

مقاله پژوهشی

سنتز نانو کامپوزیت مزوپور SBA-15/Br-PADAP برای برداشت رنگزای اسید آبی ۶۲ به عنوان جاذب پساب‌های صنعتی نساجی: پارامترهای سینتیک و ترمودینامیک جذب

علی عرشی^۱، پیمان ولی‌پور*^۱، علی میرابی^۲، ایمان اکبرتبار^۳ و معصومه فیروزی^۴

۱- گروه مهندسی نساجی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران

۲- گروه شیمی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران

۳- گروه مهندسی نساجی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

۴- گروه فیزیک، واحد کاشان، دانشگاه آزاد اسلامی، کاشان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۸/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۱۱/۰۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۱/۲۵

چکیده

در این مطالعه، مواد نانومزوپور SBA-15 سنتز و سپس توسط ترکیب لیگاند 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino phenol (Br-PADAP) اصلاح سطح گردید و ترکیب SBA-15 و نانوکامپوزیت SBA-15/Br-PADAP به عنوان جاذب برای جذب رنگزای اسید آبی ۶۲ (AB62) به عنوان یک رنگزای نساجی مورد استفاده قرار گرفت. محصول بدست آمده به منظور بررسی مورفولوژی و شناسایی ساختار توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه آنالیز گرماسنجی (TGA)، دستگاه آنالیزی عنصری (CHNS) و روش BET مورد آنالیز قرار گرفت. در $\text{pH}=2$ فرآیند جذب باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در میزان جذب رنگ می‌شود که این اتفاق را می‌توان به نقش pH در فعال‌سازی سطوح جاذب دانست. زمان رسیدن به تعادل در فرآیند جذب رنگ در حدود ۶۰ min می‌باشد که نشان دهنده کارآمد بودن جاذب و سرعت فرآیند جذب است. تجزیه و تحلیل سینتیک جذب با استفاده از شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم انجام شد. نتایج رگرسیون نشان داد که روند جذب سینتیک با مدل شبه مرتبه دوم دقیق‌تر بیان شده است. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°) و آنتروپی (ΔS°) محاسبه شد که نشان می‌دهد که فرآیند جذب AB62 توسط جاذب نانوکامپوزیت مزوپور یک فرآیند امکان‌پذیر، خود به خودی، جذب فیزیکی و گرمازا می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: حذف رنگ، SBA-15، رنگزای اسید آبی ۶۲، نانوکامپوزیت.

۱- مقدمه

ترکیبات رنگی، لوازم آرایشی، مواد غذایی، دارویی، کاغذ، لاستیک، پلاستیک و چرم استفاده می‌شود، و تخلیه آن‌ها به آب‌ها باعث آلودگی محیط زیست می‌شود، با توسعه صنعت رنگ، پساب رنگ تبدیل به یکی از منابع اصلی آلودگی و

آزمیه‌های در سال‌های اخیر، رنگ‌ها بطور گسترده‌ای در بسیاری از صنایع، مانند منسوجات، چاپ، رنگرزی، تولید

* عهده‌دار مکاتبات: پیمان ولی‌پور

نشانی: قائم‌شهر، بلوار گروه مهندسی نساجی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی

تلفن: ۰۱۱-۴۲۲۳۳۵۵، دورنگار: ۰۱۱-۴۲۱۵۵۰۲۵، پست الکترونیکی: p.valipour@qaemiau.ac.ir

انجام می‌شود [11، 10]. تاکنون مطالعات زیادی در جهان در مورد حذف آلاینده‌های مختلف بوسیله نانو کامپوزیت‌ها انجام شده است. در مطالعه‌ای که با استفاده از نانو کامپوزیت SBA-15/PAMAM انجام شد، مشخص گردید که این جاذب قادر به حذف مؤثر رنگ Acid Blue 62 می‌باشد. همچنین نتایج ایزوترم جذب نشان داد که ظرفیت جذب این جاذب 1428 میلی‌گرم بر گرم بوده است [9]. در تحقیقات دیگری از SBA-15/Polyamidoamine برای حذف رنگرای آنیونیک انجام شد مشخص گردید که حذف رنگ به مقدار مناسبی صورت گرفته و جذب رنگزا از ایزوترم لانگمیر تبعیت کرده است [12].

در پژوهشی با استفاده از SBA-15/NH₂ و MCM-41/NH₂ برای حذف رنگ‌های نساجی آزونک انجام شد که ظرفیت جذب و واجذب بالای رنگ‌های نساجی را نشان داد [13]. طی تحقیق دیگری برای حذف رنگ Brilliant Red از نانوالیاف Chitosan/SBA-15 یک جاذب سازگار با محیط زیست استفاده شد. بر اساس مطالعات سینتیکی و ترمودینامیکی، فرآیند جذب به ترتیب از مدل‌های شبه مرتبه دوم و لانگمیر پیروی می‌کند. همچنین نشان داد راندمان حذف رنگ در شرایط بهینه حدود 98 درصد می‌باشد [14]. ماده نانو مزوپور SBA-15 دارای مساحت سطح بسیار زیاد، پایداری گرمایی بالا و اندازه حفرات کمتر از 10 نانومتر است که به ترتیب توسط تکنیک BET، آنالیز وزن سنجی گرمایی (TGA) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. در این مقاله برای اولین بار از نانو کامپوزیت SBA-15 اصلاح شده با ذرات کلونییدی 2-(5-bromo)-2-pyridylazo-5-diethylamino phenol (Br-PADAP) به عنوان نانوجاذب در حذف رنگ نساجی مصنوعی (AB62) Acid Blue 62 با فرآیند جذب سطحی مورد بررسی قرار گرفته است. فاکتورهای مؤثر در جذب سطحی مانند: pH، دما، زمان، غلظت اولیه رنگ و مقدار جاذب بهینه ارائه شده است. همچنین مدل‌های سینتیکی و ترمودینامیکی برای جذب رنگ مورد مطالعه قرار گرفت.

مشکل شایع در بسیاری از کشورها شده است [3-1]. این مواد دارای ترکیبات پیچیده آلی با منشا عمدتاً مصنوعی هستند که آن‌ها را در برابر نور، شستشو و حملات میکروبی تخریب‌ناپذیر می‌سازد. گزارش شده است که بیش از 700 هزار تن و 10 هزار نوع رنگ تجاری در سراسر جهان تولید می‌شود که به علت عدم تثبیت مناسب مولکول‌های رنگی بر روی الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگرزی، حدود 20 درصد این رنگ‌ها وارد پساب صنایع می‌شوند [4]. پساب رنگ ممکن است سبب سمیت بالای زیستی، اثرات سرطان‌زایی در پستانداران و مسمومیت آبزیان شود، همچنین باعث مشکلاتی مانند آلرژی، التهاب پوست و سرطان در انسان می‌شود [5، 3-1].

به دلیل بروز مشکلات ذکر شده حضور مقادیر بسیار کمی از مولکول‌های ماده رنگزا در آب نامطلوب است. بنابراین، با توجه به کمبود آب و سمی بودن رنگ‌ها، این مواد باید قبل از تخلیه به آب از پساب حذف شوند.

در بسیاری از مطالعات تکنیک‌های متفاوتی مانند فناوری‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی بطور گسترده برای تصفیه پساب‌ها مورد استفاده قرار گرفتند، این روش‌ها دارای اثرات منفی بر محیط زیست بوده و نیاز به تجهیزات خاص، انرژی بر و نیز گران هستند [6، 7]. در میان تمام تکنیک‌های موجود، جذب مهمترین تکنیک قابل قبول جهت کاهش غلظت رنگ‌های حل شده از محلول‌های آبی است [8]. مزایای این فرآیند در مقایسه با دیگر فرآیندهای جداسازی، سادگی در بهره‌برداری و ارزان بودن آن‌ها است [9].

در فرآیند جذب انتخاب جاذب مناسب اهمیت به سزایی دارد. ماده جاذب باید سطح ویژه بالا، گزینش‌پذیری بالا و سایت قابل دسترس را دارا باشد و به محیط زیست آسیب نرساند. امروزه استفاده از نانو کامپوزیت‌ها به عنوان نانوجاذب در حذف و استخراج آلاینده‌های زیست محیطی، رنگ و فلزات سنگین و حتی دارو، به دلیل تهیه آسان و ارزان و همچنین کارایی بالا مورد توجه قرار گرفته است. اغلب اصلاح سطح نانو کامپوزیت‌ها به جهت بهبود کارایی آن

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

لیگاند برم (Br-PADAP)، سدیم دو دسیل سولفات (SDS)، سورفکتانت Pluronic P123، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) اسید استیک، اتانول، پتاسیم یدات، هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید از شرکت Merck خریداری شد و بدون هیچ گونه تصفیه مورد استفاده قرار گرفت. رنگ AB62 بدون هیچ فرآیند خالص سازی و با درجه خلوص تجاری از شرکت DyStar مورد استفاده قرار گرفت. ساختار نانو مواد توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Hitachi High-Technologies، HF2000، مشخص شد.

برای اندازه گیری مساحت سطح به روش BET توسط دستگاه Quantachrome، Chem BET 3000 TPR/TPD، انجام شد. تجزیه و تحلیل حرارتی توسط دستگاه آنالیز گرماسنجی (TGA) مدل Bahr thermo analyse استفاده شد. برای بررسی تثبیت لیگاند Br-PADAP در سطح SBA-15 دستگاه آنالیز عنصری (CHNS) مدل Costech ECS4010 استفاده شد. برای اندازه گیری مقدار رنگ محلول از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل Jenway، 6505 استفاده شد.

۲-۲- روش تهیه نانومزوپور SBA-15

برای سنتز SBA-15 از روش اکرتبار و همکارانش استفاده گردید. نخست، ۳۷۵ ml آب مقطر و ۷۵ ml هیدروکلریک اسید ۰/۱ N به عنوان عامل کنترل pH در دمای ۴۲ °C روی شیکر قرار داده شد. سپس ۱۲/۵ ml از P123 به عنوان سورفکتانت به محلول اضافه شد. سپس به میزان ۱۶/۵ g از پتاسیم یدات افزوده می شود و در مرحله آخر ۳۱/۵ ml تترا اتیل اورتو سیلیکات به محلول اضافه می گردد.

پس از آن ژل بدست آمده در شرایط استاتیک به مدت ۲۴ h در دمای ۴۲ °C قرار می گیرد بعد از طی این مدت دما را به ۱۳۸ °C افزایش داده و به مدت ۲۴ h در این دما نگه داشته می شود. پس از پایان این مرحله گرمکن را خاموش کرده تا دمای محلول به ۷۰ °C برسد. سپس محلول را صاف کرده و

پودر حاصل را داخل بوته چینی ریخته و در داخل کوره تا دمای ۵۵۰ °C به مدت ۵ h در این دما نگه داشته تا مواد آلی موجود در حفرات آن به طور کامل حذف گردند. پس از عملیات کلسینه نمودن پودر حاصل SBA-15 نامیده می شود [۱۵].

۲-۳- روش تهیه نانو کامپوزیت SBA-15 اصلاح شده با لیگاند Br-PADAP

برای اصلاح سطح SBA-15 از روش خنجری و همکارانش استفاده گردید. به ۰/۴ g SBA-15 سنتز شده؛ ۱ ml HCl با pH معادل ۲، اضافه نموده و سپس ۱۰ ml محلولی که شامل ۰/۸ mg SDS و ۰/۵ g از Br-PADAP 0.1 mol/L^{-1} است اضافه کرده و سپس در دستگاه رفلکس که از قبل در دمای ۶۵ °C به ثبات دمایی رسانده به مدت ۲۴ h قرار داده و پس از اتمام این مدت ۲ بار شستشو داده و سانتریفیوژ کرده و جهت خشک شدن در دمای اتاق قرار داده شد [۱۶].

۲-۴- مطالعه جذب رنگ

برای مطالعه جذب رنگ از روش طیبی و همکارانش استفاده گردید. همه آزمایش‌های فرآیند جذب در ارلن های ۲۵۰ mL توسط شیکر با سرعت ۲۰۰ rpm و با مقادیر مختلف SBA-15/Br-PADAP و SBA-15 (۱۵۰-۲۰ mg) با ۱۰۰ mL محلول رنگ AB62 با غلظت‌های اولیه مختلف (۴۰-۴۰۰ ppm) در pH، دما (۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C) و زمان‌های مختلف (۵-۱۲۰ min) انجام گردید. مقدار pH محلول در محدوده ۱۲-۲ با استفاده از محلول ۰/۱ N HCl و NaOH تنظیم شد. در پایان این فرآیند، جذب توسط سانتریفیوژ در ۴۰۰۰ rpm به مدت ۲۰ min جدا شد. غلظت رنگ AB62 در محلول به روش اسپکتروفتومتری در ۶۲۰ nm اندازه گیری شد. هر آزمایش پنج بار انجام گردید و نتایج آزمایشات میانگین مقادیر هستند. درصد راندمان حذف رنگ %R و مقدار جذب q_e (mg/g) و q_e (mg/g) با استفاده از روابط زیر محاسبه شد [۱۷].

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (۶)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (۷)$$

که در آن K_d نسبت تفکیک، T دما برحسب کلونین و R ثابت گازها می باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار شناسی

بطور کلی از TEM در تعیین اندازه نانومواد مورد استفاده قرار می گیرد و این تکنیک به گزارش اندازه ابعاد نانومزوپور می پردازد [۱۸]. شکل ۱: الف) تصاویر حاصل از TEM برای SBA-15 سنتز شده را نشان می دهد. بدیهی است که هر چه دیواره این ساختار ضخیم تر باشد، پایداری حرارتی بالاتری را دارا خواهد بود. همانطور که دیده می شود اندازه ابعاد حفره کمتر از ۱۰ nm است بنابراین نشان می دهد سایز حفره های ماده متخلخل SBA-15 در اندازه نانو می باشد و همین طور در شکل ۱: الف) ساختار هگزاگونالی (شش ضلعی) مشاهده می شود، که بیان می کند ماده نانومزوپور SBA-15 تشکیل شده است. از شکل ۱: ب) می توان نتیجه گرفت ذرات Br-PADAP بر روی سطح SBA-15 را به وضوح پوشانده است. روش BET می تواند به آنالیز تعیین سطح ویژه، قطر، حجم و توزیع سایز حفره ها نانومواد متخلخل پردازد. هر چه مقدار BET بزرگتر باشد ماده از مساحت سطح مخصوص بیشتری برخوردار بوده و در نهایت نتیجه بهتری حاصل می گردد [۱۹]. نتایج حاصل از تکنیک BET برای SBA-15 و SBA-15/Br-PADAP در جدول ۱ آورده شده است که به دلیل تخلخل ۱ g SBA-15 مساحتی در حدود ۳۷۴/۶۸ m²/g و قطر حفره را ۷/۳ nm را نشان می دهد. کاهش حجم حفره، قطر حفره و همینطور کاهش مساحت سطح مخصوص بعد از پوشش با لیگاند نشان دهنده تثبیت لیگاند روی سطح SBA-15 است که در حقیقت، این سطوح وسیع مکان های مناسبی برای جذب رنگ را دارند.

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (۲)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (۳)$$

که در آن C_0 ، C_e و C_t به ترتیب غلظت اولیه، غلظت تعادل و غلظت زمان، (mg/L) ، و V حجم حمام رنگ (L) و W وزن جذب (g) است.

برای بررسی سینتیک فرآیند جذب رنگ AB62 در نانوکامپوزیت SBA-15/Br-PADAP از دو مدل سینتیک جذب استفاده گردید. که شامل مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم می باشند. در مدل سینتیک شبه مرتبه اول فرض بر این است، فرآیندهای جذب در فاز جامد-مایع با تکیه بر ظرفیت جامد ارائه می شود. فرضیه مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بر این است که جذب شیمیایی و فرآیند جذب سطحی قابل کنترل می باشد [۱۸]. معمولاً، مدل های سینتیک خطی، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم به ترتیب توسط معادلات ۴ و ۵ بیان می شود:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (۴)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۵)$$

که k_1 و k_2 به ترتیب ثابت سرعت شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم می باشند. q_t و q_e مقدار جذب در هر واحد از ماده جذب به ترتیب در حالت تعادل و در زمان t (mg/g) است. به منظور برآورد بهتر اثر دما بر جذب رنگ AB62 بر روی SBA-15/Br-PADAP، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°)، آنتالپی (ΔH°)، و مقدار آنتروپی (ΔS°) از معادلات ۶ و ۷ برای پیش بینی رفتار ترمودینامیکی جذب محاسبه نمود [۱۸]:

روی سطح SBA-15 نشان می‌دهد.

جدول ۲: تجزیه و تحلیل عناصر SBA-15/Br-PADAP توسط دستگاه آنالیز عنصری CHNS.

نسبت پاسخ به کربن	نام عنصر	وزن (%)	وزن (g)	پاسخ	زمان بازداری (min)
۰/۲۹۹	نیتروژن	۴/۸۰	۰/۰۲۴	۲۴۱۳/۲۳	۱/۲۱۷
۱/۰۰۰	کربن	۱۶/۰۶	۰/۰۸۳	۸۰۷۴/۲۵	۲/۱۵۳
۰/۶۱۰	هیدروژن	۹/۸۰	۰/۰۴۹	۴۹۲۷/۰۰	۷/۹۷۲
۰/۰۰۰	سولفور	۰/۰۰	۰/۰۰۰	۰/۰۵	۱۷/۹۱۳
		۳۰/۶۶	۰/۱۵۶	وزن نمونه: ۰/۰۰۵ گرم	

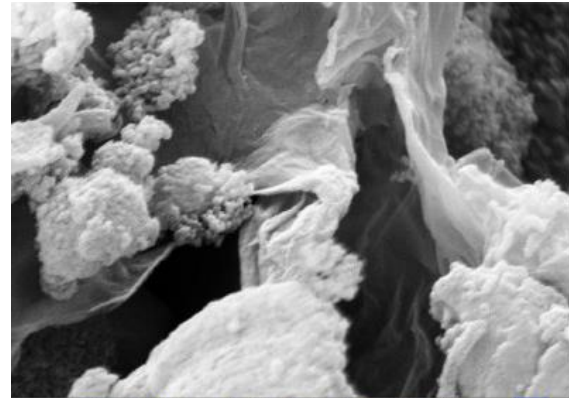
آنالیز TGA روشی برای بررسی و کشف نحوه رفتار یک ماده در مقابل حرارت می‌باشد و در شکل ۲ دیاگرام نانومواد SBA-15/Br-PADAP و SBA-15 که حاصل از آنالیز TGA است ارائه شده است. این نمودار نشان می‌دهد که SBA-15 اصلاح شده با لیگاند Br-PADAP بدلیل وجود گروه آلی از پایداری ویژه‌ای برخوردار است. کاهش وزن کمتر از ۵٪ در 160°C مرحله اول و کاهش وزن ۲۰٪ بین 160°C و 500°C به ترتیب، بدلیل خروج آب و لیگاند Br-PADAP در SBA-15 اصلاح شده است. در دمای بالای 500°C یک کاهش وزن پیوسته و غیرقابل توجه دیده می‌شود که می‌تواند به احتراق مواد آلی باقی مانده مرتبط باشد [۲۰].

۳-۲- بهینه‌سازی و مطالعه پارامترهای موثر بر

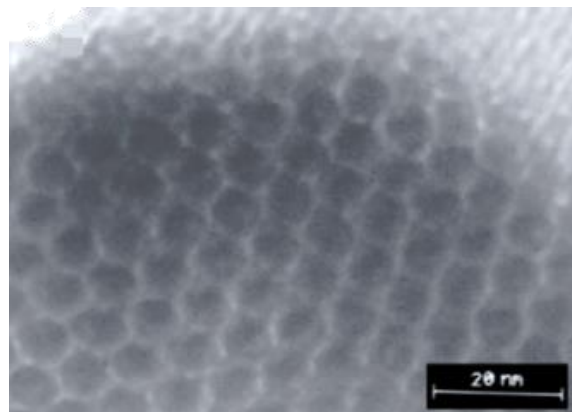
فرآیند جذب

۳-۲-۱- بررسی اثر pH

یکی از عوامل مهم فرآیند جذب، مقدار pH محلول است که فرآیند جذب رنگ بر روی سایت‌های سطح جاذب را کنترل می‌کند [۲۱].



شکل ۱: الف) تصاویر TEM از SBA-15 سنتز شده و ب) تصویر SEM از SBA-15/Br-PADAP اصلاح سطح شده.



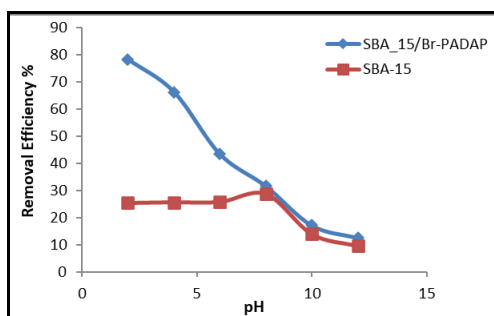
جدول ۱: نتایج آنالیز تعیین مساحت سطح.

نمونه‌ها	سطح مخصوص (m^2/g)	قطر حفره (nm)	حجم حفره (cm^3/g)
SBA-15	۳۷۴/۶۸	۷/۳	۰/۵۹
SBA-15/Br-PADAP	۳۲۵/۹۱	۶/۸	۰/۵۳

روش آنالیز عنصری CHNS برای دستیابی به تعیین درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و سولفور در ماتریس‌های آلی و دیگر انواع مواد کاربرد دارد. نتایج حاصل از آنالیز عنصری نانوکامپوزیت SBA-15/Br-PADAP در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که در جدول زیر نشان داده شده است وجود نیتروژن و کربن حضور لیگاند Br-PADAP را بر

آنیونی (AB62) توسط جاذب، جاذب باید یک بار مثبت داشته باشد.

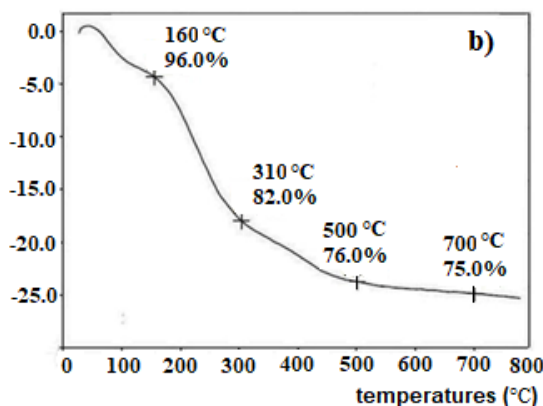
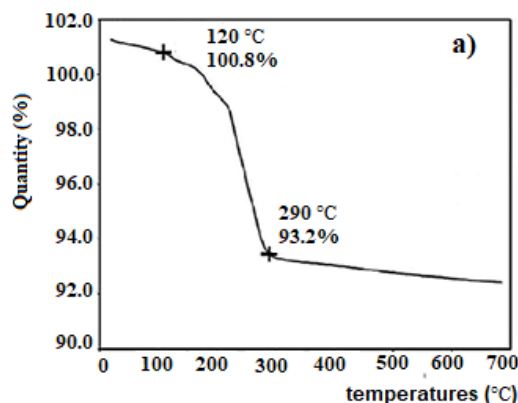
به همین دلیل در محیط‌های اسیدی، گروه آمینه-Br ($-NH_2$) PADAP در حضور پروتون H^+ پروتونه می‌شود. بنابراین برهمکنش‌های الکتروستاتیکی در این ناحیه از pH بین جاذب و جذب شونده بیشتر از نواحی دیگر pH است در نتیجه بیشترین جذب رنگ توسط جاذب در این ناحیه انجام شده است. در مقایسه با SBA-15 و SBA-15/Br-PADAP، نانومزوپور SBA-15 جذب رنگ کمتری را دارد. به دلیل اینکه SBA-15 تعامل قوی بین رنگ اسیدی با سایت‌های جذب سطح سیلیکای خود را فراهم نمی‌کند که ناشی از عدم القاء فعل و انفعالات قوی گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح سیلیکا با رنگ اسیدی می‌باشد [۲۱].



شکل ۳: بررسی اثر pH جهت حذف رنگ AB62 توسط مواد جاذب SBA-15/Br-PADAP و SBA-15.

۳-۲-۲- بررسی اثر میزان جاذب

مقدار جاذب یک پارامتر مهم در تعیین ظرفیت جذب و راندمان حذف رنگ است. جهت بررسی مقدار بهینه جاذب برای حذف رنگ AB62 در محدوده ۰/۰۲ تا ۰/۱ با غلظت رنگ ۴۰ ppm و pH ۲ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل ۴ مشاهده است. با افزایش مقدار جاذب به ۰/۱، راندمان حذف رنگ بر روی جاذب آنطور که انتظار می‌رود افزایش می‌یابد. و در مقدار ۰/۰۳، حداکثر راندمان برای SBA-15/Br-PADAP حدود ۹۳/۵٪ می‌باشد. اما مشاهده می‌شود با افزایش مقدار جاذب به بیش از ۰/۰۳ راندمان

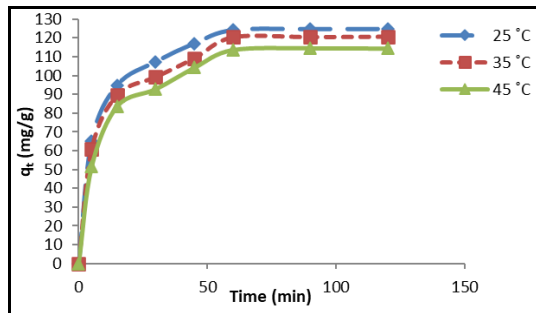


شکل ۴: دیاگرام آنالیز TGA برای SBA-15/Br-PADAP و SBA-15 (a) و (b) با سرعت گرمایش ۱۰ °C/min.

بنابراین، ظرفیت جذب رنگ توسط pH در محدوده ۲ تا ۱۲ در حالی مورد بررسی قرار گرفت، که پارامترهای دیگر ثابت باقی می‌ماند. آزمایش ترکیبات SBA-15/Br-PADAP و SBA-15 با غلظت اولیه ۴۰ ppm و مقدار جاذب ۰/۰۲ g در دمای اتاق و زمان ۱۲۰ min انجام شد. اثر تغییرات pH بر راندمان حذف رنگ‌زای آبی ۶۲ در شکل ۳ نشان داده شده است. همچنان که در شکل ۳ قابل ملاحظه است بالاترین مقدار جذب رنگ AB62 در pH ۲ بدست آمده است.

با توجه به شکل ۳، جذب رنگ با کاهش pH، مقدار بهینه جذب افزایش می‌یابد و به pH حدود ۲ و راندمان حذف برای SBA-15/Br-PADAP ۹۳/۵٪ می‌رسد. برای توجیه این مطلب می‌توان بیان کرد که در pH های کم (ناحیه اسیدی) امکان پروتونه شدن بیشتر جاذب وجود دارد [۲۱] و اینکه رنگ خاصیت آنیونی دارد بطوریکه برای جذب رنگ

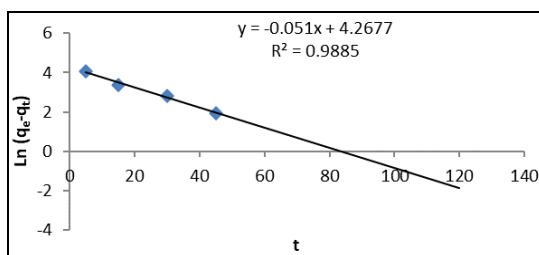
رنگ به اندازه کافی انرژی بدست می‌آورند تا تعاملات فزاینده‌ای را با سطوح فعال در سطح جاذب انجام دهند. این یافته‌ها نشان می‌دهد که جذب رنگ در نانو کامپوزیت گرمای است.



شکل ۵: بررسی اثر زمان و دما بر حذف رنگ AB62 توسط SBA-15/Br-PADAP.

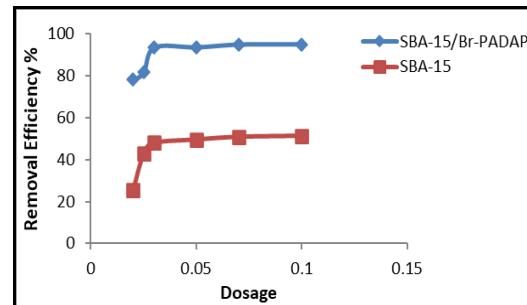
۴-۲-۳- مطالعه سینتیک جذب

سینتیک جذب، به منظور ارزیابی عوامل موثر بر سرعت واکنش ضروری می‌باشد [۲۲]. بنابراین، ثابت سرعت و ظرفیت جذب تعادل مطابق فرمول فرمول ۴ و ۵ به ترتیب برای شبه مرتبه اول از نمودار $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t (شکل ۶) و برای شبه مرتبه دوم از نمودار خطی t/q_t بر حسب t (شکل ۷) برای جذب رنگ AB62 بر روی SBA-15/Br-PADAP محاسبه می‌شود و در جدول ۳ مقادیر متناظر را نشان می‌دهد. تجزیه و تحلیل سینتیک جذب با استفاده از شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم محاسبه شد، و نتایج رگرسیون نشان داد که روند جذب سینتیک با مدل شبه مرتبه دوم دقیق‌تر بیان شده است. زیرا در شبه مرتبه دوم ضریب همبستگی (R^2) بالاتری نسبت به شبه مرتبه اول دارد.



شکل ۶: نمودار مدل سینتیک شبه مرتبه اول برای حذف رنگ AB62.

حذف رشد چشمگیری ندارد احتمالاً می‌توان به تجمع ذرات جاذب، کاهش سطح و کاهش سایت‌های جاذب قابل دسترس دانست [۲۱]. بنابراین، در این مطالعه مقدار بهینه جاذب ۰/۳ g/l انتخاب گردید. شایان ذکر است که کارایی SBA-15 بصورت تنها مناسب نبوده به همین دلیل با لیگاند اصلاح شده تا کارایی آن افزایش یابد.



شکل ۷: بررسی مقدار بهینه SBA-15 و SBA-15/Br-PADAP برای رنگ AB62.

۳-۲-۳- بررسی اثر زمان و دما

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، جذب رنگ توسط SBA-15/Br-PADAP برای دوره‌های زمانی مختلف (۵-۱۲۰ min) در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C با غلظت رنگ ۴۰ ppm و pH ۲ بررسی شد. می‌توان مشاهده کرد در ۱۵ min ابتدای فرآیند جذب، به دلیل سایت‌های فعال در دسترس، بیشترین میزان جذب صورت گرفته است و سپس سرعت به تدریج کندتر می‌شود تا زمان تعادل که در ۶۰ min بدست آمد. این بدان معنی است که زمان بیشتر تاثیری بر روی جذب رنگ ندارد. زیرا با گذشت زمان تعداد سایت‌های جذب خالی کم شده و باعث کاهش تغییر جذب شده است [۲۱].

همچنین، در جذب فیزیکی، بیشترین مقدار جذب در مدت زمان کوتاه رخ می‌دهد. بنابراین، زمان بهینه ۶۰ min برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. همچنین مشاهده شد که مقدار جذب در واحد جرم جاذب در زمان t (q_t) با کاهش دمای محلول افزایش می‌یابد، زیرا انرژی جنبشی مولکول رنگ با کاهش دما افزایش می‌یابد [۲۲]. بنابراین، مولکول

جدول ۴: پارامترهای ترمودینامیکی رنگ

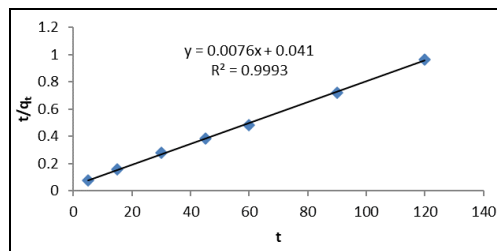
جذب شده توسط SBA-15/Br-PADAP

T (°C)	K _d (L/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	R ²
۲۵	۱۳/۹۴۳	-۶/۵۲۸	-۴/۹۹۰	۵/۱۵۵	۱
۳۵	۱۳/۰۵۹	-۶/۵۷۹			
۴۵	۱۲/۲۸۴	-۶/۶۳۱			

علاوه بر این، مقدار منفی ΔH° نشان دهنده واکنش گرمازا است. هنگامی که فرایند جذب گرمازا است، ظرفیت جذب بالاتر در درجه حرارت پایین تر بدست می آید. مقدار مثبت ΔS° نیز نشان دهنده تمایل خوب رنگ به جذب است و تایید می کند که بی نظمی بین جاذب و جذب شونده در حین فرآیند جذب افزایش می یابد که جذب قابل برگشت رنگ از جاذب را نشان می دهد [۲۷]. نتایج جذب رنگ در جدول ۵ نشان داده شده است. همانطور که در این جدول مشاهده می شود، حداکثر ظرفیت جذب SBA-15/Br-PADAP بدست آمده برای رنگ در این مطالعه قابل مقایسه است که ۱۵۱۰ mg/g بود. مشخص گردید که بالاتر از سایر مواد جاذب است. ظرفیت جذب بالاتر جاذب مورد استفاده در این مطالعه ممکن است از خواص SBA-15/Br-PADAP باشد.

جدول ۵: مقایسه بین نتایج کار حاضر و برخی از نتایج گزارش شده در مقالات دیگر.

ماده جاذب	رنگ	ظرفیت جذب (mg/g)	مراجع
SBA-15/PAMAM	Acid blue 62	۱۴۲۸	[۹]
SBA-15/Polyamidoamine	Acid blue 62	۱۴۵۰	[۱۲]
SBA-15/NH ₂ MCM-41/NH ₂	Direct Blue 78	۲۵۰	[۳]
	Direct Red 83:1	۲۲۰	
	Direct Blue 78	۲۳۰	
	Direct Red 83:1	۲۰۰	
chitosan/SBA-15 nanofiber	Brilliant Red E-4BA	۱۹	[۱۴]
SBA-15/PPy	Acid blue 62	۱۴۰۰	[۱۵]
polyaniline/HCl-MRH	Acid red 18	۱۰۰	[۲۳]
SBA-15/Br-PADAP	Acid blue 62	۱۵۱۰	کار حاضر



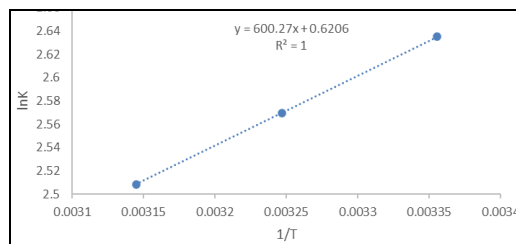
شکل ۷: نمودار سینتیکی مدل شبه مرتبه دوم برای حذف رنگ AB62.

جدول ۳: پارامترهای سینتیک جذب برای حذف رنگ توسط نانو کامپوزیت.

Pseudo-first-order	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²
	۰/۰۵۱	۷۱/۳۶۵	۰/۹۸۸۵
Pseudo-second-order	K ₂ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²
	۰/۰۰۱۴	۱۳۱/۵۸۷	۰/۹۹۹۳

۴-۲-۳- مطالعه ترمودینامیک جذب

تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی به درک تغییرات انرژی‌های ذاتی مرتبط با جذب را می توان با استفاده مکانیسم فرآیند جذب بدست آورد [۲۴، ۲۳]. که مطابق فرمول ۶ و ۷، K_d، ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار ln(k_d) بر حسب 1/T، همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده محاسبه نمود. در جدول ۴ مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی جذب را نشان می دهد. مقادیر منفی ΔG° ماهیت خود به خودی و ترمودینامیکی مطلوب جذب رنگ را تایید می کند [۲۵]. همچنین، مقادیر ΔG° در محدوده بین ۰ تا ۲۰- kJ/mol قرار دارد که نشان می دهد جذب رنگ یک فرآیند جذب فیزیکی است. در حالی که برای فرآیند جذب شیمیایی این مقدار بین ۸۰- تا ۴۰۰- تغییر خواهد نمود [۲۶].



شکل ۸: نمودار ترمودینامیکی حذف رنگ AB62 توسط نانو کامپوزیت.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله ترکیبات نانومزپور SBA-15 و نانوکامپوزیت SBA-15/Br-PADAP سنتز گردید و تصویر TEM و روش BET نشان از شکل گیری منافذ استوانه‌ای و آرایه شش ضلعی منظم منافذ با یکنواختی بالا است. همچنین این مواد دارای سطح مخصوص نسبتا بالا و توزیع متوسط اندازه منافذ ۷-۸ nm می‌باشد. کاهش pH فرآیند جذب باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در میزان جذب رنگ می‌شود که این اتفاق را می‌توان به نقش pH در فعال‌سازی سطوح جاذب دانست. مقدار جذب با افزایش مقدار جاذب، افزایش یافته است. مقدار بهینه جاذب برای رنگ، مقدار ۰/۰۳ g در ۱۰۰ ml محلول است. افزایش زمان باعث افزایش در میزان جذب شده است. زمان رسیدن به تعادل در فرآیند جذب رنگ در حدود ۶۰ min می‌باشد که نشان دهنده کارآمد بودن جاذب و سرعت فرآیند جذب است. با کاهش دما میزان حذف رنگ بیشتر بوده که این امر نشان دهنده گرمازا بودن فرآیند جذب است. معادله شبه مرتبه دوم در رنگ AB62 کنترل کننده سینتیک فرآیند است، زیرا ضریب همبستگی بالاتری دارا می‌باشد. نتایج مطالعه ترمودینامیکی جذب نشان می‌دهد که با کاهش دما، ثابت تفکیک (K_d) و آفینیته استاندارد (ΔG°) افزایش یافته است همچنین مقدار ΔH° نانوکامپوزیت $-4/990$ kJ/mol می‌باشد و این دلیلی بر گرمازا بودن فرآیند جذب رنگ توسط نانوکامپوزیت است. مقادیر منفی ΔG° بدان معنی است که فرآیند جذب رنگ توسط نانوکامپوزیت‌ها خود به خودی می‌باشد.

مراجع

- [3] M. Duhan, R. Kaur, *Journal of Composites Science*, **5**, 2021, 7.
- [4] I.M. Jauris, S.B. Fagan, M.A. Adebayo, F.M. Machado, *Compu and Theo Chemi*, **1076**, 2016, 42.
- [5] H.A. Tayebi, M. Ghanei, K. Aghajani, M. Zohrevandi, *Journal of Molecular Structure*, **1178**, 2019, 514.
- [6] P. Sirajudheen, N.C. Poovathumkuzhi, S. Vigneshwaran, B. M. Chelaveetil, S. Meenakshi, *Carbohydrate Polymers*, **273**, 2021, 118604.
- [7] M.A.M. Lara, G. Blazquez, M.C. Trujillo, A. Perez, M. Calero, *J. Clean. Prod.*, **81**, 2014, 120.
- [8] S. Benkhaya, S.M. Rabet, A. El Harfi, *Inorganic Chemistry Communications*, **115**, 2020, 107891.
- [9] M. Mirzaie, A. Rashidi, H.A. Tayebi, M.E. Yazdanshenas, *J Polym Environ*, **26**, 2018, 1831.
- [10] A.S. Rad, A. Mirabi, S. Ahmadizadeh, *Kuwait J. Sci.*, **46**, 2019, 49.
- [11] A. Mirabi, A.S. Rad, F. Divsalar, H. Karimi-Maleh, *Arabian J. Sci. Eng.*, **43**, 2018, 3547.
- [12] M. Mirzaie, A. Rashidi, H.A. Tayebi, M.E. Yazdanshenas, *J. Chem. Eng. Data*, **62**, 2017, 1365.
- [13] V. Rizzi, J. Gubitosa, P. Fini, S. Nuzzo, P. Cosma, *SM&T*, **26**, 2020, 231.
- [14] F. Bahalkeh, M.H. Juybari, R.Z. Mehrabian, M. Ebadi, *Int. J. Biol. Macromol.*, **164**, 2020, 818.
- [15] I. Akbartabar, M.E. Yazdanshenas, H.A. Tayebi, N. Nasirizadeh, *Phys. Chem. Res.*, **5**, 2017, 659.
- [16] Z. Khanjari, A. Mirabi, A.S. Rad, M. Moradian, *Desalination and Water Treatment*, **130**, 2018, 172.
- [17] H.A. Tayebi, Z. Dalirandeh, A.S. Rad, A. Mirabi, E. Binaeian, *Desalination and Water Treatment*, vol, 2016, 1.
- [18] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2015, 583.
- [19] I. Akbartabar, M.E. Yazdanshenas, H.A. Tayebi, *Iranian Journal of Health Sciences*, **5**, 2017, 17.
- [20] M. Shafiabadi, A. Dashti, H. Tayebi, *Synthetic Metals*, **212**, 2016, 154.
- [۲۱] خدیجه آقاچانی، حبیب‌اله طیبی، "تهیه نانوکامپوزیت پلی پیرول/نانوسیلیکا جهت حذف رنگزای اسیدی آبی ۶۲ از محیط‌های آبی: مدل‌سازی با استفاده از سیستم استنباط فازی-عصبی تطبیقی"، مجله علمی-پژوهشی نانومواد، شماره ۲۸، ۱۳۹۵، ۲۴۲-۲۲۹.
- [22] R. Ansari, Z. Mosayebzadeh, *J. Iran. Chem. Soc.*, **7**, 2010, 339.
- [23] M. Shabandokht, E. Binaeianb, H.A. Tayebi, *Desalination and Water Treatment*, **15**, 2016, 1.
- [24] X. Peng, D. Huang, T. Odoom-Wubah, D. Fu, J. Huang, Q. Qin, *Journal of Colloid and Interface Science*, **430**, 2014, 272.
- [25] H.K. Moghaddam, M. Pakizeh, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **21**, 2015, 221.
- [26] D. Sushanta, M. Arjun, P. Kriveshini, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2**, 2014, 963.
- [۲۷] حبیب‌اله طیبی، طاهره نوایی دیوا، "مطالعه جذب سطحی یون مس (II) از محلول‌های آبی با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح سطح شده"، مجله علمی-پژوهشی نانومواد، شماره ۳۵، ۱۳۹۷، ۱۹۹-۱۸۹.
- [1] A.M.J. Alshamri, A.M. Aljeboree, M.B. Alqaragully, A.F. Alkaim, *Caspian Journal of Environmental Sciences*, **19**, 2021, 513.
- [2] Y. Gan, N. Tian, X. Tian, L. Ma, W. Wang, C. Yang, Z. Zhou, Y. Wang, *J. Porous Mater*, **22**, 2015, 147.