

مطالعه سینتیکی و ایزوترم جذب سطحی رنگ راکتیو آبی ۳۹ بر روی نانو هیدروکسید روی کلراید

نوع مقاله: علمی پژوهشی

آرزو قادر^{۱*}، پروین غربانی^۲^۱ استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، واحد آیت الله آملی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، ایران^۲ دانشیار، دانشکده شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

* arezoo.ghadi@gmail.com

چکیده:

هیدروکسید روی کلراید نانو ساختار با استفاده از یک روش ساده با فرایند سونو شیمیابی در دمای پایین سنتر شد. مورفولوژی و کریستالینه محصولات با استفاده از TEM، XRD و FESEM بررسی شد. اثر متغیرهای مستقل از جمله زمان تماس، pH، غلظت جاذب و غلظت رنگرا بر عملکرد پاسخ با روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی ترکیب مرکزی CCD مورد ارزیابی قرار گرفت. از آنالیز واریانس با عنوان ANOVA برای آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد. بررسی مدل‌های ایزوترمی و سینتیکی نشان داد که داده‌های تجربی با مدل ایزوترم جذب سطحی تمکین و سینتیک شبه مرتبه دوم هم خوانی دارد. در شرایط بهینه، نانو ساختار هیدروکسید روی کلراید پتانسیل موثری در حذف رنگرا راکتیو آبی ۳۹ نشان داد.

اطلاعات مقاله:

دريافت: ۱۸ دی ۱۳۹۸

پذيرش: ۱۴ تير ۱۳۹۹

كلید واژه:

رنگ راکتیو آبی ۳۹؛ نانو ذرات

هیدروکسید روی کلراید؛ ایزوترم؛

روش سطح پاسخ.

مواد رنگزای آلی به علت استفاده‌ی وسیع و گسترده، توانایی در تشکیل آمین‌های آروماتیک سمی و سرعت پایین حذف توسط روش‌های هوایی، از نظر زیست محیطی بسیار حائز اهمیت هستند [۴]. در صورتی که پساب‌های رنگی بدون تصفیه به محیط زیست تخلیه شوند می‌توانند اکوسیستم آبی را بطور نامطلوبی تحت تأثیر قرار دهند. وجود مواد رنگی در آب به علت کاهش نفوذ نور به درون آب، فوتوستتر گیاهان را کاهش داده و به علت سمی بودن باعث مرگ و میر موجودات آبزی می‌شود [۵]. در

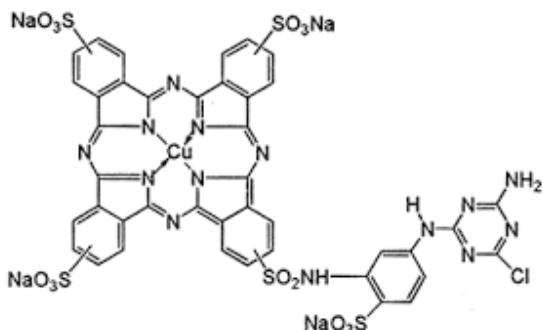
صنایع رنگزی و نساجی یکی از مصرف کنندگان آب به شمار می‌روند و مقدار قابل توجهی پساب نیز در مراحل مختلف فرآیند، در این صنایع تولید می‌شود [۱-۲]. در این صنایع به علت تنوع روش‌های تولید، پساب‌های مختلفی که از نظر کیفیت تفاوت زیادی با یکدیگر دارند تولید می‌گردند. پساب اغلب واحدهای رنگزی و نساجی حاوی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی و سمی هستند [۳].

۱- مقدمه



طراحی آزمایش‌ها به روش سطح (RSM) مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری است که در بهینه‌سازی فرآیندهایی به کار می‌رود که پاسخ موردنظر توسط تعدادی از متغیرها تحت تأثیر قرار دارد. با کمک این طرح آماری، تعداد آزمایش‌ها کاهش یافته و کلیه ضرایب مدل رگرسیون درجه دوم و اثر متقابل فاکتورها قابل برآورد هستند. روش رویه پاسخ کمکی مضاعف برای یافتن حالت بهینه‌ی فاکتورها می‌باشد و نشان دهنده چگونگی تأثیر فاکتورها بر نتایج آزمایش‌هاست. در این روش پاسخ به صورت یک رویه‌ی یکپارچه ارائه می‌شود و از یک چند جمله‌ای درجه اول یا دوم برای مدل کردن پاسخ استفاده می‌گردد. دو روش متداول مجموعه طراحی آزمایش‌ها در RSM روش CCD و BBD هستند [۱۷].

هدف اصلی این مقاله سنتز نانو ذرات هیدروکسید روی کلراید (NHZC) به روش التراسونیک واستفاده از آن برای حذف رنگ راکتیو آبی ۳۹ (RB39) (شکل ۱) از محلول های آبی است. در این مطالعه از روش رویه سطح پاسخ چهت مطالعه اثر پارامترهای کلیدی مثل دوز جاذب، غلظت رنگزا RB39، زمان و pH در حذف رنگ RB39 با استفاده از NHZC سنتز شده استفاده شده است.



شکل ۱- ساختار رنگزا راکتیو آبی ۳۹

حدود ۶۰-۶۵٪ مواد رنگزای تولیدی در جهان شامل مواد رنگزای آزو و ۸-۱۰٪ آنها شامل مواد رنگزای تریاکریل متان می‌باشد [۶-۷]. مواد رنگزای آزو به دلیل داشتن ساختمان آروماتیکی در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و نیز می‌توانند اکسیژن محلول در آب را کاهش داده و موجب فعالیت باکتری‌های بی‌هوایی گردند [۸]. رنگ راکتیو سیاه ۳۹ جزء گروه رنگزای سنتزی بوده و دارای یک گروه آزو می‌باشد و به دلیل وجود حلقه‌های بنزنی در ساختار آن موجب سمی بودن و ماندگاری آن در محیط می‌باشد که در صورت عدم تصفیه باعث صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست می‌شود.

نانو ذرات یکی از عناصر پایه علم نانو است که به علت کاربردهای فراوان آن در علوم مختلف مورد توجه قرار گرفته است. از جمله نانو ذرات می‌توان به نمک‌های هیدروکسیل فلزات اشاره کرد. نمک‌های هیدروکسیل فلزات ساختار لایه‌ای داشته و به عنوان مبادله کننده یونی، کاتالیزور، بیوسنسور و جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹]. آنها معمولاً دارای ساختار لایه‌ای هستند که مرکز آنها با کاتیون‌های فلزی دیوالانت پر شده و سطح آنها از گروه‌های هیدروکسیل تشکیل شده‌اند [۱۰]. در برخی موارد هیدروکسیل‌ها با اینون‌های کوچکی مثل Cl-, NO3-, CH3COO- و گاهی با مولکول آب جانشین می‌شوند که در حالت اخیر چون یک بار اضافی در لایه می‌ماند نیاز به پایدار سازی آنها هست [۱۱]. روش‌های مختلفی برای سنتز MHS وجود دارد که از جمله می‌توان به روش‌های ترسیب [۱۲-۱۴] و هیدروترمال [۱۵-۱۶] اشاره کرد.



۳-۲- آزمایشات جذب سطحی

ازمایشات جذب سطحی RB39 بر روی NHZC در یک سیستم ناپیوسته به صورت زیر انجام گرفت: پس از تهیه محلول RB39 با غلظت‌های متفاوت (50 mg/L , 40 , 30 , 20 , 10), محلول را داخل ارلن مایر ریخته و pH محلول (2 , 4 , 6 , 8 , 10) تنظیم شد. سپس بر روی محلول، جاذب محلول در مدت زمان‌های مشخص (5 min , 10 , 20 , 30 , 40 g/50ml) اضافه شده و هم زده شد. پس از اتمام زمان مشخص، عملیات همزدن متوقف و پس از سانترفیوژ، میزان جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis ثبت شد. درصد حذف و ظرفیت جذب در لحظه تعادل و در هر لحظه به ترتیب با استفاده از معادله‌های 1 محاسبه شدند [۱۸].

$$\% \text{ Removal} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

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

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

۴-۲- طراحی آزمایش

در این تحقیق اثر 4 فاکتور مقدار جاذب ، غلظت RB39 pH و زمان در 5 سطح (جدول 1) بر روی درصد حذف Central RB39 بررسی شده که نوع طراحی بصورت Composite Disign بود. رنج این 4 متغیر در 5 سطح به نرمافزار داده شده و 30 آزمایش برای تعیین مقادیر بهینه این متغیرها در جذب سطحی پیشنهاد شد (جدول 2). از نرم افزار دیزاین اکسپرت ورژن 7 برای طراحی آزمایش استفاده شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

هگزامتیلن تترا آمین، نیترات روی، اتانول 99% ، سدیم هیدروکسید و هیدروکلریدریک اسید 37% از شرکت سازنده مرک آلمان تهیه شدند. رنگزا راکتیو آبی 39 از شرکت بویا خساز ایران خریداری شد.

۲-۲- تهیه نانو ذرات هیدروکسید روی کلراید

سترن نانو NHZC به این صورت انجام شد که ابتدا g $36/65$ از نیترات روی و g $29/35$ از هگزامتیلن تترا آمین هر کدام بطور مجزا در بالن 250 ml به حجم رسانده شدند. هر دو محلول در بشر 1 لیتری ریخته شده و بر روی همزن قرار داده و به مدت نیم ساعت به شدت هم زده شدند. سپس محلول به مدت 90 دقیقه در زیر دستگاه اولتراسونیک در شرایط 500 W و 20 kHz داده شده و در حین این آزمایش دمای محلول در 25°C نگه داده شد. رسوب سفید بدست آمده صاف شده و به مدت 12 ساعت در دسیکاتور قرار داده شد تا خشک شود. در مرحله بعدی، 15 گرم NaOH برداشته و در بالن 250 ml به حجم رسانده شد. محلول بدست آمده را در بشر 500 ml بروی همزن قرار داده شد. از طرف دیگر رسوب سفید خشک شده با مقداری اتانول مخلوط و محلول سوسپانسیون ایجاد شد. محلول سوسپانسیون از بورت قطره قطره به محلول NaOH که در روی همزن در حال هم خوردن بود اضافه شد. محلول به مدت 24 ساعت بروی همزن مخلوط شد. بعد از این مدت محلول صاف شده و رسوب حاصل به مدت 12 ساعت در دسیکاتور قرار داده شد.



جدول ۱- فاکتورها و سطوح مختلف طراحی آزمایشات

فاکتور	سطح				
	+α	+1	0	-1	-α
A : (mg/L)	۵۰	۴۰	۳۰	۲۰	۱۰
C : (g/50 mL)	۰/۰۵	۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۱
B:pH	۱۰	۸	۶	۴	۲
D : (min.)	۱۰۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰

معادله درجه دوم زیر برای فیت پاسخ‌ها در مقابل متغیرهای مستقل بکار رفت:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1, i \neq j}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

کیفیت مدل بکار رفته با استفاده از ضریب تعیین (R^2) ارزیابی شده و از نرم‌افزار طراحی آزمایش برای ارزیابی رگرسیون و آنالیزهای گرافیکی نتایج بدست آمده استفاده شد [۱۹].

۵-۲- آنالیز

از دستگاه‌های اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل DR-5000، دستگاه HACH-V15 ساخت کارخانه HACH-آمریکا، دستگاه اولتراسونیک UP400S ساخت کشور آلمان، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Trenai شرکت FEI، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روشی (FESEM) مدل ZEISS و دستگاه XRD ساخت شرکت Panalytical، سیگما ساخت شرکت Pert Pro x' مدل مواد ساخت شرکت Shimadzu استفاده شد.

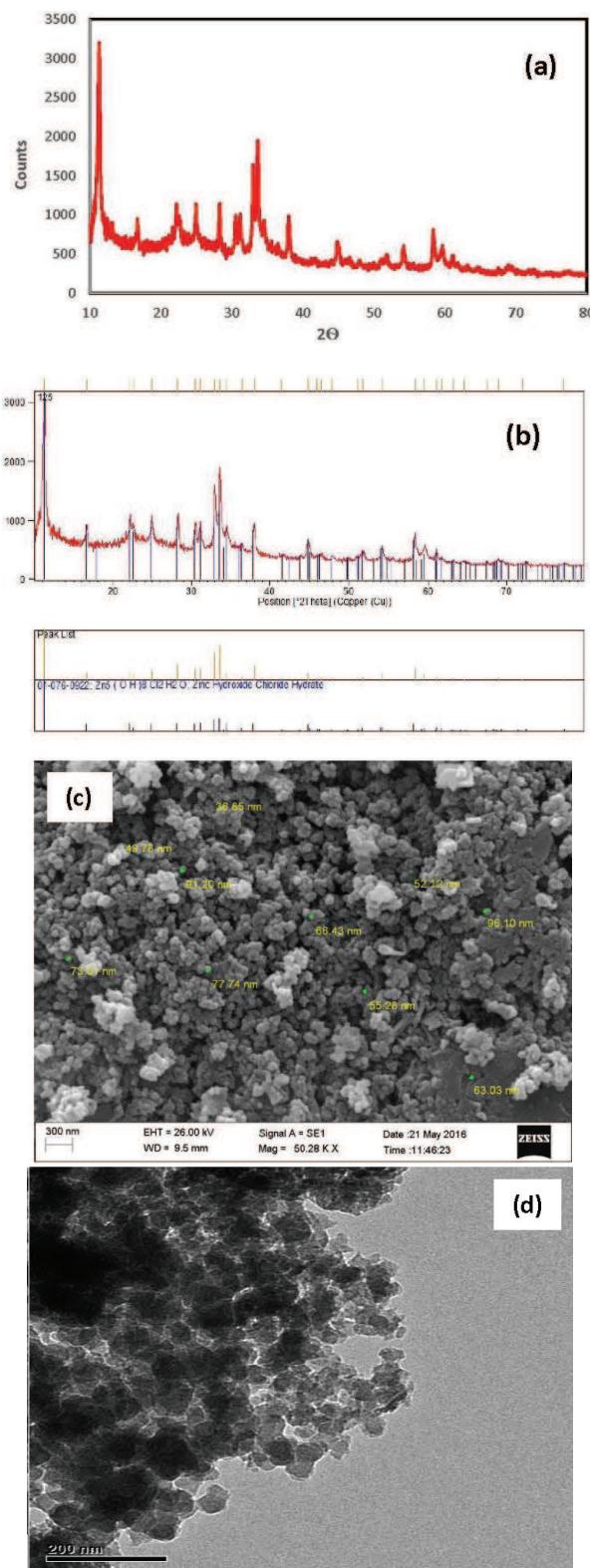
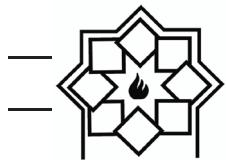
۳- بحث

۱-۳- شناسایی هیدروکسید روی کلراید سنتز شده

شکل ۲a الگوی XRD NHZC سنتز شده را به روش التراسونیک نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که همه خطوط در zinc hydroxide chloride XRD مطابق با hydrate (Simmonkoleite, JCPDS 01-076-0922) بوده و ذرات بدست آمده در سیستم Rhombohederal تبلور یافته‌اند [۲۰]. در شکل ۲b، الگوی پراش اشعه ایکس استاندارد هیدروکسید روی کلراید با نمونه سنتز شده مقایسه شده است که تایید کننده سنتز نانو ذرات هیدروکسید روی کلراید است. برای تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات NHZC سنتز شده، تصویر FESEM گرفته شد (شکل ۲b). مطابق شکل ذرات $Zn(OH)_8Cl_2H_2O$ سنتز شده به صورت همگن و کروی سنتز شده‌اند و متوسط سایز ذرات با بزرگنمایی ۳۰۰ nm در حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد. نتایج حاصل از تست TEM ذرات NHZC سنتز شده در شکل ۲c آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود ذرات بدست آمده همگنی کروی و همگن بوده و در مقیاس نانو می‌باشند.

۲-۳- روش رویه پاسخ

بر اساس طراحی CCD با ۴ فاکتور در ۵ سطح، ۳۰ آزمایش ارائه شد که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۲ - TEM (c) FESEM (b) XRD (a,b) نانو ذرات هیدروکسید روی کلراید سنتز شده



جدول ۲- طراحی آزمایش و نتایج تجربی و پیش بینی شده آن.

شماره آزمایش	متغیر مستقل	D (min)	C	B (g/50 mL)	(A (mg L ⁻¹))	درصد تخریب	تجربی	تئوری
۱	۲۰	۰/۰۲	۴	۴۰	۵۹/۸۳	۵۹/۸۷	۵۹/۸۳	
۲	۴۰	۰/۰۲	۴	۳۰	۴۰/۸۵	۴۰/۰۰	۴۰/۸۵	
۳	۲۰	۰/۰۲	۸	۴۰	۵۰/۴۶	۴۹/۹	۵۰/۴۶	
۴	۴۰	۰/۰۲	۸	۴۰	۳۲/۳۵	۳۲/۷	۳۲/۳۵	
۵	۴۰	۰/۰۴	۴	۴۰	۵۴/۷۴	۵۳/۹	۵۴/۷۴	
۶	۲۰	۰/۰۴	۴	۴۰	۳۷/۵۰	۳۷/۸۷	۳۷/۵۰	
۷	۴۰	۰/۰۴	۸	۴۰	۴۵/۸۶	۴۶/۰	۴۵/۸۶	
۸	۲۰	۰/۰۴	۸	۴۰	۲۸/۳۲	۲۷/۹۸	۲۸/۳۲	
۹	۴۰	۰/۰۲	۴	۸۰	۶۲/۷۶	۶۲/۹	۶۲/۷۶	
۱۰	۲۰	۰/۰۲	۴	۸۰	۴۵/۴۲	۴۴/۹	۴۵/۴۲	
۱۱	۴۰	۰/۰۲	۸	۸۰	۵۴/۳۳	۵۴/۰	۵۴/۳۳	
۱۲	۲۰	۰/۰۲	۸	۸۰	۳۶/۷۰	۳۶/۹	۳۶/۷۰	
۱۳	۴۰	۰/۰۴	۴	۸۰	۵۷/۵۰	۵۶/۹۸	۵۷/۵۰	
۱۴	۲۰	۰/۰۴	۴	۸۰	۴۰/۷۴	۴۰/۸۷	۴۰/۷۴	
۱۵	۴۰	۰/۰۴	۸	۸۰	۴۹/۵۷	۵۰/۹	۴۹/۵۷	
۱۶	۴۰	۰/۰۴	۸	۴۰	۲۸/۳۲	۲۸/۱	۲۸/۳۲	
۱۷	۱۰	۰/۰۳	۶	۶۰	۶۳/۲۵	۶۳/۷	۶۳/۲۵	
۱۸	۵۰	۰/۰۲	۶	۶۰	۳۵/۷۳	۳۵/۸۷	۳۵/۷۳	
۱۹	۳۰	۰/۰۳	۲	۶۰	۵۵/۱۴	۵۵/۸۷	۵۵/۱۴	
۲۰	۳۰	۰/۰۳	۱۰	۶۰	۳۷/۵۴	۳۷/۴	۳۷/۵۴	
۲۱	۳۰	۰/۰۱	۶	۶۰	۵۰/۱۶	۵۰/۸۷	۵۰/۱۶	
۲۲	۳۰	۰/۰۵	۶	۶۰	۴۱/۳۸	۴۱/۴۵	۴۱/۳۸	
۲۳	۳۰	۰/۰۳	۶	۲۰	۴۰/۹۲	۴۱/۷۶	۴۰/۹۲	
۲۴	۳۰	۰/۰۳	۶	۵۰	۴۴/۵۱	۴۴/۸۷	۴۴/۵۱	
۲۵	۳۰	۰/۰۳	۶	۶۰	۴۵/۴۶	۴۵/۹۸	۴۵/۴۶	
۲۶	۳۰	۰/۰۳	۶	۶۰	۴۵/۴۶	۴۵/۸۷	۴۵/۴۶	
۲۷	۳۰	۰/۰۳	۶	۶۰	۴۵/۴۶	۴۵/۸۷	۴۵/۴۶	
۲۸	۳۰	۰/۰۳	۶	۶۰	۴۵/۴۶	۴۴/۹	۴۵/۴۶	
۲۹	۳۰	۰/۰۳	۶	۶۰	۴۵/۴۶	۴۴/۹۸	۴۵/۴۶	
۳۰	۳۰	۰/۰۳	۶	۶۰	۴۵/۴۶	۴۴/۸۷	۴۵/۴۶	



جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس (ANOVA)

منبع	مجموع درجه میانگین	مقدار F	مقدار p	مربعات آزادی	مربعات
<0/0001	۴۱۵/۵۳	۱۷۳/۸۱	۱۴	۲۴۳۳/۳۵	مدل
<0/0001	۶۸/۳۸	۲۸/۶۰	۱	۲۸/۶۰	A
<0/0001	۷۲/۸۲	۳۰/۴۶	۱	۳۰/۴۶	B
0/0005	۱۹/۴۷	۸/۱۴	۱	۸/۱۴	C
0/0017	۱۴/۵۴	۶/۰۸	۱	۶/۰۸	D
0/6706	0/۱۹	۰/۰۷۹	۱	۰/۰۷۹	AB
0/3204	1/۰۶	0/۴۴	۱	0/۴۴	AC
0/4974	0/۴۸	0/۲۰	۱	0/۲۰	AD
0/4778	0/۵۳	0/۲۲	۱	0/۲۲	BC
0/1840	1/۹۴	0/۸۱	۱	0/۸۱	BD
0/8065	0/۰۶۲	0/۰۲۶	۱	0/۰۲۶	CD
0/5828	0/۳۲	0/۱۳	۱	0/۱۳	A^2
0/0970	۳/۱۳	1/۳۱	۱	1/۳۱	B^2
0/1985	1/۸۱	0/۷۶	۱	0/۷۶	C^2
0/1565	2/۲۲	0/۹۳	۱	0/۹۳	D^2
		0/۴۲	۱۵	۲۷/۶	باقیمانده
0/1838	2/۱۴	0/۵۳	۹	۴/۷۸	فقدان
					برازش
$R^2 = 0/9974$		تصحیح شده			
$R^2 = 0/9950$					

۳-۳- اثر پارامترهای عملیاتی

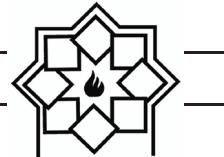
از نمودارهای سه بعدی برای بررسی نقش هر فاکتور و تاثیر متقابل آنها روی حذف RB39 استفاده شد. CCD اثر هر فاکتور مطالعه شده بر روی پاسخ مشاهده شده را توصیف می کند. از بررسی شکل نمودارهای سطح پاسخ می توان

از داده های تجربی برای محاسبه ضرایب معادله چند جمله ای درجه دوم استفاده شد و رابطه تجربی (۵) مابین پاسخ و متغیرهای مستقل بدست آمد.

$$R = +20/08-16/40*A-4/62*B-1/89*C+2/14*D-0/15*A*B+0/29*A*C+0/24*A*D+0/12*B*C+0/24*B*D-0/042*C*D+0/35*A^2+0/22*B^2+0/14*C^2-0/24*D^2 \quad (5)$$

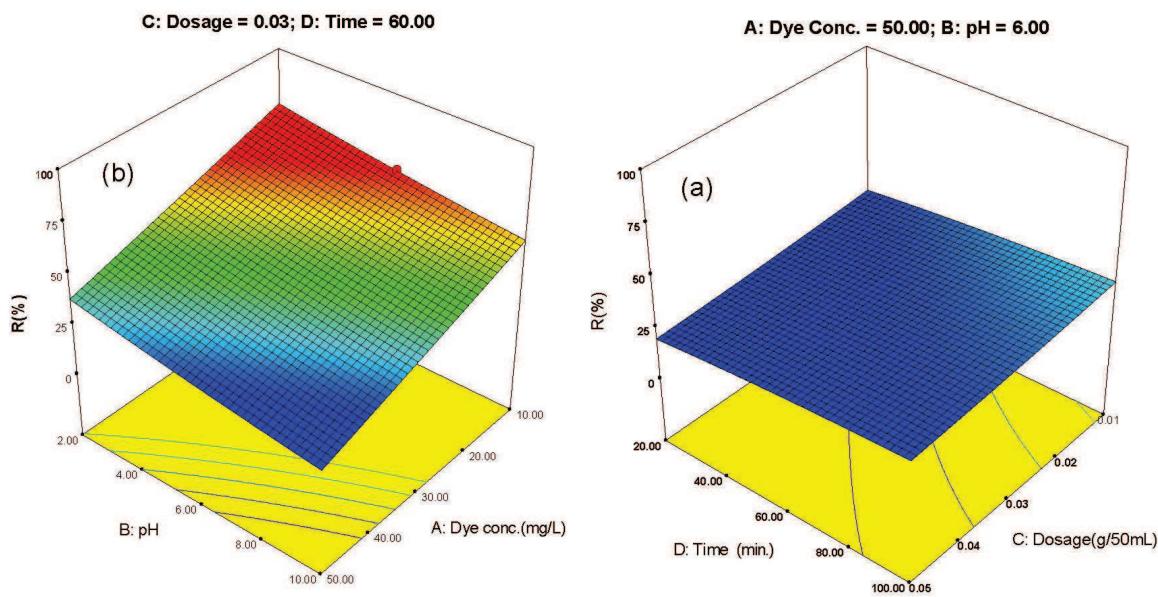
در این معادله R، درصد حذف رنگزا RB39 می باشد. ضرایب پارامترهای D,C,B,A از رگرسیون تأثیرات خطی، ضرایب اثر متقابل پارامترهای (CD,AB,BC,AC) از رگرسیون تأثیرات برهمکنش پارامترها و ضرایب A^2, B^2, C^2 و D^2 از رگرسیون تأثیرات توان ۲ بدست آمدند.

ارزیابی آماری معادله فوق با انجام F-test و آنالیز واریانس ANOVA مدل درجه دوم صورت گرفته و نتیجه آن در جدول ۳ آورده شده است. داده های ANOVA دقت این مدل درجه دوم را تایید می کند. پارامتر F معیاری از انحراف داده ها از مقدار میانگین است. بطور کلی برای مدلی که نتیجه های آزمایش را با موفقیت پیشگویی می کند، مقدار F بطور معمول بسیار بالا است و مقدار $P < 0/005$ به معنی معنی دار بودن مدل است. مقدار F برای این مدل ۴۱۵/۵۳ بود که نشان می دهد مدل بطور کامل معنی دار است. در این مدل پارامترهای خطی B, A از پارامترهای شاخص مدل هستند. از سویی مقدار پارامتر $R^2_{adj} = 0/995$ با $R^2_{Pred} = 0/9848$ در تطابق است که نشان دهنده دقت مدل است. هرچه این مقدار به ۱ نزدیک تر باشد ارتباط بهتری بین نتیجه های آزمایشگاهی و محاسبه شده وجود دارد.



خواهد بود. مطالعات الواکیل و همکارانش نیز نشان داد که با افزایش غلظت رنگ RB5، راندمان حذف کاهش می‌باید [۲۴].

یکی از پارامترهای مهم در فرایندهای جذب سطحی pH محلول است. زیرا pH محلول خصوصیات بار جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد مطابق شکل نیز با افزایش pH درصد حذف RB39 کاهش می‌باید و بیشترین درصد حذف رنگ در $pH=2$ اتفاق افتاده است. با افزایش pH محلول رنگ، سطح جاذب دارای بار منفی می‌شود. از آنجایی که RB39 یک رنگ آنیونی است لذا در pH های بالا دافعه الکترواستاتیک مابین رنگ و جاذب باعث کاهش درصد حذف رنگ خواهد شد. در واقع ماهیت آنیونی آلینده از یک سو و افزایش pH محیط از طرف دیگر باعث تجمع بارهای الکتریکی منفی روی سطح جاذب شده است، و باعث کاهش راندمان حذف RB39 می‌گردد [۱۹].



شکل ۳- نمودارهای سه بعدی اثر متقابل (a) مقدار جاذب و زمان، (b) غلظت رنگزا و pH

تشخیص داد که رابطه بین پارامترها معنی دار است یا خیر. شکل ۳ اثرات متقابل مابین چهار متغیر مستقل ذکر شده در جدول ۱ را روی کارایی جذب سطحی RB39 به صورت نمودارهای سطح سه بعدی نشان می‌دهد. این نمودارها به صورت تابعی از دو فاکتور رسم شده‌اند در حالیکه دو فاکتور دیگر ثابت نگه داشته شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود جذب سطحی رنگ RB39 به طور چشمگیری تحت تاثیر غلظت رنگ و pH است که به خوبی با نتایج بدست آمده هم خوانی دارد (جدول ۳، $p<0.0001$). مطابق شکل، با افزایش غلظت RB39 درصد حذف آن کاهش می‌باید. دلیل این امر آن است که جاذب‌ها دارای یک تعداد محلهای فعال محدودی است که در غلظت‌های بالا از رنگ اشباع شده [۲۱-۲۳] و لذا درصد حذف کاهش می‌باید. در واقع با افزایش غلظت محلول نسبت موضع خالی جاذب به مقدار رنگ کم می‌شود و بنابراین درصد کمتری از آن قابل جذب



بررسی شده و ثابت جذب رنگزا RB39 بر روی NHZC برای هر ایزوترم در جدول ۴ ارائه شد. نتایج نشان داد جذب RB39 بر روی NHZC با مدل تمکین هم خوانی بیشتری دارد. مدل تمکین فرض می کند که گرمای جذب همه مولکول ها در لایه بطور خطی با پوشش کاهش می باید [۳۰].

۶-۳- بررسی سینتیک جذب سطحی NHZC بر روی RB39

برای بررسی سرعت و سازوکار جذب سطحی RB39 بر روی NHZC از مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول^۱ [۳۱]، شبه مرتبه دوم^۲ [۳۲]، و نفوذ درون ذرهای^۳ [۳۳] استفاده شده است. معادلات و ثابت های مربوط به هر مدل سینتیکی در جدول ۵ نشان داده شده است. با توجه مقدار بالای R^2 و هم خوانی مقادیر q_t تجربی و محاسبه شده، جذب سطحی RB39 بر روی NHZC از مدل شبه مرتبه دوم تعیت می کند. برای بررسی سازوکار واکنش از مدل نفوذ درون ذرهای استفاده شد که بر پایه تئوری Weber-Morris بنا نهاده شده و نمودار q_t بر حسب $t^{1/2}$ رسم شده و مقدار C از عرض نشان می دهد که فرایند جذب فقط با نفوذ درون ذرهای کنترل می شود. چون مقدار در این فرایند غیر صفر شده بنابراین فرایند جذب علاوه بر مکانسیم درون ذرهای از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم هم تعیت می کند. از روی مقادیر C در مورد ضخامت لایه دوگانه نیز می توان نظر داد که هر چه مقدار C بزرگتر باشد اثر لایه دوگانه نیز بیشتر می شود [۳۴].

¹ pseudo-first order model

² pseudo-second order model

³ intra particle diffusion

مطابق شکل، با افزایش زمان تماس نیز به علت افزایش برخورد جاذب با جذب شونده درصد حذف، بطور جزیی افزایش می باید. طبق مطالعات قبلی هر چه زمان تابش افزایش یابد، رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید شده و این رادیکال های هیدروکسیل فرصت کافی برای تجزیه ملکول های RB39 را خواهند داشت [۲۵].

همچنین با افزایش دوز جاذب نیز درصد حذف به طور جزیی کاهش می باید. دلیل این موضوع می تواند هم پوشانی ذرات جاذب و به عبارتی کلوخه شدن جاذب و در نتیجه کاهش سطح موثر برای جاذب برای جذب RB39 باشد [۲۶].

۴-۳- شرایط بهینه

هدف نهایی روش رویه پاسخ، یافتن شرایط عملیاتی بهینه برای فرایند است. در این تحقیق هدف از بهینه سازی رسیدن به ماکریتم درصد حذف رنگ می باشد. نتایج تجربی و پیش بینی شده حذف رنگ RB39 در شرایط بهینه زیر به ترتیب منجر به حذف ۵۶٪/۲۱ و ۵۱٪/۲۵ از رنگ شد:

مقدار $0.2\text{g}/50\text{mL}$; $t=45/27\text{min}$; $\text{pH}=6/21$ =جاذب 32mg/L ; غاظت رنگزا

بنابراین نتایج تجربی با نتایج پیش بینی شده بوسیله مدل با خطای نسبی کمی (۱۵٪) در توافق خوبی است. این نشان می دهد که مدل به نحو موثری می تواند برای پیش بینی درصد حذف رنگ های آنیونی تحت شرایط آزمایشگاهی بکار رود.

۵-۳- ایزوترم های جذب سطحی

معادلات جذب تعادلی معمولاً برای درک سازوکار متقابل جذب-واجدب بکار می روند. در این کار نتایج جذب تعادلی با مدل های ایزوترم لانگمویر [۲۷]، فرونولیچ [۲۸] و تمکین [۲۹]



جدول ۴- پارامترهای ایزووترم جذب سطحی رنگ RB39 بر روی NHZC

تمکین	فرونديچ			لانگموير			ایزووترم	
$q_e = B_1 \ln C_e + B_2 \ln K_T$	$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$			$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$			معادله	
q_e vs. $\ln C_e$		$\ln q_e$ vs. $\ln C_e$				$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$		نمودار
R^2	K_T	B_1	R^2	K_F	$\frac{1}{n}$	R^2	K_L	q_m
-	L/mg	J/mol	-	L/mg	-	-	L/mg	mg/g
۰/۹۹۷	۲۸/۱۵	۱۰/۸۴	۰/۹۷۶	۳/۵۴	۰/۴۵	۰/۸۹۸	۱/۸۸	۲۳/۴۰
								کمیت

جدول ۵- پارامترهای سینتیکی برای جذب سطحی رنگ RB39 بر روی NHZC

نفوذ بین مولکولی	شبه مرتبه دوم			شبه مرتبه اول			qe (exp)	مدل سینتیکی
$q_t = K_{diff} t^{1/2} + C$	q_t			$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$			--	معادله
q_t vs. $t^{1/2}$		$\frac{t}{q_t}$ vs. t			$\ln(q_e - q_t)$ vs. t		--	نمودار
R^2	C	K_{diff}	R^2	k_1	$q_e(\text{calc})$	R^2	$q_e(\text{calc})$	k_1
-	mg/g	$mg/g \cdot min^{-1/2}$		$g/(mg \cdot min)$	mg/g	--	mg/g	$1/min$
۰/۸۲۹	۱۶/۳۶۵	۴/۵۳	۰/۹۹۳	۰/۰۸۲۲	۳۲/۱۴	۰/۹۸۶	۲۹/۵۸	۱/۰۲
								مقدار

طبق نتایج، مدل پیشنهادی صحیح و مناسب بود. در شرایط بهینه درصد حذف رنگ RB39 در حدود ۵۶/۲۱٪ بدست آمد که با نتایج پیش‌بینی شده درصد حذف رنگ RB39 ۵۱/۲۵٪ مطابق خوبی داشت. مدل تمکین نیز ضریب تصحیح بهتری در مقایسه با سایر مدل‌ها نشان داد. علاوه بر این، مطالعات سینتیکی نشان داد که جذب رنگ RB39 بر روی جاذب با معادله شبیه درجه دوم هم خوانی بهتری دارد. شبیه سازی فرایند با RSM نشان داد که حذف رنگ RB39 بر روی

۴- نتیجه‌گیری

با استفاده از نانو Zinc Hydroxide Chloride سنتز شده به روش التراسونیک میزان حذف رنگ RB39 با روش RSM مطالعه شد. بعد از طراحی آزمایش با استفاده از CCD، شرایط بهینه برای جذب رنگ RB39 بر روی Dye Conc.:32 mg/L; pH=6.21; Dosage= جاذب (0.02 g/50mL; Time=45.27 min.

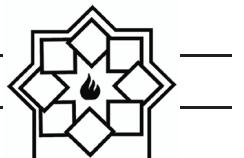


- electrochemical methods: A general review", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 87, pp. 105-145, 2009.
- [8] D. W. Rangnekar, P. V. Tagdiwala, "Synthesis of azo dyes from 6-amino-2-methoxy- quinoxaline and their use as disperse dyes for polyester fibres", Dyes and Pigments, Vol. 8, pp. 151-156, 1987.
- [9] A. Moezzi, M. Cortie, A. McDonagh, "Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide", Dalton Transactions, Vol. 45(17), pp. 7385-7390, 2016.
- [10] Z. P. Xu, G. O. Lu, "Layered double hydroxide nanomaterials as potential cellular drug delivery agents", Pure and Applied Chemistry, Vol. 78, pp. 1771-1779, 2006.
- [11] G. Guadalupe, C. Arizaga, "Intercalation studies of zinc hydroxide chloride: Ammonia and amino acids", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 185, pp. 150-155, 2012.
- [12] D. Lea, B. B. Malha, P. Richard, C. Joeel, L. Philippe, C. Laurent, L. Fabrice, T. G. Christine, P. Bruno, "Self-Assembly and Characterization of Layered Double Hydroxide/DNA Hybrids", Nano Letters, Vol. 6, pp. 199-204, 2006.
- [13] J. A.; Gursky, S. D.; Blough, C.; Luna, C.; Gomez, A. N.; Luevano, E. J. Gardner, "Particle-Particle Interactions between Layered Double Hydroxide Nanoparticles", Journal of the American Chemical Society, Vol. 128, pp. 8376-8377, 2006.
- [14] S. Vial, C. Forano, D. Shan, C. Mousty, H. Barhoumi, Martelet, C. N. Jaffrezic, "Nanohybrid-layered double hydroxides/urease materials: Synthesis and application to urea biosensors", Materials Science and Engineering C, Vol. 26, pp. 387-393, 2006.
- [15] J. Y. Miao, M. Xue, H. S. Itoh, Q. Feng, "Hydrothermal synthesis of layered hydroxide zinc benzoate compounds and their exfoliation reactions", Journal of Materials Chemistry, Vol. 16, pp. 474-480, 2006.

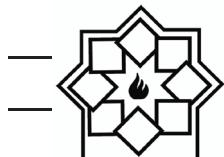
NHZC وابسته به غلظت، pH و زمان می باشد و این مدل به خوبی فرایند را شبیه سازی کرده است.

مراجع

- [1] V. S. Vishnu, G. George, V. Divya, M. L. P. Reddy, "Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ yellow pigments: Applications in coloring of plastics", Dyes and Pigments, Vol. 82, pp. 53-57, 2009.
- [2] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, Q. Xu, "Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis", Chemical Engineering Journal, Vol. 259, pp. 53-61, 2015.
- [3] M. Shirpour, M.A. Faghihi Sani, A. Mirhabibi, "Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite YAlO_3 structure", Ceramics International, Vol. 33, pp. 1427-1433, 2007.
- [4] S. Scalese, I. Nicotera, D. D'Angelo, S. Filice, S. Libertino, C. Simari, K. Dimos, V. Privitera, "Cationic and anionic azo-dye removal from water by sulfonated graphene oxide nanosheets in Nafion membranes", New Journal of Chemistry, Vol. 40, pp. 3654-3663, 2016.
- [5] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, G. M. Walker, "Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon", Dyes and Pigments Vol. 77, pp. 16-23, 2008.
- [6] A. Matilainen, M. Sillanp, "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes: review", Chemosphere Vol. 80, pp. 351-365, 2010.
- [7] C. A. Martinez-Huitl, E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by



- review", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 87, pp. 105-145, 2009.
- [24] K.Z. Elwakeel, "Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins", Journal of Hazardous Materials, Vol. 167, pp. 383–392, 2009.
- [25] S. Chowdhury, R. Mishra, P. Saha, P. Kushwaha, "Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk", Desalination, Vol. 265, pp. 159-168, 2011.
- [26] H. Nourmoradi, M. Nikaeen, M. Khiadani, "Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study", Chemical Engineering Journal, Vol. 191, pp. 341-348, 2012.
- [27] A. Shamsizadeh, M. Ghaedi, A. Ansari, S. Azizian, M. K. Purkait, "Tin oxide nanoparticle loaded on activated carbon as new adsorbent for efficient removal of malachite green-oxalate: non-linear kinetics and isotherm study", Journal of Molecular Liquids, Vol. 195, pp.212–218, 2014.
- [28] K. Porkodi, K. Vasanth Kumar, "Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems", Journal of Hazardous Materials, Vol. 143, pp. 311–327, 2007.
- [29] I. Kuncek, S. Sener, "Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions", Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 17, pp. 250–257, 2010.
- [30] B. Kayranli, "Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study", Chemical Engineering Journal, Vol. 173 pp. 782–791, 2011.
- [16] Z. P. Xu, G. Q. Lu, "Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al₂O₃: LDH Formation Mechanism", Chemistry of Materials, Vol. 17, pp. 1055-1062, 2005.
- [17] N. Khoshnamvand, F.K. Mostafapour, A. Mohammadi, M. Faraji, "Response surface methodology (RSM) modeling to improve removal of ciprofloxacin from aqueous solutions in photocatalytic process using copper oxide nanoparticles (CuO/UV)", AMB Express. Vol.8(1), pp. 48-56, 2018.
- [18] X. Liu, F. Wang, S. Bai, "Kinetics and equilibrium adsorption study of p-nitrophenol onto activated carbon derived from walnut peel", Water Science and Technology Vol. 72, pp.2229-2235, 2015.
- [19] S. Gasemloo, M. Khosravi, M.R. Sohrabi, S. Dastmalchi, P. Gharbani, "Response surface methodology (RSM) modeling to improve removal of Cr (VI) ions from tannery wastewater using sulfated carboxymethyl cellulose nanofilter", Journal of Cleaner Production, Vol. 20, pp.736-742, 2019.
- [20] W. Zhang, K. Yanagisawa, "Hydrothermal Synthesis of Zinc Hydroxide Chloride Sheets and Their Conversion to ZnO", Chemistry of Materials, Vol. 19, pp. 2329-2334, 2007.
- [21] F. Han, V. Subba, R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, "Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: review", Applied Catalysis A: General, Vol. 359, pp. 25–40, 2009.
- [22] A. Matilainen, S M. illanp, "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes: review", Chemosphere, Vol. 80 (2010) 351–365.
- [23] C. A. Martinez-Huitl, E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general



- [31] V.S. Mane, I. Deo Mall, V. Chandra Srivastava, "Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of brilliant green dye from aqueous solution by rice husk ash", Journal of Environmental Management, Vol. 84, pp. 390–400, 2007.
- [32] M. Ghaedi, E. Shojaeipour, A.M. Ghaedi, R. Sahraei, "Isotherm and kinetics study of malachite green adsorption onto copper nanowires loaded on activated carbon: artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization", Spectrochimica Acta Part A, Vol. 142, pp. 135–149, 2015.
- [33] W. J. Weber, J. C. Morris, "Intraparticle diffusion during the sorption of surfactants onto activated carbon", Journal of the Sanitary Engineering Division, Vol. 89 pp. 53–61, 1963.
- [34] B. H. Hameed, F. B. M. Daud, "Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat", Chemical Engineering Journal, Vol. 139 pp. 48–55, 2008.