

## بررسی سینتیک و مدل‌های ایزوترمی جذب رنگ‌های آلی به وسیله نانوذرات مغناطیسی

سجاد شیخعلی<sup>۱</sup>، معصومه عمادی<sup>۲\*</sup> و نیما کراچی<sup>۳</sup>

### چکیده

در این مقاله نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن باروش هم‌رسوبی سنتز شده و سطح آن به وسیله مولکول ۲- آمینو ۵- مرکاپتو، ۱، ۳، ۴- تیا دیازول اصلاح شد و برای حذف رنگ آلی آبی نیل از آب‌های آلوده مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات به کمک روش‌های دستگاهی XRD، FT-IR، TEM و آنالیز عنصری شناسایی شدند. مکانیسم و فاکتورهای مؤثر بر فرایند جذب مانند اثر زمان، pH و غلظت جاذب مؤثر بر جذب به روش دسته‌ای مورد بررسی قرار گرفت. بهترین شرایط موجود برای حذف رنگ آلی آبی نیل بدست آمد. نتایج نشان دادند که نانوذره آهن اکسید عامل دار شده دارای ظرفیت جذب ۱۴۲/۸ میلی گرم به ازای هر گرم از جاذب برای حذف رنگ آبی نیل می‌باشد که بیانگر عملکرد بسیار خوب این نانو جاذب می‌باشد. ایزوترم مؤثر بر جذب و سینتیک واکنش به ترتیب مدل لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم می‌باشد. بازیابی نانوذرات به کمک اتانول انجام می‌شود.

**واژه های کلیدی:** نانوذرات مغناطیسی، مگنتیت، آبی نیل، جذب سطحی، ایزوترم، سینتیک.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد- گروه شیمی- واحد مرودشت - دانشگاه آزاد اسلامی - مرودشت- ایران.  
 ۲- استادیار بخش شیمی، گروه شیمی- واحد مرودشت- دانشگاه آزاد اسلامی - مرودشت- ایران.  
 ۳- استادیار بخش شیمی، گروه شیمی- واحد مرودشت- دانشگاه آزاد اسلامی - مرودشت- ایران.  
 \*- نویسنده مسئول مقاله: M\_emadi90@yahoo.com

## بازرسی سینتیک و مدل‌های ایزوترمی جذب رنگ‌های آلی به وسیله نانوذرات مغناطیسی

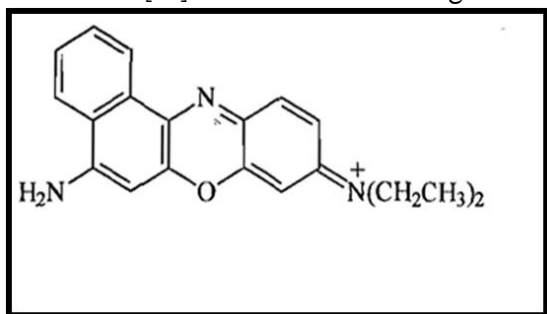
### پیشگفتار

فناوری نانو به عنوان خط‌مشی قوی برای فناوری‌های قرن ۲۱ می‌تواند از راه محافظت و اصلاح محیط اطراف باعث افزایش کیفیت محیط زیست شود. بویژه استفاده از فناوری نانوذرات مغناطیسی برای حل مسایل زیست محیطی در سال‌های اخیر مورد توجه قابل ملاحظه‌ای قرار گرفته است که این امر به سبب اندازه و خواص فیزیکی بی‌نظیر این مواد می‌باشد این مواد در زمینه‌های گوناگون علوم از قبیل بیوتکنولوژی، مهندسی، بیوپزشکی، محیط زیست و علم مواد کاربردهای فراوانی پیدا کرده اند. نانوذرات آهن اکسید کاربردهای زیادی در ذخیره سازی مغناطیسی داده ها، فناوری فرو شاره ها، ذخیره‌ی انرژی، سرد کردن مغناطیسی و پزشکی پیدا کرده است که از جمله آن‌ها داروسازی هدفمند، درمان موضعی و تولید عوامل وضوح تصویر در تصویربرداری ام.آر.آی [۱] می‌باشد. جداسازی مغناطیسی به وسیله نانوذرات آهن اکسید راه حلی امید بخش را ارائه می‌دهند چرا که با استفاده از یک آهن‌ربا نانوذرات به سادگی از محلول جدا می‌شوند. از سوی دیگر، امکان اصلاح و عامل دار کردن این نانوذرات به کمک ترکیباتی که به گونه انتخابی گونه مورد نظر را از محیط جذب می‌کنند، ابزاری توانمند را جهت جداسازی آلاینده‌ها فراهم آورده است [۲-۴].

رنگ‌های آلی بویژه آبی نیل<sup>۱</sup> در آب‌های استفاده شده در صنایع شیمیایی از جمله در صنایع نساجی، رنگ و... یافت می‌شوند. این آلاینده بر سلامتی انسان و دیگر موجودهای زنده تأثیر می‌گذارد. در نتیجه حذف این

آلاینده از این آب‌های مصرف شده خیلی ضروری بوده و کارهای پژوهشی زیادی برای حذف این آلاینده از آب در سال‌های اخیر گزارش شده است [۵، ۶].

آبی نیل رنگ فلورسانس است. آبی نیل با فرمول مولکولی  $(C_{20}H_{12}ClN_2O)$  و جرم مولکولی ۳۵۳/۸۴۵ رنگی سنتزی است که در صنعت نساجی برای رنگ کردن پارچه از این رنگ استفاده می‌شود. ساختار این رنگ در شکل ۱ نشان داده شده است [۷].



### شکل ۱- ساختار مولکولی آبی نیل

بتازگی مطالعات زیادی مبنی بر استفاده از نانوذرات آهن اکسید برای حذف آلودگی‌های آلی و معدنی از آب‌های آلوده انجام گردیده است. برای مثال در سال ۲۰۰۵ نانوذرات اصلاح نشده  $Fe_3O_4$  برای حذف  $Cr(VI)$  از آب-های آلوده بکار گرفته شدند [۸]. در سال ۲۰۰۶ جذب آرسنیک به وسیله نانوذرات مغناطیسی مگنتیت اصلاح شده با اولئیک اسید گزارش شد [۹، ۱۰]. حذف مؤثر کادمیم به وسیله نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با دکانویک اسید به وسیله گروه پژوهشی‌های گزارش شد [۱]. اتصال کیتوزان، هیومیک اسید، کیتوزان اصلاح شده با کتوگلوترآلدئید اسید و دی مرکاپتوساکسنیک اسید بر نانوذرات مغناطیسی آن‌ها را به جاذب‌های مؤثری برای حذف فلزات سنگین و رنگ‌ها تبدیل کرده است [۱۵ و ۱۶].

نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید به عنوان یک جاذب مورد توجه بوده زیرا: (۱) تولید آن ساده

<sup>۱</sup>-Nile blue

صوت<sup>۰</sup> ساخت شرکت تکنو-گاز مدل D-ASTRA با قدرت ۳۵۰ وات برای هم زدن محلول‌ها استفاده شد. آهن ربای نئودیمیوم- آهن- بور<sup>۱</sup> (Nd-Fe-B) با قدرت مغناطیسی ۱/۲ تسلا و اندازه ۲۰×۳۰ میلی متر برای جداسازی نانو ذرات مغناطیسی استفاده شد. خصوصیات نانو ذرات سنتز شده با روش دستگاهی FT.IR, XRD, TEM و آنالیز عنصری بررسی شد.

### مواد و روش‌ها

#### سنتز نانو ذرات آهن اکسید

برای تهیه نانو ذرات از میان روش های گوناگون روش مازارت [۱۶، ۱۷] انتخاب شد. بر اساس این روش  $Fe(Cl)_{2.4}H_2O$  و  $Fe(Cl)_{2.6}H_2O$  به نسبت مولی ۱:۲ در ۳۸ میلی لیتر  $HCl$  ۰/۵ مولار که از قبیل به واسطه عبور گاز آرگون اکسیژن زدایی شده بود، حل شد. محلول حاصل به سرعت به ۳۷۵ میلی لیتر آمونیاک ۰/۷ مولار هوا زدایی شده در دمای اتاق در حمام فرا صوت تحت تاثیر امواج فرا صوت اضافه شد. با افزودن دو محلول به یکدیگر به سرعت جامد سیاه رنگی مشاهده شد. مخلوط بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه درون حمام فرا صوت مورد ارتعاش قرار گرفت. پس از این مدت نانو ذرات مغناطیسی حاصل به وسیله آهن ربای دایم Nd-Fe-B از درون محلول جدا شدند. برای حذف ناخالصی های جذب شده روی سطح نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده، نانو ذرات به ۲۰ میلی لیتر اتانول اضافه شده و به مدت ۵ دقیقه در حمام فرا صوت قرار گرفت. عمل شستشو به وسیله اتانول دوبار تکرار شد. سپس نانو ذرات سنتز شده به وسیله

است، ۲) انتظار می رود با توجه به سطح بالا و جایگاههای فعال سطحی بالا ظرفیت جذب بالایی نشان دهند، ۳) جداسازی نانو جاذب های مغناطیسی پس از جذب به کمک یک میدان مغناطیسی خارجی صورت می گیرد [۲۳] و ۴) نانو ذرات قابلیت بازیابی و استفاده دوباره را خواهند داشت. هم چنین، می توان سطح نانو ذرات را بمنظور افزایش ظرفیت جذب و انتخابی کردن جذب آلودگی ها به وسیله ترکیبات آلی مانند پلیمرها پوشاند [۲۴]. در چنین مواردی می بایست توجه کرد که پیوند به سطح کووالانسی بوده و هم چنین، پایداری پوشاننده مهم می باشد.

#### مواد و دستگاههای بکار رفته

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش همگی از درجه خلوص بالایی برخوردار بوده و بدون خلوص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. ملکول ۲- آمینو ۵- مرکاپتو ۱، ۳، ۴- تیادیازول<sup>۱</sup> (AMT) با خلوص ۹۹،۹ درصد از شرکت مرک خریداری و در آزمایش استفاده شد. جهت اندازه گیری pH از pH متر متروهم<sup>۲</sup> مدل ۷۲۰ ساخت شرکت متراهم<sup>۳</sup> استفاده شد. pH متر با دو بافر ۷/۰ pH و ۴/۰ pH تنظیم می گردد. برای تعیین غلظت رنگ جذب شده به وسیله نانو ذره مگنتیت از دستگاه اسپکتروفتومتر جذبی دو پرتویی فرا بنفش/ مرئی LAMDA ۴۵ ساخت شرکت پرکین المر<sup>۴</sup> استفاده گردید. حمام فرا

<sup>۱</sup>-Amino ۵-mercapto ۱, ۳, ۴-tiadiazole

<sup>۲</sup>- Metrohm

<sup>۳</sup>-Metrohm

<sup>۴</sup>-Perking Elmer

<sup>۰</sup>-Ultrasonic Bath

<sup>۱</sup>-Neodymium Iron Boron

## بررسی سینتیک و مدل‌های ایزوترمی جذب رنگ‌های آلی به وسیله نانو ذرات مغناطیسی

$$q_e = (C_o - C_e)(V/W) \quad (1)$$

در این معادله،  $q_e$  ظرفیت تعادلی جذب گونه بر روی سطح جذب  $mg\ g^{-1}$ ،  $V$  حجم محلول بر حسب لیتر  $C_o$  و  $C_e$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی برحسب  $mg\ L^{-1}$  و  $W$  وزن جذب بر حسب گرم است.

### بررسی مدل‌ها و پارامترهای سینتیکی جذب

بمنظور یک برآورد نسبی از سینتیک و در نتیجه، تا حدودی ساز و کار جذب، مدل‌های گوناگون سینتیکی بررسی شدند. معادله شبه درجه اول عموماً به صورت معادله ۲ بیان می‌شود [۱۸]:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log}q_e - k_1/2, 3.03 t$$

(۲)

در این معادله  $k_1$  ثابت سرعت جذب شبه درجه اول ( $\text{min}^{-1}$ )،  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار گونه جذب شده به وسیله جذب بر حسب وزن خشک نانو جذب ( $mg\ g^{-1}$ ) در لحظه تعادل و در زمان  $t$  می‌باشند. معادله سرعت سینتیکی شبه درجه دو به صورت معادله ۳ می‌باشد [۱۹]:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

که در آن  $k_2$  ثابت سرعت جذب برحسب ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ) است.

### بررسی ایزوترم‌های جذب

برای یافتن بیشترین ظرفیت جذب که یکی از مهم‌ترین پارامترها در طراحی و بررسی سامانه جذبی می‌باشد، ایزوترم‌های تعادلی جذب مورد بررسی قرار گرفتند. در ابتدا رابطه بین غلظت تعادلی رنگ آبی نیل پس از جذب و اندازه جذب بر سطح جذب بررسی شد. سپس با استفاده از داده‌های تجربی و معادله ایزوترم‌های لانگمویر<sup>۴</sup> و

آهن‌ریبا جدا شده و در گرمکن<sup>۱</sup> خلا خشک شدند.

### تثبیت مولکول AMT بر روی نانو ذرات

در این بخش پس از سنتز نانو ذرات آهن اکسید (مگنتیت) نانو ذرات در گرمکن خلا خشک شد. ۰/۵ گرم از نانو ذرات مگنتیت به ۱۰ میلی لیتر محلول ۳۷ میلی مولار AMT اضافه شده و به مدت ۱ ساعت درون تکان دهنده<sup>۲</sup> به هم زده و در نهایت، نانو ذرات بدست آمده به کمک آهن‌ریبا جدا شدند. بمنظور حذف مولکول‌های متصل نشده بر سطح، نانو ذرات دوبار به ترتیب با افزودن آب و اتانول به نانو ذرات جدا شده از محلول و قرار دادن سوسپانسیون درون حمام فرا صوت شسته شده و برای استفاده در مراحل بعد خشک گردید.

نانو ذرات سنتز شده به کمک روش‌های FT.IR, XRD, TEM و آنالیز عنصر مورد بررسی قرار گرفتند.

### بررسی مقدار جذب رنگ آبی نیل با استفاده از نانو ذرات

در بررسی‌های انجام شده از روش غیر پیوسته (پیمانه‌ای)<sup>۳</sup> استفاده شد. در این حالت، ۰/۰۱ گرم جذب به ۱۰ میلی لیتر از جذب شونده با غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر (به استثنای مورد بررسی غلظت) اضافه گردیده و این تعلیق تا زمان تعادل در حمام فراصوت مورد ارتعاش قرار گرفته (تنها در مورد بررسی اثر زمان و تشخیص زمان تعادل در زمان‌های مشخص مقداری از نمونه برداشته شده) و سپس اندازه باقی مانده رنگ آبی نیل تعیین و با استفاده از معادله ۱ اندازه رنگ جذب شده روی جذب مشخص گردید.

<sup>۱</sup>-Oven

<sup>۲</sup>- Shaker

<sup>۳</sup>-Batch Method

<sup>۴</sup>- Lungmuir Isotherm

خوانی خوبی با طیف  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  استاندارد داشت. مشاهده پیکهای موجود در  $2\theta$  برابر با  $30/4^\circ$ ،  $35/6^\circ$ ،  $43/3^\circ$ ،  $57/3^\circ$  و  $62/8^\circ$  طیف دلیل بر تشکیل مگنتیت با فرمول مولکولی  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  در یک فاز خالص می‌باشد.

فرنرندلیچ<sup>۱</sup> نمودارهای مربوطه رسم و بیشترین ظرفیت جذب محاسبه شد. داده های تعادلی بر اساس معادله خطی لانگمویر که به صورت معادله ۴ نشان داده شده است، تحلیل شدند [۲۰].

$$C_e/q_e = 1/K_L q_{\max} + 1/q_{\max} C_e \quad (۴)$$

در این معادله  $q_e$ : اندازه جذب در واحد سطح جاذب در زمان تعادل ( $\text{mg g}^{-1}$ )،  $C_e$ : غلظت تعادلی نهایی ماده جذب شونده پس از برقراری تعادل  $q_{\max}$ : ظرفیت جذب بیشینه ( $\text{mg g}^{-1}$ ) به صورت تک لایه در سطح جاذب و  $K_L$ : ثابت تعادلی جذب لانگمویر بر حسب ( $\text{L mg}^{-1}$ ) می‌باشند.

مدل فرنرندلیچ نیز مورد بررسی قرار گرفت. در این مدل فرض بر این است که جایگاههای جذبی گوناگون با کارمایه متفاوت (برای جذب) وجود دارند. معادله خطی جذب فرنرندلیچ به صورت معادله ۵ می‌باشد [۲۰]:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (۵)$$

در این معادله  $K_F$  ثابت فرنرندلیچ یا ترم انرژی می‌باشد که تابعی از سطح پوشیده شده است.  $n$ : کمیت وابسته به گرما و یا شدت جذب است و  $1/n$  مقدار انحراف از جذب خطی است که معیاری از ناهمگنی سطح می‌باشد.

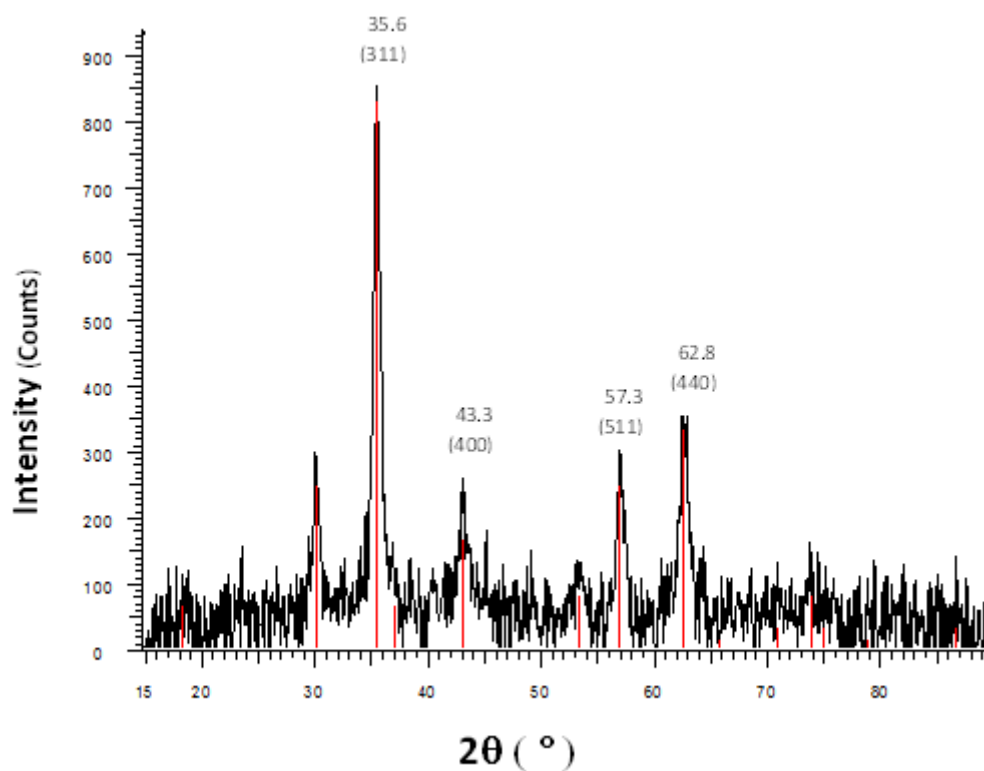
## نتایج و بحث

### بررسی خصوصیات نانو ذرات مغناطیسی

بمنظور بررسی خلوص فاز طیف (XRD) نانو جاذب گرفته شده (شکل ۲) و با طیف مرجع مگنتیت کارت شماره (۱۹-۶۲۹) از کمپته مشترک استاندارد های پراش پودری (JCPDS) مقایسه گردید. طیف XRD نانو جاذب سنتز شده هم

<sup>۱</sup> - Freundlich Isotherm

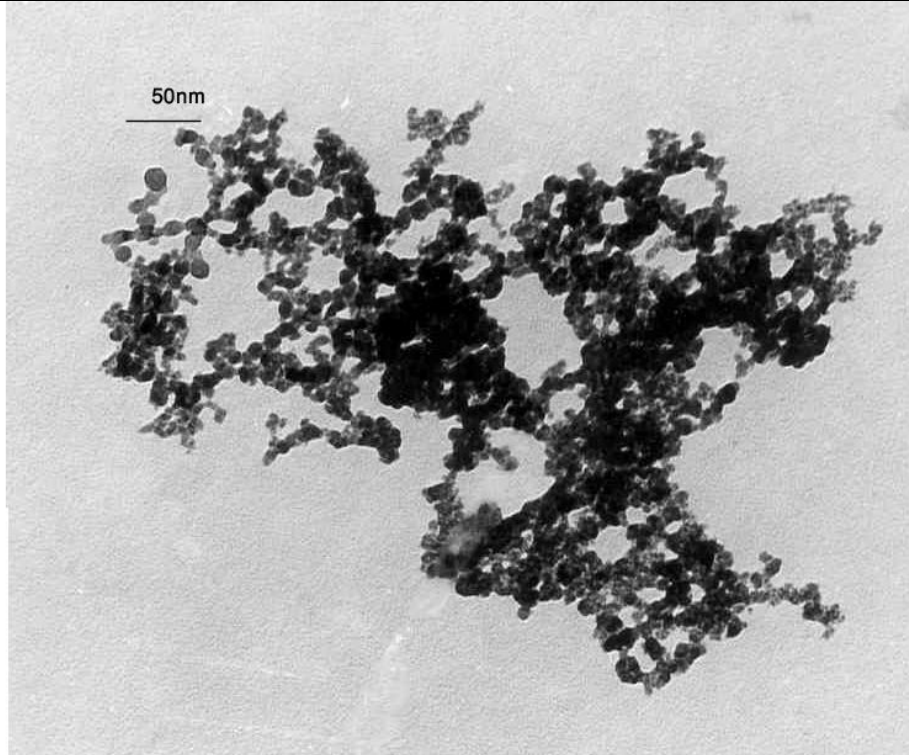




شکل ۲- طیف XRD از نانوذرات آهن اکسید

دستگاه میانگین اندازه ذرات  
۲۰nm تعیین شد.

تصویر نانو جاذب مغناطیسی  
آهن اکسید سنتز شده به وسیله  
TEM بررسی شد (شکل ۳) و بر  
اساس نتیجه محاسبات نرم افزار

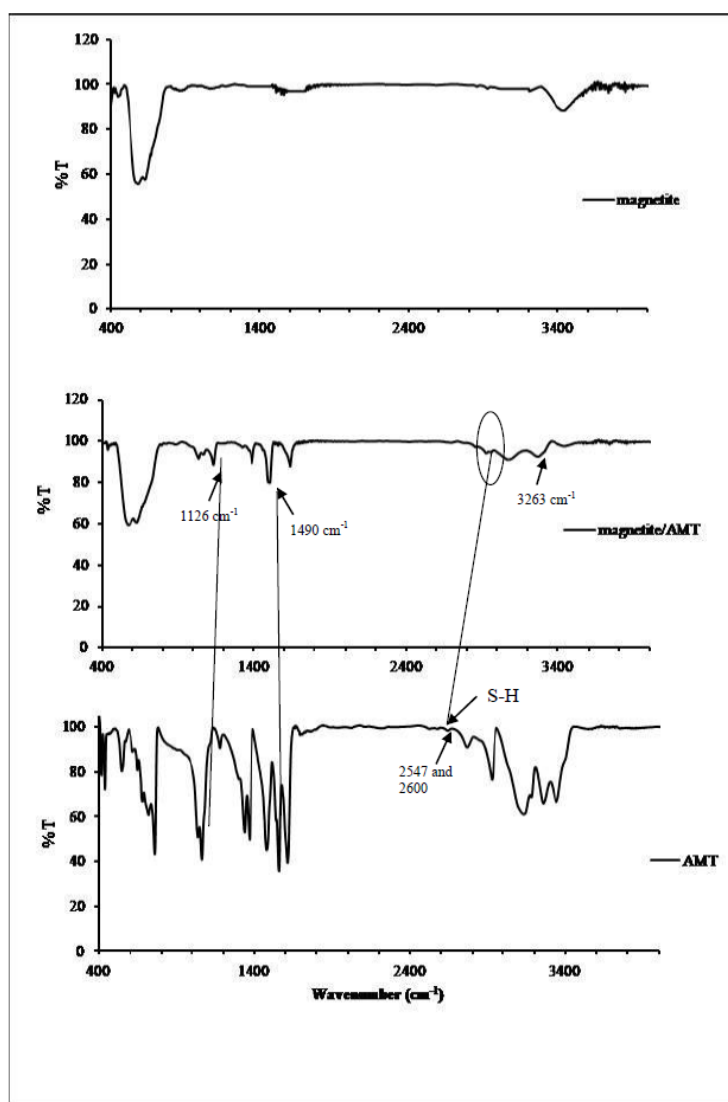


شکل ۳- تصویر TEM از نانو ذرات مگنتیت

تا ۳۰۰۰ مربوط به ارتعاشات پیوندهای C-H موجود در حلقه هتروسیکل با کمی جابه‌جایی و کاهش در شدت آن‌ها در طیف مربوط به  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AMT}$  نیز دیده می‌شوند.

طیف FT-IR نانو جاذب گرفته شده که در ( شکل ۴) رسم شده است. نوار جذبی قوی مشاهده شده در ناحیه  $610-580 \text{ cm}^{-1}$  و  $440-410 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به پیوندهای Fe-O مگنتیت است پیکهای مربوط به مولکول AMT (شکل ۴) در ناحیه  $2500 \text{ cm}^{-1}$





شکل ۴- طیف FT-IR نانو ذرات مگنتیت، نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AMT}$  و مولکول خالص

این پیک در مگنتیت اصلاح شده نیز به صورت پیک ضعیفی مشاهده می‌شود. حضور گروه‌های  $\text{NH}_2$  و  $\text{SH}$  آزاد نشان می‌دهد [۱۰] که بین نانو ذرات مغناطیسی و مولکول  $\text{AMT}$  پیوند کووالانسی برقرار نشده و مولکول آلی به صورت فیزیکی با پیوندهای هیدروژنی به سطح نانو ذرات متصل شده‌اند. برای اطمینان از تثبیت مولکول  $\text{AMT}$  بر سطح مگنتیت و همچنین، تعیین مقدار  $\text{AMT}$  تثبیت شده بر سطح از روش آنالیز عنصری (کربن، هیدروژن، نیتروژن

پیک‌های موجود در ناحیه حدود  $1126 \text{ cm}^{-1}$  و  $1490 \text{ cm}^{-1}$  که در طیف نانو ذرات اصلاح شده با مقداری جابه‌جایی نسبت به طیف مولکول خالص  $\text{AMT}$  دیده می‌شود به ترتیب مربوط به پیک‌های ارتعاشی پیوندهای  $\text{N-N}$  و  $\text{C=N}$  موجود در حلقه‌ی تیادiazول می‌باشند. پیک در ناحیه  $3263 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حضور  $\text{NH}_2$  در سطح نانو ذرات می‌باشد [۱۰ و ۲۰].

پیک ضعیف در ناحیه  $2547$  تا  $2600 \text{ cm}^{-1}$  حضور  $\text{SH}$  آزاد را در طیف مولکول خالص  $\text{AMT}$  نشان می‌دهد.

بررسی سینتیک و مدل‌های ایزوترمی جذب رنگ‌های آلی به وسیله نانوذرات  
مغناطیسی

---

و گوگرد)<sup>۱</sup> استفاده شد. نتایج  
این آنالیز در جدول ۱ ارائه  
شده است.



آنالیز سینتیک و مدل‌های ایزوترمی جذب رنگ‌های آلی به وسیله نانو ذرات مغناطیسی

جدول ۱- آنالیز عنصری ( $Fe_3O_4/AMT-MNP$ )

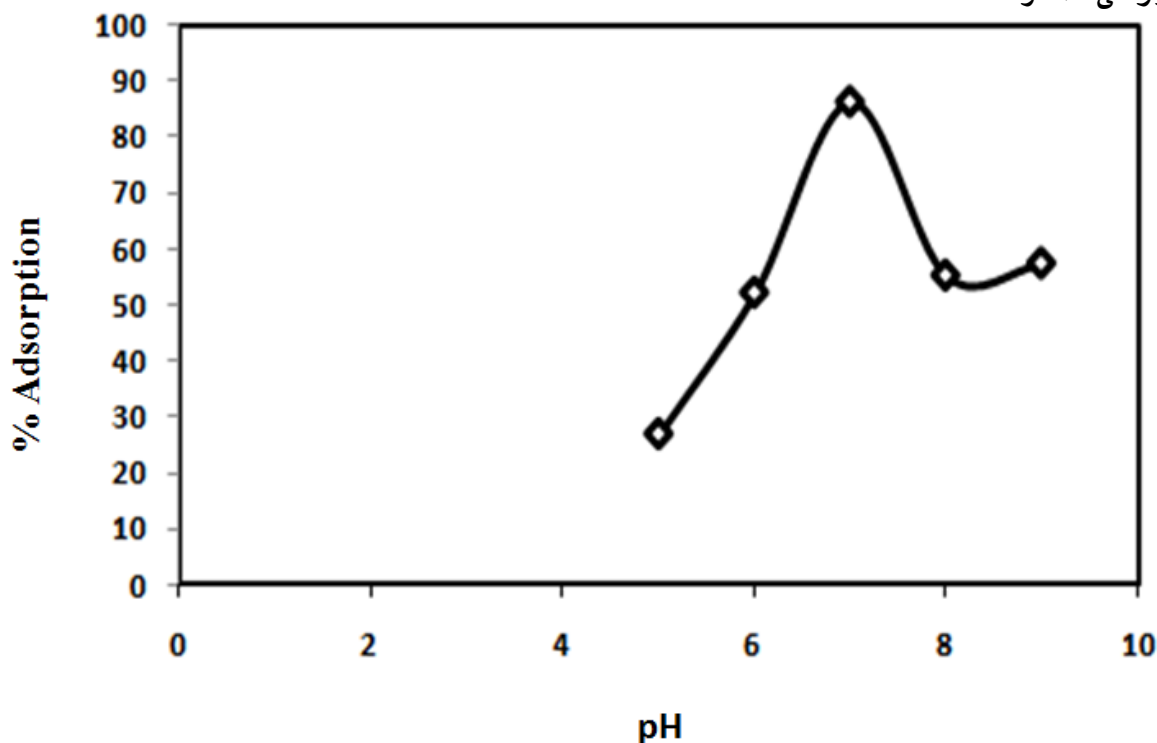
عنصر	S	N	H	C
مقدار تجربی	۱۴,۱۱	۸,۸۳	۰,۸۸	۵,۸
انحراف استاندارد	۰,۵	۰,۳۴	۰,۰۴	۰,۳۲

تاثیر عوامل گوناگون بر جذب رنگ آلی نیل به وسیله نانو ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4/AMT$

برای بدست آوردن جذب بهینه و عوامل موثر بر جذب رنگ آلی نیل روی نانو ذرات مغناطیسی آهن اکسید عوامل زیر بررسی شد.

اثر pH روی کارایی حذف رنگ آبی نیل در گستره ۹-۵ بررسی شد (نمودار شکل ۵) بر اساس نتایج بدست آمده مشخص گردید که با افزایش از pH برابر ۵ تا pH برابر ۷ آبی نیل به دلیل وجود گروه‌های پروتون بر روی سطح دارای بار مثبت و با توجه به تمایل نانو جاذب اصلاح شده به جذب بار مثبت مقدار جذب افزایش می‌یابد.

بررسی اثر pH



شکل ۵- اثر pH بر روی کارایی حذف رنگ آبی نیل

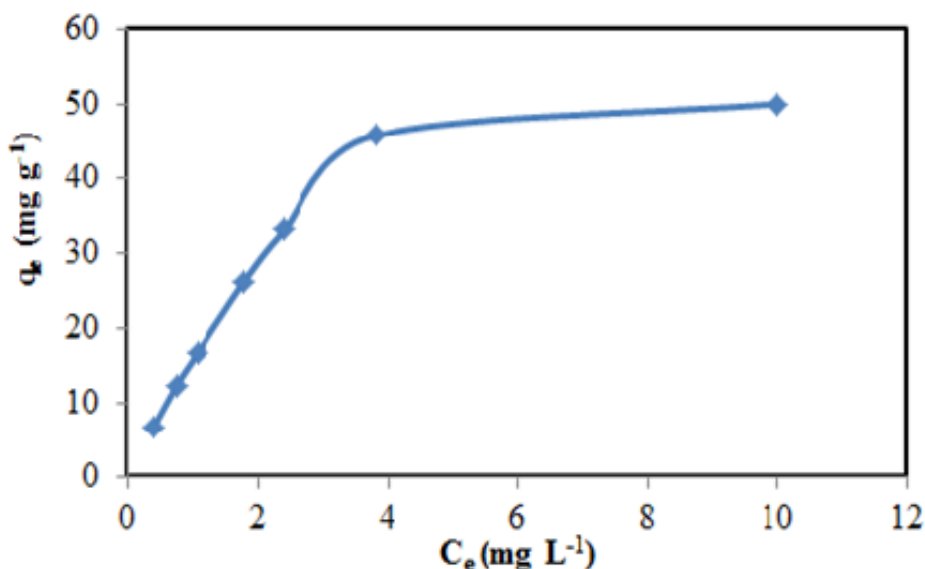
pH بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

در pH های کمتر از ۷ و محیط‌های اسیدی به دلیل وجود  $H^+$  این پروتون با آبی نیل رقابت کرده و از مقدار جذب آبی نیل بر روی نانو جاذب کاسته می‌شود. با توجه به نتایج  $pH=7$  به عنوان

اثر غلظت رنگ آبی نیل بر مقدار حذف این رنگ به وسیله نانو ذرات مغناطیسی آهن

اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. عموماً در بیشتر موارد جذب روی سطح جاذب با افزایش غلظت افزایش می‌یابد تا جایی که سطح نانو جاذب اشباع شود که در این حالت با افزایش غلظت تغییری در مقدار جذب مشاهده نمی‌شود. این حالت در صورتی رخ می‌دهد که تمام جایگاههای جذب در جاذب به وسیله جاذب اشغال می‌شود که گفته می‌شود جاذب اشباع شده است (شکل ۶).

برای این منظور، شش محلول در غلظت‌های گوناگون از ۵ تا ۴۰ بر حسب ppm از رنگ آبی نیل ساخته شد. یک میلی لیتر از محلول را به عنوان شاهد برداشته و سپس به ۱۰ میلی لیتر از محلول با غلظت‌های مشخص از رنگ ۰/۰۱ گرم نانو ذره عامل دار شده با تیزول را اضافه کرده و پس از جداسازی نانو ذره به وسیله آهنربا مقدار جذب با استفاده از دستگاه

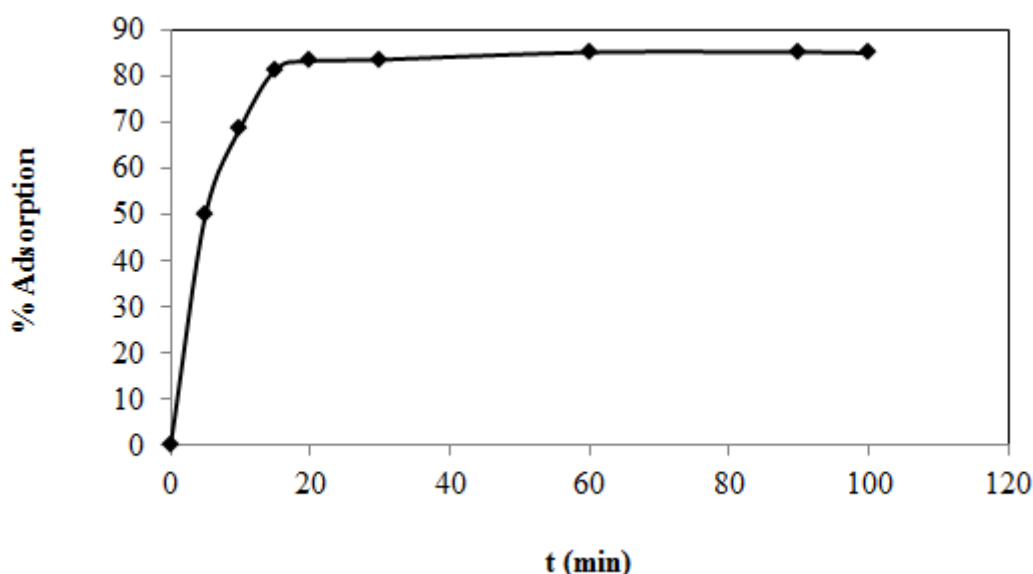


شکل ۶- تاثیر غلظت اولیه بر مقدار جذب رنگ آبی نیل

مقدار جذب رنگ آبی نیل از آب بوده است. در منحنی جذب آبی نیل روی جاذب جدید سه مرحله وجود دارد که هر مرحله بیانگر یک فرایند است.

**اثر زمان بر فرایند جذب**  
اثر زمان روی کارایی حذف رنگ آبی نیل در گستره ۱۰۰-۱ دقیقه بررسی شد (نمودار ۷) بر اساس نتایج بدست آمده ملاحظه شد که تا زمان ۳۰ دقیقه بیشترین





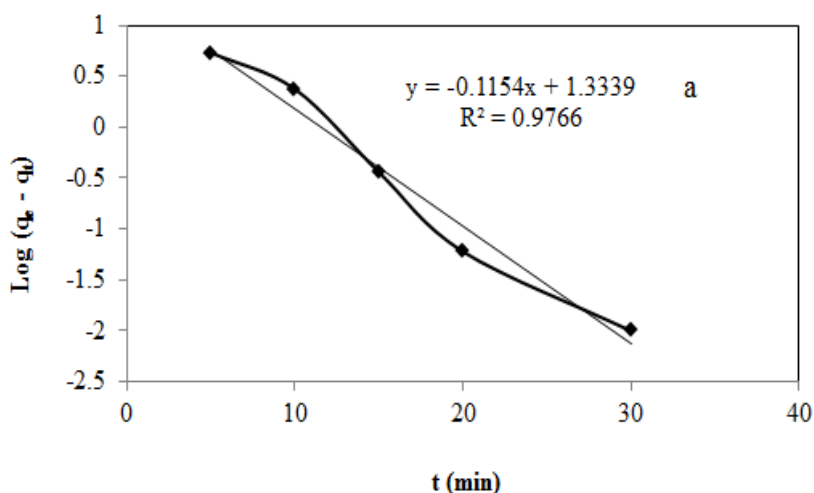
شکل ۷- اثر زمان روی کارایی حذف

حالت نشان می‌دهد که جذب به تعادل رسیده است.

#### بررسی مدل ها و پارامترهای سینتیک جذب

شکل ۸ نتایج بدست آمده از مطالعه پارامترهای سینتیک را به صورت نمودارهای از  $\text{Log}(q_e - q_t)/t$  بر حسب  $t$  برای زمان تماس از صفر تا ۶۰ دقیقه نشان می‌دهد. همان گونه که در شکل ۸ دیده می‌شود، جذب رنگ آبی نیل در سطح نانوذرات به صورت محتمل‌تر با توجه به ضریب رگرسیون ( $R^2=0.999$ ) به وسیله مدل سینتیک شبه درجه دو توضیح داده می‌شود. پارامترهای سینتیک بدست آمده از شکل ۸ و معادله های سینتیک در جدول ۲ آورده شده اند.

نخستین بخش خطی (سریع‌ترین مرحله جذب) به مرحله نفوذ رنگ به سطح جاذب و دومین بخش خطی به نفوذ درون ذره‌ای و سومین مرحله به نفوذ رنگ در منافذ کوچک‌تر جاذب در زمان برقراری تعادل نسبت داده می‌شود [۲۱]. حداکثر حذف رنگ در ۱۵ دقیقه نخست برای غلظت ۱۶ میلی گرم بر لیتر انجام می‌گیرد یا به بیان دیگر، بیشتر از ۸۰ درصد به وسیله جاذب جذب شده است، اما در زمان‌های بالاتر بین ۱۵ تا ۳۰ دقیقه سرعت جذب کندتر گردیده و به آرامی به سمت یکنواخت شدن پیش می‌رود. در زمان‌های بالاتر از ۳۰ دقیقه جذب در مقدار بیشینه خود بوده و دیگر به زمان تماس وابسته نمی‌باشد. این



شکل ۸- نمودار مدل سینتیک شبه درجه اول (a) و مدل درجه دوم (b) جدول ۲- پارامترهای سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم

مقادیر	پارامترها	معادله	مدل سینتیکی
۰,۲۶۴	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1/2,303t$	سینتیک شبه درجه اول
۲۱	$q_e (\text{calc}) (\text{mg g}^{-1})$	$\log(q_e - q_t) = -0,1104t + 1,339$	
۰,۹۷۶	$R^2$		
۰,۰۵۱	$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$		سینتیک شبه درجه دوم
۱۳,۹۲	$q_e (\text{calc}) (\text{mg g}^{-1})$	$(t/q_t) = 1/q_e(t) + 1/(k_2 q_e^2)$	
۰,۹۹۹	$R^2$	$t/q_t = 0,0718t + 0,1418$	
۱۰۰۰	$h = k_2 q_e^2 (\text{mgg}^{-1} \text{min}^{-1})$		

جدول ۳ مشخص می‌کنند که رفتار جذبی رنگ آبی نیل بر سطح جاذب بهترین توافق را با مدل ایزوترمی لانگمویر داراست. که بیشینه جذب ۱۴۲/۸ میلی گرم از رنگ آبی نیل بر سطح هر گرم از نانوجاذب است.

#### مقایسه عملکرد نانوجاذب با دیگر جاذبها

بمنظور تعیین کارایی این نانوجاذب در حذف رنگ آبی نیل کارایی آن را با دیگر جاذبها مقایسه می‌کنیم نتایج این مقایسه در جدول ۴ آمده است.

#### بررسی اثر غلظت اولیه رنگ آبی نیل و بررسی ایزوترمهای جذب

اثر غلظت اولیه رنگ آبی نیل بر جذب در شکل ۶ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌گردد، مقدار جذب با افزایش غلظت زیاد می‌شود که امریست طبیعی، اما در غلظت‌های بالا، به دلیل اشباع شدن مکان‌های جذب، تغییری در مقدار جذب مشاهده نشد.

منحنی لانگمویر در شکل ۹ بدست آمده و در جدول ۳ نشان داده شده‌اند. پارامترهای و ضریب رگرسیون نشان داده شده در

جدول ۳- مقادیر ثابت‌های ایزوترم‌های لانگمویر، فرنلیدج

ایزوترم	پارامتر	مقدار پارامتر
---------	---------	---------------



بررسی سینتیک و مدل‌های ایزوترمی جذب رنگ‌های آلی به وسیله نانوذرات مغناطیسی

۱۴۲,۱۵	$Q_m$ (mg/g)	لانگمویر:
۰,۱۲۵	$K_a$ (L/mg)	$C_e/q_e = 1/K_L q_{max} + 1/q_{max} C_e$
۰,۹۹۷	$R^2$	
۰,۱۷۳	$1/n$	فرن‌دلیچ:
۱,۳۵	$\text{Log } K_f$ (L/mg)	$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e$
۰,۹۴۰	$R^2$	

جدول ۴- مقایسه عملکرد نانو جاذب با دیگر جاذب‌ها

منابع	زمان بهینه (min)	ظرفیت جذب $\frac{mg}{g}$	جاذب
۲۲	N.R	۲۵	Natural clay
۲۳	۳۰	۶۰	Alumina
۲۴	۱۰	۱۷	dimethyl terephthalate
این مقاله	۱۵	۱۴۲/۸	$Fe_3O_4$ /AMT

0.09  
0.08  
0.07  
0.06  
0.05  
0.04  
0.03  
0.02  
0.01  
0

2  
1.8  
1.6  
1.4  
1.2  
1  
0.8  
0.6  
0.4  
0.2  
0

Log  $q_e$

شکل ۹- نمودار ایزوترمی لانگمویر (a) و فرندلیچ (d)

**نتیجه گیری**

مطالعات سینتیکی نشان می‌دهد که جذب رنگ در مراحل اولیه سریع و با نزدیک شدن به لحظه تعادل کاهش می‌یابد و از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند و مدل ایزوترمی مؤثر بر جذب مدل جذب ایزوترمی لانگمویر با بیشینه جذب ۱۴۲/۸ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب می‌باشد. یکی دیگر از مزایای استفاده از این نانو جاذب زمان سریع جدا کردن جاذب از محلول می‌باشد. در این حالت کمتر از یک دقیقه نانو ذرات به وسیله آهن ربا از محلول جدا می‌شود. برای بازسازی فرایند، از اتانول برای شستشو استفاده شد.

**سپاسگزاری**

بر خود لازم می‌دانیم از دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، به دلیل حمایت‌های مالی از این طرح پژوهشی سپاسگزار باشیم.

**References**

۱- C. E. Diebel, R. Proksch; C. R. Green, P. Neilson, and M. M. Walker, "Magnetite Defines a Vertebrate Magnetoreceptor", *Nature* ۴۰۶, ۲۹۹, ۲۰۰۰.  
 ۲- W. GuH, L. HoP, K.W.T. Tsang, L. Wang, and UB., "Using Biofunctional Magnetic Nanoparticles to Capture Vancomycin-Resistant Enterococci and Other Gram-Positive Bacteria at Ultralow Concentration", *J.Am.Chem.Soc.*, ۱۲۵, ۱۵۷۰۲-۳, ۲۰۰۳.  
 ۳- م.ح. زارع، م. عمادی، م. ایرانپور، ر. بازرگانی لاری، "حذف رنگ متیلن بلو به وسیله کاکل ذرت"، نشریه مواد نوین، شماره ۴، ۸۱-۹۸، تابستان ۱۳۹۳.  
 ۴- ص. وفاخواه، م. بحرالعلوم، ر. بازرگانی لاری، "جذب یون مس توسط پودر چوب ذرت" نشریه مواد

نانو ذرات مغناطیسی امروزه از نظر فناوری و علمی دارای اهمیتی قابل توجه می‌باشند. در بسیاری از کاربردها از میان نانو ذرات مغناطیسی مگنتیت به دلیل سمیت کم، ارزان بودن و خصوصیات مغناطیسی بهتری که نسبت به سایر اکسیدهای آهن دارد ترجیح داده می‌شود. در این پژوهش از نانو ذرات مگنتیت به عنوان یک جاذب مطلوب برای جذب رنگ آلی معرفی شد. کارکرد این نانو جاذب به pH و زمان تماس بستگی دارد. با توجه به اینکه نانو ذرات سنتز شده دارای خصوصیت سوپرپارامغناطیس بوده و به راحتی به وسیله میدان مغناطیسی خارجی از محلول جدا می‌گردد، می‌توان از این نانو ذرات در جداسازی رنگ آبی نیل استفاده کرد.

نوین، شماره ۱، ۳۵-۴۵، پاییز ۱۳۹۲.

۵- H. Yoon, S. Ko, J. Jang, and C. Chem., "Nitrogen-Doped Magnetic Carbon Nanoparticles as Catalyst Supports for Efficient Recovery and Recycling ۲۲, ۱۴۶۸-۱۴۷۰, ۲۰۰۷.  
 ۶- C.Z. Huang, and Hu B., *J.Sep.Sci.* "Speciation of Inorganic Tellurium from Seawater by ICP- MS Following magnetic SPE Separation and Preconcentration", ۳۱, ۷۶۰-۷۶۷, ۲۰۰۸.  
 ۷- J. Jose, B. Kevin., "Benzophenoxazine-Based Fluorescent Dyes for Labeling Biomolecules" *Tetrahedron* ۶۲, ۱۱۰۲۱-۱۱۰۳۷, ۲۰۰۶.  
 ۸- J. Chen, Lo I., Hu, "Removal and Recovery of Cr (VI) from Wastewater by Maghemite Nanoparticles", *Water Res.* ۳۹, ۴۵۲۸-۴۵۳۶, ۲۰۰۵.

- ۹- C. T. Yavuz, J. T. Mayo, W. W. Yu, A. Prakash, J. C. Falkner, S. Yean, L. Cong, H. J. Shipley, A. Kan, M. Tomson, D. Natelson, and V. L. Colvin, "Low-field Magnetic Separation of Monodisperse  $Fe_3O_4$  Nanocrystals", *Science* ۳۱۴-۳۱۶, ۹۶۴, ۲۰۰۶.
- ۱۰- B. Hai, J. Wu, X. Chen, J. D. Protasiewicz, and D. A. Scherson, "Metal-Ion Adsorption on Carboxyl-Bearing Self-Assembled Monolayers Covalently Bound to Magnetic Nanoparticles", *Langmuir* ۲۱, ۳۱۰۴-۳۱۰۵, ۲۰۰۵.
- ۱۱- Y. C. Chang, and D. H. Chen, "Preparation and Adsorption Properties of monodisperse Chitosan-Bound  $Fe_3O_4$  Magnetic Nanoparticles for Removal of Cu(II) ions", *J. Colloid Interface Sci.* ۲۸۳, ۴۴۶-۴۵۱, ۲۰۰۵.
- ۱۲- J. f. Liu, Z. s. Zhao, and G. B. Jiang, "Coating  $Fe_3O_4$  Magnetic Nanoparticles with Humic Acid for High Efficient Removal of Heavy Metals in Water", *Environ. Sci. Technol.*, ۴۲, ۶۹۴۹-۶۹۵۴, ۲۰۰۸.
- ۱۳- Zhou Y. T., C., Nie H. L., Zhu L. M., "Adsorption Mechanism of  $Cu^{2+}$  from Aqueous Solution by Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles Modified with Alpha-Ketoglutaric Acid.", *Colloids Surf, B: Biointerfaces* ۷۴, ۲۴۴-۲۵۲, ۲۰۰۹.
- ۱۴- Zhou Y. T., Nie H. L., Branford-White C., He Z.-Y., Zhu L. M., "Removal of  $Cu^{2+}$  from Aqueous Solution by Chitosan-Coated Magnetic Nanoparticles Modified with Alpha-Ketoglutaric Acid", *J. Colloid Interface Sci.* ۳۳۰, ۲۹-۳۷, ۲۰۰۹.
- ۱۵- Ren Y., Wei X., Zhang M., "Adsorption Character for Removal Cu(II) by Magnetic Cu(II) Ion Imprinted Composite Adsorbent", *J. Hazard. Mater.* ۱۵۸, ۱۴-۲۲, ۲۰۰۸.
- ۱۶- Massart, R. "Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media", *IEEE Trans. Magn.*, ۱۷, ۱۲۴۷-۱۲۴۸, ۱۹۸۱.
- ۱۷- Massart, R.; Cabuil, V. *J. Chim. Phys.*, ۸۴, ۷, ۱۹۸۷.
- ۱۸- A. Dehghan Monfareda, A. M. H. Ghazanfaria, M. Jamialahmadib, A. Helalizadeh "Adsorption of silica nanoparticles onto Calcite: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic and DLVO analysis" *Chem. Engine. J.* ۲۸۱, ۳۳۴-۳۴۴, ۲۰۱۵.
- ۱۹- A. Karaa, E. Demirebela, N. Tekinb, Osmana, "Magnetic Vinylphenyl Boronic acid Microparticles for Cr(VI) Adsorption: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies" *J. Hazard. Mater* ۲۸۶, ۶۱۲-۶۲۳, ۲۰۱۵.
- ۲۰- Revin, S. B.; John, S. A. "Electropolymerization of ۳-amino-۵-mercapto-۱,۲,۴-triazole on glassy Carbon electrode and its Electrocatalytic Activity Towards Uric Acid" *Electrochim. Acta*, ۵۶, ۸۹۳۴, ۲۰۱۱.
- ۲۱ I. A. W. Tan, B. H. Hameed, A. L. Ahmad "Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon" *Chem Engin J*, ۱۲۷, ۲۰۰۷, ۱۱۱-۱۱۹
- ۲۲- T. B. İyim, G. Güçlü, "Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Natural Clay Desalination", ۲۴۹, ۱۳۷۷-۱۳۷۹, ۲۰۰۹.
- ۲۳- M. Saleem, M. Afzal, F. Mahmood, A. Hameed, "Thermodynamics of Adsorption of Sulphate on Alumina from Aqueous Solutions" *Journal. Chem. Soc.* ۱۶, ۸۳-۸۶, ۱۹۹۴.
- ۲۴- G. Guclu, "Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions by Dimethyl Terephthalate Distillation Residue", *Desalination*, ۲۵۹, ۵۳-۵۸, ۲۰۱۰.