

جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانو ساختار مغناطیسی سیلیکاتی: مطالعات جذب و مدل سازی

حسین زائر ثابت، پیمان ولی پور، حبیب اله طیبی*
گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قائمشهر، قائمشهر، ایران
tayebi_h@yahoo.com

چکیده

در این مطالعه، نانو ساختار مغناطیسی سیلیکاتی میان حفره تهیه (Magnetic-SBA-15) و توانایی آن در حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ (RR198) از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. ساختار بلوری و شیمیایی جاذب تولید شده با پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای مؤثر در فرآیند جذب مانند pH، میزان جاذب، زمان تماس، دما و غلظت رنگزا مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. شرایط بهینه برای حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸: شامل pH=۲، میزان جاذب ۰/۴ گرم بر لیتر و زمان تماس ۶۰ دقیقه، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد در غلظت رنگزای ۶۰ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. برای تعیین مقدار رنگ باقیمانده در محلول از اسپکتروفوتومتر UV-vis استفاده شد. برای تعیین نوع ایزوترم جذب، از معادلات ایزوترم جذب لانگمیر، فرندلش، تمکین، ردلیش-پیترسون و دوینین-رادوشکویچ استفاده شد. نتایج برازش مناسبی را برای ایزوترم جذب لانگمیر ($R^2 = 0.997$ و $R_L = 0.275$) نشان داد. مطالعات ترمودینامیکی مانند آنتالپی (-۱۵/۳۴۶ کیلوژول بر مول) و انرژی آزاد گیبس نشان دهنده گرمازا و خود به خودی بودن فرآیند جذب است.

کلمات کلیدی: نانو ساختار میان حفره سیلیکاتی، SBA-15، رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸، جذب سطحی، مغناطیسی

Adsorption of Reactive Red 198 on Silicate Magnetic Nanostructure: Adsorption Studies and Modeling

Hossein Zaer Thabit, Peyman Valipour, Habib Elah Tayibi*

Department of Textile Engineering, Qaimshahr Islamic Azad University, Qaimshahr, Iran
tayebi_h@yahoo.com

Abstract

In this study, a magnetic mesoporous silica nanostructure was synthesized (Magnetic-SBA-15) and then its ability to remove reactive red 198 dye (RR198) from aqueous solution was investigated. Crystalline and chemical structure of the produced adsorbent was evaluated by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Effect of effective parameters on the adsorption process such as pH, adsorbent dose, contact time, temperature and dye concentration were investigated and optimized. The optimized conditions for removal of reactive red 198 dye including pH=2, adsorbent dosage of 0.4 g/l, contact time of 60 minutes and temperature 25 °C in 60 ppm of dye concentration have been obtained. UV-vis spectrophotometer was used to determine the amount of residual dye in the solution. To determine the type of adsorption isotherm, the Langmuir, Freundlich and Dubinin-radushkevich equations of adsorption isotherms were used. The results showed a good fit for the Langmuir adsorption isotherm ($R^2 = 0.997$ and $R_L = 0.275$). Thermodynamic studies such as enthalpy (-15.346 kJ/mol) and Gibbs free energy showed that the adsorption was exothermic and spontaneous in nature.

۱- مقدمه

سیلیکاتی است که توزیع بزرگ و یکنواخت اندازه منافذ، حجم منافذ، سطح وسیع، پایداری (حرارتی و مکانیکی) و سازگاری مناسب آن توجه محققان را در زمینه جذب سطحی به خود جلب کرده است. نانومیان حفره SBA-15 بواسطه سطح موثر بالا، از ظرفیت جذب بالایی در حذف مواد رنگزای نساجی و حذف فلزات سنگین برخوردار می باشد. علاوه بر این، سطح SBA-15 را می توان به راحتی توسط گروه های آلی تغییر داد، که این مسأله می تواند ظرفیت جذب و گزینش پذیری آن را به میزان قابل توجهی افزایش دهد [۵، ۹، ۱۰]. فرآیند زمان بر این امر باعث شد تا محققین فرآیند جداسازی از محلول را با مغناطیسی کردن ذرات با استفاده از میدان مغناطیسی خارجی کاملاً اقتصادی کنند. در این مطالعه، SBA-15 به دلیل مساحت سطح بالا به عنوان جاذب سنتز شده و سپس به دلیل کاهش زمان و همچنین هزینه های بالای جداسازی، مغناطیسی شد. هدف از کار حاضر بررسی حذف قرمز ۱۹۸ فعال از محیط آبی با استفاده از ترکیب نانومیان حفره SBA-15 مغناطیسی است. پس از ساختارشناسی جاذب سنتز شده، تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند pH، زمان تماس، دوز جاذب، غلظت رنگ و دما مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، از مدل های ایزوترم و ترمودینامیکی برای مطالعات بیشتر استفاده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد رنگزا در زمینه های مختلف (منسوجات، کاغذ، لاستیک، پلاستیک و چرم) کاربرد فراوانی دارند و تخلیه آنها در آب باعث آلودگی محیط زیست می شود. تصفیه و دفع فاضلاب های آلوده به رنگ یکی از جدی ترین مشکلات زیست محیطی است [۱]. برای به حداقل رساندن خطر آلودگی ناشی از چنین پسابی، این پساب باید قبل از تخلیه در محیط تصفیه شود [۲]. بسیاری از روش های تصفیه برای حذف رنگ ها از فاضلاب، توسعه یافته اند. این روش های تصفیه را می توان به روش های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم کرد. اگرچه روش های شیمیایی و بیولوژیکی در حذف رنگ ها مؤثر هستند، اما به تجهیزات خاصی نیاز دارند و معمولاً انرژی بر هستند. علاوه بر این، این فرآیندها اغلب مقدار زیادی محصولات جانبی تولید می کنند. در بین تمام تکنیک های موجود، جذب سطحی کارآمدترین [۱]، اقتصادی [۳]، طراحی ساده و آسان برای انجام و غیر حساس به مواد سمی [۴] محسوب می شود.

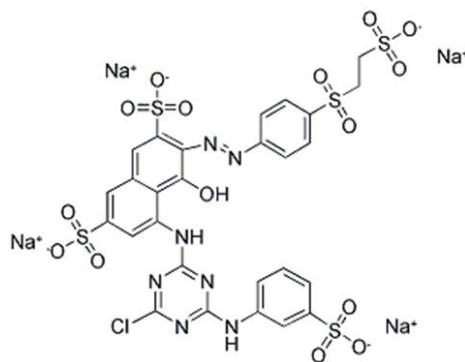
محققان در حال توسعه جاذب هایی با ظرفیت جذب بالا هستند تا میزان مصرف جاذب را کاهش دهند و مشکلات دفع را به حداقل برسانند. در طی دو دهه گذشته، ترکیبات میان حفره سیلیکاتی مانند SBA-15، MCM-48، MCM-41 و SBA-3 به طور گسترده ای به عنوان جاذب برای حذف یون های فلزی و رنگ ها استفاده شده اند [۵-۸]. SBA-15 یک نوع نانو ساختار میان حفره ای

رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ در شکل ۱ و جدول ۱ نشان داده شده است. تجهیزات مورد استفاده در این مطالعه عبارتند از اسپکتروفوتومتر UV-Vis (Jenway مدل ۶۳۱۰)، pH متر (Jenway مدل ۳۵۱۰)، از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (Shimadzu model 4100, Japan) دستگاه XRD (JeolJDX-8030، ژاپن).

سطح فعال پلورونیک P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{7}\text{EO}_2$, Mw= 5800)، تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS، ۹۸٪)، اسید هیدروکلریک (۳۷٪)، استون (۹۹٪)، استیک اسید، اسید نیتریک از مرک (Merck) و سیگما آلدریج (Sigma Aldrich) و رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ (Reactive red RB) از دای استار (DyStar) تهیه شدند. ساختار شیمیایی و خواص

جدول ۱. مشخصات رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸

مخفف نام رنگزا	RR 198	فرمول مولکولی	$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ClN}_7\text{Na}_4\text{O}_{15}\text{S}_5$
CAS Number	145017-98-7	جرم مولکولی	968.21 g/mol
CIN	18221	λ_{max}	515 nm



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸

سانتیگراد قرار گرفت و سپس فیلتر و خشک شده و به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد.

۲-۳- سنتز Magnetic-SBA-15

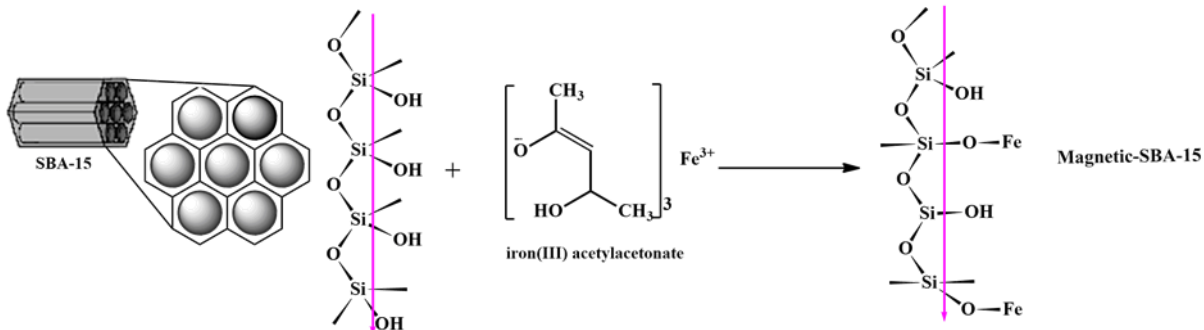
کامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ با اصلاح روش Huang و همکاران سنتز شد [۱۱]. بر این اساس، ۰/۳۱۵۳ گرم آهن (III) استیل استونات ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) در مخلوطی از ۰/۵ میلی لیتر نیتریک اسید و ۳ میلی لیتر استیک اسید غوطه ور شد، سپس برای اطمینان از انحلال کامل

۲-۲- سنتز SBA-15

گرم کو پلیمر بلوکی پلی یورونیک اسید (P123) به عنوان سورفکتانت با ۳۰ گرم آب مقطر و ۱۲۰ گرم محلول هیدروکلریک اسید (HCl) (۲ مولار) مخلوط شد. مخلوط همگن به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۴۲ درجه سانتیگراد به طور یکنواخت و پیوسته تحت اختلاط قرار گرفت و سپس ۸/۵ گرم تترا اتیل ارتو سیلیکات به عنوان پیش ماده SBA-15 اضافه شد و به مدت ۲۰ ساعت مخلوط شد. مخلوط آماده شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۵ درجه

اسید آن تبخیر شود. سپس نمونه جمع آوری شده با سرعت ۲ درجه سانتی گراد در دقیقه تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد تا کلسینه شود و به مدت ۲ ساعت در این دما باقی ماند (شکل ۲).

به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط شده و در نهایت تبدیل به سل می شود. سپس ۰/۲۵ گرم پودر SBA-15 به محلول سل اضافه شد. پس از ۴ ساعت در دمای محیط، مخلوط به مدت یک شب استراحت داده شد تا



شکل ۲. سنتز Magnetic-SBA-15.

مرئی UV (Jenway مدل ۶۳۱۰) اندازه‌گیری شد. در نهایت، درصد حذف رنگ (%R) و مقدار رنگ جذب شده (qe) با معادلات ۱، ۲ و ۳ محاسبه شد [۶].

$$R = \frac{(A_1 - A_2)}{A_2} \times 100 \quad 1$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad 2$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad 3$$

که q_e و q_t به ترتیب مقدار رنگزای جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل و t است (mg/g). C₀ غلظت اولیه رنگزا (mg/L)، C_e غلظت رنگزای باقیمانده در محلول در زمان تعادل (mg/L)، C_t غلظت رنگزا در زمان جذب t (mg/L)، V حجم محلول رنگزا (L) است، W جرم جاذب (g)، %R درصد حذف رنگزا، A₁ و A₂ جذب اولیه و ثانویه محلول رنگزا قبل و بعد از فرآیند جذب هستند [۶].

۴-۲- آزمایش جذب سطحی

در این بخش، جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانو ساختارهای میان حفره ای SBA-15 و Magnetic-SBA-15 مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌های جذب با غلظت اولیه راکتیو قرمز ۱۹۸ (۶۰ ppm)، دماهای مختلف (۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد)، مقادیر مختلف جاذب (۰/۰۵-۰/۰۵-۰/۰۵ گرم)، و pH مختلف (۲-۱۲) انجام شد. pH محلول‌ها توسط HCl، CH₃COOH و NaOH تنظیم شد. ظروف آزمایش توسط یک شیکر (فن آزما گستر KM65) در ۱۸۰ دور در دقیقه برای فواصل زمانی مختلف (۵-۱۲۰ دقیقه) مخلوط شدند. پس از اتمام فرآیند، فاز جامد مغناطیسی و فاز مایع محلول‌ها با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی از یکدیگر جدا شدند. غلظت رنگ در محلول قبل و بعد از فرآیند جذب در حداکثر طول موج جذب (۵۱۵ نانومتر) توسط اسپکتروفوتومتر

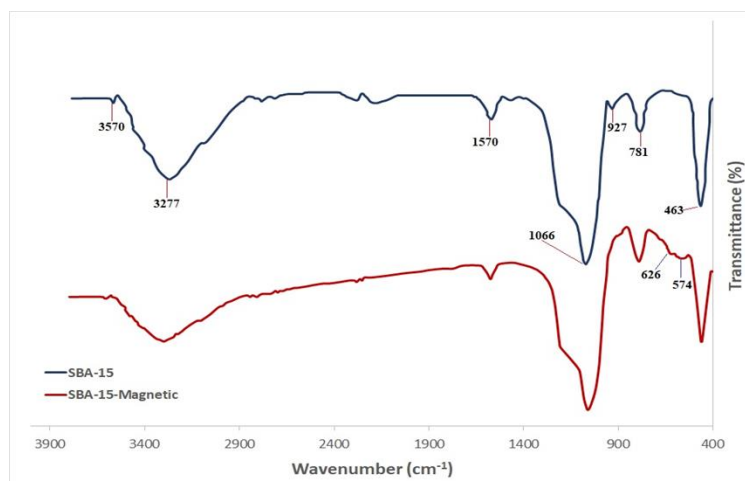
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات

۳-۱-۱- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف FT-IR نمونه های SBA-15 و Magnetic-SBA-15 در شکل ۳ در محدوده ی طول موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ نشان داده شده است. طیف SBA-15 دارای نوار مشخصی برای سیلیس و آب جذب شده در 3277 cm^{-1} می باشد که مربوط به ارتعاشات کششی O-H در آب جذب شده و پیوند هیدروژنی گروه های سیلانول است. وجود یک قله در 463 cm^{-1} به دلیل ارتعاشات خمشی Si-O-Si است. نوار جذب گسترده در 1066 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O در سیلوکسان ها است. ارتعاشات خمشی O-H در 1570 cm^{-1} مشاهده می شود که مربوط به جذب فیزیکی آب است. ارتعاشات خمشی برای Si-OH

در 927 cm^{-1} و ارتعاشات خمشی سیلانول دوقلو را می توان در 781 cm^{-1} مشاهده کرد [۵, ۹, ۱۰, ۱۳, ۱۴]. همانطور که واضح است، دو قله جدید در 574 cm^{-1} و 626 cm^{-1} وجود دارد که به ارتعاشات کششی و خمشی Fe-O مربوط می شود (اگر مقدار آهن کم باشد، پیک Si-OH در 3570 cm^{-1} برای SBA-15 در $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SBA-15}$ نیز رؤیت می شود، اما اگر مقدار آهن در این ترکیب زیاد باشد، پیک مذکور ناپدید می شود [۱۵]). شدت پیک 927 cm^{-1} که در SBA-15 به پیوند Si-OH مربوط می باشد، پس از بارگذاری اکسید آهن کاهش می یابد. این امر می تواند به دلیل برهمکنش بین Si-OH و Fe_2O_3 نسبت داده شود که ممکن است پیوند Fe-O-Si را ایجاد کند.



شکل ۳. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه از SBA-15 و Magnetic-SBA-15

۳-۱-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

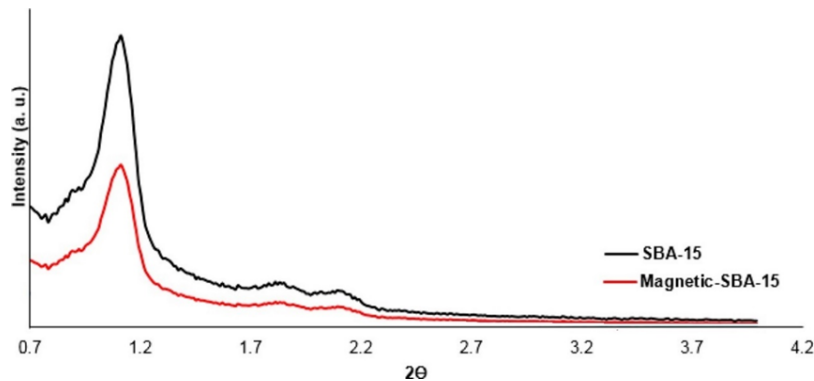
نتایج XRD برای SBA-15 و Magnetic-SBA-15 در شکل ۴ نشان داده شده است. هر دو نمونه قله تیز در 2θ

$1.1^\circ = 2\theta$ دارند که مربوط به پراش پرتو ایکس از صفحه کریستالی (۱۰۰) می باشد، و همچنین دارای دو پیک دیگر با شدت کمتر در $2\theta = 1.84^\circ$ و $2\theta = 2.11^\circ$ است که مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۰) و (۲۰۰)

^۱ X-ray Diffraction (XRD)

شدن حفظ می شود و تنها شدت پیک ها به دلیل پر شدن نسبی منافذ توسط Fe_2O_3 کاهش می یابد [۱۵]، [۱۸].

است که نشان دهنده ساختار میان حفره ای شش وجهی متقارن دو بعدی SBA-15 است. این ساختار مزو متخلخل شش وجهی منظم SBA-15 پس از مغناطیسی



شکل ۴. الگوهای XRD با زاویه کم SBA-15، Magnetic-SBA-15.

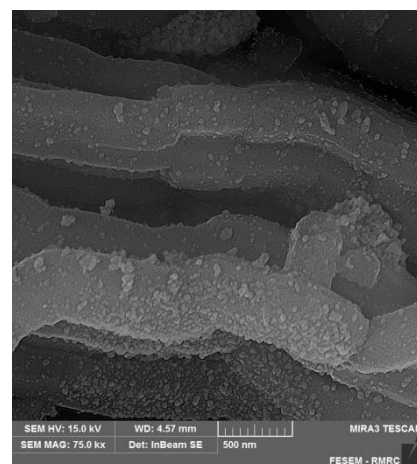
۲-۳- مطالعات جذب

۱-۲-۳- تأثیر pH بر فرآیند جذب

pH محلول نقش مهمی در بار سطح جاذب، درجه یونیزاسیون مواد جاذب مختلف محلول در محلول، جداسازی گروه‌های عاملی مختلف در محل‌های فعال و ساختار مولکولی رنگ دارد [۱۹]. این آزمایش در محدوده pH ۲ تا ۱۲ برای ذرات جاذب Magnetic-SBA-15 و SBA-15 انجام شد. با توجه به نتایج شکل ۶، برای هر دو جاذب، pH = ۲ بهترین pH برای این فرآیند جذب است. این به دلیل پروتونه شدن سطح جاذب است که دارای بار مثبت می باشد و یک جذب الکترواستاتیکی را با مولکول های رنگ نشان می دهد که به دلیل داشتن گروه های سولفونیک ($-SO_3^-$) با بار منفی است. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، در یک محیط قلیایی، کاهش جذب برای Magnetic-SBA-15 و SBA-15

۳-۱-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از Magnetic-SBA-15 در شکل ۵ گزارش شده است. مورفولوژی SBA-15 بوضوح با گزارشات پیشین مطابقت داشته و ذرات Fe_2O_3 بر روی سطح قابل مشاهده می باشد.

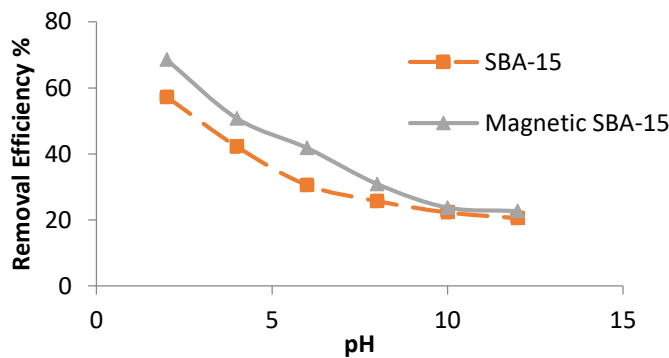


شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از جاذب تهیه شده (Magnetic-SBA-15)

Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)

دفاعه الکترواستاتیکی بین جاذب و رنگزای آنیونی راکتیو قرمز ۱۹۸ می شود و جذب را کاهش می دهد.

مشاهده می شود که به دلیل تولید یون های هیدروکسیل بار منفی در محلول است و بار منفی بر روی جاذب، باعث

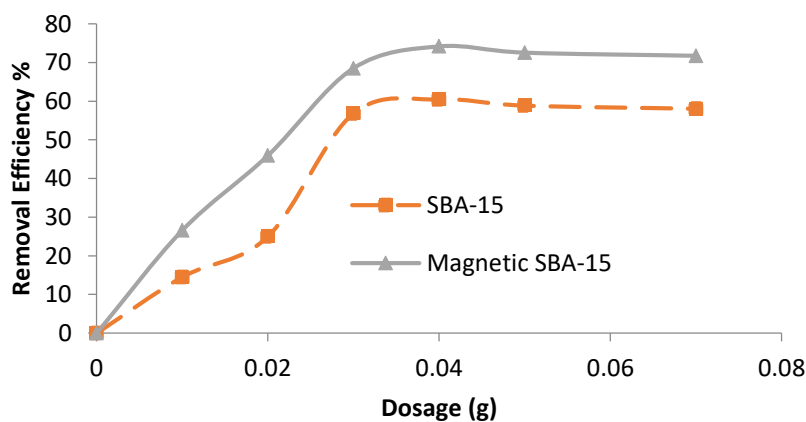


شکل ۶. اثر pH بر حذف راکتیو قرمز ۱۹۸: ۰/۰۴ گرم جاذب، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، غلظت اولیه رنگ ppm ۶۰، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و حجم ۱۰۰ میلی لیتر محلول.

افزایشی خود را از دست می دهد. این کاهش در فرآیند جذب به این دلیل اتفاق می افتد که برخی از مکان های جذب در طول فرآیند غیر اشباع باقی می ماند، که می تواند به دلیل همپوشانی مکان های جذب باشد که در نتیجه مقدار کل سطح جاذب در دسترس برای راکتیو قرمز ۱۹۸ کاهش می یابد و مسیر نفوذ به جاذب افزایش می یابد. بنابراین، مقدار ۰/۰۴ گرم جاذب به عنوان مقدار بهینه برای مراحل بعدی فرآیندهای جذب انتخاب شد [۱۸، ۱۹].

۲-۲-۳ تأثیر میزان جاذب بر فرآیند جذب

برای بهینه سازی میزان جاذب، جاذب های Magnetic-SBA-15 و SBA-15 (۰/۰۱ - ۰/۰۷ گرم) استفاده شد. نتایج شکل ۷، افزایش جذب رنگ بر روی جاذب ها را تا ۰/۰۴ گرم دوز جاذب نشان می دهد که به افزایش سطح جاذب و در دسترس بودن مکان های جذب بیشتر نسبت داده می شود. اما در دوزهای بالاتر فرآیند جذب به تعادل خود نزدیک می شود و درصد حذف رنگ با افزایش دوز جاذب نسبت به حالتی که مقدار جاذب کمتر است روند

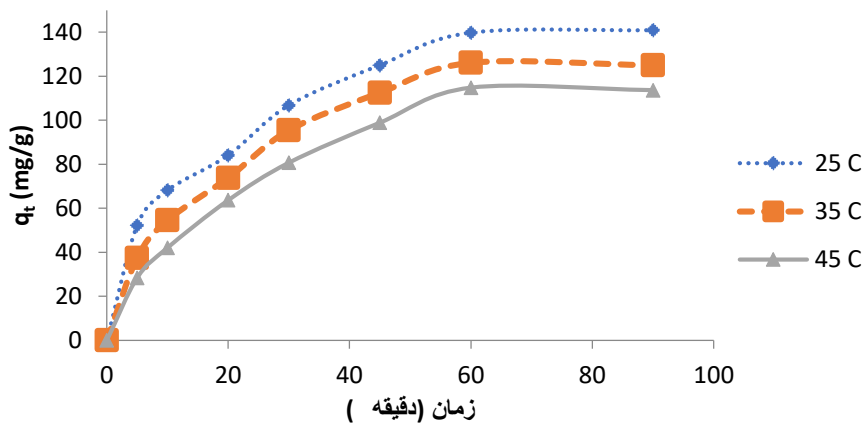


شکل ۷. اثر دوز جاذب بر حذف راکتیو قرمز ۱۹۸: حجم ۱۰۰ میلی لیتر محلول، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، غلظت اولیه رنگ ppm ۶۰، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و pH=2

۳-۲-۳ اثر زمان تماس و دما بر فرآیند جذب.

برای بررسی اثر زمان و دما بر جذب رنگ توسط نانو ساختار Magnetic-SBA-15، محدوده زمانی ۵ تا ۱۲۰ دقیقه و محدوده دمایی ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی گراد انتخاب شد. زمان تعادل یکی از مهمترین ویژگی های مورد استفاده در مطالعات جذب است. مطابق شکل ۸، زمان تعادل ۶۰ دقیقه بود و از این زمان تماس برای مطالعات دیگر استفاده شد و همچنین با افزایش دما از ۲۵ به ۴۵ درجه سانتی گراد، جذب رنگ توسط نانوجاذب

کاهش می یابد که نشان دهنده ماهیت گرمازا بودن جذب رنگ واکنش است [۹]. از طرفی افزایش دما باعث تضعیف پیوند فیزیکی بین رنگ و نانوجاذب و افزایش حلالیت رنگ در محلول ها می شود. در نتیجه، پیوندهای فیزیکی بین مولکول های رنگ و آب قوی تر از پیوند آنها با سطح جاذب است، بنابراین با افزایش دما، میزان جذب رنگ کاهش می یابد [۲۰]. لازم به ذکر است که جذب راکتیو قرمز ۱۹۸ روی Magnetic-SBA-15 یک فرآیند گرمازا است.



شکل ۸. جذب رنگزا بر حسب زمان تماس در دماهای مختلف (۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد): حجم ۱۰۰ میلی لیتر محلول، غلظت اولیه رنگ ۶۰ ppm، ۰/۰۴ گرم جاذب، و pH=۲

برای آنالیز داده های تعادلی فرآیند جذب، عبارتند از: لانگمیر، فرنلیش و دوپینین-رادوشکوچ است که در این تحقیق مورد مطالعه قرار گرفت. برای تعیین بهترین مدل مناسب از رگرسیون خطی استفاده شد و قابلیت کاربرد معادلات ایزوترم جذب با توجه به ضرایب همبستگی (R^2) ارزیابی شد. شکل خطی و غیر خطی معادلات هر ایزوترم در جدول ۲ ارائه شده است.

۳-۲-۴- ایزوترم جذب

روابط تعادلی بین جاذب و ماده جذب شونده توسط ایزوترم های جذب بررسی شد. بدین منظور برای یافتن مدل مناسب، داده های ایزوترمی باید کاملاً با ایزوترم های مختلف هماهنگ شوند تا بتوان از آنها برای طراحی فرآیند استفاده کرد. معروف ترین معادلات ایزوترم جذب

جدول ۲. ایزوترم های جذب و اشکال خطی و غیر خطی آنها با نمودارهای مربوطه

نمودار	شکل خطی	شکل غیر خطی	نوع ایزوترم
C_e/q_e بر حسب C_e	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	لانگمیر
$\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	فرندلیش
$\ln q_e$ بر حسب ε^2	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	$q_e = q_m e^{-\beta \varepsilon^2}$	دوبینین-رادوشکویچ

۳-۲-۴-۱- ایزوترم جذب لانگمیر

ایزوترم جذب لانگمیر یکی از کاربردی ترین مدل های ساده و تک پارامتری است. این ایزوترم بر اساس سینتیک شیمیایی فرآیند شیمیایی (واجذب و جذب) است. مفروضات اساسی ایزوترم لانگمیر به شرح ذیل است:

جاذب ها مکان های جذب خاصی دارند و جاذب ها فقط در این نقاط جذب می شوند. این نقاط قابل اشباع هستند و جذب بعدی در آنها رخ نخواهد داد.

همه مکان های جذب یکسان فرض می شوند و هیچ تعاملی بین مولکول های جذب شده و مکان های جذب مجاور وجود نخواهد داشت.

از آنجایی که جذب در هر مکانی تحت تأثیر هیچ مکان دیگری قرار نمی گیرد، همه مکان های جذب انرژی پیوندی یکسانی خواهند داشت.

بیشترین میزان جذب بر اساس تشکیل تک لایه اشباع بر روی سطح جاذب انجام می شود.

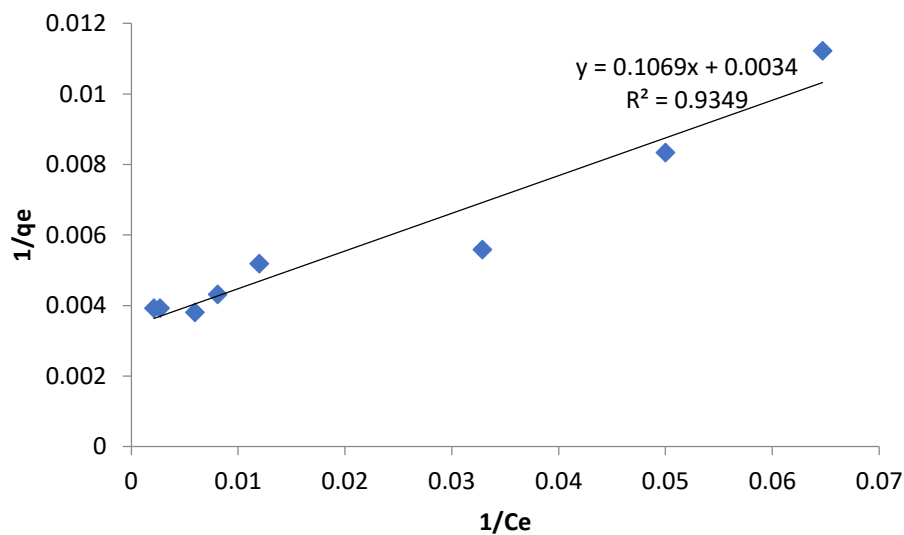
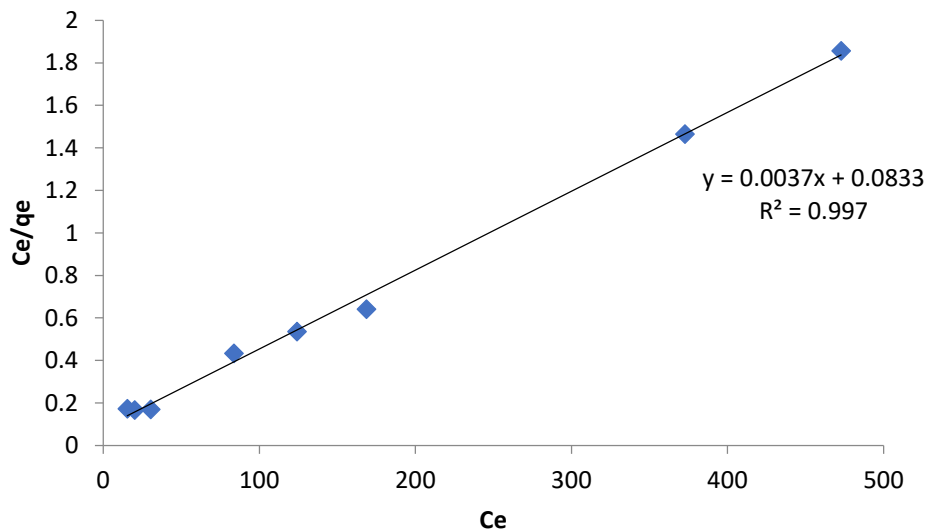
هیچ مهاجرتی از مولکول های جذب شده روی سطح وجود ندارد. به عبارت دیگر، مولکول های جذب شده بر روی سطح به صورت غیر متحرک جذب می شوند [۲۱-۲۴].

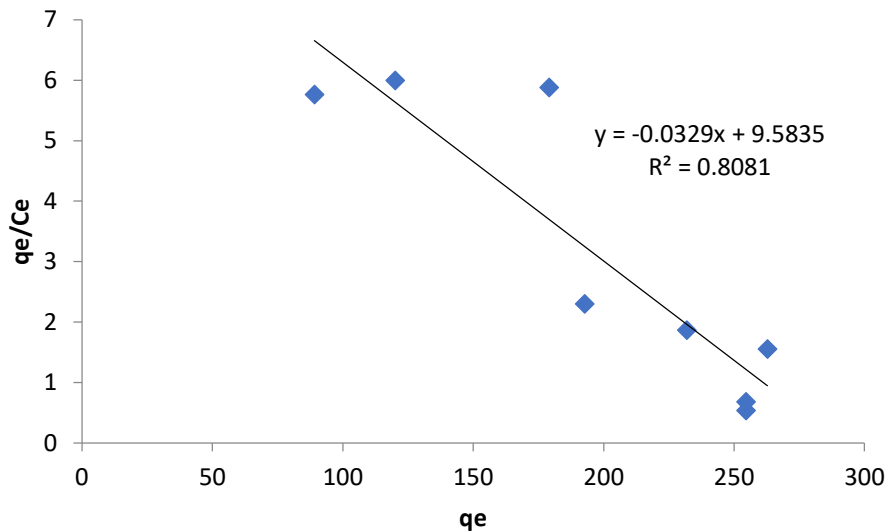
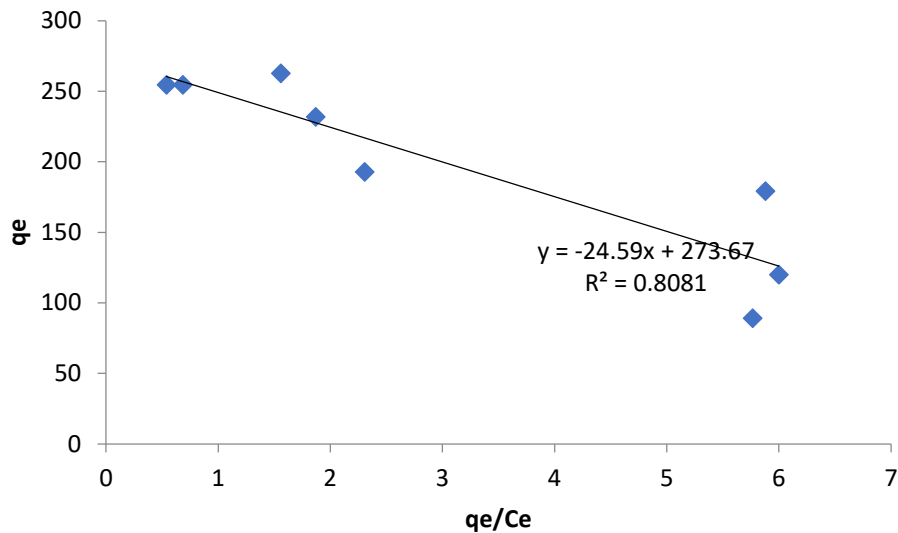
شکل غیرخطی و خطی این مدل در جدول ۳ نشان داده شده است [۶] که در آن q_e مقدار رنگ جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل (mg/g)، C_e غلظت تعادلی در محلول رنگ باقیمانده (mg/L)، q_m حداکثر ظرفیت جذب تک لایه (mg/g) و K_L ثابت لانگمیر (L/mg) است که مربوط به انرژی جذب ظاهری است. ماهیت مطلوب جذب و مشخصه اصلی ایزوترم لانگمیر، که شکل منحنی ایزوترم را نشان می دهد، یک ثابت بی بعد به نام پارامتر تعادل (R_L) است که از معادله ۴ به دست می آید. در اینجا K_L ثابت لانگمیر (L/mg) است و C_0 غلظت اولیه محلول رنگ (mg/L) است. R_L نشان دهنده نوع ایزوترم است که اگر $R_L > 1$ باشد، نامطلوب و اگر $R_L = 1$ باشد، خطی است. اگر $R_L = 0$ باشد، برگشت پذیر و اگر $0 < R_L < 1$ باشد، مطلوب است. در مورد $0 < R_L < 1$ ، با نزدیک شدن R_L به صفر، پایداری نقاط تجربی به معادله لانگمیر افزایش می یابد [۱۹]. مدل ایزوترم لانگمیر را می توان به حداقل چهار نوع مختلف خطی کرد. با توجه به مطالعات قبلی، بهترین تناسب آن متعلق به نوع ۱ (C_e/q_e) در مقابل C_e است [۶]. با توجه به جدول ۳، مقادیر ثابت لانگمیر K_L و q_m را می توان از نمودار بین نمودارهای مختلف

جذب لانگمیر نشان‌دهنده کارایی و تناسب خوب آن برای توضیح جذب ایزوترمی قرمز راکتیو ۱۹۸ بر روی نانوجاذب Magnetic-SBA-15 و SBA-15 است.

(شکل ۹) محاسبه کرد. جدول ۴ ثابت های ایزوترم محاسبه شده q_m ، K_L و مقادیر ضریب همبستگی R^2 را نشان می دهد. ضریب همبستگی به دست آمده از ایزوترم

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad ۴$$





شکل ۹. برازش خطی ایزوترم جذب لانگمیر

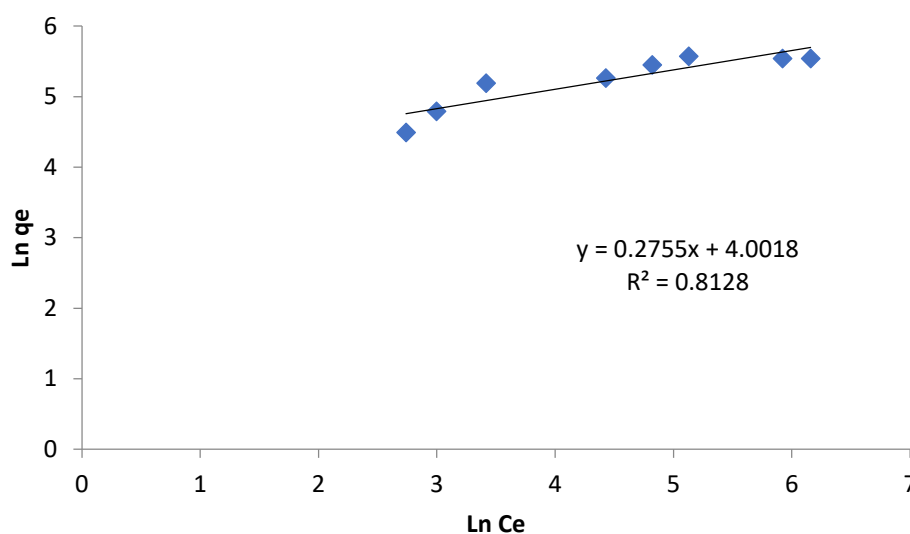
۲-۴-۳- ایزوترم جذب فرندلیش

معادله جذب فرندلیش رابطه ای با پایداری تجربی دارد و نشان می دهد زمانی که مراکز جذب یک جاذب اشغال می شود، انرژی جذب به صورت تصاعدی کاهش می یابد [۲۵]. شکل غیر خطی و خطی این مدل در جدول ۳ نشان داده شده است [۲۶]. در اینجا q_e مقدار رنگ جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل C_e (mg/g)، غلظت

تعادلی در محلول رنگ باقیمانده (mg/L) و K_F ثابت فرندلیش (L/g) است که مربوط به انرژی پیوند می باشد و میزان رنگ جذب شده توسط جاذب را در واحد غلظت تعادلی نشان می دهد. پارامتر $1/n_F$ نشان دهنده ناهمگنی سطح است، که در اینجا n_F توزیع ذرات جاذب متصل به سطح جاذب و همچنین انحراف از خط جذب را نشان می دهد. مقادیر از ۰ تا ۱ متغیر است و هر چه به صفر نزدیک

مکان‌های مختلف با تغییرات در گرمای جذب همراه است [۳۰, ۳۱]. در معادله فرندلیش می‌توان یک رابطه خطی بین غلظت ماده جذب شونده در جاذب و محلول، در غلظت‌های پایین برقرار کرد (شکل خطی) [۳۲]. با توجه به جدول ۳، K_F و n_F را می‌توان از نمودار خطی $\ln q_e$ بر حسب $\ln C_e$ (شکل ۱۰) تعیین کرد که نتایج آن در جدول ۴ گزارش شده است. با توجه به داده‌های به دست آمده، مشخص شد که ضریب همبستگی ایزوترم جذب فرندلیش کمتر از لانگمیر است. بنابراین، این ایزوترم برای توصیف ایزوترم جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ در نانوجاذب SBA-15 و Magnetic-SBA-15 مناسب نیست.

می‌شود، ناهمگنی سطح بیشتر می‌شود. اگر مقدار n_F برابر با ۱ باشد، جذب خطی است و به نظر می‌رسد که برای یک سری نقاط تجربی با $1/n_F$ محاسبه شده زیر ۱، ایزوترم فرندلیش برازش بهتری ارائه می‌دهد. از سوی دیگر، مقادیر بالای ۱ نشان دهنده یک جذب مشترک است [۲۷, ۲۸]. این مدل مهمترین معادله ایزوترم جذب برای یک سطح ناهمگن است که سطح تماس بالایی دارد. این معادله توانایی پیش‌بینی در غلظت‌ها و فشارهای بسیار کم را دارد که دلیل آن محدودیت‌های جذب ناشی از اشباع جذب است [۲۹]. همانطور که مشخص است مکانیسم جذب می‌تواند ترکیبی از فرآیند جذب بر اساس جذب در مکان‌های خاص باشد. بنابراین، جذب در



شکل ۱۰. برازش خطی ایزوترم جذب فرندلیش

مدل لانگمیر است. به طور کلی، این مدل برای توصیف مکانیسم جذب توسط توزیع انرژی گاوسی در سطوح ناهمگن استفاده می‌شود. همچنین لازم به ذکر است که این مدل پتانسیل جذب روی سطح همان جاذب را در

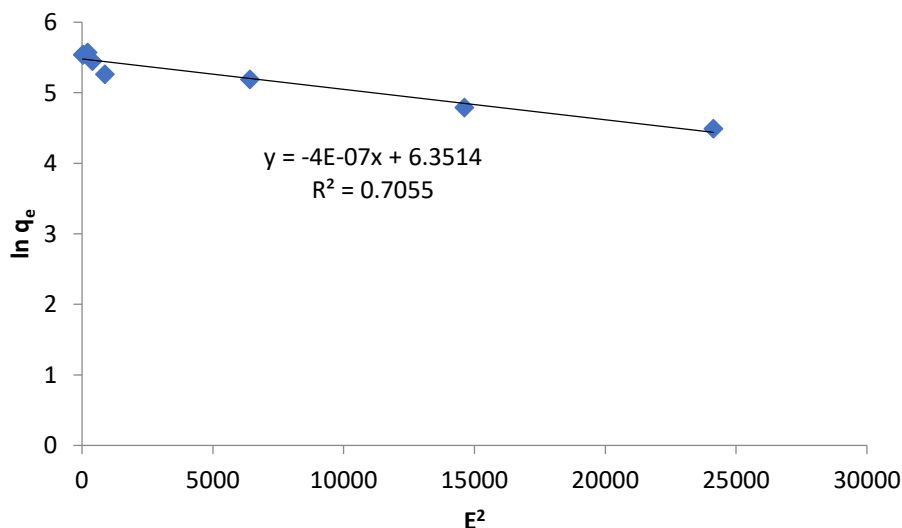
۳-۲-۳- ایزوترم جذب دوبینین-رادوشکویچ
این مدل یک مدل تجربی است که برای اولین بار در درک بهتر جذب بخارات خطرناک در میکرومنافذ جامد با مکانیسم پر کردن منافذ مشاهده شد. این مدل کلی تر از

نظر نمی گیرد. این مدل اغلب برای محلول‌هایی با فعالیت بالا و دامنه غلظت‌های متوسط مناسب است، اما قادر به پیش‌بینی قانون هنری در فشارهای پایین نیست [۳۵]. شکل غیرخطی و خطی این مدل در جدول ۳ نشان داده شده است [۱۹]. در اینجا q_m حداکثر ظرفیت جذب بر حسب (mg/g)، β ثابت جذب دوبینین-رادوشکویچ است که به متوسط جذب انرژی آزاد بر حسب (mol^2/J^2) مربوط می شود، ε پتانسیل طرح محاسبه شده با معادله ۵ است، R ثابت گاز برابر با (8.314 J/mol.K)، T دمای مطلق بر حسب (K)، C_e غلظت تعادلی در محلول رنگ باقیمانده (mg/L) و q_e مقدار رنگ جذب شده توسط جاذب در زمان تعادل بر حسب (mg/g) است. مطابق شکل ۱۱ نمودار $\ln q_e$ بر حسب ε^2 یک نمودار خطی است که β بر اساس شیب خط بدست می آید و q_m توسط

عرض از مبدأ محاسبه می شود. همچنین مطابق معادله ۶ اطلاعاتی در مورد انرژی جذب به دست آمد که نتایج آن در جدول ۴ گزارش شده است. اگر در فرآیند جذب مقدار E بین ۸ تا ۱۶ کیلوژول بر مول باشد، استنباط می شود که جذب از فرآیند شیمیایی تبادل یونی پیروی می کند و اگر مقدار E کمتر از ۸ کیلوژول بر مول باشد، جذب فیزیکی است که با توجه به مقدار بدست آمده (۱/۱۱۸) جذب بصورت فیزیکی می باشد. بر اساس نتایج جدول ۴، مشاهده می شود که ضریب همبستگی ایزوترم جذب دوبینین-رادوشکویچ کمتر از لانگمیر است. بنابراین، این ایزوترم برای توصیف جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ در نانوجاذب Magnetic-SBA-15 مناسب نیست.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad ۵$$

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{0.5}} \quad ۶$$



شکل ۱۱. برازش خطی ایزوترم جذب دابینین - رادشکویچ

جدول ۳. ضرایب ایزوترم های خطی شده برای جاذب Magnetic-SBA-15

دوبینین-رادوشکوویچ				فردلپیش			لانگمیر Ce/qe Vs Ce				مدل ایزوترم نوع جاذب
q _m	β	E	R ²	K _F	n _F	R ²	q _m	K _L	R _L	R ²	
۵۷۳/۳۹	۰/۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰	۱/۱۱۸	۰/۷۰۵۵	۵۴/۷	۳/۶۳	۰/۸۱۳۸	۳۷۰/۳۷	۰/۰۴۴	۰/۳۷۵	۰/۹۹۷	Magnetic SBA-15

۳-۲-۵- ترمودینامیک جذب

محاسبه شده است که نتایج آن در جدول ۵ گزارش شده است. با توجه به تغییرات آنتالپی منفی و مقدار عددی آن که کمتر از ۲۰ می باشد، می توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی Magnetic-SBA-15 یک فرآیند جذب فیزیکی و گرمازا می باشد [۹] و بر اساس تغییرات منفی انرژی آزاد گیبس، می توان فهمید که فرآیند جذب خود به خودی است. همچنین تغییرات آنتروپی منفی نشان می دهد که جذب رنگ با آب زدایی همراه است و مولکول های آب را آزاد می کند، در نتیجه تغییر کلی آنتروپی و تعادل برای از دست دادن آزادی ناشی از جذب رنگ را چندین برابر می کند.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad ۷$$

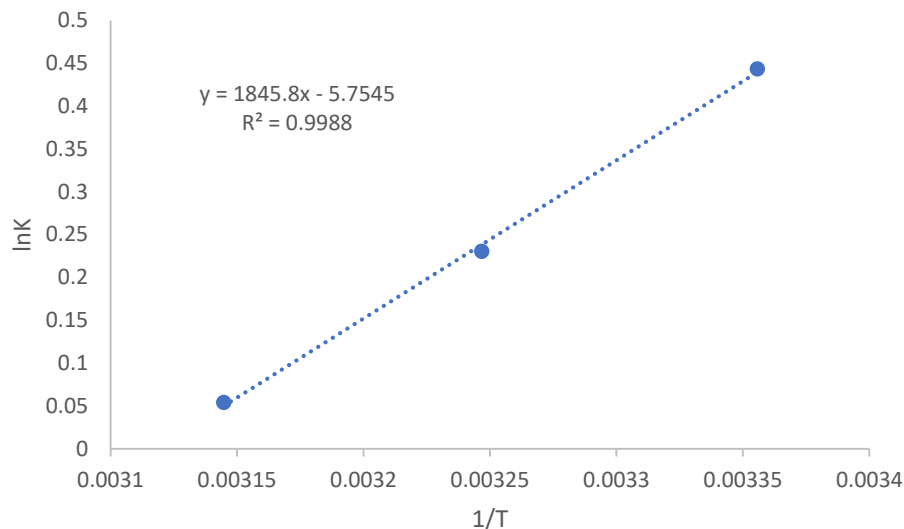
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad ۸$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad ۹$$

برای مطالعه ترمودینامیک جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی نانوجاذب های Magnetic SBA-15 و SBA-15، پارامترهای ترمودینامیکی جذب شامل تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) برای تعیین خودبخودی/غیر خود به خودی بودن واکنش، گرمازا/گرماگیر بودن، کاهش یا افزایش بی نظمی در جاذب و جذب شونده بررسی و از روابط زیر برای محاسبه مقادیر استفاده شد [۹]. تغییر در انرژی آزاد گیبس بر اساس رابطه ۷ و ۸ محاسبه می شود که برای آنها T دما (K) و R ثابت گاز (۸/۳۱۴ J/mol·k⁻¹) است. بر اساس رابطه ۷ و ۸، معادله ۹ به دست می آید که به آن معادله وانت هوف می گویند [۳۶]. مطابق شکل ۱۲، مقادیر ΔH° و ΔS° با شیب و عرض از مبدأ نمودار $\ln K$ بر حسب 1/T

جدول ۴. پارامترهای ترمودینامیکی رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ جذب شده توسط Magnetic-SBA-15

R ²	ΔG° (kJ/mol)			ΔS° (J/mol K)	ΔH° (kJ/mol)	نوع جاذب
	۲۹۸ K	۳۰۸ K	۳۱۸ K			
۰/۹۹۸۸	-۱/۰۹	-۰/۶۱۱	-۰/۱۳۳	-۴۷/۸۴	-۱۵/۳۴۶	Magnetic SBA-15



شکل ۱۲. نمودار ترمودینامیکی برای جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ روی Magnetic-SBA-15

۴- نتیجه گیری

و زمان تماس ۶۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد بود. برای تعیین نوع ایزوترم جذب، از معادلات ایزوترم جذب لانگمیر، فرنلیش و دوینین-رادوشکویچ استفاده شد. نتایج تناسب مناسبی را برای ایزوترم جذب لانگمیر با ظرفیت جذب ۲۷۰/۲۷ mg/g نشان داد که بیان می‌کند جاذب Magnetic-SBA-15 دارای مکان‌های خاصی هستند و مولکول‌های رنگ فقط در این مکان‌ها جذب می‌شوند. با توجه به تغییرات آنتالپی منفی، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ بر روی Magnetic-SBA-15 یک فرآیند گرمازا و نوع جذب بصورت فیزیکی است و بر اساس تغییرات منفی انرژی آزاد گیبس، می‌توان فهمید که فرآیند جذب خود به خودی است. همچنین تغییرات آنتروپی منفی نشان می‌دهد که جذب رنگ با آب زدایی همراه است و مولکول‌های آب را آزاد می‌کند، در نتیجه تغییر کلی آنتروپی و تعادل برای از دست دادن آزادی ناشی از جذب رنگ را چندین برابر می‌کند.

در این مطالعه ابتدا نانوذرات سیلیکا میان حفره ای SBA-15 به روش سل-ژل سنتز شده و سپس برای تسهیل جداسازی آنها از محیط آبی مغناطیسی شده و برای حذف رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط آبی مورد استفاده قرار گرفت. خواص ساختاری جاذب با تجزیه و تحلیل‌های متعددی مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج آن به شرح زیر است: پراش اشعه ایکس (XRD) نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت سنتز شده دارای ساختار میان حفره ای دو بعدی شش ضلعی متقارن است. طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) نشان می‌دهد که نمونه به خوبی سنتز شده و دارای گروه‌های عاملی مشخص کننده اتصال ذرات مغناطیسی بر روی سطح می‌باشد. پارامترهای مؤثر بر فرآیند جذب مانند pH، زمان، دما و دوز جاذب مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که جاذب کارآمد است. شرایط بهینه $pH = 2$ ، دوز جاذب ۰/۰۴ گرم

۵- مراجع

- [1]. Kuo, C.-Y., C.-H. Wu, and J.-Y. Wu, Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters. *Journal of colloid and interface science*, 2008. 327(2): p. 308-315.
- [2]. Wu, C.-H., Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of hazardous materials*, 2007. 144(1-2): p. 93-100.
- [3]. Gong, J.-L., et al., Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *Journal of hazardous materials*, 2009. 164(2-3): p. 1517-1522.
- [4]. Zareyee, D., H. Tayebi, and S.H. Javadi, Preparation of polyaniline/activated carbon composite for removal of reactive red 198 from aqueous solution. *Iranian Journal of Organic Chemistry*, 2012. 4(1): p. 799-802.
- [5]. Aghajani, K. and H.-A. Tayebi, Synthesis of SBA-15/PAni mesoporous composite for adsorption of reactive dye from aqueous media: RBF and MLP networks predicting models. *Fibers and Polymers*, 2017. 18. p. 465-475.
- [6]. Torabinejad, A., et al., Synthesize and characterization of Aminosilane functionalized MCM-41 for removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic study. *International Journal of Nano Dimension*, 2016. 7(4): p. 295-307.
- [7]. Dutta, D., S.K. Roy, and A.K. Talukdar, Effective removal of Cr (VI) from aqueous solution by diamino-functionalised mesoporous MCM-48 and selective oxidation of cyclohexene and ethylbenzene over the Cr containing spent adsorbent. *Journal of environmental chemical engineering*, 2017. 5(5): p. 4707-4715.
- [8]. Anbia, M. and S. Salehi, Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. *Dyes and Pigments*, 2012. 94(1): p. 1-9.
- [9]. Mirzaie, M., et al., Removal of anionic dye from aqueous media by adsorption onto SBA-15/polyamidoamine dendrimer hybrid: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017. 62(4): p. 1365-1376.
- [10]. Aghajani, K. and H.-A. Tayebi, Adaptive neuro-fuzzy inference system analysis on adsorption studies of reactive red 198 from aqueous solution by SBA-15/CTAB composite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017. 171: p. 439-448.
- [11]. Huang, S., et al., Synthesis and characterization of magnetic Fe x O y@ SBA-15 composites with different morphologies for controlled drug release and targeting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008. 112(18): p. 7130-7137.
- [12]. Liu, Y., et al., Thermal-responsive ion-imprinted polymer based on magnetic mesoporous silica SBA-15 for selective removal of Sr (II) from aqueous solution. *Colloid and Polymer Science*, 2015. 293(1): p. 109-123.
- [13]. Malik, R., et al., Nano gold supported on ordered mesoporous WO3/SBA-15 hybrid nanocomposite for oxidative decolorization of azo dye. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016. 225: p. 245-254.
- [14]. Chaudhuri, H., S. Dash, and A. Sarkar, SBA-15 functionalised with high loading of amino or carboxylate groups as selective adsorbent for enhanced removal of toxic dyes from aqueous solution. *New Journal of Chemistry*, 2016. 40(4): p. 3622-3634.
- [15]. Atashin, H. and R. Malakooti, Magnetic iron oxide nanoparticles embedded in SBA-15 silica wall as a green and recoverable catalyst for the oxidation of alcohols and sulfides. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2017. 21: p. S17-S24.
- [16]. Mirzaie, M., et al., Optimized removal of acid blue 62 from textile waste water by SBA-15/PAMAM dendrimer hybrid using response surface methodology. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018. 26. p. 1831-1843.
- [17]. Jiang, L., F. Chai, and Q. Chen, Soft magnetic nanocomposite microgels by in-situ crosslinking of poly acrylic acid onto superparamagnetic magnetite nanoparticles and their applications for the removal of Pb (II) ion. *European Polymer Journal*, 2017. 89: p. 468-481.
- [18]. Shafiabadi, M., A. Dashti, and H.-A. Tayebi, Removal of Hg (II) from aqueous solution using polypyrrole/SBA-15 nanocomposite: Experimental and modeling. *Synthetic Metals*, 2016. 212: p. 154-160.
- [19]. Tayebi, H.-A., et al., Synthesis of polyaniline/Fe3O4 magnetic nanoparticles for removal of reactive red 198 from textile waste water: kinetic, isotherm, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 2016. 57(47): p. 22551-22563.
- [20]. Deniz, F., Adsorption properties of low-cost biomaterial derived from *Prunus amygdalus L.* for dye removal from water. *The Scientific World Journal*, 2013. 2013.

- [21]. Ho, Y., C. Huang, and H. Huang, Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry* : (۱۲)۳۷ .۲۰۰۲ ,p. 1421-1430.
- [22]. Özcar, M. and İ.A. Şengil, Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto alunite. *Environmental Geology*, 2004. 45(6): p. 762-768.
- [23]. McKay, G., M. El Geundi, and M. Nassar, Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith. *Water research*, 1987. 21(12): p. 1513-1520.
- [24]. Özcan, A., E.M. Öncü, and A.S. Özcan, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 2006. 277(1-3): p. 90-97.
- [25]. Akazdam, S., et al., Decolourization of cationic and anionic dyes from aqueous solution by adsorption on NaOH treated eggshells :batch and fixed bed column study using response surface methodology. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2017. 8(3): p. 784-800.
- [26]. Javadian, H., et al., Study of the adsorption of Cd (II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer ,synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015. 8(6): p. 837-849.
- [27]. Suflet, D.M., I. Popescu, and I.M. Pelin, Preparation and adsorption studies of phosphorylated cellulose microspheres .*Cellul. Chem. Technol*, 2017. 51: p. 23-34.
- [28]. Ghanei, M., et al., Removal of acid blue 25 from aqueous media by magnetic-SBA-15/CPAA super adsorbent: adsorption isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018. 6 : (۹)۳p. 3592-3605.
- [29]. Welham, A., *The theory of dyeing (and the secret of life)*. 2000.
- [30]. Porter, J.J., *Understanding the Sorption of Direct Dyes on Cellulose Substrates*. AATCC review, 2003.
- [31]. Porter, J.J., *Dyeing equilibria: interaction of direct dyes with cellulose substrates*. *Coloration Technology*, 2002. 118(5): p. 238-243.
- [32]. Cegarra, J., P. Puente, and J. Valdeperas, *The dyeing of textile materials: The scientific bases and the techniques of application*. 1992: *Textilia*.
- [33]. Maneesuwan, H ,et al., Synthesis and characterization of Fe-Ce-MCM-48 from silatrane precursor via sol-gel process. *Materials Letters*, 2013. 94: p. 65-68.
- [34]. Foo, K.Y. and B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 2010. 156(1): p. 2-10.
- [35]. Ayawei, N., A.N. Ebelegi, and D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017. 2017.
- [36]. Akbartabar, I., et al., Physical chemistry studies of acid dye removal from aqueous media by mesoporous nano composite: adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies. 2017.