



مجله علمی پژوهشی علوم و تکنولوژی نساجی

سال چهارم ، شماره اول ، پاییز و زمستان ۸۷

رسید : بهار ۸۹ ، پذیرش : پاییز ۸۹

بررسی جذب رنگزای اسیدی به کمک نانوساختار LDH

کاوه خلعت بری^۱، سعید بازگیر^{۲*}، اسماعیل جرجانی^۳، سید علی وزیری^۴، خسرو فریزاد^۵

چکیده

در این تحقیق با استفاده از فرآیند هم ترسیبی نمک های نیترات منیزیم ، نیترات آلومینیوم در محیط بافر کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم نانوساختار لایه ای دو هیدروکسیدی LDH با نسبت نمک نیترات منیزیم به نیترات آلومینیوم ۲:۱ و ۳:۱ سنتز گردید. ویژگیهای ساختاری و مورفولوژیکی LDH با استفاده از تکنیکهای XRD ، SEM ، و FTIR مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به قابلیت های موجود در نانوساختار LDH نظیر ساختار لایه لایه، مساحت سطح ویژه بالای لایه ها و بارگیری یون های مورد نظر (صرفاً آنیون) و استعداد تبادل یونی آن، از این ماده برای جذب مواد رنگزای آنیونی استفاده شد. به منظور بررسی قابلیت جذب رنگزا توسط LDH از رنگزای اسیدی آنیونیکی مونوازو استفاده شد. سینتیک جذب و همچنین رفتار تعادلی جذب مواد رنگزا مورد مطالعه قرار داده شد. نتایج نشان داد که طی این فرآیند زمان تعادلی ۷۵ دقیقه (میزان جذب ۱۹/۳۸ میلی گرم بر گرم جاذب)، pH بهینه معادل ۷/۵ و میزان بهینه جاذب ۰/۵ گرم به دست آمد که پس از تحلیل نتایج و مطابقت با مدل های سینتیکی و ایزوترمی ، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل ایزوترمی لانگمیرانتخاب گردید.

کلمات کلیدی: LDH ، نانوساختار لایه ای دو هیدروکسیدی ، رنگزای آنیونیکی اسیدی و مستقیم ، جذب سطحی

Abstract

In This study, nano structure of LDH with molar ratio 2:1 and 3:1 was synthesized using process of coprecipitation of salt magnesium nitrate, Aluminium nitrate. In buffer medium of sodium carbonat and sodium hydroxide. The properties of structure and morphological of LDH were investigated using XRD, SEM and FTIR. The results show that some properties in LDH such as layered structure, surface Area is high and loading of anion and ion exchange, make it useful for adsorption of anionic pigments. In our study, adsorption kinetic and equilibrium of adsorption monoazo anionic pigment were mentioned. Results show that at this process , equilibrium time is 75min(amount of adsorption 19.38 gr/gr adsorbent) , pH 7.5 and amount of adsorbent 0.5 gr .as well as later of conclusion with kinetic and isotherm models, pseudo second kinetic model and langmuir model is selected.

Key words: LDH, Nanostructure layered double hydroxide, co-precipitation adsorption, direct dye, acid dye.

۱. دانش آموخته و کارشناس ارشد مهندسی نساجی ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات ، تهران ، ایران.

* ۲. گروه مهندسی پلیمر ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات ، تهران ، ایران. مسئول مکاتبات: BSazgir@srbiau.ac.ir

۳. دانش آموخته و کارشناس ارشد مهندسی نساجی ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات ، تهران ، ایران.

۴. دانش آموخته و کارشناس ارشد مهندسی نساجی ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات ، تهران ، ایران.

۵. گروه مهندسی نساجی ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهر ری ، تهران ، ایران.

۱. مقدمه

لزوم توجه به محیط زیست و حفظ آن، انسان را به یافتن راهکارهای با کارایی بالا، ارزان و عملیاتی برای تصفیه پساب ها وامی دارد. امروزه در کنار روشهای شیمیایی و بیولوژیکی مورد استفاده برای تصفیه پساب، تحقیقات وسیعی در خصوص روش های تصفیه فیزیکی از جمله روشهای مبتنی بر جذب سطحی و غشائی در حال انجام می باشد، از طرفی اخیراً فرآیند جذب توسط کربن فعال مطرح شده که در مقیاس وسیعی از آن به عنوان جاذب در زمینه تصفیه آب و پساب استفاده می گردد. آنالیز پساب حاصل از صنایع نساجی نشان می دهد که این گونه پساب ها به علت دارا بودن مقدار زیاد و متنوع از مواد آلی، معدنی و فلزات سنگین جزو خطرناکترین پساب های صنعتی به حساب می آیند [۱] و سالانه هزینه زیادی برای کاهش این آلودگی ها و در نتیجه خطرات ناشی آن پرداخت می شود. با این حال تاکنون روشی با بازدهی بالا و ارزان که به تنهایی بتواند جوابگوی نیاز باشد، حاصل نشده است. در سال های اخیر از بین روش های متداول تکنیک های جذبی مورد توجه قرار گرفته اند. در این راستا LDH به عنوان جاذبی که قابلیت جذب آنیون ها را از پساب دارد نیز برای جذب رنگزاهای آنیونی استفاده شده است [۲].

بر پایه تقسیمات کانی شناسی [۳]، گروهی از کانیهای اکسیدی و هیدروکسیدی غیر سیلیکاته به ترکیبات شبیه به هیدروتالکیت (HTLC) معروف می باشد که مهمترین ویژگی این تیپ مواد، دو هیدروکسیدی بودن، مساحت بالای سطح لایه ها و لایه ای بودن ترکیب می باشد؛ هم چنین دستیابی به فرم لایه ای ماده با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص شد و هر لایه نیز مجموعه ای از چند ده لایه بوده که ضخامت هر لایه حدوداً ۱ نانومتر می باشد [۴]. علاوه بر این شکل طبیعی ماده فوق در طبیعت بسیار اندک بوده و فقط در دو کشور وجود دارد که با توجه به کاربردهای فراوان آن در بخش های زیست محیطی (تصفیه پساب صنعتی و معدنی و ...)، پزشکی، صنعت (نفت و گاز و ...)، پلیمر، کاربردهای آبی و ... در مقیاس آزمایشگاهی تولید می گردد. ذکر این نکته ضروری است که در ترکیب ماده مذکور علاوه بر دو هیدروکسید، کاتیون های دو و سه ظرفیتی و هم چنین یک و یا دو آنیون موجود می باشد که با توجه به نوع ماده تولیدی ترکیب کاتیون ها تغییر می نماید. از برخی مشخصات اختصاصی آن می توان به سیستم تبلور رومبوهدرال، رنگ سفید و سختی ۲ اشاره نمود و با انجام آنالیز پراش اشعه فرمول عمومی ترکیب به صورت $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2][X_{x/q}^{q-}.nH_2O]$ بوده که در آن $([M^{2+} - M^{3+}])$ معرف لایه ها و $[X_{x/q}^{q-}.nH_2O]$ معرف ترکیب درون لایه هاست باشد.

گزارشات ارائه شده نشان می دهد که پارامترهایی نظیر ترکیب، نسبت، میزان و نوع مواد مصرفی، درجه حرارت عمل آوری حرارتی، کلسیناسیون (و درجه حرارت آن)، pH محیط آبی می تواند در حین تولید بر مورفولوژی این ماده بسیار تاثیر گذار باشند [۵، ۶، ۷، ۸، ۹]. همچنین مطالعات انجام شده نشان می دهد که این ماده شدیداً مستعد تبادل آنیون می باشد و این موضوع باعث شده تا به عنوان یکی از گزینه های مهم برای بکارگیری در تصفیه پساب بشمار آید [۱۰].

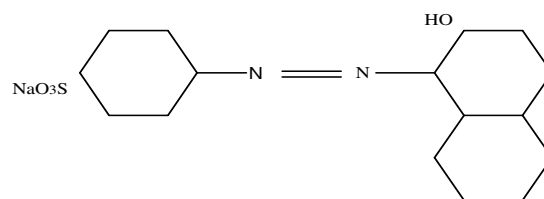
در فرآیند تبادل یونی عناصر هدف بارگیری می شوند، هم چنین با توجه به شعاع یونی و رقابت آنیونی، یون قوی تر وارد ترکیب شده و آنیون های موجود از ترکیب خارج می شوند.

متغیرهایی همچون، درجه حرارت، غلظت ماده جذب شونده، میزان جاذب مصرفی، زمان، pH در آزمایشات جذب بررسی می شوند. پارامترهای فرآیند جذب با توجه به مدل های سینتیکی و ایزوترمی قابل بررسی و تحلیل می باشد. با توجه به ضرورت حفظ محیط زیست و آسیب شناسی های زیست محیطی و به تبع آن عدم رعایت از جانب صنایع مختلف، محققین در پی یافتن روش هایی برای از بین بردن عوامل مخرب محیط زیست بوده که به سبب آن بتوانند پساب ها را نیز تصفیه نمایند. روش های مرسوم تصفیه پساب ها عبارتند از: تبادل یونی، فیلتراسیون و اسمز معکوس. به سبب پتانسیل های موجود در این نانوساختار و به جنبه نو بودن ترکیب و قابلیت های استفاده آن در تصفیه پساب صنایع به خصوص صنعت نساجی، در تحقیق حاضر از LDH به عنوان جاذب برای جذب آنیون های رنگی مضر در پساب نساجی به کار گرفته شده است.

۲. مواد و روش ها

۲.۱. مواد

برای سنتز LDH از نمکهای $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و همچنین $NaOH$ و Na_2CO_3 جهت ساخت بافر استفاده شد. مواد فوق همگی از گریدهای آزمایشگاهی ساخت شرکت مرک می باشند. برای بررسی واکنش تبادل یونی LDH سنتزی از رنگزای اسیدی مونوآزو که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ آورده شده و دارای شماره ثبتی اندیس رنگی (C.I.) ۱۵۵۱۰ می باشد نیز استفاده شد. لازم به ذکر است که حلال مورد استفاده در انجام واکنش تبادل یونی مربوط به رنگزا، آب معمولی (با pH معادل ۷/۵) می باشد. به منظور بررسی ویژگی های کانی شناسی و مورفولوژیکی از آنالیز های پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز استفاده شد و نتایج آن ها مورد مطالعه و تحلیل قرار گرفت.



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگزای اسیدی مونوآزو

۲.۲. روش ها

۲.۲.۱. تولید LDH

برای سنتز LDH ابتدا محلول نمکهای نیتрат منیزیم و نیترات آلومینیوم ساخته و تحت pH ثابت و کنترل شده توسط بافر فرآیند هم ترسیبی انجام شد. در این فرآیند پس از این که اولین قطره از محلول B (نمک کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم) به محلول A (محلول نمک نیترات منیزیم و نیترات آلومینیوم) اضافه می شود سریعاً واکنش انجام شده و ذرات ریز کلوئیدی تشکیل می شود که در اصطلاح به آن جوانه زدن گویند و در واقع نطفه اصلی نانوساختار LDH در این مرحله شکل می گیرد.

۲.۲.۲. تشخیص ویژگی های LDH

با استفاده از XRD مدل SEIFERT 3003 PTS ساخت کشور آلمان قابلیت شناسایی فرمول شیمیایی و ساختار بلورین وجود دارد، به کمک SEM مدل LEO 440i ساخت کشور انگلیس نیز حالت لایه ای ماده شناسایی گردید و گروه های عاملی و پیوندهای تشکیل شده و محدوده آن ها با FTIR مدل NEXUS 870 ساخت کشور آمریکا مورد بررسی قرار گرفت. قابلیت تبادل آنیون (AEC) نانوساختار LDH مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به رابطه ۱ میزان تبادل آنیونی بدست می آید [۱۱]:

$$AEC = \frac{x \cdot 10^5}{FW} \quad (cmol/kg) \text{ یا } meq/100g \quad (1)$$

که در آن FW، وزن فرمولی می باشد که برابر با $(M_{M^{2+}} + 46) + x(M_{M^{3+}} + M_X - M_{M^{2+}})$ بوده و x وزن نسبی کاتیون سه ظرفیتی به مجموع وزن تمام کاتیون ها می باشد.

مساحت سطح مخصوص لایه ها که یکی دیگر از ویژگی های اختصاصی LDH می باشد از رابطه ۲ به صورت زیر محاسبه می گردد [۱۲]:

$$S = a^2 \sqrt{3} 10^{18} N / M \quad \left(\frac{m^2}{g} \right) \quad (2)$$

که در آن N ، عدد آووگادرو : 6.22×10^{23} ، a پارامتر سلول بر حسب نانومتر و M وزن مولکولی واحد فرمول می باشد.

۳.۲.۲. آزمایشات جذب

به منظور بررسی اثر جذب رنگزاهای آنیونیکی اسیدی بر جاذب LDH پارامترهای مختلفی از جمله میزان جاذب ، pH ، زمان جذب و غلظت رنگزا ، مورد آزمایش قرار گرفت. در آزمایش مربوط به بررسی اثر میزان جاذب ، حمام های رنگی به حجم ۱۰۰ سی سی که حاوی ۰/۰۱ گرم بر لیتر از رنگزا می باشد را آماده نموده و مقادیر ۰/۱ ، ۰/۳ ، ۰/۵ ، ۰/۷ ، ۰/۹ گرم از جاذب به آنها اضافه شده است. سپس حمام ها توسط شیکر با ۱۸۰ دور بر دقیقه به مدت ۷۵ دقیقه هم زده می شود . هم چنین به منظور بررسی تأثیر pH مجدداً ۴ حمام حاوی ۰/۰۱ گرم بر لیتر رنگزا در ۱۰۰ سی سی آب و ۰/۵ گرم LDH ، در pH های ۳ ، ۵ ، ۷/۵ و ۹ تهیه و سایر شرایط مشابه آزمایش قبل می باشد . در آزمایشات بررسی اثر زمان جذب ، حمام های رنگی حاوی ۰/۰۱ گرم بر لیتر رنگزا در ۱۰۰ سی سی آب ، ۰/۵ گرم جاذب ، در pH= ۷/۵ و با زمانهای اختلاط ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ ، ۹۰ ، ۱۲۰ دقیقه تهیه نموده و سایر شرایط مشابه قبل می باشد.

به منظور بررسی اثر غلظت رنگزای اسیدی در فرآیند جذب ، غلظت های ۰/۰۲۵ ، ۰/۰۷۵ ، ۰/۱۲۵ ، ۰/۱۷۵ ، ۰/۲۲۵ ، ۰/۲۷۵ ، ۰/۳۲۵ و ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر رنگزا مورد استفاده قرار گرفت. بدین ترتیب ۸ حمام به حجم ۱۰۰ سی سی حاوی غلظت های فوق به همراه ۰/۵ گرم جاذب در pH= ۷/۵ تهیه گردید و سایر شرایط مشابه آزمایشات فوق اعمال می گردد. لازم به ذکر است در تمامی مراحل فوق پس از اتمام آزمایش ها ، محلول با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۱ فیلتر شده و در نهایت به منظور تعیین میزان رنگزای موجود قبل و پس از فرآیند جذب ، از دستگاه اسپکتروفوتومتری جذبی مربوط به شرکت VARIAN ، مدل CARY 100 ، ساخت کشور آمریکا استفاده شد.

پس از اینکه طول موج با بیشترین جذب (λ_{max}) توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر تعیین شد ، خطی بودن معادله بیر-لامبرت توسط رابطه ای بین غلظت و جذب محلول های رنگی رقیق شده نیز تأیید شده است . پس از قرائت عدد موج توسط دستگاه ، با توجه به نمودار کالیبراسیون ، مشخص شدن طول موج ماکزیمم ، میزان جذب رنگزا توسط جاذب (LDH) بر حسب میلی گرم بر گرم جاذب با توجه به رابطه ۳ به دست می آید [۱۳] :

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (3)$$

که در این رابطه C_0 و C به ترتیب غلظت اولیه و نهایی حمام بر حسب میلی گرم بر لیتر ، V حجم محلول مورد نظر بر حسب لیتر ، m وزن جاذب بر حسب گرم می باشد.

در تجزیه و تحلیل فرآیندهای جذب سطحی، معادله ای برای بیان رابطه تعادل بین مقادیر جذب شده و غلظت فاز سیال مورد نیاز است که ایزوترم جذب نامیده می شود. ایزوترمهای جذب در مدل های ریاضی مختلف نمایش داده می شوند. بعضی بر پایه تصویر فیزیکی (تئوری) از عمل جذب سطحی بنا شده اند در حالیکه بعضی پایه تجربی دارند.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. تعیین ویژگی های کانی شناسی و مورفولوژیکی LDH

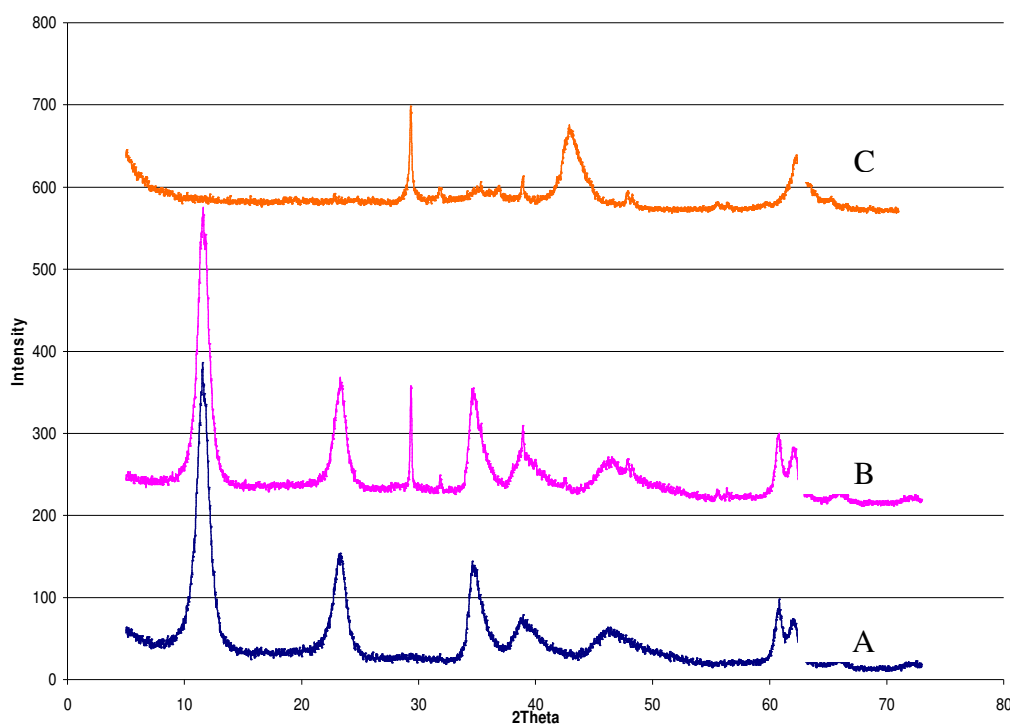
در شکل ۲ طیفهای پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به نمونه های عمل آوری نشده (A) و عمل آوری شده (B) نشان داده شده اند. همانطور که مشاهده می شود این طیفها تا حدود زیادی شبیه به هم بوده و اغلب پیک های حاصله و زوایای مربوطه منطبق بر هم می باشند و با مراجعه به آرشیو دستگاه و مطابقت پیک ها به نظر می رسد فرمول شیمیایی $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$ مناسب ترین گزینه باشد. با استفاده از رابطه شرر (رابطه ۴)، می توان ابعاد کریستال ها را بر حسب نانومتر به دست آورد. در این رابطه λ طول موج اشعه ایکس که برابر با ۰/۱۵۴ نانومتر بوده، θ زاویه انکسار، $\beta_{1/2}$ عرض کلی در نصف شدت ماکزیمم و K ثابت و برابر با ۰/۹ (پرتو افکنی $CuK\alpha$) می باشد [۱۴].

$$D_{hkl} = \lambda k / \beta_{1/2} \cos \theta \quad (۴)$$

پس از محاسبه ابعاد بلور نمونه عمل آوری شده و عمل آوری نشده به ترتیب ابعاد ۲۸/۶۵، ۵۰ نانومتر حاصل گردید که این اختلاف فاحش را می توان به فرآیند عمل آوری حرارتی نمونه ها نسبت داد و به تبع آن فاصله لایه به میزان اندکی نیز افزایش می یابد که در مورد نمونه عمل آوری نشده ۰/۷۶ نانومتر و در مورد نمونه عمل آوری شده ۰/۷۸ نانومتر می باشد. با توجه به افزایش ابعاد بلورها که منجر به افزایش مساحت سطح لایه ها می گردد شرایط مناسبی برای فرآیند جذب مهیا می شود.

پس از کلسینه کردن نمونه شکل ۲- C، ساختار بلورین ترکیب به هم ریخته و پیکهای مشخصه LDH مشاهده نمی شوند. همانطور که از طیف مربوطه مشاهده می شود فاصله لایه ها به شدت کاهش یافته و از مقدار ۰/۷۶ به ۰/۳ نانومتر تقلیل یافته است که این موضوع ناشی از خروج آب بین لایه ای می باشد. با مراجعه به آرشیو دستگاه، مشابه حالت عمل آوری نشده فرمول واحدی برای ترکیب که بیانگر مشخصات کلی LDH باشد نیز یافت نشد، ولی با مطابقت پیک های حاصله و با توجه به مقالات متعدد در زاویه $2\theta = 42.9^\circ$ عناصر MgO و $MgAl_2O_4$ شناسایی گردید. همانطور که اشاره شد با اعمال فرآیند کلسیناسیون و حذف آب میان لایه ای از ترکیب، وزن نمونه به نصف کاهش می یابد [۱۵].

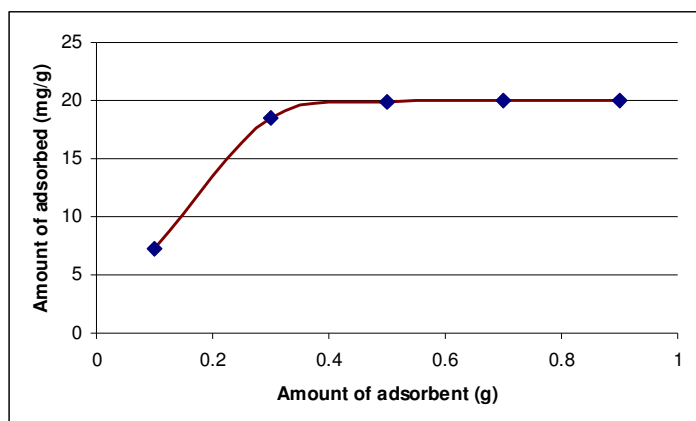
همانطور که مطرح شد میزان تبادل آنیونی و مساحت سطح ویژه لایه ها که دو ویژگی مهم LDH می باشد که با استفاده از روابط ۱ و ۲ محاسبه شد و به ترتیب ۳۴۷ سانتی مول بر کیلوگرم (یا میلی اکی والان بر ۱۰۰ گرم) و ۲۸۳/۲ متر مربع بر گرم به دست آمد که منابع مختلف نیز مؤید این مطلب می باشند [۱۱، ۱۲].



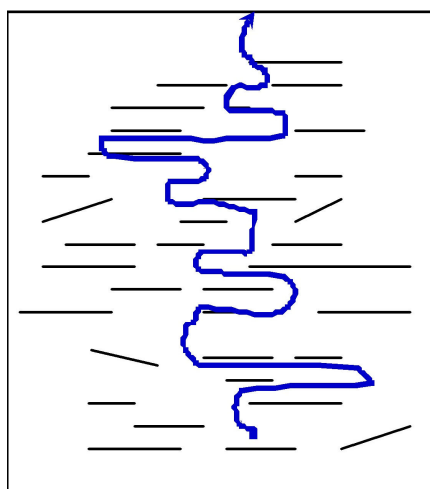
شکل ۲. گراف های XRD، A مربوط به نمونه عمل آوری نشده، B مربوط به نمونه عمل آوری شده و C مربوط به نمونه عمل آوری و کلسینه شده

۲.۳. اثر میزان جاذب بر روی جذب رنگزای آنیونیکی اسیدی

همانطور که در بالا به آن اشاره شد برای بررسی تاثیر مقدار LDH بر جذب یکسری آزمایش جذب آنیون بر روی نمونه کلسینه شده انجام داده شد. در این آزمایشات بجز مقدار ماده جاذب تمامی عوامل ثابت نگه داشته شدند. نتایج حاصل از این آزمایشات نشان داد که بیشترین میزان جذب ماده رنگزا ۱۹/۹۱ میلی گرم بازای گرم جاذب بوده که آن هم زمانی اتفاق افتاد که مقدار جاذب ۰/۵ گرم بوده است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود با افزایش مقدار جاذب تا ۰/۵ گرم میزان جذب افزایش می یابد و بیشتر از آن تغییر چندانی در میزان جذب مشاهده نمی شود. این موضوع را می توان ناشی از ساختار لایه ای LDH، همانطور که از تصاویر SEM مشاهده می شود، و همچنین فرآیند تبادل یونی و تورم لایه ها دانست. لازم به ذکر است که تبادل یونی از سطح یک تجمع LDH شروع شده و پس از اشباع لایه های نزدیک به سطح آنیونها به لایه های درونی نفوذ می نمایند. با افزایش مقدار LDH تجمع آنها بیشتر شده و نفوذ آنیونها به درون ساختار، و همانطور که در طرح شماتیک شکل ۴ مشاهده می شود، به دلیل طولانی تر شدن مسیر انتقال جرم به کندی صورت می پذیرد و این موضوع باعث می گردد که LDH موجود در لایه های داخلی یک اجتماع از تبادل آنیونی محروم گردند و یا تبادل آنها مستلزم زمان بسیار زیادی باشد. از طرفی با تبادل لایه های روئی یک اجتماع و اشباع ایجاد شده آن نیروی محرکه برای این تبادل که وابسته به گرادیان غلظت نیز می باشد کمتر شده و این امر نیز به کاهش تبادل با افزایش مقدار ماده جاذب کمک می کند.



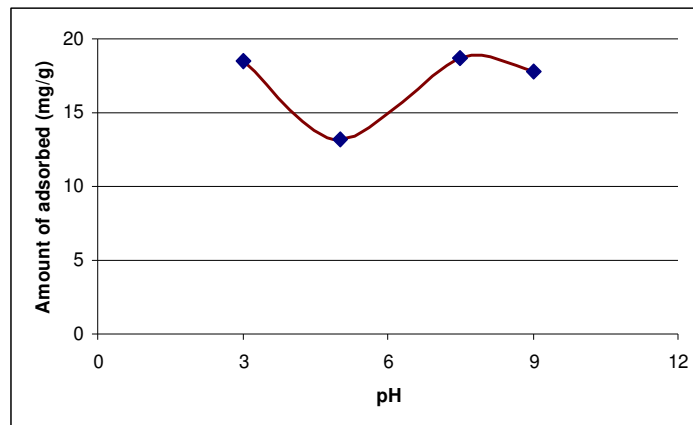
شکل ۳. نمودار میزان جاذب در فرآیند جذب



شکل ۴. نحوه نفوذ آنیونها به درون تجمع

۳.۳. اثر pH بر جذب رنگزای آنیونی روی LDH

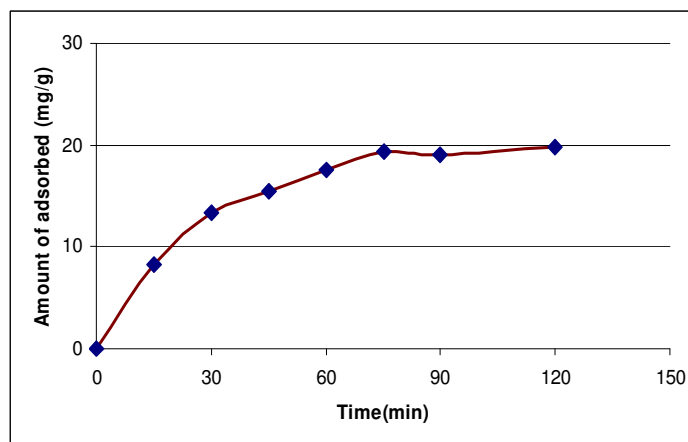
در شکل ۵ تأثیر pH محیط بر فرآیند جذب نشان داده شده است. در این سری آزمایشات به منظور دستیابی به pH بهینه محیط آزمایش با تغییر دادن آن و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها میزان بهینه pH به دست آمد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می گردد بیشترین مقدار جذب در $pH = 7/5$ اتفاق افتاده که مقدار آن $18/74$ میلی گرم بر گرم جاذب می باشد. نظر به اینکه مقدار pH محیط، هم بار سطحی جاذب و هم میزان یونیزه شدن مولکولهای ماده جذب شونده در رنگینه را تغییر می دهد، مشاهده چنین اتفاقی قابل انتظار می باشد. از طرفی اسیدی بودن محیط، بار منفی ترکیب را تحت الشعاع قرار می دهد بدین ترتیب در محیطی که غلظت H^+ بالا باشد (محیط اسیدی) بار منفی LDH را کاهش داده و تبادل آنیونی نیز کاهش می یابد و در محیط با OH^- بالا (محیط قلیایی) گر چه بار منفی LDH افزایش یافته ولی رقابت آنیونی محیط باعث کاهش تبادل آنیونها می شود. نتیجه اینکه در pH های تقریباً خنثی احتمالاً توازن بهتری بین بارهای سطحی جاذب و همچنین آنیونهای محلول و در نتیجه تبادل آنیونی بهتر وجود دارد.



شکل ۵. نمودار pH بهینه در جذب رنگزا

۴.۳. اثر زمان بر جذب رنگزای آنیونی روی LDH

شکل ۶ تغییر میزان جذب رنگزا بر روی LDH را با گذشت زمان نشان داده می دهد. در این شکل مشاهده می شود که زمان تعادلی برای واکنش تبادل یونی ۷۵ دقیقه می باشد که در این حالت میزان جذب ۱۹/۳۷ میلی گرم بر گرم جاذب می باشد



شکل ۶. تغییرات زمان در مقابل میزان جذب

برای بررسی بیشتر رفتار تابع زمان جذب رنگزا بر روی LDH نمودار تغییرات جذب با مدل های سینتیکی جذب شبه مرتبه اول ، شبه مرتبه دوم ، الوویچ و اینتراپارتیکل مطابقت داده شد. با توجه به مقادیر R^2 در جدول ۱ می توان دریافت که مدل شبه مرتبه دوم برای بررسی سینتیک جذب ، مدل موفق تری می باشد. پس از محاسبه مدل مذکور این نتیجه حاصل می گردد که مقادیر q_e واقعی (۱۹/۳۷ میلی گرم بر گرم جاذب) به مقادیر q_e محاسبه شده توسط مدل فوق نزدیکتر بوده که این مقدار به مقدار q_e به دست آمده برای مدل شبه مرتبه دوم نزدیک تر (۲۴/۷۵ میلی گرم بر گرم جاذب) می باشد. با توجه به داده های فوق مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم انتخاب گردید . مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم به صورت رابطه ۵ تعریف می شود [۱۳]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

t زمان بر حسب دقیقه ، q_t میزان ماده جذب شده در زمان t بر حسب میلی گرم بر گرم ، q_e ظرفیت جذب ماکزیمم بر حسب میلی گرم بر گرم و k_2 ثابت مدل شبه مرتبه دوم بر حسب گرم بر میلی گرم بر دقیقه می باشد.

در این مدل با افزایش غلظت ماده جذب شونده آهنگ تغییر غلظت نسبت به زمان به شدت افزایش یافته و دلیل آن رابطه مستقیم آهنگ تغییرات غلظت نسبت به زمان با توان دوم غلظت بوده که در رابطه ۵ هم آورده شده است.

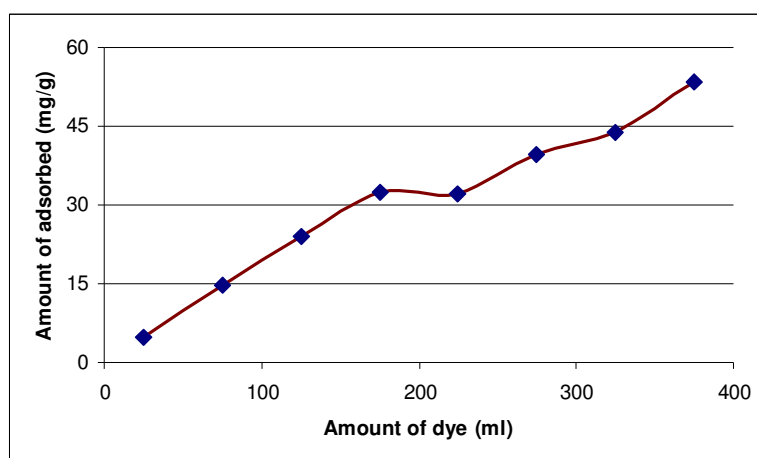
جدول ۱. پارامترهای مربوط به مدل های جذب مرتبه اول ، دوم و اینتراپارتیکل

مقادیر بر حسب	مدل جذب	
۰/۸۸۷	R^2	
۳۶/۰۵ (mg / g)	q_e	مرتبه اول
۰/۰۶۲۳ (1/min)	K_1	
۰/۹۹۱۷	R^2	
۲۴/۷۵ (mg / g)	q_e	مرتبه دوم
۰/۰۰۱۵ (g / mg .min)	K_2	
۰/۸۹۰۵	R^2	اینترا پارتیکل

۵.۳. اثر غلظت رنگزا بر فرآیند جذب

با انجام آزمایش های مربوط به تغییر غلظت رنگزا که در حمام های مختلف در شرایط تعریف شده در بالا مطرح شد، رفتار جذبی رنگزا با توجه به تغییر غلظت ها نیز مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۷ مشاهده میشود نمودار میزان جذب صعودی می باشد .

در بررسی مدل های متناسب با داده های مربوط به غلظت رنگزا ، مدل های لانگمیر ، فروندلیچ و تمکین بیشترین ضریب همبستگی را با توجه به داده های موجود داشته هم چنین با توجه به مقادیر R^2 که در جدول ۲ آورده شده می توان دریافت که مدل لانگمیر با داشتن بیشترین R^2 برای بررسی ایزوترم جذب ، موفق ترین مدل می باشند.



شکل ۷. تغییرات میزان رنگزای در برابر میزان جذب

جدول ۲. پارامتر های مربوط به مدل های لانگمیر، فروندلیچ و تمکین

مدل جذب	مقدار بر حسب
	R^2 ۰/۹۵۸
لانگمیر	Q ۵۹/۱۷ (mg / g)
	b ۸۴/۵ (dm ³ / g)
	R^2 ۰/۸۰۹
فروندلیچ	K_f ۱۱۰/۶۴ (dm ³ / g)
	n ۲/۷۷
	R^2 ۰/۸۸۵۱
تمکین	K_{TC} ۳۲۷۵
	b ۳۲۳/۷۳

ایزوترم لانگمیر جذب تک لایه ای داشته و فرآیند جذب در سایت های هموزن (یکسان) مخصوص در داخل ساختار جاذب انجام می شود. نکته جالب در ایزوترم فوق اینکه، به محض ورود یک مولکول دیگر رنگ در سایت، هیچ گونه تغییری در جذب (در همان سایت) رخ نمی دهد. یکی از فرضیات این روش این است که ماده جاذب از لحاظ ساختاری هموزن بوده و سطح همگن باشد، یعنی انرژی جذب سطحی در همه سایتها ثابت و یکسان باشد

۴. نتیجه گیری

نتایج مربوط به آنالیز های شناسایی نانوساختار LDH نشان داد که با توجه به ویژگی های مهمی که در آن وجود دارد، می توان در فرآیندهای تبادل آنیونی از آن استفاده کرد. با استفاده از تکنیک پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز به ترتیب ویژگی هایی نظیر فرمول شیمیایی کلی و جزئی ترکیب، ابعاد بلورها و افزایش ابعاد آن ها در اثر عمل آوری حرارتی، ساختار لایه ای ترکیب که هر لایه مجموعه ای از چند ده لایه بوده، مساحت سطح مخصوص لایه ها و پیوند های موجود در سیستم شناسایی گردید. ویژگی های مورفولوژیکی و ساختاری این ماده باعث شده تا در جذب آنیون ها به شدت تمایل نشان دهد. براین اساس با توجه به لزوم حذف آنیون های خطرناک از پساب هاب نساجی از نانوساختار LDH در جذب آنیون های مورد هدف به کار گرفته شد. متغیرهایی نظیر میزان جاذب، pH حمام رنگزا، زمان جذب و غلظت رنگزا مورد بررسی قرار گرفتند که بیشترین میزان جذب در pH=۷/۵، میزان جاذب ۰/۵ گرم و زمان تعادلی ۷۵ دقیقه حاصل گردید.

۵. منابع

- [1]. R. A. Anthony, C. A. Philip, C. J. Peter, S. Leone, N. Daniel, R. Warwick, V. Nafty, Journal of Polyhedron., Vol. **26**, pp. 3479-3490., 2007.
- [2]. A. Legrouri, M. Badreddine, A. Barroug, A. De Roy, J. Besse., Journal of Materials Science Letters ., Vol. **18**., pp. 1077-1079., 1999.
- [3]. A. C. D. Newman., Chemistry of Clays and Clay Minerals. Wiley-Interscience, New York., 1987.
- [4]. E. Lopez-Salinas, J. A. Abasolo, D. R. Acosta., Proceedings of the 14th International Congress on Electron Microscopy., Cancun, Mexico., Institute of Physics Publishing., Bristol., Vol. **3**., pp. 339-340, 1998.
- [5]. A. Roy, C. Forano, Besse JP In: Rives V (ed) Layered Double Hydroxides: Present and Future. Nova Science Publishers Inc, New York., p. 8., 2001.
- [6]. J. Márcio, S. Fabiano, T. Jairo, o. Joa ., Journal of Physics and Chemistry of Solids., Vol. **65**, pp. 487-492., 2004.
- [7]. O. Kentaro, I. Nobuo, S. Takayoshi., Applied Clay Science., Vol. **37**., pp. 23-31., 2007.
- [8]. M. Zubitur, M. A. Gomez., M. Cortzar., Journal of Polymer Degradation and Stability., Vol. **94**, pp. 804-809., 2009.
- [9]. H. W. Olf, L. O. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick., Journal of Applied Clay Science, Vol. **43**, pp. 459-464., 2009.
- [10]. M. Kang, M. Hyung, Sangchun, Lee, Seung, Ho, J. Kwang., Journal of Material., OARS, Vol. **1**., 2005.
- [11]. S. Miyata, Anion., Clays and Clay Minerals, Vol. **31**., pp. 305-311., 1983.
- [12]. M. Delarco, V. Rives, R. Trujillano., Studies in Surface Science and Catalysis., Vol. **87**., pp. 507-515., 1994.
- [13]. Z. Boubarka, A. Khenifi, A. Mahamed, B. Haddou, N. Belkaid, N. Bettahar, Z. Derriche., Journal of Hazardous Materials., Vol. **162**., pp. 378-385., 2009.

-
- [14]. C.O.Oriakhi,I.V.Faar, M.M.Lerner., Clays and Clay Minerals., Vol.45.,pp. 194-202.,1997.
- [15]. V.Antonio, P.Marianna, C.Vincenza, Z.Jun, P.Massimo., Journal of Colloid and Interface Science., Vol.333.,pp.63-70.,2009.