

ساخت و بررسی عملکرد $g-C_3N_4$ چاپ سه بعدی به عنوان جاذب برای حذف رنگزاهای آلی

سماحه السادات سجادی، فاطمه رنجبر، امیرمسعود رضادوست

مقاله پژوهشی

JSCW-2507-1246

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۴-۱۶

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴-۰۵-۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴-۰۵-۱۴

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

س. ا. سجادی، ف. رنجبر، ا. م. رضادوست، "ساخت و بررسی عملکرد $g-C_3N_4$ چاپ سه بعدی به عنوان جاذب برای حذف رنگزاهای آلی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2507-1246، 1404. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

ساخت و بررسی عملکرد $g-C_3N_4$ چاپ سه بعدی به عنوان جاذب برای حذف رنگزاهای آلی

سماحه السادات سجادی^{۱*}، فاطمه رنجبر^۲، امیرمسعود رضادوست^۳

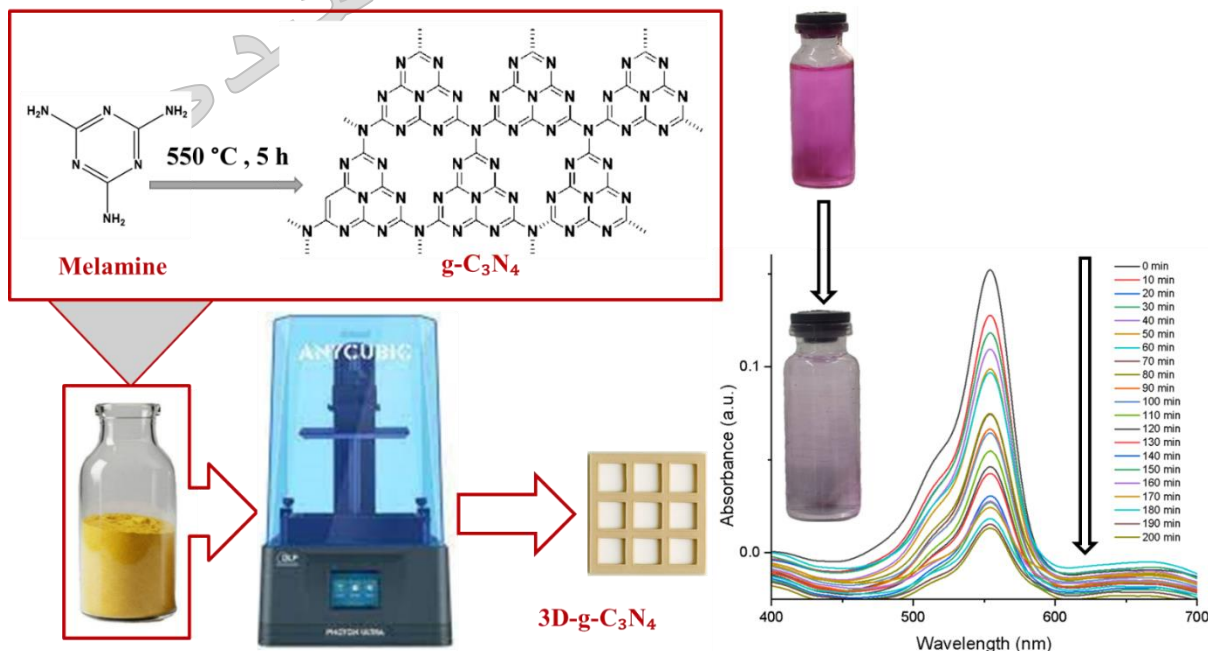
- ۱- استاد، گروه تبدیل گاز، پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۷۵-۱۱۲.
 ۲- کارشناسی ارشد، گروه کامپوزیت، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۷۵-۱۱۲.
 ۳- دانشیار، گروه کامپوزیت، پژوهشکده فرآیند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۷۵-۱۱۲.

* s.sadjadi@ippi.ac.ir

چکیده:

یک جاذب نوین با استفاده از فناوری چاپ سه بعدی برای حذف رنگزاهای ساخته شد. ابتدا گرافیت کربن نیتريد ($g-C_3N_4$) سنتز و سپس فرم پودری آن با بهره گیری از چاپگر سه بعدی نوع DLP به ساختاری با ابعاد دلخواه تبدیل گردید. عملکرد این جاذب در حذف رنگزای رودامین بی بررسی و تأثیر پارامترهای مختلف از جمله pH، دما و زمان تماس به منظور تعیین شرایط بهینه جذب ارزیابی شدند. نتایج نشان دادند که جذب رنگزا در شرایط قلیایی ($pH=10$)، دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه به بیشترین میزان کارایی خود (۸۱ درصد) می رسد. مقایسه با نمونه فاقد ماده فعال نشان داد که حضور $g-C_3N_4$ در ساختار چاپ شده منجر به ارتقا کارایی جذب می شود. همچنین طراحی ساختار متخلخل و یکنواخت از طریق فناوری چاپ سه بعدی، نقش موثری در افزایش سطح تماس و بهبود عملکرد جذب از طریق تعامل مؤثر با مولکول های رنگزا، دارد. بعلاوه کارایی این جاذب در حذف رنگزاهای متیل ارنج (۷۳ درصد) و کنگو رد (۵۶ درصد) تایید گردید.

واژه های کلیدی: چاپ سه بعدی، جاذب، گرافیت کربن نیتريد، رودامین بی.



Fabrication and performance investigation of 3D printed g-C₃N₄ as an adsorbent for organic dye removal

Samahe Sadjadi^{*1}, Fatemeh Ranjbar², Amir Masood Rezadoust²

1- Gas Conversion Department, Faculty of Petrochemicals, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P. O. Box: 14975-112, Tehran, Iran.

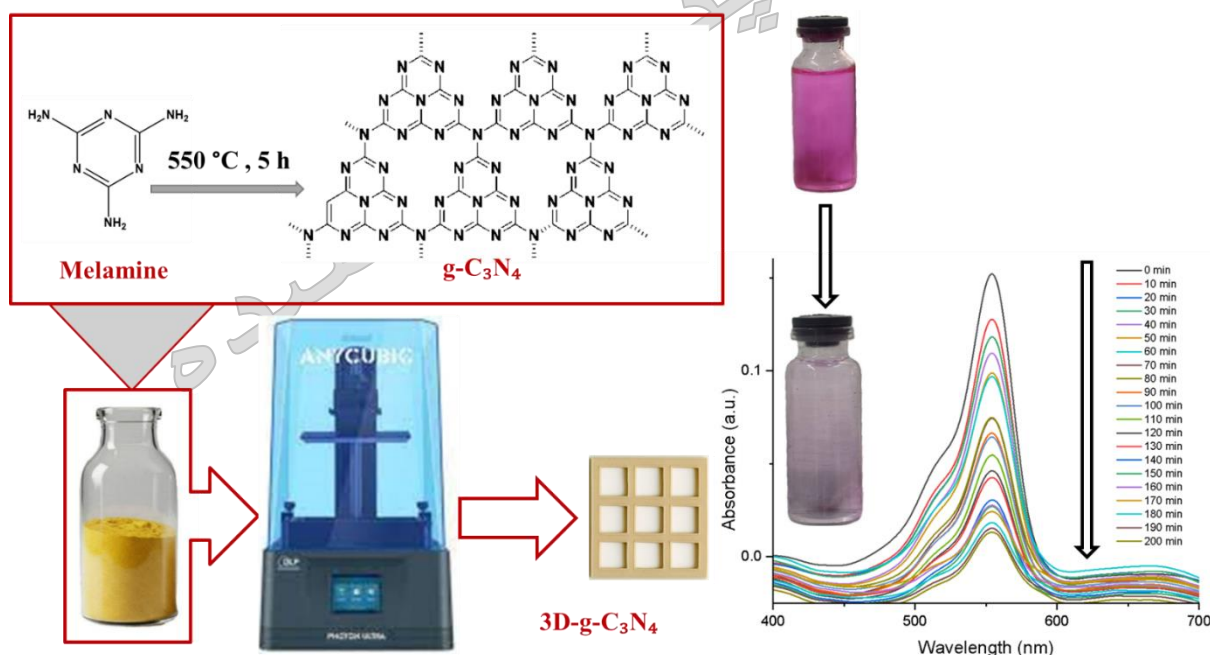
2- Composites Department, Faculty of Process, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P. O. Box: 14975-112, Tehran, Iran.

* s.sadjadi@ippi.ac.ir

Abstract

A novel adsorbent was fabricated using 3D printing technology for the removal of dyes. First, graphite carbon nitride (g-C₃N₄) was synthesized and then its powder form was transformed into a structure with a desired features using a DLP 3D printer. The performance of this adsorbent in the removal of rhodamine dye was investigated and effects of adsorption variables including pH, temperature and contact time were appraised and optimized. The results showed that the dye adsorption reached its maximum value (81%) under basic condition (pH=10), temperature of 80°C and contact time of 180 minutes. Comparison with the sample without active material showed that the presence of g-C₃N₄ in the printed structure leads to improved adsorption efficiency. Also, the design of a porous and uniform structure through 3D printing technology plays an effective role in increasing the contact surface and improving the adsorption performance through effective interaction with dye molecules. In addition, the efficiency of this adsorbent in removing methyl orange (73%) and Congo red (56%) dyes was confirmed.

Keywords: 3D printing; adsorbent; graphitic carbon nitride; Rhodamine B



افزایش روز افزون مصرف آب در صنایع مختلف از جمله نساجی، داروسازی، رنگرزی و کاغذسازی، منجر به ورود مقادیر قابل توجهی از رنگرها به منابع آبی شده است (۱). آلاینده‌های مختلفی مانند داروها (۲)، رنگزاهای آلی (۳)، فلزات سنگین (۴) و غیره، نه تنها باعث آسیب جدی به محیط زیست می‌شوند، بلکه از طریق زنجیره غذایی بر کل اکوسیستم تأثیر می‌گذارند. رنگزاهای آلی، یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های آب هستند که به صورت گسترده در محیط تخلیه می‌شوند. از میان این آلاینده‌ها، رودامین بی (RhB) یکی از رنگزاهای کاتیونی پرکاربرد در صنایع است که به دلیل پایداری شیمیایی و ماندگاری بالا در محیط، نگرانی‌های جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم‌ها ایجاد کرده است (۵، ۶). برای حل این مشکلات زیست محیطی، مجموعه‌ای از روش‌ها از جمله فتولیز، اولترافیلتراسیون، تجزیه زیستی، انعقاد، اکسیداسیون و جذب برای حذف رنگزاهای توسعه یافته‌اند (۷-۹). در این میان، جذب سطحی به عنوان روشی ساده، ارزان، و مؤثر شناخته شده است که قابلیت حذف مؤثر رنگزاهای آلی را بدون تولید محصولات جانبی سمی داراست (۱۰). طی سال‌های اخیر، پژوهش‌های بسیاری بر روی توسعه جاذب‌های پیشرفته برای جذب رنگزاهای (۱۱، ۱۲) انجام شده است. در این راستا، جاذب‌های طبیعی و مصنوعی مختلفی نظیر خاک کرس، پلیمرها، زئولیت و کربن معرفی شده‌اند. یکی از جاذب‌های نوظهور با ویژگی‌های منحصر به فرد، گرافیت کربن نیتريد $g-C_3N_4$ است (۱۳-۱۴) که دارای ساختار دو بعدی، سطح فعال بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی، و قابلیت سنتز آسان با پیش‌ماده‌هایی مانند اوره یا ملامین می‌باشد (۱۴). گرافیت کربن نیتريد به دلیل دارا بودن نیتروژن جفت الکترون تنها، قادر به برهم‌کنش مؤثر با رنگزاهای کاتیونی از طریق نیروهای الکترواستاتیکی، پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ است (۱۵، ۱۶). با این حال، با وجود پیشرفت‌های چشمگیر در توسعه جاذب‌ها برای تصفیه آب استفاده از $g-C_3N_4$ در حالت پودری دارای محدودیت‌هایی از جمله دشواری بازیابی، تمایل به تجمع نانوذرات، و کاهش راندمان جذب در کاربردهای پیوسته است (۱۶). برای غلبه بر این چالش فناوری چاپ سه بعدی، به دلیل دقت بالا، توانایی ساخت ساختارهای متخلخل و مهندسی‌شده، و سازگاری با انواع رزین‌ها، به ابزاری نوین در ساخت جاذب‌ها، کاتالیست‌ها و فیلترهای کارا تبدیل شده است (۱۷-۱۹). چاپ سه بعدی این قابلیت را دارد که مسیرهای جدیدی را برای ساخت ساختارهای دقیق (۲۰، ۱۹، ۱۷) و سفارشی با اشکال، اندازه‌ها و میزان تخلخل‌های مطلوب ارائه دهد (۲۴-۲۱). یکی از کاربردهای تکنیک‌های چاپ سه بعدی، پردازش نور دیجیتال (DLP) است. این روش بر پایه‌ی ساخت قطعه به صورت لایه به لایه و با کمک تابش نور فرابنفش (UV) برای پخت رزین عمل می‌کند (۲۷-۲۵). در تحقیقات قبلی گزارش شده است که جاذبی با ترکیب ۵۰٪ گل سرخ و متاکاتولن و با روش چاپ سه بعدی نگارش مستقیم جوهر (DIW) ساخته و برای حذف متیلن بلو به کار گرفته شدند. ساختار چاپ‌شده دارای تخلخل بالا، سطح ویژه زیاد و قابلیت بازیابی تا ۱۰ چرخه بود و همچنین پایداری و کارایی خوبی در حذف متیلن بلو داشت (۲۸).

در مطالعه‌ای دیگری، ساختار سه بعدی چاپ‌شده حاوی کامپوزیت ترکیبی (MXene/MOF) (چارچوب‌های فلز-آلی) برای حذف رنگزاهای آنیونی طراحی شد. این جاذب دارای سطح ویژه بالا، جذب مؤثر ۹۱/۹ درصد برای متیل اورنج و ۸۴/۹ درصد برای دایرکت رد ۳۱، و بازیابی ساده تا چهار چرخه بدون افت عملکرد بود (۲۹). همچنین چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) با روش چاپ سه بعدی و استفاده از بایندر زیست‌سازگار آلژینات کلسیم-ژلاتین (CA-GE) به شکل‌های مختلف چاپ شدند. نمونه چاپ‌شده حاوی MOF، راندمان حذف متیلن بلو را تا ۹۹/۸ درصد در ۲۰ دقیقه در مقایسه با ۴۳/۶ درصد برای نمونه بدون MOF افزایش داد. جاذب چاپ‌شده تا ۷ بار بدون افت عملکرد بازیابی شد، در حالی که نوع پودری فقط تا ۲ بار قابلیت استفاده مجدد داشت. این نتایج نشان‌دهنده عملکرد برتر ساختارهای چاپ‌شده در حذف رنگزاهای آلی بودند (۱۵). در مطالعه‌ای دیگر یک ساختار شبکه‌ای با قابلیت جذب رنگزای رودامین بی با استفاده از پلی اتیلن گلیکول دی اکریلات و هیدروکسی اتیل متاکریلات با چاپ سه بعدی ساخته شد. ساختار شبکه‌ای با ترکیب هیدروفیل، بهترین کارایی را با راندمان حذف تا ۹۵ درصد نشان داد. جذب رنگزا در دماهای بالاتر بهتر بود و داده‌ها با مدل ردلیش-پترسون و سینتیک شبه درجه دوم سازگار بودند. ساختار چاپ شده مقاومت مکانیکی خوب و قابلیت استفاده چندباره را داشت (۳۰).

پژوهش حاضر با هدف طراحی و ساخت یک جاذب سه بعدی متشکل از $g-C_3N_4$ و رزین آکریلاتی به کمک فناوری چاپ DLP انجام شده است، که برای نخستین بار، ساختار چاپ‌شده‌ی $g-C_3N_4$ به صورت مهندسی‌شده و هدفمند برای جذب رنگزا RhB به کار گرفته شده است. نوآوری اصلی این تحقیق در شکل دهی و تبدیل ساختار پودری $g-C_3N_4$ به یک ساختار یکپارچه با طراحی و تخلخل دلخواه و بررسی کامل پارامترهای مؤثر بر جذب (pH، دما، زمان تماس) است. جاذب قطعه‌ای طراحی شده در این تحقیق علاوه بر اینکه به راحتی قابل جداسازی از محیط می‌باشد می‌تواند به عنوان یک جاذب چند منظوره برای حذف انواع رنگزاهای آلی مورد استفاده قرار گیرد.

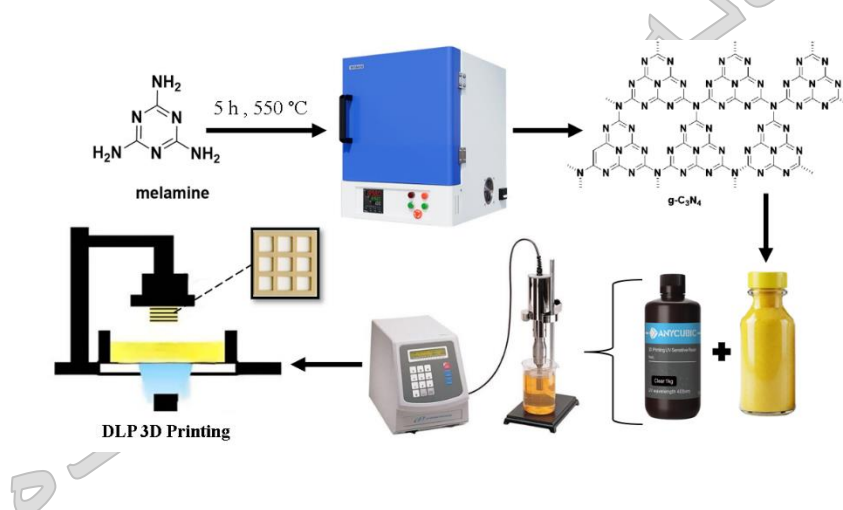
۲- تجربی

۲-۱- مواد

چاپ $g-C_3N_4$ به روش DLP و با استفاده از رزین تجاری آکریلات بود که از شرکت Any cubic خریداری شده است. اتانول (EtOH) و ملامین از Sigma-Aldrich خریداری شده و برای سنتز $g-C_3N_4$ استفاده شدند.

۲-۲- ابزار و تجهیزات

برای شناسایی $g-C_3N_4$ و ارزیابی عملکرد جاذب چاپ سه بعدی شده، از تکنیک‌های زیر استفاده شد: مطالعه مورفولوژی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) توسط دستگاه VEGAII TESCAN مجهز به آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس QX2، RONTec انجام شد. طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، با استفاده از دستگاه BRUKER TENSOR 35 در محدوده $400-3500\text{ cm}^{-1}$ و با دقت طیفی 4 cm^{-1} توسط قرص های KBr انجام شد. آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Rigaku Ultima IV و با لامپ $\text{Cu-K}\alpha$ در محدوده $2\theta = 6.0-27.0^\circ$ صورت گرفت. پایداری حرارتی نمونه‌های آماده‌شده با استفاده از آنالیز ترموگراویمتری (TGA، دستگاه METTLER TOLEDO)، در بازه دمایی 30 تا 800 درجه سانتی گراد که با نرخ گرمایش 10 درجه سانتی‌گراد در دقیقه تحت اتمسفر O_2 کار می‌کرد، مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) با دستگاه Shimadzu، مدل UV-1700 در $\lambda_{\text{max}} = 556\text{ nm}$ مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام عملیات حرارتی از کوره ای به مشخصات AF18-1200 ساخت شرکت آترا با حداکثر دمای کاری 1200 درجه سانتی‌گراد استفاده شد.



شکل ۱: شماتیکی از فرآیند تولید جاذب.

Figure 1: Schematic of the adsorbent production process.

۲-۳- تهیه $3D-g-C_3N_4$

۲-۳-۱- سنتز $g-C_3N_4$

$g-C_3N_4$ از طریق عملیات حرارتی ملامین تهیه شد. به طور دقیق تر، 10 گرم ملامین در یک کوره قرار داده شد و به مدت 5 ساعت تا دمای 550 درجه سانتی‌گراد گرم شد. برای جلوگیری از هرگونه شوک حرارتی احتمالی و اطمینان از تشکیل موفق $g-C_3N_4$ ، نرخ گرمایش روی $2/5$ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. پس از اتمام واکنش، $g-C_3N_4$ مایل به زرد به پودر ریز تبدیل شد و برای چاپ سه بعدی استفاده شد.

۲-۳-۲- الگوی چاپ سه بعدی

برای طراحی یک الگوی جدید برای جاذب پرینت سه بعدی از نرم افزار SolidWorks استفاده شد. در واقع، یک ساختار مربعی شکل به ابعاد $30 \times 30 \times 3\text{ mm}$ میلی متر طراحی شد (شکل ۱). این ساختار شبکه‌ای، از نظر طراحی مهندسی دارای مزایای متعددی در فرآیند است. تقسیم بندی منظم سطح به سلول‌های مربعی باعث کاهش حجم ماده مصرفی و زمان چاپ بدون کاهش استحکام قطعه می‌شود. همچنین این نوع ساختار موجب توزیع یکنواخت تنش در طول چاپ شده و از تاب برداشتن یا جدا شدن قطعه از صفحه ساخت جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر، اگر چنین ساختاری به‌عنوان جاذب مورد استفاده قرار گیرد، ویژگی‌های مثبتی را به همراه دارد؛ اولاً طراحی با منافذ باز آن منجر به افزایش نسبت سطح به حجم می‌شود که یکی از پارامترهای کلیدی در کارایی جاذب‌هاست. همچنین، عبور جریان سیال از میان سلول‌های باز این ساختار آسان می‌شود، که در فرایندهای جذب سطحی بسیار اهمیت دارد. همچنین، ساختار منظم و تکرارشونده سلولی

مقاله پذیرفته شده

می‌تواند توزیع یکنواخت مواد جذب شونده در سطح جاذب را فراهم کرده و راندمان کلی فرآیند جذب را بهبود بخشد. در مجموع، استفاده از این نوع طراحی شبکه‌ای در پرینت سه‌بعدی نه تنها از نظر مکانیکی و ساختاری مفید است، بلکه در کاربردهای پیشرفته مانند جاذب‌ها نیز قابلیت بهینه‌سازی عملکرد را فراهم می‌سازد. در واقع، این الگو به گونه‌ای انتخاب شد که از نظر اقتصادی و زیست محیطی مفید باشد و به تثبیت ماده فعال $g-C_3N_4$ کمک کند.

۲-۳-۳- آماده سازی جوهر

برای تهیه جوهر چاپ برای ساخت قطعه حاوی $g-C_3N_4$ چاپ سه بعدی، ۲ گرم $g-C_3N_4$ و ۲۰ گرم رزین آکریلات تجاری مخلوط شده و به مدت ۲۰ دقیقه برای اطمینان از پراکندگی یکنواخت پودر در رزین اولتراسونیک شد (قدرت ۱۵۰ وات).

۲-۳-۴- چاپ سه‌بعدی $g-C_3N_4$

جوهر آماده شده با استفاده از یک چاپگر DLP (Photon Ultra, Anycubic Ltd, چین) چاپ شد. ضخامت لایه نمونه ۵۰ میکرومتر بود. زمان نوردهی برای ۴ لایه اول روی ۶۰ ثانیه تنظیم شد در حالی که برای لایه های بعدی این مقدار به ۵ ثانیه کاهش یافت. زیرا لایه‌های اول نقش مهمی در چسبیدن قطعه به سکوی ساخت دارند پس زمان نوردهی اولیه باید بیشتر از لایه‌های بعدی در نظر گرفته شود. سایر پارامترهای فرآیند چاپ در جدول ۱ خلاصه شده است. فرآیند چاپ سه بعدی با آماده‌سازی یک رزین آغاز می‌شود. در حین چاپ، یک منبع نور دیجیتال، الگوی نوری هر لایه از مدل سه بعدی را مطابق با مقطع طراحی شده به سطح رزین تابانده و آن را به صورت انتخابی پلیمریزه می‌کند. تابش نور فرابنفش موجب آغاز واکنش‌های پلیمریزاسیون زنجیره‌ای در نواحی مشخص شده می‌گردد و این نواحی از حالت مایع به جامد تبدیل می‌شوند. پس از پخت کامل یک لایه، سکوی ساخت به میزان ضخامت یک لایه به سمت بالا جابجا می‌شود تا لایه جدیدی از رزین مایع در زیر آن جاری شده و آماده تابش نور برای لایه بعدی شود. این فرآیند به صورت لایه به لایه تکرار می‌شود تا ساختار سه‌بعدی نهایی به طور کامل شکل گیرد. از آنجایی که در چاپگرهای DLP، هر لایه به طور هم‌زمان و یکپارچه، نوردهی و پخت می‌شود، این فناوری از سرعت بالای چاپ برخوردار بوده و در عین حال دقت و وضوح ابعادی بالایی را نیز حفظ می‌کند. پس از اتمام فرآیند چاپ، قطعه ساخته شده از سکوی ساخت جدا شده و برای حذف رزین‌های باقی مانده، با استفاده از اتانول شست‌وشو داده شد. برای تکمیل واکنش پخت و بهبود خواص مکانیکی، قطعه چاپ شده به جعبه UV منتقل شد و به مدت ۱۰ دقیقه در معرض نور فرا بنفش قرار گرفت.

جدول ۱: جزئیات قطعه چاپ سه بعدی شده.

Table 1: Printing details of monolith.

Printing parameters	Value
Layer thickness	0.050
Normal exposure time (s)	5
The first layers exposure time (s)	60
First layers no.	5

۲-۴- حذف رنگزا

برای ارزیابی عملکرد جذب رنگزا توسط $3D-g-C_3N_4$ ، ابتدا قطعه چاپ سه بعدی شده $3D-g-C_3N_4$ تهیه شد. وزن تقریبی هر قطعه پرینت شده حدود ۰/۵ گرم و مقدار جاذب در هر نمونه ۲ گرم بود. برای ارزیابی مقدار جذب توسط جاذب های چاپ سه بعدی شده، محلول RhB با غلظت اولیه ۱/۱ میلی گرم در لیتر (حاوی ۱/۱ میلی گرم رودامین بی در ۱۰۰ میلی لیتر آب) تهیه شد و محلول توسط همزن مغناطیسی تا دمای ۸۰ درجه سانتی گراد گرم شد. سپس، $3D-g-C_3N_4$ در این محلول غوطه ور شد و جذب رنگزا با استفاده از طیف سنجی UV-Vis با دستگاه Shimadzu، مدل UV-1700 در $\lambda_{max} = 556 \text{ nm}$ طی ۲۰۰ دقیقه در فواصل ۱۰ دقیقه ای و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد بررسی شد. پس از فرآیند جذب نمونه جداسازی شد. برای محاسبه درصد حذف رنگ RhB از قانون بیر-لامبرت استفاده شد. ابتدا غلظت اولیه محلول رنگزا (۱/۱ میلی گرم در لیتر C_0) مشخص بود. سپس با اندازه گیری میزان جذب محلول پس از تماس با جاذب توسط طیف سنجی UV-Vis در طول موج ماکسیمم ($\lambda_{max} = 556 \text{ nm}$) مقدار جذب ثبت شد و با استفاده از رابطه بیر-لامبرت غلظت باقی مانده رنگ (C_t) محاسبه شد. نهایتاً درصد حذف رنگزا با استفاده از معادلات ۱ و ۲ محاسبه گردید:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Removal (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$$

(۲)

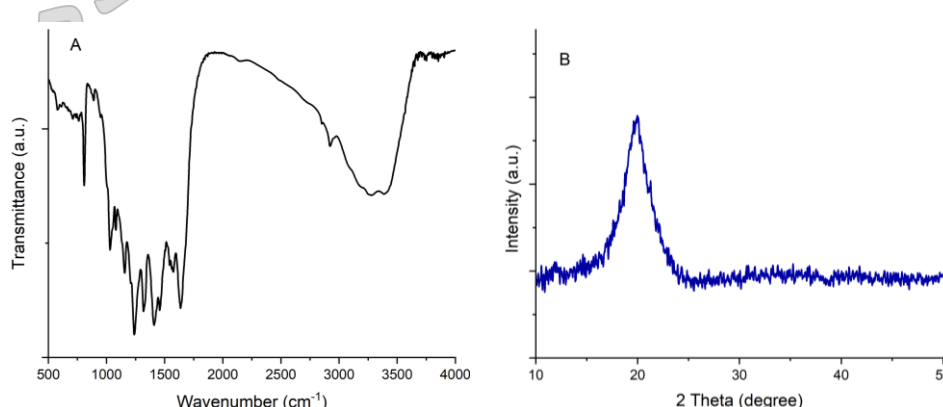
که در آن m ، V ، C_t ، C_0 ، q_t ، به ترتیب نشان دهنده ظرفیت جذب، غلظت اولیه محلول (mg/L)، غلظت ثانویه محلول (mg/L)، حجم محلول (L) و مقدار جاذب (g) و بازده حذف (%) هستند. همچنین اثر پارامترهایی همچون pH و زمان تماس بررسی شد. برای اندازه گیری جذب در pH های مختلف، از محلول های HCl و NaOH برای تنظیم pH محلول RhB استفاده شد و نتایج نشان دادند که بیشترین راندمان حذف در pH= ۱۰ و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد حاصل شد. همچنین نتایج حاصل نشان می دهند که با افزایش pH از ۴ به ۱۰، میزان ظرفیت جذب (q_t) به (mg/g) ۰/۴ رسید و بالاترین راندمان جذب در pH = ۱۰ به دست آمد. این رفتار به دلیل افزایش بار منفی سطح جاذب در محیط قلیایی و تقویت برهم کنش های الکترواستاتیک بین گروه های آنیونی سطح جاذب و مولکول های رنگزای کاتیونی RhB قابل توجیه است. که نشان از کارایی مطلوب جاذب در شرایط قلیایی دارد.

همچنین برای بررسی نقش زمان تماس بر میزان حذف RhB، آزمایش هایی در بازه زمانی ۲۰ تا ۱۸۰ دقیقه انجام گرفتند. با افزایش زمان تماس، ظرفیت جذب به (mg/g) ۰/۲۵ افزایش یافت. این روند بیانگر آن است که در زمان های اولیه، سطح جاذب دارای تعداد زیادی سایت های فعال خالی است و امکان نفوذ سریع رنگزا به سطح جاذب فراهم می باشد. با گذشت زمان، این سایت های فعال اشباع شده و فرآیند به حالت تعادل نزدیک می شود. بیشترین ظرفیت جذب در زمان ۱۸۰ دقیقه و دمای ۸۰ درجه با راندمان ۸۱ درصد ثبت شد. علاوه بر آن افزایش دما از ۴۰ به ۸۰ درجه سانتی گراد موجب بهبود ظرفیت جذب تا (mg/g) ۰/۲ شد. با افزایش دما، تحرک مولکول های رنگزا بیشتر شده و نفوذ به منافذ جاذب تسهیل می گردد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- خصوصیات g-C₃N₄

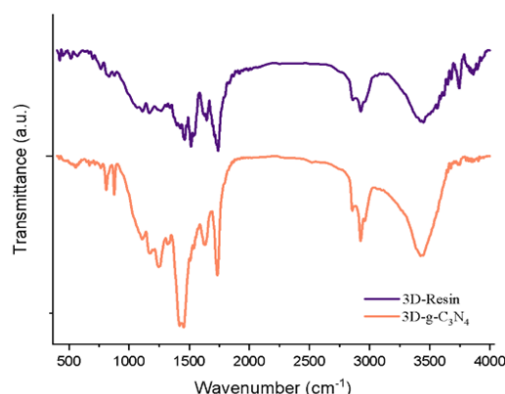
برای تأیید تشکیل موفق g-C₃N₄، از طیف سنجی FTIR استفاده شد. همانطور که در شکل ۲A نشان داده شده، نوارهای مشخصه g-C₃N₄، یعنی نوارهایی در ۸۰۵ cm⁻¹ (۱۶) نشان دهنده حالت خمشی خارج از صفحه حلقه تری آزین در g-C₃N₄ است. و آنهایی که در ۱۵۵۸ و ۱۶۴۷ cm⁻¹ (۳۱) هستند، به دامنه کشش و دامنه ارتعاش C=N نسبت داده می شوند. باندهای مشاهده شده در ۳۲۵۰-۳۱۰۰ cm⁻¹ (۳۱) به دلیل گروه های عاملی N-H و NH₂- می باشند. برای مطالعه ساختاری بیشتر، الگوی XRD از g-C₃N₄ نیز بررسی شد، شکل ۲B. همانطور که نشان داده شد، g-C₃N₄ یک قله در ۲θ = ۲۷° را نشان داد که نشان دهنده انباشته شدن لایه ها در سیستم های آروماتیک مزدوج است (۱۴).



شکل ۲: (A) طیف FTIR و (B) الگوی XRD از g-C₃N₄.
Figure 2: (A) FTIR spectra, and (B) XRD patterns of g-C₃N₄.

۳-۲- خصوصیات 3D-g-C₃N₄

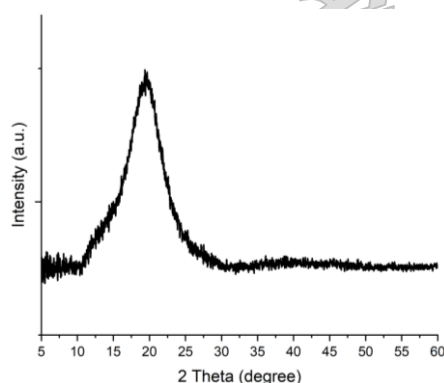
طیف FTIR از 3D-g-C₃N₄ و 3D-resin در شکل ۳ مقایسه شده اند. همانطور که نشان داده شده، رزین چاپ سه بعدی شده نوارهای جذبی را در ۳۴۳۴ cm⁻¹ (۲۴) نشان می دهد که مربوط به گروه عاملی OH است. باندهای جذبی در ناحیه های ۲۹۱۰ و ۲۸۵۴ cm⁻¹، نماینده گروه -CH₂ است و باندهای مشاهده شده در ۱۷۴۳ cm⁻¹ و ۱۶۳۷ cm⁻¹ (۲۴) به گروه های C=O و C-O نسبت داده می شوند. در طیف FTIR از 3D-g-C₃N₄، باندهای مشخصه g-C₃N₄ و رزین چاپ سه بعدی شده قابل تشخیص است که ادغام g-C₃N₄ در ساختار قطعه را تأیید می کند.



شکل ۳: طیف FTIR از 3D-resin و 3D-g-C₃N₄.

Figure 3: FTIR spectra of 3D-g-C₃N₄ and 3D-resin.

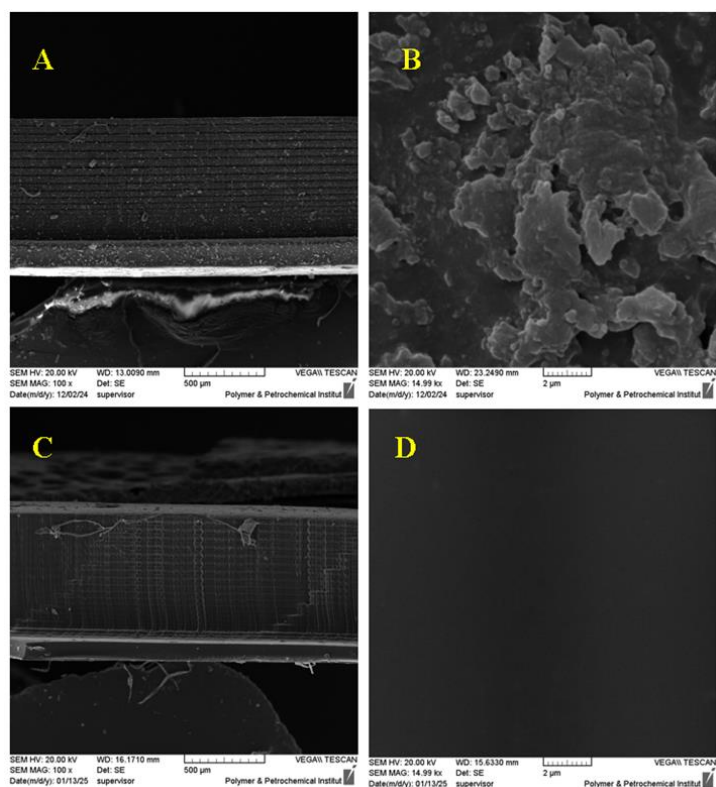
همانطور که قبلاً بحث شد، تجزیه و تحلیل XRD از g-C₃N₄ ساختار آمورف آن را مشخص کرد. طبق مطالعه قبلی (۱۳)، رزین تجاری نیز یک ترکیب آمورف است و فتوپلیمریزاسیون آن در جریان پرینت سه بعدی منجر به یک زنجیره پلیمری بی شکل می‌شود. از این رو، انتظار می‌رفت که 3D-g-C₃N₄ نیز ماهیت آمورف را نشان دهد. برای تایید این موضوع، الگوی XRD از 3D-g-C₃N₄ ثبت شد، شکل ۴، که در آن تشخیص یک باند پهن در محدوده ۲θ از ۱۵-۳۰ درجه، طبیعت آمورف 3D-g-C₃N₄ را تایید نمود.



شکل ۴: الگوی XRD از 3D-g-C₃N₄.

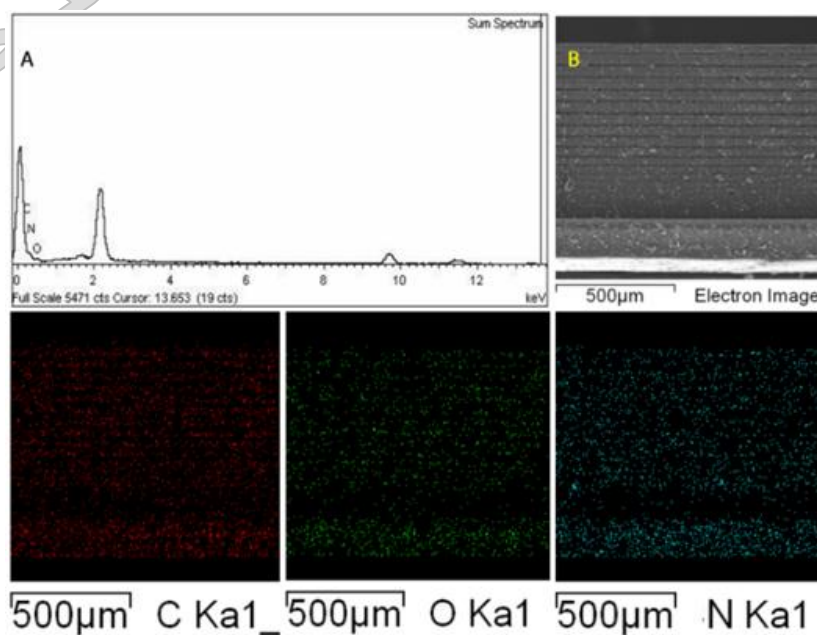
Figure 4: XRD pattern of 3D-g-C₃N₄.

برای بررسی دقیق تأثیر افزودن g-C₃N₄ بر مورفولوژی قطعه چاپ سه بعدی شده، تصاویر SEM از هر دو نمونه 3D-g-C₃N₄ (شکل‌های A و B) و نمونه بدون g-C₃N₄ یعنی رزین چاپ سه بعدی شده (شکل D-۵C)، ثبت و مقایسه شدند. همانطور که نشان داده شده است، هر دو نمونه مورفولوژی منظمی را نشان می‌دهند. با این حال، تصاویر SEM با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهند که افزودن g-C₃N₄ به رزین چاپ بر مورفولوژی اثر گذار است که منجر به مورفولوژی متمایز 3D-g-C₃N₄ از 3D-Resin می‌شود. به طور دقیق تر، نمونه 3D-Resin سطح لایه ای صاف را نشان می‌دهد، در حالی که سطح 3D-g-C₃N₄ با ذرات ریز g-C₃N₄ پوشیده شده است. این مشاهدات، ادغام نانوکامپوزیت آماده شده را در قطعه چاپ سه بعدی تایید می‌کند. این موضوع دسترسی جاذب به رنگزا را تضمین می‌کند و برای کاربرد جذاب مناسب است.



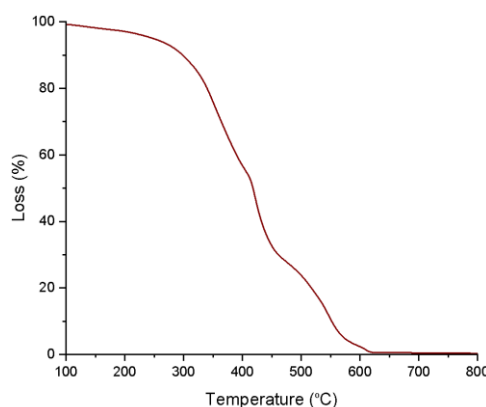
شکل ۵: تصاویر SEM از 3D-g-C₃N₄ (A و B) و 3D-resin (C و D).
Figure 5: (A, B) SEM images of 3D-g-C₃N₄, and (C, D) 3D-resin.

خصوصیات بیشتر 3D-g-C₃N₄ با استفاده از EDS و تجزیه و تحلیل نقشه برداری عنصری انجام شد (شکل ۶). همانطور که در شکل ۶A نشان داده شده است، عناصر C، N و O در تجزیه و تحلیل EDS شناسایی شدند که در میان آنها، عنصر N می‌تواند نشان دهنده ادغام موفقیت آمیز g-C₃N₄ در قطعه چاپ سه بعدی باشد. عناصر C و O را می‌توان به رزین چاپ نسبت داد. نگاشت عنصری 3D-g-C₃N₄، شکل ۶B، تایید کننده پراکندگی همگن و یکنواخت g-C₃N₄ در قطعه پرینت سه بعدی است.



شکل ۶: (A) EDS، و (B) نگاشت عنصری 3D-g-C₃N₄.
Figure 6: (A) EDS, and (B) Elemental mapping of 3D-g-C₃N₄.

پایداری حرارتی 3D-g-C₃N₄ نیز از طریق TGA، شکل ۷ بررسی شد. همانطور که نشان داده شده است، در دماهای زیر ۲۰۰ درجه سانتیگراد، تقریباً ماده بدون تغییر باقی می ماند و هیچ کاهش وزن قابل توجهی مشاهده نمی شود. این نشان می دهد که نمونه در برابر دماهای پایین مقاومت نشان می دهد. در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد، کاهش وزن جزئی شروع می شود که به تجزیه گروه های عاملی ناپایدار یا تخریب اولیه زنجیره های پلیمری نسبت داده می شود. با این حال، میزان کاهش وزن حداقل است و نشان می دهد که ساختار کلی پلیمر پایدار می ماند. کاهش وزن شدید بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد نشان دهنده تجزیه اولیه ساختارها است.



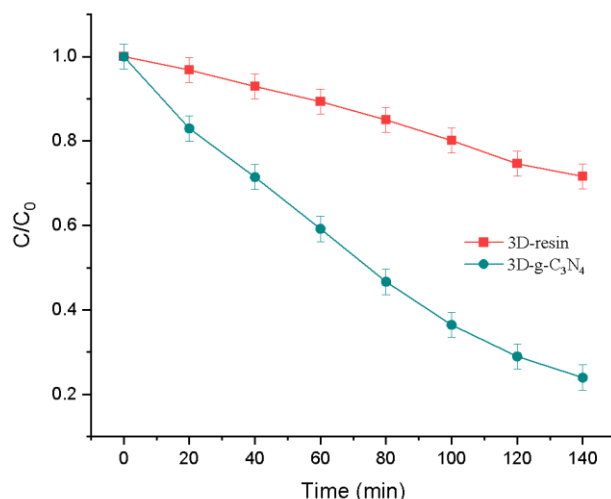
شکل ۷: نمودار TGA از 3D-g-C₃N₄.

Figure 7: Thermogram of 3D-g-C₃N₄.

۳-۳- پتانسیل جذب 3D-g-C₃N₄

۳-۳-۱- نقش پرینت سه بعدی در جذب

هدف اصلی این تحقیق ترکیب شیمی مواد و فناوری چاپ سه بعدی برای ایجاد یک جاذب برای حذف RhB با راندمان بالا آسان بود. برای این هدف، ابتدا 3D-g-C₃N₄ برای بهره مندی از ویژگی های آن تهیه شد. از سوی دیگر، چاپ سه بعدی 3D-g-C₃N₄ برای تبدیل فرم پودری جاذب به یک ساختار قطعه مانند بسیار مفید بود و بازیابی آن از محیط واکنش را آسان می کرد. همانطور که قبلاً بحث شد، مقدار کمی از 3D-g-C₃N₄ برای ساخت 3D-g-C₃N₄ مورد استفاده قرار گرفت و در شبکه پلیمری چاپ سه بعدی جاسازی شد. از این رو، اولین نگرانی دسترسی RhB به ماده جاذب یعنی 3D-g-C₃N₄ و کارایی 3D-g-C₃N₄ بود. برای روشن شدن این موضوع و همچنین نقش پرینت سه بعدی در راندمان حذف RhB، جذب رزین چاپ سه بعدی شده بدون 3D-g-C₃N₄ و 3D-resin برای حذف RhB در شرایط مشابه مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت (شکل ۸). همانطور که نشان داده شد، 3D-resin رفتار جذبی برای RhB نشان داد، که می تواند از برهمکنش های الکترواستاتیکی مولکول های RhB و عملکردهای پلیمر چاپ شده با چاپ سه بعدی و گیر افتادن فیزیکی RhB در زنجیره پلیمری ناشی شود. این مشاهدات نشان داد که نقش چاپ سه بعدی نه تنها محدود به ساخت فرم قطعه مانند جاذب است، بلکه باعث افزایش عملکرد آن نیز می شود. مقایسه پتانسیل حذف RhB با 3D-g-C₃N₄ و 3D-resin به وضوح بر عملکرد برتر 3D-g-C₃N₄ تأکید می کند، که نشان دهنده کارایی 3D-g-C₃N₄ برای جذب RhB و این واقعیت است که حتی پس از چاپ سه بعدی، 3D-g-C₃N₄ می تواند در جذب RhB مشارکت داشته باشد. این موضوع همچنین از طریق تجزیه و تحلیل SEM تأیید شد و نشان داد که ذرات 3D-g-C₃N₄ در سطح بیرونی 3D-g-C₃N₄ قرار دارند و دارای پراکندگی یکنواخت هستند. شایان ذکر است که یکی از چالش های اصلی در چاپ DLP گونه های فعال، رسوب تدریجی آن ها در طول فرآیند پرینت سه بعدی است که منجر به پراکندگی ناهمگن آنها در قطعه به دست آمده می شود. برای جلوگیری از این موضوع، همگن سازی مناسب با استفاده از اولتراسونیک و همچنین طراحی الگوی چاپ سریع تر در این کار پیشنهاد شد.

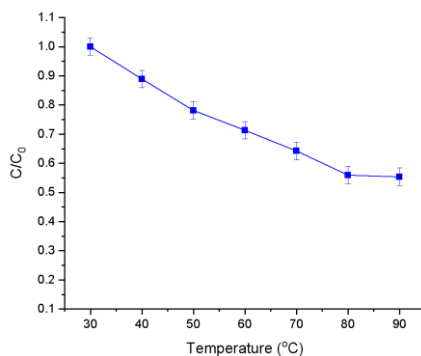


شکل ۸: مقایسه کارایی 3D-resin و 3D-g-C₃N₄ برای حذف RhB شرایط واکنش: غلظت اولیه محلول RhB: ۱/۱ میلی گرم بر لیتر، دما: ۸۰ درجه سانتیگراد، زمان تا ۱۴۰ دقیقه.

Figure 8: Comparison of the efficiency of 3D-resin and 3D-g-C₃N₄ for RhB removal. Reaction conditions: RhB solution initial concentration: 1.1 mg/L, temperature: 80 °C, time up to 140 min.

۳-۳-۲- اثر دما

یکی از عوامل موثر در جذب رنگزها دما است. فرض بر این است که با افزایش دما و در نتیجه افزایش برخورد مؤثر مولکولهای RhB با جاذب، راندمان حذف افزایش می یابد. برای تایید این فرض، حذف RhB با استفاده از 3D-g-C₃N₄ در دماهای مختلف (۹۰-۲۰ درجه سانتیگراد) ارزیابی شد. همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، با افزایش دما از ۲۰ به ۸۰ درجه سانتیگراد، جذب و رنگزایی RhB بهبود یافت. با این حال، تغییر دمای واکنش از ۸۰ به ۹۰ درجه سانتیگراد، تأثیر قابل توجهی بر جذب RhB نداشت و تنها افزایش جزئی در حذف رنگزا مشاهده شد. با در نظر گرفتن این نتایج، دمای بهینه واکنش ۸۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد.



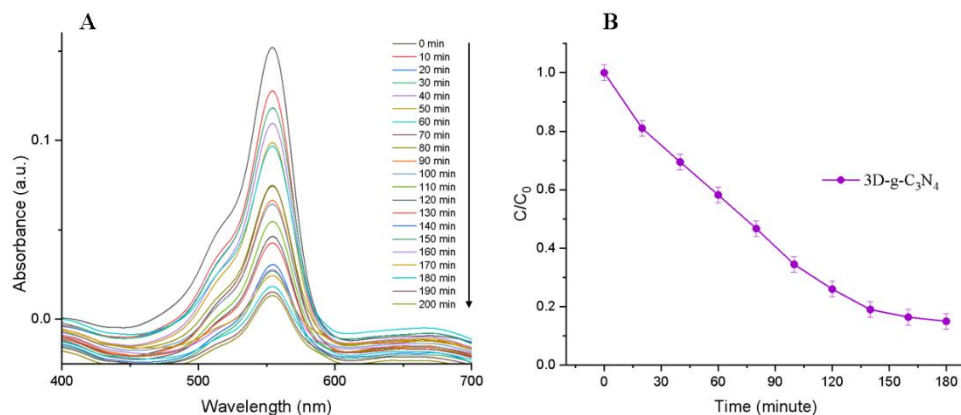
شکل ۹: بررسی تأثیر دما بر جذب RhB با استفاده از 3D-g-C₃N₄، غلظت اولیه محلول RhB: ۱/۱ میلی گرم بر لیتر، زمان تا ۱۴۰ دقیقه.

Figure 9: Investigation of the influence of temperature on the adsorption of RhB using 3D-g-C₃N₄, RhB solution initial concentration: 1.1 mg/L, time up to 140 min.

۳-۳-۳- تأثیر زمان تماس

برای یافتن دمای بهینه برای حذف RhB، عملکرد 3D-g-C₃N₄ به عنوان تابعی از زمان تماس مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱۰). برای این منظور، محلول RhB با غلظت مشخص تهیه شد. حذف رنگزا در حضور 3D-g-C₃N₄ با استفاده از طیف سنجی UV-Vis در فواصل زمانی کوتاه (۱۰ دقیقه) اندازه گیری شد. با توجه به نتایج، با افزایش زمان تماس به ۱۸۰ دقیقه، غلظت RhB به تدریج کاهش یافت که بر اهمیت این عامل بر عملکرد 3D-g-C₃N₄ تأکید می کند. قابل توجه است که طولانی شدن بیشتر زمان تماس تأثیر چندانی نشان نداد و غلظت RhB با افزایش زمان تماس تا ۱۹۰ دقیقه تغییر قابل توجهی نداشت. از این رو، زمان تماس بهینه برای حذف RhB ۱۸۰ دقیقه به دست آمد.

مقاله پذیرفته شده



شکل ۱۰: بررسی تاثیر زمان تماس بر جذب RhB با استفاده از 3D-g-C₃N₄. (A) نمودار طیف UV-Vis و (B) غلظت در مقابل زمان.

Figure 10: Investigation of the influence of contact time on the adsorption of RhB using 3D-g-C₃N₄. (A) The plot of UV-Vis spectra, and (B) concentrations vs time.

با جذب RhB، رنگ قطعه 3D-g-C₃N₄ که از رنگ زرد به صورتی تغییر یافته است، (شکل ۱۱)، جذب موفقیت آمیز رنگ RhB را در سراسر یکپارچه تایید می کند.

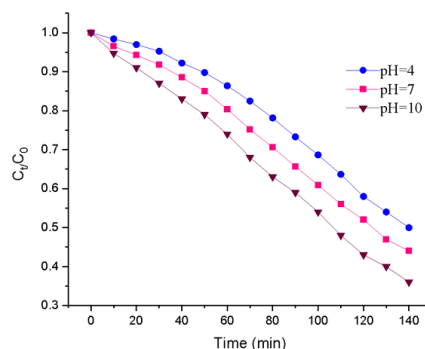


شکل ۱۱: تغییر رنگ 3D-g-C₃N₄ تازه از زرد به صورتی بر اثر جذب RhB شرایط واکنش: غلظت اولیه محلول RhB: ۱/۱ میلی گرم بر لیتر، دما: ۸۰ درجه سانتی گراد.

Figure 11: C: color change of fresh 3D-g-C₃N₄ from yellow to pink upon RhB adsorption reaction conditions: RhB solution initial concentration: 1.1 mg/L, temperature: 80°C

۳-۳-۴- اثر pH

تأثیر pH محلول بر عملکرد جذبی 3D-g-C₃N₄ نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، جذب RhB در محلول های اسیدی (pH=۴) و بازی (pH=۱۰) اندازه گیری و با محلول خنثی (pH=۷) مقایسه شد. بر اساس نتایج، 3D-g-C₃N₄ بهترین و بدترین عملکرد خود را به ترتیب در شرایط بازی و اسیدی از خود نشان داد. با توجه به اینکه RhB یک رنگزا کاتیونی است، این مشاهدات قابل توجیه است. به طور دقیق تر، بار منفی در g-C₃N₄ که از شش الکترون تک جفت نیتروژن ناشی می شود، می تواند تحت شرایط اسیدی پروتونه شود و بازده جذب RhB را کاهش دهد. به عبارت دیگر، از آنجایی که در pH=۴ غلظت H⁺ بالا است، این یون ها با رنگزا RhB برای برهمکنش با مکان های فعال در جاذب ها رقابت می کنند و در نتیجه جذب RhB را کاهش می دهند. در مقابل، در شرایط اولیه، مولکول های RhB شانس بیشتری برای برهمکنش با 3D-g-C₃N₄ دارند و عدم وجود گونه های رقیب منجر به بهبود راندمان جذب می شود (شکل ۱۲).



شکل ۱۲: بررسی تأثیر pH بر جذب RhB با استفاده از 3D-g-C₃N₄، غلظت اولیه محلول RhB: ۱/۱ میلی گرم بر لیتر، زمان تا ۱۴۰ دقیقه.
Figure 12: Investigation of the influence of pH on the adsorption of RhB using 3D-g-C₃N₄, RhB solution initial concentration: 1.1 mg/L, time up to 140 min.

۳-۴- مکانیسم جذب رودامین بی توسط g-C₃N₄

گرافیت کربن به عنوان یک جاذب نیمه هادی پلیمری با ساختار آروماتیک غنی از نیتروژن، دارای ویژگی هایی چون سطح ویژه بالا، ساختار متخلخل، پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب و همچنین توانایی در برقراری برهم کنش های سطحی مؤثر با آلاینده های آلی است (۳۲، ۳۳). یکی از رنگزاهای کاتیونی پرکاربرد که عملکرد g-C₃N₄ در حذف آن مورد توجه قرار گرفته، رنگزای (RhB) می باشد. مطالعات پیشین نشان داده اند که مکانیزم اصلی جذب RhB بر روی سطح g-C₃N₄ از نوع جذب شیمیایی است که به صورت خود به خود انجام می شود. نتایج نشان داد که داده های جذب به طور دقیق با مدل لانگمویر (تک لایه) تطابق دارد و تحلیل سینتیکی شبه درجه دو سازگار است؛ این دو نشانه قوی از جذب شیمیایی و برقراری پیوند میان رنگ و سطح ماده هستند (۳۴). تحلیل های ایزوترمی نشان داده اند که فرآیند جذب RhB از مدل لانگمویر تبعیت کرده که نشانگر وجود سایت های فعال شیمیایی و نیرویی قوی در پیوند مولکول با سطح جاذب است و دارای ماهیت تک لایه ای و شیمیایی است (۳۵). همچنین، انرژی جذب و تغییرات ترمودینامیکی مانند ΔG منفی و ΔH مثبت تأیید کننده ماهیتی شیمیایی هستند (۳۵، ۳۶). از منظر مولکولی، برهم کنش های الکترواستاتیکی بین بار منفی سطح g-C₃N₄ و بخش کاتیونی RhB و تعاملات $\pi-\pi$ میان ساختار آروماتیک g-C₃N₄ و حلقه های بنزنی RhB، نقشی اساسی در پایداری جذب دارند (۳۳). در نمونه هایی که از نانوساختارهای g-C₃N₄ مانند نانوصفحات یا نانولوله ها استفاده شده، ظرفیت جذب به طور قابل توجهی افزایش یافته است (۳۷).

اساس جذب با گرافیت کربن نیتريد شیمیایی است اما به علت چاپ سه بعدی قطعه که یک ساختار متخلخل است نمی توان مکانیزم جذب فیزیکی را در ساختار چاپ شده نادیده بگیریم. همچنین برهم کنش های شیمیایی نظیر پیوندهای هیدروژنی بین رزین پلیمریزه شده می تواند در جذب نقش بازی کند. پس می توان نتیجه گرفت که مکانیزم جذب مجموعه ای از جذب فیزیکی و شیمیایی است که خود این مسئله دلیلی بر کارایی قطعه تولید شده است.

۳-۵- سینتیک واکنش

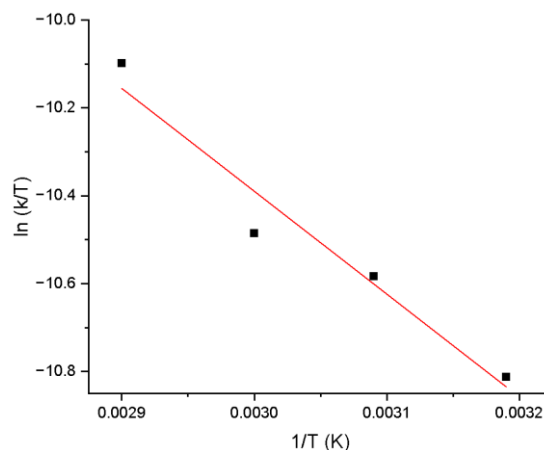
مطابق با مطالعات پیشین، فرآیند جذب رنگ RhB توسط جاذب ها اغلب از سینتیک شبه مرتبه دوم تبعیت می کند. برای بررسی رفتار سینتیکی واکنش جذب رنگزای رودامین بی توسط جاذب 3D-g-C₃N₄ آزمایش ها در دمای مختلفی انجام شد. غلظت رنگ (C_t) در طول فرآیند جذب از طریق اندازه گیری میزان جذب نوری رنگ در طول موج بیشینه آن (λ_{max}) محاسبه شد. به همین ترتیب نرخ واکنش جذب از طریق کاهش جذب نوری RhB در λ_{max} نسبت به زمان تعیین شد. از آن جا که نسبت جذب نوری رنگ به جذب نوری اولیه A₀ برابر با نسبت غلظت C_t/C₀ است، ثابت سرعت ظاهری (k_{app}) برحسب min⁻¹ با توجه به معادلات ۳ و ۴ تعریف می گردد:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_{app} C_t \quad (3)$$

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = \ln A_t / A_0 = -k_{app} t \quad (4)$$

با توجه به جذب نوری در زمان t به مقدار اولیه، مقادیر k_{app} از شیب نمودار ln(A_t/A₀) بر حسب زمان t (ثانیه) محاسبه شد. مقادیر بدست آمده از k_{app} در دماهای مختلف (۳۱۳، ۳۲۳، ۳۳۳، ۳۴۳، ۳۵۳ درجه کلون) در جدول ۲ گزارش شده اند. مشاهده شد که با افزایش دمای واکنش، انرژی جنبشی افزایش می یابد. این پدیده را می توان به افزایش شدت برخورد بین مولکول ها در دماهای بالا نسبت داد. بر اساس معادله آرنیوس (معادله ۵) انرژی های فعال سازی (E_a) با رسم نمودار lnk در مقابل 1/T (شکل ۱۳) بدست آمد. مقدار R² در این نمودار برای رنگزای RhB برابر با ۰/۹۸ بدست آمد.

مقاله پذیرفته شده



شکل ۱۳: نمودار $\ln k$ در برابر $1/T$ (معادله آرنیوس) در پنج دمای مورد مطالعه.
Figure 13: The diagram of $\ln k$ vs. $1/T$ (Arrhenius equation) at five studied temperatures.

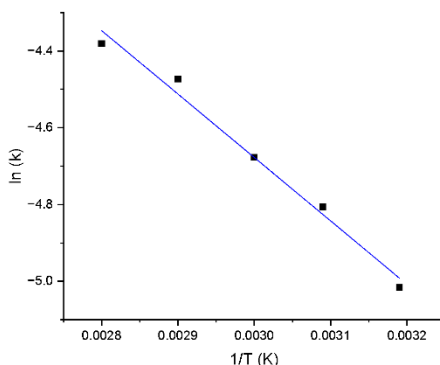
سپس از معادله آرنیوس برای محاسبه ی انرژی فعالسازی (E_a) استفاده گردید.

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (5)$$

که در آن A ضریب آرنیوس، R ثابت گاز ایده آل برابر با $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ و T دمای مطلق (برحسب کلوین) است. مقدار انرژی فعالسازی واکنش برابر با 12.37 kJ/mol محاسبه شد که نشان دهنده ی نیاز نسبتاً پایین واکنش به انرژی برای انجام است. در ادامه پارامترهای ترمودینامیکی واکنش، شامل آنتروپی فعال سازی ($\Delta S^\ddagger$) و آنتالپی فعالسازی ($\Delta H^\ddagger$) با استفاده از معادله آیرینگ (معادله ۶) محاسبه شدند.

$$\ln \left(\frac{k}{T} \right) = \ln \left(\frac{k_B}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (6)$$

در این معادله، k_B ثابت بولتزمن ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) و h ثابت پلانک ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$) هستند. نمودار $\ln(k/T)$ در برابر $1/T$ ترسیم شد. (شکل ۱۴). مقدار R^2 در این نمودار برای رنکرای RhB برابر با 0.96 بدست آمد. آنتروپی فعال سازی $\Delta S^\ddagger$ برابر با -246 J/mol.K و آنتالپی فعال سازی ($\Delta H^\ddagger$) برابر با 9.5 kJ/mol بدست آمد. که مقدار منفی $\Delta S^\ddagger$ نشان دهنده ی کاهش بی نظمی در حالت گذار است که می تواند ناشی از ساختار منظم و متراکم ناحیه فعال جاذب در طول واکنش باشد. همچنین مقدار مثبت و نسبتاً پایین $\Delta H^\ddagger$ موید ماهیت گرماگیر و کم انرژی بودن مسیر واکنش است. این نتایج به طور کلی بیانگر آن هستند که واکنش کاهش RhB در حضور $\text{g-C}_3\text{N}_4$ چاپ سه بعدی با سرعت مناسب و نیاز به انرژی پایین انجام شده است و ساختار منظم و فعال سطح جاذب نقش مؤثری در بهبود عملکرد سینتیکی آن داشته است.



شکل ۱۴: نمودار $\ln k/T$ در برابر $1/T$ (معادله آیرینگ) در چهار دمای مورد مطالعه.
Figure 14: The diagram of $\ln k/T$ vs. $1/T$ (Eyring equation) at four temperatures.

در جدول ۲، مقادیر ثابت سرعت ظاهری برای رنکرای RhB در پنج دمای مختلف ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش دما از 313 به 353 درجه کلوین، مقدار از 0.06 به 0.12 min^{-1} افزایش یافته است که بیانگر افزایش نرخ واکنش با دماست. همچنین مقادیر $\ln(k/T)$ و $1/T$ ، $\ln k$ برای تحلیل های سینتیکی و ترمودینامیکی محاسبه شده اند. این نتایج نشان دهنده ی آن است که ساختار $\text{g-C}_3\text{N}_4$ چاپ شده با داشتن سطح فعال مناسب و ویژگی های ترمودینامیکی مطلوب، می تواند نقش مؤثری در کاهش انرژی فعال سازی و تسریع فرآیند حذف رنکرای های آلی مانند RhB داشته باشد.

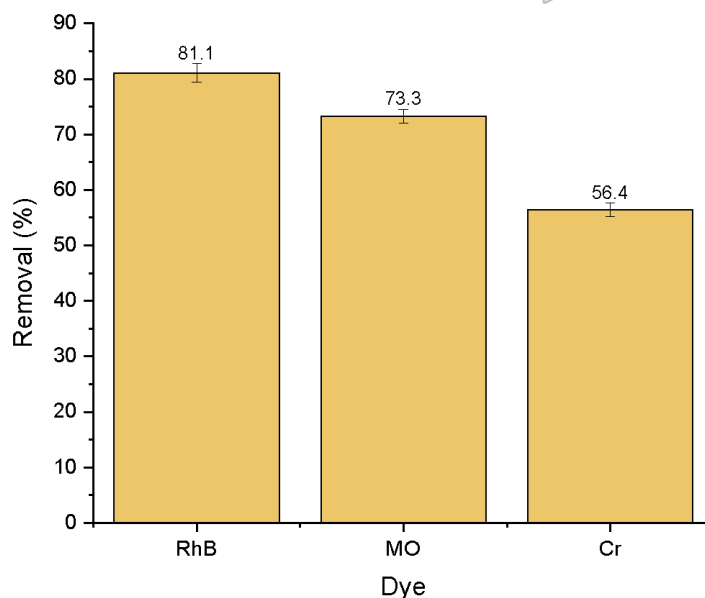
جدول ۲: مقادیر ترمودینامیکی و سینتیکی برای رنگزای RhB.

Table 2: The thermodynamic and kinetic values of the RhB.

Dye	T (K)	k (min ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	ΔS [‡] (J/mol.K)	ΔH [‡] (kJ/mol)
RhB	313	0.00663	12.374	-246.0	9.56
	323	0.00817			
	333	0.00930			
	343	0.0141			
	353	0.01251			

۳-۵- مطالعه جذب سایر رنگزها

راندمان بالای 3D-g-C₃N₄ برای حذف RhB انگیزه ای شد تا بررسی جذب سایر رنگزها نیز مورد بررسی قرار گیرد. آزمون های حذف رنگزها برای همه آزمون ها سه مرتبه تکرار شد. برای این منظور، جذب متیلن ارنج (MO) و کنگو رد (Cr) در شرایط بهینه (دما ۸۰ درجه سانتیگراد، زمان = ۱۸۰ دقیقه و غلظت اولیه رنگزها ۱/۱ میلی گرم در لیتر)، شکل ۱۵ ارزیابی شد. عملکرد جذب رنگزها در شرایط ثابت ذکر شده به ترتیب برای RhB برابر با (۸۱/۱ ± ۱/۶ %)، برای MO (۷۳/۳ ± ۲/۲ %) و برای Cr (۵۶/۴ ± ۲/۱ %) گزارش شد. با توجه به نتایج، 3D-g-C₃N₄ نه تنها می تواند به طور موثر RhB را که یک رنگز کاتیونی است جذب کند، بلکه برای جذب رنگزهای آلی دیگر نیز فعال بوده و تطبیق پذیری 3D-g-C₃N₄ یکپارچه توسعه یافته را تایید می کند.



شکل ۱۵: مقایسه کارایی 3D-g-C₃N₄ برای حذف رنگزهای آلی مختلف.

Figure 15: Comparison of the efficiency of 3D-g-C₃N₄ for removal of various organic dyes.

۳-۶- مقایسه با فعالیت های صورت گرفته

در حوزه حذف رنگزهای آلی از پساب ها، انواع مختلفی از جاذب ها به کار رفته اند که هر یک مزایا و محدودیت های خاص خود را دارند (جدول ۳). یکی از جاذب ترین دسته ها از مواد جاذب برای رنگبری، مواد زیست-پایه می باشند. برای مثال می توان به پرلیت اشاره نمود که یک سنگ آتشفشانی است و همانطور که در جدول ۳ مشاهده می شود این ماده کارایی مطلوبی را برای حذف رودامین بی داشته است. البته باید اشاره نمود که این نوع از سنگ آتشفشانی در همه جا در دسترس نمی باشد و این ترکیب به صورت یک پودر نرم وجود دارد که جداسازی آن را از محیط آبی دشوار می سازد. از جمله دیگر این مواد می توان به کربن فعال حاصل از شکر سفید اشاره نمود. همانطور که در جدول ۳ قابل مشاهده می باشد این ترکیب نیز دارای کارایی رنگبری بالایی است اما روش سنتز این ترکیب، یک روش چند مرحله ای شامل اسید شویی و فعال سازی با باز قوی در شرایط استفاده از جو بی اثر می باشد. در این مورد نیز خاصیت پودری شکل جاذب می تواند جداسازی و بازیافت آن را تحت تاثیر قرار دهد. سایر مواد لیست شده در جدول ۳ نیز دارای کارایی مناسب برای حذف رودامین بی داشته اند البته به دلیل تفاوت شرایط جذب نمی توان مقایسه دقیقی بین جاذب گزارش شده در این مقاله و سایر جاذب ها داشت، اما با توجه به

مقاله پذیرفته شده

این جدول می توان نتیجه گیری نمود که مهمترین ویژگی مطلوب 3D-g-C₃N₄ به عنوان جاذب، شکل قطعه ای مانند آن است که فرایند بازیافت را تسهیل می نماید. همچنین استفاده از گرافیت کربن نیتريد به عنوان ماده جاذبی که با روشی ساده به دست می آید و کاربرد مقدار بسیار ناچیز از این ترکیب در قطعه چاپ شده از دیگر مزایای 3D-g-C₃N₄ می باشند. بنابراین هر چند جاذب های موثرتر دیگری نیز گزارش شده اند، عملکرد جاذب حاضر می تواند قابل قبول تلقی گردد.

جدول ۳: مقایسه فعالیت های صورت گرفته برای حذف رنگزای RhB.

Table 3: Comparison of activities carried out to remove RhB dye.

Entry	Adsorbent	Contact Time (min)	Initial Dye Concentration	Removal efficiency (%)	References
1	3D-g-C ₃ N ₄	180	1.1 mg	81	-
2	Perlite	50	20-100	90	(38)
3	Pomegranate Peel	10	5	89.8	(42)
4	Activated White Sugar Carbon	12	50 mg/L	98	(39)
5	Polymeric Dowex	100	100	98.4	(40)
6	Peat	240	10	93	(41)

۷-۳- مزایا و محدودیت های جاذب سنتز شده

یکی از مهم ترین مزایای استفاده از گرافیت کربن نیتريد در این ترکیب، سادگی سنتز آن از طریق فرآیند حرارتی است. ماده اولیه ای آن، ملامین، به عنوان پیش ماده ارزان قیمت و در دسترس، امکان تولید آسان و مقرون به صرفه را فراهم می کند. همچنین g-C₃N₄ به دلیل دارا بودن گروه های عاملی مانند -NH₂ و -N= دارای مراکز فعال برای برهم کنش های شیمیایی و فیزیکی با آلاینده هاست. این امر موجب افزایش بازده جذب در طیف وسیعی از رنگزاهای آنیونی و کاتیونی می شود (۴۲). این ماده پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارد (۴۳) و یکی از جاذب های غیر سمی با طرز تهیه آسان (۴۴) و فوتوکالیزوری شناخته شده است (۴۵). همان طور که اشاره شد، این ماده می تواند از طریق برهم کنش های شیمیایی در فرآیند جذب نقش فعالی ایفا کند. از دیگر مزایای این جاذب، چند منظوره بودن آن است، به گونه ای که قابلیت بررسی و حذف سایر رنگزاهای آلی را نیز داراست. افزون بر این، ویژگی هایی همچون سازگاری با محیط زیست، هزینه ساخت پایین، و خواص الکترونی خاص موجب شده تا این ماده به طور گسترده در کاربردهای زیست محیطی به عنوان جاذب مورد توجه قرار گیرد (۴۶). یکی دیگر از مزایای کلیدی نانولایه های کربن نیتريد گرافیتی، سطح ویژه بسیار بالای آن هاست که با فراهم کردن تعداد زیادی محل فعال، به طور مؤثری ظرفیت جذب را افزایش می دهد و بازده فرآیند را در حذف ترکیبات رنگزا بهبود می بخشد (۴۷، ۴۸). علاوه بر این، با استفاده از فناوری چاپ سه بعدی، این امکان حاصل شد تا حالت پودری این ماده به شکل قطعه ای تبدیل شود؛ امری که بازیابی و استفاده مجدد از آن را تسهیل می کند. برای چاپ قطعه از روش پردازش نور دیجیتال (DLP) استفاده شد که روشی ساده، کم هزینه و نسبتاً سریع است. چاپ سه بعدی علاوه بر فراهم سازی ساختاری منسجم، به دلیل افزایش سطح تماس و ایجاد برهم کنش های فیزیکی، می تواند به بهبود عملکرد جذب نیز کمک کند.

یکی از معایبی که می توان برای جاذب چاپ شده سه بعدی در نظر گرفت، آن است که میزان دسترسی رنگزا به گرافیت کربن نیتريد در ساختار چاپ شده کم می شود چراکه این ماده در ساختار پلیمری دفن می شود. بنابراین ممکن است نسبت به گرافیت کربن چاپ نشده کارایی کمتری داشته باشد.

۴- نتیجه گیری

با هدف ساخت یک جاذب قطعه ای، g-C₃N₄ سنتز و پس از اختلاط در رزین، با روش چاپ سه بعدی به روش پخت نوری سازهی شامل آن ساخته شد. عملکرد قطعه به دست آمده، 3D-g-C₃N₄ برای حذف RhB از محیط آبی ارزیابی گردید و اثرات پارامترهای تأثیرگذار، شامل دما، زمان تماس و pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که افزایش دما و طولانی شدن زمان تماس با جاذب برای جذب مفید بوده و دما و زمان تماس بهینه به ترتیب ۸۰ درجه سانتیگراد و ۱۸۰ دقیقه است. علاوه بر این، 3D-g-C₃N₄ بهترین کارایی را برای حذف RhB کاتیونی در شرایط اولیه نشان داد. مطالعات مقایسه ای با نمونه بدون جاذب، یعنی 3D-resin نشان داد که نقش چاپ سه بعدی تنها به شکل دهی جاذب محدود نمی شود، بلکه بهبود ظرفیت جذب از طریق ایجاد برهم کنش های الکترواستاتیکی با RhB و به دام افتادن فیزیکی آن است. شایان ذکر است که جاذب چاپ سه بعدی شده در این تحقیق می تواند برای جذب سایر رنگزاهای مانند Cr و MO استفاده شود.

تقدیر و تشکر

نویسندگان از حمایت پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران قدردانی می نمایند.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافی وجود ندارد.

۵- منابع

1. Xing J, Wang N, Li X, Wang J, Taiwaikuli M, Huang X, et al. Synthesis and modifications of g-C₃N₄-based materials and their applications in wastewater pollutants removal. *J Environ Chem Eng*. 2022;10(6):108782. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108782>
2. Wang W, Xu P, Chen M, Zeng G, Zhang C, Zhou C, et al. Alkali metal-assisted synthesis of graphite carbon nitride with tunable band-gap for enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *ACS Sustain Chem Eng*. 2018;6(11):15503-16. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03965>
3. Li R, Cui X, Bi J, Ji X, Li X, Wang N, et al. Urea-induced supramolecular self-assembly strategy to synthesize wrinkled porous carbon nitride nanosheets for highly-efficient visible-light photocatalytic degradation. *RSC Adv*. 2021;11(38):23459-70. <https://doi.org/10.1039/D1RA03524J>
4. Bi J, Huang X, Wang J, Tao Q, Lu H, Luo L, et al. Self-assembly of immobilized titanate films with different layers for heavy metal ions removal from wastewater: Synthesis, modeling and mechanism. *Chem Eng J*. 2020;380:122564. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122564>
5. Al-Tohamy R, Ali SS, Li F, Okasha KM, Mahmoud YA-G, Elsamahy T, et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2022;231:113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
6. Solayman H, Hossen MA, Abd Aziz A, Yahya NY, Leong KH, Sim LC, et al. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. *J Environ Chem Eng*. 2023;11(3):109610. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109610>
7. Shabir M, Yasin M, Hussain M, Shafiq I, Akhter P, Nizami A-S, et al. A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. *J Ind Eng Chem*. 2022;112:1-19. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.05.013>
8. Kumari H, Sonia, Suman, Ranga R, Chahal S, Devi S, et al. A review on photocatalysis used for wastewater treatment: dye degradation. *Water Air Soil Pollut*. 2023;234(6):349. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9>
9. Cao M, Zhuang Z, Liu Y, Zhang Z, Xuan J, Zhang Q, et al. Peptide-mediated green synthesis of the MnO₂@ ZIF-8 core-shell nanoparticles for efficient removal of pollutant dyes from wastewater via a synergistic process. *J Colloid Interface Sci*. 2022;608:2779-90. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.003>
10. Qiu B, Shao Q, Shi J, Yang C, Chu H. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms and challenges. *Sep Purif Technol*. 2022;300:121925. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121925>
11. Xiao G, Wang Y, Xu S, Li P, Yang C, Jin Y, et al. Superior adsorption performance of graphitic carbon nitride nanosheets for both cationic and anionic heavy metals from wastewater. *Chin J Chem Eng*. 2019;27(2):305-13. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.028>
12. Ahmadi A, Hajilou M, Zavari S, Yaghmaei S. A comparative review on adsorption and photocatalytic degradation of classified dyes with metal/non-metal-based modification of graphitic carbon nitride nanocomposites: Synthesis, mechanism, and affecting parameters. *J Clean Prod*. 2023;382:134967. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134967>
13. Molla A, Youk JH. Mechanochemical synthesis of graphitic carbon nitride/graphene oxide nanocomposites for dye sorption. *Dyes Pigments*. 2023;220:111725. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111725>
14. Li J, Xiong Y, Wan H, Chen J, Fang S, Song X, et al. In-situ investigation of dye pollutant adsorption performance on graphitic carbon nitride surface: ATR spectroscopy experiment and MD simulation insight. *J Hazard Mater*. 2021;418:126297. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126297>
15. Pei R, Fan L, Zhao F, Xiao J, Yang Y, Lai A, et al. 3D-Printed metal-organic frameworks within biocompatible polymers as excellent adsorbents for organic dyes removal. *J Hazard Mater*. 2020;384:121418. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121418>
16. Liu X, Zhao S, Li Q, He P, Duan X, Jia D, et al. 3D printed GO-g-C₃N₄-geopolymer components with acid treatment for the removal of methylene blue from wastewater. *J Am Ceram Soc*. 2025;108(5):e20377. <https://doi.org/10.1111/jace.20377>
17. Chen L, Zhou S, Li M, Mo F, Yu S, Wei J. Catalytic Materials by 3D Printing: A Mini Review. *Catalysts*. 2022;12(10):1081 <https://doi.org/10.3390/catal12101081>
18. Rezaadoust AM, Sadjadi S, Heydari A. 3D-printed metal-organic framework encapsulated Keggin heteropolyacid for catalytic purpose. *J Mol Struct*. 2024;1305:137808. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137808>
19. Wang X, Guo W, Abu-Reziq R, Magdassi S. High-Complexity WO₃-Based Catalyst with Multi-Catalytic Species via 3D Printing. *Catalysts*. 2020;10(8):840. <https://doi.org/10.3390/catal10080840>
20. Sadjadi S, Rezaadoust AM, Yaghoubi S, Monflier E, Heydari A. 3D-Printed Cyclodextrin Polymer Encapsulated Wells-Dawson: A Novel Catalyst for Knoevenagel Condensation Reactions. *ACS omega*. 2023;8(48):45844-53. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06592>
21. Mishra V, Ror CK, Negi S, Kar S, Borah LN. 3D printing with recycled ABS resin: Effect of blending and printing temperature. *Mater Chem Phys*. 2023;309:128317. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128317>
22. Daguano JK, Giora FC, Santos KF, Pereira AB, Souza MT, Davila JL, et al. Shear-thinning sacrificial ink for fabrication of Biosilicate® osteoconductive scaffolds by material extrusion 3D printing. *Mater Chem Phys*. 2022;287:126286. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126286>

23. Ravandi MRM, Dezhianian S, Ahmad MT, Ghoddosian A, Azadi M. Compressive strength of metamaterial bones fabricated by 3D printing with different porosities in cubic cells. *Mater Chem Phys.* 2023;299:127515. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127515>
24. Ranjbar F, Rezadoust AM, Sadjadi S. Design and fabrication of collapsible 3D-printed monoliths and their potential applications as temperature indicator and thermos-responsive releasing carrier. *Prog Addit Manuf.* 2025;1-13. <https://doi.org/10.1007/s40964-025-01016-5>
25. Zhu J, Wu P, Chao Y, Yu J, Zhu W, Liu Z, et al. Recent advances in 3D printing for catalytic applications. *Chem Eng J.* 2022;433:134341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134341>
26. Gao Y, Lalevée J, Simon-Masseron A. An overview on 3D printing of structured porous materials and their applications. *Adv Mater Technol.* 2023;8(17):2300377. <https://doi.org/10.1002/admt.202300377>
27. Chen J, Wu P, Bu F, Gao Y, Liu X, Guan C. 3D printing enhanced catalysis for energy conversion and environment treatment. *DeCarbon.* 2023;2:100019. <https://doi.org/10.1016/j.decarb.2023.100019>
28. Gonçalves NP, Olhero SM, Labrincha JA, Novais RM. 3D-printed red mud/metakaolin-based geopolymers as water pollutant sorbents of methylene blue. *J Clean Prod.* 2023;383:135315. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135315>
29. Far HS, Najafi M, Hasanzadeh M, Rabbani M. Self-supported 3D-printed lattices containing MXene/metal-organic framework (MXOF) composite as an efficient adsorbent for wastewater treatment. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2022;14(39):44488-97. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c13830>
30. Ng TS, Norman A, Mohd Yusoff NH, Chong CH, Cheah KH, Yap TC, et al. 3D Printing and Optimization of Biocompatible and Hydrophilic PEGDA-HEMA Lattice for Enhanced RhB Dye Removal From Aqueous Solution. *Int J Polym Sci.* 2024;2024(1):6633503. <https://doi.org/10.1155/2024/6633503>
31. Pawar OY, Lu B, Lim S. Enhanced Flexible Piezoelectric Nanogenerators Using Ethanol-Exfoliated g-C3N4/PVDF Composites via 3D Printing for Self-Powered Applications. *Nanomaterials.* 2024;14(19):1578. <https://doi.org/10.3390/nano14191578>
32. Yang X, Zhang L, Wang D, Zhang Q, Zeng J, Zhang R. Facile synthesis of nitrogen-defective gC 3 N 4 for superior photocatalytic degradation of rhodamine B. *RSC Adv.* 2021;11(49):30503-9. <https://doi.org/10.1039/D1RA05535F>
33. Zheng M, Guo M, Ma F, Li W, Shao Y. Recent advances in graphitic carbon nitride-based composites for enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B: mechanism, properties and environmental applications. *Nanoscale Adv.* 2025. <https://doi.org/10.1039/D5NA00439J>
34. Modwi A, Elamin MR, Idriss H, Elamin NY, Adam FA, Albadri AE, et al. Excellent adsorption of dyes via MgTiO3@ g-C3N4 nanohybrid: construction, description and adsorption mechanism. *Inorganics.* 2022;10(11):210. <https://doi.org/10.3390/inorganics10110210>
35. Alhathloul R, Aldaghri O, Ibnaouf K, Alqarni LS, Modwi A, Taha KK, et al. Efficient Rhodamine B dye uptake onto MgZrO3@ g-C3N4 nanostructures: Fabrication and adsorption mechanism. *Inorg Chem Commun.* 2024;165:112477. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112477>
36. Bazan-Wozniak A, Jędrzejczak A, Wolski R, Kaczmarek S, Nosál-Wiercińska A, Cielecka-Piontek J, et al. A study on the adsorption of rhodamine b onto adsorbents prepared from low-carbon fossils: kinetic, isotherm, and thermodynamic analyses. *Molecules.* 2024;29(6):1412. <https://doi.org/10.3390/molecules29061412>
37. Miao J, Xu G, Liu J, Lv J, Wu Y. Synthesis and photocatalytic performance of g-C3N4 nanosheets via liquid phase stripping. *J Solid State Chem.* 20 <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.11.028>
38. Vijayakumar G, Tamilarasan R, Dharmendirakumar M. Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. *J Mater Environ Sci.*
39. Xiao W, Garba ZN, Sun S, Lawan I, Wang L, Lin M, et al. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye. *J Clean Prod* 2020;253:119989. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119989>
40. Khan M, Siddiqui MR, Otero M, Alshareef SA, Rafatullah M. Removal of rhodamine b from water using a solvent impregnated polymeric dowex 5wx8 resin: statistical optimization and batch adsorption studies. *Polymers.* 2020;12:500. <https://doi.org/10.3390/polym12020500>
41. Chieng HI, Lim LB, Priyantha N. Sorption characteristics of peat from Brunei Darussalam for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution: adsorption isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *Desalination and Water Treatment* 2015;55:664–77. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.919609>
42. Saigl ZM, Ahmed AM. Separation of rhodamine b dye from aqueous media using natural pomegranate peels. *Indonesia. J. Chem.* 2021;21 (1): 212. <https://doi.org/10.22146/ijc.5859>
43. Pan K, Yu F, Liu Z, Zhou X, Sun R, Li W, et al. Enhanced low-temperature CO-SCR denitration performance and mechanism of two-dimensional CuCoAl layered double oxide. *J Environ Chem Eng.* 2022;10(3):108030. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108030>
44. Barveen NR, Parasuraman B, Wang P-Y, Zeng C-W, Cheng Y-W, Thangavelu P. Facile construction of ZnWO4/g-C3N4 heterojunction for the improved photocatalytic degradation of MB, RhB and mixed dyes. *Surf Interfaces.* 2024;53:105039. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2024.105039>
45. Akram MY, Ashraf T, Tong L, Yin X, Dong H, Lu H. Architecting high-performance photocatalysts: A review of modified 2D/2D graphene/g-C3N4 heterostructures. *J Environ Chem Eng.* 2024;12(5):113415. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113415>
46. Khan MA, Mutahir S, Shaheen I, Qunhui Y, Bououdina M, Humayun M. Recent advances over the doped g-C3N4 in photocatalysis: A review. *Coord Chem Rev.* 2025;522:216227. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216227>
47. Luo W, Chen X, Wei Z, Liu D, Yao W, Zhu Y. Three-dimensional network structure assembled by g-C3N4 nanorods for improving visible-light photocatalytic performance. *Appl Catal B: Environ.* 2019;255:117761. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117761>
48. Yan Y, Meng Q, Tian L, Cai Y, Zhang Y, Chen Y. Engineering of g-C3N4 for photocatalytic hydrogen production: a review. *Int J Mol Sci.* 2024;25(16):8842. <https://doi.org/10.3390/ijms25168842>