

بررسی حذف رنگزای مالاکیت سبز با نانوذرات $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ بر پوسته فندق

لیدا اسدی* و زهره سعادت

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه، امیدیه، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۹/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۱/۰۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۲/۰۵

چکیده

در این پژوهش ابتدا نانو کامپوزیت $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق به عنوان جاذب، سنتز شده است و مشخصات مورفولوژی آن با استفاده از SEM و FTIR مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاکی از تشکیل ساختار آمورف نانو کامپوزیت و ساختار غیرهمگن است. هدف، ایجاد شرایط آزمایشگاهی برای حذف رنگ نساجی از محلول آبی به واسطه جذب آن توسط نانو کامپوزیت $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق بوده است. جذب مالاکیت سبز ما را به ارزیابی تأثیر pH ابتدایی، زمان برخورد، دما، غلظت رنگ اولیه، مقدار جاذب نانو کامپوزیت $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق و حذف رنگ مالاکیت سبز جذب شده از محلول آبی هدایت می کند که برای درک مکانیزم جذب سطحی مورد بحث بکار می رود. جذب سطحی مالاکیت سبز با بررسی پارامترهای موثر بر جذب سطحی، ایزوترم های جذب و پارامترهای ترمودینامیکی مورد مطالعه جامع قرار گرفت. با توجه به نتایج تجربی و ضرایب همبستگی، جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز از همدمای لانگمویر تبعیت کرده است. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی، حاکی از یک فرآیند جذب سطحی به صورت خودبخودی و گرماگیر است.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، جاذب های ارزان قیمت، نانوذرات/مالاکیت سبز.

۱- مقدمه

و رنگ های آرایشگری همگی جزء مواد رنگزا محسوب می شوند. رنگزاهای به دو دسته طبیعی و مصنوعی تقسیم می شوند. روناس، اسپرک، برگ انگور عسگری، چغندر، پوست پیاز، زعفران، درخت توت، پوست انار، پوست گردو و غیره رنگزاهای طبیعی هستند که از گیاهان گرفته شده اند که از آنها در رنگرزی استفاده می شود. اکثر مواد رنگزای مورد استفاده مانند رنگ موی سر، رنگ های

در تعریف کلی موادی محلول که قابلیت رنگ کردن مواد دیگر را دارند، رنگزا (Dye) گویند. مواد رنگزا با ایجاد یک پیوستگی فیزیکی یا شیمیایی با ماده مورد نظر ترکیب می شوند. رنگ های نقاشی، رنگ های نقاشی ساختمانی، رنگ های مورد استفاده در رنگرزی و چاپ کالای نساجی

* عهده دار مکاتبات: لیدا اسدی

نشانی: خوزستان، امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی امیدیه

تلفن: ۰۶۱-۵۲۶۲۳۴۳۴-۵۲۶۲۳۴۳۵، دورنگار: ۰۶۱-۵۲۶۲۳۴۳۵، پست الکترونیکی: asadilida@yahoo.com

ساختمانی، رنگ‌های صنعتی، رنگ‌های هنری و ... همگی مواد رنگزای مصنوعی هستند. مواد رنگزای مصنوعی را بطور کلی بر پایه خواص آنها و ساختمان شیمیایی مواد طبقه‌بندی می‌کنند [۱]. فرآیند ایجاد رنگ در رنگزها به دلیل حضور گروه کروموفور، سیستم الکترونی مزدوج و رزنانس الکترونی است که خود به عنوان عامل پایدار کننده ترکیب آلی می‌باشد [۲،۳]. امروزه بسیاری از صنایع از قبیل نساجی، کاغذ، فولاد، نفت، آفت کش‌ها و رنگ‌ها جهت رنگ‌آمیزی محصولات خود از رنگزها استفاده می‌کنند [۴،۵]. صنعت نساجی یکی از بزرگترین صنایع صرف‌کننده آب در جهان، فاضلاب حاوی آلودگی‌های گوناگون مانند مواد آلی، رنگ‌ها و مواد مغذی را به محیط تخلیه می‌کند. این آلودگی‌ها در مراحل مختلف تولید مانند شستشو، آهارزنی، آهارزدایی، سفیدگری، رنگرزی، چاپ و عملیات تکمیلی به وجود می‌آیند. مهمترین مشکل در ارتباط با تصفیه فاضلاب نساجی، حذف رنگ باقیمانده از رنگ‌های تثبیت نشده است. حضور مقدار ناچیز رنگ در آب به راحتی قابل مشاهده است و شفافیت و غلظت اکسیژن محلول در آب را کاهش می‌دهد که حیات آبی محیط‌های پذیرنده را تهدید می‌کند [۶،۷]. ورود این ترکیبات به رودخانه‌ها، باعث آلودگی آب شده که برای انسان و آبزیان بسیار خطرناک می‌باشد [۸].

بسیاری از رنگ‌ها ساختار مولکولی آروماتیکی پیچیده‌ای دارند و در برابر فرآیندهای تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند، وجود رنگ در فاضلاب، مانع نفوذ نور خورشید به داخل آب می‌شود و سرعت فرآیندهای فتوسنتیک در آب‌های سطحی را کاهش می‌دهد. بسیاری از این رنگ‌ها دارای اثرات سرطان‌زایی بوده و در بسیاری از موارد، مولد بروز جهش‌های ژنتیکی در موجودات زنده هستند. به منظور حفاظت سلامت انسان و محیط زیست، بهره‌گیری از روش‌های ارزان قیمت و اقتصادی در حذف رنگ از فاضلاب‌های صنعتی و نساجی و کارخانه‌های تولید رنگ از اهمیت ویژه‌ای در کشورهای در حال توسعه برخوردار

است [۹].

رنگزای مالاکیت سبز (Malachite Green) با فرمول شیمیایی $(C_{52}H_{54}N_4O_{12})$ ، طول موج ماکزیمم ۶۱۷ نانومتر و جرم مولکولی 927 g.mol^{-1} از مجموعه کانی‌هاست. این ترکیب بصورت تری فنیل متان بوده که بعنوان رنگزای کاتیونی در آب محلول می‌باشد [۱۰]. وجود این رنگزای زنجیره غذایی باعث اثرات سرطان‌زایی (Carcinogenic)، نقص و ناهنجاری در جنین (Teratogenic) در انسان می‌شود. مالاکیت سبز به آرامی تجزیه شده و محصولات تولید می‌گردد که برای کبد، ریه و استخوان‌ها بسیار مضر و سمی می‌باشد [۱۱،۱۲]. بنابراین حذف آن از پساب‌ها بسیار ضروری می‌باشد. روش‌های بسیاری مانند فرآیندهای شیمیایی، بیولوژیکی و فیزیکی برای حذف رنگ از فاضلاب‌ها انجام گردیده است [۱۳].

برخی روش‌های عملیاتی مانند حذف و کنترل این آلاینده‌ها از طریق مختلف انعقاد شیمیایی (Chemical coagulation)، روش جذب سطحی (Adsorption)، روش الکتروشیمیایی (Electrochemical)، اسمز معکوس (Reverse Osmosis) و اکسیداسیون فتوشیمیایی (Photochemical Oxidation) بررسی شده است [۱۴،۱۵]. TiO_2 که فتوکاتالیست بسیار خوبی است، به دلیل پایداری شیمیایی، غیرسمی بودن و قیمت مناسب، همواره مورد توجه محققین بوده است [۱۶،۱۷]. تخریب رنگزها و آلاینده‌ها با استفاده از TiO_2 به صورت گسترده انجام شده است، ولی متاسفانه معمولاً جداسازی نانوذرات TiO_2 از آب تصفیه شده، مشکل است [۱۸،۱۹]. بنابراین به منظور بهبود خواص شیمیایی، فیزیکی و فتوکاتالیتی TiO_2 ، از مواد مختلفی از جمله کربن فعال (Activated carbon) [۲۰]، خاک رس (Clay) [۲۱]، مواد مغناطیسی (Magnetic Materials) [۲۲] و گرافن (Graphene) [۲۳] برای نشان دادن بر TiO_2 و اصلاح سطح آن استفاده شده است. هر یک از این روش‌ها بدی‌ها و خوبی‌هایی دارند، برای نمونه در روش انعقاد و لخته‌سازی با منعقدکننده‌ها مقادیر حجیم لجن تولید می‌شود. در جذب

مقدار جاذب، زمان تماس و دمای محیط می باشد و در نهایت کارآیی این جاذب مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- فعالیت های تجربی

تمام مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش از شرکت سیگما تهیه شده اند.

۲-۱- آماده سازی پوسته فندق

پوسته های فندق با مش ۶۰ غربال گردید بعد از چند بار شستشوی اولیه، خشک شده و پس از اسیدشویی مجدد با آب مقطر شستشو داده شده و در آون در دمای 102°C به مدت ۲۰ ساعت خشک شدند.

۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت

۲-۲-۱- روش سنتز

برای تشکیل سل یکنواخت تیتانیم بوتو اکسید و اتانول و اسید کلریدریک و نیز آب دوبار تقطیر شده با نسبت های مولی ۸۹/۱۰:۱۵:۱:۰/۸۹ مخلوط گردیدند. به این منظور ۱۰ ml از تیتانیم بوتو اکسید در ارلن ریخته شد. مقدار ۸/۲۴ ml اتانول برداشته شد که به آن مقدار ۰/۴ ml از حجم کل ۰/۸ ml اسید کلریدریک افزوده شد. سپس به حجم ۲۴/۵ ml آب مقطر ۰/۴ ml باقیمانده اسید اضافه گردید.

در اثر افزایش الکل به تیتانیم بوتو اکسید محلول کلوئیدی زرد رنگ ایجاد گردید. آب مقطر اسیدی شده آرام آرام به این محلول افزوده شد. حجم کل این مخلوط ۸۴/۴۰ ml بود. در مرحله بعد هیدرولیز تترائیل اورتوسیلیکات TEOS صورت می گیرد. برای این منظور TEOS و اتانول و آب دوبار تقطیر شده و نیز اسید کلریدریک با نسبت های مولی ۲۸/۰:۲۵:۷/۶:۱:۰/۲۸ مخلوط گردیدند. برای این منظور ۸ ml تترائیل اورتوسیلیکات در یک ارلن ریخته و به آن مقدار ۲۴/۱۶ ml اتانول که با حجم ۰/۱۵ ml از حجم کل ۰/۳ ml اسید کلریدریک اسیدی شده، اضافه شد. مقدار ۰/۱۵ ml

سطحی با استفاده از کربن فعال، با وجود بازده خوب، هزینه آن بالا است.

در اسمز معکوس به فشار بالا نیاز است که مصرف انرژی را افزایش می دهد. در اکسیداسیون فتوشیمیایی رنگ ها با اشعه UV در حضور عوامل اکساینده مانند کاتالیزورها و پراکسیدها، علاوه بر اینکه از نظر اقتصادی قابل توسعه نیست، محصولات ثانویه نیز تولید می کند [۲۴]. جذب سطحی به عنوان یک فرآیند جداسازی تعادلی به خوبی شناخته شده است و نسبت به سایر تکنیک ها از نظر قیمت، بازده بالا، سریع بودن، راحتی کار و سادگی فرآیند برتری دارد ضمن اینکه طی آن مواد مضر و سمی تشکیل نمی شود. جذب فاز-مایع یکی از متداول ترین روش هایی است که برای حذف مواد رنگی از آب به کار می رود [۲۵، ۲۶]. به دلیل ارزانی جذب سطحی و امکان استفاده از جاذب های ارزان قیمت مختلف در آن، این روش به طور گسترده ای برای حذف آلودگی های پساب صنایع نساجی استفاده می شود. علاوه بر این، ماده جاذب به راحتی می تواند بازیافت و مجددا استفاده شود. جذب سطحی به دلیل آن که پسایی تولید نمی کند، آلودگی خاصی را برای محیط زیست ندارد. عموماً محصولات جانبی خام کشاورزی ظرفیت جذب کمی دارند. بهینه سازی شیمیایی می تواند به میزان قابل توجهی ظرفیت جذب این مواد بیولوژیکی را افزایش دهد [۲۷]. از گذشته تاکنون بسیاری از مواد بیولوژیکی شامل سبوس گندم [۲۸]، کربن اکتیو ایجاد شده از پوسته برنج [۲۹]، کنجاله سویا [۳۰]، پر مرغ [۳۱] و ذغال فعال [۳۲] جهت آماده سازی کربن اکتیو مورد بررسی قرار گرفته اند. لازم است برای حذف سموم کشاورزی بطور کلی و همچنین سم زدایی پساب کارخانه های رنگرزی و رنگ سازی بطور خاص، روش های مناسبی طراحی نمود.

هدف از این مطالعه، بررسی حذف رنگزای مالاکیت سبز از محلول آبی توسط نانو کامپوزیت قرار داده شده روی بستر پوسته فندق به عنوان یک جاذب ارزان قیمت، مطالعه پارامترهای موثر روی جذب سطحی شامل pH، غلظت اولیه،

رنگزای مالاکیت سبزی با غلظت‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۸ ppm در دمای ۲۹۸ K تهیه و سپس جذب آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر خوانده و منحنی کالیبراسیون رسم شد.

۲-۴-۲- بررسی و بهینه کردن pH

۱۰۰ ml محلول مالاکیت سبزی با غلظت ۶ ppm را در pHهای متفاوت به ۰/۱ g جاذب $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق افزوده و در مدت زمان ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ rpm قرار داده و سپس محلول‌ها را از کاغذ صافی گذرانده و سانتریفیوژ کرده و جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

۲-۴-۳- بررسی و بهینه کردن مقدار جاذب

۱۰۰ ml محلول مالاکیت سبزی با غلظت ۱۰ ppm و pH=۶ را به مقدارهای متفاوت از جاذب $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق بر حسب گرم افزوده و در دمای محیط و در مدت زمان ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ rpm قرار داده و سپس محلول‌ها را از کاغذ صافی گذرانده و سانتریفیوژ کرده و جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

۲-۴-۴- بررسی و بهینه کردن دما

۱۰۰ ml محلول مالاکیت سبزی با غلظت ۱۰ ppm و pH=۶ را به ۰/۱۰ g از جاذب $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق افزوده و در دماهای متفاوت و در مدت زمان ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ rpm قرار داده و سپس محلول‌ها را از کاغذ صافی گذرانده و سانتریفیوژ کرده و جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

۲-۴-۵- بررسی و بهینه کردن اثر زمان تماس

۱۰۰ ml محلول مالاکیت سبزی با غلظت ۱۰ ppm و pH=۶ را به ۰/۱۰ g از جاذب $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق افزوده و در دمای ۲۹۸ K و زمان‌های متفاوت بر حسب دقیقه روی همزن

اسید باقیمانده به ۱۲/۱۷ ml آب دوبار تقطیر شده اضافه و به محلول فوق افزوده گردید.

حجم کل این مخلوط ۶۹/۴۱ ml بود. محلول دوم تحت همزن مغناطیسی به آرامی به محلول قبلی افزوده شده تا یک ژل تشکیل شود. سپس مقدار ۱ گرم پوسته فندق را به این محلول فوق اضافه نموده و محلول نهایی به مدت ۱ ساعت با همزن مغناطیسی همزده شده است. ژل حاصل ابتدا با دمای ۶۰ °C و پس از آن تحت دمای ۱۰۵ °C در آون خلا به مدت ۵ ساعت خشک شده و بعد در دماهای ۱۵۰، ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ °C به مدت ۱-۲ ساعت کلسینه شده و سپس از آنها طیف FTIR گرفته شده است [۳۳].

۲-۳-۲- محلول سازی

۲-۳-۱- تهیه محلول اسید سولفوریک

برای ساخت این محلول از اسید سولفوریک ۹۵٪ استفاده شد. حجم ۲۸/۹۴ ml اسید برداشته و تا حجم نهایی ۵۰ ml با آب مقطر رقیق گردید.

۲-۳-۲- تهیه محلول استون-متانول

برای این منظور ۱۰ ml استون و ۱۰ ml متانول مخلوط گردید. از این محلول برای عامل دار کردن پوسته فندق استفاده شد.

۲-۳-۳- تهیه محلول رنگزای مالاکیت سبزی

جهت تهیه ۱۰۰ ml محلول رنگ مالاکیت سبزی، ابتدا ۰/۰۰۱ g از رنگ مالاکیت سبزی را در یک بالن ۱۰۰ ml به حجم رسانده و با تکان دادن ظرف، محلول همگن شده است. سپس از این محلول سایر غلظت‌ها تهیه گردید.

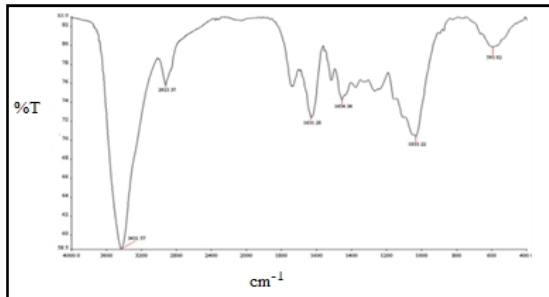
۲-۴- پارامترهای موثر بر جذب سطحی

مالاکیت سبزی بر نانو کامپوزیت

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق

۲-۴-۱- تعیین منحنی کالیبراسیون

برای تعیین منحنی کالیبراسیون، غلظت‌های متفاوتی از محلول



شکل ۱: طیف FTIR پوسته فندق.

آروماتیک و حلقوی در سطح می‌باشد. پیک ناحیه 1033 cm^{-1} را می‌توان به کششی C-O کربوکسیلیک اسید یا الکی مربوط دانست [۳۳،۳۴].

۳-۱-۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز عنصری SEM و EDX پوسته فندق

برای بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات پوسته فندق تصویر SEM (Scanning Electron Microscope) گرفته شده است (شکل ۲). آنالیز عنصری پوسته فندق با استفاده از آنالیز EDX (Energy Dispersive X-Ray) نیز در شکل ۳ آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که پوسته فندق متشکل از ترکیبات معدنی حاوی C، O و Cl است.

۳-۲- مشخصات نانو کامپوزیت

۳-۲-۱- طیف FTIR نانو کامپوزیت

با توجه به اینکه پایه این نانو کامپوزیت پوسته فندق و یک بیوجاذب است، دمای بالای مورد نیاز برای کلسینه شدن نانو کامپوزیت $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق باید تعدیل شود. به همین دلیل کلسینه شدن در چندین دما انجام شده و طیف FTIR آنها مورد بررسی قرار گرفته شده است. بنابراین نانو کامپوزیت در دماهای ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ °C به مدت یک ساعت و در دمای ۱۵۰ °C به مدت ۲ ساعت کلسینه شده است. دمای بهینه ۱۵۰ °C است، زیرا اکثر پیک‌های شاخص فندق باقیمانده است و از طرفی میزان درصد Si و Ti در آنالیز EDX به دست آمده تحت این شرایط کلسینه شده

مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ rpm قرار داده و سپس محلول‌ها را از کاغذ صافی گذرانده و سانتریفیوژ کرده و جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

۲-۴-۶- بررسی اثر غلظت

۱۰۰ ml محلول مالاکیت سبز با غلظت‌های متفاوت در pH=۱۰ را به ۰/۱۰ گرم از جاذب $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق افزوده و در دمای ۲۹۸ K و در مدت زمان ۹۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ rpm قرار داده و سپس محلول‌ها را از کاغذ صافی گذرانده و سانتریفیوژ کرده و جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

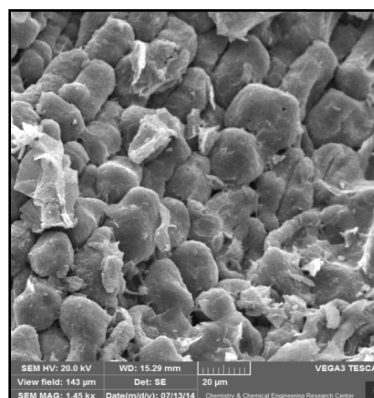
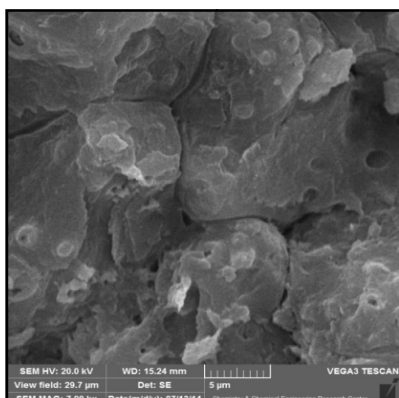
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات پوسته فندق

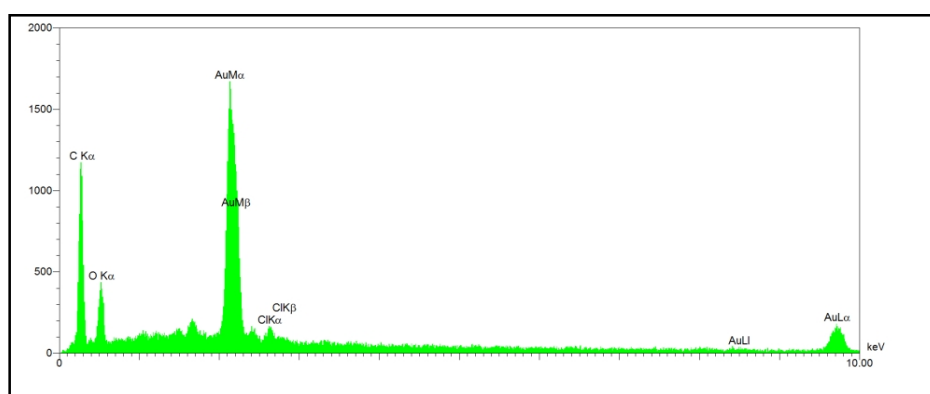
۳-۱-۱- طیف FTIR پوسته فندق

برای بررسی شیمیایی پوسته فندق، طیف FTIR آن گرفته شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. طیف نمونه فندق بسیار پیچیده است و شامل چندین باند ناشی از سهم گروه‌های مختلف عملکردی متعلق به چربی، پروتئین و سایر گروه‌ها می‌باشد. بنابراین، تجزیه و تحلیل طیفی مفصل در سه محدوده مشخص فرکانس، یعنی $3700-3050\text{ cm}^{-1}$ و $3050-2800\text{ cm}^{-1}$ و $1800-1000\text{ cm}^{-1}$ انجام شد.

همانطور که مشاهده می‌شود طیف عبوری ناحیه 3431 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های O-H مربوط به ماکرو مولکول‌های (سلولز و پکتین و ...) است. پیک ناحیه 2923 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه C-H است. پیک ناحیه 1750 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربوکسیل C=O است که موقعیت آن بر اساس زنجیر سلولزی و یا پکتینی متفاوت است. پیک ناحیه 1631 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-C در پیوندهای آروماتیک است. پیک‌های ناحیه 1300 و 1454 cm^{-1} نشان می‌دهد کربن دارای ساختارهای متفاوتی مانند آلیفاتیک و

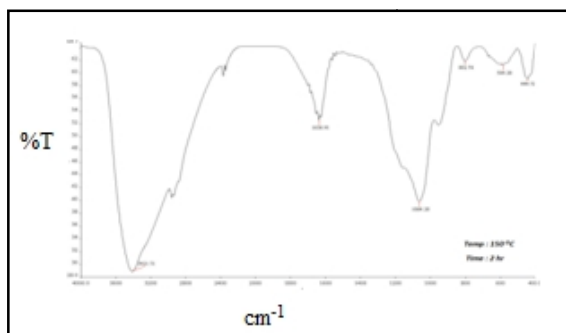


شکل ۲: تصاویر SEM پوسته فندق.



شکل ۳: نتایج آنالیز عنصری پوسته فندق.

تصویر SEM گرفته شده است (شکل ۵). آنالیز عنصری نانوکامپوزیت نیز در شکل ۶ آورده شده است. شرایط کلسینه در دمای 150°C و مدت ۲ ساعت بوده است. مورفولوژی و اندازه ذرات نانوکامپوزیت در شرایط کلسینه در دمای 200°C و مدت ۱ ساعت نیز بررسی گردید که تصویر SEM آن در شکل ۷ و آنالیز عنصری نانوکامپوزیت در شکل ۸ آورده شده است.

شکل ۴: طیف FTIR نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ پوسته فندق کلسینه شده.

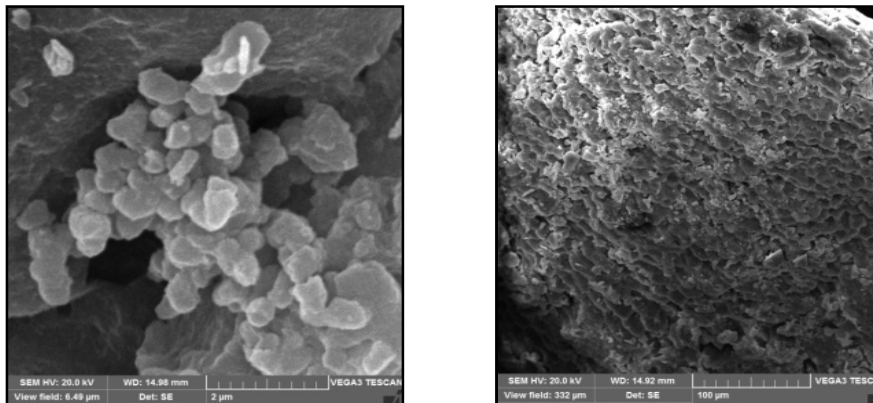
بالتر است (شکل ۴). پیک نسبتاً پهن در ناحیه 3421 cm^{-1} و یک پیک تقریباً تیز در ناحیه 1636 cm^{-1} مربوط به نانوذرات TiO_2 می‌باشد. پیک در ناحیه 1064 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن Si-O-Si می‌باشد که اتصال سیلیکا به نانوذرات TiO_2 را تایید می‌کند.

پیک نسبتاً کوتاه ناحیه 584 و 802 cm^{-1} مربوط به Ti-O-Si است که نشان می‌دهد بین TiO_2 و SiO_2 پیوند شیمیایی برقرار شده است. پیک پهن در ناحیه 444 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی Si-O یا SiOH می‌باشد. پیک‌های ضعیف زیر 900 cm^{-1} می‌تواند مربوط به رادیکال‌های فلز-اکسیژن ترکیب آلی باشد. (Ti-O-Ti ، Ti-O ، Ti-O-Bu) [۳۵-۴۱].

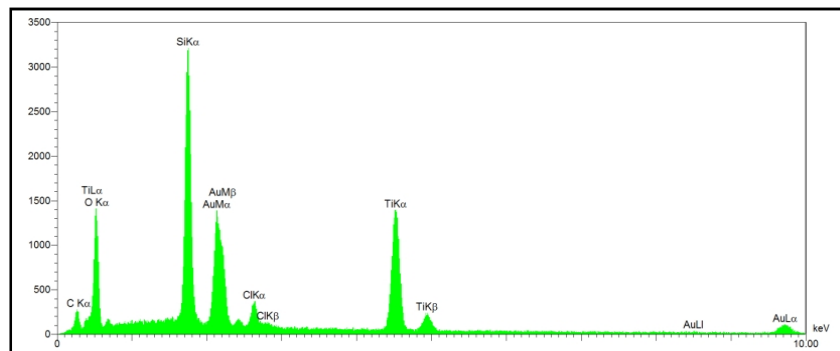
۳-۲-۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و

آنالیز عنصری EDX نانوکامپوزیت

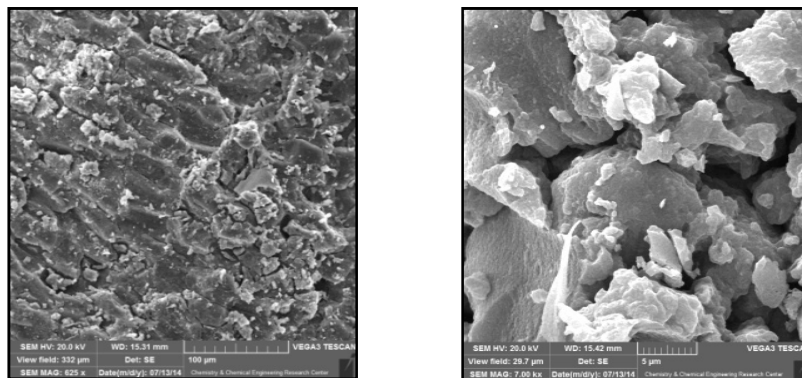
برای بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات نانوکامپوزیت،



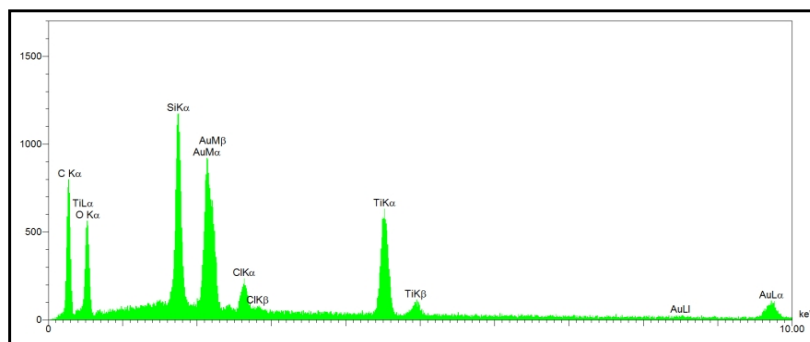
شکل ۵: تصویر SEM نانو کامپوزیت $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق کلسینه در دمای 150°C ، زمان ۲ ساعت.



شکل ۶: نتیجه آنالیز EDX نانو کامپوزیت $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق کلسینه در دمای 150°C ، زمان ۲ ساعت.



شکل ۷: تصویر SEM نانو کامپوزیت $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق کلسینه در دمای 200°C ، زمان ۱ ساعت.



شکل ۸: نتیجه آنالیز EDX نانو کامپوزیت $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق کلسینه در دمای 200°C ، زمان ۱ ساعت.

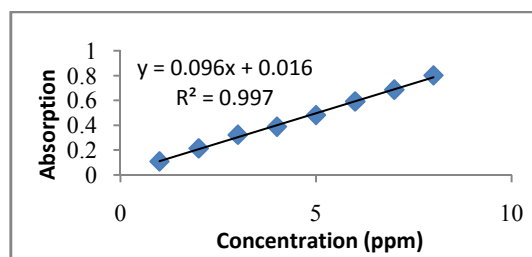
۳-۳-۳- کالیبراسیون و بهینه‌سازی

۳-۳-۳-۱- منحنی کالیبراسیون

منحنی کالیبراسیون جذب بر حسب غلظت‌های اولیه مختلف از محلول رنگ مالاکیت سبز، جدول ۱، در دمای محیط رسم گردید (شکل ۹).

جدول ۱: مقادیر جذب برای غلظت‌های اولیه مختلف از محلول رنگ مالاکیت سبز.

Absorption	Malachite Green Initial Concentration (ppm)
۰/۱۱۰۴	۱
۰/۲۱۵۱	۲
۰/۳۲۴۱	۳
۰/۳۸۹۴	۴
۰/۴۸۳۲	۵
۰/۵۹۲۲	۶
۰/۶۸۶۹	۷
۰/۸۰۱۴	۸



شکل ۹: منحنی کالیبراسیون جذب بر حسب غلظت‌های اولیه مختلف از محلول رنگ مالاکیت سبز در دمای ۲۹۸ K.

مالاکیت سبز با مقدار ۰/۱۰ g از جاذب $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق است (جدول ۳).

جدول ۲: نتایج محاسبات مربوط به حذف رنگ مالاکیت سبز در pHهای مختلف از نانو کامپوزیت.

Removal%	Absorption	pH
۷۴/۴۷	۰/۱۵۱۲	۴
۷۱/۷۰	۰/۱۶۷۶	۶
۷۲/۷۰	۰/۱۶۱۷	۸
۷۴/۸۸	۰/۱۴۸۸	۱۰

جدول ۳: نتایج محاسبات مربوط به حذف رنگ‌زای مالاکیت سبز با مقدارهای متفاوت از نانو کامپوزیت.

Removal%	Absorption	Adsorbent dose
۷۶/۴۱	۰/۱۳۹۷	۰/۰۲
۷۴/۴۵	۰/۱۳۹۵	۰/۰۴
۷۵/۷۶	۰/۱۴۳۶	۰/۰۸
۷۷/۶۸	۰/۱۳۲۲	۰/۱۰
۷۶/۲۸	۰/۱۴۰۵	۰/۱۵
۷۴/۶۱	۰/۱۵۰۴	۰/۲۰

۳-۳-۳-۴- بهینه‌سازی دما

نتایج به دست آمده نشان داد که بیشترین درصد حذف رنگ مالاکیت سبز توسط جاذب $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق در دمای ۳۲۳ K می‌باشد (جدول ۴).

جدول ۴: نتایج محاسبات مربوط به حذف رنگ مالاکیت سبز در دماهای مختلف توسط نانو کامپوزیت.

Removal%	Absorption	Temperature (K)
۷۸/۴۶	۰/۱۲۷۶	۲۹۸
۷۷/۷۳	۰/۱۳۱۹	۳۰۳
۸۰/۸۴	۰/۱۱۳۵	۳۰۸
۸۶/۳۹	۰/۰۸۰۶	۳۱۳
۸۸/۵۷	۰/۰۶۷۷	۳۱۸
۹۲/۶۱	۰/۰۴۳۸	۳۲۳

۳-۳-۳-۵- بهینه‌سازی زمان تماس

نتایج به دست آمده نشان داد که بیشترین درصد حذف

۳-۳-۳-۲- بهینه‌سازی pH

از نتایج حاصل مشاهده شد که بیشترین درصد حذف رنگ با استفاده از جاذب $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق، در $\text{pH} = 10$ است. در ۱۲ و $\text{pH} = 2$ قبل از اضافه نمودن جاذب، محلول کاملاً بیرنگ می‌شد و به همین دلیل نتایج آن حذف شده است. بنابراین، $\text{pH} = 10$ به عنوان pH بهینه انتخاب شد (جدول ۲).

۳-۳-۳-۳- بهینه‌سازی مقدار جاذب

با توجه به نتایج به دست آمده، بیشترین درصد حذف رنگ

رنگ مالاکیت سبز توسط جاذب $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق در مدت زمان ۹۰ دقیقه صورت گرفته است (جدول ۵).

جدول ۵: نتایج مقادیر حذف رنگ مالاکیت سبز در زمان‌های مختلف توسط نانوکامپوزیت.

Removal%	Absorption	Time (min)
۸۴/۷۴	۰/۰۹۰۴	۳۰
۸۳/۴۷	۰/۰۹۷۹	۶۰
۸۸/۱۵	۰/۰۷۰۲	۹۰
۸۸/۲۲	۰/۰۶۹۸	۱۲۰
۸۸/۲۲	۰/۰۶۹۸	۱۵۰
۸۵/۴۷	۰/۰۸۶۱	۱۸۰
۸۶/۳۳	۰/۰۸۱۰	۲۱۰

شونده به دست آورد. ایزوترم‌های جذبی برای درک نوع برهمکنش جاذب و جذب شونده به ویژه برای ترکیبات آلی کاربرد زیادی دارد. پس از اعمال نمودارهای جذبی مختلف با در نظر گرفتن ضریب همبستگی آنها می‌توان به نوع معادله حاکم بر جذب پی برد و اطلاعات مربوط به فرآیند جذب از قبیل ثابت مربوطه و ظرفیت فاز جاذب برای جذب آنالیت را اندازه‌گیری کرد. با در نظر گرفتن ضریب همبستگی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کدام نوع منحنی جذبی انطباق بیشتری با داده‌های تجربی فرآیند جذب دارد.

۳-۴-۱- بررسی همدمای جذب سطحی لانگمویر

همدمای جذب سطحی لانگمویر برای غلظت‌های ۲، ۳، ۴، ۶، ۸، ۹ و ۱۰ ppm از محلول رنگزای مالاکیت سبز در دمای ۳۲۳ K و با توجه به معادله ۱ و معادله خط به دست آمده می‌توان ثابت‌های لانگمویر را محاسبه کرد. نتایج به دست آمده از جداول ۷ و ۸، شکل ۱۰ نشان داد که ماکزیم ظرفیت جذب نانوکامپوزیت (mg.g^{-1}) ۳/۹۰ است.

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

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

نتایج مربوط به R_L بر اساس معادله ۲، در جدول ۹، مطلوب بودن جذب رنگزای مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت را نشان داده است.

۳-۴-۲- بررسی همدمای جذب سطحی فرنلیدج

در نمودار همدمای جذب سطحی برای غلظت‌های ۲، ۳، ۴، ۶، ۸، ۹ و ۱۰ از محلول رنگزای مالاکیت سبز در دمای ۲۹۸ K و با توجه به معادله ۳ و معادله خط به دست آمده از شکل ۱۱، می‌توان ثابت‌های فرنلیدج را محاسبه کرد (جدول ۱۰ و ۱۱). مقدار فاکتور ناهماهنگی (n) چون بزرگتر از یک است پس نشان دهنده فیزیکی بودن جذب است.

۳-۳-۶- تاثیر غلظت رنگزا

نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش غلظت مالاکیت سبز، درصد حذف کاهش یافته است (جدول ۶).

جدول ۶: اثر غلظت‌های اولیه بر درصد حذف رنگ مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت در شرایط $\text{pH}=10$ ، مقدار جاذب 0.10 g ، زمان تماس ۹۰ دقیقه، دمای ۳۲۳ K و دور ثابت ۳۰۰ rpm.

Removal%	Adsorption	$C_0 (\text{mg.L}^{-1})$
۸۸/۹۱	۰/۰۶۵۷	۲
۸۳/۱	۰/۱۰۰۱	۳
۷۸/۶۹	۰/۱۲۶۲	۴
۷۰/۲۲	۰/۱۷۶۴	۶
۶۰/۶۶	۰/۲۲۳	۸
۵۸/۳۳	۰/۲۴۶۸	۹
۴۷/۷۳	۰/۳۰۹۶	۱۰

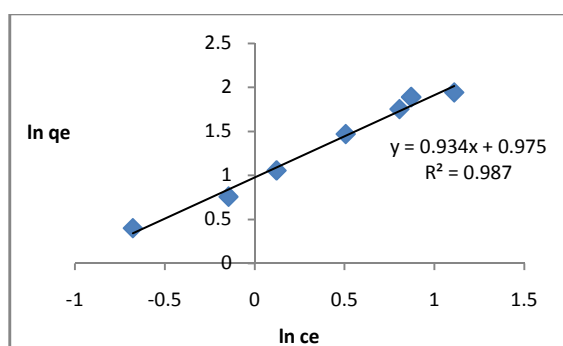
۳-۴-۳- بررسی همدمای جذب سطحی

مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت

در منحنی‌های جذبی ارتباط بین مقدار آنالیت جذب شونده توسط جاذب و مقدار باقیمانده در محلول توصیف می‌شود. با استفاده از داده‌های جذبی حاصل می‌توان ارتباطات و اطلاعاتی راجع به مکانیسم، ویژگی‌های سطحی و تمایل جاذب به جذب

جدول ۱۰: داده‌های مربوط به همدمای جذب سطحی فرندلیچ نانوکامپوزیت.

$\ln q_e$ (mg.g ⁻¹)	$\ln C_e$ (mg.L ⁻¹)	C_0 (mg.L ⁻¹)
۰/۳۹۹	-۰/۶۷۷	۲
۰/۷۵۶	-۰/۱۴۵	۳
۱/۰۵۴	۰/۱۲۲	۴
۱/۴۶۸	۰/۵۰۷	۶
۱/۷۵۱	۰/۸۰۶	۸
۱/۸۸۸	۰/۸۷۱	۹
۱/۹۴	۱/۱۱	۱۰



شکل ۱۱: همدمای جذب سطحی فرندلیچ برای غلظت‌های مختلف از رنگزای مالاکیت سبز بر ۰/۱۰ g نانوکامپوزیت در مدت زمان ۹۰ دقیقه، pH=۱۰ و دمای ۳۲۳ K.

جدول ۱۱: پارامترهای مدل ایزوترمی فرندلیچ جذب سطحی رنگ مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت.

R^2	K_F (mg.g ⁻¹)	n_F
۰/۹۸۷	۱/۰۴	۱/۰۷

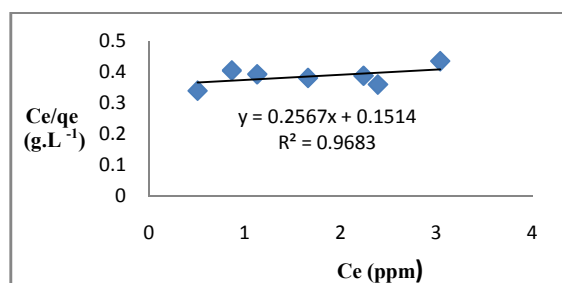
۳-۵- محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی

با بررسی تغییرات میزان جذب بر حسب دما می‌توان راجع به ماهیت واکنش (گرماگیر یا گرمازا بودن) اظهار نظر کرد از روی بررسی تأثیرات دما، می‌توان دمای بهینه و لازم را برای رسیدن به حداکثر جذب و بازیابی به دست آورده و سپس ثابت‌های جذب و ثابت‌های تعادل را از روی شیب منحنی‌ها محاسبه کرد. همچنین می‌توان به این نتیجه رسید که جذب فیزیکی بر بستر جامد با یک پیوند شیمیایی یا فیزیکی صورت می‌گیرد.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (۳)$$

جدول ۷: نتایج مقادیر حذف رنگ مالاکیت سبز در زمان‌های مختلف توسط نانوکامپوزیت.

C_0/q_e (g.L ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	C_0 (mg.L ⁻¹)
۰/۰۹۲	۵/۴۹	۰/۵۰۸	۲
۰/۱۶۹	۵/۱۳	۰/۸۶۵	۳
۰/۲۳۳	۴/۸۶	۱/۱۳	۴
۰/۳۸۲	۴/۳۴	۱/۶۶	۶
۰/۵۹۶	۳/۷۶	۲/۲۴	۸
۰/۶۶۲	۳/۶۱	۲/۳۹	۹
۱/۰۲۷	۲/۹۶	۳/۰۴	۱۰



شکل ۱۰: همدمای جذب سطحی لانگمویر برای جذب سطحی رنگزای مالاکیت سبز بر روی ۰/۱۰ g نانوکامپوزیت در مدت زمان ۹۰ دقیقه، pH=۱۰ و دمای ۳۲۳ K.

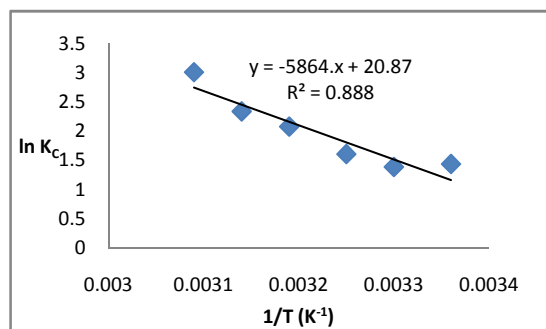
جدول ۸: پارامترهای مدل ایزوترمی لانگمویر جذب سطحی رنگ مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت.

R^2	K_L (L. mg ⁻¹)	q_m (mg.g ⁻¹)
۰/۹۶۸۳	۱/۶۹۵	۳/۹۰

جدول ۹: مقدار R_L برای غلظت‌های مختلف از محلول رنگزای

مالاکیت سبز بر ۰/۱۰ g نانوکامپوزیت در مدت زمان ۹۰ دقیقه، pH=۱۰ و دمای ۳۲۳ K.

R_L	C_0 (mg.L ⁻¹)
۰/۲۲۸	۲
۰/۱۶۴	۳
۰/۱۲۸	۴
۰/۰۸۹	۶
۰/۰۶۹	۸
۰/۰۶۲	۹
۰/۰۵۶	۱۰



شکل ۱۲: منحنی ln Kc بر حسب 1/T.

هر چه یک فرآیند جذب در دمای کمتری اتفاق بیفتد از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر است. اگر در یک بررسی ترمودینامیکی مقدار ΔG° واکنش منفی باشد بیانگر این است که واکنش جذب خودبخودی است. اگر مقدار ΔG° با افزایش دما کاهش یابد نشان دهنده این است که فرآیند جذب در دمای بالاتر مطلوب تر است. همچنین مقدار ΔH° بیانگر میزان تمایل جاذب به جذب شونده است. همچنین از روی ΔS° می توان به افزایش یا کاهش بی نظمی پی برد.

۳-۵-۲- محاسبه انرژی آزاد استاندارد گیبس جذب سطحی

انرژی آزاد استاندارد گیبس جذب سطحی (ΔG°_{ads}) را می توان با استفاده از معادله ۶ محاسبه کرد که نتایج در جدول ۱۳ آمده است.

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln K_c \quad (۶)$$

جدول ۱۳: مقادیر ΔG°_{ads} جذب سطحی رنگ ملاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ پوسته فندق در دماهای متفاوت.

ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	ln K _c	K _c	T (K)
-۳/۵۷	۱/۴۴	۴/۸۵	۲۹۸
-۳/۵۱	۱/۳۹	۴/۸۱	۳۰۳
-۴/۱۲	۱/۶۱	۴/۹۹	۳۰۸
-۵/۴۱	۲/۰۸	۵/۳۴	۳۱۳
-۶/۱۹	۲/۳۴	۵/۴۷	۳۱۸
-۸/۰۸	۳/۰۱	۵/۷۲	۳۲۳

۳-۵-۳- محاسبه آنتروپی استاندارد جذب سطحی

آنتروپی استاندارد جذب سطحی (ΔS°_{ads}) را می توان با استفاده از معادله ۷ محاسبه کرد:

$$\Delta S^\circ_{ads} = \left(\frac{\Delta H^\circ_{ads} - \Delta G^\circ_{ads}}{T} \right) \quad (۷)$$

$\Delta S^\circ = ۰/۱۷۲ \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ، مقدار مثبت (ΔS°_{ads}) نشان دهنده افزایش بی نظمی در نتیجه جذب سطحی است ولی مقدار افزایش خیلی کم است.

۳-۵-۱- محاسبه آنتالپی استاندارد جذب سطحی

به منظور محاسبه ΔH°_{ads} ، با استفاده از معادلات ۴ و ۵، می توان از شیب معادله خط، آنتالپی را محاسبه کرد (جدول ۱۲). شیب خط در نمودار ln K_c بر حسب 1/T نمایانگر آنتالپی استاندارد جذب سطحی رنگ ملاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت می باشد (شکل ۱۲).

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (۴)$$

$$\ln K_c = \left(-\frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} \right) + D \quad (۵)$$

جدول ۱۲: مقادیر K_c مربوط به جذب سطحی رنگ ملاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت در دماهای متفاوت.

1/T (K ⁻¹)	ln K _c	K _c	C _e (mg.L ⁻¹)	T (K)
۰/۰۰۳۳۶	۱/۴۴	۴/۸۵	۱/۱۵۰	۲۹۸
۰/۰۰۳۳۰	۱/۳۹	۴/۸۱	۱/۱۹۵	۳۰۳
۰/۰۰۳۲۵	۱/۶۱	۴/۹۹	۱/۰۰۴	۳۰۸
۰/۰۰۳۱۹	۲/۰۸	۵/۳۴	۰/۶۶۳	۳۱۳
۰/۰۰۳۱۴	۲/۳۴	۵/۴۷	۰/۵۲۹	۳۱۸
۰/۰۰۳۰۹	۳/۰۱	۵/۷۲	۰/۲۸۱	۳۲۳

$\Delta H^\circ_{ads} = ۴۸/۷۵ \text{ kJ.mol}^{-1}$ ، مثبت بودن مقدار ΔH°_{ads} نشان دهنده گرماگیر بودن فرآیند جذب و مقدار کم ΔH°_{ads} حاکی از برهمکنش های ضعیف میان گونه های جذب شونده و جاذب است که نشان دهنده جذب فیزیکی است.

جدول ۱۴: مقایسه نتایج جاذب طبیعی و جاذب طبیعی بهینه شده.

Ref.	ΔG_{ads}° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	q_m (mg.mg ⁻¹)	جاذب
[۳۱]	۲۶/۲۳	۱۵۲	۲۰/۰۱۰	۲/۸۲	پر مرغ
[۳۲]	۳۶/۹۳	۵۵/۶۵	۰/۰۶۱	۰/۱۸	ذغال اکتیو
کار حاضر	-۸/۰۸	۴۸/۷۵	۰/۱۷۲	۳/۹۰	نانوکامپوزیت SiO ₂ /TiO ₂ پوسته فندق
[۴۲]	-۲/۱۴	۱۹	۰/۰۶۸	۱۱/۷۲	نانوذرات TiO ₂ نشاندۀ شده روی کیتوسان

سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی مصوب دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه است. بدینوسیله از حمایت مالی، مساعدت و همکاری واحد امیدیه تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] S. Lin, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **57**, 1993, 387.
- [2] K. Rajasekhar, *J. Eng. Comput. Sci.*, **3**, 2014, 5083.
- [3] J. Sing, G. Kaur, *J. Environ. Sci.*, **4**, 2013, 250.
- [4] R. Rajeshkannan, M. Rajasimman, N. Rajamohan, *Chemical Engineering Science*, **17**, 2011, 67.
- [5] T. Santhi, S. Manonmani, T. Smitha, K. Mahalakshmi, *J. Chem.*, **2**, 2009, 813.
- [6] D. Wouter, O. Cliona, R.H. Freda, M.P. Helena, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **73**, 1998, 323.
- [7] S. Li, X.F. Ruan, W. Quan, *Bioresource Technology*, **99**, 2007, 3692.
- [8] M. Vautier, C. Guillard, J.M. Herrmann, *J. Catal.*, **201**, 2001, 46.
- [9] G. Kyzas, M. Kostoglou, *An Open Access Materials Science Journal from MDPI*, **7**, 2014, 333.
- [10] P.S. Syed, *Res. J. Chem. Sci.*, **1**, 2011, 88.
- [11] S. Srivastava, R. Sinha, *Aquat. Toxicol.*, **66**, 2004, 319.
- [12] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya, *J. Chem. Pharm. Res.*, **2**, 2010, 34.
- [13] M.N. Idris, Z.A. Ahmad, M.A. Ahmad, *Int. J. Basic Appl. Sci.*, **11**, 2011, 38.
- [14] K. Gupta-Vinod, A. Imran, V.K. Saini, *J. Colloid and Interface Science*, **315**, 2007, 87.
- [15] R. Tim, *Bioresource Technology*, **77**, 2001, 247.
- [16] R. Murugan, V.J. Babu, M.M. Khin, A.S. Nair, S. Ramakrishna, *Mater. Lett.*, **97**, 2013, 47.
- [17] S. Zhao, D. Su, J. Che, B. Jiang, A. Orlov, *Mater. Lett.*, **65**, 2011, 3354.
- [18] Y.J. Shih, C.C. Su, C.W. Chen, C.D. Dong, *Catalysis Communications*, **72**, 2015, 127.
- [19] X. Yang, C. Cao, L. Erickson, K. Hohn, R. Maghirang, K. Klabunde, *Appl. Catal. B Environ.*, **91**, 2009, 657.
- [20] N.C. Tolosa, M.C. Lu, H.D. Mendoza, A.P. Rollon, *Appl. Catal. A Gen.*, **401**, 2011, 233.
- [21] G.L. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, *J. Hazard Materials*, **157**, 2008, 209.
- [22] Y. Lu, P.R. Chang, P. Zheng, X. Ma, *J. Chem. Eng.*, **255**, 2014, 49.
- [23] H.A. Mourao, A.R. Malagutti, C. Ribeiro, *Appl. Catal. A Gen.*, **382**, 2010, 284.
- [24] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff, *J. Dyes and Pigments*, **75**, 2007, 143.

داده‌های ترمودینامیکی ($T=323\text{ K}$) و مقدار q_m برای جذب سطحی مالاکیت سبز توسط پر مرغ [۳۱] و ذغال اکتیو [۳۲] به عنوان جاذب‌های طبیعی، نانوکامپوزیت SiO₂/TiO₂ پوسته فندق و نانوذرات TiO₂ نشاندۀ شده بر کیتوسان [۴۲] به عنوان جاذب‌های طبیعی بهینه شده مقایسه شده‌اند (جدول ۱۴). عموماً جاذب‌های طبیعی ظرفیت کمی دارند [۴۳]. بهینه‌سازهای شیمیایی می‌تواند به میزان قابل توجهی ظرفیت جذب این مواد بیولوژیکی را افزایش دهد. مقرون به صرفه بودن و عدم ایجاد آلودگی برای این نوع جاذب‌ها، کاربرد آنها را به عنوان بستر و پایه برای اکسید کننده‌ها افزایش می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری

جذب سطحی مالاکیت سبز توسط نانوکامپوزیت SiO₂/TiO₂ پوسته فندق در شرایط بهینه ۰/۱۰ g جاذب، زمان ۹۰ دقیقه، pH=۱۰، غلظت ۲ mg/L، دمای ۳۲۳ K و دور ثابت ۳۰۰ rpm بیشترین درصد جذب مالاکیت سبز را نشان داد که در حدود ۹۴٪ است. بررسی همدماهای جذب سطحی برتری مدل لانگمویر را با داشتن ماکزیمم رگرسیون (۰/۹۹) نسبت به سایر مدل‌ها نشان داد. مقادیر فاکتور جداسازی در غلظت‌های متفاوت اولیه، مطلوب بودن فرآیند را نشان داد و فاکتور ناهم‌انگهی (n_T) با مقدار ۲/۱۶ فیزیکی بودن فرآیند جذب را نشان داد. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد که فرآیند جذب به صورت خودبخودی، گرماگیر و برگشت پذیر است.

- [35] Z. Linda, Y. Luo, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **11**, 2006, 959.
- [36] C.J. Scherer, Sol-gel Science "The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing", New York: Academic Press, 1990.
- [37] M.N. Kumar, N.D. Chandra, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1996, 2741.
- [38] Z. Liu, R.J. Davis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1994, 1253.
- [39] H.K. Park, D.K. Kim, C.H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1997, 743.
- [40] K.Y. Jung, S.B. Park, *Appl. Catal.*, **B25**, 2000, 249.
- [41] J. Aguado, R. Van-Grieken, M.J. Lopez-Munoz, *J. Marugan, Appl. Catal. A: Gen.*, **312**, 2006, 202.
- [42] C.C. Chena, C.S. Lua, Y.C. Chungb, J.L. Jan, *J. Hazardous Materials*, **141**, 2000, 520.
- [43] S. Nethaji, A. Sivasamy, G. Thennarasu, S. Saravanan, *J. Hazardous Materials*, **181**, 2010, 271.
- [25] Y.C. Sharma, B. Singh, Uma, *J. Open Environ. Pollut. Toxicol.*, **1**, 2009, 74.
- [26] N.P. Bhagya, P.A. Prashanth, R.S. Raveendra, S. Sathyanarayani, S. Ananda, B.M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, *J. Asian Ceramic Societies*, **4**, 2016, 68.
- [27] R. Gong, Y. Jin, *J. Hazard. Mater.*, **137**, 2006, 865.
- [28] L. Papinutti, N. Mouso, F. Forchiassin, *Enzyme Microb. Technol.*, **39**, 2006, 848.
- [29] I.A. Rahman, B. Saad, S. Shaidan, E.S. Sya Rizal, *Bioresour. Technol.*, **96**, 2005, 1578.
- [30] A. Mittal, L. Krishnan, V.K. Gupta, *J. Sep. Purif. Technol.*, **43**, 2005, 125.
- [31] A. Mittal, *J. Hazard. Mater.*, **133**, 2006, 196.
- [32] M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, *J. Hazard. Mater.*, **139**, 2007, 57.
- [33] P.V. Shrivastare, H. Kumar, **1**, 2012, 46.
- [34] A. Dogan, *J. Food Chemistry*, **100**, 2007, 1106.