار تکرار (الف) اتانول و (ب) روغن‌موتور

از آنجا که در این حالت، با توجه به ساختار انعطاف‌پذیر آئروژل سلولزی امکان استفاده از روش فشرده‌سازی برای بازیابی آئروژل سلولزی آب‌گریز پس از جذب روغن‌موتور فراهم بود، لذا برای بازیابی از این روش و فشرده‌سازی تا نزدیکی کرنش ۶۰ درصد (به‌عنوان محدوده کرنش برگشت‌پذیر) استفاده شد. استفاده از روش فشرده‌سازی که با تحت فشار قرار دادن روغن‌موتور موجود در بین منافذ آئروژل باعث خروج آن‌ها از ساختار آئروژل گردید نتایج بهتری در ظرفیت بازیابی پس از جذب روغن را نسبت به آئروژل کربنی به دست داد. لازم به ذکر است کاهش حدود ۵ درصدی ظرفیت بازیابی پس از پنج بار تکرار فرآیند جذب و بازیابی را می‌توان در تغییر شکل و کاهش حجم منافذ ناشی از فشرده‌سازی مکرر جستجو کرد. هرچند با اعمال کرنش‌های نزدیک به ۶۰ درصد (به‌عنوان کرنش برگشت‌پذیر) انتظار می‌رود تغییر شکل و کاهش حجم منافذ صورت نگیرد اما به‌هرحال تکرار این فرآیند و فشرده‌سازی مکرر می‌تواند تا حدودی باعث تغییر شکل‌های ناخواسته و کاهش حجم منافذ گردد که نتیجه آن کاهش ظرفیت بازیابی آئروژل پس از چندین بار تکرار است. با اعمال کرنش ۶۰ درصدی تقریباً حجم حفرات نیز به همین میزان کاهش می‌یابد. با دانستن این نکته و با فرض اینکه روغن‌موتور کل فضای حفرات را پر کرده باشد انتظار می‌رود که با اعمال کرنش ۶۰ درصدی حدود ۵۰ درصد از روغن جذب‌شده از منافذ خارج شود. نتایج به دست آمده (شکل ۴-۲۳ (ب)) از آزمایش‌ها نیز ظرفیت بازیابی حدود ۵۰ درصدی را نشان می‌دهد که تائید کننده این نکته است.

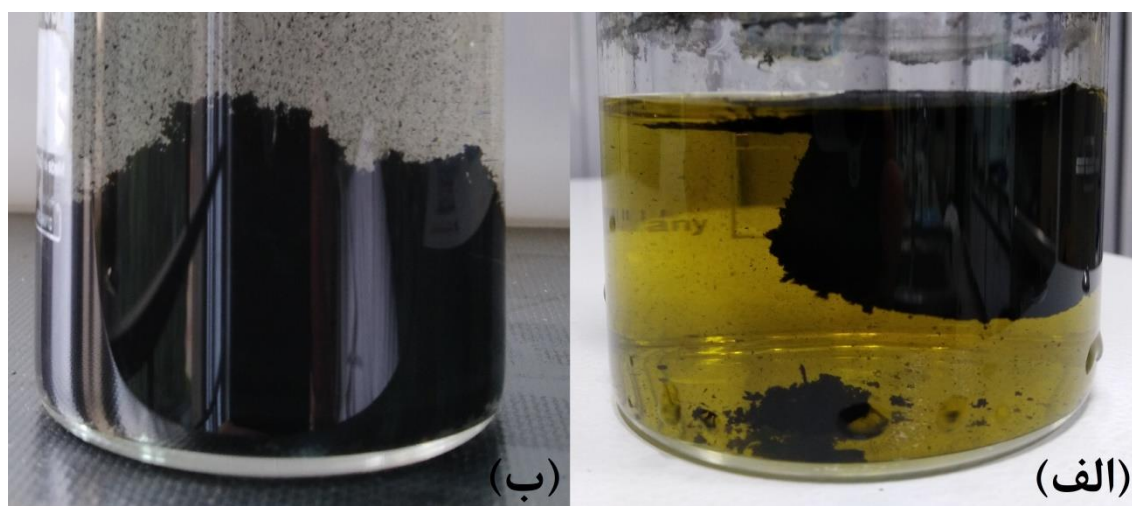
۴-۱۵ سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن (GO)، اکسید گرافن احیاشده (RGO) و

آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO

همان‌طور که در فصل سوم اشاره شد فرایند ساخت نانو ورقه‌های RGO در تحقیق حاضر با استفاده از احیای نانو ورقه‌های اکسید گرافن (GO) توسط اسید آسکوربیک به دست آمد. سنتز نانو ورقه‌های GO نیز به کمک پودر گرافیت و با روش هامرز انجام گرفت [۱۵۷، ۱۵۸]. شکل ۴-۲۴ نانو ورقه‌های GO ساخته شده به روش هامرز را قبل و بعد از شستشو نشان می‌دهد. همچنین شکل ۴-۲۵ توده نانو ورقه‌های RGO را قبل و پس از شستشو نشان می‌دهد.

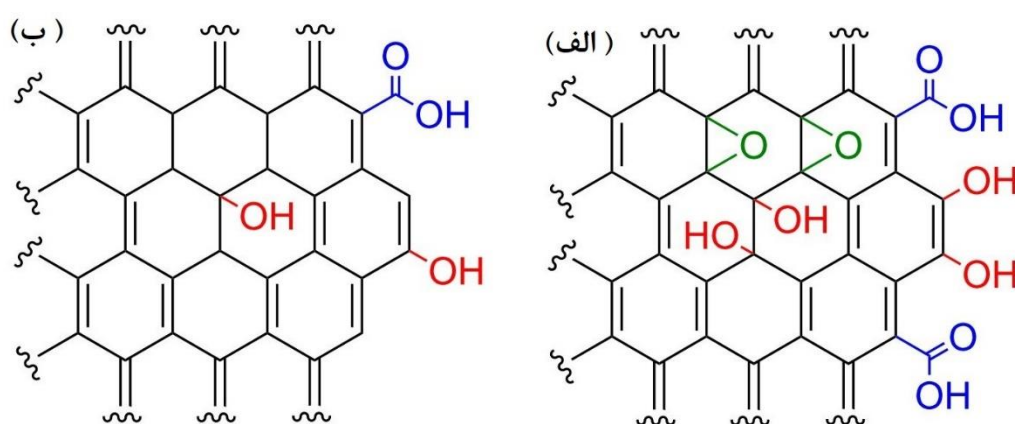


شکل ۴-۲۴. سنتز نانو ورقه‌های GO (الف) قبل و (ب) بعد از شستشو، (ج) روند شفاف شدن آب حاصل از شستشو ذرات GO طی چهار مرحله



شکل ۴-۲۵. توده نانو ورقه‌های RGO سنتز شده با استفاده از اسید آسکوربیک (الف) قبل و (ب) بعد از شستشو

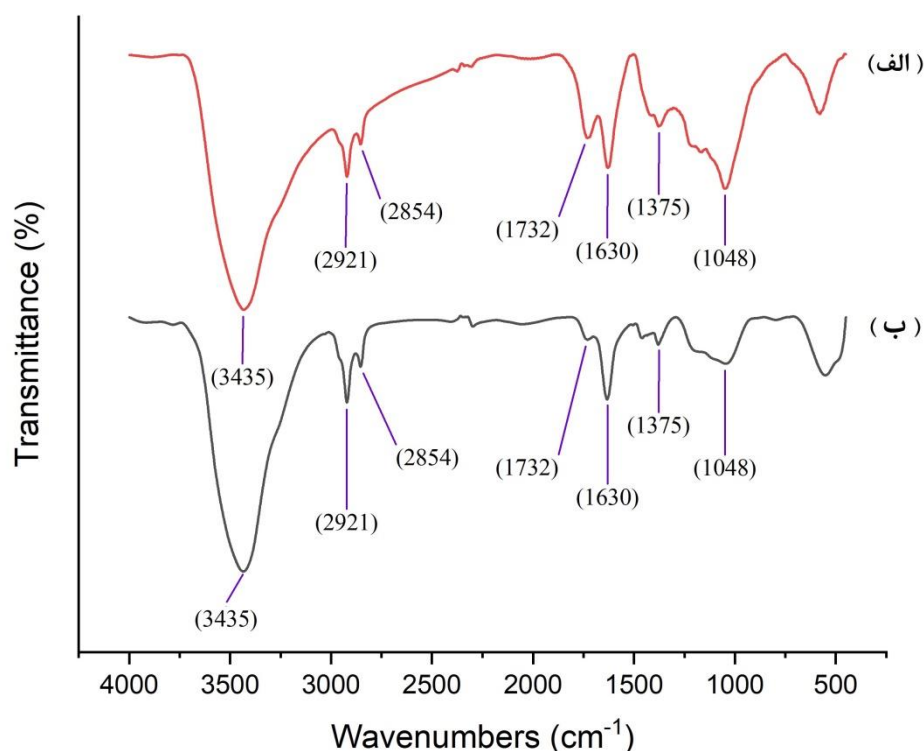
GO و RGO را می‌توان از مهم‌ترین مشتقات گرافن دانست. فرایند سنتز شیمیایی (اکسایش) باعث ایجاد و ظهور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در ساختار نانو ورقه‌های GO می‌شود. این گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند هیدروکسیل ($-OH$)، اپوکساید ($-O-$) و کربوکسیل ($COOH$) هم در ساختار اصلی صفحه کربنی و هم در گوشه‌های ورقه‌ها مشاهده می‌شود. طی انجام فرایند احیا و سنتز RGO شمار زیادی از این گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار حذف می‌شوند که باعث نزدیک شدن ساختار RGO به ساختار گرافن می‌گردد. شکل ۴-۲۶ طرح ساختار مولکولی ورقه‌های GO و RGO را نشان می‌دهد. کاهش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار که طی فرایند احیا نانو ورقه‌های GO رخ می‌دهد در این شکل به‌وضوح مشاهده می‌شود [۱۹۵].



شکل ۴-۲۶. طرح ساختار مولکولی نانو ورقه‌های (الف) GO و (ب) RGO [۱۹۵]

نتایج آنالیز طیف های FTIR انجام‌شده روی نمونه‌های GO و RGO در شکل ۴-۲۷ نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود طی فرایند احیا قله‌های مربوط به پیوندهای اکسیژن‌دار به‌طور کلی محو شده یا از شدت آن‌ها کاسته شده است. قله 3435cm^{-1} که در هر دو طیف GO و RGO مشترک است به پیوند O-H کششی مولکول آب مربوط است. این قله را می‌توان به آب جذب‌شده توسط GO و RGO ارتباط داد. همچنین این قله می‌تواند معرف پیوند O-H کششی گروه کربوکسیل باشد که در هم‌پوشانی باهم قرار گرفته‌اند [۱۹۶، ۱۹۷]. قله‌های واقع در 2921cm^{-1} و 2854cm^{-1} به

ترتیب با پیوند CH_2 کششی متقارن و نامتقارن مرتبط است و در هر دو طیف مربوط به GO و RGO مشترک هستند [۱۹۷]. قله واقع در 1732 cm^{-1} که در طیف GO مشاهده می‌شود متناظر با پیوند C=O کششی گروه کربوکسیل است [۱۹۷، ۱۹۸]. این قله در طیف مربوط به RGO کاهش یافته و تقریباً محو شده است. قله واقع در 1630 cm^{-1} که در هر دو طیف مربوط به GO و RGO از شدت تقریباً یکسانی برخوردار است و حتی می‌توان گفت در طیف RGO شدت بیشتری به خود گرفته است متناظر با پیوند C=C کششی است [۱۹۷، ۱۹۸، ۱۰۰]. این پیوند در واقع یکی از اصلی‌ترین پیوندهای تشکیل‌دهنده ساختار گرافن است، از این رو بدیهی است که در هر دو طیف GO و RGO حضور داشته باشد.



شکل ۴-۲۷. طیف FTIR برای (الف) نانو ورقه‌های GO و (ب) نانو ورقه‌های RGO

قله واقع در 1375 cm^{-1} که مربوط به پیوند C-OH است در هر دو طیف مشاهده می‌شود هرچند شدت آن در طیف RGO کمی کاهش یافته است [۱۹۶، ۱۹۸]. یکی از مهم‌ترین قله‌ها که تفاوت بین

GO و RGO را مشخص می‌کند و عملاً حذف اکسیژن طی فرایند احیا را نشان می‌دهد قله واقع در 1048 cm^{-1} است. این قله که نشان‌دهنده حضور پیوند کششی C-O (به صورت C-O-C) است تقریباً به‌طور کامل در طیف RGO محو شده است. ناپدید شدن این قله در طیف RGO تأیید کننده مطلوبیت و صحت انجام فرایند احیای GO و دستیابی به نانو ورقه‌های RGO است [۱۹۶-۱۹۸].

به‌طور کلی از مقایسه نتایج آنالیز FTIR مربوط به نانو ورقه‌های GO و RGO می‌توان درستی انجام فرایند احیا و دستیابی به نانو ورقه‌های RGO را نتیجه گرفت. برای تعیین کیفیت نانو ورقه‌های RGO و بررسی درستی فرایند احیا نانو ورقه‌های GO درصد عناصر موجود در هرکدام از این ترکیبات به‌ویژه درصد عناصر کربن و اکسیژن طی انجام فرایند آنالیز عنصری EDX اندازه‌گیری گردید. نتایج آنالیز عنصری EDX برای نمونه‌های GO و RGO در جدول ۳-۴ نشان داده شده است.

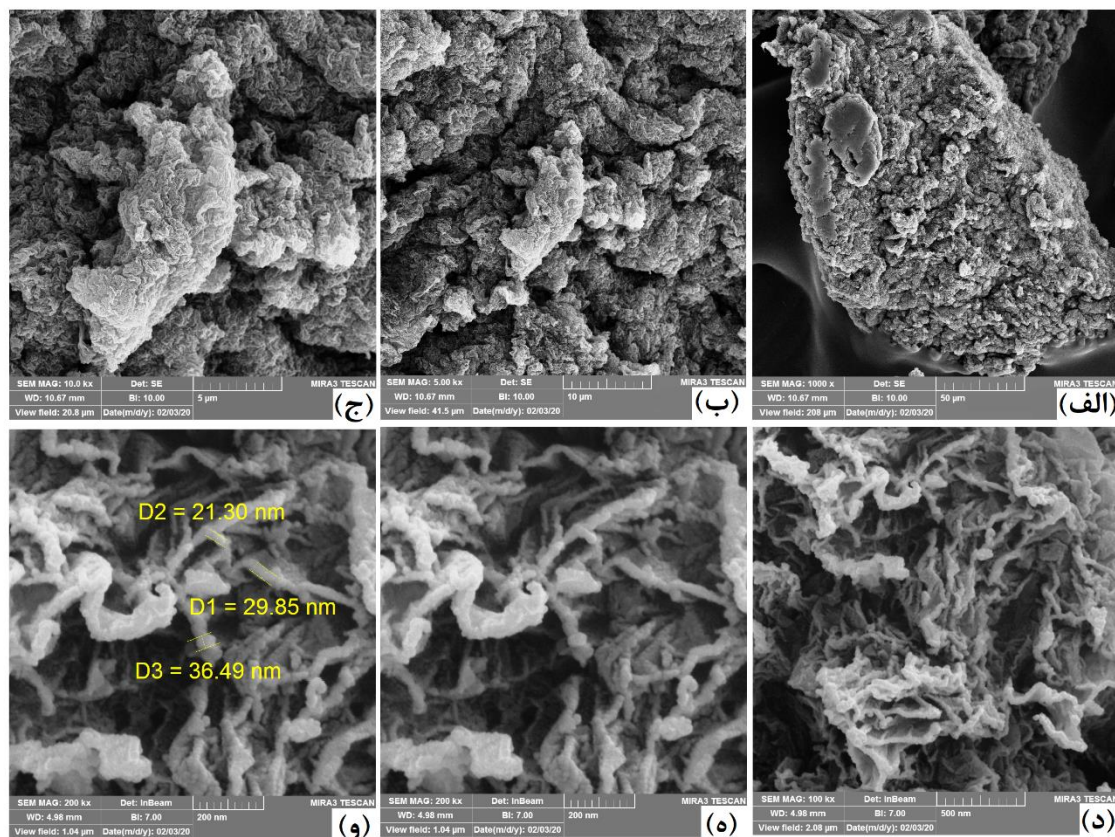
جدول ۳-۴. آنالیز عنصری EDX برای نانو ورقه‌های GO و RGO

درصد وزنی عناصر موجود در ترکیب				
کربن	اکسیژن	گوگرد	منگنز	
۴۵/۳۲	۴۸/۴۹	۴/۹۷	۱/۲۲	نانو ورقه‌های GO
۷۴/۷۲	۲۳/۹۶	۰/۶۹	۰/۶۳	نانو ورقه‌های RGO

همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود درصد وزنی عنصر اکسیژن پس از انجام فرایند احیا به‌طور محسوسی کاهش یافته است به‌طوری که نسبت کربن به اکسیژن از ۰/۹۵ به ۳/۱۲ در ترکیب RGO رسیده است. این نکته تأییدی دیگر به انجام فرایند احیا و سنتز مناسب نانو ورقه‌های RGO است. در آنالیز عنصری عناصر گوگرد و منگنز نیز با درصدهای وزنی پایین مشاهده می‌شود. ساخت نانو ورقه‌های GO به روش هامرز و استفاده از اسیدسولفوریک و پتاسیم پرمنگنات می‌تواند دلیل حضور گوگرد و منگنز در آنالیز عنصری EDX نمونه‌های GO و RGO باشد. کاهش این دو عنصر در نتایج آنالیز عنصری مربوط به RGO می‌تواند از خروج این عناصر طی فرایند احیا و شستشوی نانو ورقه‌های RGO باشد. با توجه به نتایج آنالیز عنصری EDX و همچنین نتایج آنالیز

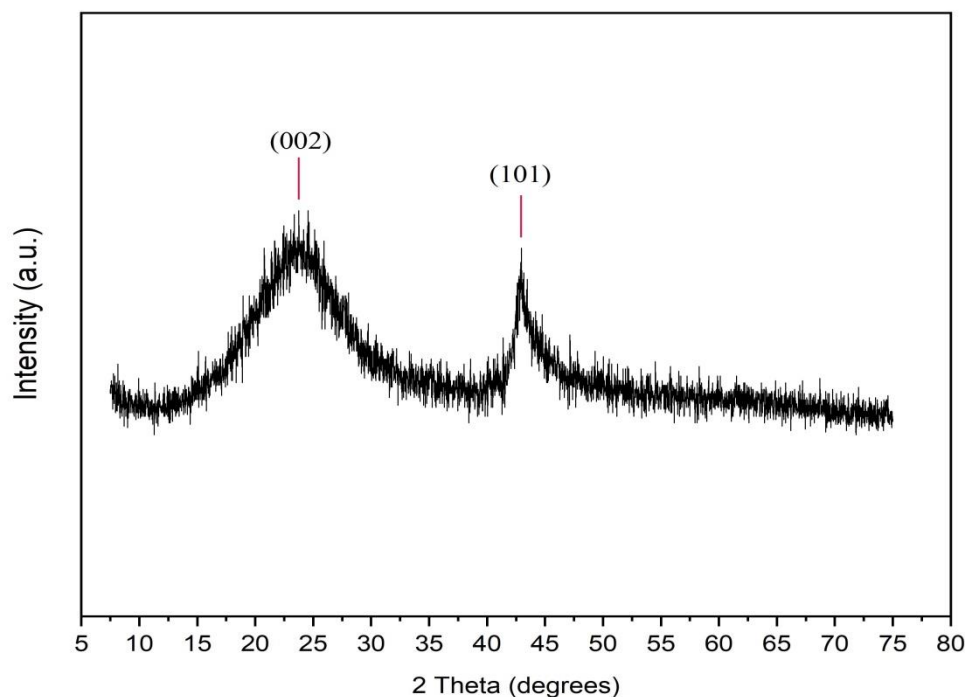
FTIR به نظر می‌رسد فرایند سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده (RGO) به شکل مناسبی انجام گرفته است.

در شکل ۴-۲۸ تصاویر SEM از نانو ورقه‌های RGO نشان داده شده است. تصاویر SEM نشان داده شده RGO را به صورت ساختاری چندین لایه از صفحات نشان می‌دهد که به صورت تصادفی روی هم قرار گرفته‌اند که در مقیاس‌هایی با بزرگنمایی کمتر به صورت توده‌ای ابرگونه و موج‌دار مشاهده می‌شود. همچنین در بزرگنمایی‌های بیشتر (۲۰۰ و ۵۰۰ نانومتر) نانو ورقه‌های اکسید گرافن به خوبی مشاهده می‌شوند که از کنار هم قرار گرفتن این صفحات (به صورت تصادفی) ساختاری بسیار متخلخل و چندلایه شکل گرفته است. به عنوان یک نتیجه‌گیری کلی می‌توان گفت تصاویر SEM به خوبی ساختار ورقه‌ای و چندلایه‌ی نانو ورقه‌های RGO را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است تصاویر به دست آمده در این تحقیق با تصاویر SEM سایر مقالات برای نانو ورقه‌های RGO مشابهت دارد [۱۹۹].



شکل ۴-۲۸. تصاویر SEM ساختار RGO در بزرگنمایی‌های (الف) ۵۰ میکرومتر، (ب) ۱۰ میکرومتر، (ج) ۵ میکرومتر، (د) ۵۰۰ نانومتر، (ه) و (و) ۲۰۰ نانومتر

به منظور بررسی بیشتر و مشخصه‌یابی دقیق‌تر آنالیز الگوی XRD نیز بر روی نمونه‌های RGO انجام گرفت که نتایج این آنالیز در شکل ۴-۲۹ نشان داده شده است.

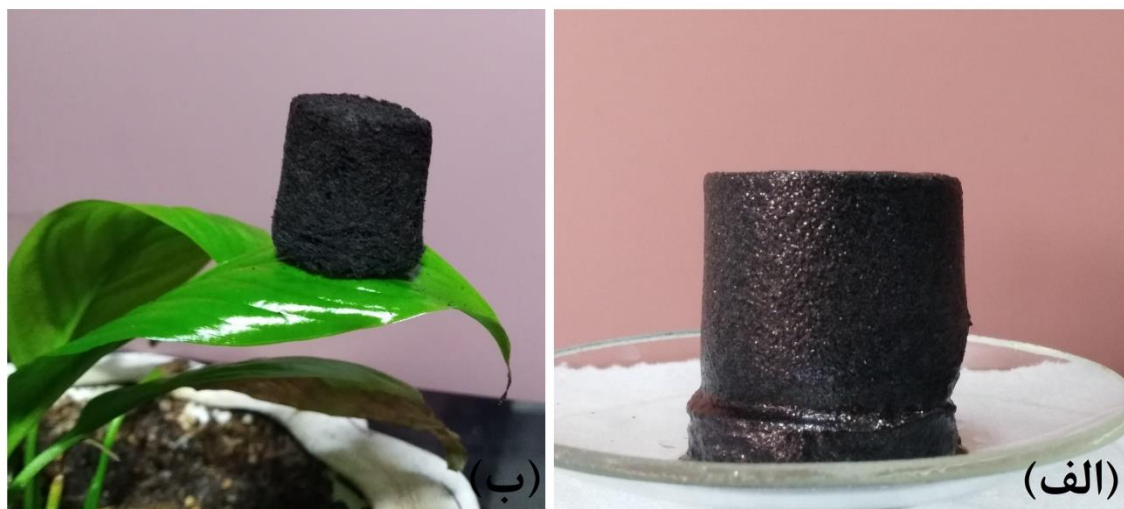


شکل ۴-۲۹. آنالیز الگوی XRD نانو ورقه‌های RGO

همان‌طور که در الگوی پراش پرتو ایکس نشان داده شده در شکل ۴-۲۹ مشاهده می‌شود الگوی XRD نمونه‌های RGO در نزدیکی $2\theta = 43^\circ$ و $2\theta = 23^\circ$ دارای دو قله پراش است که به ترتیب به صفحات (۱۰۱) و (۰۰۲) مرتبط است. این دو قله پراش در الگوی XRD نشان‌دهنده شکل‌گیری ساختار RGO پس از انجام فرایند احیا توسط اسید آسکوربیک بوده که بیانگر ساختار آمورف نانو ورقه‌های RGO است [۳۲، ۲۰۰]. فرایند ساخت RGO از گرافیت، ساختار و آرایش کربنی ورقه‌های گرافن (به‌عنوان لایه‌های تشکیل‌دهنده گرافیت) را که ساختاری صفحه‌ای با آرایش لانه‌زنبوری اتم‌های کربن (شش‌ضلعی) است به ساختار کربن آمورف تبدیل می‌کند.

پس از اطمینان از درستی فرایند سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن احیاشده (RGO) فرایند ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO انجام گرفت؛ که در ادامه آنالیزهای انجام‌شده و بحث پیرامون نتایج آن‌ها بیان شده است. مراحل ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO به‌صورت کامل در فصل

سوم (بخش ۳-۳-۱۰) تشریح شده است. در این قسمت آنالیزها و مشخصه‌یابی‌های انجام‌گرفته روی این آئروژل‌ها، با هدف استفاده از این نمونه‌ها در حذف آلاینده‌های رنگی از محیط آب بیان شده است. ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO با روش نوین خشک‌سازی در فشار محیطی انجام گرفت. شکل ۴-۳۰ نمونه‌های آئروژل نانو کامپوزیتی ساخته شده در این پژوهش قبل و بعد از فرآیند خشک‌سازی را نشان می‌دهد.

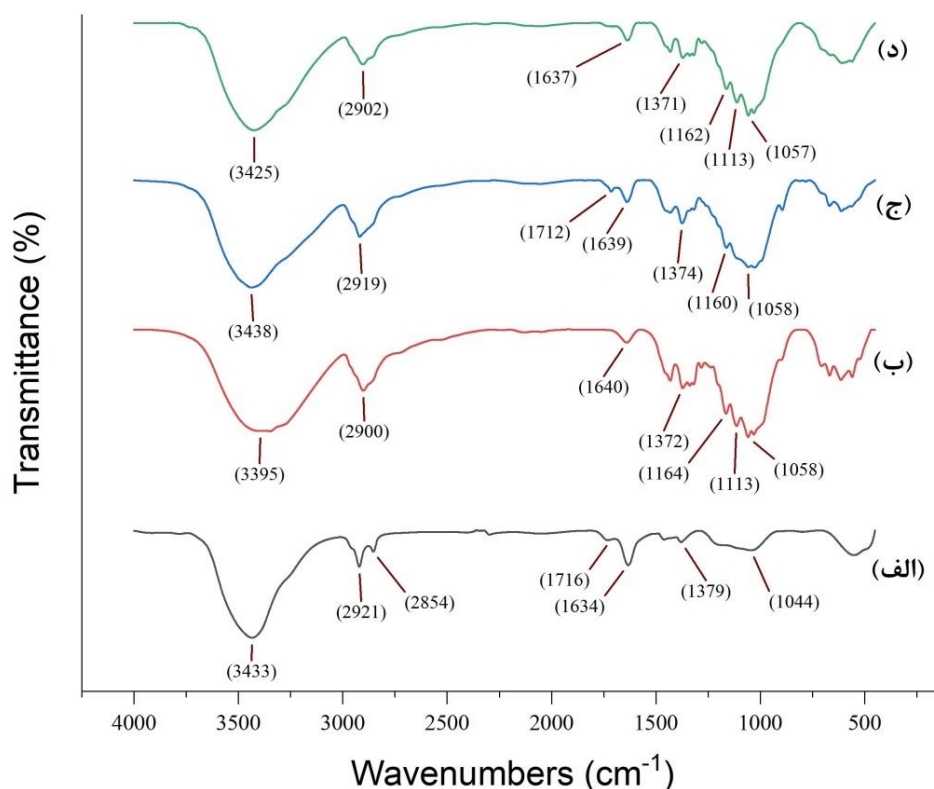


شکل ۴-۳۰. آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO (الف) قبل و (ب) بعد از خشک‌سازی به روش محیطی

بررسی اثر احتمالی نفتالین (به‌عنوان ماده تخلخل ساز مورد استفاده در فرآیند خشک‌سازی محیطی) بر ساختار نهایی آئروژل به دست آمده، خصوصاً تأثیر آن بر نانو ورقه‌های RGO حاضر در ساختار آئروژل امری لازم و ضروری به شمار می‌آید. به‌منظور بررسی اثر نفتالین بر ساختار آئروژل نانو کامپوزیتی خصوصاً تأثیر بر RGO، آنالیز طیف FTIR روی الیاف نانو کامپوزیتی قبل و بعد از فرایند ساخت انجام گرفت و نتایج آن با آنالیز طیف FTIR سلولز و RGO مقایسه گردید. شکل ۴-۳۱ مقایسه طیف FTIR این نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

یکی از قله‌های مشترک در بین هر چهار طیف FTIR نشان داده شده در حوالی 3400 cm^{-1} رخ داده است. این قله معرف پیوند O-H کششی است و می‌تواند به حضور مولکول‌های آب در ساختار ترکیبات مرتبط باشد همچنین این قله می‌تواند نشان‌دهنده‌ی پیوند O-H در ساختار مولکول‌های

سلولز و یا گروه کربوکسیل موجود در ساختار RGO باشد. قله ظاهر شده در حوالی 2900 cm^{-1} که در هر چهار نمودار مشترک است مربوط به پیوند C-H کششی ترکیب CH_2 یا CH_3 است. این قله در طیف مربوط به RGO احتمالاً به دلیل شکل گیری پیوند بین C-H طی فرایند سنتز است.



شکل ۴-۳۱. طیف FTIR برای (الف) RGO، (ب) سلولز، (ج) الیاف نانو کامپوزیتی سلولز/ RGO و (د) آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/ RGO

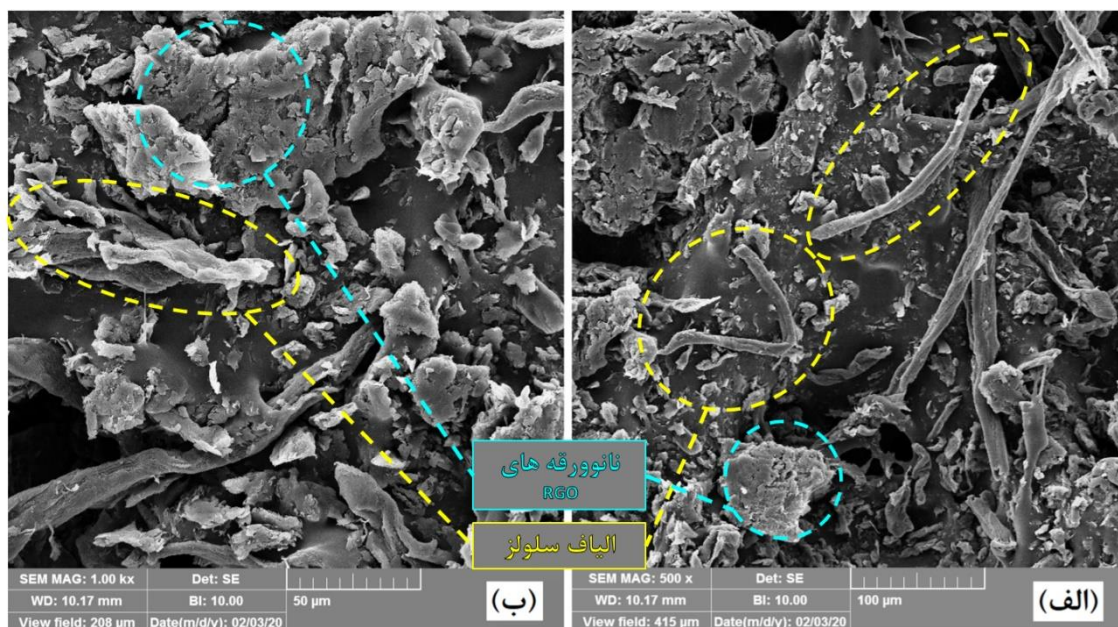
در طیف FTIR مربوط به سلولز پیوند C-H ناشی از حضور ترکیب CH_3 در ساختار مولکولی سلولز است؛ بنابراین حضور قله های 2900 cm^{-1} در طیف های الیاف سلولز/ RGO و آئروژل نانو کامپوزیتی نیز بدیهی است [۱۰۰، ۱۹۷، ۲۰۱، ۲۰۲]. قله ظاهر شده در 1712 cm^{-1} که در طیف های RGO و الیاف نانو کامپوزیتی سلولز/ RGO مشاهده می شود مربوط به پیوند C=O است. این قله از شدت بالایی برخوردار نیست و درواقع پیوندهای C=O باقی مانده از ترکیب GO است که پس از فرایند احیا باقی مانده اند. قله مربوط به نقطه ی 1712 cm^{-1} در طیف مربوط به آئروژل نانو کامپوزیتی بسیار ضعیف

شده و تقریباً می‌توان گفت که ناپدید شده است [۱۹۷، ۱۰۰]. به نظر می‌رسد این اتفاق طی فرایند ساخت آئروژل و قرارگیری ترکیب آئروژل مرطوب در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد باشد که به‌نوعی شرایط احیا هیدروترمال را برای اکسید گرافن تداعی کرده و باعث کاهش و حذف پیوندهای C=O پس از ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO شده است. یکی دیگر از قله‌هایی که بدون تغییر در هر ۴ طیف نشان داده شده مشاهده می‌شود در ناحیه 1634 cm^{-1} تا 1640 cm^{-1} ظاهر شده است. این طیف RGO همان‌طور که در قبل هم اشاره شد به پیوند C=C مرتبط است در حالی که در سلولز به پیوند O-H خمشی آب جذب‌شده توسط الیاف مرتبط است. حضور این قله در دو طیف مربوط به الیاف و آئروژل سلولزی درواقع همپوشانی از پیوندهای C=C (در ساختار RGO) و O-H خنثی (ناشی از آب جذب‌شده توسط سلولز) است [۱۹۷، ۱۹۸، ۲۰۳]. در نزدیکی نقطه‌ی 1372 cm^{-1} نیز یک قله در طیف‌های نشان داده شده در شکل ۴-۳۱ مشاهده می‌شود. این قله در طیف FTIR سلولز بیانگر وجود پیوند C-H در ساختار سلولز و در طیف مربوط به RGO بیانگر حضور پیوند C-OH است. این قله در طیف‌های FTIR مربوط به الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی هم حضور دارد [۱۹۶، ۱۹۸، ۲۰۳]. قله نشان داده شده در نزدیکی نقطه 1160 cm^{-1} در طیف FTIR سلولز نشان‌دهنده پیوند C-O است. این پیوند یکی از اصلی‌ترین پیوندهای ساختار سلولز است و بنابراین حضور این قله در طیف مربوط به سلولز دور از انتظار نیست [۲۰۲]. بدیهی است به علت حضور سلولز در ترکیب الیاف نانو کامپوزیتی این قله در طیف‌های مربوط به این ماده نیز ظاهر شود. قله موجود در نقطه 1113 cm^{-1} که در طیف الیاف سلولزی ظاهر شده است مربوط به لرزش‌های کششی حلقه گلوکز است (گلوکز ترکیب اصلی سازنده سلولز است) [۲۰۳]. این قله نیز در طیف‌های مربوط به الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی ظاهر شده است. یکی از قله‌های مهم ظاهر شده در هر چهار طیف در محدوده نقطه 1050 cm^{-1} رخ داده است. این قله که نشان‌دهنده پیوند کششی C-O-C است از شدت بسیار ضعیفی در طیف RGO برخوردار است. دلیل این امر باقی ماندن تعدادی از پیوندهای C-O-C پس از فرایند احیای نانو ورقه‌های GO است. تعداد بسیار کم این پیوندها در ساختار RGO باعث ضعیف شدن این قله در

طیف مربوط به RGO شده است. پیوند C-O-C یکی از پیوندهای پرتکرار در ساختار سلولز است، بنابراین حضور این قله در طیف مربوط به سلولز نیز امری بدیهی است [۲۰۴]. با توجه به حضور این پیوند هم در الیاف سلولزی و هم در نانو ورقه‌های RGO، بنابراین حضور این قله هم در طیف مربوط به الیاف نانو کامپوزیتی و هم در طیف آئروژل نانو کامپوزیتی دور از انتظار نیست.

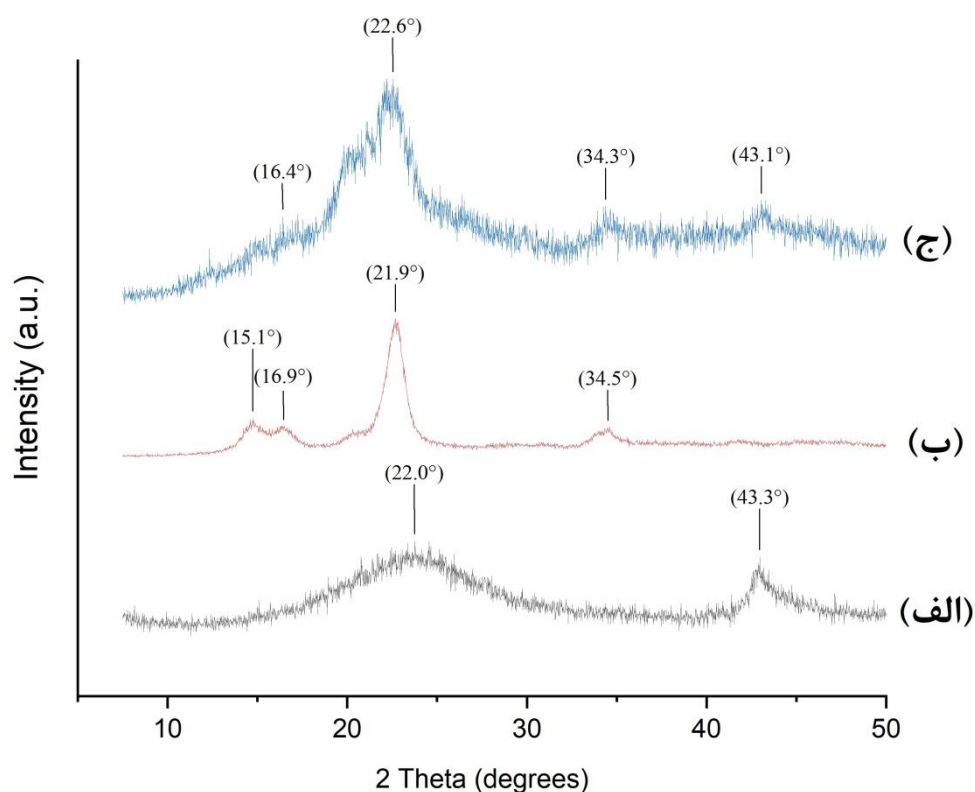
به‌طور کلی با مقایسه‌ی طیف‌های به دست آمده از آنالیز FTIR برای الیاف نانو کامپوزیتی سلولز/RGO (طیف (ج) شکل ۴-۳۱) با طیف‌های مربوط به RGO و سلولز (طیف (الف) و (ب) در شکل ۴-۳۱) مشاهده می‌شود که این ساختار نانو کامپوزیتی دارای قله‌های منطبق با ساختار RGO و سلولز است. همچنین از مقایسه بین طیف مربوط به الیاف نانو کامپوزیتی با آئروژل نانو کامپوزیتی می‌توان مشاهده کرد که تنها یک قله در نقطه‌ی 1712 cm^{-1} پس از فرایند ساخت در آئروژل از بین رفته است. همان‌طور که اشاره شد این قله مربوط به پیوند C=O است و از آنجا که فرایند ساخت آئروژل در شرایط مرطوب و حرارتی رخ می‌دهد (دمای 120°C درجه سانتی‌گراد) بنابراین فرایند ساخت به‌نوعی شرایط احیای هیدروترمال را برای نانو ورقه‌های RGO فراهم کرده است که نتیجه آن از بین رفتن پیوندهای باقی‌مانده‌ی C=O در ساختار این نانو ورقه‌ها بوده است. به غیر از حذف این قله، دیگر قله‌های این دو طیف باهم منطبق هستند. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که فرایند خشک‌سازی و ذرات نفتالین که جهت ساخت آئروژل به کار رفته است ساختار شیمیایی الیاف نانو کامپوزیتی را تحت تأثیر قرار نداده است.

شکل ۴-۳۲ تصویر SEM از آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود الیاف سلولزی با ساختارهای در هم تنیده و متخلخل فضای مناسبی را برای جایگیری توده‌های RGO فراهم کرده‌اند. سنتز نانو ورقه‌های RGO در حضور الیاف سلولزی باعث شده است الیاف سلولزی به‌نوعی به‌عنوان بستر و ساختاری نگه‌دارنده برای توده نانو ورقه‌های RGO عمل کنند و به‌واسطه ساختاری متخلخل و پیچ‌درپیچ به‌خوبی در نقش تثبیت‌کننده این توده‌ها ظاهر شوند.



شکل ۴-۳۲. تصویر SEM از آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO در مقیاس (الف) ۱۰۰ میکرومتری و (ب) ۵۰ میکرومتری

شکل ۴-۳۳ مقایسه‌ای بین نتایج آنالیز الگوی XRD انجام‌شده روی آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO با نتایج مربوط به الیاف سلولزی و RGO را نشان می‌دهد. همان‌طور که در قبل نیز اشاره شد الگوی XRD مربوط به RGO دارای دو قله پراش در $2\theta = 24^\circ$ و $2\theta = 42.9^\circ$ است و سلولز دارای قله‌های پراش در $2\theta = 15.1^\circ$ ، $2\theta = 16.9^\circ$ ، $2\theta = 21.9^\circ$ و $2\theta = 34.5^\circ$ است. در این میان قله پراش واقع در $2\theta = 21.9^\circ$ در طیف مربوط به سلولز با قله پراش واقع در $2\theta = 22^\circ$ دارای هم‌پوشانی است، هرچند این قله در طیف سلولز دارای شدت زیادی است و در طیف RGO به‌صورت پهن‌تر ظاهر شده است. این هم‌پوشانی و انطباق در طیف مربوط به آئروژل نانو کامپوزیتی نیز خود را نشان داده است (نمودار ج). به غیر از قله‌های مرتبط با سلولز و RGO در طیف مربوط به آئروژل قله پراش جدیدی مشاهده نمی‌شود. درواقع این مطابقت در الگوی پراش تأیید کننده این امر است که ساختار آئروژل نانو کامپوزیتی تنها دارای سلولز و RGO است و ترکیب دیگری در ساختار آن حضور ندارد.



شکل ۴-۳. الگوهای XRD (الف) RGO، (ب) سلولز و (ج) آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO

۴-۱۶ بررسی پارامترهای مختلف بر جذب آلاینده‌های رنگی کریستال ویولت و متیل اورانژ از محلول آبی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO

در این بخش نتایج آزمایش‌های انجام‌شده به‌منظور بررسی امکان حذف دو ماده آلاینده رنگی کریستال ویولت (CV) و متیل اورانژ (MO) توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO بررسی‌شده است. همچنین نتایج آزمایش‌های جذب CV و MO توسط نانو ورقه‌های RGO، الیاف سلولز و الیاف نانو کامپوزیتی به‌عنوان اجزای سازنده آئروژل نانو کامپوزیتی نیز بیان شده است. شایان ذکر است انتخاب دو آلاینده رنگی کریستال ویولت (CV) و متیل اورانژ (MO) به دلایل زیر بوده است:

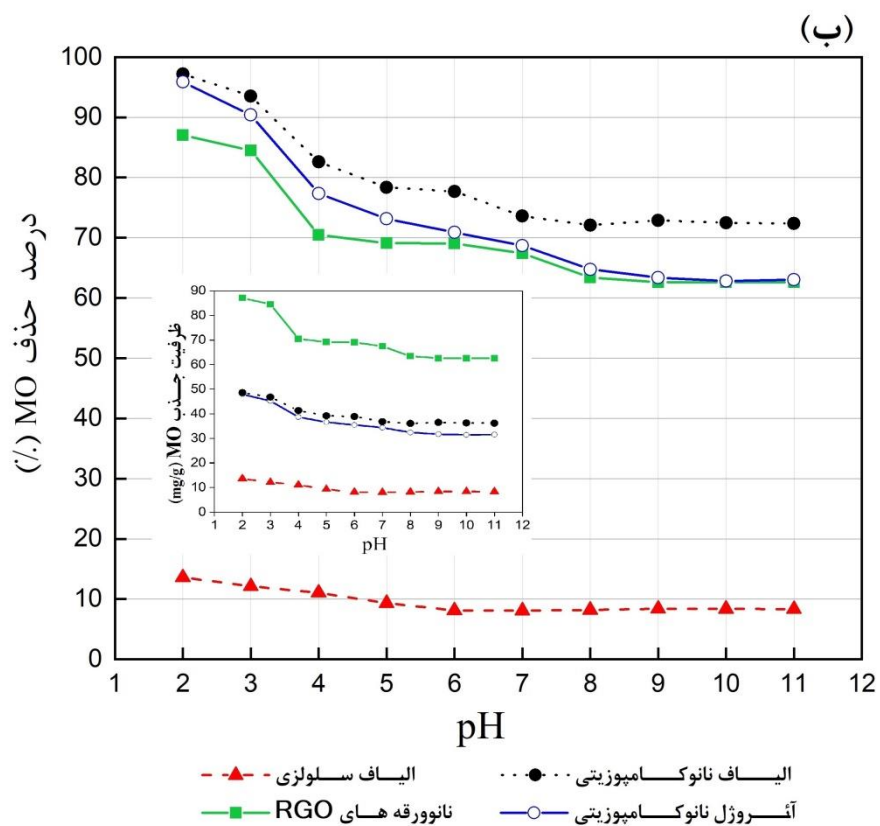
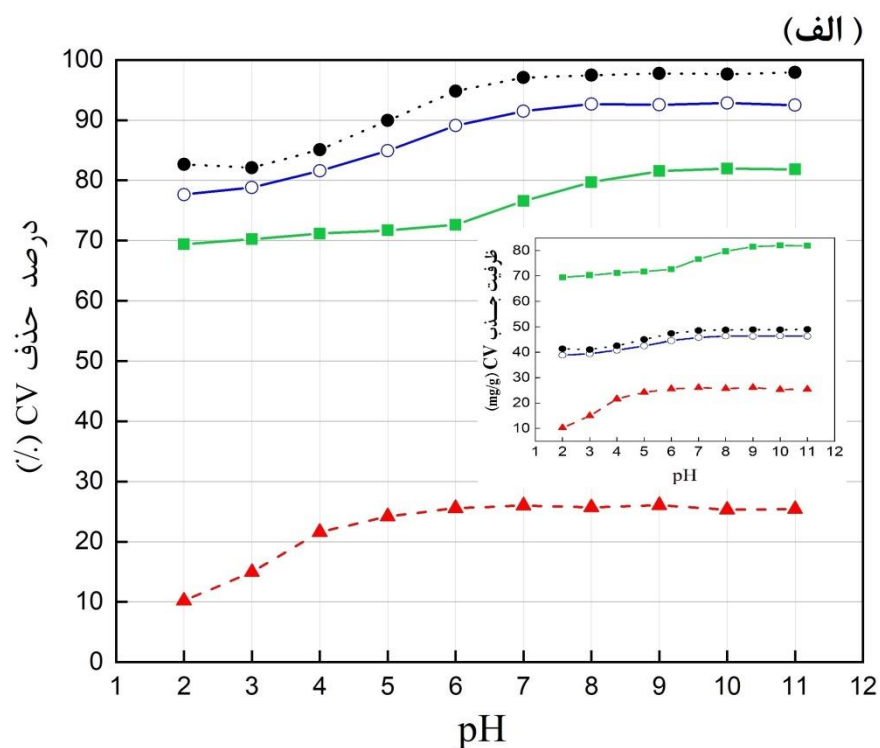
- استفاده گسترده این دو ماده شیمیایی در صنایع مختلف نظیر نساجی، رنگ‌سازی، چاپ، داروسازی، پزشکی و دامپزشکی که منجر به ورود گسترده این ترکیبات به محیط‌زیست می‌گردد [۱۲۰، ۱۲۳، ۱۲۴، ۲۰۵].

- سمیت و اثرات زیان‌بار این دو آلاینده رنگی که می‌تواند اثرات نامطلوب قابل‌ملاحظه‌ای را بر سلامت انسان و محیط‌زیست ایجاد کند [۱۲۴, ۱۲۰].

- انتخاب دو ترکیب رنگی کریستال ویولت (CV) و متیل اورانژ (MO) به ترتیب به‌عنوان نماینده دو گروه از ترکیبات رنگی کاتیونی و آنیونی جهت مقایسه فرایند جذب این دو گروه از آلاینده‌های رنگی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/ RGO نوین ساخته شده در این پژوهش

۴-۱۶-۱ تأثیر pH محلول آلاینده بر میزان جذب

pH یکی از مؤثرترین پارامترهای دخیل در فرایند جذب است، به‌طوری که تغییرات آن تأثیر زیادی بر میزان جذب دارد. شکل ۴-۳۴ نتایج تغییر پارامتر pH بر میزان جذب آلاینده‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴-۳۴ (الف) مشاهده می‌شود به‌طور کلی روند جذب CV توسط هر چهار جاذب به‌گونه‌ای است که با افزایش pH درصد حذف افزایش پیدا می‌کند. دلیل این امر را چنین می‌توان توجیه نمود که در pH‌های پایین علاوه بر ترکیب رنگ کاتیونی CV یون‌های H^+ و H_3O^+ نیز در محلول حضور دارند، این یون‌ها مکان‌های جذب روی سطح جاذب را اشغال کرده و مانع از جذب حداکثری رنگ کاتیونی CV می‌شوند. همچنین با جذب شدن این یون‌ها در pH‌های پایین علاوه بر کاهش تعداد مکان‌های جذب یک نیروی دافعه الکترواستاتیکی بر سطح جاذب نیز ایجاد می‌شود که مانع از نزدیک شدن یون‌های CV به سطح جاذب می‌شود و این امر در کاهش میزان جذب تأثیرگذار بوده است [۲۰۶]. با افزایش pH به‌تدریج از غلظت یون‌های مثبت H^+ و H_3O^+ کاسته شده و فضا برای جذب بیشتر یون‌های CV فراهم شده است. با افزایش pH و ایجاد محیط بازی علاوه بر عدم حضور یون‌های H^+ و H_3O^+ به‌عنوان عوامل محدودکننده یون‌های OH در سطح جاذب نیز حاضر شده‌اند که



شکل ۴-۳۴. تأثیر پارامتر pH بر میزان جذب (الف) آلاینده رنگی CV و (ب) آلاینده رنگی MO، توسط جاذب‌های الیاف سلولزی، نانو ورقه‌های RGO، الیاف نانو کامپوزیتی و آئروژل نانو کامپوزیتی

می‌تواند به جذب هرچه بیشتر یون‌های مثبت CV کمک کند. با توجه به نتایج به دست آمده (شکل ۴-۳۴ (الف)) از یک سو و در نظر گرفتن این نکته که pH اولیه محلول CV در نزدیکی $pH = 8$ قرار دارد، از دیگر سو باعث شد، $pH = 8$ به عنوان pH بهینه برای هر چهار جاذب انتخاب شود. برخلاف فرآیند جذب رنگ CV، همان‌طور که در شکل ۴-۳۴ (ب) مشاهده می‌شود با افزایش pH درصد جذب آلاینده رنگی MO کاهش می‌یابد. از آنجا که MO یک ترکیب رنگی آنیونی و دارای بار منفی است، برخلاف CV در pH‌های پایین‌تر امکان جذب بهتری داشته و حضور H^+ و H_3O^+ با ایجاد یک سطح مثبت روی سطح جاذب به جذب هرچه بیشتر MO کمک می‌کنند.

هرچند در $pH = 2$ جذب حداکثری برای MO رخ داده است اما $pH = 3$ به عنوان گزینه pH بهینه انتخاب گردید، چراکه تنظیم $pH = 2$ برای محلول بسیار دشوار بوده و نیازمند مصرف اسید زیادی است در حالی که تنظیم $pH = 3$ دشواری چندانی نداشته و به راحتی قابل انجام است. به علاوه اینکه درصد جذب در $pH = 3$ به نسبت $pH = 2$ تفاوت زیادی نداشته و تنها کاهش در حدود ۵ درصدی دیده می‌شود.

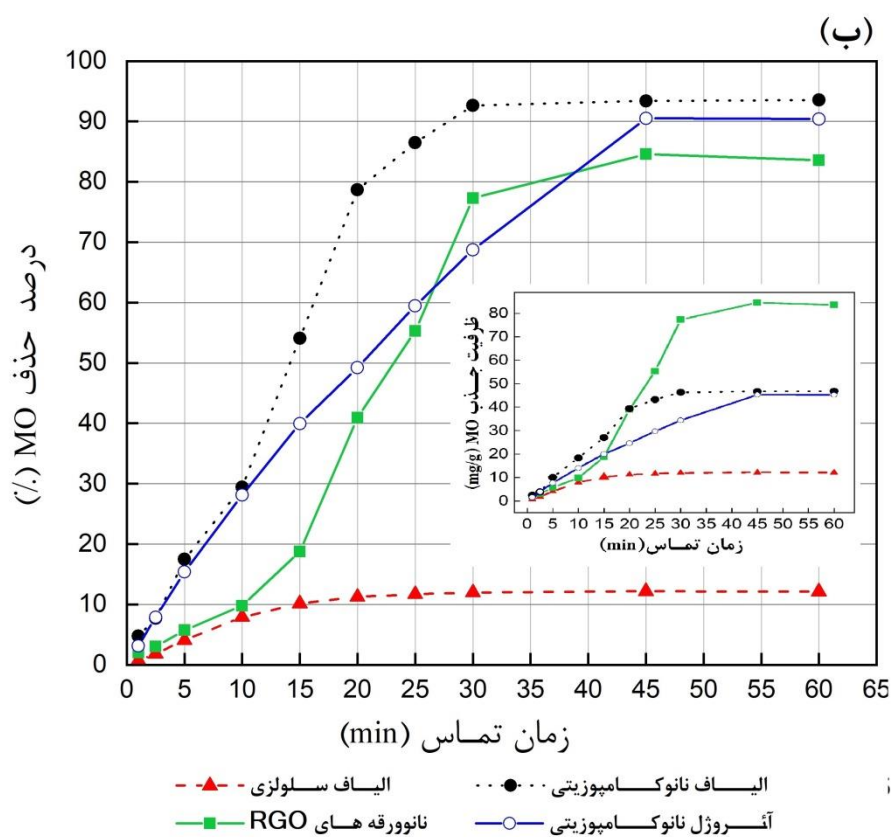
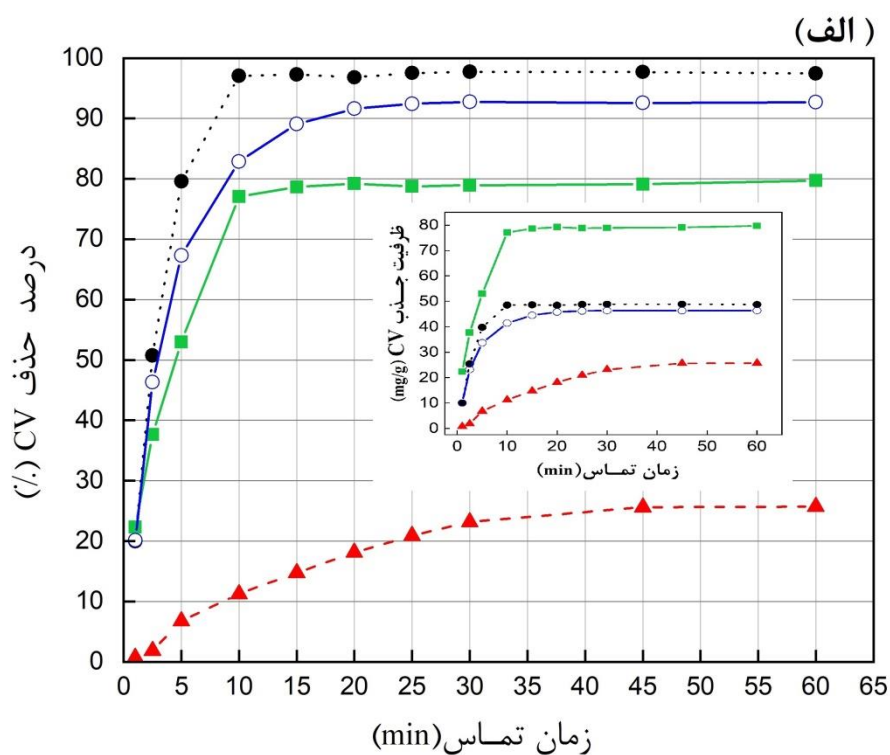
نکته‌ی قابل اشاره این است که همان‌طور که در شکل ۴-۳۴ مشاهده می‌شود درصد حذف هر دو ماده رنگی CV و MO توسط الیاف سلولزی بسیار پایین‌تر از سه جاذب دیگر خصوصاً نانو ورقه‌های RGO است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت سهم بیشتر در حذف آلاینده‌های رنگی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO به نانو ورقه‌های RGO اختصاص دارد. این اختلاف در جذب توسط الیاف سلولزی در مقایسه با سایر جاذب‌ها در دیگر مراحل بهینه‌سازی نیز مشهود است. الیاف نانو کامپوزیتی به نسبت آئروژل کامپوزیتی تا حدودی جذب بهتری را نشان دادند که این می‌تواند ناشی از تماس بیشتر بین جاذب و آلاینده در این حالت باشد، هرچند این اختلاف در بین این دو جاذب چندان زیاد نیست اما باید این نکته را در نظر گرفت که فرایند جداسازی جاذب از محلول در اینجا تعیین‌کننده است. به‌طوری که خارج کردن الیاف نانو کامپوزیتی نیازمند سانتریفیوژ و فیلتراسیون است در حالی

که آئروژل به راحتی و حتی با دست نیز می تواند از محیط خارج شود. این مزیت نکته ای است که باعث برتری آئروژل نانو کامپوزیتی در مقایسه با الیاف نانو کامپوزیتی است. این اختلاف چند درصدی بین درصد حذف توسط آئروژل نانو کامپوزیتی و الیاف نانو کامپوزیتی در تمام مراحل بهینه سازی مشاهده شد.

پارامتر pH در بررسی عملکرد و مکانیزم جذب از جایگاه ویژه ای برخوردار است بنابراین در زمینه چگونگی تأثیر pH بر فرایند جذب رنگ های CV و MO به طور کامل در بخش ۴-۲۰ بحث شده است. همان طور که انتظار می رود با افزایش pH ظرفیت جذب برای هر چهار جاذب در حذف CV و MO به ترتیب افزایش و کاهش می یابد. برای آئروژل نانو کامپوزیتی به عنوان جاذب اصلی می توان گفت با افزایش pH از ۲ به ۱۱ مقدار جذب CV از محلول آبی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی از ۳۸/۹۲ میلی گرم بر گرم به ۴۶/۲۶ میلی گرم بر گرم و درصد حذف رنگ از ۷۷/۶۳ درصد به ۹۲/۵ درصد افزایش می یابد. همچنین برای آلاینده رنگی MO ظرفیت جذب از مقدار ۴۸ میلی گرم بر گرم به ۳۱/۵ میلی گرم بر گرم و درصد حذف رنگ از ۹۵/۸۶ درصد به ۶۳/۰۲ درصد کاهش یافته است.

۴-۱۶-۲ تأثیر مدت زمان تماس بین جاذب و محلول آلاینده بر میزان جذب

بهینه سازی اثر مدت زمان تماس بر میزان جذب آلاینده های رنگی توسط جاذب ها مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله برای جذب CV و MO، pH محلول به ترتیب برابر با ۸ و ۳ (مقادیر بهینه به دست آمده از مرحله قبل) تنظیم گردید. شکل ۴-۳۵ تأثیر زمان تماس بر میزان جذب CV و MO را نشان می دهد. همان طور که در هر دو شکل ۴-۳۵ (الف) و (ب) مشاهده می شود الیاف نانو کامپوزیتی در مقایسه با آئروژل نانو کامپوزیتی سریع تر به جذب حداکثری می رسد. دلیل این امر را می توان زمان بر بودن نفوذ محلول به درون آئروژل نانو کامپوزیتی دانست. از آنجا که آئروژل ساختاری یکپارچه و متخلخل دارد لذا ورود و خروج آلاینده از فضای آن نیازمند زمان است، در حالی که الیاف نانو کامپوزیتی در فضای محلول پخش شده و بلافاصله در تماس با مواد جذب شونده قرار می گیرند.



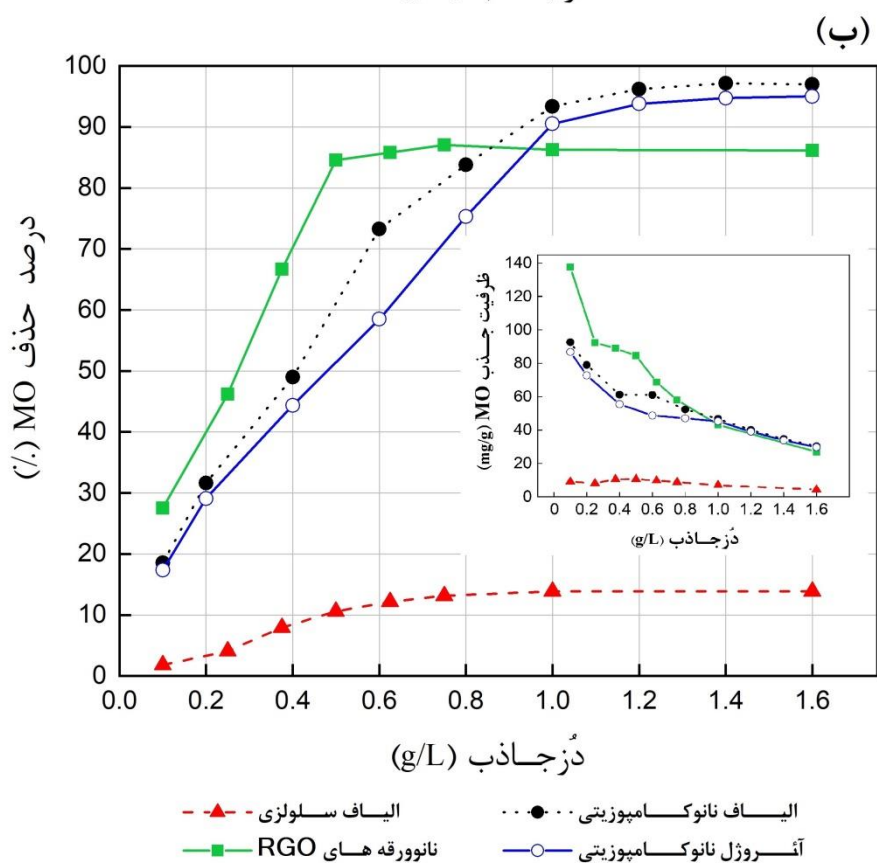
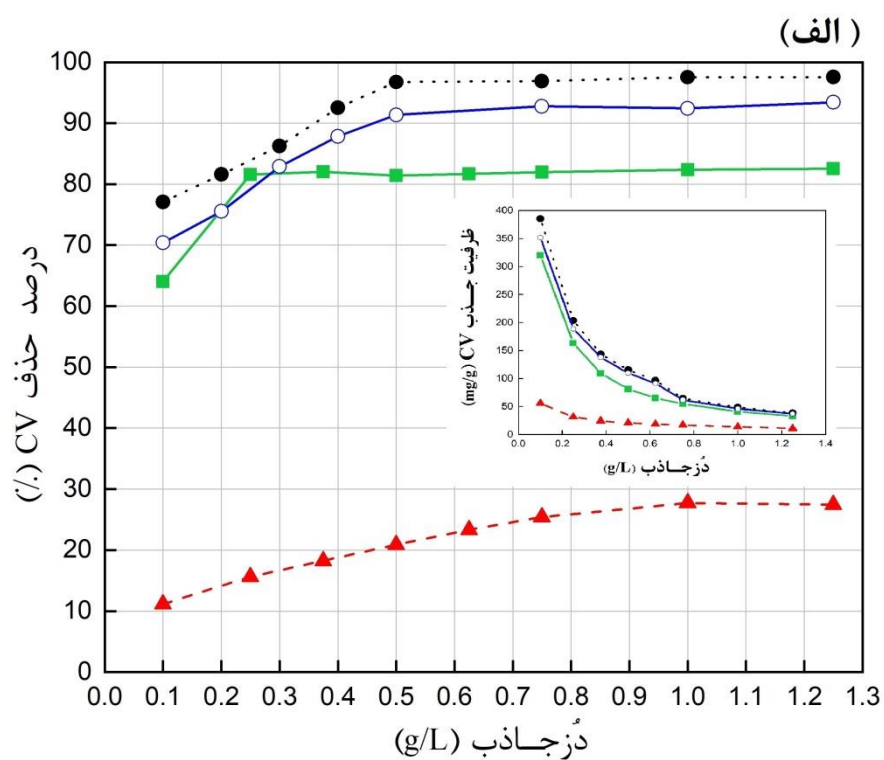
شکل ۴-۳۵. تأثیر مدت زمان تماس بر مقدار حذف (الف) رنگ CV و (ب) رنگ MO توسط جاذب های الیاف سلولزی، نانو ورقه ای RGO، الیاف نانو کامپوزیتی و آئروژل نانو کامپوزیتی

این اتفاق در مورد الیاف سلولزی و نانو ورقه‌ای RGO نیز صادق است. به‌طور کلی فرایند جذب رنگ CV سریع‌تر از فرایند جذب MO رخ می‌دهد. به‌طوری که فرایند جذب CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی در ۲۵ دقیقه اول به حداکثر می‌رسد (۹۲/۵ درصد) در حالی که جذب حداکثری (۹۰/۵ درصد) برای MO در زمان ۴۵ دقیقه رخ می‌دهد. هرچند الیاف نانو کامپوزیتی و نانو ورقه‌ای RGO زودتر از آئروژل نانو کامپوزیتی به جذب حداکثری می‌رسند اما برای یکسان‌سازی و سهولت انجام آزمایش‌ها در مراحل بعد و همچنین با در نظر گرفتن آئروژل نانو کامپوزیتی به‌عنوان جاذب اصلی و تعیین‌کننده شرایط نهایی، مدت زمان تماس بهینه برای تمامی جاذب‌ها در جذب CV و MO به‌طور یکسان و به ترتیب معادل ۲۵ دقیقه و ۴۵ دقیقه در نظر گرفته شد.

همان‌طور که انتظار می‌رود با گذشت زمان و افزایش درصد جذب، ظرفیت جذب جاذب‌ها برای حذف آلاینده‌های رنگی CV و MO نیز افزایش می‌یابد. برای جاذب آئروژل نانو کامپوزیتی، ظرفیت جذب طی فرایند جذب CV از ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در دقیقه اول به حدود ۴۶/۵ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه ۲۵ می‌رسد. برای جذب MO این مقدار از ۱/۲۷ میلی‌گرم بر گرم در دقیقه اول به حدود ۴۵ میلی‌گرم بر گرم پس از ۴۵ دقیقه می‌رسد. از نتایج به دست آمده در این مرحله از بهینه‌سازی برای بررسی سینتیک‌های جذب استفاده شد.

۴-۱۶-۳ تأثیر دُز جاذب بر میزان جذب

در گام سوم به بررسی تأثیر نسبت مقدار جرم جاذب به حجم محلول آلاینده بر میزان جذب رنگ‌های CV و MO پرداخته شده است. بدین منظور مقادیر مشخصی از جرم جاذب به حجم ۴۰ میلی‌لیتر از محلول رنگی افزوده شد. شکل ۴-۳۶ نتایج درصد حذف و ظرفیت جذب این مرحله از بهینه‌سازی را نشان می‌دهد. پارامترهای pH و مدت زمان تماس بهینه به دست آمده در مراحل قبل به‌عنوان شرایط بهینه اولیه این مرحله در نظر گرفته شد. همچنین در این مرحله از محلول با غلظت اولیه معادل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در انجام آزمایش‌ها استفاده گردید.



شکل ۴-۳۶. تأثیر پارامتر دُرْجاذب بر میزان حذف (الف) رنگ CV و (ب) رنگ MO توسط جاذب‌های الیاف سلولزی، نانو ورقه‌ای RGO، الیاف نانو کامپوزیتی و آنروژل نانو کامپوزیتی

بر اساس نتایج گزارش شده در شکل ۴-۳۶ افزایش درصد حذف رنگ با افزایش دُز جاذب به این علت است که با افزایش دُز جاذب سطح تماس و در نتیجه مکان‌های جذب افزایش یافته که به افزایش درصد جذب منجر می‌شود [۲۰۷]. در ابتدا با افزایش دُز جاذب افزایش درصد جذب با سرعت زیادی رخ می‌دهد (شیب نمودار تند است) که ناشی از افزایش مکان‌های جذب برای سطح جاذب است. با افزایش دُز جاذب از مقدار مشخصی به بعد افزایش درصد جذب متوقف شده و نمودار روندی تقریباً ثابت به خود می‌گیرد. این نتیجه در دیگر مقالات نیز مشاهده شده است [۱۳۱، ۲۰۶-۲۰۸].

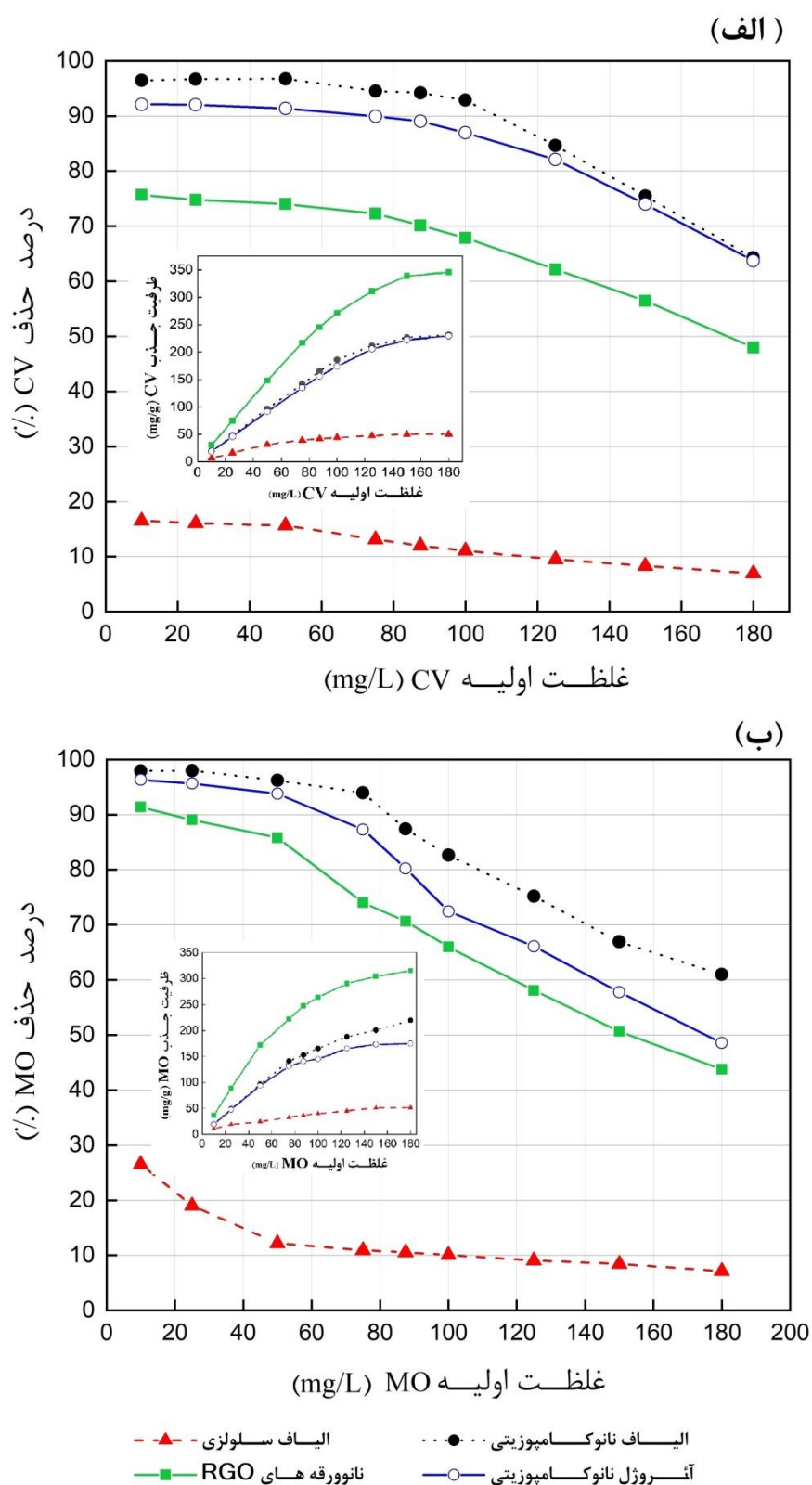
در واقع افزایش دُز جاذب تا حدی باعث افزایش درصد جذب می‌شود و این تا زمانی است که ترکیب CV یا MO قابل جذب در محلول باقی مانده باشد. پس از آن افزایش جاذب نقشی در افزایش درصد جذب نداشته و غلظت نهایی CV و MO باقی مانده ثابت باقی می‌ماند. به طور کلی می‌توان گفت با رسیدن به این دُز از جاذب فرآیند جذب به تعادل رسیده و درصد حذف رنگ با افزایش دُز تغییر چندانی نمی‌کند. کاهش ظرفیت جذب رنگ با افزایش دُز جاذب، به علت همپوشانی مکان‌های جذب در سطح جاذب است، در نتیجه با افزایش مقدار جاذب مکان‌های جذب قابل دسترس به ازای واحد جرم جاذب کاهش پیدا کرده که منجر به کاهش ظرفیت جذب جاذب می‌شود (شکل ۴-۳۶ مشاهده شود). بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل ۴-۳۶ (الف)، الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی در دُز جاذب برابر با ۰/۵ گرم بر لیتر به حداکثر درصد جذب CV (به ترتیب برابر با ۹۶/۷۵ و ۹۱/۵ درصد) می‌رسند در حالی که این مقدار برای نانو ورقه‌های RGO به عنوان ترکیب اصلی در ساختار الیاف نانو کامپوزیتی در نسبت جرم جاذب به حجم محلول برابر با ۰/۲۵ گرم بر لیتر به مقدار حداکثری (برابر با ۸۱/۵ درصد) می‌رسد. از آنجا که الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی از نسبت ۱ به ۱ الیاف سلولزی نانو ورقه‌های RGO ساخته شده است از این رو دو برابر بودن دُز جاذب بهینه برای الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی در مقایسه با نانو ورقه‌های RGO منطقی و قابل قبول به نظر می‌رسد. به ویژه آنکه بر اساس نتایج به نظر می‌رسد نانو ورقه‌های RGO نقش اصلی در فرایند حذف CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی ایفا می‌کنند.

تغییرات درصد حذف MO بر اساس دُز جاذب (شکل ۴-۳۶-ب)) نیز رفتاری مشابه با فرایند حذف CV را نشان می‌دهد. در این حالت الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی در دُز جاذب ۱/۲ گرم بر لیتر به حداکثر درصد جذب (به ترتیب برابر با ۹۶/۲۵ و ۹۳/۷۵ درصد) می‌رسند در حالی که الیاف سلولزی و نانو ورقه‌های RGO در دُز جاذب معادل ۰/۶۲ گرم بر لیتر به مقدار حداکثر (برابر با ۸۵/۷۵ درصد) می‌رسند.

بر اساس نتایج به دست آمده در این بخش برای حذف رنگ CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی دُز جاذب معادل ۰/۵ گرم بر لیتر به‌عنوان حالت بهینه انتخاب گردید. در حالی که این مقدار برای الیاف سلولزی و نانو ورقه‌های RGO معادل ۰/۲۵ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. برای حذف رنگ MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی دُز جاذب معادل ۱/۲ گرم بر لیتر به‌عنوان حالت بهینه انتخاب شد و مقدار دُز بهینه برای الیاف سلولزی و نانو ورقه‌های RGO معادل ۰/۶۲ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل ۴-۳۶ ظرفیت جذب آئروژل نانو کامپوزیتی برای جذب CV و MO به ترتیب از ۳۵۲ تا ۳۷/۵ گرم بر لیتر و از ۸۶/۷۵ تا ۳۰ گرم بر لیتر در دُزهای مختلف از جاذب به دست آمد.

۴-۱۶-۴ تأثیر غلظت اولیه محلول رنگی بر میزان جذب

در آخرین مرحله از انجام آزمایش‌های بهینه‌سازی صورت گرفته در این پژوهش، بررسی اثر میزان غلظت اولیه محلول رنگی بر میزان جذب آلاینده توسط جاذب‌ها مدنظر قرار گرفت. در این مرحله شرایط بهینه به دست آمده از مراحل قبل برای هر جاذب به‌عنوان شرایط اولیه در نظر گرفته شد. شکل ۴-۳۷ درصد حذف رنگ‌های CV و MO با افزایش غلظت اولیه از ۱۰ تا ۱۸۰ میلی‌گرم بر لیتر را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود و در شکل ۴-۳۷ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه از ۱۰ به ۱۸۰ میلی‌گرم بر لیتر، درصد حذف CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی از ۹۲ درصد به ۶۴ درصد کاهش می‌یابد و درصد حذف MO توسط این جاذب نیز از ۹۶/۵ درصد به ۴۸/۵ درصد تنزل پیدا می‌کند.



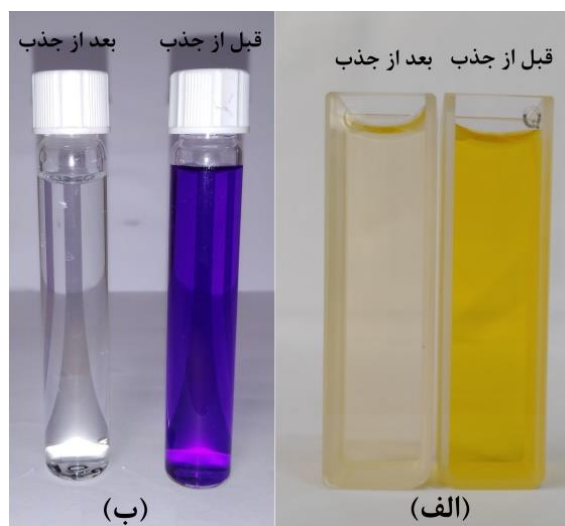
شکل ۴-۳۷. تأثیر غلظت اولیه محلول رنگی بر درصد جذب (الف) CV و (ب) MO توسط جاذب های آنروزل نانو کامپوزیتی، الیاف نانو کامپوزیتی، الیاف سلولزی و نانو ورقه های RGO

بدیهی است با افزایش غلظت اولیه ظرفیت جذب افزایش پیدا می‌کند و همان‌طور که در شکل ۴-۳۷ نشان داده شده است ظرفیت جذب CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی به ترتیب از ۱۸ و ۱۹ میلی‌گرم به گرم در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از آلاینده رنگی به مقدار ۲۳۵ و ۱۷۵ میلی‌گرم بر گرم در غلظت ۱۸۰ میلی‌گرم بر لیتر می‌رسد.

۴-۱۶-۵ بحث پیرامون فرآیند بهینه‌سازی جذب آلاینده‌های رنگی CV و MO توسط جاذب‌ها.

به‌طور کلی از مجموعه نتایج به دست آمده طی فرایند بررسی تأثیر پارامترهای مختلف بر فرآیند جذب در بهینه‌سازی جذب آلاینده‌های رنگی توسط جاذب‌ها می‌توان به نتایج زیر دست یافت:

۱- عملکرد الیاف نانو کامپوزیتی و آئروژل نانو کامپوزیتی در جذب هر دو آلاینده‌ی رنگی تفاوت چندانی نداشته و سهولت جداسازی آئروژل ساخته شده در این پژوهش از محلول در مقایسه با الیاف نانو کامپوزیتی عامل برتری آئروژل نانو کامپوزیتی محسوب می‌شود. شکل ۴-۳۸ نمونه محلول‌های حاوی آلاینده‌های CV و MO بعد از انجام فرآیند جذب توسط آئروژل نانو کامپوزیتی را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳۸. محلول آبی دارای غلظت ۵۰ میلی‌گرم (الف) MO و (ب) CV

۲- نانو ورقه‌های RGO در مقایسه با الیاف سلولزی سهم بیشتری در جذب آلاینده‌های رنگی توسط الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی دارند. به‌طور کلی برای حذف آلاینده رنگی CV نسبت جذب توسط نانو ورقه‌های RGO در برابر الیاف سلولزی را می‌توان در حدود ۸۰ به ۲۰ تخمین زد. درحالی‌که برای حذف MO این نسبت در حدود ۹۰ به ۱۰ برآورد می‌شود؛ بنابراین می‌توان گفت بار اصلی طی فرایند جذب توسط آئروژل نانو کامپوزیتی بر عهده نانو ورقه‌های RGO است و الیاف سلولزی بیشتر نقش چهارچوب نگه‌دارنده این نانو ورقه‌ها را ایفا می‌کنند.

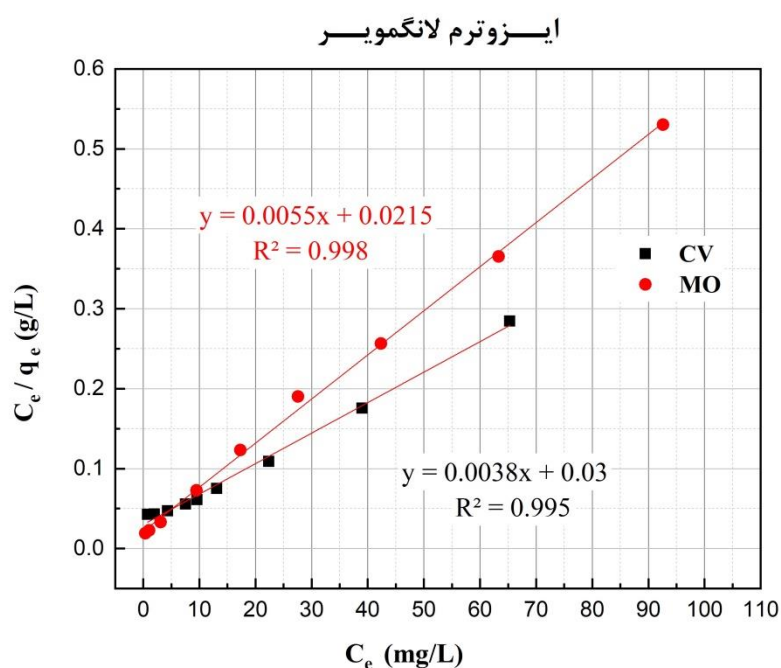
۳- از آنجا که در ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی از نسبت یک به یک الیاف سلولزی به نانو ورقه‌های RGO استفاده گردید، لذا در مراحل مختلف بهینه‌سازی دُز جاذب الیاف سلولزی و نانو ورقه‌های RGO نصف دُز انتخابی برای الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی انتخاب گردید تا بتوان سهم هرکدام از اجزای سازنده ترکیب نانو کامپوزیتی را تعیین کرد. نتایج مرحله بهینه‌سازی دُز جاذب نیز این انتخاب اولیه را تأیید می‌کند. به‌طوری‌که دُز جاذب بهینه به دست آمده برای الیاف سلولزی و نانو ورقه‌های RGO نصف دُز بهینه الیاف و آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/ RGO به دست آمد.

۴-۱۷ بررسی مدل‌های ایزوترم جذب

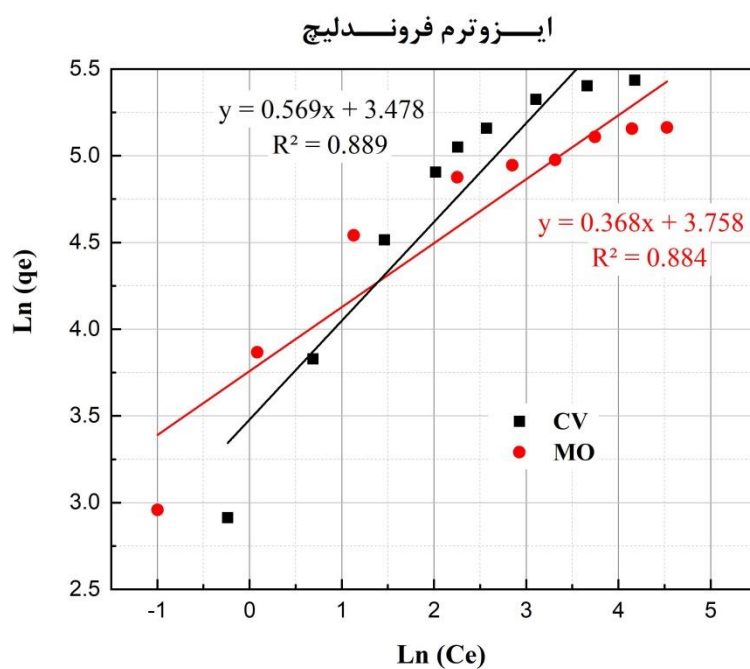
در این بخش با استفاده از نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام‌گرفته، انطباق فرایند جذب دو ترکیب رنگی CV و MO از محلول آبی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/ RGO با چهار مدل ایزوترم لانگمویر، فرنللیچ، D-R و تمکین بر اساس روابط بیان شده در بخش ۴-۱۳-۲ مورد ارزیابی قرار گرفت. لازم به ذکر است داده‌های به دست آمده از نتایج مرحله بهینه‌سازی غلظت اولیه به‌منظور بررسی و ارزیابی مدل ایزوترم در این بخش مورد استفاده قرار گرفت. ثابت‌های هریک از ایزوترم‌ها و ضرایب همبستگی آن‌ها در جدول ۴-۴ آورده شده است. همچنین شکل‌های ۴-۳۹ تا ۴-۴۲ به ترتیب نشان‌دهنده معادله جذب به دست آمده توسط جاذب برای ایزوترم‌های مذکور است.

جدول ۴-۴. مقادیر ثابت ایزوترم‌های جذب محاسبه‌شده برای جاذب آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO در حذف آلاینده‌های رنگی CV و MO.

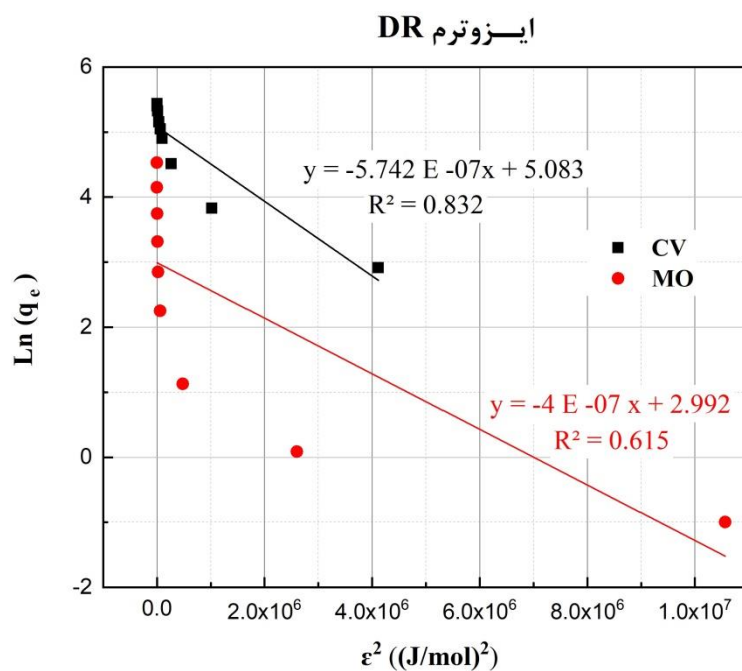
مدل‌های ایزوترم جذب	آلاینده رنگی CV	آلاینده رنگی MO
لانگمویر	$Q_{\max}$ (mg/g)	۱۸۱/۸۲
	K_L (L/mg)	۰/۲۵۵
	R_L	۰/۰۲۱ تا ۰/۲۸
	R^2	۰/۹۹۸
فروندلیچ	K_F ((mg/g)/(mg/g) ⁿ)	۲۶۳/۱۶
	n	۰/۱۲۶
	R^2	۰/۹۹۵
D-R	$Q_{\max}$ (mg/g)	۴۲/۸۶۳
	K_{DR} (mol ² /J ²)	۳۲/۴۰۸
	E (KJ/mol)	۲/۷۱۲
	R^2	۱/۷۵۶
تمکین	B_T	۰/۸۸۴
	A_T (L/g)	۰/۸۸۹
	b_T (J/mol)	۱۹/۹۲۵
	R^2	۱۶۱/۳۴



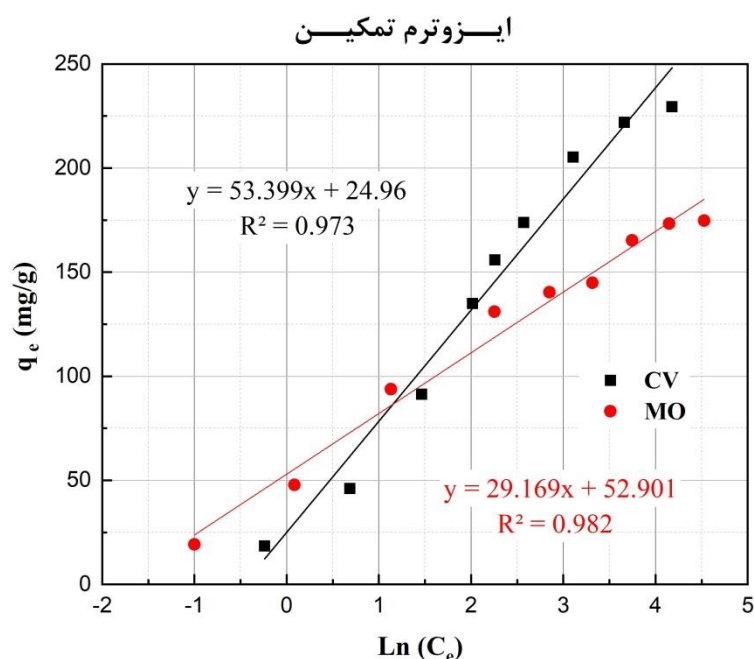
شکل ۴-۳۹. تغییرات $\frac{C_e}{q_e}$ بر حسب C_e به منظور بررسی ایزوترم جذب لانگمویر برای آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO



شکل ۴-۴۰. تغییرات $\ln(q_e)$ برحسب $\ln(C_e)$ به منظور بررسی ایزوترم جذب فرندلیچ برای آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO



شکل ۴-۴۱. تغییرات $\ln(q_e)$ برحسب ϵ^2 به منظور بررسی ایزوترم جذب D-R برای آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO



شکل ۴-۴۲. تغییرات q_e برحسب $\ln(C_e)$ به منظور بررسی ایزوترم جذب تمکین برای آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO

از نتایج به دست آمده از بررسی ایزوترم‌های جذب می‌توان نکات زیر را برشمرد:

- با توجه به ضرایب همبستگی به دست آمده برای ایزوترم‌های مختلف، می‌توان گفت بیش‌ترین انطباق در حذف هر دو ماده رنگی CV و MO با ضریب همبستگی به ترتیب برابر با ۰/۹۹۵ و ۰/۹۹۸ با مدل ایزوترم لانگمویر است و پس از آن بیش‌ترین انطباق برای هر دو ماده به ترتیب با ایزوترم‌های تمکین، فرن‌دلیچ و D-R است. از آنجا که در فرآیند جذب بیش‌ترین تطابق با ایزوترم لانگمویر مشاهده گردید می‌توان گفت جذب هر دو آلاینده رنگی روی سطح آئروژل نانو کامپوزیتی به صورت تک لایه بوده و در تعداد محدود مکان‌های فعال برای جذب رخ می‌دهد و مکان‌های جذب مجاور هم هیچ‌گونه برهم‌کنش و تداخل بر یکدیگر ایجاد نمی‌کنند. همچنین تبعیت از این مدل بیانگر جذب همگن است به این معنی که مکان‌های جذب روی سطح جاذب یکسان بوده و نسبت به هم مزیتی ندارند [۲۰۹].

- نظر به این که غلظت اولیه هر دو آلاینده رنگی CV و MO در این پژوهش از ۱۰ تا ۱۸۰ میلی گرم بر لیتر بوده است، مقدار پارامتر R_L (رابطه ۲-۲) برای این دو ترکیب به ترتیب در بازه‌ی ۰/۴۴ تا ۰/۴۲ و ۰/۲۸ تا ۰/۲۱ به دست آمد. از آنجا که مقادیر به دست آمده برای هر دو ماده در بازه بین صفر تا یک قرار می‌گیرد، شرط $0 < R_L < 1$ را که بیانگر مطلوبیت فرآیند جذب است [۲۰۹] برقرار است.

- ضریب n (پارامتر شدت جذب) در محاسبه‌ی ایزوترم فرندلیچ طی فرآیند جذب CV و MO به ترتیب برابر با ۱/۷۵۶ و ۲/۷۱۶ به دست آمد. از آنجا که هر چه این عدد نزدیک‌تر به عدد ۱ باشد (این عدد در بازه بین ۱ تا ۱۰ قرار می‌گیرد) نشان از عدم تأثیر ناهمگنی سطح بر فرآیند جذب دارد [۲۱۰] بنابراین می‌توان گفت فرایند جذب هر دو ماده توسط جاذب نانو کامپوزیتی مناسب بوده (n در بازه بین ۱ و ۱۰ به دست آمده است) و ناهمگنی سطح بر فرآیند جذب CV نسبت به فرآیند جذب MO تأثیر کمتری دارد.

- ایزوترم تمکین فرآیند جذب را فرآیندی شیمیایی در نظر می‌گیرد بنابراین با توجه به ضریب همبستگی قابل قبول به دست آمده برای داده‌ها در تطبیق با مدل ایزوترم جذب تمکین (بزرگ‌تر از ۰/۹۷) می‌توان جذب شیمیایی را یکی از فرآیندهای دخیل در جذب مواد رنگی CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO برشمرد [۲۱۱]. مکانیزم‌های مرتبط با فرآیند جذب شیمیایی در بخش مربوط به بررسی مکانیزم جذب (بخش ۴-۲۰-۲) به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

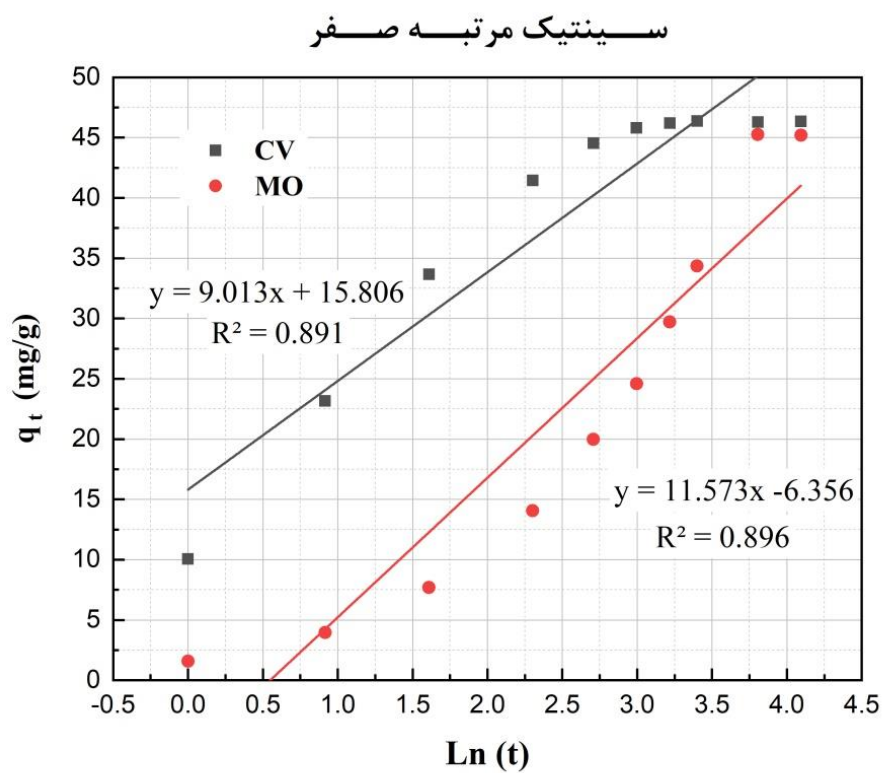
- محاسبه‌ی متوسط انرژی آزاد جذب (E) در ایزوترم D-R (روابط ۲-۴ و ۲-۵) برای جذب CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی به ترتیب معادل ۰/۹۱ و ۱/۱۲ کیلوژول بر مول به دست آمد. کمتر بودن این مقادیر از ۸ کیلوژول بر مول نشان از این حقیقت است که جذب فیزیکی نیز در جذب آلاینده‌های CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سهمیم است. در بخش ۴-۲۰-۱ مکانیزم‌های مرتبط با جذب فیزیکی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

- ظرفیت جذب حداکثر (q_{max}) به دست آمده از ایزوترم لانگمویر (به عنوان منطبق ترین مدل ایزوترمی) برای CV و MO به ترتیب معادل ۲۶۳ و ۱۸۲ میلی گرم بر گرم محاسبه گردید. از طرفی ظرفیت جذب تعادلی به دست آمده برای این دو ماده آلاینده (در غلظت ۱۸۰ میلی گرم بر لیتر) به ترتیب برابر با ۲۲۹ و ۱۷۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد. مقادیر q_e به دست آمده از آزمایش ها تقریباً نزدیک به مقادیر q_{max} محاسبه شده قرار دارند. از این نکته می توان این گونه نتیجه گرفت که غلظت ۱۸۰ میلی گرم بر لیتر در محدوده نزدیک به غلظت معادل ظرفیت حداکثر جذب قرار داشته و با کمی افزایش در غلظت اولیه می توان q_e معادل با q_{max} را به دست آورد.

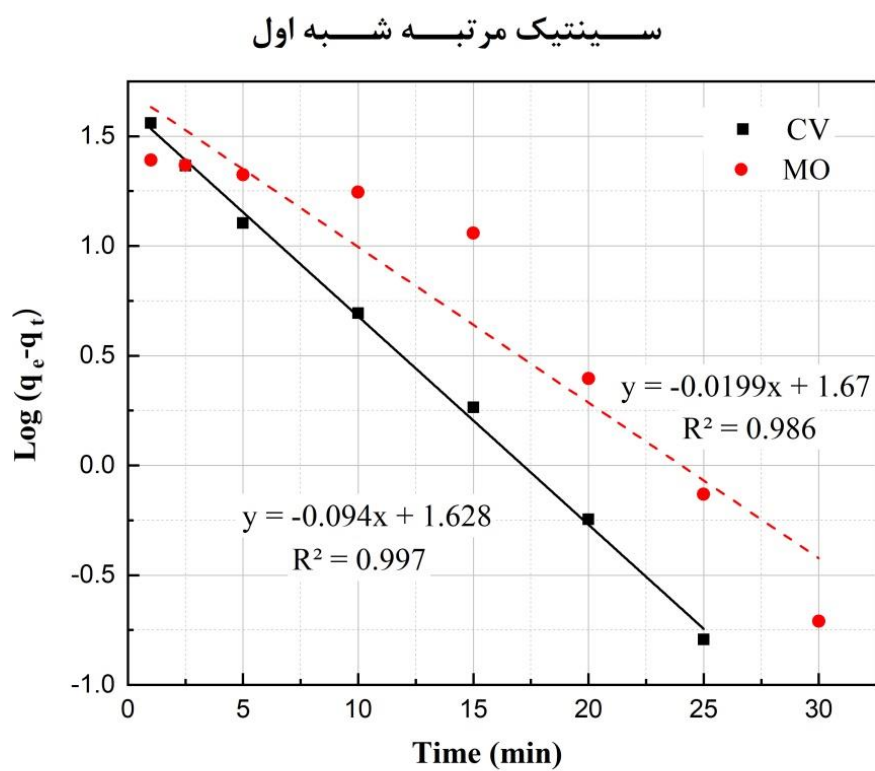
- از سوی دیگر تطابق مناسب ایزوترم جذب با ایزوترم فرنلچ برای CV و MO (به ترتیب با ضریب همبستگی برابر با ۰/۸۹ و ۰/۸۸) می تواند این مطلب را روشن سازد که پس از گذشت زمان و افزایش غلظت اولیه، ایزوترم جذب با توجه به ایجاد گروه های عملکردی جدید در سطح جاذب ها که به دنبال جذب تک لایه اولیه آلاینده ها ایجاد شده است، تغییر یافته و جذب از ایزوترم فرنلچ که جذب چندلایه را مشخص می نماید تبعیت می کند.

۴-۱۸ بررسی مدل های سینتیک جذب

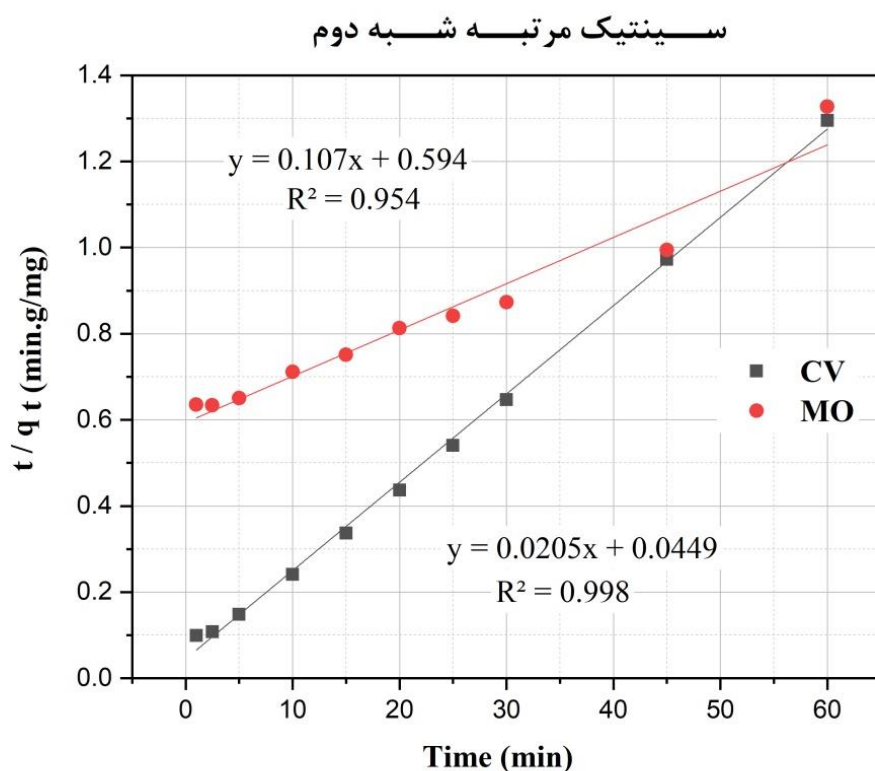
در این بخش با استفاده از نتایج به دست آمده از نتایج آزمایش های انجام شده در مرحله بهینه سازی مدت زمان تماس، سه مدل سینتیکی مرتبه شبه اول، مرتبه شبه دوم و مرتبه صفر برای فرآیند جذب هر دو آلاینده رنگی CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO به ترتیب با استفاده از روابط ۲-۸، ۲-۹ و ۲-۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. در این قسمت ابتدا نمودار نتایج (شکل های ۴-۴۳ تا ۴-۴۵) نشان داده شده است و پس از آن ثابت های مرتبط با هر کدام از مدل های سینتیکی جذب مذکور در جدول (۴-۵) بیان شده است. در انتها نیز به بحث و نتیجه گیری پیرامون نتایج به دست آمده پرداخته شده است.



شکل ۴-۴۳. نمودار مدل سینتیکی مرتبه صفر برای آتروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO



شکل ۴-۴۴. نمودار مدل سینتیکی مرتبه شبه اول برای آتروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO



شکل ۴-۴۵. نمودار مدل سینتیکی مرتبه شبه دوم برای آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO

جدول ۴-۵. ثابت‌های مدل‌های سینتیک جذب محاسبه‌شده برای آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO

سینتیک مرتبه شبه دوم			سینتیک مرتبه شبه اول			سینتیک مرتبه صفر			q _e تجربی (mg/g)	مع. آلوده	نوع جاذب
K ₂ (g/mg.min)	q _e (mg/g)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	α (g/mg.min)	β (g/mg)	R ²			
۰/۰۰۶	۵۳/۴۷۶	۰/۹۹۷	۰/۲۲۷	۴۳/۰۵	۰/۹۹۵	۵۲/۰۵۷	۰/۱۱	۰/۸۹۱	۴۶/۳۷	CV	آئروژل نانو کامپوزیتی
۰/۰۰۰۲	۹۳/۴۶	۰/۹۵۵	۰/۰۴۵	۴۷/۷۴	۰/۹۸۶	۶/۶۸۲	۰/۰۸۶	۰/۸۹۶	۴۵/۲۵	MO	

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد فرآیند جذب با ضریب همبستگی بسیار نزدیک از هر دو مدل سینتیکی مرتبه شبه اول و مرتبه شبه دوم پیروی می‌کنند. این ضرایب همبستگی، در فرآیند جذب CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی برای مدل‌های سینتیکی مرتبه شبه اول و مرتبه شبه دوم به ترتیب

برابر با ۰/۹۹۵ و ۰/۹۹۷ و برای فرآیند جذب MO به ترتیب معادل ۰/۹۸۶ و ۰/۹۵۵ به دست آمد. از آنجا که ضرایب همبستگی برای هر دو سینتیک مرتبه شبه اول و مرتبه شبه دوم نزدیک به هم هستند برای تصمیم‌گیری، از مقایسه پارامتر q_e محاسبه‌شده در هر دو مدل مرتبه شبه اول و مرتبه شبه دوم با q_e تجربی (جدول ۴-۵ مشاهده شود) کمک گرفته شد. q_e تجربی به دست آمده برای فرآیند جذب آلاینده رنگی CV توسط آتروژل نانو کامپوزیتی برابر ۴۶/۳۷ به دست آمد. q_e محاسبه‌شده برای این فرآیند توسط مدل‌های مرتبه شبه اول و مرتبه شبه دوم به ترتیب معادل ۴۳ و ۵۴/۴۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. با توجه به نزدیکی بیشتر q_e محاسبه‌شده توسط مدل سینتیکی مرتبه شبه اول به q_e تجربی می‌توان تبعیت بیشتر فرآیند جذب از مدل مرتبه شبه اول را نتیجه گرفت. در مورد فرآیند جذب آلاینده رنگی MO توسط آتروژل نانو کامپوزیتی q_e تجربی برابر با ۴۵/۲۵ به دست آمد. q_e محاسبه‌شده برای این فرآیند توسط مدل‌های سینتیکی مرتبه شبه اول و مرتبه شبه دوم به ترتیب معادل ۴۷/۷۴ و ۹۳/۴۶ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. در این مورد نیز نزدیکی بیشتر q_e تجربی با q_e به دست آمده از مدل سینتیک مرتبه شبه اول در مقایسه با q_e محاسبه‌شده توسط مدل سینتیک مرتبه شبه دوم نشان از تطابق بیشتر فرآیند با مدل سینتیکی مرتبه شبه اول دارد. هرچند ضریب همبستگی بالاتر به دست آمده برای سینتیکی مرتبه شبه اول ($R^2=0/986$) در مقایسه با ضریب همبستگی به دست آمده برای مدل سینتیکی مرتبه شبه دوم ($R^2=0/955$) نیز مؤید این موضوع است.

ضریب همبستگی به دست آمده برای مدل سینتیکی مرتبه صفر برای جذب CV و MO به ترتیب برابر با ۰/۸۹۱ و ۰/۸۹۶ به دست آمده است که از عدم مطابقت و پیروی فرآیند جذب هر دو ماده رنگی توسط آتروژل نانو کامپوزیتی از این مدل سینتیکی حکایت دارد.

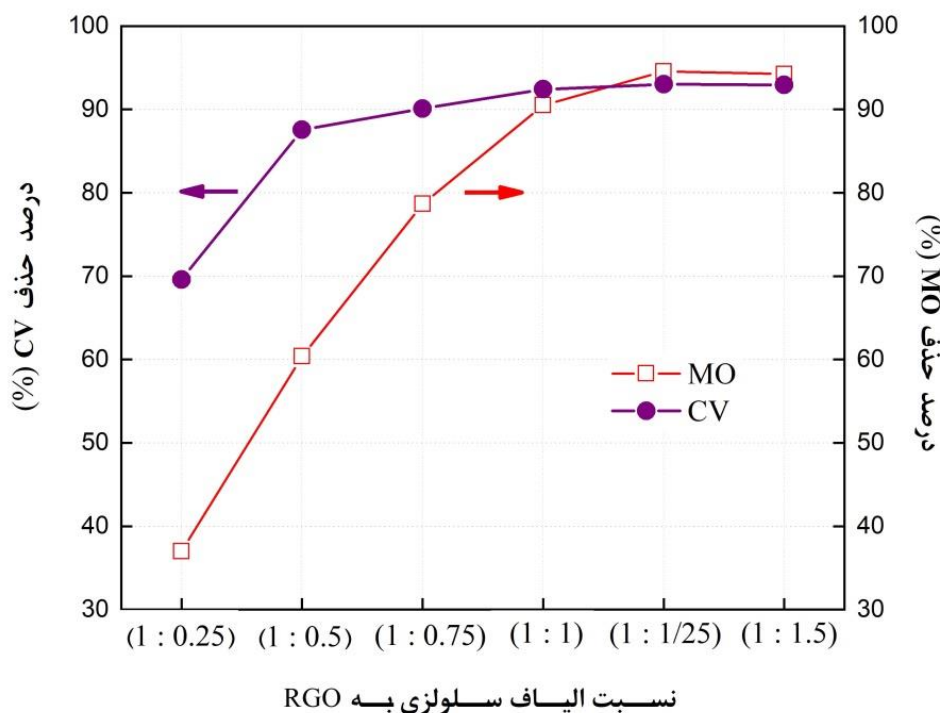
۴-۱۹ بهینه‌سازی نسبت نانو ورقه‌های RGO به الیاف سلولزی در فرآیند جذب

CV و MO

همان‌طور که در قبل اشاره گردید، بررسی فرآیند بهینه‌سازی جذب دو آلاینده رنگی CV و MO از آئروژل نانو کامپوزیتی با نسبت ۱ به ۱ نانو ورقه‌های RGO در مقابل الیاف سلولزی استفاده گردید. در بخش ۳-۳-۱۲ کلیات روند انجام آزمایش و شرایط اولیه مورد استفاده در انجام آزمایش‌های این مرحله بیان شده است.

با توجه به این‌که از نتایج مرحله بهینه‌سازی، سهم نانو ورقه‌های کربنی در فرآیند جذب بیش از الیاف سلولزی به دست آمد و به‌نوعی بخش عمده فرآیند توسط نانو ورقه‌های RGO انجام گردید، لازم است با تغییر نسبت مقدار نانو ورقه‌های RGO به کاررفته در آئروژل در برابر الیاف سلولزی، نسبت بهینه‌ای برای مقدار نانو ورقه‌های RGO در برابر الیاف سلولزی به کار رفته در آئروژل نانو کامپوزیتی به دست آورد. شکل ۴-۴۶ روند افزایش درصد جذب CV و MO با افزایش مقدار RGO به کار رفته در آئروژل نانو کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴-۴۶ مشاهده می‌شود در نسبت ۱ به ۰/۲۵ (الیاف سلولزی به نانو ورقه‌های RGO) میزان جذب پایین است و با کاهش این نسبت به‌تدریج افزایش در میزان درصد جذب مشاهده می‌شود، به‌طوری‌که برای حذف آلاینده رنگی CV در نسبت ۱ به ۰/۷۵ (الیاف سلولزی به نانو ورقه‌های RGO) ۹۰ درصد جذب مشاهده می‌شود. این نسبت در حذف MO معادل ۱ به ۱/۲۵ (الیاف سلولزی به نانو ورقه‌های RGO) به دست آمد. با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۴-۴۶ می‌توان گفت برای حذف CV نسبت کمتری از نانو ورقه‌های RGO در برابر الیاف سلولزی لازم است در حالی که برای حذف MO این نسبت مقدار بیشتری است. نکته‌ای که باید به آن توجه کرد این است که طی انجام آزمایش‌ها مشاهده شد که در نسبت ۱ به ۱/۵ از سلولز به نانو ورقه‌های RGO، بخشی از نانو ورقه‌های RGO طی انجام آزمایش وارد محیط محلول می‌شود که این امر باعث کاهش کارایی آئروژل می‌شود و جداسازی نانو ورقه‌های RGO واردشده به محیط محلول مستلزم انجام عملیات سانتریفیوژ و فیلتراسیون است؛ بنابراین به نظر می‌رسد به ترتیب

نسبت‌های بهینه‌ی ۱/۷۵ : ۱ و ۱/۲۵ : ۱ از نانو ورقه‌های RGO : الیاف سلولزی، نسبت‌های بهینه برای حذف CV و MO به شمار می‌آیند.



شکل ۴-۴۶. تأثیر نسبت الیاف سلولزی به نانو ورقه‌های RGO در آثروژل نانو کامپوزیتی بر میزان جذب CV و MO

۴-۲۰ بررسی مکانیزم جذب آلاینده‌های رنگی CV و MO توسط آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO

فرآیند جذب یک ماده توسط جاذب با توجه به پیچیدگی ساختاری جاذب و ماده جذب‌شونده معمولاً تحت یک مکانیزم واحد انجام نمی‌شود و مجموعه‌ای از مکانیزم‌های جذب در این فرآیند دخالت دارند. در این بخش مکانیزم‌های جذب فیزیکی و شیمیایی دخیل در فرآیند جذب آلاینده‌های رنگی CV و MO توسط آثروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

۴-۲۰-۱ مکانیزم پیشنهادی ۱: جذب فیزیکی

جذب از طریق برقراری نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی بین جاذب و ماده جذب‌شونده را می‌توان شناخته‌شده‌ترین نوع جذب فیزیکی قلمداد کرد [۲۱۲]. در این بخش با استفاده از نتایج به دست

آمده از آزمایش تعیین pH_{zpc} جاذب نانو کامپوزیتی و در نظر گرفتن pka آلاینده‌های رنگی جذب‌شده، مکانیزم جذب از طریق ایجاد جاذبه الکترواستاتیک مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

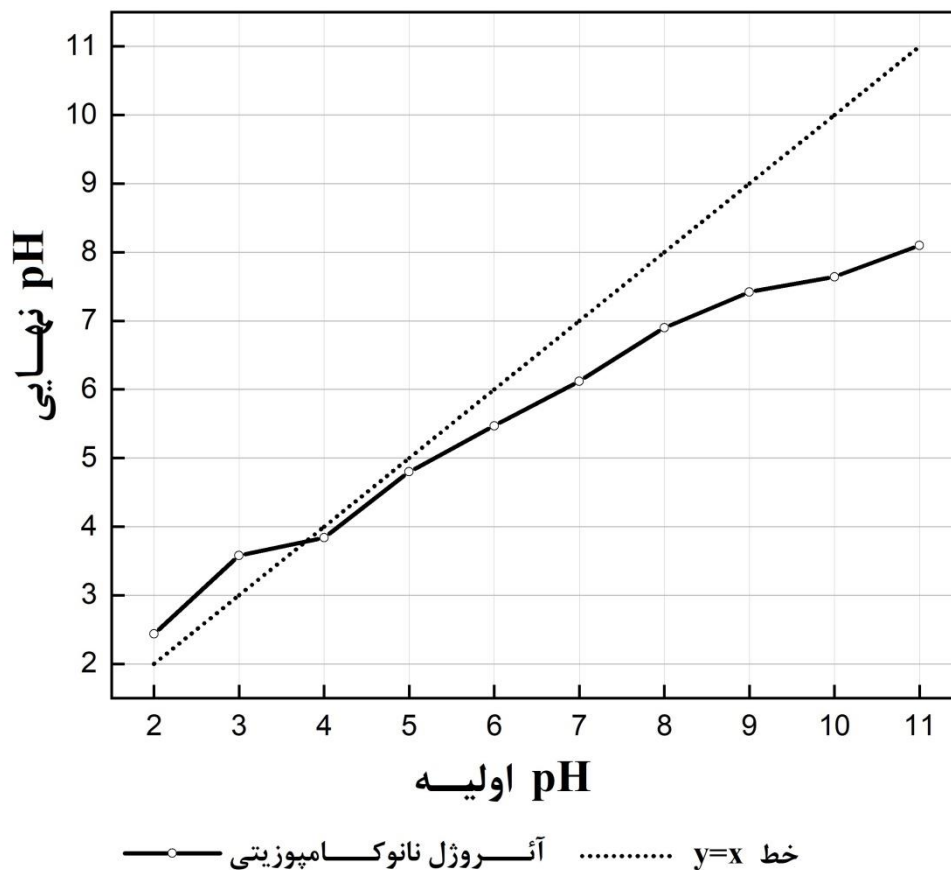
pH_{zpc} به عنوان پارامتری مرتبط با جاذب در واقع به مقدار pH مشخصی اشاره دارد که در آن سطح جاذب از نقطه نظر بار الکتریکی خنثی است؛ به عبارت دیگر می‌توان گفت در pH برابر با pH_{zpc} جمع خالص بار الکتریکی روی سطح جاذب برابر با صفر است. هنگامی که pH محلول بالاتر از pH_{zpc} باشد سطح جاذب دارای بار الکتریکی منفی است و چنانچه pH محلول پایین‌تر از pH_{zpc} باشد سطح جاذب دارای بار الکتریکی مثبت خواهد بود؛ بنابراین ترکیبات کاتیونی در pH های بالاتر از pH_{zpc} امکان جذب بهتری دارند، در حالی که برای ترکیبات آنیونی این امکان در pH های کمتر از pH_{zpc} فراهم است [۲۱۳، ۲۱۴]. pK_a نیز به عنوان یک ویژگی ماده جذب‌شونده وابسته به ساختار شیمیایی ترکیب بوده و تعیین‌کننده این مطلب است که بار الکتریکی ذرات به صورت محلول در pH های مختلف به چه شکل است [۲۱۵، ۲۱۶].

شکل ۴-۴۷، نمودار مربوط به محاسبه pH_{zpc} آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده (تقاطع منحنی pH با خط $y=x$) pH_{zpc} آئروژل نانو کامپوزیتی معادل ۳/۷۸ محاسبه گردید.

آلاینده رنگی CV توسط جاذب نانو کامپوزیتی

pK_a ترکیب رنگی CV معادل ۸/۶۴ است و این ترکیب در pH های کمتر از ۹ به صورت کاتیونی ظاهر می‌شود [۲۱۷]؛ بنابراین با توجه به pH_{zpc} به دست آمده برای جاذب (برابر با ۳/۷۸) می‌توان گفت در pH های بیش از $pH=4$ یک نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین سطح منفی جاذب و ذرات کاتیونی CV برقرار می‌شود که می‌تواند یکی از دلایل جذب در این محدوده باشد. انتظار می‌رود در pH های کمتر از pH_{zpc} به علت مثبت شدن سطح جاذب و ایجاد یک نیروی دافعه الکترواستاتیک بین جاذب ترکیب کاتیونی جذب شونده میزان جذب کاهش یابد. دلیل افزایش درصد جذب با افزایش pH (شکل ۴-۳۴)

(الف)) نیز به همین علت است. همان‌طور که در شکل ۴-۳۴ (الف) مشاهده می‌شود با عبور از $\text{pH}=4$ روند افزایش درصد جذب شدت گرفته و در محدوده pH های قلیایی به حداکثر خود می‌رسد.



شکل ۴-۴۷. نمودار pH_{zpc} مربوط به آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO

بر اساس مباحث مطرح شده در این قسمت، جذب فیزیکی از طریق برقراری نیروهای الکترواستاتیک بین جاذب نانو کامپوزیتی و ماده رنگی CV را می‌توان به‌عنوان یکی از مکانیزم‌های تأثیرگذار بر فرایند جذب دانست. از طرفی میزان انرژی آزاد جذب (E) به دست آمده بر اساس مدل ایزوترم D-R برای جذب CV توسط جاذب کمتر از ۸ کیلوژول بر مول محاسبه شد (جدول ۴-۴ مشاهده شود) که بیانگر سهم بسزای جذب فیزیکی در فرایند جذب CV توسط جاذب است و مباحث مطرح‌شده در این قسمت را تأیید می‌کند.

آلاینده رنگی MO توسط جاذب نانو کامپوزیتی

pK_a ترکیب رنگی MO معادل ۳/۴ گزارش شده است [۲۱۸]. این ترکیب در pH های بالاتر از pK_a به صورت یک ترکیب آنیونی در محلول ظاهر می شود؛ بنابراین بدیهی است در pH های بیش از $pH=4$ (pH_{zpc} آئروژل نانو کامپوزیتی و pK_a مربوط به MO تقریباً در یک ناحیه و در محدوده بین ۳/۵ تا ۴ قرار دارند) یک نیروی دافعه الکترواستاتیک ایجاد گردد که مانع از جذب ذرات MO به سطح جاذب می شوند. در pH های کمتر از $pH=4$ سطح جاذب دارای بار مثبت شده در حالی که مولکول های MO به صورت دوقطبی^۱ تبدیل می شوند [۲۱۹]؛ بنابراین می توان گفت در این محدوده یک نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین قطب منفی مولکول های MO و سطح مثبت جاذب ایجاد می شود. به طور کلی می توان گفت با افزایش pH درصد حذف MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی روند نزولی به خود خواهد گرفت که ناشی از تغییرات به وجود آمده در نیروهای الکترواستاتیک بین جاذب و ماده جذب شونده است. روند کاهشی درصد جذب به دست آمده طی آزمایش ها (شکل ۴-۳۴-ب)) مباحث فوق را تأیید می کند. در این بخش نیز میزان انرژی آزاد جذب (E) برای جذب MO توسط جاذب نانو کامپوزیتی، کمتر از ۸ کیلوژول بر مول محاسبه شد (جدول ۴-۴ مشاهده شود). این امر مشارکت مؤثر جذب فیزیکی در فرآیند جذب MO توسط جاذب را تأیید می کند.

نکته ای دیگر که در زمینه نیروهای الکترواستاتیک در این بخش مطرح است در ناحیه ی نیروهای دافعه الکترواستاتیک رخ می دهد. از آنجا که pH_{zpc} جاذب حدود ۳/۸ به دست آمد و از طرفی MO در pH های بالاتر از این مقدار به صورت آنیونی ظاهر می شود بنابراین در pH های بالاتر از ۴ یک نیروی دافعه الکترواستاتیک قوی بین جاذب و ماده جذب شونده ایجاد می شود که مانع از نزدیکی ذرات آنیونی MO به سطح جاذب نانو کامپوزیتی می شود. عدم امکان نزدیکی MO به سطح جاذب و ایجاد نیروهای دافعه الکترواستاتیک همچنین می تواند سایر مکانیزم های جذب را تحت تأثیر قرار داده و ایجاد دیگر انواع پیوند بین جاذب و ماده جذب شونده را دچار محدودیت نماید.

¹ Zwitterionic

با توجه به روند تغییرات درصد جذب با تغییر pH (شکل ۴-۳۴) به نظر می‌رسد فرآیند جذب MO بیش از جذب CV تحت تأثیر نیروهای الکترواستاتیک است چرا که در نمودار مربوط به جذب MO (شکل ۴-۳۴ (ب)) با ورود به محدوده جاذبه الکترواستاتیک درصد حذف افزایش بیشتری را در مقایسه با نمودار CV نشان می‌دهد؛ بنابراین می‌توان گفت در مقایسه با فرآیند جذب CV، جذب MO بیش‌تر تحت تأثیر نیروهای الکترواستاتیک است.

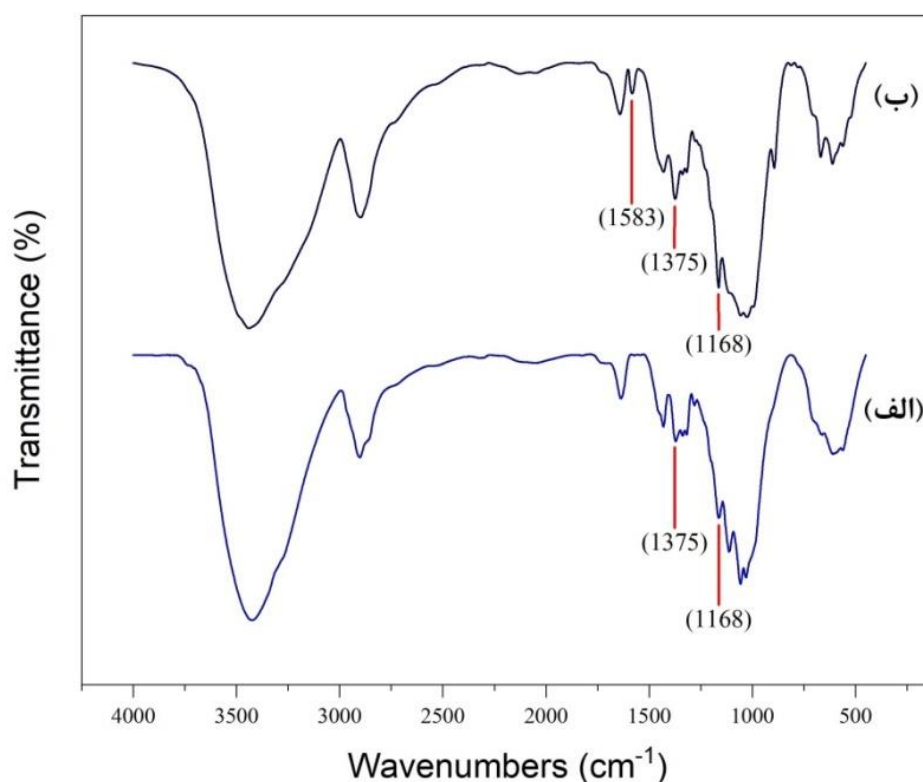
۴-۲۰-۲ مکانیزم پیشنهادی ۲: جذب شیمیایی

هرچند بر اساس نتایج و مباحث مطرح‌شده بخش ۴-۲۰-۱ نیروهای جاذبه الکترواستاتیک به‌عنوان یکی از عوامل تأثیرگذار در مکانیزم‌های جذب در نظر گرفته می‌شود، اما با توجه به اینکه درصد نسبتاً بالای جذب در محدوده‌ای که نیروهای دافعه الکترواستاتیک وجود دارد نیز رخ می‌دهد، بدون شک پیوندهای الکترواستاتیک تنها عامل جذب نبوده و مکانیزم‌های دیگری نیز در این زمینه دخیل هستند که می‌توانند در رده جذب شیمیایی دسته‌بندی شوند. در این بخش مکانیزم‌های جذب شیمیایی دخیل در فرآیند جذب CV و MO مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

آلاینده رنگی CV توسط جاذب نانو کامپوزیتی

به‌منظور بررسی و ارزیابی مکانیزم‌های جذب شیمیایی احتمالی دخیل در فرآیند جذب، طیف آنالیز FTIR مربوط به نمونه‌های آئروژل نانو کامپوزیتی قبل و بعد از انجام فرآیند جذب به دست آمد. در نمودار مربوط به طیف FTIR بعد از انجام فرآیند جذب آلاینده رنگی CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی که در شکل ۴-۴۸ نشان داده شده است ظهور یک قله در نقطه‌ی 1583 cm^{-1} و افزایش شدت قله‌های 1375 cm^{-1} و 1168 cm^{-1} (حاضر در طیف FTIR قبل از جذب) مشاهده می‌شود. این تغییرات ایجاد شده در نمودار بعد از جذب را می‌توان به حضور و جذب ترکیب رنگی CV بر روی جاذب مرتبط دانست. چراکه بر اساس گزارش‌های بیان‌شده در مقالات نمودار طیف FTIR ترکیب رنگی CV دارای ۳ قله شاخص و اصلی در محدوده نقاط 1586 cm^{-1} ، 1357 cm^{-1} و 1171 cm^{-1}

است. این قله‌ها درواقع ناشی از ساختار تری فنیل متان^۱ به‌عنوان ساختار اصلی ترکیب رنگی CV است. این قله‌ها به ترتیب بیانگر پیوند کششی C=C در حلقه آروماتیک بنزن، پیوند C-H در گروه عاملی متیل (-CH₃) و پیوند C-N هستند [۲۲۰، ۲۲۱]. با توجه به این نکته ظهور قله در نقطه‌ی ۱۵۸۳ cm⁻¹ و افزایش شدت قله در نقاط ۱۳۷۵ cm⁻¹ و ۱۱۶۸ cm⁻¹ در طیف FTIR بعد از جذب در مقایسه با قبل از جذب نشان از جذب آلاینده رنگی CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی و حضور گروه‌های عاملی جدید ذکرشده بر سطح جاذب را دارد.



شکل ۴-۴۸. طیف FTIR جاذب آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO (الف) قبل از جذب و (ب) بعد از جذب آلاینده رنگی CV

امکان برقراری پیوند هیدروژنی^۲ بین گروه‌های عاملی -OH و -COOH حاضر در سطح جاذب به‌عنوان دهنده هیدروژن با نیتروژن موجود در ترکیب CV به‌عنوان گیرنده هیدروژن را می‌توان یکی

¹ Tri-phenyl methane

² Hydrogen binding

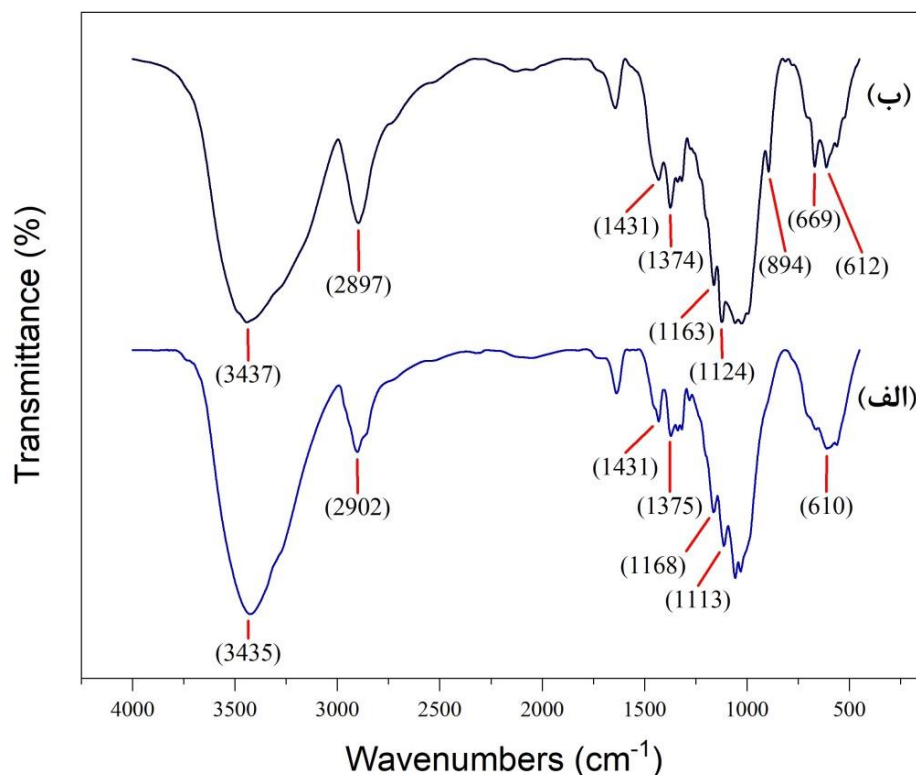
دیگر از مکانیزم‌های جذب شیمیایی قلمداد کرد. علاوه بر این گروه‌های عاملی مذکور به‌عنوان دهنده هیدروژن امکان برقراری پیوند هیدروژنی با حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار شیمیایی CV را دارند که مسیری دیگر برای جذب ترکیب CV از طریق پیوند هیدروژنی به شمار می‌آید. علاوه بر پیوندهای هیدروژنی به نظر می‌رسد برقراری پیوند π - π بین حلقه‌ی آروماتیک موجود در ساختار نانو ورقه‌های RGO با حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار CV یکی از اساسی‌ترین مکانیزم‌های دخیل در فرآیند جذب باشد [۲۲۲]. آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO درواقع ترکیبی از نانو ورقه‌های RGO و الیاف سلولزی است. همان‌طور که در شکل ۲-۱۰ مشاهده می‌شود گروه عاملی هیدروکسیل (OH-) یکی از پرتعدادترین گروه‌های عاملی موجود در ساختار مولکولی الیاف سلولزی است. همچنین با توجه به شکل ۴-۲۶ در ساختار نانو ورقه‌های RGO نیز گروه‌های عاملی OH- و COOH- مشاهده می‌شود؛ بنابراین هر دو ماده در برقراری پیوند هیدروژنی شرکت دارند؛ اما از آنجا که تنها در ساختار نانو ورقه‌های RGO حلقه‌های آروماتیک وجود دارد، بنابراین می‌توان گفت جذب از طریق برقراری پیوند π - π تنها بین حلقه‌های آروماتیک نانو ورقه‌های RGO موجود در ساختار آئروژل نانو کامپوزیتی و حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار CV رخ می‌دهد. بر اساس نتایج به دست آمده طی انجام مراحل بهینه‌سازی مشخص شد که سهم عمده جذب بر عهده نانو ورقه‌های RGO است (تقریباً ۸۰٪)، بنابراین با توجه به مطالب بیان‌شده می‌توان ادعا کرد مکانیزم دخیل دیگر در فرآیند جذب آلاینده رنگی CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی برقراری پیوند π - π بین حلقه‌های آروماتیک جاذب و ماده جذب‌شونده است.

از آنجا که فرآیند جذب آلاینده رنگی CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی با ضریب همبستگی بالایی از ایزوترم تمکین پیروی می‌کند (ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۷۳) و از طرفی این مدل ایزوترم بر اساس جذب شیمیایی پایه‌ریزی شده است، لذا حضور و مشارکت مکانیزم‌های جذب شیمیایی در فرآیند جذب این ماده مورد تأیید می‌باشد.

آلاینده رنگی MO توسط جاذب نانو کامپوزیتی

آنالیز طیف FTIR مربوط به ترکیب رنگی MO دارای چندین قله در بازه‌های مختلف است که در ادامه و در حین مقایسه بین طیف FTIR قبل و بعد از فرآیند جذب MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی (شکل ۴-۴۹) پیرامون آن بحث شده است. طیف FTIR ترکیب رنگی MO در حوالی نقطه 3437 cm^{-1} یک قله را نشان می‌دهد که بیانگر پیوند N-H کششی موجود در ساختار MO است [۲۲۳]. این قله در همپوشانی با محدوده مرتبط با پیوند OH- موجود در ساختار جاذب است و بنابراین قله نشان داده شده در نمودار (ب) شکل ۴-۴۹ می‌تواند نشان‌گر هر دو پیوند N-H ساختار MO و OH- موجود در ساختار جاذب باشد. همچنین در نزدیکی نقطه 2900 cm^{-1} در هر دو طیف قبل و بعد از جذب قله مشاهده می‌شود. این قله معرف پیوند کششی C-H موجود در ساختار CH_3 - است [۲۲۳] و از آنجا که این گروه متیل هم در ساختار شیمیایی MO و هم در ساختار جاذب وجود دارد بنابراین در این محدوده نیز همپوشانی در طیف FTIR بعد از جذب مشاهده می‌شود. حضور قله در نقطه‌ی 1431 cm^{-1} بیانگر پیوند C-H است؛ از این رو با توجه به حضور پرتکرار این پیوند هم در ساختار MO و هم در ترکیب آئروژل نانو کامپوزیتی (به‌ویژه الیاف سلولزی) وجود این قله در هر دو طیف قبل و بعد از فرآیند جذب MO دور از انتظار نیست. قله 1366 cm^{-1} در طیف مربوط به ساختار MO نشان‌دهنده پیوند N=N حاضر در ساختار MO است [۲۲۴]؛ بنابراین شدت گرفتن قله در نقطه 1374 cm^{-1} که در نزدیکی قله مربوط به پیوند N=N قرار دارد را می‌توان به وجود MO در نمونه‌های پس از جذب مرتبط دانست. ظهور قله در نقطه 612 cm^{-1} و در دو نقطه 668 cm^{-1} و 894 cm^{-1} پس از جذب را می‌توان به ترتیب به پیوند کششی C-S و پیوند C-H حاضر در ساختار حلقه‌های بنزن نسبت داد [۲۲۳]. در این حالت هم مانند ترکیب CV یک قله در نقطه‌ی 1163 cm^{-1} مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به پیوند C-N باشد [۲۲۲]. ظهور قله 1124 cm^{-1} در طیف FTIR پس از جذب به پیوند S=O اشاره دارد [۲۲۳] که یکی از پیوندهای اصلی در ساختار MO به شمار می‌آید. به‌طور کلی

می‌توان گفت بر اساس نتایج، حضور پیوندهای مرتبط با ترکیب MO در طیف FTIR پس از جذب، نشان‌دهنده جذب مناسب MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی است.



شکل ۴-۴۹. طیف FTIR جاذب آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO (الف) قبل از جذب و (ب) بعد از جذب آلاینده رنگی MO

با توجه به حلقه‌های آروماتیک که در ساختار شیمیایی MO (شکل ۲-۱۴) مشاهده می‌شود، ایجاد پیوندهای π - π بین حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار نانو ورقه‌های RGO و حلقه‌های آروماتیک ترکیب MO دور از انتظار نیست [۲۲۵]. همچنین برقراری پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های OH- و COOH- روی سطح جاذب با نیترون موجود در ساختار MO نیز متحمل است. علاوه بر اینکه در این حالت نیز مشابه با جذب CV این گروه‌های عاملی می‌توانند با حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار MO نیز پیوند هیدروژنی برقرار کنند.

فرآیند جذب آلاینده رنگی MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی مشابه با فرآیند جذب CV با ضریب همبستگی بالایی (ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۸۲) از ایزوترم تمکین پیروی می‌کند که بیانگر سهم مکانیزم‌های جذب شیمیایی در فرآیند جذب این ماده است.

۳-۲۰-۴ جمع‌بندی مباحث مکانیزم جذب

به‌عنوان یک نتیجه‌گیری کلی از مباحث مطرح‌شده در بخش ۴-۲۰ می‌توان گفت فرآیند جذب آلاینده‌های رنگی CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO از طریق مکانیزم‌های جذب فیزیکی و شیمیایی متنوعی انجام می‌شود که در مجموع میزان بازدهی بالایی را برای جذب و جداسازی این آلاینده‌ها از محیط آبی به ارمغان آورده است.

از جمله مهم‌ترین مکانیزم‌های جذب دخیل در فرآیند جذب عبارت‌اند از: جذب الکترواستاتیک که یک مکانیزم جذب فیزیکی محسوب می‌شود به همراه جذب از طریق ایجاد پیوندهای هیدروژنی و برقراری پیوندهای $\pi-\pi$ که در زمره مکانیزم‌های جذب شیمیایی قرار می‌گیرند.

فصل پنجم:

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱ مقدمه

در این فصل ابتدا به جمع‌بندی مراحل انجام پژوهش حاضر پرداخته شده است. این مراحل عبارت‌اند از: ساخت، مشخصه‌یابی آئروژل سلولزی و کربنی، استفاده از آئروژل‌های ساخته شده در جذب روغن و حلال‌های آلی و ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO و استفاده از آن در حذف آلاینده‌های رنگی محلول در آب. در انتهای این فصل نیز پیشنهادهایی جهت تکمیل و ادامه روند پژوهش حاضر ارائه شده است.

۵-۲ جمع‌بندی مرحله ساخت و مشخصه‌یابی آئروژل‌های سلولزی و کربنی

- معرفی یک روش خشک‌سازی نوین در فشار محیطی جهت ساخت آئروژل سلولزی.
- در این روش نفتالین به‌عنوان عامل تخلخل ساز به‌صورت محلول در ترکیبی با نسبت یک به یک از استون و اتانول به الیاف سلولزی مرطوب افزوده شد و پس از اختلاط کامل تحت هم‌زدن شدید مکانیکی طی دو مرحله خشک‌سازی به ترتیب در دمای ۷۰ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد آئروژل سلولزی ساخته شد.
- نتایج مرحله بهینه‌سازی میزان نفتالین مورد استفاده به ازای هر گرم الیاف سلولزی (جرم الیاف خشک) نشان داد که نسبت ۷ گرم نفتالین به ازای هر گرم الیاف سلولزی خشک بهترین نتایج را از نقطه نظر پارامترهای چگالی (مقدار حداقلی برابر با ۰/۰۵۵ گرم بر سانتی‌مترمکعب)، تخلخل (مقدار حداکثری برابر با ۹۷ درصد) و چروکیدگی (مقدار حداقلی برابر با ۱۰ درصد) به دست می‌دهد.
- به‌طور کلی روش نوین ساخت پیشنهاد شده در این پژوهش منجر به ساخت نمونه‌های آئروژل سلولزی با ویژگی‌های ساختاری (چگالی، تخلخل و چروکیدگی) قابل‌قبول گردید که در فشار محیطی و بدون نیاز به هیچ‌گونه تجهیزات پیشرفته انجام می‌گیرد.

- الیاف سلولزی به کار رفته در این پژوهش با به کارگیری فیلتر کاغذی به عنوان ماده اولیه سلولزی و با روش انحلال در محلول اوره/سود منجمد و احیا در اسید سولفوریک تهیه شد.
- بر اساس نتایج آنالیز طیف FTIR قبل و بعد از فرآیند خشک سازی مشخص شد نفتالین بر ساختار شیمیایی الیاف پس از فرآیند خشک سازی تأثیری نداشته و به صورت کامل از محیط آئروژل خارج می شود.
- بررسی میزان هدایت گرمایی نمونه آئروژل های سلولزی ساخته شده از میزان هدایت گرمایی پایین این پارامتر و برابر با ۰/۰۴۲ وات بر کلون متر حکایت دارد.
- میزان انعطاف پذیری نمونه های سلولزی ساخته شده تحت تنش های فشاری، با انجام آزمایش تنش- کرنش مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد نمونه ها تحت تنش فشاری ۱۲۰ کیلو پاسکال بدون تخریب ساختار، کرنشی معادل ۷۰ درصد را نشان می دهند که نشان از تحمل فشاری مناسب نمونه های ساخته شده در مقایسه با نتایج گزارش شده در سایر مقالات دارد. همچنین بررسی ها نشان داد تا حدود کرنش های ۶۰ درصد، رفتار آئروژل تحت فشار برگشت پذیر بوده و با باربرداری آئروژل به حالت اولیه خود باز می گردد و تنها در کرنش های بیش از این مقدار پس از باربرداری کرنش های پسماند مشاهده شد.
- آئروژل های سلولزی ساخته شده با بهره گیری از ترکیب شیمیایی MTMS (به عنوان عامل آب گریز کننده) و به کمک روش ترسیب بخار شیمیایی (CVD) تحت عملیات آب گریزی قرار گرفتند. بدین منظور نمونه های مورد نظر به همراه مقدار مشخصی از MTMS درون ظرف دربسته قرار گرفته و تحت دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه گرمادهی شد.
- استفاده از دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۱۲۰ دقیقه برای نخستین بار در این پژوهش گزارش شده است. این انتخاب با در نظر گرفتن نقطه جوش MTMS انجام گرفت که نتایج از کیفیت مناسب آب گریزی آئروژل سلولزی حکایت دارد. گزارش های مندرج در دیگر مقالات استفاده از دمای ۷۰ درجه سانتی گراد برای مدت زمان ۴۸ ساعت را اعلام کرده اند که با

شرایط پیشنهادی در این پژوهش علاوه بر کیفیت قابل قبول، مدت زمان فرآیند آب‌گریزی نیز به شدت کاهش می‌یابد.

- به منظور بررسی سطح ویژه نمونه‌های ساخته شده از آزمون BET استفاده گردید که با توجه به محدودیت‌های آزمون BET از جمله لزوم پودری بودن نمونه‌ها و اندازه‌گیری حفرات کمتر از ۲۰۰ نانومتر نتایج به دست آمده از دقت لازم برخوردار نیست. با این وجود نتایج این آزمایش برای نمونه‌های ساخته شده بدون استفاده از نفتالین و با استفاده از نفتالین به ترتیب برابر با ۱/۵ و ۵ مترمربع برگرم به دست آمد. به عبارتی می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از نفتالین باعث افزایش سه برابری سطح ویژه حفرات ریز موجود در ساختار شده است.
- پس از ساخت آئروژل سلولزی با روش خشک‌سازی نوین محیطی، آئروژل کربنی با استفاده از عملیات کربنیزاسیون آئروژل سلولزی ساخته شد. در این راستا، برای ساخت آئروژل کربنی پس از گام اول خشک‌سازی، نمونه‌ها درون کوره لوله‌ای تحت اتمسفر آرگون قرار گرفت و پس از انجام گام دوم حرارت دهی (۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) در درون کوره لوله‌ای، با افزایش دمای کوره تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد آئروژل کربنی ساخته شد.
- طی فرآیند ساخت آئروژل کربنی، پارامترهای دمای کربنیزاسیون، زمان ماند در دمای مورد نظر و نرخ افزایش دما به عنوان عوامل تأثیرگذار بر ویژگی‌های نهایی آئروژل از جمله: چروکیدگی، چگالی و هدایت الکتریکی مورد ارزیابی و بهینه‌سازی قرار گرفتند.
- نتایج بهینه‌سازی دمای کربنیزاسیون نشان داد با رسیدن به دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد چگالی به حدود ۰/۰۳۳ گرم بر سانتی‌مترمکعب رسیده و چروکیدگی معادل ۶۵ درصد در این دما مشاهده می‌شود. رسانایی الکتریکی آئروژل کربنی در این دما معادل ۰/۰۷ زیمنس بر سانتی‌متر به دست آمد. رسانایی الکتریکی تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بسیار بالا بوده و مقادیری نزدیک به صفر را نشان داد.

- با انتخاب دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌عنوان دمای بهینه کربنیزاسیون زمان ماند در این دما مورد بررسی قرار گرفت که نتایج کاهش چگالی و افزایش چروکیدگی با افزایش زمان ماند را نشان می‌دهد. به‌طوری که پس از گذشت چهار ساعت چروکیدگی نمونه‌ها به حدود ۶۹ درصد و چگالی آن‌ها به حدود ۰/۰۳۲۵ گرم بر سانتی‌متر رسید. اختلاف بین چروکیدگی در زمان‌های ماند ۲ و ۴ ساعت اختلاف ناچیزی را نشان می‌دهد. از این رو زمان ماند ۲ ساعت به‌عنوان زمان ماند بهینه انتخاب شد. رسانایی الکتریکی نمونه‌های کربنی پس از رسیدن به زمان ماند ۲ ساعت ثابت ماند و در حدود ۰/۰۷ زیمنس بر سانتی‌متر به دست آمد.
- با انتخاب نرخ‌های افزایش دمای برابر با ۳، ۵ و ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تأثیر نرخ افزایش دما بر ویژگی‌های ساختاری آئروژل کربنی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تغییر نرخ افزایش دما بر میزان چگالی نهایی نمونه‌های کربنی تأثیری ندارد. میزان چروکیدگی از حدود ۶۴/۸ درصد برای نرخ افزایش دمای ۳ درجه بر دقیقه به حدود ۶۷ درصد برای نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه بر دقیقه می‌رسد که نشان می‌دهد افزایش سریع‌تر دما می‌تواند شوک‌هایی ایجاد کند که میزان چروکیدگی را افزایش دهد. در مورد پارامتر رسانایی الکتریکی نیز رابطه معنی‌داری بین نرخ افزایش دما و این پارامتر مشاهده نشد.
- دمای کربنیزاسیون ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ماند ۲ ساعت و نرخ افزایش دمای ۵ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به‌عنوان شرایط بهینه کربنیزاسیون ساخت آئروژل کربنی به دست آمد.
- تخلخل نمونه آئروژل کربنی ساخته شده تحت شرایط بهینه میزانی معادل ۹۸/۲ درصد را نشان می‌دهد. این مقدار با فرض ایجاد ساختار کربن آمورف در آئروژل کربنی به دست آمده است.
- بررسی تصاویر SEM مربوط به ساختار آئروژل سلولزی و کربنی هر دو آئروژل، ساختاری بسیار متخلخل به‌صورت یک شبکه سه‌بعدی به هم پیوسته را نشان داد که دارای حفراتی در بازه میکرو تا نانومتر هستند. ساختار آئروژل کربنی در مقایسه با آئروژل سلولزی دارای شبکه‌ای با

پیچ خوردگی بیشتر و ضخامت کمتر الیاف است. پیچ خوردگی بیشتر الیاف در کنار کاهش ضخامت آن‌ها را می‌توان به علت انجام فرآیند کربنیزاسیون دانست.

- مورفولوژی سطح الیاف سلولزی و کربنی نشان می‌دهد الیاف کربنی در مقایسه با الیاف سلولزی دارای سطحی همگن‌تر و با یکنواختی بیشتری است. یکنواخت شدن سطح الیاف کربنی را می‌توان به خروج ترکیبات فرار و خالص شدن ساختار کربنی مرتبط دانست.

- نتایج الگوی XRD الیاف سلولزی قبل و بعد از ساخت آئروژل تقریباً یکسان و منطبق بر هم به دست آمد. این نکته بیانگر عدم تأثیر فرآیند ساخت بر ساختار الیاف سلولزی است.

- نتایج آنالیز الگوی XRD الیاف سلولزی آب‌گریز شده نیز در مقایسه با نتیجه الگوی XRD الیاف سلولزی قرار دارد که نشان‌دهنده عدم تأثیر فرآیند آب‌گریزی بر ساختار الیاف سلولزی است. این نتیجه در کنار تغییر مورفولوژی سطح الیاف سلولزی پس از آب‌گریز شدن نشان می‌دهد فرآیند آب‌گریز کردن تنها بر روی سطح الیاف تأثیر گذاشته و ساختار الیاف سلولزی را دستخوش تغییر نمی‌کند.

- تصاویر SEM سطح الیاف سلولزی پس از فرآیند آب‌گریزی سطحی صاف و صیقلی و بدون خلل و فرج را نشان می‌دهد در حالی که تصاویر SEM سطح الیاف قبل از آب‌گریز شدن سطحی ناهموار و زبر را نشان می‌دهد. این اختلاف از انجام موفقیت‌آمیز فرایند آب‌گریزی و پوشش یک لایه آب‌گریز روی سطح الیاف حکایت دارد.

- آئروژل کربنی و سلولزی آب‌گریز شده به‌عنوان دو نمونه آب‌گریز تحت آزمون زاویه تماس قطره قرار گرفتند. نتایج این آزمون برای آئروژل کربنی و سلولزی آب‌گریز به ترتیب زاویه تماس معادل ۱۲۶ و ۱۳۷ درجه را نشان می‌دهد. این نتایج در مقایسه با گزارش‌های مندرج در سایر مقالات مناسب و قابل قبول ارزیابی می‌شود.

۵-۳ جمع‌بندی مرحله جذب روغن و حلال‌های آلی

- آئروژل کربنی و سلولزی آب‌گریز شده به‌عنوان دو نمونه آئروژل آب‌گریز و روغن دوست تحت آزمایش جذب انواع روغن و حلال‌های آلی ازجمله: اتانول، استون، متانول، روغن موتور، گازوییل، روغن موتور سوخته، روغن زیتون و روغن هیدرولیک قرار گرفتند.
- امکان جذب و جداسازی روغن از محیط آبی توسط آئروژل‌های کربنی و سلولزی آب‌گریز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج از توانایی بسیار خوب هر دو نمونه در جداسازی روغن از محیط آبی حکایت دارد. به‌طوری که حدود ۱۰ میلی‌لیتر روغن موتور در مدت زمان ۱۰ دقیقه توسط هر دو آئروژل کاملاً جذب و جدا شد.
- به‌منظور بررسی ظرفیت جذب روغن و حلال‌های آلی هر دو نمونه آئروژل کربنی و سلولزی آب‌گریز شده به مدت ۳۰ دقیقه در ظرف حاوی روغن یا حلال آلی غوطه‌ور شد و بر اساس توزین نمونه‌ها قبل و بعد از فرآیند جذب، ظرفیت جذب آن‌ها برای هر کدام از انواع روغن‌ها و حلال‌های آلی محاسبه و گزارش شد. ظرفیت جذب هر دو آئروژل کربنی و سلولزی آب‌گریز شده برای روغن موتور بیش‌ترین مقدار را داشته و به ترتیب افزایش درصد وزنی برابر با ۱۶۰۰ و ۱۸۰۰ درصد را نشان می‌دهد.
- نتایج بررسی ظرفیت جذب نمونه‌های کربنی و سلولزی آب‌گریز شده نشان می‌دهد در همه موارد آئروژل کربنی در مقایسه با آئروژل سلولزی آب‌گریز شده ظرفیت جذب کمتری دارد. این نتیجه با توجه به کمتر بودن مقدار زاویه تماس قطره به دست آمده برای آئروژل کربنی به نسبت آئروژل سلولزی آب‌گریز، درست و قابل‌قبول به نظر می‌رسد.
- بازیابی و استفاده مجدد از آئروژل‌های کربنی و سلولزی آب‌گریز شده پس از جذب روغن و حلال‌های آلی از دیگر موارد مورد بررسی در این پژوهش به شمار می‌آید. بدین منظور فرآیند جذب و احیای روغن موتور و اتانول در یک چرخه با ۵ بار تکرار انجام گرفت.

- هر دو آئروژل کربنی و سلولزی آب‌گریز شده ظرفیت بازیابی نزدیک به ۹۸ درصد طی فرآیند جذب اتانول را نشان دادند که این ظرفیت پس از پنج بار تکرار تغییر محسوسی را نشان نداد. احیای این نمونه‌ها پس از جذب اتانول به روش گرمادهی و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت.

- ظرفیت بازیابی آئروژل کربنی طی فرآیند جذب روغن موتور در حدود ۳۰ درصد به دست آمد که پس از پنج بار تکرار نیز بدون کاهش در همین مقدار باقی ماند. علت ظرفیت بازیابی پایین آئروژل کربنی در جذب روغن موتور را می‌توان ناشی از محدودیت در روش احیا و استفاده از روش گرمادهی دانست. به علت لزجت بالا و عدم امکان تبخیر روغن، روش گرمادهی ظرفیت جذب بالایی را به دست نمی‌دهد. ساختار شکننده آئروژل کربنی مانع از به‌کارگیری روش فشرده‌سازی به‌عنوان روش احیای آئروژل می‌گردد. استفاده از روش غیر تخریبی گرمادهی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد باعث شده است ظرفیت بازیابی ۳۰ درصدی پس از پنج بار تکرار در همین محدوده باقی بماند.

- با توجه به انعطاف‌پذیری قابل‌قبول آئروژل سلولزی، استفاده از روش فشرده‌سازی جهت احیای آئروژل سلولزی آب‌گریز پس از جذب روغن موتور امکان‌پذیر است. با استفاده از این روش ظرفیت بازیابی معادل با ۵۰ درصد به دست آمد که پس از پنج بار تکرار به حدود ۴۵ درصد کاهش یافت. در این روش نمونه‌های آئروژل سلولزی آب‌گریز پس از جذب روغن، تحت کرنش ۶۰ درصدی قرار گرفت. انتخاب این کرنش به علت رعایت محدوده کرنش‌های برگشت‌پذیر بوده است.

۵-۴ جمع‌بندی نتایج مرحله سنتز نانو ورقه‌های اکسید گرافن (GO)، اکسید گرافن احیاشده (RGO) و آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO

- سنتز نانو ورقه‌های GO با استفاده از پودر گرافیت به‌عنوان ماده اولیه و به روش هامرز انجام گرفت. پس از آن با استفاده از نانو ورقه‌های GO و به‌کارگیری اسید آسکوربیک به‌عنوان عامل احیاکننده سنتز نانو ورقه‌های RGO انجام شد. نتایج آنالیزهای FTIR، EDX و XRD سنتز

مناسب نانو ورقه‌های RGO را نشان می‌دهد. به‌طوری که نتایج آنالیز FTIR کاهش و ناپدید شدن قله‌های مرتبط به گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در طیف مربوط به نانو ورقه‌های RGO را نشان می‌دهد. همچنین نتایج EDX کاهش درصد وزنی عنصر اکسیژن پس از انجام فرآیند احیا را نشان می‌دهد به‌طوری که نسبت کربن به اکسیژن از ۰/۹۵ در ترکیب GO به ۳/۱۲ در ترکیب RGO می‌رسد. نتایج آنالیز الگوی XRD نانو ورقه‌های RGO سنتز شده نیز از انطباق آن با الگوی پراش مربوط به ساختار RGO حکایت دارد.

- تصاویر SEM مربوط به نانو ورقه‌های RGO ساختاری لایه‌لایه از صفحات RGO با ضخامت حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتری را نشان می‌دهد که به‌صورت تصادفی روی هم قرار گرفته‌اند. این تصاویر شکل‌گیری ساختاری بسیار متخلخل ناشی از روی هم قرارگیری تصادفی صفحات RGO را به‌خوبی نشان می‌دهد.

- پس از اطمینان از درستی روش ساخت نانو ورقه‌های RGO و کیفیت قابل‌قبول محصول در گام بعد ساخت آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO مدنظر قرار گرفت. در این مرحله نخست مشابه با روش ساخت نانو ورقه‌های RGO و تنها با افزودن مقدار مناسب الیاف سلولزی، الیاف نانو کامپوزیتی سلولز/RGO سنتز شد و سپس به روش ساخت نوین مطرح‌شده در این پژوهش آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO ساخته شد.

- از مقایسه نتایج آنالیز FTIR الیاف سلولزی، نانو ورقه‌های RGO، الیاف نانو کامپوزیتی سلولز/RGO و آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO مشاهده می‌شود که فرآیند سنتز نانو ورقه‌های RGO در حضور الیاف سلولزی که منجر به ساخت الیاف نانو سلولزی می‌گردد به‌درستی انجام شده و همچنین استفاده از نفتالین بر ساختار الیاف نانو کامپوزیتی پس از ساخت آئروژل تأثیر نداشته است.

- نتایج بررسی تصاویر SEM به دست آمده برای آئروژل نانو کامپوزیتی جایگیری مناسب نانو ورقه‌های RGO در بین الیاف سلولزی را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر الیاف سلولزی به‌عنوان

بسترهای نگه‌دارنده مناسبی برای الیاف نانو کامپوزیتی به شمار می‌آیند که می‌توانند با ایجاد ساختاری در هم پیچیده این نانو ذرات را در فضای داخلی آئروژل نگه داشته و تثبیت کنند.

- علاوه بر نتایج FTIR که نشان می‌دهد طیف FTIR موجود در آئروژل نانو کامپوزیتی هم‌زمان دارای قله‌های مربوط به الیاف سلولزی و RGO است، مقایسه الگوی پراش به دست آمده برای آئروژل نانو کامپوزیتی با الگوی پراش XRD به دست آمده برای الیاف سلولزی و نانو ورقه‌های RGO نشان می‌دهد که تمامی قله‌های مربوط به الیاف سلولزی و نانو ورقه‌های RGO در الگوی پراش به دست آمده برای آئروژل نانو کامپوزیتی حضور دارد.

۵-۵ جمع‌بندی مرحله جذب آلاینده‌های رنگی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی

- در این بخش امکان جداسازی دو آلاینده رنگی CV و MO از محلول آبی توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO به کمک فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه این فرآیند به دست آمد. همچنین مکانیزم‌های شرکت‌کننده در فرآیند جذب نیز مورد بحث و بررسی قرار گرفت.
- در گام اول بهینه‌سازی اثر pH بر میزان جذب CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که آلاینده‌های رنگی CV و MO به ترتیب در pH های بازی و اسیدی به حداکثر جذب می‌رسند به طوری که pH بهینه برای جذب CV برابر ۸ و برای MO برابر ۳ در نظر گرفته شد. جذب CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی در pH های بهینه به ترتیب برابر با ۹۲ و ۹۰ درصد به دست آمد.
- در گام دوم بهینه‌سازی اثر مدت زمان تماس بر میزان جذب مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد فرآیند جذب CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سریع‌تر و در مدت زمان ۲۵ دقیقه به حالت تعادل می‌رسد. این زمان برای جذب MO حدود ۴۵ دقیقه به دست آمد.

- در گام سوم بهینه‌سازی و با اعمال pH و مدت زمان بهینه به دست آمده در مراحل قبل به‌عنوان شرایط اولیه مشخص گردید که فرآیند جذب CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی به ترتیب در دُز جاذب برابر با ۰/۵ و ۱/۲ گرم بر لیتر به مقدار حداکثر می‌رسد. نتایج از درصد حذفی معادل ۹۲ و ۹۳ درصد به ترتیب بررسی جذب CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی حکایت دارد.
- در گام آخر از مراحل بهینه‌سازی و با در نظر گرفتن شرایط بهینه به دست آمده از مراحل قبل به‌عنوان شرایط اولیه مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه ماده آلاینده درصد حذف به‌تدریج کاهش می‌یابد و ظرفیت جذب روند افزایشی نشان می‌دهد. بیش‌ترین درصد حذف به دست آمده برای CV و MO به ترتیب ۹۲ و ۹۷ درصد است که در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر از ماده آلاینده به دست آمد. همچنین حداکثر ظرفیت جذب نیز برای جذب هر دو آلاینده توسط آئروژل نانو کامپوزیتی در غلظت ۱۸۰ میلی‌گرم بر لیتر و به ترتیب برابر با ۳۵۰ و ۳۱۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد.
- مراحل بهینه‌سازی علاوه بر آئروژل نانو کامپوزیتی برای الیاف سلولزی، نانو ورقه‌های RGO و الیاف نانو کامپوزیتی نیز انجام گرفت. مقایسه نتایج به دست آمده نشان داد که جذب توسط آئروژل نانو کامپوزیتی با الیاف نانو کامپوزیتی تفاوت زیادی ندارد. با این وجود سهولت جداسازی آئروژل در مقایسه با الیاف نانو کامپوزیتی مزیت مهم استفاده از آئروژل سلولزی است. همچنین بر اساس نتایج مشخص گردید سهم عمده جذب هر دو آلاینده CV و MO بر عهده نانو ورقه‌های RGO است و الیاف سلولزی سهم ناچیزی در فرآیند جذب ایفا می‌کنند. جدول ۵-۱ خلاصه‌ای از شرایط بهینه به دست آمده برای هر چهار جاذب در جذب دو آلاینده رنگی CV و MO را نشان می‌دهد.

جدول ۵-۱. شرایط بهینه جذب به دست آمده برای دو آینده رنگی توسط جاذب‌های الیاف سلولزی، نانو ورقه‌های RGO الیاف نانو کامپوزیتی سلولز/RGO و آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO

الیاف سلولزی	نانو ورقه‌های RGO	الیاف نانو کامپوزیتی	آئروژل نانو کامپوزیتی		
۸	۸	۸	۸	pH	آلاینده رنگی CV
۳۰	۱۰	۱۰	۲۵	مدت زمان تماس (دقیقه)	
۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۵	۰/۵	دُز جاذب (گرم بر لیتر)	
۱۵/۶۶	۷۴/۰۳	۹۶/۷۶	۹۱/۳۵	درصد جذب در شرایط بهینه (غلظت اولیه ۵۰ ppm)	
۳۱/۳۲	۱۴۸/۰۵	۹۶/۷۶	۹۱/۳۵	ظرفیت جذب در شرایط بهینه (غلظت اولیه ۵۰ ppm)	
۳	۳	۳	۳	pH	آلاینده رنگی MO
۱۵	۴۵	۳۰	۴۵	مدت زمان تماس (دقیقه)	
۰/۶۲۵	۰/۶۲۵	۱/۲	۱/۲	دُز جاذب (گرم بر لیتر)	
۱۲/۱۸	۸۵/۸۱	۹۶/۲۱	۹۳/۸۱	درصد جذب در شرایط بهینه (غلظت اولیه ۵۰ ppm)	
۲۴/۳۶	۱۷۱/۶۲	۹۶/۲۱	۹۳/۸۱	ظرفیت جذب در شرایط بهینه (غلظت اولیه ۵۰ ppm)	

- در هر چهار مرحله بهینه‌سازی جذب آلاینده‌های CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی از نسبت یک به یک الیاف سلولزی به نانو ورقه‌های RGO استفاده شد؛ بنابراین به‌منظور تعیین نسبت بهینه‌ی الیاف سلولزی به نانو ورقه‌های RGO، نسبت‌های مختلفی مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که نسبت یک به هفتادوپنج صدم (۱ : ۰/۷۵) الیاف سلولزی به نانو ورقه‌های RGO حالت بهینه‌ی جذب CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی را به دست می‌دهد. نسبت بهینه‌ی به دست آمده برای جذب MO از محلول توسط آئروژل نانو کامپوزیتی برابر با یک به یک و بیستوپنج صدم (۱ : ۱/۲۵) برای الیاف سلولزی به نانو ورقه‌های RGO به دست آمد. درصد جذب CV و MO در نسبت‌های بهینه به دست آمده به ترتیب برابر با ۹۱ و ۹۳ درصد محاسبه شد.

- مطالعات مربوط به مدل‌های ایزوترم جذب برای جاذب آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO نشان داد که فرآیند جذب دو آلاینده رنگی CV و MO با ضریب همبستگی برابر با ۰/۹۹ از مدل ایزوترم جذب لانگمویر پیروی می‌کند؛ بنابراین فرآیند جذب CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی را می‌توان به صورت تک لایه و مکان‌های جذب روی سطح جاذب همگن در نظر گرفت. نتایج حاصل از محاسبه‌ی پارامتر R_L مقادیر کمتر از یک را نشان می‌دهد که این امر بیانگر مطلوبیت فرآیند جذب است.
- به نظر می‌رسد با گذشت زمان و تکمیل فرآیند جذب تک لایه، فرآیند جذب وارد فاز چند لایه می‌شود. تبعیت فرآیند جذب CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی از مدل ایزوترم فرنللیچ با ضریب همبستگی ۰/۸۸ برای هر دو ماده را می‌توان نشانه این پدیده قلمداد کرد.
- پارامتر شدت جذب (n) محاسبه‌شده در مدل ایزوترم فرنللیچ که برای جذب CV و MO به ترتیب برابر با ۰/۷۶ و ۲/۷۲ به دست آمد، نشان می‌دهد ناهمگنی سطح جاذب بر فرآیند جذب مؤثر نیست.
- ضریب همبستگی به دست آمده در مدل ایزوترم تمکین برای جذب CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی به ترتیب برابر با ۰/۹۷ و ۰/۹۸ محاسبه شد. بر این اساس می‌توان گفت فرآیند جذب شیمیایی از جمله فرآیندهای دخیل در فرآیند جذب CV و MO توسط جاذب نانو کامپوزیتی است.
- بر اساس نتایج به دست آمده برای انرژی آزاد جذب (E) که از جمله پارامترهای به دست آمده از مدل ایزوترم D-R است و با در نظر گرفتن اینکه مقدار این پارامتر برای جذب هر دو ماده CV و MO (به ترتیب برابر با ۰/۹۱ و ۱/۱۲ کیلوژول بر مول) کمتر از ۸ کیلوژول بر مول است می‌توان نتیجه‌گیری کرد که فرآیند جذب فیزیکی نیز در جذب مؤثر است.
- بررسی مدل‌های سینتیک جذب نشان می‌دهد جذب CV توسط جاذب نانو کامپوزیتی با ضریب همبستگی بسیار نزدیک به هم از هر دو مدل شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. با

در نظر گرفتن پارامتر Q_e به دست آمده از این دو مدل که به ترتیب برابر با ۴۳ و ۵۳/۵ میلی گرم بر گرم به دست آمد و مقایسه آن با Q_e تجربی (برابر با ۴۶ میلی گرم بر گرم) می توان گفت Q_e به دست آمده از مدل سینتیک شبه مرتبه اول با Q_e تجربی اختلاف کمی داشته و بر این اساس فرآیند جذب CV توسط آئروژل نانو کامپوزیتی را در تبعیت بیش تر با مدل سینتیک شبه مرتبه اول قلمداد کرد. ضریب همبستگی محاسبه شده برای فرآیند جذب MO توسط جاذب نانو کامپوزیتی با مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب برابر با ۰/۹۹ و ۰/۹۵ به دست آمد. بر این اساس می توان گفت فرآیند جذب MO توسط جاذب نانو کامپوزیتی از مدل سینتیک مرتبه شبه اول پیروی می کند.

۵-۶- جمع بندی نتایج بررسی مکانیزم جذب دو آلاینده رنگی

- در آخرین مرحله در انجام پژوهش حاضر مکانیزم های جذب دخیل در فرآیند جذب هر دو ماده آلاینده CV و MO مورد بحث و بررسی قرار گرفت که به دو زیرگروه جذب فیزیکی و جذب شیمیایی تقسیم بندی گردید:

جذب فیزیکی: بر اساس اندازه گیری pH_{zpc} آئروژل نانو کامپوزیتی که برابر با ۳/۷۸ به دست آمد و مقایسه ی آن با pK_a مربوط به ترکیبات رنگی CV و MO مشخص گردید فرآیند جذب از طریق برقراری نیروهای جاذبه الکترواستاتیک که یک مکانیزم جذب فیزیکی به شمار می آید از جمله مهم ترین مکانیزم های دخیل در فرآیند جذب محسوب می شود. روند تغییرات صورت گرفته در میزان جذب CV و MO با تغییر در میزان pH نشان دهنده حضور پررنگ نیروهای جاذبه الکترواستاتیک در فرآیند جذب است. با توجه به اینکه در فرآیند جذب MO با ورود به محدوده جاذبه الکترواستاتیک افزایش درصد جذب بیش تری در مقایسه با فرآیند جذب CV شاهدیم بنابراین می توان گفت فرآیند جذب MO در مقایسه با CV بیشتر تحت تأثیر برقراری نیروهای جاذبه الکترواستاتیک است.

جذب شیمیایی: با بررسی نتایج آنالیز طیف FTIR برای نمونه‌های قبل و بعد از جذب رنگ مشخص گردید که فرآیند جذب هر دو آلاینده CV و MO تحت تأثیر مکانیزم‌های جذب شیمیایی نیز هستند. درصد بالای جذب در محدوده‌هایی از pH که نیروهای دافعه الکترواستاتیک وجود دارد را می‌توان دلیل دیگری بر مشارکت مکانیزم‌های جذب شیمیایی طی فرآیند جذب برشمرد. برقراری پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح جاذب با نیتروژن و حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار هر دو ماده رنگی CV و MO را می‌توان یکی از مکانیزم‌های جذب شیمیایی شرکت‌کننده در فرآیند جذب در نظر گرفت. برقراری پیوندهای $\pi-\pi$ بین حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار جاذب و ماده جذب‌شونده نیز از دیگر مکانیزم‌های جذب شیمیایی حاضر در فرآیند جذب محسوب می‌شود.

به طور کلی فرآیند جذب CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO از طریق مکانیزم‌های جذب فیزیکی و شیمیایی متنوعی انجام می‌شود که در مجموع درصد جذب و جداسازی بالایی را به همراه دارد. جذب از طریق برقراری نیروهای الکترواستاتیک به‌عنوان یک مکانیزم جذب فیزیکی، به همراه جذب از طریق ایجاد پیوندهای هیدروژنی و پیوندهای $\pi-\pi$ که در زمره مکانیزم‌های جذب شیمیایی قرار می‌گیرند را می‌توان به‌عنوان مهم‌ترین مکانیزم‌های جذب دخیل در فرآیند جذب آلاینده‌های رنگی CV و MO توسط آئروژل نانو کامپوزیتی سلولز/RGO در نظر گرفت.

۷-۵ پیشنهادها

- نظر به عمق‌بخشی به پژوهش حاضر و گسترش مطالعات پیرامون آن در ادامه پیشنهادهایی مطرح می‌گردد که می‌تواند ادامه مسیر تحقیق حاضر را نشان داده و به تکمیل روند مطالعاتی آن کمک کند.
- بررسی امکان ساخت انواع دیگر آئروژل‌ها با استفاده از روش نوین پیشنهادی در تحقیق حاضر.
 - استفاده از انواع دیگر نانو ذرات در ساختار آئروژل نانو کامپوزیتی.

- بررسی امکان جذب آلاینده‌های محلول و غیر محلول توسط آئروژل‌های ساخته شده در یک سیستم پیوسته.
- بررسی امکان جذب انواع دیگر آلاینده‌های محلول نظیر فلزات سنگین، آنتی‌بیوتیک‌ها و ...
- استفاده از سایر ترکیبات شیمیایی به‌عنوان عامل تخلخل ساز به‌جای نفتالین و مقایسه ویژگی‌های ساختاری آئروژل ساخته شده با نتایج پژوهش حاضر.
- بررسی دیگر کاربردهای آئروژل‌های ساخته شده نظیر کاربرد در آبرازن‌ها.
- بررسی امکان حذف انواع آلاینده‌های محلول با استفاده از روش‌هایی نظیر روش فوتوکاتالیستی با بکارگیری نانو ذرات مناسب در ساختار آئروژل.

1. Kistler S. (1932) "Coherent expanded-aerogels". *J. Phys. Chem.*, 36, pp 52.
2. Du A., Zhou B., Zhang Z. and Shen J. (2013) "A special material or a new state of matter: a review and reconsideration of the aerogel". *Materials*, 6, pp 941.
3. Zuo L., Zhang Y., Zhang L., Miao Y.-E., Fan W., and Liu T. (2015) "Polymer/carbon-based hybrid aerogels: preparation, properties and applications". *Materials*, 8, pp 6806.
4. Dorcheh A. S., and Abbasi M. (2008) "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization". *J. Mater. Process. Technol.*, 199, pp 10.
5. Maleki H. (2016) "Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: a review". *Chem. Eng.*, 300, pp 98.
6. Wu Z. Y., Li C., Liang H. W., Chen J. F., and Yu S. H. (2013) "Ultralight, flexible, and fire- resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose". *Angew. Chem.*, 125, pp 2997.
7. Matias T., Varino C., de Sousa H. C., Braga M. E., Portugal A., Coelho J. F., and Durães L. (2016) "Novel flexible, hybrid aerogels with vinyl-and methyltrimethoxysilane in the underlying silica structure". *J. Mater. Sci.*, 51, pp 6781.
8. Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., and Youngblood J. (2011) "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites". *Chem. Soc. Rev.*, 40, pp 3941.
9. Jedvert K., and Heinze T. (2017) "Cellulose modification and shaping—a review". *J. Polym. Eng.*, 37, pp 845.
10. Granström M. (2009) "**Cellulose derivatives: synthesis, properties and applications**", Helsinki University Printing House, Helsinki, pp.11.
11. Han S., Sun Q., Zheng H., Li J., and Jin C. (2016) "Green and facile fabrication of carbon aerogels from cellulose-based waste newspaper for solving organic pollution". *Carbohydr. Polym.*, 136, pp 95.
12. Pierre A. C., and Pajonk G. M. (2002) "Chemistry of aerogels and their applications". *Chem. Rev.*, 102, pp 4243.
13. Bondavalli P. (2017) **Graphene and Related Nanomaterials: Properties and Applications**, Elsevier
14. Meng Y., Young T. M., Liu P., Contescu C. I., Huang B., and Wang S. (2015) "Ultralight carbon aerogel from nanocellulose as a highly selective oil absorption material". *Cellulose.*, 22, pp 435.
15. Baetens R., Jelle B. P., and Gustavsen A. (2011) "Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review". *Energy Build.*, 43, pp 761.
16. Ulker Z., and Erkey C. (2014) "An emerging platform for drug delivery: Aerogel based systems". *J. Controlled Release.*, 177, pp 51.
17. Zhuo H., Hu Y., Chen Z., and Zhong L. (2019) "Cellulose carbon aerogel/PPy composites for high-performance supercapacitor". *Carbohydr. Polym.*, 215, pp 322.

18. Aegerter M. A., Leventis N., and Koebel M. M. (2011) "**Aerogels handbook**", Springer Science & Business Media
19. Wang Y., Wang J., Du B., Wang Y., Xiong Y., Yang Y., and Zhang X. (2018) "Synthesis of hierarchically porous perovskite-carbon aerogel composite catalysts for the rapid degradation of fuchsin basic under microwave irradiation and an insight into probable catalytic mechanism". **Appl. Surf. Sci.**, 439, pp 475.
20. Maleki H., and Hüsing N. (2018) "Current status, opportunities and challenges in catalytic and photocatalytic applications of aerogels: Environmental protection aspects". **Appl. Catal., B**, 221, pp 530.
21. Gurav J. L., Jung I.-K., Park H.-H., Kang E. S., and Nadargi D. Y. (2010) "Silica aerogel: synthesis and applications". **J. Nanomater.**, 2010, pp 23.
22. Zhang X., Liu P., Duan Y., Jiang M., and Zhang J. (2017) "Graphene/cellulose nanocrystals hybrid aerogel with tunable mechanical strength and hydrophilicity fabricated by ambient pressure drying technique". **RSC Adv.**, 7, pp 16467.
23. Gunes H., Özbakir Y., Barim S. B., Yousefzadeh H., Bozbag S. E., and Erkey C. (2020) "A Remarkable Class of Nanocomposites: Aerogel Supported Bimetallic Nanoparticles". **Front. Mater.**, 7, pp 18.
24. Lu Q., Zhang Y., Hu H., Wang W., Huang Z., Chen D., Yang M., and Liang J. J. N. (2019) "In situ synthesis of a stable Fe₃O₄@ cellulose nanocomposite for efficient catalytic degradation of methylene blue". **nanomaterials.**, 9, pp 275.
25. Huangfu Y., Liang C., Han Y., Qiu H., Song P., Wang L., Kong J., Gu J. J. C. S., and Technology. (2019) "Fabrication and investigation on the Fe₃O₄/thermally annealed graphene aerogel/epoxy electromagnetic interference shielding nanocomposites" **Compos. Sci. Technol.**, 169, pp 70.
26. Kauling A. P., Seefeldt A. T., Pisoni D. P., Pradeep R. C., Bentini R., Oliveira R. V., Novoselov K. S., and Castro Neto A. H. (2018) "The worldwide graphene flake production". **Adv. Mater.**, 30, pp 1803784.
27. Jiang X., Xiang X., Peng S., and Hou L. J. C. (2019) "Facile preparation of nitrogen-doped activated mesoporous carbon aerogel from chitosan for methyl orange adsorption from aqueous solution". **Cellulose.**, 26, pp 4515.
28. Kausar A., Iqbal M., Javed A., Aftab K., Bhatti H. N., and Nouren S. (2018) "Dyes adsorption using clay and modified clay: A review". **J. Mol. Liq.**, 256, pp 395.
29. Salleh M. A. M., Mahmoud D. K., Karim W. A. W. A., and Idris A. (2011) "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review". **Desalination.**, 280, pp 1.
30. Foley J. A., DeFries R., Asner G. P., Barford C., Bonan G., Carpenter S. R., Chapin F. S., Coe M. T., Daily G. C., and Gibbs H. K. (2005) "Global consequences of land use". **science.**, 309, pp 570.
31. Liu Q., Chen J., Mei T., He X., Zhong W., Liu K., Wang W., Wang Y., Li M., and Wang D. (2018) "A facile route to the production of polymeric nanofibrous aerogels for environmentally sustainable applications". **J. Mater. Chem. A**, 6, pp 3692.
32. Liu J., Ge X., Ye X., Wang G., Zhang H., Zhou H., Zhang Y., and Zhao H.

- (2016) "3D graphene/ δ -MnO₂ aerogels for highly efficient and reversible removal of heavy metal ions". *J. Mater. Chem. A*, 4, pp 1970.
33. Yao Q., Fan B., Xiong Y., Jin C., Sun Q., and Sheng C. (2017) "3D assembly based on 2D structure of cellulose nanofibril/graphene oxide hybrid aerogel for adsorptive removal of antibiotics in water". *Sci. Rep.*, 7, pp 45914.
 34. Jiang F., Dinh D. M., and Hsieh Y.-L. (2017) "Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels". *Carbohydr. Polym.*, 173, pp 286.
 35. Zhou L., and Xu Z. (2019) "Ultralight, highly compressible, hydrophobic and anisotropic lamellar carbon aerogels from graphene/polyvinyl alcohol/cellulose nanofiber aerogel as oil removing absorbents". *J. Hazard. Mater.*, pp 121804.
 36. Alemán J., Chadwick A. V., He J., Hess M., Horie K., Jones R. G., Kratochvíl P., Meisel I., Mita I., and Moad G. (2007) "Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007)". *Pure Appl. Chem.*, 79, pp 1801.
 37. Tamon H., Ishizaka H., Mikami M., and Okazaki M. (1997) "Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde". *Carbon.*, 35, pp 791.
 38. Chen H.-B., Liu B., Huang W., Wang J.-S., Zeng G., Wu W.-H., and Schiraldi D. A. (2014) "Fabrication and properties of irradiation-cross-linked poly (vinyl alcohol)/clay aerogel composites". *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 6, pp 16227.
 39. Meador M. A. B., McMillon E., Sandberg A., Barrios E., Wilmoth N. G., Mueller C. H., and Miranda F. I. A. (2014) "Dielectric and other properties of polyimide aerogels containing fluorinated blocks". *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 6, pp 6062.
 40. Leventis N., Sadekar A., Chandrasekaran N., and Sotiriou-Leventis C. (2010) "Click synthesis of monolithic silicon carbide aerogels from polyacrylonitrile-coated 3D silica networks". *Chem. Mater.*, 22, pp 2790.
 41. Yokogawa H., and Yokoyama M. (1995) "Hydrophobic silica aerogels". *J Non-Cryst Solids.*, 186, pp 23.
 42. Schwertfeger F., Glaubitt W., and Schubert U. (1992) "Hydrophobic aerogels from Si (OMe)₄/MeSi (OMe)₃ mixtures". *J Non-Cryst Solids.*, 145, pp 85.
 43. Aliev A. E., Oh J., Kozlov M. E., Kuznetsov A. A., Fang S., Fonseca A. F., Ovalle R., Lima M. D., Haque M. H., and Gartstein Y. N. (2009) "Giant-stroke, superelastic carbon nanotube aerogel muscles". *science.*, 323, pp 1575.
 44. Worsley M. A., Pauzauskie P. J., Olson T. Y., Biener J., Satcher Jr J. H., and Baumann T. F. (2010) "Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity". *J. Am. Chem. Soc.*, 132, pp 14067.
 45. Hu X., Littrel K., Ji S., Pickles D., and Risen Jr W. (2001) "Characterization of silica-polymer aerogel composites by small-angle neutron scattering and transmission electron microscopy". *J Non-Cryst Solids.*, 288, pp 184.
 46. Wan W., Zhang R., Ma M., and Zhou Y. (2018) "Monolithic aerogel photocatalysts: a review". *J. Mater. Chem. A.*, 6, pp 754.

47. Gash A. E., Tillotson T. M., Satcher Jr J. H., Poco J. F., Hrubesh L. W., and Simpson R. L. (2001) "Use of epoxides in the sol– gel synthesis of porous iron (III) oxide monoliths from Fe (III) salts". **Chem. Mater.**, 13, pp 999.
48. Cao F., Ren L., and Li X. (2015) "Synthesis of high strength monolithic alumina aerogels at ambient pressure". **RSC Adv.**, 5, pp 18025.
49. Pekala R. (1989) "Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde". **J. Mater. Sci.**, 24, pp 3221.
50. Kim S. J., and Jana S. C. (2017) "Effects of skin layers on air permeability in macroporous polymer aerogels". **Polymer.**, 126, pp 432.
51. Tang W. J., Fernandez J. G., Sohn J. J., and Amemiya C. T. (2015) "Chitin is endogenously produced in vertebrates". **Curr. Biol.**, 25, pp 897.
52. Smirnova I., and Gurikov P. (2018) "Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities". **J Supercrit Fluids.**, 134, pp 228.
53. Sun H., Xu Z., and Gao C. (2013) "Multifunctional, ultra- flyweight, synergistically assembled carbon aerogels". **Adv. Mater.**, 25, pp 2554.
54. Sun W., Du A., Gao G., Shen J., and Wu G. (2017) "Graphene-templated carbon aerogels combining with ultra-high electrical conductivity and ultra-low thermal conductivity". **Microporous Mesoporous Mater.**, 253, pp 71.
55. Reim M., Reichenauer G., Körner W., Manara J., Arduini-Schuster M., Korder S., Beck A., and Fricke J. (2004) "Silica-aerogel granulate–Structural, optical and thermal properties". **J Non-Cryst Solids.**, 350, pp 358.
56. Fu Y., Wang G., Ming X., Liu X., Hou B., Mei T., Li J., Wang J., and Wang X. (2018) "Oxygen plasma treated graphene aerogel as a solar absorber for rapid and efficient solar steam generation". **Carbon.**, 130, pp 250.
57. Higgins M., Rahmaan A. S., Devarapalli R. R., Shelke M. V., and Jha N. (2018) "Carbon fabric based solar steam generation for waste water treatment". **Sol. Energy.**, 159, pp 800.
58. Sun Y., Wilson R., and Wu Y. (2018) "A Review of Transparent Insulation Material (TIM) for building energy saving and daylight comfort". **Appl. Energy.**, 226, pp 713.
59. Maleki H., Durães L., García-González C. A., del Gaudio P., Portugal A., and Mahmoudi M. (2016) "Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges". **Adv. Colloid Interface Sci.**, 236, pp 1.
60. Lee Y. J., Kim G.-P., Bang Y., Yi J., Seo J. G., and Song I. K. (2014) "Activated carbon aerogel containing graphene as electrode material for supercapacitor". **Mater. Res. Bull.**, 50, pp 240.
61. Tsou P. (1995) "Silica aerogel captures cosmic dust intact". **J Non-Cryst Solids.**, 186, pp 415.
62. Cheng H., Gu B., Pennefather M. P., Nguyen T. X., Phan-Thien N., and Duong H. M. (2017) "Cotton aerogels and cotton-cellulose aerogels from environmental waste for oil spillage cleanup". **Mater. Des.**, 130, pp 452.
63. Yapo J. A., Ello A., Serge e., and Trokourey A. (2013) "N-doped carbon aerogels for carbon dioxide (CO₂) capture". **Afr. J. Pure Appl. Chem.**, 7, pp 61.

64. Fairén-Jiménez D., Carrasco-Marín F., and Moreno-Castilla C. (2007) "Adsorption of benzene, toluene, and xylenes on monolithic carbon aerogels from dry air flows". *Langmuir*, 23, pp 10095.
65. Luo G., Wang Y., Gao L., Zhang D., and Lin T. (2018) "Graphene bonded carbon nanofiber aerogels with high capacitive deionization capability". *Electrochim. Acta*, 260, pp 656.
66. Xu X., Pan L., Liu Y., Lu T., Sun Z., and Chua D. H. (2015) "Facile synthesis of novel graphene sponge for high performance capacitive deionization". *Sci. Rep.*, 5, pp 8458.
67. Fu Y., Wang G., Mei T., Li J., Wang J., and Wang X. (2017) "Accessible graphene aerogel for efficiently harvesting solar energy". *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, pp 4665.
68. Tripathi A., Parsons G. N., Rojas O. J., and Khan S. A. (2017) "Featherlight, mechanically robust cellulose ester aerogels for environmental remediation". *ACS Omega*, 2, pp 4297.
69. Cengel Y. A., Turner R. H., Cimbala J. M., and Kanoglu M. (2008) **"Fundamentals of thermal-fluid sciences"**, McGraw-Hill New York.
70. Tewari P. H., Hunt A. J., and Lofftus K. D. (1985) "Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels". *Mater. Lett.*, 3, pp 363.
71. Tripathi A., Parsons G. N., Khan S. A., and Rojas O. J. (2018) "Synthesis of organic aerogels with tailorable morphology and strength by controlled solvent swelling following Hansen solubility". *Sci. Rep.*, 8, pp 2106.
72. Markevicius G., Ladj R., Niemeyer P., Budtova T., and Rigacci A. (2017) "Ambient-dried thermal superinsulating monolithic silica-based aerogels with short cellulosic fibers". *J. Mater. Sci.*, 52, pp 2210.
73. Li L., Li B., Sun H., and Zhang J. (2017) "Compressible and conductive carbon aerogels from waste paper with exceptional performance for oil/water separation". *J. Mater. Chem. A*, 5, pp 14858.
74. Jin H., Nishiyama Y., Wada M., and Kuga S. (2004) "Nanofibrillar cellulose aerogels". *Colloids Surf., A*, 240, pp 63.
75. Hoepfner S., Ratke L., and Milow B. (2008) "Synthesis and characterisation of nanofibrillar cellulose aerogels". *Cellulose*, 15, pp 121.
76. Cai J., Kimura S., Wada M., Kuga S., and Zhang L. (2008) "Cellulose aerogels from aqueous alkali hydroxide-urea solution". *ChemSusChem*, 1, pp 149.
77. Cai J., Zhang L., Zhou J., Qi H., Chen H., Kondo T., Chen X., and Chu B. (2007) "Multifilament fibers based on dissolution of cellulose in NaOH/urea aqueous solution: structure and properties". *Adv. Mater.*, 19, pp 821.
78. Cai J., and Zhang L. (2006) "Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution". *Biomacromolecules*, 7, pp 183.
79. Pääkkö M., Vapaavuori J., Silvennoinen R., Kosonen H., Ankerfors M., Lindström T., Berglund L. A., and Ikkala O. (2008) "Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities". *Soft Matter*, 4, pp 2492.
80. Heath L., and Thielemans W. (2010) "Cellulose nanowhisker aerogels". *Green Chem.*, 12, pp 1448.

81. Simón-Herrero C., Romero A., Valverde J. L., and Sánchez-Silva L. (2018) "Hydroxyethyl cellulose/alumina-based aerogels as lightweight insulating materials with high mechanical strength". *J. Mater. Sci.*, 53, pp 1556.
82. Ho M., and Lau A.-T. (2015) "**Amorphous carbon nanocomposites**". in *Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites*, Elsevier.
83. Hanzawa Y., Kaneko K., Pekala R., and Dresselhaus M. (1996) "Activated carbon aerogels". *Langmuir.*, 12, pp 6167.
84. Pauzaskie P. J., Crowhurst J. C., Worsley M. A., Laurence T. A., Kilcoyne A. D., Wang Y., Willey T. M., Visbeck K. S., Fakra S. C., and Evans W. J. (2011) "Synthesis and characterization of a nanocrystalline diamond aerogel". *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108, pp 8550.
85. Wu Z.-Y., Li C., Liang H.-W., Zhang Y.-N., Wang X., Chen J.-F., and Yu S.-H. (2014) "Carbon nanofiber aerogels for emergent cleanup of oil spillage and chemical leakage under harsh conditions". *Sci. Rep.*, 4, pp 4079.
86. Wang Y., Zhu L., Zhu F., You L., Shen X., and Li S. (2017) "Removal of organic solvents/oils using carbon aerogels derived from waste durian shell". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 78, pp 351.
87. Bryning M. B., Milkie D. E., Islam M. F., Hough L. A., Kikkawa J. M., and Yodh A. G. (2007) "Carbon nanotube aerogels". *Adv. Mater.*, 19, pp 661.
88. Zou J., Liu J., Karakoti A. S., Kumar A., Joung D., Li Q., Khondaker S. I., Seal S., and Zhai L. (2010) "Ultralight multiwalled carbon nanotube aerogel". *ACS nano.*, 4, pp 7293.
89. Hosseini H., Kokabi M., and Mousavi S. M. (2018) "Conductive bacterial cellulose/multiwall carbon nanotubes nanocomposite aerogel as a potentially flexible lightweight strain sensor". *Carbohydr. Polym.*, 201, pp 228.
90. Wang C., Yang S., Ma Q., Jia X., and Ma P.-C. (2017) "Preparation of carbon nanotubes/graphene hybrid aerogel and its application for the adsorption of organic compounds". *Carbon.*, 118, pp 765.
91. Kwok Y., Tsang A. C., Wang Y., and Leung D. Y. (2017) "Ultra-fine Pt nanoparticles on graphene aerogel as a porous electrode with high stability for microfluidic methanol fuel cell". *J. Power Sources.*, 349, pp 75.
92. Wang Y., Jin Y., Zhao C., Pan E., and Jia M. (2018) "Fe₃O₄ nanoparticle/graphene aerogel composite with enhanced lithium storage performance". *Appl. Surf. Sci.*, 458, pp 1035.
93. Zu G., Shen J., Zou L., Wang F., Wang X., Zhang Y., and Yao X. (2016) "Nanocellulose-derived highly porous carbon aerogels for supercapacitors". *Carbon.*, 99, pp 203.
94. Keshipour S., and Khezerloo M. (2017) "Gold nanoparticles supported on cellulose aerogel as a new efficient catalyst for epoxidation of styrene". *J. Iran. Chem. Soc.*, 14, pp 1107.
95. Katsnelson M. I. (2007) "Graphene: carbon in two dimensions". *Mater. Today.*, 10, pp 20.
96. Alazmi A., Rasul S., Patole S. P., and Costa P. M. (2016) "Comparative study of synthesis and reduction methods for graphene oxide". *Polyhedron.*, 116, pp 153.

97. Fernández-Merino M. J., Guardia L., Paredes J., Villar-Rodil S., Solís-Fernández P., Martínez-Alonso A., and Tascón J. (2010) "Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions". *J Phys Chem C.*, 114, pp 6426.
98. Wang X., Liu B., Lu Q., and Qu Q. (2014) "Graphene-based materials: fabrication and application for adsorption in analytical chemistry". *J. Chromatogr. A.*, 1362, pp 1.
99. Karaolia P., Michael-Kordatou I., Hapeshi E., Drosou C., Bertakis Y., Christofilos D., Armatas G. S., Sygellou L., Schwartz T., and Xekoukoulotakis N. P. (2018) "Removal of antibiotics, antibiotic-resistant bacteria and their associated genes by graphene-based TiO₂ composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters". *Appl. Catal., B.*, 224, pp 810.
100. Feng B., Xu X., Xu W., Zhou G., Hu J., Wang Y., and Bao Z. (2015) "Self-assembled 3D ACF-rGO-TiO₂ composite as efficient and recyclable spongy adsorbent for organic dye removal". *Mater. Des.*, 83, pp 522.
101. Shahzad A., Miran W., Rasool K., Nawaz M., Jang J., Lim S.-R., and Lee D. S. (2017) "Heavy metals removal by EDTA-functionalized chitosan graphene oxide nanocomposites". *RSC Adv.*, 7, pp 9764.
102. Wang J., and Ellsworth M. (2009) "Graphene aerogels". *ECS Trans.*, 19, pp 241.
103. Zhang X., Sui Z., Xu B., Yue S., Luo Y., Zhan W., and Liu B. (2011) "Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources". *J. Mater. Chem.*, 21, pp 6494.
104. Wan W., Yu S., Dong F., Zhang Q., and Zhou Y. (2016) "Efficient C 3 N 4/graphene oxide macroscopic aerogel visible-light photocatalyst". *J. Mater. Chem. A.*, 4, pp 7823.
105. Fan Y., Ma W., Han D., Gan S., Dong X., and Niu L. (2015) "Convenient recycling of 3D AgX/graphene aerogels (X= Br, Cl) for efficient photocatalytic degradation of water pollutants". *Adv. Mater.*, 27, pp 3767.
106. Jiang F., and Hsieh Y.-L. (2017) "Cellulose nanofibril aerogels: synergistic improvement of hydrophobicity, strength, and thermal stability via cross-linking with diisocyanate". *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 9, pp 2825.
107. Song J., Chen C., Yang Z., Kuang Y., Li T., Li Y., Huang H., Kierzewski I., Liu B., and He S. (2017) "Highly compressible, anisotropic aerogel with aligned cellulose nanofibers". *ACS nano.*, 12, pp 140.
108. Motahari S., Nodeh M., and Maghsoudi K. (2016) "Absorption of heavy metals using resorcinol formaldehyde aerogel modified with amine groups". *Desalin. Water Treat.*, 57, pp 16886.
109. Yu M., Han Y., Li J., and Wang L. (2018) "Magnetic N-doped carbon aerogel from sodium carboxymethyl cellulose/collagen composite aerogel for dye adsorption and electrochemical supercapacitor". *Int. J. Biol. Macromol.*, 115, pp 185.
110. Jiang X., Xiang X., Peng S., and Hou L. (2019) "Facile preparation of nitrogen-doped activated mesoporous carbon aerogel from chitosan for methyl orange adsorption from aqueous solution". *Cellulose.*, 26, pp 4515.

111. Gürses A., Açıkıldız M., Güneş K. and Gürses M. S. (2016) "**Dyes and Pigments**", Springer International Publishing
112. Sekar N. (2011) "**Acid dyes in Handbook of Textile and Industrial Dyeing**", Elsevier. pp 486
113. Chattopadhyay D. (2011) "**Azoic dyeing in Handbook of Textile and Industrial Dyeing**", Elsevier. pp 604
114. Singh K., and Arora S. (2011) "Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies". **Crit Rev Env Sci Tec.**, 41, pp 807.
115. Clark M. (2011) "**Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes**", Elsevier
116. SANTHI¹ P., and Moses J. J. (2008) "A study of Vat dyeing on cotton fabric assisted by zinc as reducing agent". **Orient. J. Chem.**, 24, pp 213.
117. Küçükosmanoğlu M., Gezici O., and Ayar A. (2006) "The adsorption behaviors of methylene blue and methyl orange in a diaminoethane sporopollenin-mediated column system". **Sep. Purif. Technol.**, 52, pp 280.
118. Huang Y., Li S., Yu S., Lyu S., Liu G., and Cao D. (2018) "Robust alginate aerogel absorbents for removal of heavy metal and organic pollutant". **J. Biobased Mater. Bioenergy.**, 12, pp 425.
119. Mittal A., Malviya A., Kaur D., Mittal J., and Kurup L. (2007) "Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials". **J. Hazard. Mater.**, 148, pp 229.
120. Liu A., Xia Z., Zhou W., and Huang S. (2017) "Well-dispersed hematite nanoparticles decorating graphene nanosheets: Characterization and performance for methyl orange removal". **J. Environ. Chem. Eng.**, 5, pp 6039.
121. Shanmugam S., Ulaganathan P., Sivasubramanian S., Esakkimuthu S., Krishnaswamy S., and Subramaniam S. (2017) "Trichoderma asperellum laccase mediated crystal violet degradation–Optimization of experimental conditions and characterization". **J. Environ. Chem. Eng.**, 5, pp 222.
122. Ahmad R. (2009) "Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP)". **J. Hazard. Mater.**, 171, pp 767.
123. Adak A., Bandyopadhyay M., and Pal A. (2005) "Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina". **Sep. Purif. Technol.**, 44, pp 139.
124. Chakraborty S., Chowdhury S., and Saha P. D. (2011) "Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk". **Carbohydr. Polym.**, 86, pp 1533.
125. Monash P., and Pugazhenth G. (2009) "Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature". **Adsorption.**, 15, pp 390.
126. Xie K., Zhao W., and He X. (2011) "Adsorption properties of nano-cellulose hybrid containing polyhedral oligomeric silsesquioxane and removal of reactive dyes from aqueous solution". **Carbohydr. Polym.**, 83, pp 1516.

127. Sulak M., Demirbas E., and Kobya M. (2007) "Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran". *Bioresour. Technol.*, 98, pp 2590.
128. Afroze S., and Sen T. K. (2018) "A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents". *Water Air Soil Pollut.*, 229, pp 225.
129. Katheresan V., Kansedo J., and Lau S. Y. (2018) "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review". *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, pp 4676.
130. Chen L., Li Y., Du Q., Wang Z., Xia Y., Yedinak E., Lou J., and Ci L. (2017) "High performance agar/graphene oxide composite aerogel for methylene blue removal". *Carbohydr. Polym.*, 155, pp 345.
131. Wang Y., Li Y., Zhang X., and Zheng H. (2020) "Removal of Methylene Blue from Water by Copper Alginate/Activated Carbon Aerogel: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies". *J. Polym. Environ.*, 28, pp 200.
132. Ren F., Li Z., Tan W.-Z., Liu X.-H., Sun Z.-F., Ren P.-G., and Yan D.-X. (2018) "Facile preparation of 3D regenerated cellulose/graphene oxide composite aerogel with high-efficiency adsorption towards methylene blue". *J. Colloid Interface Sci.*, 532, pp 58.
133. Zhang Y., Li K., and Liao J. (2020) "Facile synthesis of reduced-graphene-oxide/rare-earth-metal-oxide aerogels as a highly efficient adsorbent for Rhodamine-B". *Appl. Surf. Sci.*, 504, pp 144377.
134. Yu Z., Hu C., Dichiara A. B., Jiang W., and Gu J. (2020) "Cellulose Nanofibril/Carbon Nanomaterial Hybrid Aerogels for Adsorption Removal of Cationic and Anionic Organic Dyes". *Nanomaterials.*, 10, pp 169.
135. Yang Q., Lu R., Ren S., Chen C., Chen Z., and Yang X. (2018) "Three dimensional reduced graphene oxide/ZIF-67 aerogel: effective removal cationic and anionic dyes from water". *Chem. Eng.*, 348, pp 202.
136. Inyinbor A., Adekola F., and Olatunji G. A. (2016) "Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp". *Water Resour. Ind.*, 15, pp 14.
137. Gimbert F., Morin-Crini N., Renault F., Badot P.-M., and Crini G. (2008) "Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis". *J. Hazard. Mater.*, 157, pp 34.
138. Chakravarty P., Sarma N. S., and Sarma H. (2010) "Biosorption of cadmium (II) from aqueous solution using heartwood powder of *Areca catechu*". *Chem. Eng.*, 162, pp 949.
139. Ding Y., Jing D., Gong H., Zhou L., and Yang X. (2012) "Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw". *Bioresour. Technol.*, 114, pp 20.
140. Dada A., Olalekan A., Olatunya A., and Dada O. (2012) "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk". *J. Appl. Chem.*, 3, pp 38.
141. Dehghani M. H., Ghadermazi M., Bhatnagar A., Sadighara P., Jahed-Khaniki

- G., Heibati B., and McKay G. (2016) "Adsorptive removal of endocrine disrupting bisphenol A from aqueous solution using chitosan". *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, pp 2647.
142. Ebrahimi A., Ehteshami M., and Dahrazma B. (2016) "Biosorption of Cd (II) from aqueous solutions using Crataegus oxyacantha stone and Punica granatum seed". *Desalin. Water Treat.*, 57, pp 9354.
 143. Mohammadi M., Safari M., Ghasemi M., Daryasafar A., and Sedighi M. (2019) "Asphaltene adsorption using green nanocomposites: Experimental study and adaptive neuro-fuzzy interference system modeling". *J Petrol Sci Eng.*, 177, pp 1103.
 144. Worch E. (2012) "Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling", Walter de Gruyter.
 145. Qiu H., Lv L., Pan B.-c., Zhang Q.-j., Zhang W.-m., and Zhang Q.-x. (2009) "Critical review in adsorption kinetic models". *J. Zhejiang Univ. Sci.*, 10, pp 716.
 146. Tan K., and Hameed B. (2017) "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 74, pp 25.
 147. Shabnam N., Ahn Y., Maksachev A., Lee J. H., Huang C.-P., and Kim H. (2019) "Application of red-mud based ceramic media for phosphate uptake from water and evaluation of their effects on growth of Iris latifolia seedling". *Sci. Total Environ.*, 688, pp 724.
 148. Gupta V. K., Agarwal S., Ahmad R., Mirza A., and Mittal J. (2020) "Sequestration of toxic congo red dye from aqueous solution using ecofriendly guar gum/activated carbon nanocomposite". *Int. J. Biol. Macromol.*
 149. Sharma S., Deng Y. J. I., and Research E. C. (2016) "Dual mechanism of dry strength improvement of cellulose nanofibril films by polyamide-epichlorohydrin resin cross-linking". *Sci. Rep.*, 55, pp 11467.
 150. Zhang F., Ren H., Dou J., Tong G., and Deng Y. J. S. r. (2017) "Cellulose nanofibril based-aerogel microreactors: a high efficiency and easy recoverable W/O/W membrane separation system". *Sci. Rep.*, 7, pp 1.
 151. de Terris T., Andreau O., Peyre P., Adamski F., Koutiri I., Gorny C., and Dupuy C. J. A. M. (2019) "Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of Selective Laser Melted metallic parts". *Addit. Manuf.*, 28, pp 802.
 152. Lazzari L. K., Zampieri V. B., Zanini M., Zattera A. J., and Baldasso C. J. C. *Cellulose.*, 24, pp 3421.
 153. Broda M., Mazela B., and Radka K. J. J. o. C. H. (2019) "Methyltrimethoxysilane as a stabilising agent for archaeological waterlogged wood differing in the degree of degradation". *J. Cult. Heritage.*, 35, pp 129.
 154. Li Y., Liu X., Cai W., Cao Y., Sun Y., and Tan F. (2018) "Preparation of corn straw based spongy aerogel for spillage oil capture". *Korean J. Chem. Eng.*, 35, pp 1119.
 155. Yang X., Fei B., Ma J., Liu X., Yang S., Tian G., and Jiang Z. (2018) "Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogels by pyrolysis of regenerated bamboo

- cellulose aerogels as supercapacitor electrodes". *Carbohydr. Polym.*, 180, pp 385.
156. Romanos J., Barakat F., and Dargham S. A. J. M. T. P. (2018) "Nanoporous Graphene Monolith for Hydrogen Storage". *Mater. Today: Proc.*, 5, pp 17478.
 157. Ghorbani M., Shams A., Seyedin O., Lahoori N. A. J. E. S., and Research P. (2018) "Magnetic ethylene diamine-functionalized graphene oxide as novel sorbent for removal of lead and cadmium ions from wastewater samples". *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25, pp 5655.
 158. Zhang X., Liu P., Duan Y., Jiang M., and Zhang J. J. R. a. (2017) "Graphene/cellulose nanocrystals hybrid aerogel with tunable mechanical strength and hydrophilicity fabricated by ambient pressure drying technique". *RSC Adv.*, 7, pp 16467.
 159. Yousefi N., Wong K. K., Hosseini Z., Sørensen H. O., Bruns S., Zheng Y., and Tufenkji N. J. N. (2018) "Hierarchically porous, ultra-strong reduced graphene oxide-cellulose nanocrystal sponges for exceptional adsorption of water contaminants". *Nanoscale.*, 10, pp 7171.
 160. Fathy M., Gomaa A., Taher F. A., El-Fass M. M., and Kashyout A. E.-H. B. J. J. o. m. s. (2016) "Optimizing the preparation parameters of GO and rGO for large-scale production". *J. Mater. Sci.*, 51, pp 5664.
 161. Tang J., Song Y., Zhao F., Spinney S., da Silva Bernardes J., and Tam K. C. J. C. p. (2019) "Compressible cellulose nanofibril (CNF) based aerogels produced via a bio-inspired strategy for heavy metal ion and dye removal". *Carbohydr. Polym.*, 208, pp 404.
 162. Gemici B. T., Uzun Ozel H., Ozel H. B. J. S. S., and Technology. (2020) "Adsorption behaviors of crystal violet from aqueous solution using Anatolian black pine (*Pinus nigra* Arnold.): kinetic and equilibrium studies". *Sep. Sci. Technol.*, 55, pp 406.
 163. Derakhshani E., and Naghizadeh A. J. J. o. M. L. (2018) "Optimization of humic acid removal by adsorption onto bentonite and montmorillonite nanoparticles". *J. Mol. Liq.*, 259, pp 76.
 164. Stuart B. (2004) " *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*", Wiley.
 165. Tedesco C., and Brunelli M. (2017) " *X-ray Powder Diffraction*". Elsevier.
 166. Egerton R. (2011) " *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*", Springer US.
 167. Goldstein J. I., Newbury D. E., Michael J. R., Ritchie N. W., Scott J. H. J., and Joy D. C. (2017) " *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*", Springer.
 168. Naderi M. (2015) " *Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET)*". in *Progress in filtration and separation*, Elsevier, pp 585.
 169. Li Z., Shao L., Hu W., Zheng T., Lu L., Cao Y., and Chen Y. (2018) "Excellent reusable chitosan/cellulose aerogel as an oil and organic solvent absorbent". *Carbohydr. Polym.*, 191, pp 183.
 170. Dickhut R. M., Armstrong D. E., and Andren A. W. (1991) "The solubility of

- hydrophobic aromatic chemicals in organic solvent/water mixtures: Evaluation of four mixed solvent solubility estimation methods". *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, pp 881.
171. Ruckenstein E., and Shulgin I. (2005) "Solubility of drugs in aqueous solutions: Part 5. Thermodynamic consistency test for the solubility data". *Int. J. Pharm.*, 292, pp 87.
 172. Mukwevho N., Gusain R., Fosso-Kankeu E., Kumar N., Waanders F., Ray S. S. J. J. o. I., and Chemistry E. (2020) "Removal of naphthalene from simulated wastewater through adsorption-photodegradation by ZnO/Ag/GO nanocomposite". *J. Ind. Eng. Chem.*, 81, pp 393.
 173. Jiménez-Saelices C., Seantier B., Cathala B., and Grohens Y. (2017) "Spray freeze-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties". *Carbohydr. Polym.*, 157, pp 105.
 174. Jelle B. P. (2016) "Nano-based thermal insulation for energy-efficient buildings". in Start-Up Creation, Elsevier. pp 129
 175. Nguyen S. T., Feng J., Ng S. K., Wong J. P., Tan V. B., Duong H. M. J. C., Physicochemical S. A., and Aspects E. (2014) "Advanced thermal insulation and absorption properties of recycled cellulose aerogels". *Colloids Surf., A*, 445, pp 128.
 176. Yang J., Zhang E., Li X., Zhang Y., Qu J., and Yu Z.-Z. J. C. (2016) "Cellulose/graphene aerogel supported phase change composites with high thermal conductivity and good shape stability for thermal energy storage". *Carbon*, 98, pp 50.
 177. Gnanaseelan M., Chen Y., Luo J., Krause B., Pionteck J., Pötschke P., Qi H. J. C. S., and Technology. (2018) "Cellulose-carbon nanotube composite aerogels as novel thermoelectric materials". *Compos. Sci. Technol.*, 163, pp 133.
 178. Maleki H., Montes S., Hayati-Roodbari N., Putz F., and Huesing N. (2018) "Compressible, Thermally Insulating, and Fire Retardant Aerogels through Self-Assembling Silk Fibroin Biopolymers Inside a Silica Structure—An Approach towards 3D Printing of Aerogels". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, pp 22718.
 179. Gupta P., Singh B., Agrawal A. K., Maji P. K. J. M., and Design. (2018) "Low density and high strength nanofibrillated cellulose aerogel for thermal insulation application". *Mater. Des.*, 158, pp 224.
 180. Guo T., Chen R., Wu S., Zhang L., Yun S., Zhang J., Li Y., Li H., and Huang A. J. J. o. P. M. (2019) "Fast microwave dried mechanical robust melamine sponge/methyltrimethoxysilane-based silica aerogel composites with bendability and superhydrophobicity". *J. Porous Mater.*, 26, pp 1369.
 181. Lazzari L. K., Zampieri V. B., Neves R. M., Zanini M., Zattera A. J., and Baldasso C. J. C. (2019) "A study on adsorption isotherm and kinetics of petroleum by cellulose cryogels". *Cellulose*, 26, pp 1231.
 182. Feng J., Le D., Nguyen S. T., Nien V. T. C., Jewell D., Duong H. M. J. C., Physicochemical S. A., and Aspects E. (2016) "Silica cellulose hybrid aerogels for thermal and acoustic insulation applications". *Colloids Surf., A*, 506, pp 298.
 183. Huang H., Yu Y., Qing Y., Zhang X., Cui J., and Wang H. J. M. (2020) "Ultralight Industrial Bamboo Residue-Derived Holocellulose Thermal Insulation Aerogels with Hydrophobic and Fire Resistant Properties". *Materials*, 13, pp 477.

184. Wang S., Peng X., Zhong L., Tan J., Jing S., Cao X., Chen W., Liu C., and Sun R. J. J. o. M. C. A. (2015) "An ultralight, elastic, cost-effective, and highly recyclable superabsorbent from microfibrillated cellulose fibers for oil spillage cleanup". *J. Mater. Chem. A.*, 3, pp 8772.
185. Tripathi A., Parsons G. N., Rojas O. J., and Khan S. A. J. A. o. (2017) "Featherlight, mechanically robust cellulose ester aerogels for environmental remediation". *ACS Omega.*, 2, pp 4297.
186. Bajwa A., Balakrishnan M., Svensson G., and Batra V. S. (2016) "Removal of volatile organic compounds over bagasse ash derived activated carbons and monoliths". *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, pp 1561.
187. Basu P. (2018) "*Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*", Academic press
188. Kasprzak D., Krystkowiak E., Stępnia I., and Galiński M. J. E. P. J. (2019) "Dissolution of cellulose in novel carboxylate-based ionic liquids and dimethyl sulfoxide mixed solvents". *Eur. Polym. J.* 113, pp 89.
189. Wan C., Lu Y., Jiao Y., Jin C., Sun Q., and Li J. J. C. p. (2015) "Fabrication of hydrophobic, electrically conductive and flame-resistant carbon aerogels by pyrolysis of regenerated cellulose aerogels". *Carbohydr. Polym.*, 118, pp 115.
190. Macías-Almazán A., Lois-Correa J., Domínguez-Crespo M., López-Oyama A., Torres-Huerta A., Brachetti-Sibaja S., and Rodríguez-Salazar A. J. C. P. (2020) "Influence of operating conditions on proton conductivity of nanocellulose films using two agroindustrial wastes: Sugarcane bagasse and pinewood sawdust". *Carbohydr. Polym.*, pp 116171.
191. Gong X., Wang Y., Zeng H., Betti M., Chen L. J. A. S. C., and Engineering. (2019) "Highly porous, hydrophobic, and compressible cellulose nanocrystals/poly (vinyl alcohol) aerogels as recyclable absorbents for oil–water separation". *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7, pp 11118.
192. Jin C., Han S., Li J., and Sun Q. J. C. p. (2015) "Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for absorbents". *Carbohydr. Polym.*, 123, pp 150.
193. Wang Y., Zhu L., Zhu F., You L., Shen X., and Li S. J. J. o. t. T. I. o. C. E. (2017) "Removal of organic solvents/oils using carbon aerogels derived from waste durian shell". *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 78, pp 351.
194. Gong X., Wang Y., Zeng H., Betti M., and Chen L. (2019) "Highly porous, hydrophobic, and compressible cellulose nanocrystals/poly (vinyl alcohol) aerogels as recyclable absorbents for oil–water separation". *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7, pp 11118.
195. Kasprzak A., Zuchowska A., and Poplawska M. (2018) "Functionalization of graphene: does the organic chemistry matter?". *Beilstein J. Org. Chem.*, 14, pp 2018.
196. Manoratne C., Rosa S., and Kottegoda I. J. M. S. R. I. (2017) "XRD-HTA, UV visible, FTIR and SEM interpretation of reduced graphene oxide synthesized from high purity vein graphite". *Mat. Sci. Res. India.*, 14, pp 19.
197. Emiru T. F., Ayele D. W. J. E. J. o. B., and Sciences A. (2017) "Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production". *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*, 4, pp 74.

198. Bhargava R., Khan S., Ansari M. M. N., and Ahmad N. (2019) "Green synthesis approach for the reduction of graphene oxide by using glucose". in *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC.
199. Wang X., Hu Y., Min J., Li S., Deng X., Yuan S., and Zuo X. J. A. S. (2018) "Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds on Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide: A Batch Experiment Combined Theory Calculation". *Appl. Sci.*, 8, pp 1950.
200. Deng F., Pei X., Luo Y., Luo X., Dionysiou D. D., Wu S., and Luo S. J. C. (2016) "Fabrication of hierarchically porous reduced graphene oxide/SnIn₄S₈ composites by a low-temperature co-precipitation strategy and their excellent visible-light photocatalytic mineralization performance". *Catalysts.*, 6, pp 113.
201. Song J., Birbach N. L., and Hinestroza J. P. J. C. (2012) "Deposition of silver nanoparticles on cellulosic fibers via stabilization of carboxymethyl groups". *Cellulose.*, 19, pp 411.
202. Zhang L., Zhou J., and Zhang L. J. C. p. (2013) "Structure and properties of β -cyclodextrin/cellulose hydrogels prepared in NaOH/urea aqueous solution". *Carbohydr. Polym.*, 94, pp 386.
203. Cheng S., Huang A., Wang S., and Zhang Q. J. B. (2016) "Effect of different heat treatment temperatures on the chemical composition and structure of Chinese fir wood". *BioResources.*, 11, pp 4006.
204. Fei P., Liao L., Cheng B., and Song J. J. A. M. (2017) "Quantitative analysis of cellulose acetate with a high degree of substitution by FTIR and its application". *Anal. Methods.*, 9, pp 6194.
205. Doğan M., Abak H., and Alkan M. J. J. o. h. m. (2009) "Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters". *J. Hazard. Mater.*, 164, pp 172.
206. Ebrahimi A., Ehteshami M., Dahrazma B. J. P. S., and Protection E. (2015) "Isotherm and kinetic studies for the biosorption of cadmium from aqueous solution by Alhaji maurorum seed". *Int. J. Biol. Macromol.*, 98, pp 374.
207. Ebrahimi A., Ehteshami M., and Dahrazma B. (2015) "Isotherm and kinetic studies for the biosorption of cadmium from aqueous solution by Alhaji maurorum seed". *Prosses Saf Environ.*, 98, pp 374.
208. Naseeruteen F., Hamid N. S. A., Suah F. B. M., Ngah W. S. W., and Mehamod F. S. J. I. j. o. b. m. (2018) "Adsorption of malachite green from aqueous solution by using novel chitosan ionic liquid beads". *Int. J. Biol. Macromol.*, 107, pp 1270.
209. Foo K. Y., and Hameed B. H. J. C. e. j. (2010) "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems". *Chem. Eng.*, 156, pp 2.
210. Nadeem M., Mahmood A., Shahid S., Shah S., Khalid A., and McKay G. J. J. o. H. m. (2006) "Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents". *J. Hazard. Mater.*, 138, pp 604.
211. Boparai H. K., Joseph M., and O'Carroll D. M. J. J. o. h. m. (2011) "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles". *J. Hazard. Mater.*, 186, pp 458.
212. Tran H. N., You S.-J., and Chao H.-P. J. J. o. E. C. E. (2016) "Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: a comparison study". *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, pp 2671.

213. Jayanthi S., Eswar N. K., Singh S. A., Chatterjee K., Madras G., and Sood A. J. R. A. (2016) "Macroporous three-dimensional graphene oxide foams for dye adsorption and antibacterial applications". **RSC Adv.**, 6, pp 1231.
214. Patra A. S., Ghorai S., Sarkar D., Das R., Sarkar S., and Pal S. J. B. t. (2017) "Anionically functionalized guar gum embedded with silica nanoparticles: an efficient nanocomposite adsorbent for rapid adsorptive removal of toxic cationic dyes and metal ions". **Bioresour. Technol.**, 225, pp 367.
215. Bernal V., Giraldo L., Moreno-Piraján J. C., Balsamo M., and Erto A. J. M. (2019) "Mechanisms of methylparaben adsorption onto activated carbons: removal tests supported by a calorimetric study of the adsorbent–adsorbate interactions". **molecules.**, 24, pp 413.
216. Khoshnamvand N., Ahmadi S., and Mostafapour F. K. J. J. A. P. S. (2017) "Kinetic and isotherm studies on ciprofloxacin an adsorption using magnesium oxide nanoparticles". **J. Appl. Pharm. Sci.**, 7, pp 79.
217. Abbasi F., Yarak M. T., Farrokhnia A., and Bamdad M. J. I. J. o. B. M. (2020) "Keratin nanoparticles obtained from human hair for removal of crystal violet from aqueous solution: Optimized by Taguchi method". **Int. J. Biol. Macromol.**, 143, pp 492.
218. Nong L., Xiao C., and Jiang W. J. K. J. o. C. E. (2011) "Azo dye removal from aqueous solution by organic-inorganic hybrid dodecanoic acid modified layered Mg-Al hydrotalcite". **Korean J. Chem. Eng.**, 28, pp 933.
219. Chen X., Li F., Asumana C., Yu G. J. S., and Technology P. (2013) "Extraction of soluble dyes from aqueous solutions with quaternary ammonium-based ionic liquids". **Sep. Purif. Technol.**, 106, pp 105.
220. Shanmugam S., Ulaganathan P., Sivasubramanian S., Esakkimuthu S., Krishnaswamy S., and Subramaniam S. J. J. o. e. c. e. (2017) "Trichoderma asperellum laccase mediated crystal violet degradation–Optimization of experimental conditions and characterization". **J. Environ. Chem. Eng.**, 5, pp 222.
221. Bulgariu L., Escudero L. B., Bello O. S., Iqbal M., Nisar J., Adegoke K. A., Alakhras F., Kornaros M., and Anastopoulos I. J. J. o. M. L. (2019) "The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review" **J. Mol. Liq.**, 276, pp 728.
222. Arabkhani P., and Asfaram A. J. J. o. H. M. (2020) "Development of a novel three-dimensional magnetic polymer aerogel as an efficient adsorbent for malachite green removal". **J. Hazard. Mater.**, 384, pp 121394.
223. Shen T., Jiang C., Wang C., Sun J., Wang X., and Li X. J. R. A. (2015) "A TiO₂ modified abiotic–biotic process for the degradation of the azo dye methyl orange". **RSC Adv.**, 5, pp 58704.
224. Murcia J., Hidalgo M., Navío J. A., Araña J., and Doña-Rodríguez J. J. A. C. B. E. (2014) "Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO₂ Vs platinum-supported TiO₂". **Appl. Catal., B.**, 150, pp 107.
225. Minitha C., Lalitha M., Jeyachandran Y., Senthilkumar L., RT R. K. J. M. C., and Physics. (2017) "Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and π – π interactions". **Mater. Chem. Phys.**, 194, pp 243.

Abstract

Aerogels are high porous structures with low density and acceptable specific surface area which are able to use as nano composite structures through high porosity. Drying without intense shrinkage and destruction of structure has made this step of aerogels manufacturing to one of the most important steps. The aim of this study is introducing a novel drying method at ambient pressure to produce novel cellulose aerogel, investigating the oil and organic solvents separation from water via hydrophobic cellulose and carbon aerogels and investigating the adsorption mechanism of two cationic and anionic dyes dissolved in aqueous solution by nano composite aerogel. The proposed drying method in this study is based on naphthalene crystals sublimation which are placed between cellulose fibers as porous-making agent. The novel cellulose aerogels manufactured in this study have very high porosity (%96.5), very low density (0.058 g.cm^{-3}), minimum shrinkage (about %10), very low thermal conductivity and very high flexibility under compression. Carbon aerogel was manufactured via carbonization of cellulose aerogel. Optimization of carbonization temperature, retention time and rate of temperature increasing showed that in optimal conditions including: $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 120 minute and $5 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ respectively, the best carbon aerogels in terms of density, shrinkage and electrical conductivity can be achieved. Porosity of optimized carbon aerogel was %98.2. Results showed remarkable removal of different oils and organic solutions by carbon and cellulose aerogels. Results also demonstrated that after five times repeat both carbon and hydrophobic cellulose aerogels have proper regeneration capacity. Manufacturing of cellulose/ reduced graphene oxide nano composite aerogel fulfilled via novel drying method and removal of two dye pollutants include crystal violet and methyl orange as cationic and anionic dyes from aqueous solution by this absorbent was studied. Results showed more than %90 removal of these two dye pollutants in optimized condition. Adsorption isotherm models investigation specified that adsorption process of both dye pollutants via nano composite aerogel follows Longmuir isotherm model. Also investigation of adsorption kinetic models showed that, absorption of both dye pollutants follows pseudo first order adsorption kinetic model further more. Study about adsorption mechanism demonstrated that both physical and chemical absorption mechanisms are effective at removal process of two

dyes. According to given pH_{zpc} of nano composite aerogel (3.78), results of FTIR analyses before and after the adsorption process and the other results, it is found that electrostatic attraction is one of the most important physical absorption mechanisms involved in absorption process. Also creation of hydrogen bonding and π - π aromatic bonding have been known as the most important chemical absorption involved in removal of both dye pollutants.

Key words: carbon and cellulose aerogels, cellulose/ reduced graphene oxide nano composite aerogel, dye adsorption, crystal violet, methyl orange



Faculty of Civil Engineering

PhD Thesis in Environmental Engineering

Fabrication and characterization of novel cellulose and carbon nano-composite aerogels and investigation on its performance in water treatment

By: Ali Ebrahimi

Supervisors:

Dr. Behnaz Dahrazma

Dr. Mahdi Adeli Fard

July 2020