

Fuzzy Modeling of Adsorption of MB Using Supramolecular Hydrogels Based on CNW
Containing Citric acid and Pyridine Pendant Groups

مدلسازی فرایند جذب رنگ متیلن بلو توسط ژل های سوپرامولکولی بر پایه نانوویسکرهای سلولزی حاوی گروه های آویزان سیتریک اسید و پیریدین با استفاده از روش منطق فازی

اصغر خسروی (نویسنده مسئول)^۱، ساناز زمانپور^۲، عباس دادخواه تهرانی^۳

^۱ گروه ریاضی، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، ایران Khosravi7@yahoo.com

^۲ گروه شیمی آلی، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، ایران Sanazzamanpour233@gmail.com

^۳ گروه شیمی آلی، دانشکده علوم، دانشگاه لرستان، ایران Dadkhah.a@lu.ac.ir

چکیده

در این کار تحقیقاتی، به منظور تهیه یک جاذب زیست سازگار برای جذب آلاینده های زیست محیطی نظیر رنگ های آلی، ابتدا نانوویسکرهای سلولزی از طریق هیدرولیز اسیدی سلولز تهیه شد. نانوذرات تهیه شده با استفاده از سیتریک اسید و پیریدین به طور جداگانه اصلاح شده و به نانوذرات آنیونی و کاتیونی تبدیل شدند. در نهایت ژل های سوپرامولکولی از طریق برهمکنش های الکترواستاتیک تهیه گردیدند. مراحل تهیه ژل های مذکور با استفاده از تکنیک های متداول طیف سنجی نظیر طیف سنجی فرورسرخ، پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. بررسی های انجام شده نشان داد که ژل تهیه شده می تواند در نقش جاذب رنگ متیلن بلو را با کارایی مناسب جذب نماید. در ادامه تأثیر غلظت اولیه رنگ و زمان جذب بر روی میزان حذف رنگ بررسی شد. همچنین به منظور بهینه سازی شرایط جذب رنگ، فرایند از طریق روش منطق فازی با در نظر گرفتن غلظت اولیه رنگ و زمان به عنوان ورودی و میزان حذف رنگ به عنوان خروجی با استفاده از جعبه ابزار نرم افزار متلب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان داد روش مذکور با دقت مناسبی قادر به مدلسازی فرایند مذکور می باشد.

واژه های کلیدی

منطق فازی، جاذب، ژل سوپرامولکولی، نانوویسکر سلولزی

Keywords: Fuzzy logic, Adsorption, Supramolecular Hydrogel, Cellulose nanowhisker

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

مقدمه

در دهه اخیر ساختارهای هیدروژل پلیمری بدلیل ویژگیهای منحصر بفرد خود به طور وسیعی در حوزههای مختلف علوم و تکنولوژی مورد مطالعه محققین قرار گرفتهاند. با توجه به اینکه بخش عمده این ساختارها از آب تشکیل می‌دهد شباهت بسیاری به بافت‌های سلولی داشته و لذا به طور ویژه در حوزههای بیوپزشکی و نیز سامانه‌های دارورسانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. شایان ذکر است که کاربرد ژل‌های مذکور محدود به زمینه‌های بیوپزشکی نبوده و از این معماری‌های مولکولی در سایر کاربردها نظیر تصفیه پساب‌های صنعتی از رنگ‌ها و فلزات سنگین نیز استفاده شده است [۱-۳].

هیدروژل‌های سوپرامولکولی بر خلاف شباهت ظاهری فراوان با هیدروژل‌های کلاسیک پلیمری بجای استفاده از پیوندهای کووالانسی جهت ایجاد شبکه‌های پلیمری از برهمکنش‌های غیرکووالانسی نظیر پیوندهای هیدروژنی، برهمکنش‌های یونی، برهمکنش‌های هیدروفوبی و یا انباشتگی پی-پی بهره می‌گیرند. همچنین به لحاظ روش‌های تهیه و سایر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی با ژل‌های مذکور تفاوت‌های فاحشی را دارند. به عنوان مثال در ژل‌های سوپرامولکولی عموماً از شیمی میزبان میهمان به منظور ایجاد اتصالات عرضی کمک گرفته می‌شود که بر خلاف پیوندهای عرضی کووالانسی ماهیت دینامیک دارند. اگرچه این نوع اتصالات عرضی دارای انرژی اتصال به مراتب کمتری نسبت به هم‌تای کووالان خود هستند اما ماهیت دینامیک آن‌ها می‌تواند یک حسن نیز بحساب آید. در واقع داشتن این گونه اتصالات عرضی می‌توانند تحت تاثیر عوامل و یا محرک‌های خارجی قرار گرفته و منجر به تغییر حالت فیزیکی از حالت ژل به محلول یا بالعکس تحت تأثیر محرک‌های نظیر دما، اسیدیته محیط می‌گردد [۴-۶]. از طرفی سرعت جذب و آزاد سازی مواد شیمیایی نظیر داروها و یا آلاینده‌ها در هیدروژل‌های سوپرامولکولی به دلیل ماهیت انعطاف‌پذیر و نوع اتصالات عموماً متفاوت بوده و روندی سریع‌تر را نشان می‌دهد. علاوه بر این در تهیه این نوع هیدروژل‌ها با توجه به اینکه فرایند تشکیل ژل مستلزم فقط برهمکنش‌های فیزیکی و نه انجام واکنش‌های شیمیایی است، به لحاظ زیست محیطی اهمیت بیشتری داشته و روشی ایمن‌تر محسوب می‌گردد. لذا با عنایت به مزایای فوق‌الذکر امروزه تلاشی مضاعف در جهت طراحی و ساخت هیدروژل‌های سوپرامولکولی جدید بویژه بر پایه منابع تجدیدپذیر برای مصارف و کاربردهای مختلف در جریان می‌باشد. به عنوان مثال اخیراً Guo و همکارانش یک ژل سوپرامولکولی بر پایه سلولز گرافت شده با منومر ۴-وینیل پیریدین به همراه پلی اتیلن گلیکول متاکریلات تهیه نموده و از آن برای حذف آلاینده‌های فنلی استفاده نموده‌اند. در اینکار تحقیقاتی از سیکلودکستین برای تهیه ساختارهای سوپرامولکولی پلی روتاکسانی بهره گرفته شده است که منجر به ایجاد پیوندهای عرضی سوپرامولکولی می‌گردد. حداکثر ظرفیت جذب در این کار حدود ۸۰ میلی‌گرم بر گرم جاذب گزارش شده است [۷]. در کار تحقیقاتی دیگر Giuri و همکارانش، ژل سوپرامولکولی دیگری بر پایه یک ترکیب تری پپتیدی تهیه نموده و حذف دیکلوفناک سدیم از آب را مورد مطالعه قرار داده‌اند. آنها دریافتند که ژل حاصله قابلیت حذف ۹۲٪ دیکلوفناک سدیم را دارد [۸].

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

همچنین در یک کار تحقیقاتی بسیار جالب Li و همکارانش موفق شدند با استفاده از مشتقات آزو بنزن فنیل آلانین به کمک فرایندهای خودتجمعی شدند. ژل تهیه شده برای حذف رنگ متیلن بلو مورد استفاده قرار گرفته و قابلیت بازیافت بسیار خوبی برای آن گزارش گردیده است [۹]. اگرچه ژل های سوپرامولکولی محاسن فراوانی دارند اما استفاده از برهمکنش های ضعیف غیر کووالانسی همواره یکی از چالش های موجود در استفاده از این ترکیبات می باشد. به نظر می رسد اضافه نمودن نانوذرات با خواص مکانیکی مناسب بتواند این مشکل را برطرف سازد. در پژوهش حاضر در راستای بهبود کیفیت ژل های سوپرامولکولی و نیز ارتقا زیست سازگاری ژل های مذکور تهیه هیدروژل های نانوکامپوزیتی سوپرامولکولی بر پایه نانویوسکرهای سلولزی مورد مطالعه قرار گرفت. نانوذرات سوزنی شکل سلولزی به سادگی از طریق هیدرولیز اسیدی سلولز قابل تهیه می باشند [۹]. همچنین نانوذرات مذکور به دلیل حضور گروه های هیدروکسیل سطحی براحتی قابل اصلاح شیمیایی هستند.

از طرفی امروزه استفاده از تکنیک های محاسباتی نرم در زمینه های مختلف علوم و مهندسی برای مدل سازی و حل مسائل پیچیده مورد توجه ویژه محققان قرار گرفته اند. هرکدام از این تکنیک ها دارای مزایا و معایبی هستند. این تکنیک ها می توانند بعضی از مشکلات موجود در فرآیند مدل سازی و حل مسائل سیستم های پیچیده را برطرف نماید و جواب تقریبی با دقت بالا با توجه به شرایط سیستم واقعی ارائه دهد. امروزه مدل سازی پایه اساسی در حل مسائل طبیعی مطرح در جامعه است، هر چقدر مدل طراحی شده با مسئله اصلی نزدیک تر باشد خطای حاصل از جواب های بدست آمده از مدل به جواب های واقعی کمتر و در نتیجه سیستم طراحی شده دارای اطمینان بیشتری است. این امر موجب صرفه جوئی در هزینه و وقت می شود. بررسی استراتژی های کنترلی در هزینه منطقی مدل طراحی شده باعث درک جامع سیستم واقعی می شود. در فرآیندهای خاص مانند فرآیند جذب در تصفیه خانه های فاضلاب مدل مجموعه ای از داده های ورودی را دریافت نموده و با توجه به این داده ها به پیش بینی بهترین امکان برای خروجی ها می پردازد که این امر باعث ارائه چشم اندازی شفاف از سیستم واقعی می شود. از تکنیک های مختلف برای انجام اینگونه محاسبات نرم می توان به استنتاج فازی، شبکه های عصبی مصنوعی، سیستم استنتاج عصبی فازی تطبیقی، روش تقریب کمترین مربعات، روش سطح پاسخ، و الگوریتم ژنتیک اشاره نمود. سیستم های فازی با توجه به ویژگی های ذاتی خود قابلیت انعطاف پذیری بیشتری در مدل سازی مسائل واقعی دارد و امروزه در حل مسائل مختلف اجتماعی، اقتصادی، مهندسی کاربرد فراوانی پیدا نموده اند [۱۰-۱۲]. استفاده از سیستم های فازی برای پیش بینی واکنش ها و فرایندهای شیمیایی کاربردی یکی از موضوعات جالب برای محققان علم شیمی محسوب شده و مقالات علمی زیادی در این زمینه چاپ شده است. با این حال، در زمینه حذف رنگ های آلی از محلول های آبی و فاضلاب مقالات کمی با استفاده منطقی فازی گزارش شده است.

در این کار تحقیقاتی ابتدا نانویوسکرهای سلولزی از طریق هیدرولیز اسیدی از پنبه تهیه و سپس توسط آمینوپیریدین و سیتریک اسید به طور جداگانه اصلاح گردیدند. برهمکنش های یونی بین نانوذرات حاصله منجر به تشکیل هیدروژل های نانوکامپوزیتی سوپرامولکولی گردید

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

که توسط روش‌های متداول طیف سنجی نظیر FT-IR و سپس ساختار نانوذرات حاصل به کمک تکنیک XRD مورد ارزیابی قرار گرفت. هیدروژل تهیه شده و فرایند حذف رنگ آن مورد را با استفاده از سیستم فازی مدل‌سازی مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاهها

در کار حاضر اسید سیتریک، متیلن بلو، سدیم پریدات، آمینوپیریدین از شرکت مرک خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی اولیه استفاده شد. همچنین از پنبه تجاری به عنوان منبع سلولزی بهره گرفته شد. همچنین اسید سولفوریک و ۱-پروپانول از شرکت سیگما آلدريج تهیه گردید. طیف‌های FT-IR در حالت جامد و با استفاده از قرص پتاسیم برمید گرفته شدند. و با دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز مدل Shimadzu-8500S گرفته شده‌اند. طیف‌های پراش اشعه X ترکیبات با استفاده از دستگاه مدل Halland Philips Xpert با ویژگی‌ها و طول موج (Cuk, radiation, $\lambda=0.154056$ nm) با سرعت روبش $2^\circ/\text{min}$ و در گستره $10 - 80 = 2\theta$ انجام شد

روش‌های تهیه

نانوویسکرهای سلولزی و نانوویسکر سیتراته و نانوویسکر دی آلدئید از طریق فرآیندهای هیدرولیز اسیدی گزارش شده در منابع تهیه گردید [۱۳-۱۵].

تهیه نانو ویسکر آمینوپیریدین دار (CNW-AP)

این ترکیب از طریق آمیناسیون کاهشی نانوویسکر دی آلدئید و آمینوپیریدین تهیه گردید. به این منظور 0.2 گرم آمینوپیریدین حل شده در حلال DMF به 0.2 گرم از سلولوز نانوویسکر دی آلدئید تهیه شده از مرحله قبلی اضافه و به مدت ۷۲ ساعت در حمام روغن با دمای 70°C درجه سانتی‌گراد با همزن مغناطیسی هم زده شد. در نهایت به منظور کاهش باند ایمینی ایجاد شده، 0.2 گرم NaBH_4 به مخلوط واکنش اضافه شد. پس از ۲۴ ساعت محلول حاصل از طریق سانتریفیوژ کردن جداسازی گردید.

تهیه هیدروژل سوپرامولکولی (Citrate CNW/CNW-AP)

0.1 گرم از اجزای سازنده هیدروژل (سلولوز نانوویسکر سیتراته و سلولوز نانوویسکر آمینوپیریدین دار شده) به صورت جداگانه در 0.5 میلی لیتر از آب مقطر حل شده و در دستگاه فراصوت به خوبی دیسپرس گردید. سپس سوسپانسیون‌های حاصل به یکدیگر اضافه و مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت که منجر به رسوب ژل سوپرامولکولی شد.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

جذب رنگ در شرایط آزمایشگاهی

مقدار ۲۵ میلی گرم از ماده‌ی مورد نظر به ۵۰ میلی لیتر رنگ کاتیونی متیلن بلو با غلظت‌های مختلف اضافه شد. سپس در فواصل زمانی تعیین شده هر بار مقدار ۲ میلی لیتر از نمونه را برداشته و طیف UV آن را با طیف سنج UV-vis ثبت گردید. راندمان حذف رنگ (RE%) توسط معادله ۱ محاسبه شد.

$$RE\% = (C_0 - C_t/C_0) * 100 \quad (1) \text{ معادله}$$

C_0 و C_t به ترتیب غلظت رنگ اولیه و غلظت رنگ جذب شده بر روی هیدروژل برحسب (mg/L) می باشند.

ظرفیت جذب سطحی رنگ توسط جاذب با معادله ۲ محاسبه شد.

$$qt = (C_0 - C_t) V / m \quad (2) \text{ معادله}$$

که در آن qt ظرفیت جذب سطحی رنگ برحسب (mg/g) ، C_0 و C_t به ترتیب غلظت رنگ اولیه و غلظت رنگ جذب شده بر روی هیدروژل برحسب (mg/L) در تعادل و در زمان t دقیقه می باشند. V حجم نمونه برحسب (L) و m جرم جاذب برحسب (g) می باشد.

روش منطق فازی

در منطق کلاسیک اگر $A \subseteq U$ باشد آنگاه برای هر $x \in U$ یا $x \in A$ یا $x \notin A$ آنرا بصورت زیر نمایش می دهند.

$$\begin{cases} 1 & \text{if } x \in A \\ 0 & \text{if } x \notin A \end{cases}$$

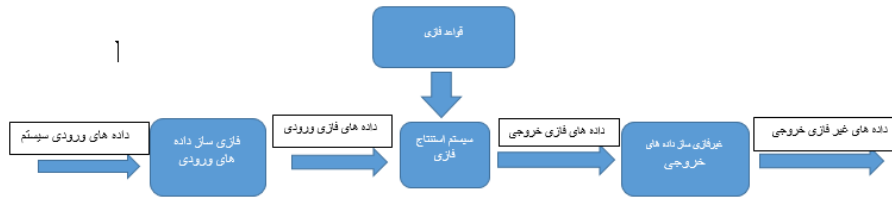
حال اگر مجموعه {روشن، تاریک} = A ، کمی تاریک به مجموعه A متعلق است یا خیر ، بدیهی است نمی توان در مورد اینکه کمی تاریک متعلق به A است یا متعلق به A نیست تصمیم درستی گرفت، در این موقع نظریه فازی می تواند روش مناسب برای گرفتن تصمیم درست باشد. در نظریه فازی برای هر $x \in U$ برای بررسی اینکه x متعلق به A است یا خیر تابع $\mu_A: U \rightarrow [0,1]$ تعریف می شود و آنرا تابع میزان تعلق x به مجموعه A می نامند. اصطلاح فازی به معنای گنگ می باشد، به این ترتیب برای هر تصمیم میزان عدم قطعیت تعیین می شود.

نظریه منطق فازی نخستین بار توسط دانشمند ایرانی پوفسور لطفی عسگرزاده در سال ۱۹۶۵ در دانشگاه برکلی استفاده شد و بعدها توسط دانشمندان دیگر گسترش داده شد و امروزه بطور وسیع در هوش مصنوعی (Artificial Intelligence) و نظریه کنترل (Control Theory) مورد استفاده قرار می گیرد. با توجه به انعطاف پذیری نظریه منطق فازی رایانه می توانند با استفاده از داده های غیرصریح و غیرقطعی محاسبات پیچیده را انجام و راهکار مختلف را با توجه به این داده ها ارائه دهد. سیستم فازی دارای چهار اصل اساسی است که در نمودار زیر نحوه ی ارتباط این ۴ اصل نشان داده شده است.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir



شماره ۱. بخش های سیستم فازی

۱) فازی سازی ورودی ها: در این گام ورودی ها سیستم تبدیل به اطلاعات فازی می شوند. به این معنی که اعداد و ارقام و اطلاعاتی که باید پردازش شوند، به مجموعه ها و اعداد فازی تبدیل خواهند شد.

۲) پایگاه قواعد: شامل همه قاعده ها و شرایطی است که به صورت «اگر... آنگاه» توسط که بوسیله افراد خبره ارائه شده تا سیستم قادر به اتخاذ تصمیمات مختلف با توجه به داده های ورودی و شرایط مختلف باشد. با توجه به روش های جدید در نظریه فازی، امکان تنظیم و کاهش قواعد و قوانین بوجود آمده است به طوری که با کمترین قوانین می توان بهترین نتیجه را گرفت.

۳) موتور استنتاج: این اصل میزان انطباق ورودی های حاصل از فازی سازی با قوانین پایه مشخص می شود. به این ترتیب براساس درصد انطباق، تصمیمات مختلفی به عنوان نتایج حاصل از موتور استنتاج فازی تولید می شود. تاکنون روش های مختلف برای تفسیر قاعده اگر- آنگاه فازی ارائه شده که دو روشی که بیش تر مورد استفاده قرار می گیرد عبارت است:

الف) قاعده ممدانی (Mamdain): این قاعده توسط ممدانی (۱۹۷۵) ارائه شده در این قاعده هر دو جزء مقدم و تالی گزاره فازی استفاده می شود.

ب) قاعده سوگنو یا تاکاکی-سوگنو-کانگ (Takagi-Sugeno-Kang) که به اختصار با T.S.K نشان داده می شود: در این قاعده مقدم ترکیبی از گزاره های فازی و تالی ترکیب خطی غیر فازی از متغیرهای ورودی است.

۴) غیر فازی سازی خروجی ها: این مرحله نتایج حاصل از استنتاج فازی که به صورت مجموعه های فازی هستند به داده ها و اطلاعات کمی و رقمی تبدیل می شوند. شما با توجه خروجی ها که شامل تصمیمات مختلف به همراه درصد های انطباق های متفاوتی هستند، بهترین تصمیم را می توان گرفت. معمولا این انتخاب بر مبنای بیشترین میزان انطباق خواهد بود. غیر فازی های متعددی تاکنون ارائه گردید اما مشهورترین روش غیر فازی سازی روش مرکز مساحت (Centre of area) یا مرکز ثقل (Centre of gravity) است. فرمول این روش بصورت زیر است.

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i \mu(x_i)}{\sum_i \mu(x_i)}$$

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

نتیجه ها و بحث

شناسایی

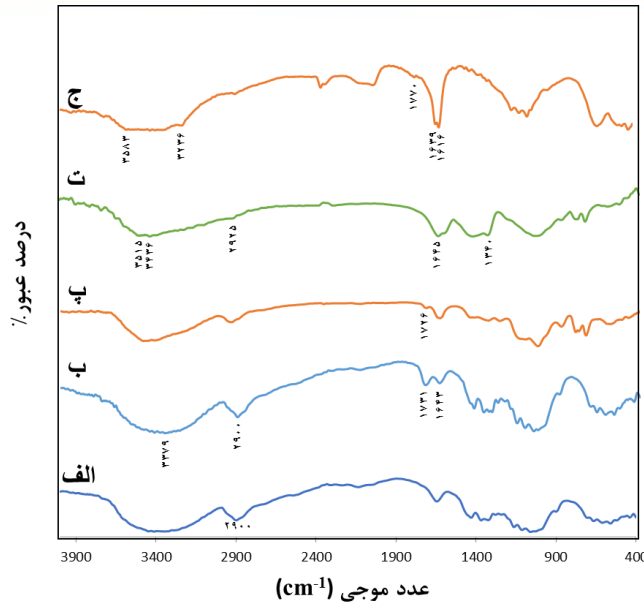
تهیه موفقیت آمیز ترکیبات مختلف تا مرحله نهایی تهیه هیدروژل سوپرامولکولی با استفاده از اسپکتروسکوپی فرورسرخ مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. مشخصات طیفی ترکیبات مختلف تهیه شده در شکل ۱ آورده شده است. همان طور که ملاحظه می شود در طیف IR مربوط به نانو ویسکر سلولزی (CNW)، باندهای جذبی مشخص مربوط به ارتعاشات هیدروکسیل در 3400 cm^{-1} ، باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی گروه CH در 2900 cm^{-1} و باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات نامتقارن گلیکوزیدی در ناحیه جذبی 11300 cm^{-1} - ۱۰۰۰ ظاهر شده اند. (شکل ۱ الف) چنانچه مشاهده می گردد در طیف IR مربوط به سلولز نانووایسکر سیتراته علاوه بر پیک های شاخص سلولز نانووایسکر، پیک های مربوط به بخش سیتریک اسید و نیز پیک استری را در 1735 cm^{-1} نشان می دهد که انجام واکنش را تأیید می کند (شکل ۱ ب). در طیف IR مربوط به نانو ویسکر سلولزی دی آلدئیدی (CNW-DA)، باندهای جذبی در نواحی 1726 cm^{-1} ظاهر می شود، که مربوط به ارتعاشات کششی گروه آلدئیدی می باشد (شکل ۲ پ). طیف مربوط به سلولز نانو ویسکر آمینوپیریدین دار (CNW-AP) (شکل ۱ ت) نیز بخوبی ارتعاشات کششی حلقه آروماتیک و گروه آمین در نواحی 1645 cm^{-1} و 1427 cm^{-1} نمایش می دهد. البته عدم حضور پیک آلدئیدی در نواحی 1726 cm^{-1} در طیف سلولز نانو ویسکر آمینوپیریدین دار (CNW-AP) نیز بیانگر عاملدار شدن نانووایسکر دی آلدئید با استفاده از واکنش آمیناسیون کاهش می باشد.

در پایان طیف IR مربوط به هیدروژل ژل سوپرامولکولی می توان باندهای جذبی در نواحی 1770 cm^{-1} ، 1616 cm^{-1} و 1639 cm^{-1} ملاحظه نمود که به ترتیب مربوط به گروه های عاملی C=O استری و اسیدهای آزاد می باشند، که این جابه جایی ها در شکل طیفی می تواند دلیلی بر عامل دار شدن در سطح نانو ویسکر سلولزی سیتراته باشد (شکل ۱ ج).

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

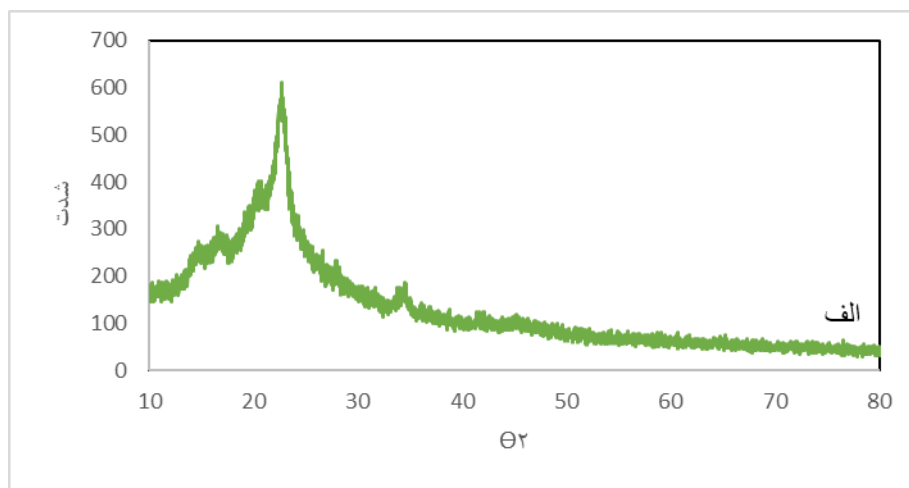
senaconf.ir



شکل ۱. طیف‌های IR مربوط به الف) CNW (ب) CNW-DA (پ) 4-Amino pyridine (ت) CNW-AP (ث) Citric Acid (ج) Citrate CNW (چ)

CNW-AP/Citrate CNW Gel (ح) CNW-AP/Citrate CNW

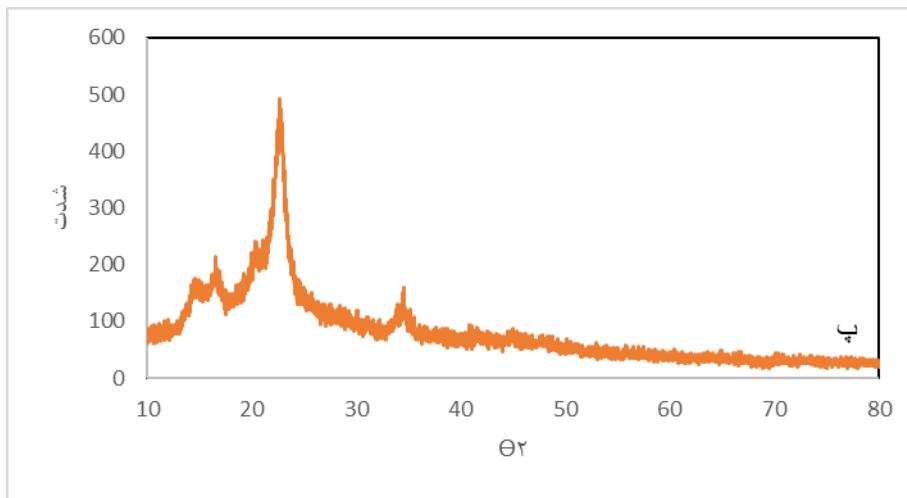
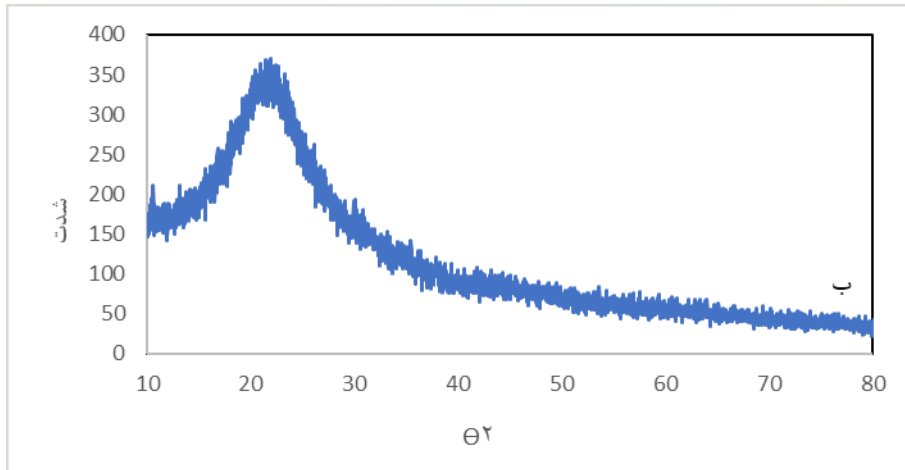
علاوه بر آنالیز FT-IR، ساختار کریستالی محصولات مذکور توسط تکنیک XRD مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. الگوهای پراش اشعه ایکس مربوطه در شکل ۲ آورده شده است. نانویسکر سلولزی سیتراته، پیک‌هایی در $14/8^\circ$ ، $16/7^\circ$ ، $20/2^\circ$ ، $22/6^\circ$ ، $34/3^\circ$ ، $45/9^\circ$ نشان می‌دهد. حضور پیک‌های تیز در الگوی مذکور به خوبی حذف بخش‌های آمورف سلولز را نشان می‌دهد. الگوی پراش ژل سوپرامولکولی نیز پیک‌های مشابهی را نشان می‌دهد البته در این الگو پیک مربوط به نانویسکر سیتراته در $(14/8^\circ)$ دیده نمی‌شود که احتمالاً به دلیل برهمکنش سوپرامولکولی نانو ویسکر سلولزی آمینو پیریدین‌دار با نانو ویسکر سلولزی سیتراته می‌باشد.



دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir



شکل ۲. الگوی پراش اشعه X مربوط به الف) Citrate CNW ب) CNW-AP ج) CNW-AP/Citrate CNW Gel

بررسی و مطالعه جذب رنگ

توانایی هیدروژل نانو کامپوزیتی تهیه شده برای حذف رنگ صنعتی متیلن بلو به وسیله طیفسنجی UV-Vis بررسی شد. به منظور بررسی اثر کل سیستم به عنوان جاذب، آزمایش کنترل با استفاده از CNW، GO، Citrate CNW، CNW-AP، به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفت. حضور نانو ویسکر سلولزی سیتراته و همچنین ساختار متخلخل هیدروژل سنتز شده باعث نفوذ رنگ به درون ساختار نرم، مرطوب و متخلخل هیدروژل نانو کامپوزیتی می شود، از طریق گروه های عاملی قطبی و مولکول های آروماتیک، رنگ توانایی جذب به سطح نانو ویسکر سلولزی را پیدا می کند و از این طریق از آب آلوده حذف می گردد.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

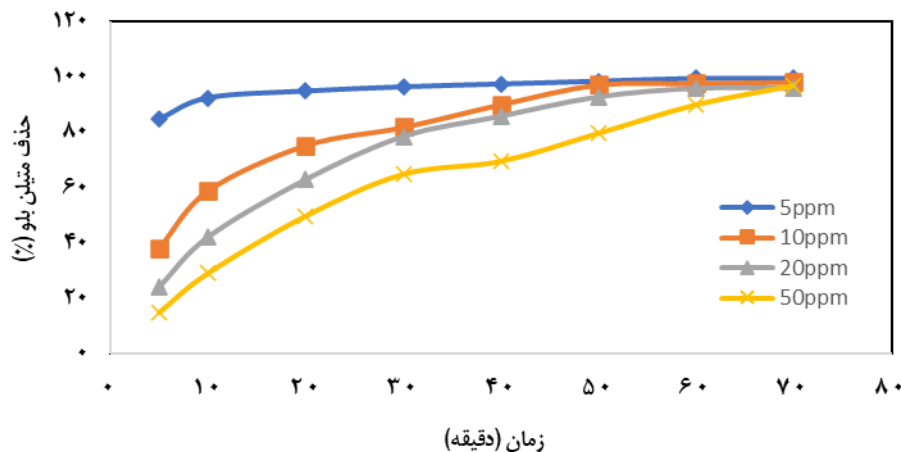
12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

بررسی میزان حذف رنگ

یک محلول رنگی (100 ppm) از متیلن بلو (محصول شرکت مرک آلمان) تهیه و به غلظت‌های مورد نظر (5-50 Mg/L) رقیق شد. آزمایش‌هایی برای بررسی غلظت اولیه رنگ بر جذب متیلن بلو بر روی هیدروژل با تغییر پارامترهای مورد مطالعه و ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها، انجام شد. در هر آزمایش مقدار معینی از جاذب به 50 میلی لیتر محلول رنگ اضافه شد. هر بار به مدت 5 دقیقه با rpm 6000 (دور در دقیقه) به وسیله دستگاه سانتریفیوژ فاز جامد از مایع تفکیک شد و غلظت رنگ در بیشینه طول موج معین (بیشینه طول موج متیلن بلو = 664nm) به وسیله دستگاه UV اندازه‌گیری شد.

برای بررسی اثر غلظت اولیه متیلن بلو روی جذب و مطالعه ایزوترم جذب، محلول‌هایی با مقادیر 5 تا 50 (Mg/L) متیلن بلو در pH=7 و مقدار ثابت 0.025 gr/50 mL هیدروژل در دمای یکسان تهیه شد. پس از تعیین غلظت تعادلی نمونه‌ها، درصد حذف رنگ (RE) با استفاده از معادله (1) توسط هیدروژل‌های نانو کامپوزیتی برای غلظت‌های (5-50 Mg/L) بررسی و محاسبه شد. میزان حذف رنگ برای غلظت‌های مختلف و در زمانهای متفاوت در شکل 3 آورده شده است.



شکل 3. نمودار درصد حذف رنگ MB (25 mg) = مقدار جاذب، حجم محلول = 50 میلی لیتر) توسط CNW-Gel/Citrate AP-CNW

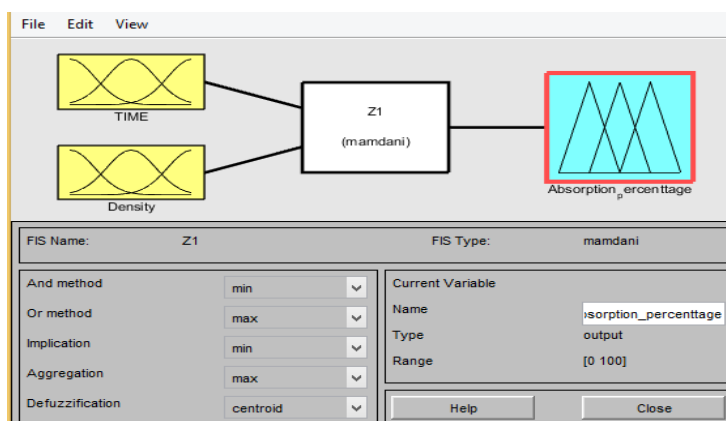
دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

مدلسازی فرایند حذف رنگ

سیستم با استفاده از جعبه ابزار (Toolbox) فازی در محیط نرم افزار متلب طراحی شده است. سیستم دارای دو متغیر ورودی زمان و غلظت و یک متغیر خروجی در صد جذب است و از موتور استنتاج ممدانی و غیر فازی ساز مرکز ثقل طراحی استفاده شده است. با مشورت از افراد خبره برای سیستم ۳۲ قانون در نظر گرفته شده. شمای کل سیستم در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴. شمای سیستم فازی

تقسیم‌بندی ورودی زمان عبارت است از:

جدول ۱. بازه های در نظر گرفته شده برای ورودی زمان

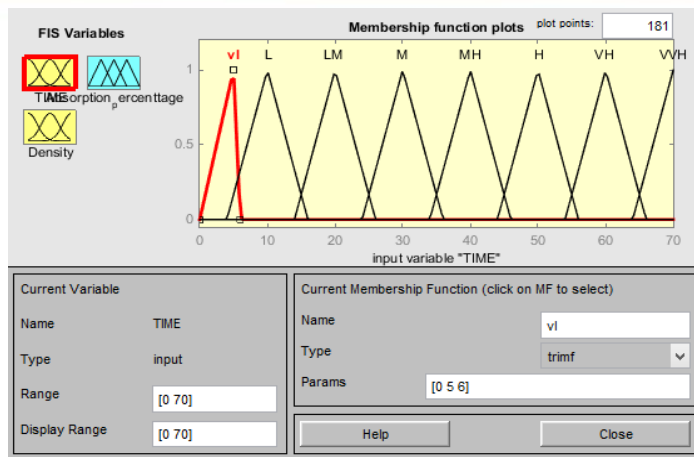
VL	L	LM	M	MH	H	VH	VHH
۶-۰	۱۶-۷	۲۶-۱۷	۳۶-۲۷	۴۶-۳۷	۵۶-۴۷	۶۶-۵۷	۷۰-۶۷

برای ورودی زمان مجموعه از توابع عضویت مثلث که در شکل ۵ نشان داده شده است در نظر گرفته می‌شود.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir



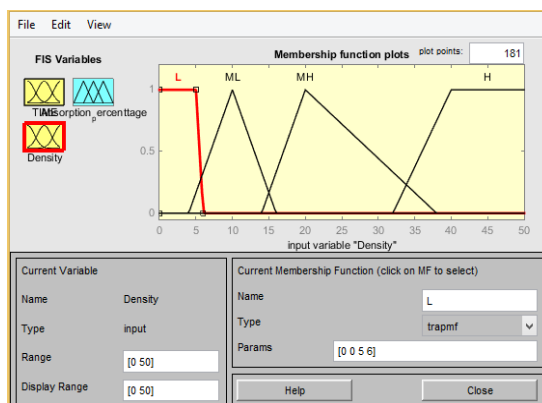
شکل ۵. تصویر تابع عضویت ورودی زمان

همچنین تقسیم‌بندی ورودی غلظت عبارت است از:

جدول ۲. تقسیم بندی ورودی غلظت

L	LM	MH	H
۰-۶	۷-۱۶	۱۷-۳۸	۳۹-۵۰

برای این ورودی تلفیقی از توابع عضویت مثلثی و ذوزنقه ای که در شکل ۶ نشان داده شده است در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۶. تصویر تابع عضویت ورودی غلظت

تقسیم‌بندی خروجی درصد جذب در جدول ۳ آورده شده است.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

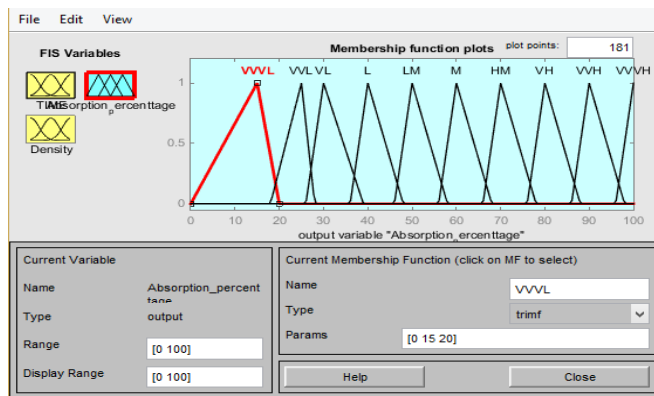
12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

جدول ۳. تقسیم بندی خروجی درصد جذب

VVVL	VVL	VL	L	LM	M	HM	VH	VVH	VVVH
0-20	21-26	27-36	37-46	47-56	57-66	67-76	77-86	87-95	96-100

و برای آن مجموعه از توابع عضویت مثلثی که در شکل ۷ نشان داده شده در نظر گرفته می شود.



شکل ۷. تصویر تابع عضویت خروجی درصد جذب

برای سیستم ۳۲ قانون که در شکل ۸ نشان داده شده است استفاده می کنند.

File	Edit	View	Options
<ol style="list-style-type: none"> 1. If (TIME is vl) and (Density is H) then (Absorption_percentage is VVVL) (1) 2. If (TIME is L) and (Density is H) then (Absorption_percentage is VL) (1) 3. If (TIME is LM) and (Density is H) then (Absorption_percentage is LM) (1) 4. If (TIME is M) and (Density is H) then (Absorption_percentage is M) (1) 5. If (TIME is MH) and (Density is H) then (Absorption_percentage is HM) (1) 6. If (TIME is H) and (Density is H) then (Absorption_percentage is VH) (1) 7. If (TIME is VH) and (Density is H) then (Absorption_percentage is VVH) (1) 8. If (TIME is VVH) and (Density is H) then (Absorption_percentage is VVVH) (1) 9. If (TIME is vl) and (Density is MH) then (Absorption_percentage is VVL) (1) 10. If (TIME is L) and (Density is MH) then (Absorption_percentage is L) (1) 11. If (TIME is LM) and (Density is MH) then (Absorption_percentage is M) (1) 12. If (TIME is M) and (Density is MH) then (Absorption_percentage is HM) (1) 13. If (TIME is VH) and (Density is MH) then (Absorption_percentage is VVH) (1) 14. If (TIME is VVH) and (Density is MH) then (Absorption_percentage is VVVH) (1) 15. If (TIME is vl) and (Density is ML) then (Absorption_percentage is L) (1) 17. If (TIME is LM) and (Density is ML) then (Absorption_percentage is HM) (1) 18. If (TIME is M) and (Density is ML) then (Absorption_percentage is VH) (1) 19. If (TIME is MH) and (Density is ML) then (Absorption_percentage is VVH) (1) 20. If (TIME is H) and (Density is ML) then (Absorption_percentage is VVVH) (1) 21. If (TIME is VH) and (Density is ML) then (Absorption_percentage is VVVH) (1) 22. If (TIME is VVH) and (Density is ML) then (Absorption_percentage is VVVH) (1) 23. If (TIME is vl) and (Density is L) then (Absorption_percentage is HM) (1) 24. If (TIME is L) and (Density is L) then (Absorption_percentage is VH) (1) 25. If (TIME is LM) and (Density is L) then (Absorption_percentage is VVH) (1) 26. If (TIME is M) and (Density is L) then (Absorption_percentage is VVH) (1) 27. If (TIME is MH) and (Density is L) then (Absorption_percentage is VVH) (1) 28. If (TIME is H) and (Density is L) then (Absorption_percentage is VVVH) (1) 29. If (TIME is VH) and (Density is L) then (Absorption_percentage is VVVH) (1) 30. If (TIME is VVH) and (Density is L) then (Absorption_percentage is VVVH) (1) 31. If (TIME is MH) and (Density is MH) then (Absorption_percentage is VH) (1) 32. If (TIME is H) and (Density is MH) then (Absorption_percentage is VVH) (1) 			

شکل ۸. تصویر قواعد فازی سیستم طراحی شده

نتایج واقعی و سیستم در جدول (۴) نشان داده شده است.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senacnf.ir

جدول ۴. مقایسه نتایج آزمایشگاهی و مدل

زمان	غلظت	نتایج آزمایشگاهی	نتایج سیستم
5	5	70	66.753
10	5	85	76.861
20	5	90	86.861
30	5	93	89.196
40	5	95	91.333
50	5	97	99.000
60	5	99	99.000
70	5	99	99.000
5	10	40	46.059
10	10	60	61.333
20	10	75	71.333
30	10	82	81.333
40	10	90	91.333
50	10	97	99.000
60	10	98	99.000
70	10	98	99.000
5	20	25	28.472
10	20	42	41.333
20	20	63	61.333
30	20	79	71.333
40	20	86	81.333
50	20	93	91.333
60	20	96	98.714
70	20	96	99.000
5	50	15	15.033
10	50	30	31.667
20	50	50	51.333
30	50	65	61.333
40	50	70	71.333
50	50	80	81.333
60	50	90	91.333
70	50	97	99.000
15	5	89	76.877
55	5	97	98.500
35	10	86	86.880
35	20	83	76.880
15	50	40.	41.714
55	50	85.	86.880

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

نتیجه گیری

پژوهش حاضر در جهت طراحی جاذب جدید و نیز بهینه سازی فرایند حذف رنگ توسط معماری های سوپرامولکولی نوین با استفاده از روش منطق فازی برای حذف آلاینده های پسابهای صنعتی انجام پذیرفته است. نانوذره های زیست سازگار کربوهیدراتی با توجه به قیمت ارزان و زیست سازگاری بالا یکی از بهترین گزینه ها برای این منظور می باشند. لذا با توجه به اهمیت مشکلات زیست محیطی ابتدا ژل های نوین سوپرامولکولی بر پایه نانوذرات زیست سازگار سلولزی تهیه و شناسایی شدند و در گام بعدی بعنوان جاذب برای رنگ متیلن بلو مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج بدست آمده تهیه ژل های مذکور را تأیید می نماید همچنین ظرفیت جذب برای نانوذرات بدست آمده در حدود ۱۰۰ میلی گرم بر گرم جاذب می باشد که نسبت به سایر جاذب های گزارش شده در منابع از میزان قابل قبولی برخوردار می باشد. در انتها فرایند جذب توسط روش منطق فازی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج بدست آمده حاکی از دقت بالای این روش برای مدل سازی جذب متیلن بلو توسط فرایند مذکور می باشد.

منابع

- [1] Kalidason, A., & Kuroiwa, T. (2022). Synthesis of chitosan–magnetite gel microparticles with improved stability and magnetic properties: A study on their adsorption, recoverability, and reusability in the removal of monovalent and multivalent azo dyes. *Reactive and Functional Polymers*, 173, 105220.
- [2] Sun, Y., Le, X., Zhou, S., & Chen, T. (2022). Recent Progress in Smart Polymeric Gel-Based Information Storage for Anti-Counterfeiting. *Advanced Materials*, 34(41), 2201262.
- [3] Ghorbanizamani, F., Moulahoum, H., Celik, E. G., & Timur, S. (2022). Ionic liquids enhancement of hydrogels and impact on biosensing applications. *Journal of Molecular Liquids*, 119075.
- [4] Du, X., Zhou, J., Shi, J., & Xu, B. (2015). Supramolecular hydrogelators and hydrogels: from soft matter to molecular biomaterials. *Chemical reviews*, 115(24), 13165-13307.
- [5] De Smet, L., Belal, K., Vebr, A., Lyskawa, J., Stoffelbach, F., Hoogenboom, R., & Woisel, P. (2022). Covalent Hydrogels with Dual Temperature and Time Memory Function Based on Supramolecular Host–Guest Complexation. *ACS Materials Letters*, 5, 235-242.
- [6] Nishiguchi, A., & Taguchi, T. (2022). Engineering thixotropic supramolecular gelatin-based hydrogel as an injectable scaffold for cell transplantation. *Biomedical Materials*, 18(1), 015012.
- [7] Guo, M., Wang, J., Zhang, C., Zhang, X., Xia, C., Lin, H., ... & Lam, S. S. (2022). Cellulose-based thermosensitive supramolecular hydrogel for phenol removal from polluted water. *Environmental Research*, 214, 113863.
- [8] Giuri, D., D'Agostino, S., Ravarino, P., Faccio, D., Falini, G., & Tomasini, C. (2022). Water Remediation from Pollutant Agents by the Use of an Environmentally Friendly Supramolecular Hydrogel. *ChemNanoMat*, 8(4), e202200093.
- [9] Li, L., Chen, J., Wang, Z., Xie, L., Feng, C., He, G., ... & Zhu, H. (2021). A supramolecular gel made from an azobenzene-based phenylalanine derivative: synthesis, self-assembly, and dye adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 628, 127289.
- [10] Javadian, H., Taghavi, M., Ruiz, M., Tyagi, I., Farsadrooh, M., & Sastre, A. M. (2022). Adsorption of neodymium, terbium and dysprosium using a synthetic polymer-based magnetic adsorbent. *Journal of Rare Earths*.

دوازدهمین کنگره ملی سراسری فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران

12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran

senaconf.ir

- [11] Ghanmi, H., Sebeia, N., Jabli, M., Al-Ghamdi, Y. O., & Algohary, A. M. (2022). Insight into Fuzzy Logic and Response Surface Methodologies for Predicting Wool and Polyamide Dyeing Behaviors with a Biological Extract of *Juglans Regia*. *Fibers and Polymers*, 23(12), 3473-3481.
- [12] Mohamed, R. A. (2022). Modeling of dielectric behavior of polymers nanocomposites using adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS). *The European Physical Journal Plus*, 137(3), 384.
- [13] Spinella, S., Maiorana, A., Qian, Q., Dawson, N. J., Hepworth, V., McCallum, S. A., ... & Gross, R. A. (2016). Concurrent cellulose hydrolysis and esterification to prepare a surface-modified cellulose nanocrystal decorated with carboxylic acid moieties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(3), 1538-1550.
- [14] Simon, J., Fliri, L., Sapkota, J., Ristolainen, M., Miller, S. A., Hummel, M., ... & Potthast, A. (2022). Reductive Amination of Dialdehyde Cellulose: Access to Renewable Thermoplastics. *Biomacromolecules*.
- [15] Ruan, C. Q., Kang, X., & Zeng, K. (2022). Preparation of water-soluble dialdehyde cellulose enhanced chitosan coating and its application on the preservation of mandarin fruit. *International Journal of Biological Macromolecules*, 203, 184-194.